

INFLUENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE Pd-ZSM-5 EN LA COMBUSTION DE METANO

Consuelo Montes de C.* , Aída L. Villa H.* , Mauren Zapata N.**
Departamento de Ingeniería Química*, Departamento de Química**,
Universidad de Antioquia,
Apartado Aéreo 1226, Medellín-Colombia

RESUMEN

Varios catalizadores a base de zeolita Na-ZSM-5 intercambiada con Pd, obtenidos por dos procedimientos diferentes, se estudiaron en la combustión de metano con aire en exceso (1% CH₄, 18% O₂, 81% N₂). El rango de temperatura fue 100-500°C. Se observó que tanto la cantidad de paladio introducida en la zeolita como la actividad catalítica dependieron del procedimiento de intercambio utilizado.

1. INTRODUCCION

En Colombia, una de las estrategias del plan energético nacional (PEN) es introducir el uso masivo del gas natural en el sector residencial, en el transporte urbano y en la generación eléctrica¹. El metano, principal componente del gas natural, permite usar alta razón de compresión y posee bajo contenido de carbón. No obstante, el metano es uno de los hidrocarburos más difíciles de oxidar y generalmente se requieren altas temperaturas para la ignición con la consecuente formación de los llamados nocivos óxidos de nitrógeno (NO_x)^{2,4}. Adicionalmente, las emisiones de metano también presentan un problema ambiental ya que el metano contribuye al efecto invernadero⁵.

Mediante la combustión catalítica es posible llevar a cabo una combustión a más baja temperatura con alta eficiencia en la recuperación de la energía y con menores emisiones de NO_x. Los catalizadores

más usados en la combustión catalítica de metano son platino y paladio soportados⁶. Sin embargo, en las dos últimas décadas se han hecho muchos esfuerzos por encontrar sustitutos mas económicos y posiblemente más resistentes al envenenamiento. Recientemente se reportó⁷ que los catalizadores zeolíticos a base de ZSM-5, mordenita y ferrierita intercambiados con paladio presentan mayor actividad para la combustión de metano que los catalizadores convencionales a base de este metal soportado sobre sílica o alúmina. Aunque en dicho reporte se presenta el procedimiento de preparación de los materiales zeolíticos a base de paladio, en la experimentación realizada con este tipo de catalizadores hemos encontrado diferencias notables en la actividad de los mismos cuando se introducen cambios en las preparaciones respectivas. En este artículo se presenta un estudio del efecto del procedimiento de preparación de la zeolita ZSM-5 intercambiada con paladio en la actividad para la combustión de metano bajo condiciones de exceso de oxígeno, así como el efecto de la carga de paladio en los catalizadores más activos.

2. EXPERIMENTACION

2.1 Preparación de los catalizadores

La zeolita Na-ZSM-5 con una relación Si/Al de 14 se sintetizó hidrotérmicamente en ausencia de compuestos orgánicos⁸ en un autoclave recubierto con teflón usando sílica precipitada y

alúmina tipo bayerita, obtenidas en nuestro laboratorio, e hidróxido de sodio (Baker). La cristalinidad de la zeolita se chequeó por difracción de rayos X en un equipo ME 200 CY2 Rigaku CN 2005, Miniflex.

Se usaron dos procedimientos de intercambio iónico para preparar varios catalizadores con diferentes cargas de paladio. En el primero, 1 g de Na-ZSM-5 tamizada a través de malla 80 se puso en contacto con 100 ml de una solución de nitrato de paladio y se calentó a 80°C por 24 h bajo reflujo con agitación. En el segundo procedimiento, 3 g de la misma zeolita tamizada se suspendieron en 100 ml de agua desionizada mediante agitación. Luego se adicionó lentamente y con agitación continua, 100 mL de una solución de nitrato de paladio. La suspensión así obtenida, se calentó a 80°C por 24 h bajo reflujo y con agitación continua.

En cada procedimiento, después del intercambio, la suspensión se filtró y los sólidos recuperados

se lavaron con un litro de agua desionizada, luego se filtraron y se secaron a 110°C. El contenido de paladio de los sólidos se determinó por gravimetría en Analquímicos. El análisis de los demás elementos, Si, Al y Na se realizó por Absorción Atómica en Ingeominas.

En la tabla 1 se presenta para cada catalizador obtenido, la molaridad final de la solución de nitrato de paladio en donde quedó suspendida la zeolita Na-ZSM-5 durante el intercambio, la composición, expresada en términos de relaciones atómicas de Si, Pd y Na con respecto a Al, así como el porcentaje en peso de Pd. Cada muestra de Pd-ZSM-5 se identifica por la relación Si/Al seguida del porcentaje de intercambio y el procedimiento de preparación entre paréntesis. Teniendo en cuenta que por cada tetraedro de Al en la zeolita ZSM-5 debe existir un ión Na^+ y asumiendo que se remueven dos iones de Na^+ por cada ión de Pd^{2+} intercambiado en la zeolita, una relación Pd/Al = 0.5 indicaría 100 de intercambio o intercambio estequiométrico.

