



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



REVISTA TÉCNICA
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Hacia los 130 años de creación de la Universidad del Zulia

"Buscar la verdad y afianzar los valores trascendentales", misión de las universidades en su artículo primero, inspirado en los principios humanísticos. Ley de Universidades 8 de septiembre de 1970.

Oxidación parcial de metano en catalizadores de Pd soportados sobre $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$: Efecto de los ciclos continuos de reacción

Elisbeth Mary Rubio Fuenmayor^{1}, Jeannette Josefina Zárraga Colina¹ , Alexander José Moronta Cuicas¹, Dora Margarita Finol¹, Jorge Luis Sánchez Arrieta^{1†} y Victor José Ferrer Villasmil^{1,2*} *

¹Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
P.O. Box 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela.

²Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Concepción 4100000, Chile

*Autor de Contacto: elisbethmary@hotmail.com

<https://doi.org/10.22209/rt.v43n3a07>

Recepción: 30/01/2020 | Aceptación: 27/07/2020 | Publicación: 01/09/2020

Resumen

Se prepararon catalizadores de Pd soportados sobre $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ ($x=0; 0,3; 0,7$ y 1 en términos de relación molar), los cuales se sometieron a varios ciclos continuos de la reacción de oxidación parcial de metano hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de alimentación estequiométricas ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$). Los catalizadores fueron caracterizados mediante Reducción a Temperatura Programada (RTP) antes y después de reacción. Los resultados de RTP indicaron que la adición de Zr desplazó la reducibilidad del óxido de cerio a más baja temperatura y la formación de la fase $\beta\text{-PdH}_x$ después tres ciclos de reacción, sugiriendo la presencia de aglomerados de PdO. Los catalizadores con 1% de Pd fueron los más activos, ocurriendo posiblemente una reestructuración de las partículas de PdO causado por los pasos de reducción y oxidación repetidos. Los catalizadores de Pd/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$ exhibieron actividades catalíticas más altas que los usados como referencia (Pd/ZrO₂/SiO₂ y Pd/CeO₂/SiO₂) con carga de Pd de 0,5%. Aunque la conversión de CH₄ disminuyó durante los ciclos de reacción entre un 4 y 49% dependiendo del tipo de soporte, el catalizador 1%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂/SiO₂ fue el más activo (~40% conversión de CH₄) y con mayor estabilidad a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (60% conversión de CH₄), manteniendo la selectividad a gas de síntesis ($\text{H}_2/\text{CO}=1,5$).

Palabras clave: fase $\beta\text{-PdH}_x$; óxido mixto CeZr; oxidación parcial de metano; Pd; RTP.

Partial oxidation of methane in Pd-supported catalysts on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{SiO}_2$: Effect of continuous reaction cycles

Abstract

Six Pd catalysts supported on CeO₂/SiO₂, ZrO₂/SiO₂ and Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ ($x=0; 0,3; 0,7$ and 1 in terms of molar composition) were prepared and submitted to several reaction cycles of the partial oxidation of methane up to $700\text{ }^\circ\text{C}$, under stoichiometric feeding conditions ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$). The catalysts were characterized by Temperature Programmed Reduction (TPR) before and after the reaction. TPR results indicated that Zr addition displaced the reducibility of cerium oxide at lower temperature and the formation of the $\beta\text{-PdH}_x$ phase after three reaction cycles, suggesting the presence of PdO agglomerates. 1%Pd catalysts were more active, with the possible restructuring of the PdO particles caused by the repeated reduction and oxidation steps. Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂ catalysts exhibited higher catalytic activities than Pd/ZrO₂/SiO₂ and Pd/CeO₂/SiO₂ references samples with Pd loading of 0,5%. Although the CH₄ conversion decreased during the reaction cycles between 4 and 49% depending on the support, 1%Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}O₂/SiO₂ catalyst was the most active (~40% CH₄ conversion) and high stability at $600\text{ }^\circ\text{C}$ (60% CH₄ conversion), keeping the syngas selectivity ($\text{H}_2/\text{CO}=1,5$).

Keywords: $\beta\text{-PdH}_x$; phase; CeZr mixed oxide; partial oxidation of methane; Pd; TPR.

Introducción

La conversión de metano a productos químicos valiosos como metanol, formaldehído, etano, etileno y gas de síntesis es de gran interés industrial debido a la gran abundancia de metano en los yacimientos [1,2]. El gas natural, que contiene hasta más del 90% de metano, es un recurso cada vez más disponible. Adicionalmente, las reservas mundiales de gas natural aumentan constantemente, con más de 193 billones de metros cúbicos en el año 2018 [3,4].

Durante los últimos años, se ha dado un creciente interés en la oxidación parcial del metano, considerándose uno de los procesos más prometedores para la producción de gas de síntesis, con una eficiencia muy alta. El gas de síntesis se produce industrialmente mediante procesos como el reformado con vapor, reformado en seco y reformado autotérmico [5]. La oxidación parcial catalítica de metano es una buena opción para producir gas de síntesis a un menor costo energético ya que permite una reducción del 10-15% en el requerimiento de energía y un 25-30% menos de inversión de capital en comparación con los procesos típicos de reformado de vapor. Además, el gas de síntesis producido con una relación $H_2/CO=2$ es adecuado para la síntesis de metanol, amoníaco y Fischer Tropsch [6,7].

