



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería - Programa de Magister en Cs. de Ingeniería c/m Ingeniería Química

**Aspectos cinéticos del reformado de metano con  $CO_2$  sobre catalizadores de  $Rh$  soportado en alúmina modificada con injertos de  $ZrO_2$**

**(Kinetic aspects of methane dry reforming over  $Rh$  supported on  $ZrO_2$ -grafted alumina)**

CAMILA ALEJANDRA FERNÁNDEZ ROJAS

CONCEPCIÓN-CHILE

2011

Profesores Guía: Alfredo Gordon Strasser y Romel Jiménez Concepción  
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería  
Universidad de Concepción

Patricio Ruiz Barrientos  
Facultad de Ingeniería Biológica, Agrícola y Ambiental  
Université Catholique de Louvain, LLN, Bélgica

# Sumario

La reacción de reformado seco de metano a gas de síntesis es una vía interesante de utilización de dos importantes gases con efecto invernadero ( $CO_2$  y  $CH_4$ ). El gas generado es un producto valioso para la síntesis de Fischer–Tropsch y para procesos de carbonilación. Se ha demostrado que la etapa limitante corresponde a la activación del enlace  $C - H$ , una reacción 'sensible a la estructura' que se favorece sobre sitios de bordes y esquinas, y que puede conducir a una rápida desactivación del catalizador por formación de coque. De acuerdo a numerosos estudios, el catalizador  $Rh/Al_2O_3$  exhibe una alta actividad en el reformado de metano, siendo el rodio metálico la especie reportada como el sitio activo para la reacción. Sin embargo, tratamientos a altas temperaturas conducen a la desactivación del catalizador debido a una fuerte interacción entre óxidos de  $Rh$  y alúmina, situación que inhibe la formación de rodio metálico. Para mejorar la actividad, la alúmina puede ser modificada con  $ZrO_2$ , cuyo efecto promotor ha sido únicamente asociado a la disminución de interacciones  $RhO_x$ -alúmina que resulta de su incorporación en el soporte. Un método ventajoso para modificar la superficie de un soporte es el método de 'grafting', que permite el injerto de pequeñas cantidades de precursores de complejos organometálicos y la subsecuente formación *in situ* de óxidos, a partir de estos complejos. Este método conduce a una gran cantidad y calidad de contactos entre el soporte y el óxido de metal incorporado en su superficie.

Catalizadores  $Rh/Al_2O_3$  modificados fueron preparados mediante el injerto de distintas cantidades de  $n$ -propóxido de circonio en el soporte, lo que condujo a la formación de cristales de circonia tetragonal en la superficie. Adicionalmente, se sintetizaron catalizadores de  $Rh$  soportado sobre  $ZrO_2$  y  $\gamma-Al_2O_3$  pura y mezclas mecánicas entre ellos. Los catalizadores fueron caracterizados por superficie específica BET, reducción térmica programada, quimisorción de  $CO$ , difracción de rayos X y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los ensayos catalíticos para el reformado de metano con  $CO_2$  fueron realizados en un reactor tubular de lecho fijo, en condiciones que aseguran un régimen cinético.

La actividad que exhiben los catalizadores  $Rh/\gamma-Al_2O_3$  y  $Rh/ZrO_2$  es mejorada cuando

estas fases son puestas en contacto en porcentajes adecuados. La máxima actividad se obtiene para catalizadores modificados con bajo contenido de circonia, que son los que presentan la menor dispersión de rodio y mayor dispersión de circonia. La reacción de reformado seco de metano no se desarrolla en forma óptima sobre una superficie de rodio metálico, sino sobre una superficie mixta de sitios de rodio oxidado y metálico, y en configuraciones que combinen tanto superficies planas como sitios de bordes y esquinas. Se sugiere que en la modulación de esta superficie mixta, participan oxígenos monoatómicos altamente oxidantes que se generan de la adsorción disociativa de dióxido de carbono, capaces de migrar en la superficie. Además, se propone un mecanismo de disociación asistida por oxígeno para la activación del enlace  $C-H$ , que ha sido propuesto para otros catalizadores y requiere de sitios oxidados y reducidos con distinto número de coordinación.