TABLA 1. COMPOSICION DE LOS CATALIZADORES Pd-ZSM-5

Muestra	Solución final	Si/Al	Pd/Al	Na/Al	% Pd (peso)
Pd-ZSM-5-14-88 (1)	0.0050M	14	0.44	0.23	3.82
Pd-ZSM-5-14-58 (2)	0.0050M	14	0.29	0.71	2.45
Pd-ZSM-5-14-102(1)	0.0100M	14	0.51	0.11	4.49
Pd-ZSM-5-14-116 (2)	0.0075M	14	0.58	0.43	4.84

2.2 Medida de la Actividad Catalítica

La actividad catalítica de los diferentes catalizadores se determinó a presión atmosférica en un reactor tubular de acero inoxidable SS-316 de 1/4" de diámetro. Cada catalizador se empastilló y luego se trituró para tamizarlo a través de mallas 40-80 antes de usarlo. Típicamente 0.085 g. de muestra se empacó entre dos tapones de lana de vidrio. El

reactor se ubicó de tal manera que el lecho quedara en el centro de un horno eléctrico. La temperatura se monitoreó por medio de una termocupla tipo J colocada externamente en el centro del lecho. Inicialmente, los catalizadores se calcinaron en aire a 450°C por tres horas y luego se enfriaron a temperatura ambiente. La rata de calentamiento fue de 5°C/min, y la rata de flujo de la alimentación

fue de $85 \text{ cm}^3/\text{min}$ para dar un $\text{GHSV} = 30.000$ ("Gas Hourly Space Velocity"), asumiendo que la densidad aparente de la zeolita ZSM-5 es de $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$. La alimentación consistió de una mezcla de $\text{CH}_4/\text{aire}/\text{N}_2$ (1% CH_4). Tanto la mezcla reaccionante como los gases de salida se analizaron en el detector de conductividad térmica de un cromatógrafo de gases (Varian Star 3400) instalado en línea con el sistema de reacción y provisto de válvula muestreadora de gases operada automáticamente. Se usó una columna de acero inoxidable ($1/8" \times 3\text{ft}$) empacada con malla molecular 5A para separar metano de los demás componentes. La columna se regeneró periódicamente a 190°C en flujo de helio para asegurar la capacidad de separación. La conversión se calculó con base en la desaparición de metano.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se puede apreciar que la carga de paladio en el catalizador depende en mayor grado de la forma de cómo se pone en contacto la zeolita con la solución de paladio, que de la concentración de la solución final de intercambio. Para soluciones de la misma concentración de paladio (0.005M), el procedimiento 1 permite intercambiar más paladio. Además, mediante este procedimiento el intercambio es aproximadamente estequiométrico. Es interesante observar que la relación Na/Al es alta en los catalizadores preparados por el procedimiento 2. La alta relación Na/Al se debe probablemente a la precipitación localizada de $\text{Pd}(\text{OH})_2$ en los canales de la zeolita durante el intercambio. La zeolita Na-ZSM-5 preparada es básica en suspensión acuosa ($\text{pH} = 10$). Cuando la solución de nitrato de paladio ($\text{pH} = 2.2$) se adiciona lentamente a la suspensión de zeolita parte del Pd^{2+} precipitada. La cantidad real de iones Pd^{2+} intercambiados están representados probablemente por la cantidad de iones Na^+ removidos.

En la figura 1 se comparan las conversiones de metano sobre los catalizadores Pd-ZSM-5 en función de la temperatura. Para catalizadores

preparados por el mismo procedimiento se observa que la actividad es proporcional a la carga de paladio. Sin embargo, la actividad difiere grandemente cuando se compara la actividad de los catalizadores preparados por procedimientos diferentes. En los catalizadores preparados a partir de una solución de intercambio 0.005M la temperatura para 50% de conversión de metano es 70°C menor para el catalizador preparado por el procedimiento 2 (Pd-ZSM-5-14-58(2) que para el catalizador preparado por el procedimiento 1 Pd-ZSM-5-14-88(1) a pesar de que este último presenta mayor carga de Pd. Adicionalmente, para cargas similares de paladio como es el caso de los catalizadores Pd-ZSM-5-14-102(1) y PdZSM-5-14-116(2) la actividad de este último es superior, con diferencias hasta de 100°C para alcanzar una conversión dada.