Se ha reportado que para obtener elevadas conversiones de CH_4 , así como buenas selectividades hacia H_2 y CO se han usado catalizadores conteniendo metales de transición (Ni, Co, Cu y Fe) [8], óxidos de metales [9] y metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru and Ir) [10]. Los metales nobles han sido ampliamente estudiados en la reacción de oxidación parcial catalítica porque a pesar de su alto costo, muestran una actividad más elevada que los catalizadores más baratos basados en Ni. Se sabe que los catalizadores de Pd son activos para la combustión de CH_4 ; sin embargo, la estabilidad limitada de los catalizadores a elevadas temperaturas los hace inadecuados para la reacción de oxidación parcial catalítica. Esta barrera se puede superar añadiendo tierras raras y/u óxidos alcalinotérreos a las formulaciones del catalizador [6]. El CeO_2 y CeO_2-ZrO_2 son promotores redox adecuados para este tipo de reacción en virtud de sus peculiares propiedades redox y alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, que desempeña la importante función de mejorar la actividad catalítica en condiciones reductoras y oxidantes. En este sentido, se debe prestar especial atención en la selección y preparación del promotor redox para obtener el mejor rendimiento del catalizador [3]. Por otra parte, la sílice se ha usado ampliamente como soporte para muchos catalizadores heterogéneos por su buena estabilidad térmica y su carácter inerte, que podría evitar la pérdida del promotor redox al interactuar éste con el soporte [11]. Se ha reportado un número creciente de publicaciones relacionadas con la alteración sustancial que producen los fenómenos de reconstrucción superficial

sobre el rendimiento del catalizador [12,13]. Asimismo, se ha detectado períodos de activación causados por ciclos repetidos de reducción y oxidación en condiciones de reacción [3].

Considerando lo anteriormente descrito, en esta investigación se estudió la oxidación parcial de CH_4 en catalizadores de Pd soportados sobre $Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2/SiO_2$ y $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2/SiO_2$, analizando los efectos de los ciclos de reacción sobre la reducibilidad y actividad catalítica de las muestras. Los catalizadores se caracterizaron, antes y después de reacción, mediante la técnica de reducción a temperatura programada (RTP), y se determinó el área superficial y la composición química a las muestras frescas. La actividad catalítica se determinó mediante la oxidación parcial de CH_4 , en condiciones de alimentación estequiométrica ($CH_4/O_2=2$), desde temperatura ambiente hasta 700 °C.

Metodología

Catalizadores

El soporte SiO_2 (Acros Organics, 60-200 mesh) fue inicialmente calcinado a 700 °C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} . La sílice fue impregnada (método a humedad incipiente) con una mezcla de soluciones de $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Acros Organics, 99,50%) y $Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Acros Organics, 99,5%), en cantidades adecuadas para obtener relaciones molares de $Ce/Zr=3/7$ y $Ce/Zr=7/3$, con una composición nominal de óxido mixto de 16,7% (p/p) de la muestra. Posteriormente, la sílice impregnada fue calcinada a 700 °C por 4 h para obtener los soportes $Ce_{0,3}Zr_{0,7}O_2/SiO_2$ ($Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si$) y $Ce_{0,7}Zr_{0,3}O_2/SiO_2$ ($Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$). Los catalizadores se prepararon siguiendo el método anteriormente descrito, impregnando los soportes con una solución de $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Acros Organics, 99,9 %) en cantidades adecuadas para obtener 0,5% y 1% de Pd. Después de la impregnación, las muestras se calcinaron a 500 °C por 2 h para obtener los catalizadores 0,5%Pd/ $Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ ($x=0; 0,3; 0,7$ y 1) y 1%Pd/ $Ce_xZr_{1-x}O_2/SiO_2$ ($x=0,3$ y 0,7).

Fisorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de N_2 se determinaron a -196 °C empleando un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020. La isoterma se determinó inyectando N_2 gaseoso a pequeños intervalos de presión sobre la superficie de la muestra, hasta alcanzar la presión de saturación del N_2 ($P/P_0=1$). Los valores del área superficial específica se determinaron por medio del método BET.

Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para determinar la composición química de las muestras se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca Shimadzu, modelo EDX-700 HS, provisto de

una fuente de radiación de Rh que operó a 50 keV y 30 mA.

Reducción a temperatura programada (RTP)

Las pruebas de RTP se llevaron a cabo en una línea de acero inoxidable acoplada a un Detector de Conductividad Térmica (DCT), empleando 50 mg de la muestra. Las muestras (fresca y la proveniente del tercer ciclo de reacción) fueron secadas en un flujo de Ar (30 mL min⁻¹) a 120 °C por 1 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, luego se enfriaron hasta temperatura ambiente, con excepción de las que contienen Pd que se enfriaron hasta -10 °C, usando una salmuera. Posteriormente, se cambió el flujo a 30 mL min⁻¹ de 5% H₂/Ar y se removió el refrigerante, iniciando el registro de consumo de H₂ en una primera etapa de calentamiento libre (-10 a 25 °C) y se finalizó con un calentamiento controlado (10 °C min⁻¹) desde 25 hasta 850 °C.

