

“Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni y de Rh soportados en sistemas CeO₂-ZrO₂ para la reformación de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno”

Que presenta

I.Q. Oscar Germán Olvera Olmedo

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería Química

“Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni y de Rh soportados en sistemas CeO_2-ZrO_2 para la reformación de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno”

I.Q. Oscar Germán Olvera Olmedo

Asesor: Dr. José A. de los Reyes Heredia

Jurado

Presidente: Dra. Margarita Viniestra Ramírez

Secretario: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Vocal: Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata

Asesor de tesis

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Sustentante

I.Q. Oscar Germán Olvera Olmedo

Agradecimientos

Al Dr. José A. de los Reyes por todo el apoyo brindado y por sus continuas sugerencias que tanto contribuyeron a mi desarrollo personal y profesional durante los últimos años.

Al CONACYT por la beca otorgada con número de becario 188510.

Al fondo SEP-CONACyT por el apoyo brindado por medio de los proyectos 42204Y y 45160Y.

Al Dr. Asención Montoya y al M. en C. Alejandro Gaona por su apoyo en la parte de caracterización de los materiales.

A la Dra. Margarita Viniegra y al Dr. Miguel Valenzuela por sus valiosos comentarios y el tiempo dedicado a la discusión de esta tesis.

Al M. en C. Jorge Díaz de León y al M. en C. por todos sus comentarios y sugerencias.

A los I.Q. Mariana Nava, Sergio Roldán y Emmanuel Ballesteros por su ayuda durante la instalación de la plata piloto.

A mi queridísima familia que siempre ha estado y estará ahí, cuando sea que lo necesite.

A Edgar de Diego y Berenice Lona por su eterno apoyo, a pesar de la distancia que nos separa.

Y finalmente a Nancy, a quien dedico este trabajo.

Contenido

Nomenclatura	v
Resumen	vi
Abstract	vii
1. Introducción	1
2. Antecedentes bibliográficos	
2.1. Reformación de hidrocarburos con vapor de agua	8
2.2. Termodinámica de la reformación de hidrocarburos con vapor de agua	9
2.3. Reformación de etanol con vapor de agua	12
2.4. Sistema CeO ₂ -ZrO ₂	22
2.5. Conclusiones de la revisión bibliográfica.	25
2.6. Hipótesis	26
2.7. Objetivos	26
2.8. Programa de actividades experimentales	27
3. Método experimental	
3.1. Síntesis de los catalizadores.	28
3.2. Caracterización.	30
3.2.1. Fisisorción de nitrógeno.	30
3.2.2. Difracción de rayos X, DRX.	32
3.2.3. Espectrometría de UV-VIS de reflectancia difusa.	33
3.2.4. Reducción a temperatura programada, RTP.	33
3.2.5. Evaluación catalítica.	34

4.	Resultados	
4.1.	Fisisorción de nitrógeno.	37
4.2.	Difracción de rayos X.	41
4.3.	Espectrometría de UV-VIS de reflectancia difusa.	46
4.4.	Reducción a temperatura programada	54
4.5.	Evaluación catalítica.	63
5.	Discusión de resultados	77
6.	Conclusiones	84
	Apéndice A.	85
	Apéndice B.	88
7.	Referencias bibliográficas	93

Nomenclatura

Al_2O_3	Alúmina
CaO	Óxido de calcio
C_2H_4	Etileno
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
CeO_2	Óxido de cerio
CH_3CHO	Acetaldehído
CH_3OH	Metanol
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
CoO	Óxido de cobalto
DCT	Detector de conductividad térmica
DRX	Difracción de rayos X
E_A	Energía de activación, kcal/mol
ERD	Espectroscopia de Reflectancia difusa
H_2	Hidrógeno
H_2O	Agua
La_2O_3	Óxido de lantano
MgO	Óxido de magnesio
N_2	Nitrógeno
NAC	Nitrato amoniacal de cerio (IV), $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$
NCH	Nitrato de cerio (III) hexahidratado
NZ	Nitrato de zirconilo
NiO	Óxido de níquel
NO_x	Óxidos de nitrógeno
P	Presión, atm
ppm	Partes por millón
R	Constante de los gases, cal/mol·K
RTP	Reducción a temperatura programada
SiO_2	Óxido de silicio
Sm_2O_3	Óxido de samario
T	Temperatura, °C
TC	Transferencia de carga
TiO_2	Óxido de titanio
UV-Vis	Ultravioleta - Visible
V_2O_5	Pentóxido de vanadio
V_p	Volumen de poro, cm^3/g
WGSR	Reacción de desplazamiento agua gas (<i>water gas shift reaction</i>)
YSZ	Zirconia estabilizada con ytrio
ZnO	Óxido de zinc
ZrO_2	Óxido de zirconio
λ	Longitud de onda, nm
ΔH_{298}^0	Calor de formación estándar, kcal/mol
ΔG_{298}^0	Energía libre de Gibbs estándar, kcal/mol

Resumen

Se estudió la reformación de etanol con vapor de agua con catalizadores de Ni(10%) y de Rh(1%) soportados en óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0, 0.5, 0.75$ y 1) entre 300 y $400^\circ C$. Los soportes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ se prepararon por el método de coprecipitación utilizando dos distintos precursores de cerio: nitrato amoniacal de cerio (serie ex-A) y nitrato de cerio hexahidratado (serie ex-N). Los materiales sintetizados se caracterizaron por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X, reducción con hidrógeno a temperatura programada y espectrofotometría de reflectancia difusa en la región del UV-Visible. Se observaron diferencias importantes en las propiedades texturales y estructurales de los soportes sintetizados a partir de los distintos precursores. Los óxidos mixtos de la serie ex-A formaron soluciones sólidas y presentaron áreas específicas 2 veces mayores en comparación con los óxidos puros y con los óxidos mixtos de la serie ex-N.

Los catalizadores de rodio fueron más activos que los de níquel y más selectivos para la producción de hidrógeno a temperaturas bajas ($300^\circ C$) mientras que los catalizadores de níquel fueron más selectivos a temperaturas mayores ($400^\circ C$). La presencia de Zr en los óxidos mixtos tuvo un efecto positivo en los catalizadores de rodio de la serie ex-A al aumentar la actividad de éstos y favorecer la oxidación de CO y CH_4 a CO_2 . Por otra parte, el efecto del precursor de síntesis empleado fue distinto en los catalizadores de níquel y rodio. Los catalizadores de níquel de la serie ex-N alcanzaron mayores conversiones y selectividades de hidrógeno en comparación con los de la serie ex-A. Por el contrario, los catalizadores de rodio de la serie ex-A fueron más activos en comparación con los de la serie ex-N. La caracterización de los sistemas de Rh más selectivos indicó que los soportes donde se formaron soluciones sólidas de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ condujeron a catalizadores con interacciones entre el metal y el soporte favorables para la reformación de etanol para producir hidrógeno.

Abstract

Ethanol steam reforming was studied in the low temperature range (300 – 400°C) with $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x = 0, 0.5, 0.75$ and 1) supported Ni(10wt%) and Rh(1wt%) catalysts. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ oxides were prepared by coprecipitation of the corresponding hydroxides using two different cerium salt precursors: ammonium cerium nitrate (ex-A series) and cerium nitrate hexahydrate (ex-N series). Catalysts were characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction, hydrogen temperature-programmed reaction and diffuse reflectance UV-Vis electronic spectroscopy. Important structural and textural differences were observed when using different cerium salt precursors. Ex-A mixed oxides formed solid solutions and showed a 2-fold increase in their specific surface areas in comparison with pure oxides and ex-N mixed oxides.

Rhodium catalysts were more active and more selective towards hydrogen production at low temperatures (300°C) than nickel catalysts while the latter were more active and more selective at higher temperatures (400°C). The Zr in the mixed oxides showed a positive effect in the ex-A Rh catalysts, increasing their activity and promoting the oxidation of CO and CH₄ towards CO₂. The effect of the cerium salt precursor was different for the Ni and Rh catalysts. Ex-N Ni catalysts were more active and selective towards hydrogen production than the ex-A Ni catalysts were. On the contrary, ex-A Rh catalysts were more active than the ex-N series Rh catalysts. Characterization of the more selective Rh catalysts showed that $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions led to catalysts with metal-support interactions suitable for the ethanol steam reforming hydrogen production. Further characterization is needed to give further insight about the interaction between Rh and Ni and the support and its role in the steam reforming of ethanol.

1. Introducción.

El interés en el uso de fuentes de energía renovable y de combustibles más limpios surgió durante la década de los 70 debido a la crisis energética que tuvo lugar entonces. Esto, aunado actualmente al problema de calentamiento global ocasionado por los gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , NO_x , y otros) se ha reflejado en un mayor esfuerzo por mejorar el uso de los recursos energéticos utilizados actualmente (combustibles fósiles, principalmente) y por comenzar a utilizar nuevas fuentes de energía renovable. Esto último permitirá reducir, y en última instancia eliminar, la emisión de estos gases al medio ambiente, además de satisfacer las demandas energéticas globales.

Una fuente de energía renovable es aquella que permite ser explotada a una velocidad cercana a la que la naturaleza provee energía [1]. Las fuentes de energía renovable de las que disponemos actualmente son las siguientes: solar, eólica, hidroeléctrica y biomasa. Este tipo de fuentes energéticas poseen algunas desventajas, entre ellas la intermitencia en su disponibilidad, la disponibilidad local y que la mayoría de éstas requieren de grandes superficies para su explotación. Por otra parte, a pesar de ser fuentes de energía inagotables, éstas no se pueden emplear directamente por lo que se necesitan transformar en energía eléctrica o química para poder ser utilizadas y almacenadas cuando sea necesario.

El uso del hidrógeno es quizá la mejor opción para establecer una relación directa entre las fuentes de energía renovable y los vectores energéticos. El hidrógeno es un combustible limpio que sólo produce agua como residuo de su combustión, proporciona el doble de energía por unidad de masa en comparación con los combustibles convencionales y es ideal para utilizarse en celdas de combustible [2]. Estas últimas son dispositivos altamente eficientes, capaces de transformar la energía química del hidrógeno en energía eléctrica, y que al utilizarse en los medios de transporte los vehículos resultan ser de 2 a 3 veces más eficientes que aquellos impulsados por motores de combustión interna; además, son dispositivos totalmente silenciosos.

A pesar de las virtudes del hidrógeno como combustible, es necesario considerar que éste es el gas más ligero en la naturaleza, lo que representa un gran reto si consideramos el transporte y los volúmenes necesarios para almacenarlo en comparación con otros combustibles. Por lo mismo, a

pesar de poseer una mayor cantidad de energía por unidad de masa, al realizar una comparación utilizando una base volumétrica, el panorama se vuelve distinto. La figura 1.1 ilustra estas diferencias al comparar la densidad volumétrica de energía para distintos combustibles.

Evidentemente, en términos de esta comparación, los combustibles líquidos muestran una ventaja sobre el hidrógeno. Esta desventaja no es tan relevante cuando tomamos en cuenta aplicaciones estacionarias en las que los costos de transporte y almacenamiento no son tan elevados, como en el suministro de energía para el calentamiento o generación de electricidad en edificios.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo pero en nuestro planeta no se encuentra puro, por lo que es necesario obtenerlo a partir de otros compuestos [3]. La producción de hidrógeno a partir de agua o hidrocarburos requiere energía, y dependiendo del proceso elegido para producirlo será mayor o menor la formación de CO₂ [2]. Al producirlo a partir de hidrocarburos - como fuentes de hidrógeno o de energía para su producción-, sin embargo, no se elimina el problema de la generación de CO₂, por lo que al utilizar este tipo de recursos para generar hidrógeno es necesario también disponer de procesos que permitan capturar el CO₂ producido y disponer de él de alguna manera segura y que tenga un impacto ambiental mínimo. Actualmente existen varias propuestas para solucionar este problema [4].

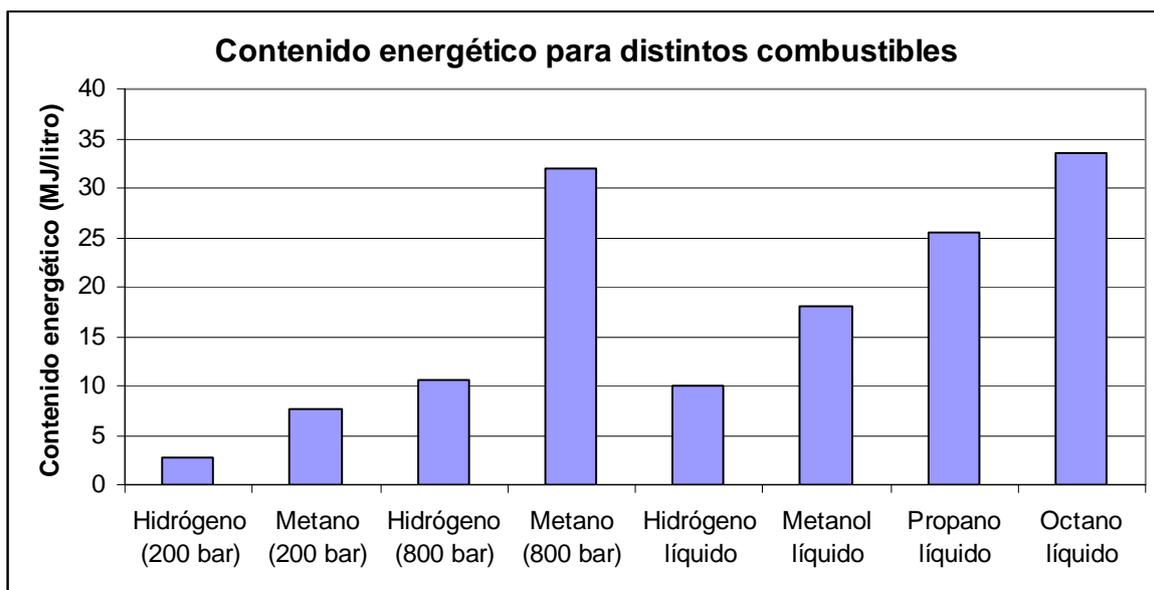


Figura 1.1. Contenido energético de distintos combustibles por unidad de volumen (adaptado de [3]).

En contraste, al utilizar agua para generar hidrógeno las emisiones disminuyen considerablemente dependiendo de la eficiencia del proceso utilizado para producirlo. La figura 1.2 establece una comparación entre varios procesos utilizados para generar hidrógeno en términos del CO₂ producido por unidad de energía [5].