Con el fin de entender mejor el comportamiento de los catalizadores Pd-ZSM-5 que resultaron más activos se determinaron las ratas de reacción para la combustión de metano usando los catalizadores Pd-ZSM-5 preparados según el procedimiento (2). La rata de combustión de metano ($\text{mol}/\text{g h}$) obtenida bajo condiciones de estado estable se calculó según la expresión:

$$r_{\text{CH}_4} = -d[\text{CH}_4] / dt = (F_{\text{CH}_4} \times \text{Con}_{\text{CH}_4}) / W \times 100$$

donde F_{CH_4} es la rata de flujo de metano (mol/h), Con_{CH_4} es el porcentaje de conversión de CH_4 , y W es el peso de catalizador. Con el fin de asegurar la ubicación de los iones de Pd^{2+} en los sitios intercambiables de la zeolita ZSM-5, dichos catalizadores se calcinaron a 600°C durante cuatro horas antes de las pruebas cinéticas. Se usó una velocidad espacial alta ($\text{GHSV} = 400.000$) para minimizar los efectos de transferencia de masa y disminuir las conversiones de metano (las conversiones de metano se mantuvieron por debajo de 30%). En la figura 2 se presenta la rata de reacción en función de la temperatura para ambos catalizadores. La rata de combustión se incrementa monotónicamente con la temperatura y es inversamente proporcional a la carga de paladio. En la tabla 2 se presenta el número de moléculas

de metano convertidas por segundo y por mol de Pd^{2+} , denominada TOF ("Turn Over Frequency") en función de la temperatura. Los datos de TOF se obtuvieron de la relación de la rata de combustión de metano a la carga de paladio y tiene unidades de s^{-1} .

La energía de activación aparente obtenida de la pendiente de la curva de $\ln(\text{rata})$ Vs $1/T$ es de 13.45 y 16.74 Kcal/mol para Pd-ZSM-5-14-116(2) y Pd-ZSM-5-14-58(2) respectivamente. Las diferencias observadas en los valores de TOF para estos catalizadores pueden ser causadas por diferencias en la naturaleza química de los cationes de paladio o como resultado de las interacciones entre los cationes de paladio o entre los cationes de paladio y los cationes de sodio. La primera posibilidad es remota debido a que ambos catalizadores se prepararon usando el mismo procedimiento. Por otro lado, debido a que la zeolita ZSM-5 posee canales en dos dimensiones con anillos de 10 miembros, los sitios catiónicos son probablemente equivalentes en ambos canales, y los valores de TOF deben ser independientes del nivel de intercambio de los iones Pd^{2+} . Observaciones similares se reportaron⁹ para la reducción de NO donde los valores de TOF se mantuvieron constantes para niveles de intercambio entre 44 y 66%. Por lo tanto, en el caso de los catalizadores de Pd-ZSM-5 estudiados, es posible que las diferencias de TOF observadas para diferentes cargas de paladio se deban a las interacciones entre los cationes de paladio y sodio. Es interesante observar que los valores de TOF para Pd-ZSM-5-58 con una relación Na/Pd = 2.45

son superiores a los correspondientes a Pd-ZSM-5-116 que posee una relación Na/Pd = 0.74. Se ha demostrado¹⁰ que los cationes alcalinos actúan como donadores de electrones a los cationes de platino en la zeolita L. En el caso de los catalizadores a base de paladio es probable que los iones Na^+ contribuyan a estabilizar el Pd^{2+} evitando la transformación a Pd^{4+} en atmósfera oxidante pues se ha demostrado⁷ que los sitios activos para la combustión de metano de los catalizadores a base de Pd-ZSM-5 son los iones Pd^{2+} .

Tabla 2. TOF ("Turn Over Frequency") sec^{-1} para la combustión de metano sobre los catalizadores Pd-ZSM-5 preparados por el procedimiento 2.

Temperatura °C	Pd-ZSM-5-58(2)	Pd-ZSM-5-116(2)
250	0,005	0,002
280	0,012	0,0037
300	0,024	0,005
330	0,044	0,010

4. CONCLUSION

La actividad de los catalizadores Pd-ZSM-5 para la combustión de metano se incrementa con la carga de Pd^{2+} en la zeolita. Sin embargo, las interacciones de los cationes de Pd^{2+} y Na^+ parecen tener efectos importantes en dicha reacción.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible realizarlo gracias al aporte de COLCIENCIAS y la Universidad de Antioquia.

6. BIBLIOGRAFIA

- Unidad de Planeación Minero Energética, *Ministerio de Minas y Energía, República de Colombia, «Plan Energético Nacional»*, Tercer mundo editores, Santa Fé de Bogotá, Mayo 1994.
- R. B. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan and L.J.E. Hofer, *Ind. Eng. Chem.*, 53, (1961), p. 809.
- M.A. Accomazzo and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 4 (1965), p. 425.
- Y. F. Fao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, (1980), p. 293.
- E.S. Rubin, R.N. Cooper, R.A. Frosch, T.H. Lee, G. Marland, A.H. Rosenfield and DD Stine, *Science* (Washington), 257, (1992), p. 148.
- E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet, *Applied Catalysis A: General* 109, (1994), p. 277.