Actividad Catalítica

50 mg de muestra fueron mezclados con 500 mg de vidrio de cuarzo con la finalidad de mejorar la transferencia de calor en el reactor. El catalizador fue secado en flujo de Ar a 30 ml min⁻¹ a 120 °C por 1 h (velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹). Seguidamente se llevó a cabo la reacción de oxidación parcial de CH₄ en un micro-reactor de lecho fijo, empleando una mezcla de reacción constituida por CH₄ y una mezcla de O₂(10%)/He, en una relación estequiométrica CH₄/O₂=2, con un flujo total de alimentación de 30 ml min⁻¹ (5 ml min⁻¹ de CH₄ y 25 ml min⁻¹ de O₂/He), y una velocidad espacial de 669 h⁻¹. A la salida del reactor se analizó la composición de CH₄, H₂ y CO en la mezcla gaseosa mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500, utilizando un DCT y una columna capilar de tamiz molecular 5Å. Esta prueba se llevó a cabo en 3 ciclos consecutivos de reacción, con un calentamiento controlado (10 °C min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 700 °C, registrando la conversión para cada temperatura. El análisis del efluente del reactor se realizó 10 min luego de alcanzar la temperatura seleccionada. Culminada la reacción a la máxima temperatura de estudio, se enfrió libremente hasta temperatura ambiente, esperando 30 min antes de iniciar el nuevo ciclo de reacción. También se llevó a cabo la reacción isotérmica a 600 °C (calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600 °C con calentamiento controlado de 10 °C min⁻¹), evaluando la conversión de CH₄ durante 180 min una vez alcanzada la temperatura de reacción, con el propósito de estudiar la estabilidad catalítica de las muestras en el tiempo. Se llevaron a cabo pruebas con un blanco (reactor contentivo sólo de vidrio de cuarzo) y no se registró actividad catalítica ni señales de reducción.

Resultados y Discusión

Fisorción de nitrógeno

En la Tabla 1 se reportan los valores de área superficial específica de las muestras (SBET). El área

superficial de las muestras de Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂, no se ve afectada en gran magnitud por la impregnación con las sales de Ce, Zr y/o Pd, reportando áreas cercanas a los 360 m² g⁻¹. La disminución en el área con respecto al soporte SiO₂ es producida por el decrecimiento en el volumen de poros, lo cual puede ocurrir por deposición de los óxidos en las cavidades de estos durante el proceso de impregnación y calcinación [14].

Tabla 1. Composición química (%p/p), área superficial (S_{BET}) y conversión de CH₄ (X_{CH₄}) a 700 °C de las muestras.

Muestras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Pd	CeO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	X _{CH₄} ^{1er} ciclo(%)	X _{CH₄} ^{3er} ciclo(%)
SiO ₂	420	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂ /SiO ₂	n.r.	-	-	12,11	87,89	-	-
CeO ₂ /SiO ₂	n.r.	-	-	-	82,15	-	-
Ce _{0,3} Zr _{0,7} /Si	364	-	7,27	7,70	85,03	-	-
Ce _{0,7} Zr _{0,3} /Si	367	-	12,57	3,01	84,42	-	-
0,5Pd/ZrO ₂ /SiO ₂	n.r.	0,42	-	8,54	91,04	28	3
0,5Pd/CeO ₂ /SiO ₂	n.r.	0,48	17,74	-	81,78	57	7
0,5Pd/Ce _{0,3} Zr _{0,7} /Si	n.r.	0,49	7,20	7,91	84,40	22	12
0,5Pd/Ce _{0,7} Zr _{0,3} /Si	n.r.	0,47	14,41	2,66	82,46	24	10
1Pd/Ce _{0,3} Zr _{0,7} /Si	365	1,02	6,38	6,57	86,03	31	27
1Pd/Ce _{0,7} Zr _{0,3} /Si	358	0,89	15,10	2,32	81,69	54	38

n.r.: prueba no realizada

FRX

Para las muestras que contienen Ce, Zr y CeZr, las composiciones de los óxidos respectivos se encontraron entre 12-17% p/p (ver Tabla 1); muy cercano al valor nominal formulado durante la preparación (16,7%). En relación con el contenido de Pd, el valor reportado fue muy cercano a la carga nominal establecida para todos los catalizadores.

RTP

En la Figura 1 se muestran los perfiles de consumo de H₂ para los soportes. Para la muestra de Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si fresca (Figura 1a), la reducción se inicia a 400 °C, observándose dos señales intensas, la primera con un máximo a 580 °C y la segunda a 707 °C. De igual modo, el perfil registrado para la muestra Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si (Figura 1b) también incluye estas dos señales, pero levemente desplazadas hacia más alta temperatura (588 y 723 °C). Como se observa, la intensidad relativa de los picos depende fuertemente del contenido de CeO₂ [15]. Las señales de reducción observadas alrededor de los 580 y 700 °C corresponden a la reducción de óxido de cerio superficial y másico, respectivamente [16, 17]. Se ha reportado que la introducción de ZrO₂ en la red de CeO₂ afecta las características de reducción de la ceria. Esto ocurre a través de modificaciones de la estructura tipo

fluorita de la ceria como consecuencia de la sustitución de Ce^{4+} (radio iónico 0,97 Å) con Zr^{4+} (radio iónico 0,84 Å). El efecto de esta sustitución causa la disminución de la energía de activación para la difusión de iones oxígeno dentro de la celda, favoreciendo la reducción [15]. Aunque los soportes no registraron actividad catalítica, fueron evidentes los cambios en la reducibilidad de las especies después de la reacción química. Este aspecto será discutido posteriormente.

En la Figura 2 se registran los perfiles de consumo de H_2 para los catalizadores con 0,5% y 1%Pd soportados. Al adicionar Pd a los soportes $Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si$ y $Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$, se modifica drásticamente el comportamiento de reducción. La señal de reducción a temperatura ambiente podría ser atribuida a la reducción de partículas grandes de óxido de Pd [18]. La señal negativa alrededor de 52-84 °C podría ser causada por la descomposición de la fase β -PdHx[19]. La variedad de señales de reducción observadas por debajo de los 100 °C corresponde a la reducción de partículas de PdO de distintos tamaños [20]. Por encima de los 100 °C, se estarían reduciendo partículas cristalinas de PdO altamente dispersas que interactúan fuertemente con el soporte [19], junto a la reducción simultánea de óxido de cerio superficial promovida por la presencia del Pd, dado que la adición del metal noble promueve eficazmente la reducción del CeO_2 vía spillover de H_2 [15]. Los picos observados a 693 y 710 °C para las muestras que contienen Ce (0,5Pd/Ce/Si y 0,5Pd/ $Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$), corresponde a la reducción del CeO_2 másico [15], el cual comienza a reducirse por encima de 600 °C. Por otro lado, el catalizador 0,5Pd/Zr/Si mostró un consumo de hidrógeno muy bajo, sólo registrando la señal negativa a 70 °C, que estaría asociada a la descomposición de la fase β -PdHx. La presencia de esta fase estaría relacionada con una baja dispersión del Pd [21].