No es difícil ver como al utilizar las fuentes de energía renovable o bien, utilizando las convencionales acopladas a procesos de captura de CO₂, las emisiones de este gas se ven notablemente disminuidas. Cabe mencionar que la cantidad de CO₂ producido por cada proceso no es el único criterio a tener en cuenta al decidir entre dos o más procesos para producir hidrógeno. Es necesario considerar otras repercusiones ambientales como el impacto en el uso de tierra, los costos de producción y la disponibilidad de energía primaria (iluminación, viento, ríos, etc.) [5]. Asimismo es importante mencionar que para satisfacer la demanda energética actual con base en hidrógeno puro, se necesitaría una producción aproximadamente 14 veces mayor a la actual por lo que resulta necesario desarrollar nuevos procesos y tecnología que permitan satisfacer estas necesidades [6]. Evidentemente, un incremento en la producción anual de esta magnitud no será inmediato por lo que parece inminente atravesar por una etapa de transición durante la cual se continúen utilizando los

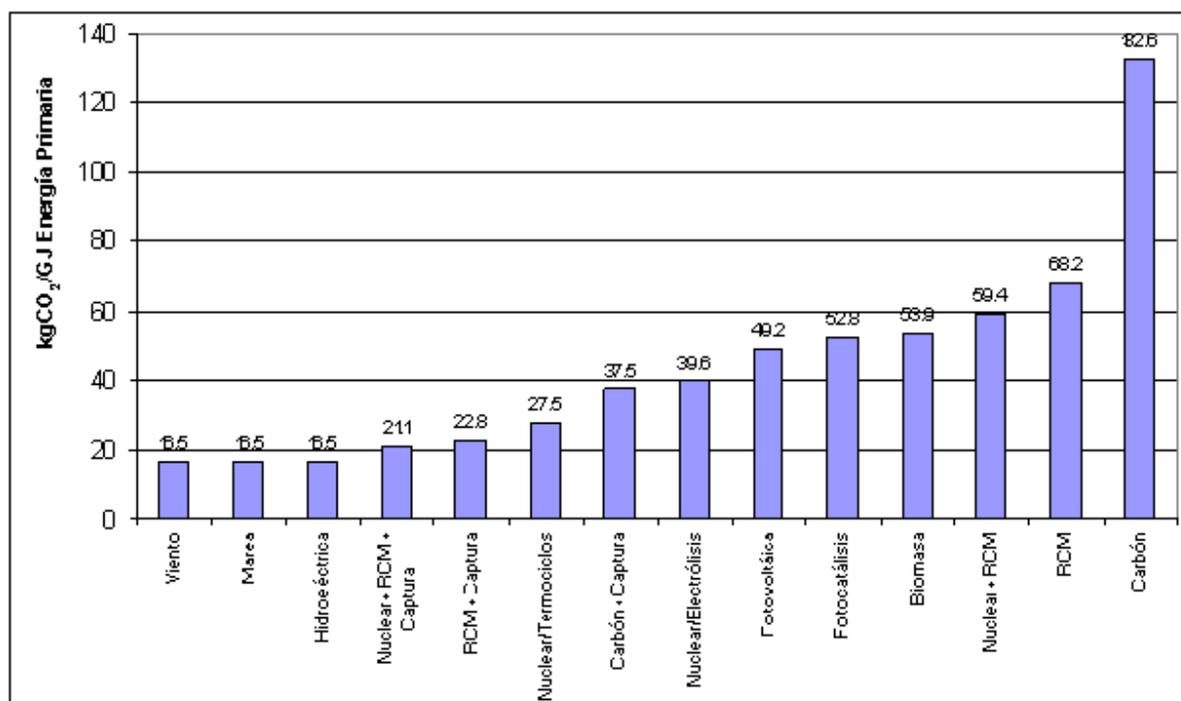


Figura 1.2. Emisiones de CO₂ por cantidad de energía primaria empleada en la producción de hidrógeno.

combustibles actuales y la infraestructura disponible mientras que el hidrógeno se introduce al mercado energético. De cualquier forma, el uso de combustibles líquidos y sólidos deberá disminuir gradualmente para dar paso al uso del gas natural y finalmente, al hidrógeno.

Históricamente se han observado períodos de transición entre el uso de distintos combustibles, siempre con la tendencia a aumentar la relación H/C hasta que finalmente consigamos que nuestra infraestructura energética posea como eje una economía basada principalmente en hidrógeno. La figura 1.3 muestra estos períodos de transición desde el inicio de la revolución industrial hasta las proyecciones correspondientes al uso de combustibles para los próximos 150 años [7].

Con lo anterior resulta claro que la introducción de un sistema energético basado en hidrógeno no resultará fácil. Entre los principales factores que dificultan la introducción de este combustible en el mercado se encuentran:

- Costos de producción (a partir de energía renovable) elevados
- Carencia de una infraestructura adecuada (almacenamiento, transporte, distribución)
- Bajas eficiencias de producción (<15%)

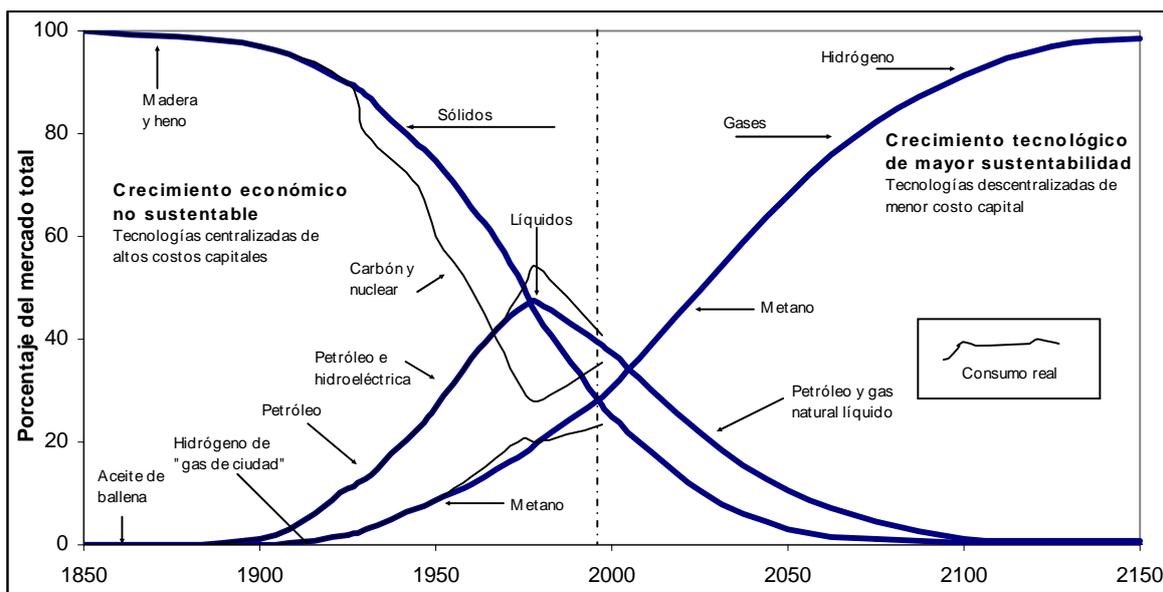


Figura 1.3. Transición en el sistema de energía global, 1850-2150 [7].

De hecho, el 96% del hidrógeno producido globalmente durante el período 1995 – 2003 provino de la reformación catalítica de hidrocarburos con vapor de agua (76% gas natural, 20% nafta ligera) [8] y se utilizó principalmente en la producción de amoníaco, en los procesos de hidrotratamiento en las refinerías y en la producción de metanol y combustibles sintéticos (proceso Fischer-Tropsch).

La desventaja del proceso de reformación catalítica de gas natural con vapor de agua es la elevada temperatura de reacción requerida en el proceso (>1000K), además de continuar siendo una fuente de energía no renovable. Adicionalmente, a pesar de la existencia de una infraestructura para la distribución de este combustible, continua siendo un gas y su densidad energética por unidad de volumen no se compara con la de un combustible líquido.

Así pues, es necesario considerar alternativas que permitan una transición suave de una economía basada en el uso de hidrocarburos a otra basada principalmente en el hidrógeno. Entre las posibles alternativas, el uso de biomasa para generar hidrógeno (a partir de bioetanol, por ejemplo) tiene las ventajas de ser una fuente renovable y ser un combustible líquido. Si además consideramos los costos de producción entre las fuentes renovables, en la tabla 1.1 [9] podemos ver como el uso de biomasa resulta ser quizá la mejor opción entre las alternativas de energía renovable.

La biomasa puede utilizarse para producir hidrógeno directamente mediante algún proceso de gasificación, pirólisis o reformación catalítica con vapor de agua. Otra alternativa es transformar la biomasa en un líquido intermediario para la producción de hidrógeno, como puede ser el bioetanol.

Tabla 1.1. Costos de producción de hidrógeno (IEA)

H ₂ a partir de	USD/GJ
Carbón/gas/crudo	1 – 5
Gas natural sin CO ₂	8 – 10
Carbón sin CO ₂	10 – 13
Biomasa	12 – 18
Energía nuclear	15 – 20
Eólica (lejos de playa)	20 – 30
Eólica (playa)	15 – 25
Celdas solares	25 - 30

Este último puede ser utilizado directamente como combustible, o bien, ser empleado para producir hidrógeno mediante su reformación catalítica con vapor de agua.

El uso de etanol o bioetanol para la producción de hidrógeno presenta varias ventajas: puede ser producido a partir de varias fuentes renovables (como biomasa o residuos agro-industriales), posee una alta densidad energética por ser líquido, un alto contenido de H₂, no es tóxico y, finalmente, no presenta de momento problemas de disponibilidad, manejo ni almacenaje.

En la figura 1.4, Fatsikostas y colaboradores [10] esquematizaron una propuesta para la producción de H₂ a partir de biomasa.

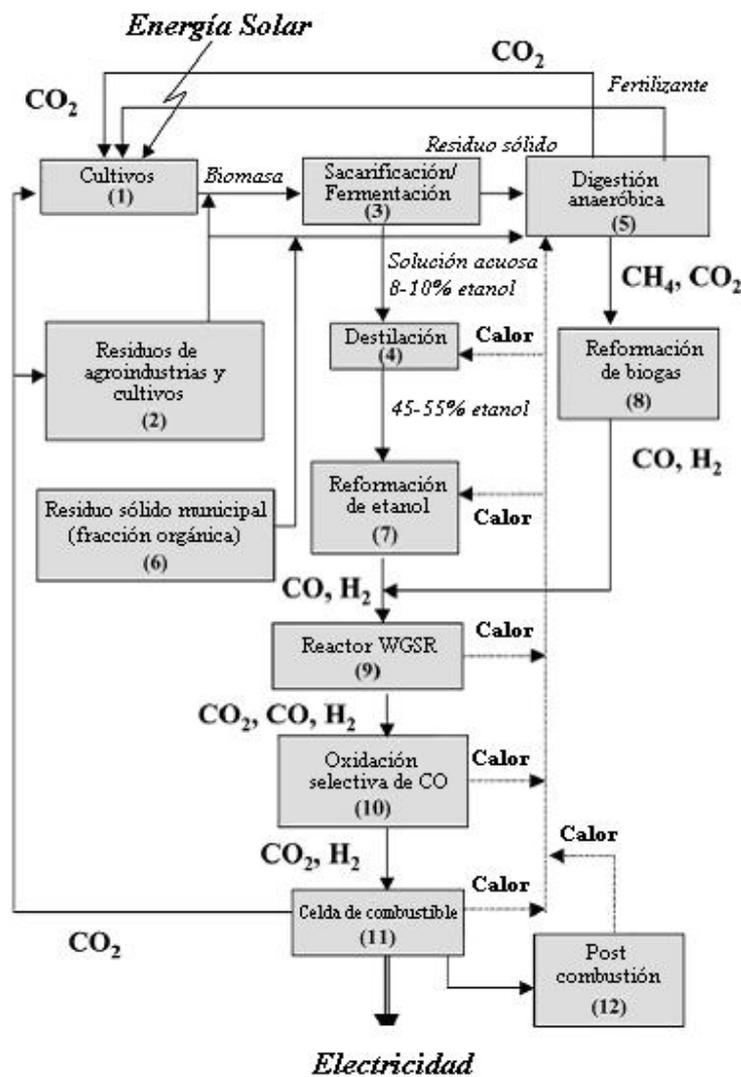


Figura 1.4. Producción de H₂ y electricidad a partir de bioetanol, con alta eficiencia y sin emisiones [10].

En este proceso, la biomasa proveniente de cultivos (1), de residuos agroindustriales y de plantíos (2) se utiliza para producir bioetanol que se destila para obtenerlo al 45-55% (4). El residuo sólido de la fermentación (3) se alimenta a una unidad de digestión anaeróbica (5) junto con la fracción orgánica de residuos municipales para producir biogas. Una mezcla rica en H_2 es entonces producida por la reformación de etanol en (7) y del biogas en (8). A continuación se utiliza un reactor de desplazamiento agua-gas para producir más hidrógeno y CO_2 . Esta corriente se alimenta a un reactor para la oxidación selectiva de CO (10) y tener así una corriente que pueda ser alimentada a una celda de combustible (11). La corriente de salida de la celda (H_2 no reaccionado y CH_4) puede ser utilizada en una unidad de combustión (12) para obtener un poco más de energía y utilizarla dentro del mismo proceso [10].

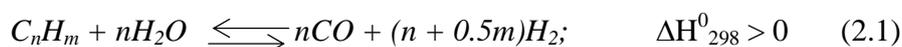
En este trabajo se estudiará la reformación catalítica de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno que pueda ser utilizado en celdas de combustible para la producción de energía eléctrica en aplicaciones móviles o estacionarias. A continuación se dará una breve descripción de la estructura general de este trabajo.

El capítulo 1 consistió en una breve introducción en la que se plantea el contexto dentro del cual se desarrolló este trabajo. El siguiente capítulo establece el estado que guarda la reformación de etanol con vapor de agua. Posteriormente, en el capítulo 3, se describen los métodos experimentales utilizados en la preparación y caracterización de los materiales sintetizados y su evaluación en la reformación catalítica de etanol. Los capítulos 4 y 5 contienen los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, respectivamente. Finalmente, en el capítulo 6 se encuentran las conclusiones derivadas de la discusión de resultados.

2. Antecedentes bibliográficos

2.1. Reformación de hidrocarburos con vapor de agua

La reformación de hidrocarburos con vapor de agua es un método atractivo para producir hidrógeno por las razones que se presentaron en el capítulo anterior. El proceso correspondiente consiste básicamente en hacer reaccionar algún hidrocarburo (CH_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, etc.) con vapor de agua en presencia de un catalizador para producir gas de síntesis. Las reacciones de reformación son endotérmicas por lo que requieren que se les suministre calor. Industrialmente, en la reacción de reformación de metano con vapor de agua parte del hidrocarburo suele utilizarse como combustible para suministrar calor a la reacción. Además de las reacciones de reformación hay una reacción más que tiene lugar en la que el CO producido reacciona con agua para producir más hidrógeno y CO_2 ; a esta reacción se le conoce como reacción de desplazamiento agua-gas, WGSR (por sus cifras en inglés: *Water Gas Shift Reaction*). Las reacciones de reformación de hidrocarburos pueden ser generalizadas de la siguiente manera:



Y la reacción de desplazamiento gas agua, WGSR:



La siguiente expresión permite, por otro lado, generalizar la reformación de hidrocarburos oxigenados:



2.2. Termodinámica de la reformación de hidrocarburos con vapor de agua

Algunos autores [11, 12] han realizado análisis termodinámicos en los que han comparado distintos compuestos, tales como etanol, metanol, gasolina, diesel y metano, entre otros, en las reacciones de reformación con vapor de agua convencionales, y en condiciones de operación autotérmicas¹. El análisis realizado por Brown [11], sin embargo, considera que en todos los sistemas (metanol, etanol, gasolina, diesel y gas natural) los únicos productos de reacción finales son CO₂ e H₂. En el mismo grupo de trabajo, Fatsikostas et al. [12] presentaron un análisis más completo en el que calcularon las composiciones de equilibrio para distintos compuestos (metanol, etanol, dimetil éter, metano y una mezcla modelo de gasolina) en un amplio dominio de temperaturas, presiones y relaciones agua-hidrocarburo. Cabe destacar que el análisis realizado por estos autores se realizó considerando condiciones de operación autotérmicas.

La tabla 2 muestra una comparación entre varios combustibles en términos de la energía libre de Gibbs, el calor de formación de la reacción y la constante de equilibrio a distintas temperaturas; también se muestran estos valores para la reacción de desplazamiento agua-gas.

Tomando como base de comparación los datos presentados en la tabla 2, es posible apreciar que los hidrocarburos oxigenados (i.e. metanol, etanol, dimetil éter) requieren temperaturas de reacción moderadas (~600 K) para alcanzar conversiones cercanas al 100%, mientras que los demás hidrocarburos (metano y dimetil pentano) necesitan de mayores temperaturas (~1000K) para alcanzar conversiones aceptables. Por otra parte, la reacción de desplazamiento es una reacción exotérmica que se ve desfavorecida por la temperatura, siendo que a 1000K el sentido de la reacción es hacia la izquierda. Por lo mismo, para disminuir la cantidad de CO presente en el sistema se requieren temperaturas de reacción moderadas.

Debido a las condiciones de operación necesarias para obtener una cantidad considerable de hidrógeno, el metanol y el etanol han resultado ser dos de las mejores opciones a tener en cuenta. El etanol, a pesar de necesitar temperaturas de reformación mayores a las del metanol, presenta la

¹ La diferencia entre los procesos autotérmicos y las reacciones de reformación con vapor de agua consiste en que en los primeros se agrega oxígeno en cantidades que permitan tener un cambio neto en la entalpía del sistema igual cero al combinar las reacciones de reformación (endotérmicas) con las de oxidación parcial (exotérmicas).

ventaja de ser una fuente de energía renovable gracias a que puede ser producido a partir de biomasa (una fuente de energía solar almacenada y renovable). Además, como se puede ver en la tabla 1.1, obtener H₂ a partir de biomasa es relativamente económico y con una producción global de CO₂ casi nula en comparación con otros métodos de producción renovables. Por ello, el estudio de la reformación de este compuesto sobre varios sistemas catalíticos se ha convertido recientemente en un tema de investigación de creciente importancia [10, 16-37].

Tabla 2. Propiedades termodinámicas para algunas reacciones de reformación.