7. Y. Li, J.N. Armor, *Applied Catalysis B: Environmental* 3, (1994), p. 275.
8. V.P. Shiralkar and A. Clearfield, *Zeolites*, 9, (1989), p. 363.
9. Y. Li, J.N. Armor, *Applied Catalysis B: Environmental* 2, (1993), p. 239.
10. C. Besoukhanova, J. Guidot, D. Barthomeuf, M. Breyse and J. R. Bernard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1,77 (1981), 1595.

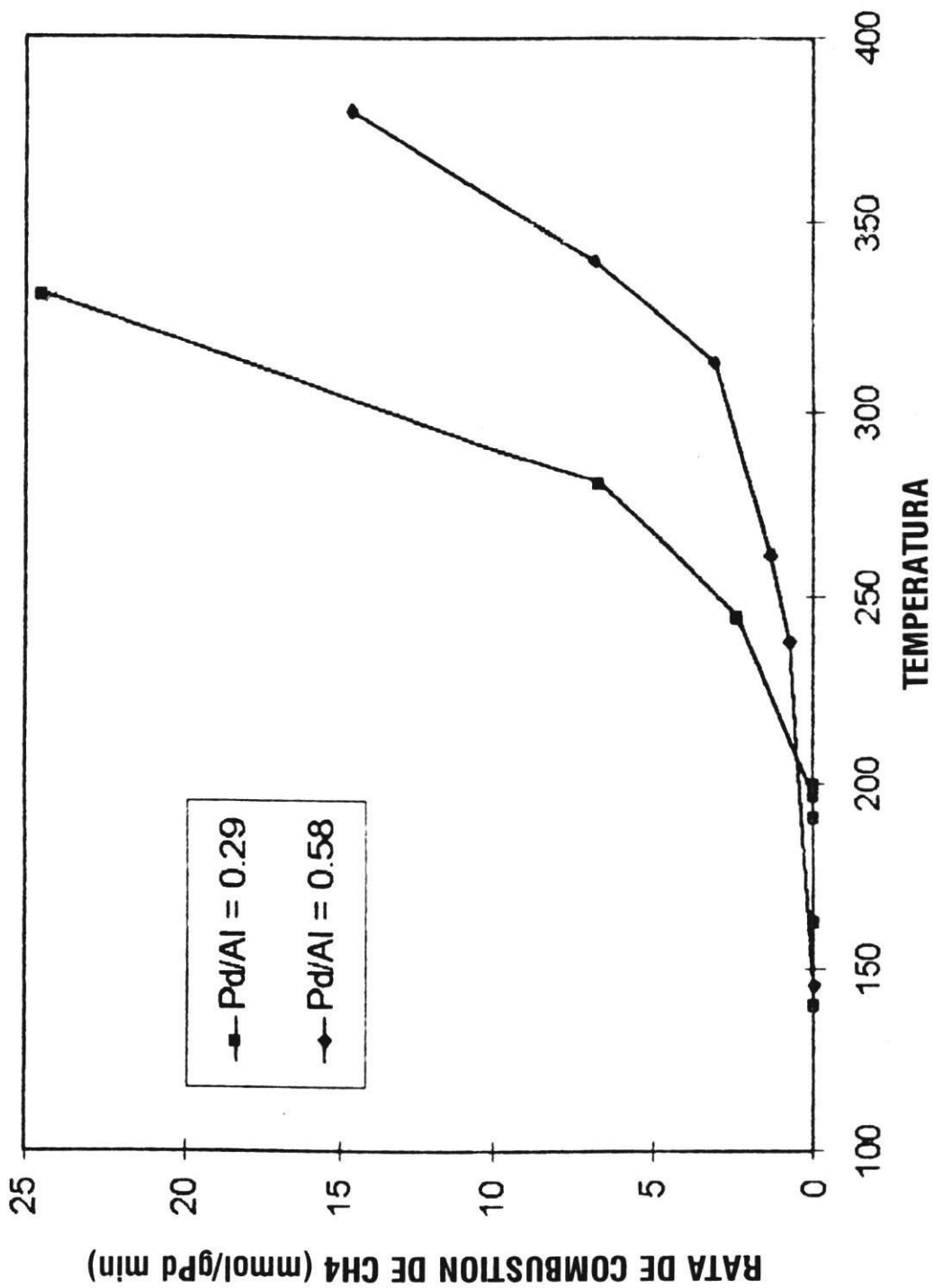


Figura 2. Rata de combustión de metano Vs. temperatura en función de la relación Pd/Al con los catalizadores Pd-ZSM-5. Las conversiones de CH_4 para estas pruebas se mantuvieron por debajo del 30%. GHSV = 400.000