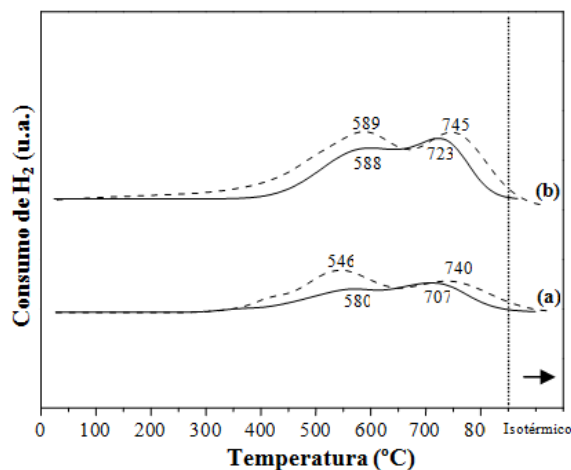


Figura 1. Perfiles de RTP registrados para los soportes. (a) $Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si$, (b) $Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$. (-) Frescos, (- -) Gastados.

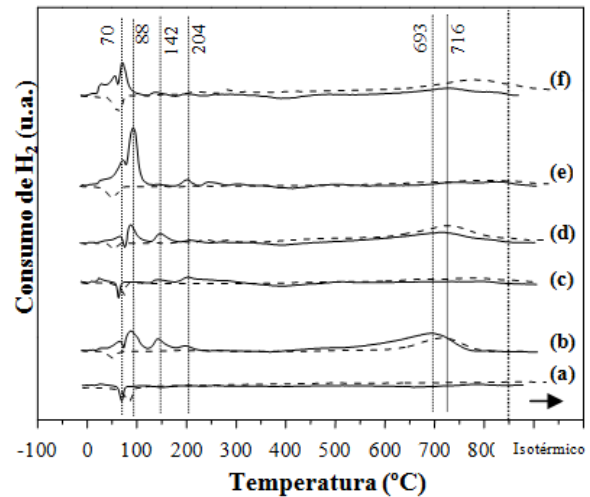


Figura 2. Perfiles de RTP registrados para los catalizadores. (a) 0,5Pd/Zr/Si; (b) 0,5Pd/Ce/Si; (c) 0,5Pd/ $Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si$; (d) 0,5Pd/ $Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$; (e) 1Pd/ $Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si$; (f) 1Pd/ $Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$. (-) Frescos, (- -) Gastados.

Luego de la reacción, la presencia de PdO disponible para reducción se está viendo fuertemente afectada, registrando sólo la descomposición de la fase β -PdHx en todas las muestras (Figura 2). Esta disminución en la reducibilidad del PdO podría atribuirse a la baja dispersión de las especies de PdO y CeO_2 o de óxido mixto, que pudieron ser afectadas por el proceso de envejecimiento [18,22], en donde el PdO podría estar siendo solapado por el CeO_2 u óxido mixto de CeZr.

Cabe destacar que para las muestras que tienen mayor contenido de Ce, la señal de descomposición de la fase β -PdHx está desplazada a menor temperatura, mientras que para las muestras que tienen menor contenido, se desplaza a mayor temperatura. El cambio aparente en la temperatura de descomposición fue reportado sobre catalizadores de Pd/SiO₂ por Bonarowska y col. [23], indicando que este ocurre cuando el Pd se sinteriza a cristales muy grandes y sugieren que la posición, forma e intensidad de un pico de descomposición de hidruro de paladio depende de la dispersión de Pd, el tipo de soporte y los aditivos modificadores utilizados. Este resultado sugiere que en estos catalizadores se han producido cambios en la interacción del Pd con el soporte como consecuencia de exponer la muestra a los ciclos de reacción.

Para las muestras que contienen Ce, después de los ciclos de reacción (Figura 2), cualitativamente se registró que el consumo de H_2 en la región 35-300

$^{\circ}\text{C}$ es mucho menor que para su contraparte fresca, independientemente del contenido de ceria y Pd. Este resultado se podría esperar en el caso de que el CeO_2 esté recubriendo estas partículas de PdO, lo cual evitaría su reducción [24]. La reacción de oxidación parcial de CH_4 bajo las condiciones especificadas modificó en gran medida las fases de Pd presentes, sugiriendo la formación de aglomerados de PdO que favorecen más la formación de fases $\beta\text{-PdH}_x$, posiblemente provocados al exponer los catalizadores a una atmósfera que cambia repetidamente de reductora a oxidante en las pruebas de actividad.