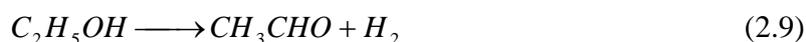
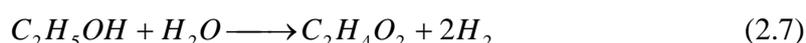
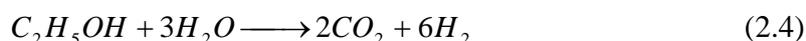
Reacción ²	ΔH_r^{298K} (Kcal./mol)	ΔG^{298K} (kcal/mol)	LnK
CH ₄ + H ₂ O → CO + 3H ₂			
300 K	49.27	33.97	-56.8
600 K			-15.5
1000 K			1.0
CH ₃ OH → CO + 2H ₂			
300 K	21.54	5.90	-9.72
600 K			8.34
1000 K			15.6
C ₂ H ₅ OH + H ₂ O → 2CO + 4H ₂			
300 K	71.32	30.78	-51.2
600 K			5.2
1000 K			32.5
(CH ₃) ₂ O + H ₂ O → 2CO + 4H ₂			
300 K	48.03	15.08	-24.9
600 K			15.3
1000 K			31.5
2,4(CH ₃) ₂ C ₅ H ₁₀ + 7 H ₂ O → 7CO + 15H ₂			
300 K	268.96	152.7	-254.7
600 K			-29.3
1000 K			14.2
CO + H ₂ O → CO ₂ + H ₂			
300 K	-9.84	-6.82	11.4
600 K			3.2
1000 K			-0.2

² Se asume que todas las reacciones se llevan a cabo en la fase gas.

2.2.1. Termodinámica de la reformación de etanol con vapor de agua

Para el caso particular del etanol se han hecho estudios [13-15] que han demostrado que la reformación con vapor de agua es una reacción termodinámicamente factible, abordando además las condiciones de operación óptimas para maximizar la producción de hidrógeno. Durante la reformación del etanol con vapor de agua son varias las reacciones que se llevan a cabo; la misma elección de los productos de reacción para realizar el análisis es complicada y será determinada por el sistema catalítico elegido. Esto último complica la definición de un esquema de reacciones que describa al sistema adecuadamente. Sin embargo, si tomamos en cuenta la estabilidad de algunos de los compuestos que pudieran producirse durante estas reacciones, se ha demostrado [13] que los productos más estables no tendrán más de dos átomos de carbono. Teniendo esto en cuenta es posible simplificar el esquema de reacción considerablemente.

Para el caso del etanol, algunas de las reacciones que pudieran estar involucradas en la red reaccional de la reformación de etanol con vapor de agua son las siguientes³:



En cuanto a las condiciones de operación óptimas para la producción de hidrógeno, García y Laborde [13] encuentran que la reformación de etanol con vapor de agua se ve favorecida con la

³ Nótese que la reacción (2.4) puede obtenerse mediante una combinación lineal de las ecuaciones (2.9) a (2.12), las cuales sí son independientes entre sí.

temperatura (la formación de H_2 comienza a ser significativa a $T > 550$ K) y con relaciones $C_2H_5OH:H_2O > 3$. Por otro lado, esta reacción se ve desfavorecida con el aumento de la presión. Las condiciones óptimas que reportan estos autores son: $P = 1$ atm, $T = 600$ K, así como un exceso de agua en la alimentación. Estas condiciones permiten minimizar la formación de CH_4 y de C (coque) desde un punto de vista termodinámico. El trabajo de Vadsudeva et al. [14] extiende el análisis al considerar también la presencia de etileno, acetaldehído y la formación de carbono; asimismo amplían su estudio a un mayor dominio de condiciones de operación, llegando prácticamente a los mismos resultados que Laborde y García [13], con excepción de los resultados obtenidos para la formación de grafito. Fishtik et al. [15] realizan un análisis termodinámico siguiendo una metodología distinta; aún así, los resultados reportados concuerdan con los obtenidos anteriormente [13, 14]. En ambos trabajos reportaron que los únicos productos presentes en el equilibrio serían H_2 , CO, CO_2 y CH_4 , mientras que el etanol y el acetaldehído son convertidos casi en su totalidad.

Los trabajos anteriores se enfocan en las condiciones de operación que favorecerían la producción de H_2 a partir de la reformación de etanol, pero no consideran la cinética de las reacciones involucradas ni la presencia de un catalizador, de tal manera que para poder realizar un estudio más completo es necesario tomar en cuenta estas variables para determinar las condiciones de operación óptimas para la producción de H_2 con un sistema catalítico determinado.

2.3. Reformación de etanol con vapor de agua

La revisión bibliográfica que se presenta a continuación se realizó en orden cronológico con el objeto de presentar los avances que se han conseguido en el desarrollo de catalizadores para la reformación de etanol con vapor de agua. La mayor parte de la literatura consultada comprendió el trabajo realizado durante los últimos 10 años (1997-2006) y se empleó *Science Finder* como motor de búsqueda.

Entre los primeros trabajos en donde se estudió la reformación catalítica de etanol con vapor de agua -enfocada hacia la producción de hidrógeno como una fuente de energía limpia- se encuentra la investigación realizada por Haga y colaboradores [16]. En ella los autores estudiaron

catalizadores de Co soportado en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 y C, encontrando que la selectividad y actividad de los catalizadores depende fuertemente de las propiedades del soporte utilizado y que el cobalto metálico es aparentemente el encargado de la descomposición del etanol. De manera similar, Llorca y colaboradores [17] estudiaron el efecto de varios óxidos, entre los cuales cabe mencionar que los materiales con mayor selectividad hacia hidrógeno fueron, en orden decreciente, $\text{ZnO} > \text{CeO}_2 > \text{MgO}$; por otra parte, el Al_2O_3 , a pesar de obtener un 100% en la conversión del etanol no produjo hidrógeno, siendo el C_2H_4 el principal producto de reacción. Los autores concluyeron que la mayor actividad y selectividad encontrada para el ZnO es atribuible a sus propiedades básicas y de óxido-reducción.

Cavallaro [18] se encuentra también entre los primeros investigadores que llevaron a cabo la reformación de etanol con vapor de agua sobre un catalizador de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, estudiando la reacción en un amplio intervalo de temperaturas (50 - 650°C). Al estudiar este sistema observó un aumento en la actividad del catalizador al aumentar la carga de Rh con lo que se veía disminuida la cantidad de etileno (y de coque) formado, aumentando así la selectividad hacia compuestos C_1 (CO , CO_2 y CH_4). Al igual que otros autores propuso un exceso de agua en la alimentación para disminuir la formación de coque así como el uso de catalizadores que sean capaces de llevar a cabo las reacciones de descarbonilación a velocidades mayores que las de formación de compuestos intermediarios como acetaldehído y etileno.

Por su parte Mariño y colaboradores [19, 20] han realizado varios estudios sobre la reformación de etanol con vapor de agua en presencia de catalizadores $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 300°C y presión atmosférica. Los autores reportaron que al aumentar la cantidad de Ni se favorece la segregación del Cu hacia la superficie del catalizador, aumentando así las conversiones obtenidas. Asimismo el Ni aumentó la producción de H_2 , CO y CH_4 ya que al parecer favorece la descarbonilación del acetaldehído (CH_3CHO) y del ácido acético (CH_3COOH), que además son compuestos que compiten por el H_2 disponible en la reacción. Aún así, la capacidad de reformación resultó muy pobre considerando las cantidades obtenidas de CH_4 y CH_3CHO incluso con los catalizadores de mayor carga metálica.

Galvita y colaboradores [21] propusieron realizar la reformación del etanol en dos etapas. En la primera, a temperaturas bajas, entre 220 y 370°C, con un catalizador Pd/C para reformar el etanol y producir así una mezcla de H₂, CH₄, CO y CO₂, obteniendo conversiones del 100% a 330°C con concentraciones cercanas a las del equilibrio termodinámico. En la segunda etapa llevaron a cabo la reformación del metano producido en la primera etapa, a temperaturas de 650 a 800°C, con un catalizador NiO/CaO/Al₂O₃; en esta etapa obtuvieron concentraciones cercanas a las del equilibrio a 800°C. El catalizador de la segunda etapa, sin embargo, resultó inútil en la primera etapa de reformación, debido a su baja resistencia al depósito de coque.

En otro estudio, Breen y colaboradores [22] trabajaron con catalizadores de Pd, Pt, Rh y Ni utilizando Al₂O₃ y CeO₂-ZrO₂ como soportes. Los autores trabajaron en un intervalo de temperaturas entre 400 y 750°C, obteniendo altas selectividades de H₂ y un aumento en la gasificación del etanol a temperaturas mayores de 550°C. El efecto de los metales en cada soporte fue distinto, siendo que la mayor actividad en el Al₂O₃ fue obtenida con Rh, mientras que en el caso del CeO₂-ZrO₂, los metales Pt y Rh fueron mejores en términos de actividad y selectividad. En cuanto al efecto de los soportes en la reformación del etanol, la alúmina permitió alcanzar mayores conversiones que, sin embargo, resultaron principalmente de la deshidratación del etanol hacia etileno, un compuesto no deseado debido a que éste podría adsorberse fuertemente en los sitios activos metálicos además de formar coque.

Estos mismos metales (Pd, Pt, Rh y Ru), junto con el efecto del soporte (Al₂O₃, TiO₂ y MgO) fueron estudiados por Liguras y colaboradores [23] entre 600 y 850°C. Una vez más, el Rh fue más activo en comparación con los demás metales utilizados, en particular para bajas cargas metálicas. La actividad mostrada por los otros metales fue muy similar a la de γ -Al₂O₃ por sí mismo al operar a temperaturas mayores a 800°C. El aumento en la carga de rodio fue también estudiado, observando un aumento en la actividad atribuido a una mayor cantidad de sitios activos; los tamaños de cristal reportados fueron de 1,8 y 2.5 nm para contenidos de rodio de 1 y 5% (en masa), respectivamente. Por otro lado, la baja actividad del rutenio se atribuyó a la pobre dispersión del metal sobre el soporte, mientras que al aumentar la cantidad de metal en el catalizador, el desempeño de éste mejoró considerablemente. No obstante, estos autores no reportaron el efecto en el tamaño de cristal al aumentar la carga, por lo que no fue posible indagar sobre la posible influencia de este parámetro

en la reacción de reformación de etanol, lo que sería interesante considerando que estudios posteriores [24] mencionan la posibilidad de que ésta sea una reacción sensible a la estructura. Los autores observaron también que al operar a temperaturas y conversiones menores a 600°C y 30%, respectivamente, se produjeron cantidades considerables de acetaldehído y etileno, sugiriendo que éstos son los primeros productos formados durante la reformación del etanol, aunque pueden ser reformados aumentando la temperatura de reacción o el tiempo de contacto del sistema.

El efecto del soporte en catalizadores metálicos de Ni, Co, Rh y Ru también ha sido estudiado por Fatsikostas y colaboradores [10], quienes trabajaron con catalizadores de Ni (17% en masa) soportado en La₂O₃, Al₂O₃, YSZ (zirconia estabilizada con itrio) y MgO, así como con los sistemas Co(20%)/Al₂O₃, Rh(0.5%)/Al₂O₃ y Ru(3%)/TiO₂. A 750°C sus resultados mostraron un desempeño similar entre los catalizadores soportados en La₂O₃ y en YSZ siendo que en ésta última se observaron menores cantidades de CO en los productos (pensando en una posible aplicación a celdas de combustible). Por otro lado, el catalizador soportado en Al₂O₃ dio muestras de desactivación ocasionada por el depósito de coque, mientras que el soportado en MgO dio selectividades menores de H₂ en comparación con los demás sistemas. La comparación que hacen los autores con los catalizadores distintos de níquel mostró una pobre actividad para los catalizadores de Co y Ru, mientras que el de Rh alcanzó conversiones cercanas a las obtenidas con el catalizador Ni/La₂O₃, aunque también mostró menor estabilidad y resistencia a la formación de coque. Sin embargo, es necesario considerar la cantidad de metal soportado en cada uno de los sistemas (17 y 0.5% para Ni y Rh, respectivamente) al tener en cuenta esta última comparación.

Varios de los trabajos arriba mencionados consisten en sistemas que requieren altas temperaturas para obtener altas conversiones de etanol y selectividades de hidrógeno. O bien, operan a bajas temperaturas, pero la cantidad de hidrógeno producido se ve reducida debido a una pobre reformación de compuestos como acetaldehído, ácido acético y metano. En relación a este último aspecto, el sistema Co/ZnO parece superar este inconveniente, de acuerdo a los resultados reportados por Llorca et al [25]. En su trabajo, los autores hicieron una comparación del catalizador sintetizado por 3 vías diferentes en el intervalo de temperaturas de 300 a 500°C, obteniendo conversiones cercanas al 100% y teniendo como productos únicamente H₂ y CO₂. El catalizador que presentó mejor desempeño en términos de actividad y selectividad fue aquel con mayor cantidad de

Co reducido y pequeñas cantidades de Co oxidado (catalizador preparado utilizando $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como precursor y sin ningún tratamiento de reducción o calcinación posterior a la impregnación en el soporte), mientras que el de menor desempeño resultó ser aquel que durante su preparación se calcinó. Al caracterizar los catalizadores por DRX después de la reformación del etanol, observaron que en los 3 catalizadores preparados la cantidad de cobalto reducido aumentaba considerablemente a expensas de una reducción en la cantidad de cobalto en las fases Co_3O_4 y CoO , lo que indica que el Co en estado metálico es más activo para la reformación del etanol, en acuerdo con resultados publicados anteriormente [16].

En otras investigaciones, los mismos autores [26, 27] estudiaron sistemas de Co soportado sobre varios sistemas: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2 y Sm_2O_3 . Los mejores catalizadores fueron los soportados en ZnO y en CeO_2 , siendo mejor el primero de éstos, aunque el catalizador soportado en CeO_2 produjo una mayor cantidad de hidrógeno además de presentar una mayor cantidad de Co reducido bajo las mismas condiciones de reacción. Por otro lado, las autores reportaron desactivación para el catalizador de CeO_2 que podría estar asociada al depósito de carbón sobre partículas metálicas; por lo mismo, una gran cantidad de Co reducido en el soporte pudiera no ser lo más conveniente. A pesar de sus resultados, los autores no concluyeron sobre qué tipo de sitios son los activos para la reacción de reformación de etanol, aunque sí propusieron un mecanismo en el cual el Co (en forma metálica y como óxido) y el soporte forman un sistema de óxido-reducción en el que los catalizadores más activos son lo que permiten un fácil intercambio entre partículas de Co en estado óxido y en estado metálico.

Retomando el sistema $\text{Cu/Ni/K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en un trabajo posterior Mariño y colaboradores [28] estudiaron el efecto del método de preparación del catalizador en la reformación de etanol con vapor de agua. Así, estudiaron varios sistemas reducidos (300°C) y calcinados ($400\text{-}800^\circ\text{C}$) en los que además variaron los contenidos de Cu y Ni. Sus resultados confirmaron los reportados previamente [19] en donde el Ni actúa como promotor del Cu, mejorando la actividad de éste y favoreciendo la ruptura del enlace C-C para aumentar así la selectividad hacia compuestos C_1 y disminuyendo la presencia de compuestos como acetaldehído y ácido acético, además de aumentar la cantidad de H_2 producido. Para los catalizadores calcinados los autores observaron una disminución en la actividad,

así como en la formación de compuestos C_1 ; este efecto lo atribuyeron a una mayor interacción del Ni con el soporte.

Al trabajar con catalizadores de NiO soportados sobre varios sistemas compuestos de CeO_2 - ZrO_2 , a $600^\circ C$, D. Srinivas y colaboradores [29] encontraron que estos sistemas fueron altamente selectivos hacia la producción de hidrógeno, con alta estabilidad al ser probados en una alimentación de bioetanol ($H_2O:C_2H_5OH = 8:1$) con 5 ppm de azufre. Más adelante se presentará mayor discusión sobre este sistema.

S. Cavallaro y colaboradores [30] retomaron la investigación del sistema Rh/Al_2O_3 ; en este trabajo estudiaron las condiciones de operación óptimas para producir un efluente adecuado como alimentación a una celda de combustible de carbón fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC*). Estos autores consiguieron obtener cantidades de H_2 cercanas a la estequiométricamente esperada (5.5 de $6 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{C_2H_5OH\text{reaccionado}}$). Por otro lado, observaron desactivación del catalizador debida la formación de coque, resultado que atribuyeron a la acidez del soporte y a la descomposición térmica del etanol. Asimismo, observaron una disminución en este fenómeno al agregar O_2 en la corriente de alimentación que, sin embargo, favoreció la coalescencia de las partículas de Rh, ocasionando así una pérdida del área metálica activa del catalizador y como consecuencia una disminución en la actividad. Con base en estos resultados estos autores propusieron un esquema reaccional en el que el etanol se deshidrogena en un primer paso para producir hidrógeno y acetaldehído. Este último reacciona subsecuentemente por dos vías; en la primera, se descompone para dar CO y CH_4 , y en la segunda, reacciona con H_2O para producir H_2 y CO . En esta red, el CO_2 producido no es un producto primario de la reformación del etanol sino que surge a partir de la reacción de desplazamiento gas-agua.

Otros autores que han trabajado con catalizadores de Rh además de Rh-Ce han sido E. C. Wanat y colaboradores [31]. Una de las diferencias de este trabajo con respecto a los anteriores radica en el sistema experimental empleado, constituido por un reactor de pared catalítica. El sistema experimental empleado consistió de canales en los que por una parte se llevó a cabo la reformación del etanol y, por otra, la combustión de CH_4 utilizando un catalizador de Pt para suministrar calor a las reacciones de reformación. Este trabajo es interesante en términos del proceso

de reformación dado que considera de manera simultánea varios aspectos que es necesario tomar en cuenta: la gasificación total del etanol, maximización de la oxidación del CO, y minimización de la reacción de metanación, ya que el CH₄ es un compuesto que contiene H₂. Al combinar estos catalizadores con otro de Pt-Ce, utilizado para la reacción de desplazamiento agua-gas, se obtuvieron relaciones H₂/CO mayores a 50, aunque por otro lado, la selectividad del H₂ disminuyó debido a la reacción paralela de metanación del CO. Según estos autores el CH₄ no sería uno de los productos principales de la reformación del etanol, sino de la metanación del CO producido. No obstante, un análisis termodinámico demuestra que el metano es producto de ambas reacciones en menor o mayor grado dependiendo de la temperatura de reacción.

Frusteri et al. [24] investigaron también el sistema de Ni, pero soportado en MgO dopado con Li, K y Na. Al agregar los metales alcalinos observaron una mayor reducibilidad del Ni, así como una mayor estabilidad de los catalizadores al disminuir el sinterizado de éstos, en particular en presencia del Li y del K. Por otra parte, observaron una relación entre el tamaño de partícula de Ni (dependiente a su vez del aditivo utilizado) y la actividad del catalizador, siendo que a mayor tamaño de partícula se obtuvo una mayor actividad (en términos del TOF) por lo que sugieren que la reformación de etanol sea una reacción sensible a la estructura del catalizador. De igual manera encontraron una relación entre el tamaño de los filamentos de carbono formados y el tamaño de partícula, en acuerdo con resultados reportados anteriormente [32, 33] en los que se encontró que se necesitan ensambles de partículas de Ni mayores para la formación de carbono que para la reformación de etanol.

En un trabajo reciente, Goula y colaboradores [34] encontraron que la selectividad hacia H₂ se favorece con un aumento en la temperatura y en la relación molar H₂O:C₂H₅OH. La actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ fue estable mientras la cantidad alimentada de agua fue mayor a la estequiométricamente necesaria, pero al disminuir la cantidad de agua por debajo de este valor mínimo, se observó una disminución en la conversión de etanol y un aumento en la cantidad de acetaldehído y de otros compuestos C₂ que condujeron a la formación de coque, similar al caso de la reacción homogénea. Los autores encontraron, sin embargo, que esta desactivación es reversible al hacer fluir una corriente de O₂ a través del catalizador, demostrando así que la desactivación es ocasionada por depósito de carbón.

Sun et al [35, 36] también abordaron el efecto de la temperatura y de la relación $H_2O:C_2H_5OH$ en el flujo de alimentación sobre la reformación del etanol utilizando catalizadores de Ni soportados en Y_2O_3 , La_2O_3 y Al_2O_3 . Al variar la relación $H_2O:C_2H_5OH$ en el flujo de alimentación, encontraron que la selectividad de H_2 se veía maximizada con relaciones 3:1 y 8:1; el primer valor lo asociaron al valor estequiométrico del agua en la reacción de reformación del etanol, y el segundo, a un aumento en la cantidad de H_2 producido por la reacción de desplazamiento agua-gas (water gas shift reaction, WGSR). Asimismo, determinaron las reacciones que se veían favorecidas dentro de ciertos intervalos de temperatura. Por otro lado, no observaron productos de deshidratación (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) ya que el Y_2O_3 no parece tener sitios ácidos dominantes. El hecho de que la gasificación del etanol se haya llevado a cabo en un intervalo de temperaturas bajas (300-380°C) proporciona evidencia de la alta capacidad de este catalizador para llevar a cabo la ruptura del enlace carbono-carbono.

Finalmente, entre las investigaciones más recientes se encuentra el trabajo de Roh et al [37] en el que se emplearon catalizadores de Rh soportados en Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ y $Ce_{0.13}Zr_{0.87}O_2$. Los autores encontraron un efecto importante del soporte, en especial para temperaturas menores a 500°C. Por debajo de este límite los catalizadores soportados en $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mostraron selectividades mayores de H_2 , en comparación con el soportado en Al_2O_3 .

La tabla 2.1 presenta un resumen con algunos de los trabajos más relevantes que se han realizado sobre la reformación de etanol con vapor de agua.

Tabla 2.1. Resumen de antecedentes bibliográficos relevantes

Catalizador	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Co/ Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , C.	T = 500 – 700 K P = 1 atm. $H_2O:EtOH = 7.2:1.7$ W/F = 0.45 gs/cm ³ . $F_{He} = 40$ ml/min	Efecto importante del soporte en la distribución de productos. Selectividad independiente del tamaño de cristal y del área superficial. El Al_2O_3 no lleva a cabo la metanación del CO pero sí la deshidratación del etanol. Los metales de transición son activos para la hidrogenación de CO, que se favorece en ciertos soportes.	F. Haga et al. [16]
MgO , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 .	T = 450°C $H_2O:EtOH = 5.1:1$	Mejores soportes: ZnO y CeO_2 debido a propiedades básicas y redox.	Llorca et al. [17]

Rh/Al ₂ O ₃	T = 50 – 650°C H ₂ O:EtOH = 8.4:1 GHSV = 75000 h ⁻¹ (10% _{vol} N ₂ , 9.6% EtOH, 80.4% H ₂ O)	Mayor selectividad hacia productos C ₁ al aumentar carga metálica. Poca actividad WGSR reflejada en grandes cantidades de CO. Al ₂ O ₃ solo sólo produce etileno. La deshidrogenación parece ser el primer paso en el la reformación del etanol. Rápido depósito de coque en ausencia de Rh.	S. Cavallaro [18]
Rh, Pt, Pd y Ni soportados en γAl ₂ O ₃ y CeO ₂ /ZrO ₂	T = 400 – 750°C P = 1 atm. H ₂ O:EtOH = 3:1 F _T = 152.4 cm ³ /min F _{EtOH} = 13.1 cm ³ /min	Rh>Pt>Pd>Ni. Se observó mejor actividad en el soporte CeO ₂ /ZrO ₂ .	J. P. Breen et al. [22]
Ni(21%)/MgO (+ 1% Li, Na, K)	T = 550-650°C P = 1 atm GHSV = 5000-300,000 h ⁻¹ (24% _{vol} N ₂ , 68% H ₂ O, 8% C ₂ H ₅ OH) S/C = 4.2	Efecto del tamaño de partícula de Ni enTOF: sensibilidad a la estructura	Frusteri [24]
Co/(Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ , TiO ₂ , CeO ₂ , V ₂ O ₅ , ZnO, La ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃)	T = 300 – 500°C P = 1 atm H ₂ O:EtOH = 13:1 F _{Ar} = 40 cm ³ /min GHSV = 10000 h ⁻¹	Mejores soportes: CeO ₂ y ZnO. CeO ₂ mostró desactivación debido tal vez a una mayor cantidad de Co reducido. Se propone mecanismo redox entre soporte y Co (metálico y oxidado) como encargado del SR.	J. Llorca et al. [26]
NiO-CeO ₂ -ZrO ₂ (varias composiciones)	T = 600°C P = 1 atm LHSV = 6 H ₂ O:EtOH = 8:1 3ml _{EtOH} /h 0.653 g _{cat}	Ce favorece la reducción de Ni. La actividad de los catalizadores aumenta con Ni. CeO ₂ -ZrO ₂ son una mejora de los catalizadores de Ce.	D. Srinivas et al. [29]
Rh/(CeO ₂ -ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , ZrO ₂)	T = 400 – 700°C S/C = 4 GHSV = 133333 cm ³ /g _{cat} h	A bajas temperaturas el H ₂ producido disminuyó en el siguiente orden: CeO ₂ -ZrO ₂ >MgAl ₂ O ₄ >ZrO ₂ >Al ₂ O ₃ . Altos contenidos de Ce en CeO ₂ -ZrO ₂ favorecen la producción de H ₂ .	H.S. Roh et al. [37]

De la revisión bibliográfica realizada se observó que las condiciones de operación tienen un fuerte impacto en la conversión del etanol, pero sobre todo, en la selectividad de los productos de reformación.

Las variables que mayor efecto tienen en la reacción son la temperatura y la relación $H_2O:C_2H_5OH$ en la alimentación al reactor, así como el tiempo del contacto con el catalizador. Por otra parte, es importante mencionar que en los trabajos revisados es muy poca la información acerca del papel del metal u óxido utilizado en los experimentos por lo que resulta interesante abordar esta cuestión y tratar de dejar claro el papel de estas fases en la reacción de reformación del etanol. Por lo mismo, de la discusión anterior queda claro que la elección del catalizador para obtener conversiones altas en la reformación del etanol y corrientes ricas en hidrógeno no es trivial. Para ello, son necesarios catalizadores que posean las siguientes características:

- Alta actividad de reformación (gasificación total). Es decir, un catalizador con la capacidad de romper el enlace C-C, sin producir otros productos secundarios como acetaldehído, ácido acético y C_2H_4 .
- Acidez moderada o nula para evitar deshidratación del etanol a alquenos que puedan dar lugar a la formación de coque en la superficie del catalizador.
- Alta actividad para la reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR) de tal manera que la cantidad de CO en los productos sea mínima o en cantidades que permitan la alimentación directa del efluente a una celda de combustible sin la necesidad de un equipo de oxidación preferencial. Para esto, un soporte con una superficie rica en especies móviles de oxígeno es una buena opción.
- Estabilidad que permita mantener niveles de conversión y selectividad de hidrógeno constantes durante largos períodos de operación continua y discontinua.

Los principales sistemas estudiados han sido catalizadores de Ni, Co, Pt, Pd y Rh soportados en distintos óxidos. Al realizar el análisis bibliográfico se observó que los catalizadores de Rh son, en general, más activos para la ruptura del enlace carbono-carbono del etanol en comparación con los demás sistemas estudiados, por lo que es posible obtener altas conversiones a temperaturas bajas y con tiempos de contacto menores.

Los catalizadores de Ni, por otra parte, son catalizadores que favorecen la reacción de desplazamiento agua-gas, además de ser activos para la reformación de metano; además se presentan como una alternativa más económica en comparación con otros metales.

La actividad y selectividad hacia hidrógeno de los catalizadores de Co hacen de éste una alternativa más para la reformación de etanol con vapor de agua. Sin embargo, la comparación de estos sistemas con catalizadores de Ni con cargas másicas comparables (20 y 17%, respectivamente), demuestra que los sistemas de Ni son una mejor alternativa al ser más activos que los de Co y Ru [10].

Finalmente, los trabajos en los que se comparan catalizadores de Pt y Pd con catalizadores Rh [22,23] han demostrado que la actividad de éstos es sólo comparable a temperaturas elevadas, particularmente en el caso de los catalizadores de Pt.

En la siguiente sección se abordará una breve revisión bibliográfica referente al CeO_2 y a los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ con el objetivo de justificar su uso como soporte en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua.

2.4. Sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$

El CeO_2 o ceria se utiliza comúnmente en los convertidores catalíticos de los automóviles para la oxidación total de hidrocarburos parcialmente oxidados y monóxido de carbono para formar CO_2 , y la reducción de óxidos nitrosos a N_2 . Las propiedades que hacen de la ceria un material adecuado en reacciones de oxidación son sus propiedades redox y su capacidad para almacenar y proveer oxígeno cuando las condiciones de operación así lo requieren.

La incorporación de Zr en la estructura del CeO_2 ha demostrado mejorar las propiedades del mismo: la capacidad de almacenar oxígeno aumenta, la movilidad de oxígeno aniónico se ve mejorada y las propiedades redox del sistema se ven también modificadas [38-43]; la modificación de estas propiedades ha sido explicada como consecuencia de la creación de defectos que facilitan la movilidad del ión O^{2-} por un mecanismo de difusión de vacantes [39,43], ocasionados por una distorsión en la red cúbica del CeO_2 al introducir parcialmente el Zr^{4+} [40-42], con un menor radio iónico, $\text{Zr}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$, en los sitios catiónicos correspondientes al Ce^{4+} , con un radio atómico de $\text{Ce}^{4+} = 0.97 \text{ \AA}$. De igual manera, la introducción de Zr en el sistema para formar soluciones sólidas

induce cambios texturales en los materiales sintetizados [38,43,45], provee al material de mayor estabilidad térmica al inhibir el sinterizado del material [44] y mejora la dispersión de los metales nobles en la superficie del óxido mixto [38,45].

El CeO_2 y los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ se han empleado como soportes en distintas reacciones como la oxidación selectiva de CO [45,46], reacciones de combustión [47,48], la reacción de desplazamiento agua-gas [49-52], en las reacciones de reformación [53] y de descomposición de metanol [54], y en la reformación de etanol con vapor de agua [17,22,27,29,37,55,56], entre otras.

En relación a la oxidación preferencial de CO en presencia de hidrógeno, Ratsanamy y colaboradores [45] al trabajar con catalizadores de CuO encontraron que los catalizadores soportados en CeO_2 y en $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ son más activos y selectivos en comparación con el catalizador soportado en ZrO_2 puro. Por otro lado, en reacciones de combustión se ha observado que la capacidad de almacenaje de oxígeno característica de estos materiales, así como las propiedades redox y el área superficial de estos materiales son propiedades de gran importancia para alcanzar conversiones totales a menores temperaturas de reacción [48]. Asimismo se ha observado que la actividad de estos materiales se ve fuertemente mejorada en presencia de metales nobles [47].

Para la reacción *WGS* se ha observado que la incorporación del Zr dentro de la estructura cúbica de la ceria incrementa la actividad del catalizador [51]. De igual manera, el uso de óxidos mixtos como soporte para Pt en la misma reacción demostró tener un efecto positivo en el sistema al hacerlo más resistente a procesos de desactivación ocasionados por el desgaste del catalizador durante condiciones de operación cíclicas de encendido/apagado [52], a pesar de que el sistema sufrió de desactivación ocasionada por el sinterizado de las partículas de Pt. Resultados similares se han encontrado al disolver Zr en el CeO_2 en la reacción de descomposición de etanol. En la investigación realizada por Liu y colaboradores [54] encontraron que el catalizador más activo en la descomposición de metanol para producir gas de síntesis fue el de $\text{Pd/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, en comparación con los catalizadores soportados en los óxidos puros de cerio y zirconio. Asimismo, encontraron una dependencia de la actividad de sus catalizadores con el método de preparación utilizado en la síntesis de los catalizadores probados en su trabajo.

Finalmente, los resultados observados para la reacción de reformación de etanol con vapor de agua han demostrado que el CeO_2 al igual que las mezclas $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ como soportes para las catalizadores poseen mejores propiedades de óxido-reducción para la reformación de etanol en comparación con otros soportes, tales como Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 y Sm_2O_3 [17, 22, 27]. A pesar de ello, es poca la información publicada acerca de este sistema en la reacción de reformación de etanol con agua, siendo los trabajos de los grupos de investigación de Srinivas [29], Roh [37] y Nishiguchi [55] los que más atención han puesto sobre estos sistemas, utilizando catalizadores de Ni, Rh y CuO, respectivamente.