Actividad catalítica

La Figura 3 registra la conversión de CH_4 para los catalizadores luego del primer ciclo de reacción. Es necesario indicar que los soportes preparados no registraron actividad catalítica, pero si registraron cambios en su reducibilidad. En general, los perfiles de reducción de los soportes cambian luego de los 3 ciclos de reacción, resultando en señales más intensas en comparación con las obtenidas para los soportes frescos, con un aumento en la intensidad de la señal de reducción del primer pico. Una hipótesis que podría explicar este comportamiento es que luego de la reacción, ocurra una redispersión del óxido mixto, aunque no se descarta que en los perfiles de reducción de los soportes gastados exista una contribución importante de especies carbonatadas, generadas durante la reacción. Bychkov y col. [25], aplicaron el análisis termogravimétrico combinado con espectrometría de masas en línea de la mezcla de gases efluentes y experimentos de oxidación a temperatura programada, esto les permitió demostrar la variación significativa del contenido de carbono en los catalizadores de Pd que ocurre durante la oxidación del CH_4 . Estos investigadores encontraron que cientos de capas de carbón podrían acumularse periódicamente en el catalizador de Pd durante la reacción. Aunque los soportes analizados no poseen Pd, la aparente deposición de carbono en estos podría ser la razón de la nula actividad catalítica [26], que, a pesar de no ser cuantificado, experimentalmente se observó un cambio en el color del soporte de amarillo claro a negro luego de la reacción.

Con respecto a la actividad de las muestras con Pd, se observó que comienzan a ser activas cerca de los $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, con excepción de la muestra $1\text{Pd}/\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}/\text{Si}$, que inició a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las máximas conversiones a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ fueron de 57 y 54% para los catalizadores de $0,5\text{Pd}/\text{Ce}/\text{Si}$ y $1\text{Pd}/\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}/\text{Si}$, respectivamente (ver Tabla 1). Llama la atención la baja actividad del catalizador $0,5\text{Pd}/\text{Ce}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}/\text{Si}$. Se ha reportado que las causas de la desactivación pueden ser la restructuración del catalizador, la redispersión del catalizador bajo las condiciones de reacción y/o el cambio en el estado de oxidación bajo las condiciones de reacción [27]. De los análisis de RTP se observaron cambios en la reducibilidad de las especies después de reacción que estaría en concordancia con las posibles causas de desactivación antes mencionadas.

La reducción de PdO a Pd tiene un efecto profundo en la actividad catalítica [28]. Se ha propuesto que partículas pequeñas de PdO y bien dispersas no son activas, y que las partículas grandes de PdO son los sitios activos para la oxidación de CH_4 [29]. Por esta razón, se podría considerar la fase PdO como activa para la oxidación parcial de CH_4 y que las especies de Pd completamente oxidadas promueven una mejor actividad.

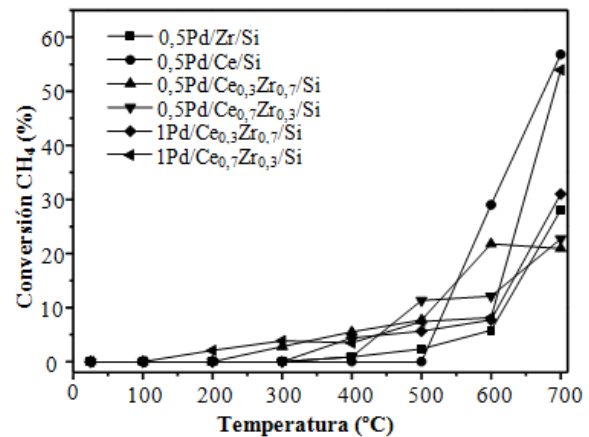


Figura 3. Conversión de CH_4 vs. temperatura en la oxidación parcial de metano para los catalizadores frescos durante el 1^{er} ciclo de actividad.

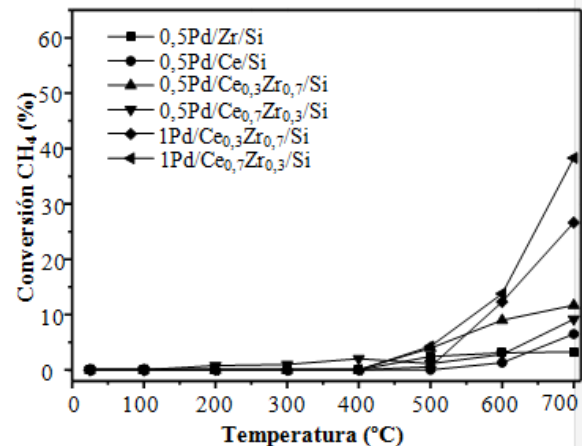


Figura 4. Conversión de CH_4 vs. temperatura en la oxidación parcial de metano para los catalizadores durante el 3^{er} ciclo de actividad.

En la Figura 4 se muestran las curvas de % Conversión vs. Temperatura para los catalizadores, durante el tercer ciclo de actividad. La conversión aumentó entre 500 y $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un máximo de conversión del 38% de conversión de CH_4 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabla 1). Con el aumento del contenido de la carga de Pd, la actividad de los catalizadores sobre ambos soportes mixtos se ve favorecida, lo cual ha sido previamente reportado

[26]. El catalizador 0,5Pd/Ce/Si muestra la actividad más baja de la serie que contiene ceria, mientras que el catalizador de 0,5Pd/Zr/Si es el menos activo. Llama la atención que la muestra 0,5Pd/Ce/Si a pesar de registrar la mayor conversión (56,8%) en el primer ciclo cambia su comportamiento después de ciclos sucesivos, al mostrar la menor conversión (6,5%) a 700 °C para el tercer ciclo. La disminución en la actividad del catalizador de Pd/Ce/Si pudiera explicarse tomando en consideración el efecto del soporte, del cual se ha reportado su pobre estabilidad textural frente a tratamientos térmicos [30], lo cual incidiría en su actividad catalítica. Adicionalmente, la deposición de coque puede ser otro factor que esté afectando la actividad. En este sentido, Fangli y col. [26] al estudiar la cantidad y la naturaleza de los depósitos de carbón por análisis termogravimétrico (TG-DTA) y Raman, indicaron que la deposición de carbón fue la razón principal para la desactivación de catalizadores de 3% de Pd/ α -Al₂O₃ y 3% de Pd/CeO₂-ZrO₂, después de 24 h de reacción. En las muestras de Pd preparadas en este artículo, experimentalmente se observó el cambio de color de marrón a negro luego de la reacción, sugiriendo la formación de carbón en los catalizadores después de la reacción.