Como ya se mencionó, las características del catalizador tendrán una gran influencia en el desempeño del mismo por lo que el método de síntesis empleado será un parámetro que determine en gran medida las propiedades catalíticas de los sistemas preparados. El CeO_2 y los óxidos mixtos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ han sido preparados por varios métodos de síntesis, siendo los principales el de coprecipitación [38,42,57,59] y sol-gel [57,61], entre otros [38,43,58,60,62].

La ventaja que presenta el método de coprecipitación sobre los otros métodos es que requiere de condiciones de operación amables (temperaturas menores a 80°C y presión atmosférica) para conseguir formar soluciones sólidas entre el Ce y el Zr, además de altas áreas superficiales, a pesar de la sencillez del mismo. Este método de preparación fue estudiado recientemente por Letichevsky y colaboradores [42] mediante un análisis del efecto de las condiciones de síntesis (precursor empleado, control de pH durante la precipitación y condiciones de calcinación y secado) en las propiedades finales de los óxidos preparados. Los autores concluyeron que el parámetro de síntesis más importante fue el precursor empleado ya que fue éste el que definió las propiedades estructurales y texturales, así como la reducibilidad de los materiales preparados.

2.5. Conclusiones de la revisión bibliográfica

De la revisión bibliográfica realizada se observó que existen diferencias en las condiciones de operación empleadas en los trabajos revisados, particularmente en los tiempos de contacto, lo que dificulta realizar una comparación adecuada entre éstos.

Los trabajos revisados demuestran que es posible alcanzar altas selectividades de hidrógeno mediante el uso de tiempos de contacto adecuados que aseguren que el sistema permanezca lejos del equilibrio. En particular, a temperaturas bajas, entre 300 y 450°C, se han observado cantidades de hidrógeno mayores a las esperadas [37,56] debido a que a pesar de que la reacción de metanación del CO ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) es altamente favorecida en este intervalo de temperaturas, los catalizadores favorecen la producción de hidrógeno por medio de la reacción WGSR, que también es favorecida a esas condiciones de operación.

La obtención de altas selectividades de H_2 , así como la gasificación total del etanol y bajas concentraciones de CO y CH_4 , requieren de determinar las condiciones óptimas para la operación del proceso así como de la elección adecuada de un catalizador que permita llevar a cabo estas reacciones a temperaturas bajas. Por lo tanto, se requieren catalizadores altamente activos que permitan reducir el tamaño de los equipos de reformación para que éstos sean considerados como una opción viable para su uso en aplicaciones móviles y estacionarias.

Uno de los papeles fundamentales de la fase activa radica en la ruptura del enlace C-C. Rh, y Ni parecen ser buenos candidatos; sin embargo, los catalizadores más activos que se han reportado son los de Rh, soportados sobre distintos óxidos [10,18,22,23,30,31,56], mientras que los de Ni además de presentarse como una alternativa más económica, han demostrado favorecer la reacción WGSR [56] además de la reformación de metano [21]. Por otro lado, como soporte, el CeO_2 y las soluciones sólidas $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ se presentan como excelentes alternativas para este tipo de reacciones [17,22,26], en comparación con otros soportes convencionales (i.e. Al_2O_3). La composición de estos materiales al igual que el método de preparación empleado en su síntesis son parámetros determinantes en las propiedades redox de dichos sistemas [42], al igual que en las propiedades estructurales de la fase activa.

2.6. Hipótesis

Los catalizadores de Ni y de Rh soportados en soluciones sólidas $Ce_xZr_{1-x}O_2$ poseen mejores propiedades catalíticas para la reformación de etanol con vapor de agua, en comparación con el CeO_2 y el ZrO_2 puros, por lo que favorecerán mayores cantidades de hidrógeno y menores cantidades de CO.

2.7. Objetivos

2.7.1. *Objetivo general*

Evaluar el desempeño catalítico de catalizadores de Ni y Rh soportados en CeO_2 - ZrO_2 en la reformación de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno.

2.7.2. *Objetivos particulares*

Sintetizar y caracterizar catalizadores de Ni y de Rh soportados en óxidos de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ de distinta composición nominal.

Evaluar el efecto del soporte y de la fase activa de los catalizadores sintetizados en la reformación de etanol con vapor de agua.

Estudiar el efecto del precursor de cerio empleado en la síntesis de los soportes, y de la composición del soporte en las propiedades estructurales y catalíticas de los materiales preparados.

2.8. Programa de actividades experimentales

El programa de actividades experimentales que se siguió durante el desarrollo de este proyecto fue el siguiente:

- Síntesis y caracterización de catalizadores.
 - Síntesis de soportes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ por el método de coprecipitación empleando dos sales precursoras de cerio diferentes.
 - Síntesis de catalizadores de Ni y Rh por el método de mojado incipiente.
 - Caracterización de los materiales preparados por fisisorción de N_2 , difracción de rayos-X, espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Vis y reducción con hidrógeno a temperatura programada.

- Evaluación de catalizadores de Ni y Rh en la reformación de etanol con vapor de agua.
 - Instalación y puesta en marcha de una microplanta piloto para las reacciones de reformación catalítica de etanol con vapor de agua.
 - Evaluación de los catalizadores de Ni y Rh soportados en óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_2$ en la reformación de etanol con vapor de agua.

3. Metodología experimental

En este capítulo se presentarán los procedimientos experimentales mediante los cuales los catalizadores se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron en la reacción de reformación del etanol con vapor de agua.

3.1. Síntesis de los catalizadores

Los soportes se prepararon por el método de coprecipitación, de acuerdo a lo publicado anteriormente [37,38,42,57,59] empleando dos precursores de cerio para estudiar el efecto de materiales de idéntica composición pero distintas propiedades texturales y estructurales en la reacción de reformación de etanol. En una preparación típica, el procedimiento de síntesis consistió en preparar soluciones acuosas 0.15 M de nitrato de cerio (III) hexahidratado, NCH [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.99%)]; o nitrato amoniacal de cerio (IV), NAC [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Sigma-Aldrich, 99.99%)] con nitrato de zirconilo, NZ [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99%)] en la relación molar Ce:Zr deseada (1:0, 3:1, 1:1 y 0:1). Las soluciones se agitaron y una vez disueltas, se agregó una solución acuosa de NH_4OH (30% volumen) por goteo controlado hasta conseguir la precipitación del hidróxido correspondiente, a un pH final entre 9 y 10.

Los precipitados obtenidos se filtraron y se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar un pH final de 7. Después, los materiales se secaron a temperatura ambiente por 16h y posteriormente a 120°C por 2h. Finalmente, se calcinaron a 500°C durante 5h con una rampa de calentamiento de 3°C/min. Los óxidos obtenidos se molieron y se tamizaron entre 80 y 100 mesh (~0.16 mm) y se guardaron para su posterior utilización.

La impregnación de la fase activa se hizo por el método mojado incipiente utilizando soluciones acuosas de los precursores empleados, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, pureza ~36% como rodio) o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker, 99%), en las cantidades necesarias para obtener contenidos finales de 1% de rodio y 10% de níquel (en masa); estas composiciones se eligieron con el fin de comparar los resultados obtenidos con los reportados por otros autores. Los materiales impregnados se dejaron

madurar durante 12 horas y posteriormente se secaron y calcinaron siguiendo un procedimiento similar que en el caso de los soportes pero con una temperatura de calcinación de 450°C.

El procedimiento de síntesis se presenta resumido dentro del diagrama de flujo en la figura 3.1.

En adelante los materiales serán referidos como $M/Ce_xZr_{1-x}O_2$ ex-P, en donde M corresponde a la fase activa, Rh o Ni, x corresponde a la fracción molar de CeO_2 en el soporte y P se refiere al precursor de cerio empleado en la síntesis de los soportes: N para los soportes preparados a partir del nitrato de cerio [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] y A para aquellos preparados a partir de nitrato amoniacal de cerio [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$]. Así, $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ex-A será el catalizador de 1% de Rh (másico) soportado sobre el material con una fracción molar de CeO_2 de 0.75 preparado a partir del nitrato amoniacal de cerio.

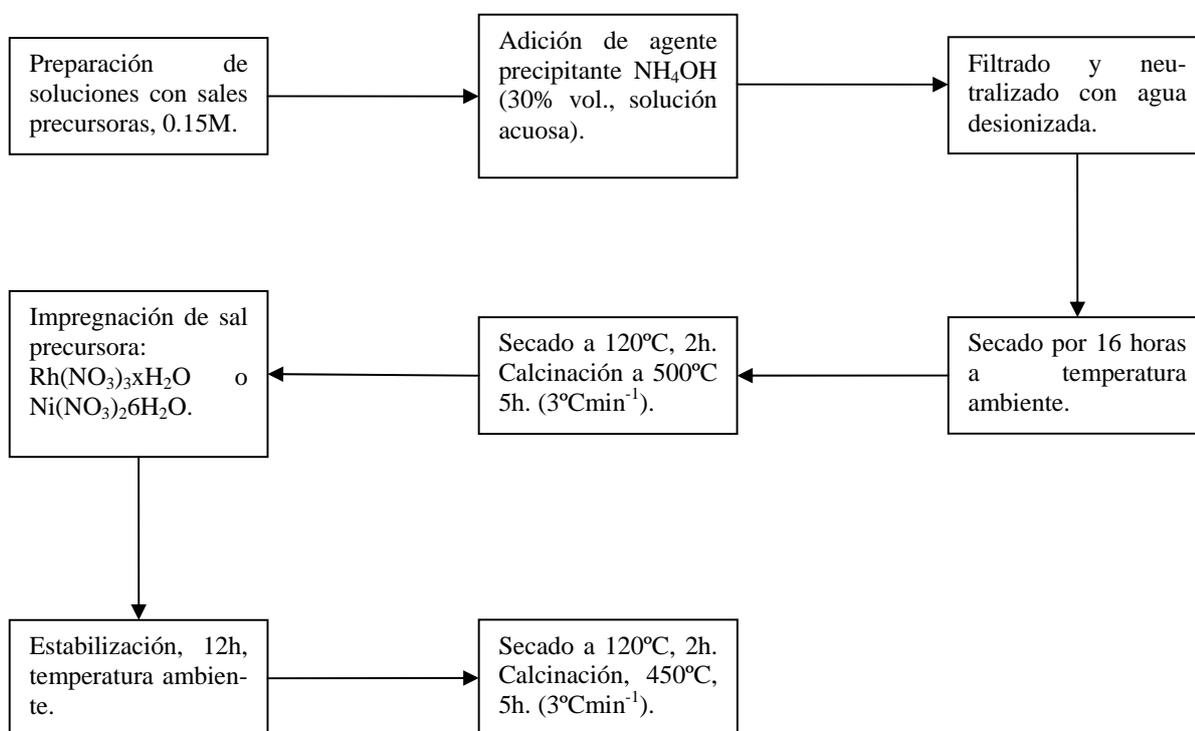


Figura 3.1. Diagrama de flujo para la síntesis de los catalizadores.

3.2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores y los soportes se caracterizaron por fisisorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría de reflectancia difusa (ERD) en la región del UV-Visible, reducción a temperatura programada (RTP) y con pruebas de actividad catalítica en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua.

3.2.1. Fisisorción de N₂

Las mediciones de fisisorción de N₂ a 77 K se efectuaron en un equipo AUTOSORB-1, de Quantachrome. Previo al análisis, los soportes se desgasificaron a 120°C.

Las áreas específicas se calcularon por el ecuación de B.E.T. (ecuación 3.1), utilizando valores de volumen adsorbido entre presiones relativas, P/P₀, de 0.05 a 0.35.

$$\frac{P_0/P}{n(1-P_0/P)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

en donde:

P/P_0 presión relativa del sistema, adimensional.

c constante de BET, que es indicativa de la interacción entre el sólido y el adsorbato.

n_m es el peso del adsorbato que constituye una monocapa de superficie cubierta.

La ecuación 3.2 relaciona el área superficial con n_m .

$$n_m = \frac{S_t M}{N A_{cs}} \quad (3.2)$$

donde:

- M peso molecular del adsorbato (N₂ en este caso)
 A_{cs} área transversal de la molécula de adsorbato
 N el número de Avogadro, 6.023 x 10²³ moléculas/mol
 S_t área específica total de la muestra. Al ser dividida por la masa de la muestra analizada permite obtener el valor del área específica del material.

Los volúmenes de poro se determinaron a partir del volumen total adsorbido por la muestra a la presión de saturación del nitrógeno por medio de la ecuación 3.3.

$$V_p = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (3.3)$$

donde:

- V_p volumen de poro de la muestra, cm³/g
 V_{ads} volumen de nitrógeno adsorbido a P/P₀ ~1, cm³
 R constante universal de los gases, cm³atm/molK
 P_a presión ambiente, atm
 T temperatura ambiente, K
 V_m volumen molar líquido del nitrógeno, 34.7 cm³/mol

Los valores de diámetro de poro, d_p, promedio se calcularon a partir de la ecuación 3.4, asumiendo geometría cilíndrica.

$$d_p = \frac{4V_p}{S} \quad (3.4)$$

3.2.2. Difracción de Rayos X

El análisis de la estructura cristalina de los soportes preparados se realizó por difracción de rayos X empleando un equipo *Siemens D500* operando con un voltaje de **40kV** y una corriente de **30mA**, con ánodo de cobre y radiación $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 Å.

El tamaño promedio de cristal se calculó empleando la ecuación de Scherrer (3.5). El valor del parámetro de celda se calculó por el método de Rietveld.

$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.5)$$

en donde:

- B ensanchamiento de la línea de difracción medida a la mitad de su máxima intensidad, radianes.
- λ longitud de onda de la fuente de rayos X, nm.
- t diámetro o tamaño promedio de las partículas de cristal, nm.
- θ ángulo formado entre el plano de difracción y el haz incidente de rayos X, °.

El valor de B de la ecuación 3.5 se refiere al ensanchamiento de la línea de difracción ocasionado por el tamaño de partícula. Tomando en cuenta que todas las líneas de difracción poseen un ancho medible debido a diversas causas [63], incluso para partículas mayores a 100 nm, se utilizó el método de Warren [63] en el que se determina el ancho de la línea de difracción de una muestra estándar con tamaño de partícula mayor a los 100 nm, B_S , y se resta al ancho medido de las líneas de difracción correspondientes a la muestra analizada, B_M . La ecuación 3.6 permite calcular el valor de B a partir de B_M y B_S .

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (3.6)$$

3.2.3. Espectrofotometría de Reflectancia Difusa UV-Vis

Los espectros electrónicos de los soportes y de los catalizadores en estado óxido se obtuvieron en la región del ultravioleta y del visible (200-800nm) con un espectrofotómetro *UV-Vis Lambda 35*, de *Perkin Elmer*, empleando una esfera de integración para el análisis de polvos, con una velocidad de escaneo de 150 nm/min. Previo al análisis de las muestras el equipo se calibró con MgO. Se hicieron mediciones de reflectancia que posteriormente se transformaron a la función de Kubelka – Munk mediante la siguiente ecuación:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{R'_{\infty}} \quad (3.5)$$

en donde R'_{∞} se define de la siguiente manera:

$$R'_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{MgO}} \quad (3.6)$$

y R es la reflectancia medida de la muestra o del patrón de MgO.

3.2.4. Reducción con Hidrógeno a Temperatura Programada

Las propiedades de óxido-reducción de los materiales se evaluaron en un equipo *ISRI RIG-100* utilizando una mezcla de 10% de hidrógeno en argón y un detector de conductividad térmica (DCT) para la cuantificación de los cambios en la composición del flujo de salida del reactor. Los soportes y catalizadores (100 mg) se colocaron en un reactor de cuarzo de lecho empacado, con un termopar ubicado sobre la cama del lecho catalítico. Después de permitir al equipo hacer línea base se hizo pasar la mezcla H₂/Ar al reactor y se inició el programa de temperatura, con una rampa de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 1000°C. El flujo de gas de referencia fue de 20cm³/min y el de la mezcla para reacción, de 60 cm³/min, medidos a condiciones de temperatura y presión

estándar. La figura 3.2 esquematiza el sistema experimental utilizado para los experimentos de reducción con hidrógeno a temperatura programada.

3.2.5. Reacciones de reformación de etanol con vapor de agua

Las reacciones de reformación de etanol con vapor de agua se hicieron dentro de un reactor tubular de vidrio pyrex de 0.9 cm. de diámetro interno, entre 300 y 400°C. La figura 3.3 muestra de manera esquemática la configuración del sistema experimental.

En cada experimento se utilizaron 150 mg de catalizador tamizado entre 0.15 y 0.18 mm; antes de la reacción el catalizador se redujo in-situ con un flujo de 10% de H₂ en N₂ durante una hora ($F_T = 100\text{cm}^3\text{STPmin}^{-1}$). Los catalizadores de níquel se redujeron a 350°C y los de rodio, a 180°C. Después de la reducción del catalizador se alimentó al sistema una mezcla líquida de etanol-agua con una relación molar C₂H₅OH:H₂O = 1:3 por medio de una jeringa de flujo programable a una velocidad de 0.03 mlmin⁻¹. El flujo líquido se pasó por un vaporizador a 130°C, utilizando un flujo de N₂ de 100 cm³min⁻¹ a través de una tubería de acero inoxidable, calentada también a 130°C para evitar problemas de condensación.

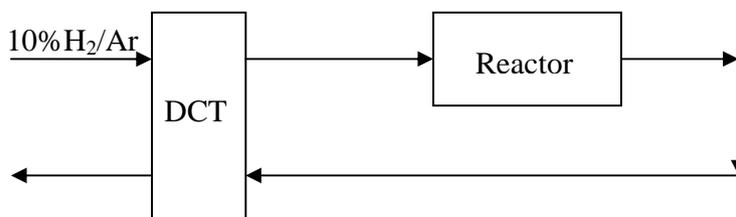


Figura 3.2. Esquema del equipo experimental de reducción con H₂ a temperatura programada.

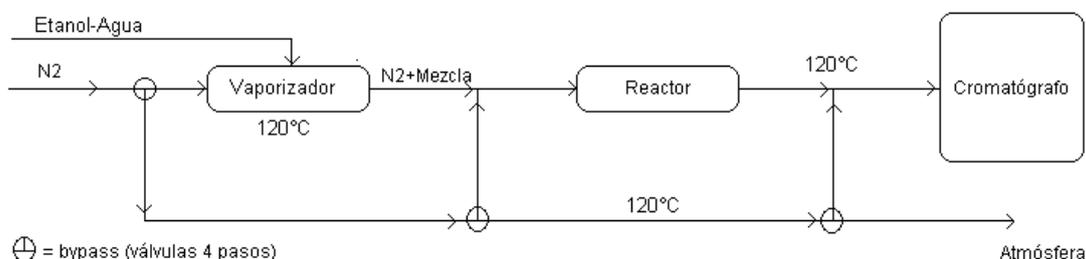


Figura 3.3. Esquema del sistema experimental para la evaluación de la reacción de reformación catalítica de etanol con vapor de agua.

Antes de comenzar a evaluar los catalizadores sintetizados en la reacción de reformación de etanol se hicieron pruebas con un catalizador de Ni/CeO₂ para asegurarse que las condiciones de operación elegidas permitieran despreocuparse de las resistencias a la transferencia de masa inter e intrapartícula. Los cálculos realizados se encuentran en el apéndice A.

Análisis de productos

El análisis de los productos de reacción se realizó en dos partes, utilizando la técnica de cromatografía de gases en ambas. La primera parte se hizo en línea con un cromatógrafo HP5890 Series II utilizando una columna HP-5 (Crosslinked 5%Ph Me Silicone, 10m x 0.53mm D.I.) para la cuantificación de etanol y acetaldehído. Durante esta etapa se tomaron muestras de gas del efluente del reactor utilizando bolsas de 600 cm³, especiales para tomar muestras gaseosas.

En la segunda parte del análisis se cuantificaron los compuestos no condensables (H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄) a partir de muestras gaseosas tomadas durante la reacción. Para este análisis se empleó el mismo cromatógrafo, pero con una columna AT-MoleSieve (30m x 0.53mm D.I.); el nitrógeno se utilizó como estándar interno. En ambos casos se utilizó un detector de conductividad térmica. En el apéndice B se muestran cromatogramas típicos de las reacciones realizadas.

Para el análisis cuantitativo se construyeron curvas de calibración utilizando muestras de concentración conocida; las condiciones de operación del cromatógrafo para cada parte del análisis están contenidas en la tabla 3.1:

Tabla 3.1. Condiciones de operación del cromatógrafo para cada etapa de análisis.

	Condensables	No condensables
Flujo en columna, ml/min	1.8	6.0
Flujo del gas de relleno (makeup gas), ml/min	4.0	2.0
Flujo del gas de referencia, ml/min	10.0	8.0
Temperatura del inyector, °C	100	55
Temperatura del DCT, °C	100	100
Temperatura de la columna, °C	40	40

La conversión de etanol, x , se define en la ecuación 3.7.

$$x = \frac{n_E - n_S}{n_E} \quad (3.7)$$

en donde:

n_E flujo molar de etanol a la entrada del reactor.

n_S flujo molar de etanol a la salida del reactor.

En este trabajo se evaluó la composición molar de salida del reactor, y_i , tomando en cuenta exclusivamente a los productos:

$$y_i = \frac{n_i}{n_{CH_3CHO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_{CO} + n_{H_2}} \quad (3.8)$$

en donde:

n_i moles del producto i a la salida del reactor ($i = CO, CO_2, CH_4, CH_3CHO, H_2$).

En el apéndice B se muestra un cálculo para determinar la conversión y la composición de salida del reactor a partir de las áreas cromatográficas.

4. Resultados

4.1. Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para los soportes preparados a partir de ambos precursores de cerio se presentan en las figuras 4.1 y 4.2.

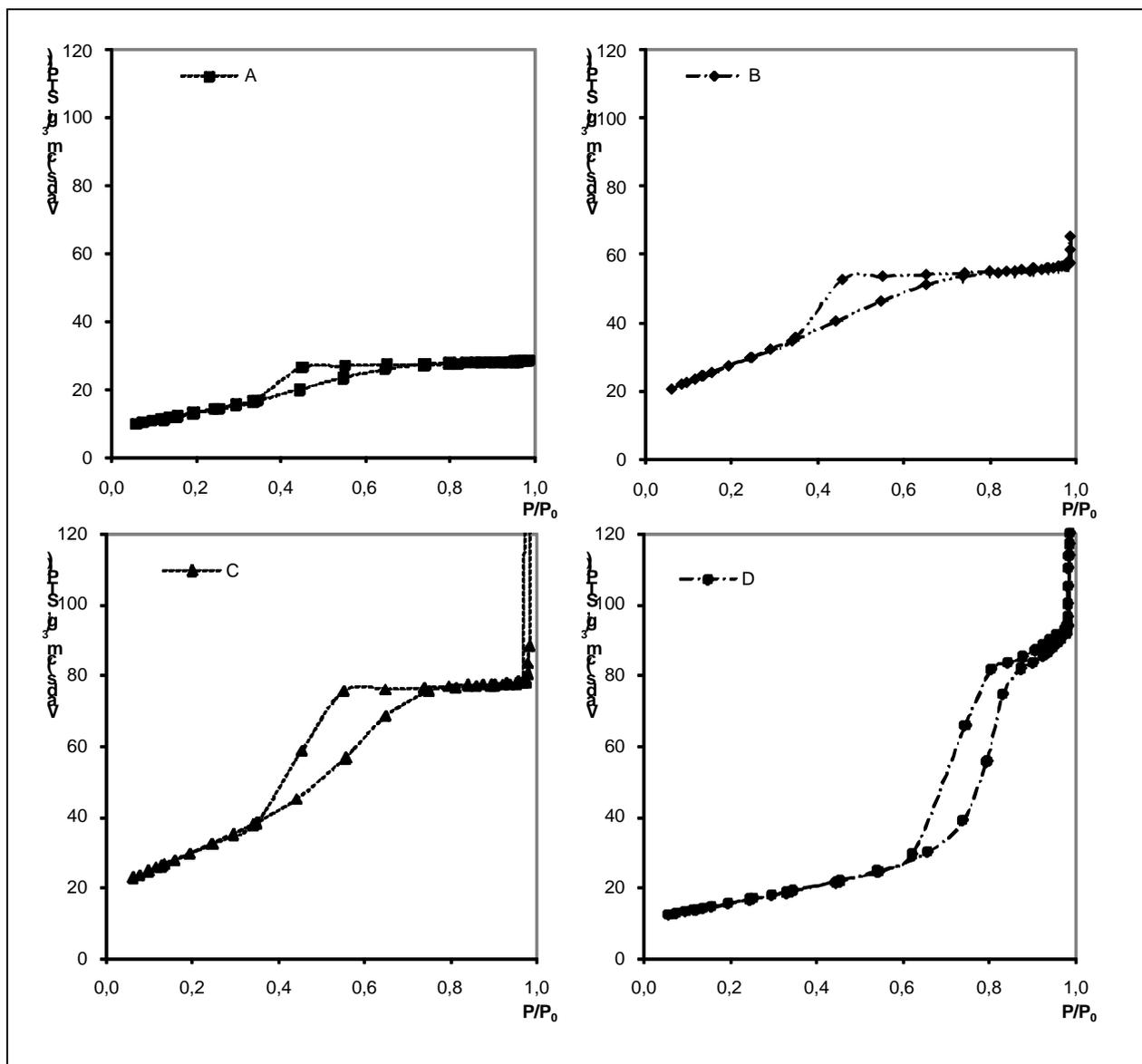


Figura 4.1. Isothermas de adsorción correspondientes a los materiales preparados a partir del $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ y para el ZrO_2 puro. A, CeO_2 ex-A; B, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A; C, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A; D, ZrO_2 .

La figura 4.1 muestra las isothermas obtenidas para los materiales preparados a partir del nitrato amoniacal de cerio, además de la correspondiente al ZrO_2 puro. En estos materiales las isothermas de adsorción obtenidas fueron del tipo IV, correspondientes a materiales mesoporosos, con excepción del material $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ex-A, que presentó un aumento en la cantidad de N_2 adsorbido cuando la presión relativa del sistema se aproximó a 1, indicativo de la presencia de cierta cantidad de macroporos (>50 nm). El volumen adsorbido por los materiales $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ex-A y $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ex-A fue mayor en comparación con los óxidos puros. Los 4 materiales presentados en esta figura presentaron histéresis, siendo más delgada para el caso del CeO_2 ex-A.

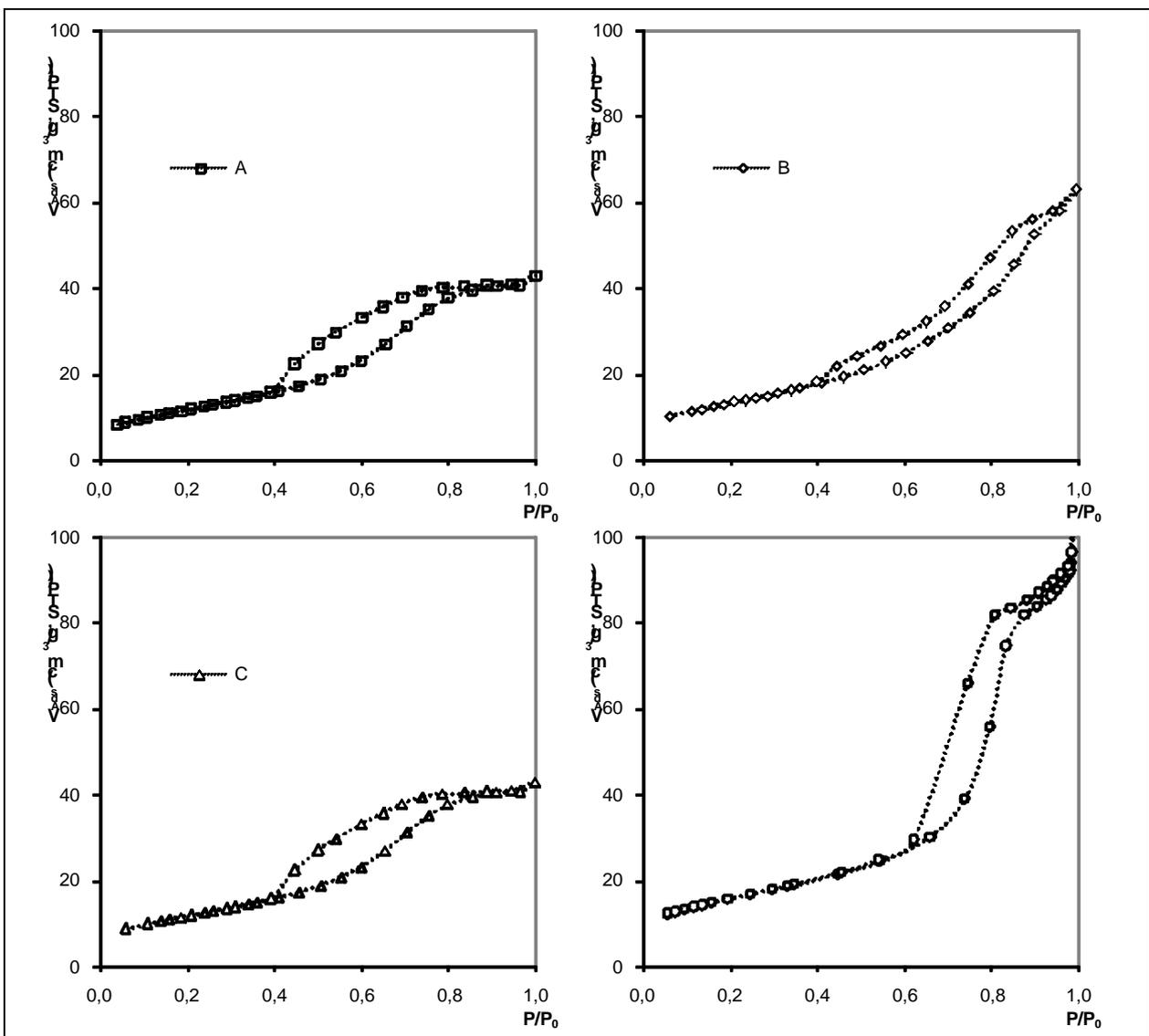


Figura 4.2. Isothermas de adsorción correspondientes a los materiales preparados a partir del $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y para el ZrO_2 puro. A, CeO_2 ex-N; B, $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ex-N; C, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ex-N; D, ZrO_2 .

Las isothermas correspondientes a los materiales preparados a partir del nitrato de cerio se muestran en la figura 4.2. Al comparar las figuras 4.1 y 4.2 se observó que los óxidos mixtos preparados a partir del $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ adsorbieron mayores cantidades de nitrógeno en comparación con aquellos preparados a partir de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Al igual que los materiales de la serie ex-A, los soportes de la serie ex-N presentaron isothermas de tipo IV. En relación al tipo de histéresis, los óxidos de cerio puro y los óxidos mixtos de ambas series presentaron histéresis de tipo E, la cual puede asociarse a poros o cavidades con geometría esférica de distintos tamaños pero con entradas de diámetros iguales. Por otra parte, la histéresis que presentó la isoterma del ZrO_2 fue del tipo A, y puede asociarse a capilares de simetría tubular abiertos en ambos extremos.

El área específica, volumen de poro y tamaño promedio de poro calculados para los distintos materiales se resumen en la tabla 4.1. Los valores de área específica determinados para los óxidos puros fueron semejantes sin importar el precursor de cerio utilizado en la síntesis, $47.8 \text{ m}^2/\text{g}$ para el CeO_2 ex-A, 56.3 para el CeO_2 ex-N, y 56.2 para el ZrO_2 . En cambio, para el caso de los óxidos mixtos preparados a partir de NAC, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A y $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A, se obtuvieron áreas específicas dos veces mayores ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) en comparación con los óxidos puros. En cambio, los óxidos mixtos $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N y $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N presentaron áreas superficiales menores (47.2 y $42.5 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente) en comparación con las calculadas para los óxidos puros (cabe mencionar que se repitieron las mediciones de fisisorción de N_2 a los óxidos puros y a algunos de los óxidos mixtos para asegurar la reproducibilidad de los resultados; el error experimental calculado en todos los casos fue menor al 6%). Estos resultados concuerdan con los reportados por S. Letichevsky et al [42], en los que observaron aumentos en las áreas específicas de los óxidos mixtos preparados a partir de NAC ($135 \text{ m}^2/\text{g}$ para un soporte con composición nominal $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$), estos autores atribuyeron los cambios observados en las propiedades texturales a la formación de soluciones

Tabla 4.1. Propiedades texturales calculadas para los soportes preparados a partir de fisisorción de N_2 .

Material	Área BET (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	Dp (nm)
CeO_2 ex-A	47.8	0.05	3.7
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A	101.1	0.09	3.5
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A	108.9	0.12	4.6
ZrO_2	56.2	0.14	10.3
CeO_2 ex-N	56.3	0.12	8.6
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N	47.5	0.10	8.2
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N	42.5	0.07	6.2

sólidas en los materiales preparados a partir de NAC. Aumentos similares en las áreas específicas de los óxidos mixtos han sido observados también por otros autores [48,51,60], independientemente del método de síntesis empleado.