Al considerar los resultados de quimisorción de CO a 500 °C reportados por Espina y col. [31] para los catalizadores frescos aquí estudiados, se observó que los valores de la relación CO/Pd fueron bajos (entre 0,03 y 0,18), indicativo de una baja dispersión, la cual luego de tres tratamientos cíclicos pudo haberse visto afectada y disminuir aún más. De esta forma, la presencia de partículas de PdO más grandes estaría siendo promovida, sugeridas por la presencia de la fase β -PdH_x [21]. Por otro lado, en el perfil de RTP para las muestras de Pd soportado sobre óxido de cerio y óxido mixto (Figura 2), se observó una disminución en todos los picos de reducción (excepto el reportado a T>650 °C), lo que podría sugerir que la fase activa podría estar siendo encapsulada por el soporte y/o la formación de especies Pd-O-Ce durante la reacción [32].

En la Tabla 2 se reportan las selectividades hacia H₂ y CO de los catalizadores preparados. En el caso de las muestras Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si, Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si, 0,5Pd/Zr/Si, 0,5Pd/Ce_{0,3}Zr_{0,7}/Si y 0,5Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si no se registró la formación de H₂ ó CO. Para el resto de los catalizadores, se observó que la selectividad hacia H₂ varió entre 20 y 34%.

Como fue mencionado anteriormente, el PdO es la fase activa para la reacción de oxidación parcial de CH₄, sin embargo, la ausencia de H₂ y CO en los catalizadores con 0,5% de Pd (excepto para 0,5Pd/Ce/Si), probablemente se deba a la baja carga de Pd empleada [26,29,33]. En este sentido, Briot y Primet [33], observaron que la presencia de aglomerados de PdO favorecen altas conversiones de CH₄ a 600 °C en un catalizador de 1,95%Pd/Al₂O₃. La mayor actividad y selectividad de los aglomerados de PdO es consistente con los resultados obtenidos para catalizadores de 1%Pd. Esto sugiere que los aglomerados

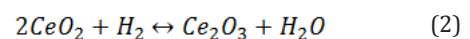
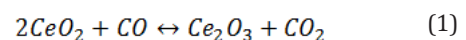
de PdO que se indican pueden estar presentes en estas muestras luego de tres ciclos de reacción (presencia de fase β -PdH_x en pruebas de RTP), podrían llevar a una conversión de CH₄ y a una selectividad hacia gas de síntesis más alta que para los catalizadores con carga de 0,5%Pd. Asimismo, la capacidad de los catalizadores para disociar los enlaces C-H y adsorber las especies de oxígeno (en las cuales participa el promotor redox) son factores importantes que influyen en la eficiencia de la producción de gas de síntesis, siendo el Pd efectivo en la activación de enlaces C-H en CH₄ [34].

Tabla 2. %Selectividad hacia H₂ y CO de catalizadores seleccionados a 700 °C en los distintos ciclos de reacción.

Muestra	Ciclos de reacción								
	I			II			III		
	S _{co}	S _m	H ₂ /CO	S _{co}	S _m	H ₂ /CO	S _{co}	S _m	H ₂ /CO
0,5Pd/CeO ₂ /Si	22	29	1,32	53	34	0,64	3	-	0
1Pd/Ce _{0,3} Zr _{0,7} /Si	25	27	1,08	26	29	1,11	28	22	0,78
1Pd/Ce _{0,7} Zr _{0,3} /Si	21	16	0,76	13	21	1,61	17	26	1,53

Estudios anteriores han demostrado que las condiciones de reacción pueden influir en la actividad catalítica y la distribución de productos [8,9]. En general, con las mezclas de reactivos estequiométricas (CH₄:O₂=2:1), a menudo se requieren temperaturas elevadas (hasta 925 °C) para lograr una alta conversión y selectividad a productos de oxidación parcial, debido a la limitación del equilibrio termodinámico de la reacción de reformado a bajas temperaturas [35].

Para el catalizador 0,5Pd/Ce/Si, la selectividad hacia H₂ aumentó de un 29% durante el primer ciclo de actividad hasta un 34% durante el segundo ciclo, para finalmente no registrar formación de H₂ durante tercer ciclo de actividad. Este comportamiento puede relacionarse con una baja estabilidad textural, producto de los continuos tratamientos cíclicos. Este peor rendimiento para el tercer ciclo de actividad (Figura 4), también se observó en el valor de la conversión de CH₄, probablemente por la reducción del óxido de cerio de acuerdo con las reacciones (1) y (2). Ambas reacciones son endotérmicas y, por lo tanto, son favorecidas a altas temperaturas. Además de las reacciones (1) y (2), la inversa de la reacción de desplazamiento de gas de agua también podría estar ocurriendo, catalizada por el óxido de cerio, consumiendo H₂ y CO₂ y formando CO y H₂O [3]. Esta razón podría explicar el por qué se obtuvo una producción de CO más marcada que de H₂.



Para los catalizadores de 1%Pd soportados sobre Ce_xZr_{1-x}/Si , hay leves cambios en la relación H_2/CO , indicando que los ciclos de reacción van modificando la estabilidad de las especies catalíticas superficiales. Es necesario acotar, que el rendimiento catalítico del catalizador soportado sobre los óxidos mixtos es superior al catalizador soportado sobre Ce/Si . Este comportamiento puede atribuirse a una alta capacidad de reducción y transferencia de oxígeno, lo que podría disminuir la deposición de carbón o promover la eliminación de carbón de la superficie del metal [26], y podría explicar el por qué la muestra con la mayor relación Ce/Zr fue la que mantuvo la más alta relación H_2/CO .

En la Figura 5 se exhibe la conversión de CH_4 en función del tiempo en condiciones isotérmicas ($600^\circ C$) para los catalizadores frescos. Luego de 15 minutos de reacción, todas las muestras exhibieron una estabilidad en la conversión de CH_4 . Solo las muestras $0,5Pd/Ce/Si$ y $0,5Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$ mostraron una ligera disminución de la conversión. En general, se observa un periodo de activación de los catalizadores, requiriendo un tiempo aproximadamente igual para alcanzar el régimen estacionario. Además, se puede observar que el catalizador $1Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$ no solo tiene una actividad más alta, sino una mejor estabilidad, lo que podría explicarse por el más alto contenido de Pd junto con la facilidad de migración de oxígeno a la red del CeO_2-ZrO_2 [26].

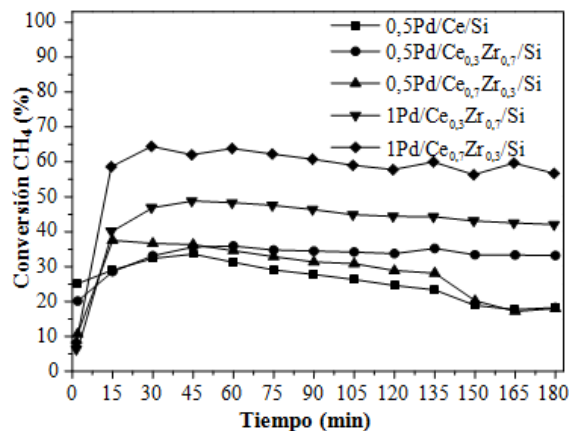


Figura 5. Conversión vs. tiempo en la oxidación parcial de CH_4 de los catalizadores ($CH_4/O_2=2$, $T=600^\circ C$).

Conclusiones

Los catalizadores de Pd soportados sobre óxidos mixtos de Ce_xZr_{1-x}/Si fueron preparados y su reducibilidad y actividad catalítica fue evaluada para tres ciclos de reacción. La aparición de la fase $\beta-PdH_x$ observada en los perfiles de RTP luego de los ciclos de reacción indican la formación de aglomerados de PdO, considerada la fase activa para la oxidación de CH_4 , y que estarían interactuando con el CeO_2 u óxido mixto de Ce_xZr_{1-x} . Los

ciclos de reacción pudieran estar promoviendo que la fase activa de Pd esté siendo encapsulada por el CeO_2 u óxido mixto, junto con la presencia de depósitos de carbón, provocando la disminución de la actividad. Los catalizadores con el mayor contenido de Pd reportaron el mejor comportamiento catalítico, siendo el catalizador de $1Pd/Ce_{0,7}Zr_{0,3}/Si$ el que registró la mayor conversión final y estabilidad a $600^\circ C$, así como la mayor selectividad a gas de síntesis, incluso para tres ciclos de reacción. Este resultado se debe al más alto contenido de Pd que promueve la formación de aglomerados de PdO y a la presencia del promotor redox con más alta relación Ce/Zr , que estaría facilitando la movilidad del oxígeno en la red del CeO_2-ZrO_2 .

Agradecimientos

Esta investigación fue parcialmente financiada por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (CONDES- LUZ).

Referencias Bibliográficas

- [1] Yuan J, Wang L. y Wang Y.: "Direct oxidation of methane to a methanol derivative using molecular oxygen". *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 50, N° 10 (2011) 6513-6516.
- [2] Kumar R, Shukla A., Yadav A., Sain S., Pendem C., Kumar L.N. y Bal R.: "Synthesis effects on activity and stability of Pt-CeO₂ catalysts for partial oxidation of methane". *Molecular Catalysis* Vol. 432, (2017) 131-143.
- [3] Scarabello A, Dalle D., Canu P. y Lanza R.: "Partial oxidation of methane on Rh/ZrO₂ and Rh/Ce-ZrO₂ on monoliths: Catalysts restructuring at reaction conditions". *App. Catal. B: Environ.*, Vol. 174-175, (2015) 308-322.
- [4] BP Statistical Review of World Energy (2019). [On-line]. Disponible en: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>
- [5] Kirillov V, Fedorova Z., Danilova M., Zaikovskii V., Kuzin N., Kuzmin V., Krieger T. y Mescheryakov V.: "Porous nickel-based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 401, N° 1-2 (2011) 170-175.
- [6] Al-Sayari S.A.: "Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas". *The Open Catalysis Journal*, Vol. 6, N° 6 (2013) 17-28.
- [7] Fonseca H., Bion N., Epron F., Ruiz D., Marchetti S.,