En relación a lo anterior, la tabla 4.2 muestra los valores de área específica y de volumen de poro reportados por otros autores para distintos métodos de preparación y composiciones. Como se aprecia en dicha tabla, los valores de área superficial obtenidos en este trabajo se encuentran en el mismo dominio de valores que los reportados en la literatura, en particular para los óxidos mixtos mientras que para el CeO₂ puro los valores obtenidos sin importar el precursor de síntesis empleado fueron, en general, menores a los reportados en otros trabajos [42,48,51].

Para el caso de los volúmenes de poro se encontraron tendencias similares a las observadas con las áreas específicas de los materiales analizados. El volumen de poro del CeO₂ ex-A fue el menor de todos los materiales preparados, con un valor de 0.04 cm³/g. En contraste, el valor más alto fue obtenido para el ZrO₂, de 0.14 cm³/g. En cuanto a los óxidos mixtos de la serie ex-A se observó un aumento en el volumen de poro al aumentar el contenido de zirconio en los materiales. En los materiales de la serie ex-N se observó lo contrario; al introducir Zr en el material, el volumen de poro de los materiales disminuyó, siendo que para el CeO₂ ex-N se obtuvo un volumen de poro de 0.12 cm³/g (3 veces mayor que el obtenido en el mismo material preparado a partir de NAC) mientras que para los materiales Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N y Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N los valores obtenidos fueron

Tabla 4.2. Valores de área específica y volumen de poro reportados por algunos autores para óxidos mixtos Ce_xZr_{1-x}O₂.

Composición	Método de preparación	T _{calc} , °C	Vp, cm ³ /g	Area específica, m ² /g	Referencia
CeO ₂	Coprecipitación	500 °C	-	93	42
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Coprecipitación	500 °C	-	135	42
CeO ₂	Coprecipitación	500 °C	-	57	48
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Coprecipitación	500 °C	-	73	48
CeO ₂	Coprecipitación	400 °C	0.0797	110	51
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Coprecipitación	400 °C	0.1056	129	51
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Coprecipitación	400 °C	0.1042	119	51
ZrO ₂	Coprecipitación	400 °C	0.0647	124	51
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Coprecipitación	600 °C	-	57	57
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Coprecipitación	600 °C	-	46	57
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Sol - Gel	600 °C	-	63	57
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	Sol - Gel	600 °C	-	56	57
ZrO ₂	Sol - Gel	600 °C	-	21	57
Ce _{0.7} Zr _{0.3} O ₂	"Flame made"	900 °C	-	82	60

de 0.10 y 0.07 cm³/g, respectivamente. Los volúmenes de poro obtenidos fueron similares a los reportados en [51].

Los diámetros promedio de poro observados difirieron notablemente entre los soportes preparados a partir de los distintos precursores de cerio. Los diámetros observados para los soportes sintetizados a partir de NCH fueron entre 1.3 y 2.3 veces mayores a los observados en los materiales preparados a partir de NAC, mientras que para el caso del ZrO₂ el diámetro promedio de poro calculado fue 1.2 veces mayor en comparación con los valores calculados para los soportes preparados a partir de NCH y 2.8 veces mayor en relación a los preparados a partir de NAC.

4.2. Difracción de rayos X

La figura 4.3 contiene los patrones de difracción correspondientes a los soportes sintetizados partiendo de NAC.

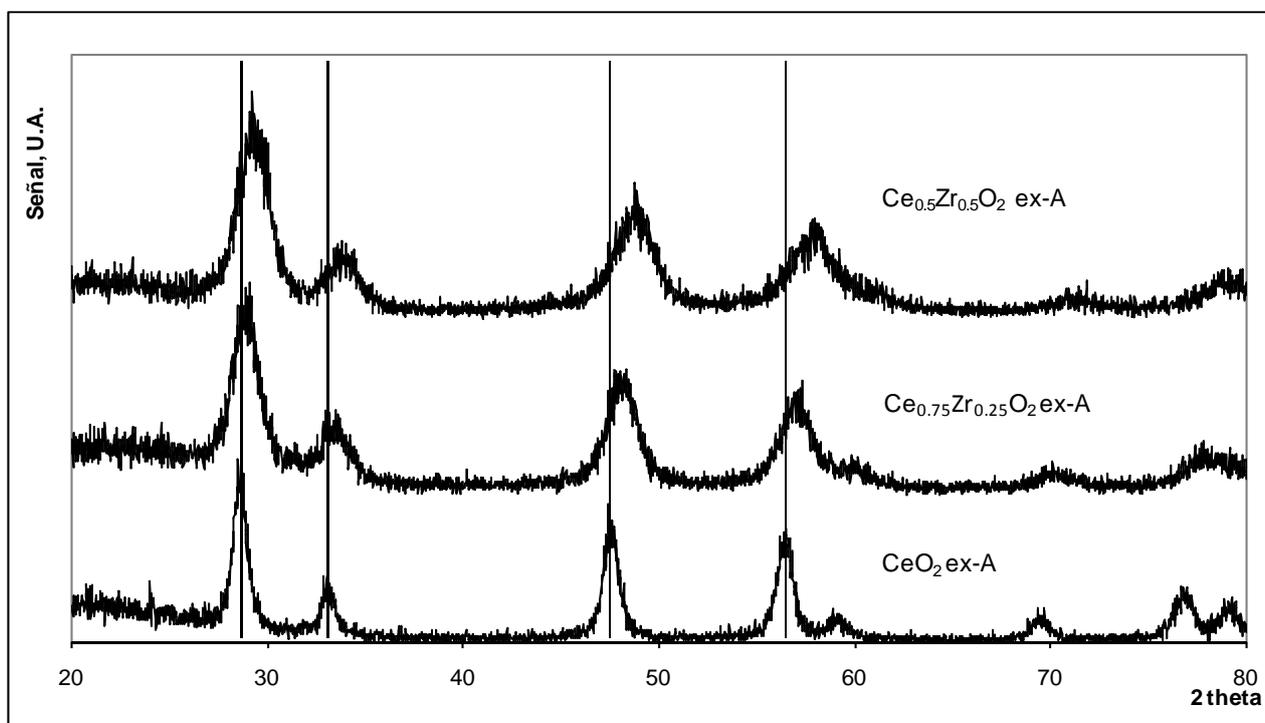


Figura 4.3. Patrones de DRX para los soportes preparados a partir de NAC.

De abajo hacia arriba, el primer patrón de difracción corresponde al CeO_2 puro, mientras que el segundo y el tercer difractograma corresponden a los materiales con contenidos molares de Zr de 25 y 50%. El patrón de difracción correspondiente al ZrO_2 se presenta en la figura 4.4 y corresponde a una mezcla de las fases cristalinas tetragonal y monoclinica. Con relación a lo anterior, Yashima et al [64] reportaron que a temperaturas menores de $1123\text{ }^\circ\text{C}$ la fase más estable es la monoclinica, aunque otros trabajos [58] también han observado la presencia de una mezcla de fases a temperaturas de 600°C , en acuerdo con lo observado en este trabajo. El CeO_2 y las mezclas presentaron patrones de difracción típicos de la fluorita; en esta estructura cristalina cada catión de cerio está rodeado por 8 aniones de oxígeno ubicados en la esquina de un cubo y cada anión se encuentra coordinado tetraédricamente por 4 cationes [65] (figura 4.5).

En los patrones de difracción presentados en la figura 4.3 se observó un desplazamiento de los máximos de los picos de difracción hacia ángulos mayores al aumentar el contenido de Zr en éstos. Esto sugiere una sustitución parcial de cationes Ce^{4+} por cationes Zr^{4+} en la red del CeO_2 , lo que ocasiona que el parámetro y el volumen de la celda unitaria del material disminuyan, en acuerdo con los resultados reportados en la literatura [38,40,42,48,59]; lo anterior es atribuido al menor radio iónico del Zr^{4+} (0.84 \AA) en comparación con el del Ce^{4+} (0.97 \AA).

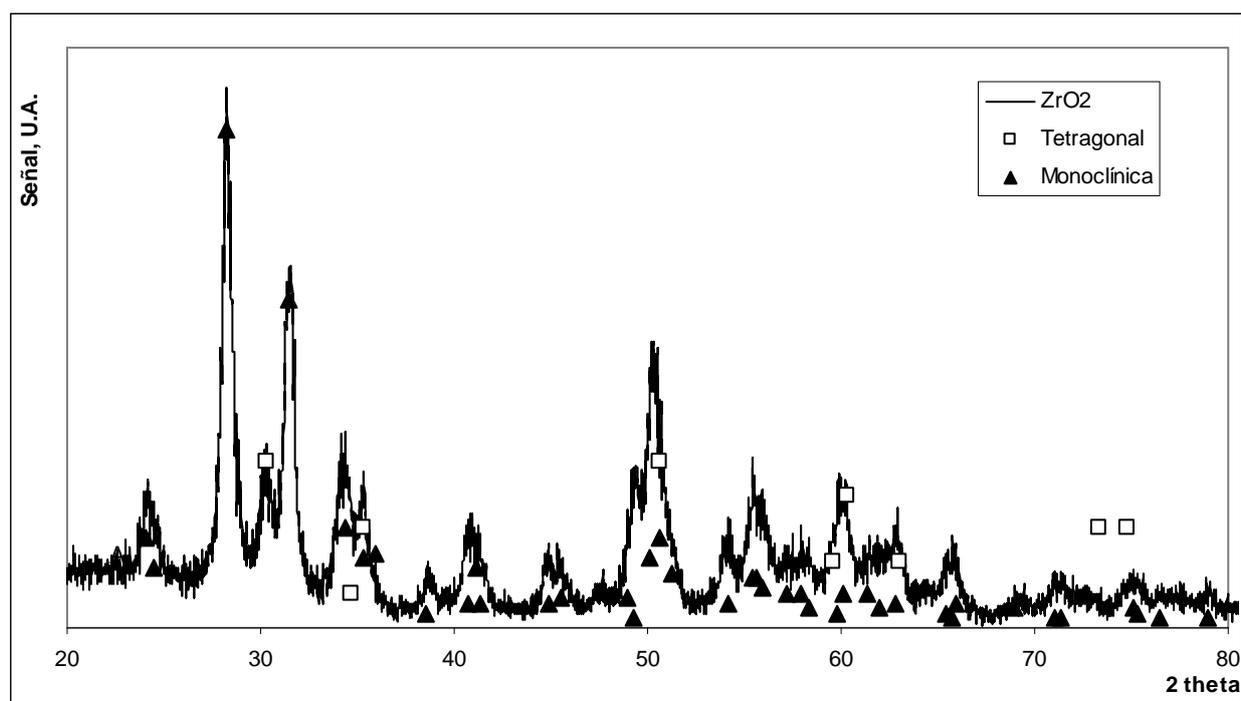


Figura 4.4. Patrón de difracción para el soporte ZrO_2 .

Por otra parte, es importante resaltar que ninguno de estos materiales mostró ninguno de los picos de difracción correspondientes al ZrO_2 que indiquen que éste se encuentre segregado. Lo anterior sugiere que la preparación de soluciones sólidas fue posible al utilizar NAC como precursor en la etapa de síntesis de los materiales, en acuerdo con lo reportado en [42].

Los patrones de difracción correspondientes a los materiales preparados a partir de NCH se muestran en la figura 4.6, en el mismo orden que el empleado en la figura 4.3.

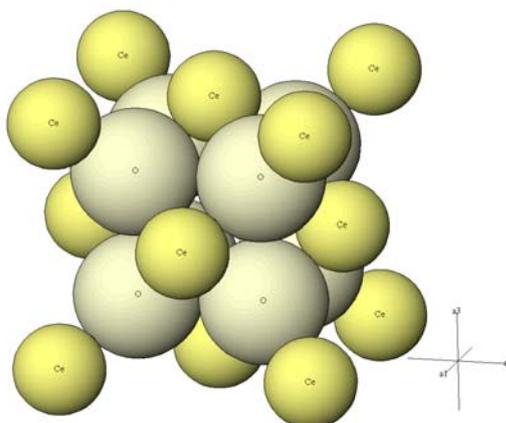


Figura 4.5. Estructura de la fluorita vista como un arreglo cúbico de cationes (Ce^{4+}) centrado en las caras.

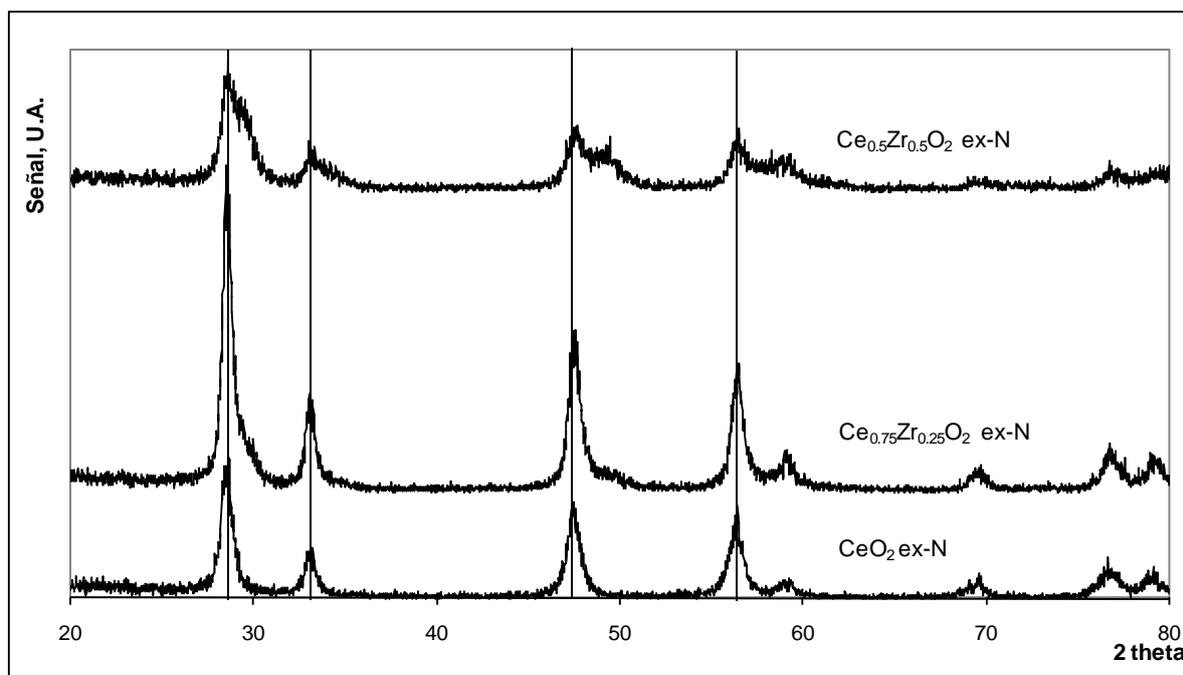


Figura 4.6. Patrones de difracción para los soportes preparados a partir de NCH.

La principal diferencia que se observó con respecto a los materiales preparados a partir de NAC consistió en que no hubo un desplazamiento apreciable del máximo de los picos de difracción hacia ángulos mayores que indique la formación de soluciones sólidas. En contraste, los difractogramas de los soportes $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N y $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N mostraron hombros en los picos de difracción ubicados en $2\theta \sim 29.7, 34.8, 49.5$ y 58.1° , que corresponden a las fase cristalinas del ZrO_2 [57,66]. Lo anterior indica que los soportes preparados a partir de NCH están compuestos por una mezcla de fases cristalinas, siendo la principal la del CeO_2 (fluorita), y en menor proporción las de ZrO_2 tetragonal y monoclinica. Esto, junto con los resultados observados con los soportes de la serie ex-A concuerda con lo reportado por Letichevsky et al [42].

Se calcularon los valores de tamaño de cristal promedio a partir de los patrones difracción de cada una de las muestras, utilizando la ecuación de Scherrer, mientras que los valores del parámetro de celda unitaria se calcularon mediante el método de Rietveld. Estos resultados se muestran en la tabla 4.3. De esta tabla se puede observar que los tamaños promedio de cristal de los materiales preparados a partir de NAC fueron menores que los calculados para los materiales de la serie ex-N. Por otro lado se observó un importante decremento en el tamaño de cristal de los óxidos mixtos de la serie ex-A siendo que los valores calculados para el $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A y para el $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A disminuyeron un 53 y un 62%, respectivamente, con respecto al valor obtenido para el CeO_2 ex-A, en acuerdo a resultados publicados anteriormente [44,60]. Por otra parte, para los materiales de la serie ex-N no se observó la misma tendencia que en el caso de los materiales preparados a partir de NAC, ya que el valor obtenido para el $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N fue 9% mayor en relación con el óxido puro de la misma serie, mientras que para el $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N el valor calculado disminuyó un 21%.