- Bengoa J. F. y Rangel M.: "Partial oxidation of methane over lanthana-supported catalysts derived from perovskites". *Catal. Today*, Vol. 344, (2019) 212-226.
- [8] Lu Y., Xue J., Yu C., Liu Y. y Shen S.: "Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 174, N° 1-2 (1998) 121-128.
- [9] Larimi A. y Alavi S.: "Ceria-Zirconia supported Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas". *Fuel*, Vol. 102, (2012) 366-371.
- [10] Kimmerle B., Baiker A. y Grunwaldt J.: "Oscillatory behaviour of catalytic properties, structure and temperature during the catalytic partial oxidation of methane on Pd/Al₂O₃". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, N° 12 (2010) 2288-2291
- [11] Satterfield C. "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill, p. 93,105,122. New York, 1980.
- [12] Beretta A., Donazzi A., Groppi G., Forzatti P., Del santo V., Sordelli L., De Drandi V. y Psaro, R.: "Testing in annular micro-reactor and characterization of supported Rh nanoparticles for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of the preparation procedure". *App. Catal. B: Environ.*, Vol. 83, N° 1-2 (2008) 96-109.
- [13] Eriksson S., Rojas S., Boutonnet M. y Fierro, J.: "Effect of Ce-doping on Rh/ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 326, N° 1 (2007) 8-16.
- [14] Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova, K., Martinez M. y Fierro J.: "The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 89, N° 1-2 (2009) 149-159.
- [15] Fornasiero P., Di Monte R., Ranga G., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A. y Graziani M.: "Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: Dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties". *J. Catal.*, Vol. 151, N° 1 (1995) 168-177.
- [16] Oliveira R., Bitencourt I. y Passos, F.: "Partial oxidation of methane to syngas on Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce-ZrO₂ catalysts". *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 24, N° 1 (2013) 68-75.
- [17] Molina A., Rubio E., Rodríguez D., Solano R., Liotta L. y Ferrer V.: "Reducción de NO por CO en catalizadores de Pd soportado sobre CeZr/LaAl y CeTb/LaAl". *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia.*, Vol. 40, No. 3 (2017) 185-193.
- [18] Feio L., Hori C., Mattos L., Zanchet D., Noronha F. y Bueno J.: "Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts". *App. Catal. A: Gen.*, Vol. 348, N° 2 (2008) 183-192.
- [19] Lieske H. y Volter, J.: "Pd dispersion by spreading of PdO in O₂ treated Pd/Al₂O₃". *J. Phys. Chem.*, Vol. 89, N° 10 (1985) 1841.
- [20] Zhao M., Li X., Zhang L., Zhang C., Gong M. y Chen Y.: "Catalytic decomposition of methanol to carbon monoxide and hydrogen over palladium supported on Ce_{0.65}Zr_{0.30}La_{0.05}O₂ and La-Al₂O₃". *Catal. Today*, Vol. 175, N° 1 (2011) 430-434.
- [21] Aben P.: "Palladium areas in supported catalysts. Determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption". *J. Catal.*, Vol. 10, N° 3 (1968) 224-229.
- [22] Li G., Zhao B., Wang Q. y Zhou R.: "The effect of Ni on the structure and catalytic behavior of model Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ three-way catalyst before and after aging". *App. Catal. B: Environ.*, Vol. 97, N° 1-2 (2010) 41-48.
- [23] Bonarowska J., Pielaszek J., Juszczyk W. y Karpinski Z.: "Characterization of Pd-Au/SiO₂ catalysts by X-ray diffraction, temperature-programmed hydride decomposition, and catalytic probes". *J. Catal.*, Vol. 195, N° 2 (2000) 304-315.
- [24] Badri A., Binet C. y Lavalley J.C.: "Metal support interaction in Pd/CeO₂". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol. 92, N° 9 (1996) 1603-1608.
- [25] Bychkov V., Tyulenin Y., Slinko M., Shashkin D. y Korchak, V.: "The study of the oscillatory behavior during methane oxidation over Pd catalysts". *J. Catal.*, Vol. 267, N° 2 (2009) 181-187.
- [26] Fangli S., Meiqing S., Yanan F., Jun W. y Duan W.: "Influence of supports on catalytic performance and carbon deposition of palladium catalyst for methane partial oxidation". *J. Rare Earths*, Vol. 25, N° 3 (2007) 316-320.
- [27] Peri S. y Lund C.: "The role of chlorine in induction periods during the oxidation of methane over Pd/SiO₂". *J. Catal.*, Vol. 152, N° 2 (1995) 410-414.
- [28] Datye A.K., Bravo J., Nelson T.R., Atanasova P., Lyubovsky M. y Pfefferle L.: "Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the

- Pd \leftrightarrow PdO transformation on alumina supports". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 198, N° 1-2 (2000) 179-196.
- [29] Luo M. y Zheng, X.: "Redox behaviour and catalytic properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂-supported palladium catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 189, N° 1 (1999) 15-21.
- [30] Bernal S., Botana F.J., Calvino J.J., Cauqui M.A., Cifredo G.A., Jobacho A., Pintado J.M. y Rodríguez-Izquierdo J.M.: "Microstructural and chemical properties of ceria-supported rhodium catalysts reduced at 773 K". *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, N° 16 (1993) 4118-4123.
- [31] Espina F., Ferrer V., González V., Finol D., González E., Rodríguez D. y Liotta L.: "Oxidación parcial de metano en catalizadores de Pd soportados sobre Ce_xZr_{1-x}O₂/SiO₂". XXI Congreso Venezolano de Catálisis, 2017.
- [32] Kępiński L., Wołczyr M. y Okal J.: "Effect of chlorine on microstructure and activity of Pd/CeO₂ catalysts". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 91, N° 3 (1995) 507-515.
- [33] Briot P. y Primet M.: (1991). "Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina: Effect of aging under reactants". *Appl. Catal.*, Vol. 68, N° 1-2 (1991) 301-314.
- [34] Otsuka K., Wang Y., Sunada E. y Yamanaka I.: "Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide". *J. Catal.*, Vol. 175, N° 2 (1998) 152-160.
- [35] Enger B., Lodeng R. y Holmen A.: "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts". *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 346, N° 1-2 (2008) 1-27.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 43. N°3, Septiembre - Diciembre 2020 pp. 114 - 176 _____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada el
31 de Agosto de 2020, por el **Fondo Editorial Serbiluz**,
Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
www.produccioncientifica.org