Tabla 4.3. Tamaños de cristal promedio y parámetros de celda calculados para cada uno de los soportes.

Material	Tamaño promedio de cristal ¹ , nm	Parámetro de celda ² , Å	Estructura
CeO_2 ex-A	21.6	5.41	Cúbica
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A	10.2	5.34	Cúbica
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A	8.2	5.27	Cúbica
CeO_2 ex-N	23.9	5.41	Cúbica
$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N	26.1	5.41	Cúbica – Tetragonal
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N	18.0	5.41	Cúbica – Tetragonal
ZrO_2	20.6	---	Monoclinica – Tetragonal

¹ Calculados a partir de la ecuación de Scherrer.

² Calculados por método de Rietveld.

De lo anterior es posible observar que el precursor empleado en la síntesis de los soportes fue determinante en las propiedades texturales y estructurales de los materiales preparados, ya que mientras que los óxidos mixtos preparados a partir del NAC presentaron áreas específicas dos veces mayores con respecto a las de los óxidos puros y una mayor resistencia al sinterizado (reflejado en la disminución del tamaño promedio de cristal), aquéllos preparados a partir de NCH presentaron áreas menores e incluso un aumento en el tamaño promedio de cristal calculado, en comparación con los óxidos puros. Esta disminución en el tamaño de cristal ha sido reportada en distintos trabajos en el caso en el que los materiales mixtos forman una solución sólida [44,60] debido a que la presencia del Zr en el material inhibe el sinterizado del material durante el proceso de calcinación.

Por otra parte, la disminución observada en los valores calculados para el parámetro de celda junto con el desplazamiento en los picos de difracción observados en la figura 4.3 permite confirmar la formación de una solución sólida en los óxidos mixtos de la serie ex-A, los cuales se ajustan a la ley de Vegard [63] (figura 4.7). En cuanto a los valores calculados para el parámetro de celda de la serie ex-N, éstos permanecen constantes sin importar la cantidad de Zr del material, confirmando así la presencia de al menos dos fases cristalinas correspondientes al CeO_2 y al ZrO_2 .

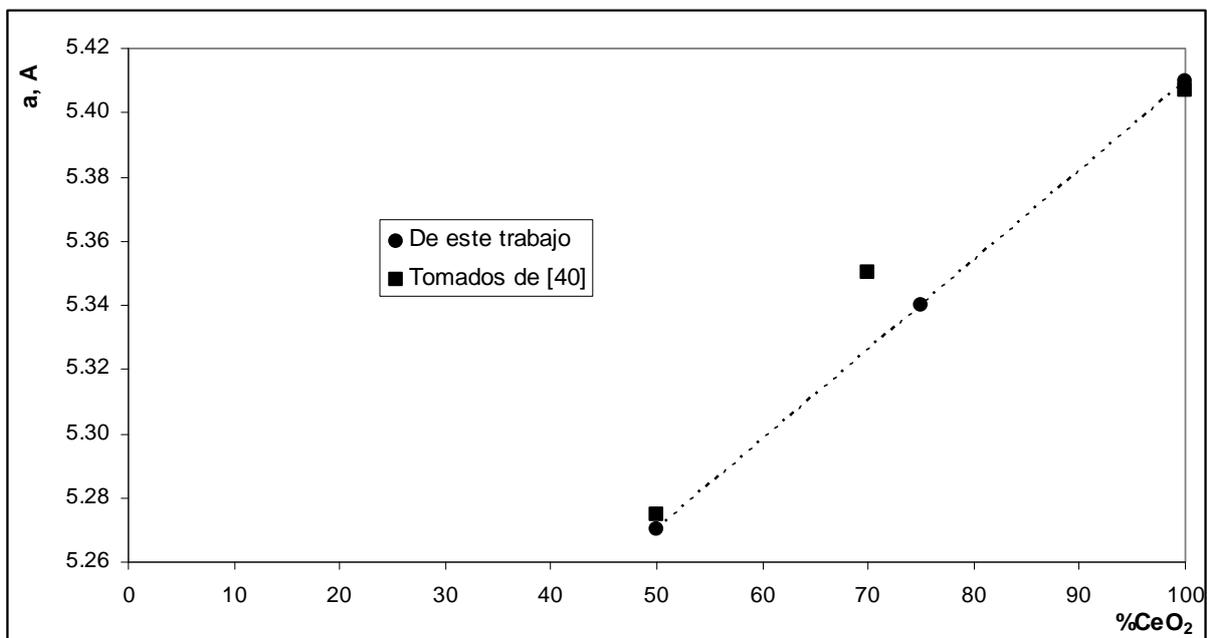


Figura 4.7. Parámetros de celda calculados para los óxidos de la serie ex-A.

4.3. Espectrofotometría de UV-Visible de Reflectancia Difusa

Los espectros electrónicos obtenidos para los soportes y para los catalizadores de níquel y rodio en la región del UV – Visible (200 – 800 nm) se muestran en las figuras 4.8 – 4.15.

4.3.1. Soportes $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

La figura 4.8 muestra los espectros de los soportes preparados a partir de NCH.

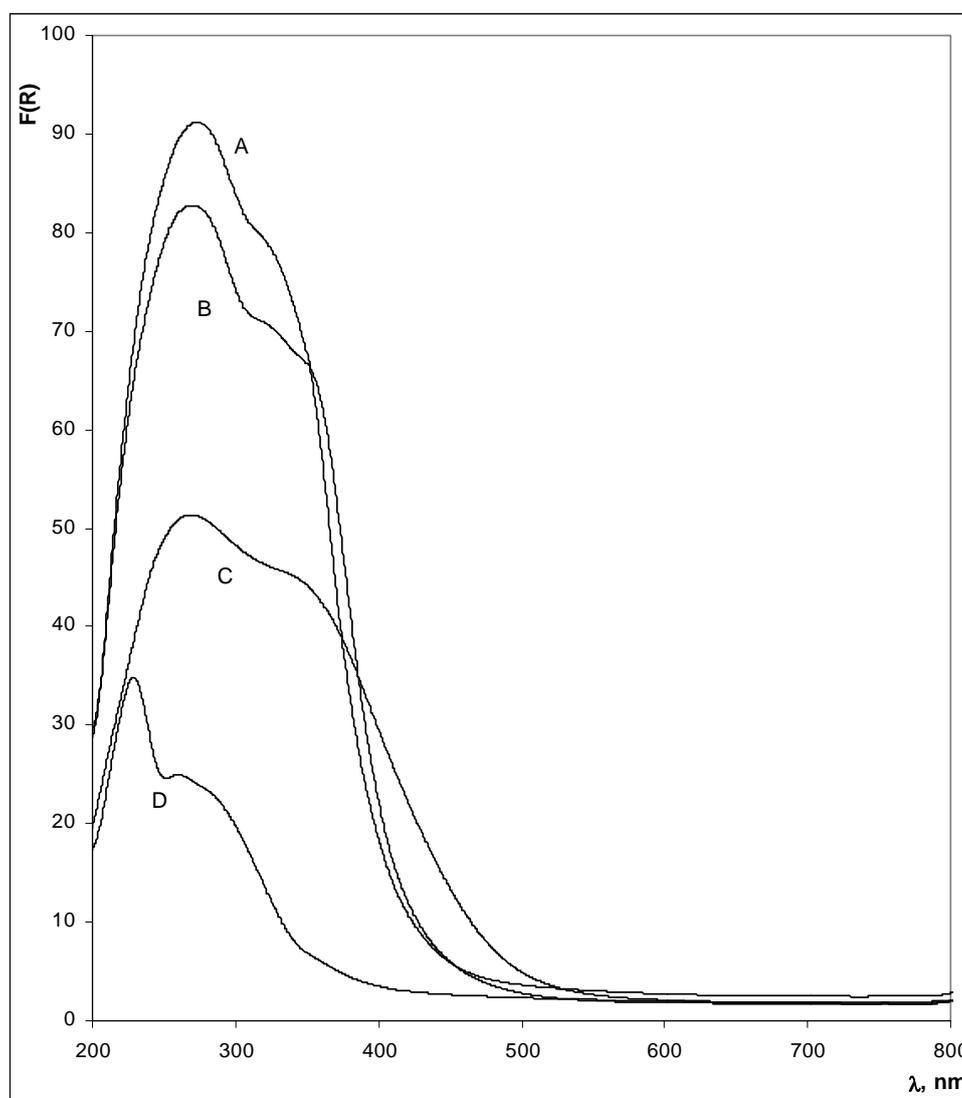


Figura 4.8. Espectros electrónicos de los soportes preparados a partir de NCH. A, CeO_2 ex-N; B, $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ex-N; C, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ex-N; D, ZrO_2 .

Para el CeO_2 ex-N (espectro A) se observaron dos bandas situadas en 277 y 326 nm, correspondientes a procesos de transferencia de carga (TC) $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ce}_{4f}$ [45,60,67]. La primera banda, ubicada en los 277 nm ha sido asignada a una reflectancia especular surgiendo de sitios superficiales, mientras que la segunda, a una reflectancia difusa proveniente del volumen del material [45,67]. Se observó que la posición de estas bandas varía en distintos trabajos publicados aunque el origen de estas diferencias no ha sido explicado. El ZrO_2 (espectro D) también presentó dos bandas ubicadas en 232 y 266.5 nm, correspondientes a procesos de TC $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$; la intensidad de este espectro fue la menor de todas las muestras analizadas.

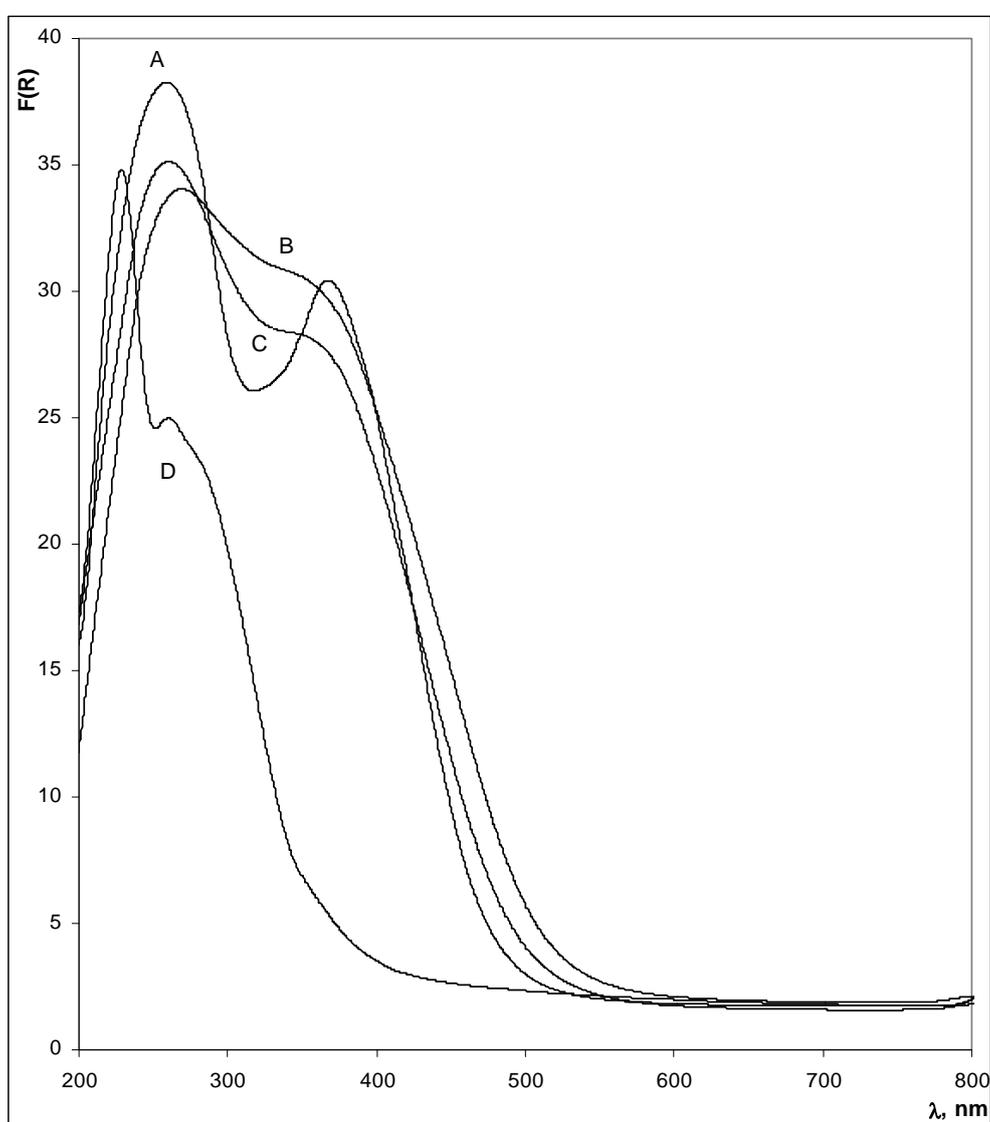


Figura 4.9. Espectros electrónicos de los soportes preparados a partir de NAC. A, CeO_2 ex-A; B, $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A; C, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A; D, ZrO_2 .

En cuanto a los óxidos mixtos $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N y $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N (espectros B y C) mostraron espectros similares a los del CeO_2 puro, aunque se observaron desplazamientos hacia longitudes de onda menores en la banda ubicada en los 277nm, mientras que la segunda banda se desplazó hacia longitudes de onda mayores. Por otra parte, la intensidad de los espectros disminuyó con respecto al CeO_2 ex-N al aumentar el contenido de Zr en las muestras.

Ninguna de las muestras analizadas correspondientes a los soportes (series ex-N y ex-A) presentaron bandas de absorción en la región del visible que pudieran asociarse a transiciones *d-d*.

En la figura 4.9 se presentan los espectros electrónicos correspondientes a los soportes preparados a partir de NAC. Al igual que en la figura 4.8 se observaron dos bandas correspondientes a las mismas transiciones electrónicas mencionadas anteriormente. Sin embargo, la posición de la primera banda se desplazó hacia longitudes de onda menores: 263 nm para el CeO_2 ex-A y 265 y 274 nm para el $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A y el $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A, respectivamente. En cuanto a la segunda banda, el desplazamiento observado fue mayor y hacia longitudes de onda mayores: 263 nm para el CeO_2 ex-A y 265 y 274 nm para el $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A y el $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A, respectivamente.

4.3.2. Catalizadores de Ni

La figura 4.10 muestra los espectros electrónicos de los catalizadores de Ni en estado óxido soportados en los óxidos de la serie ex-N. El espectro del catalizador Ni/ CeO_2 ex-N mostró una banda en la zona del UV, ubicada en 268 nm, con un hombro en 322 nm. La banda en 268 nm corresponde a una transición permitida de transferencia de carga (TC) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, mientras que la segunda a una transición permitida de TC $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}(\text{Zr})^{4+}$ [29]. Las mismas bandas se observaron en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos con la diferencia de que éstas últimas fueron más intensas que las observadas para los catalizadores soportados en los óxidos puros, en particular para el catalizador Ni/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N. En relación con la zona del espectro correspondiente al visible se observaron bandas localizadas en 382, 730 y 1000 nm, correspondientes a transiciones *d-d* permitidas del Ni^{2+} en coordinación octaédrica [29, 68]; también se observó una banda localizada en 463 nm que ha sido asignada a una transición prohibida *d-d* en Ni^{2+} octaédrico [68] aunque también

se ha atribuido a una transición correspondiente al ión Ni^{2+} [29]. Estas bandas se aprecian mejor en la figura 4.11. No se observaron bandas que pudieran ser atribuidas a níquel en otra coordinación distinta a la octaédrica.

Los espectros electrónicos correspondientes a los catalizadores de Ni soportados en los óxidos de la serie ex-A se presentan en la figura 4.12. A diferencia de los soportes de la misma serie (figura 4.9) los catalizadores soportados en los óxidos mixtos presentaron bandas de absorción más intensas en relación a los soportados en los óxidos puros.

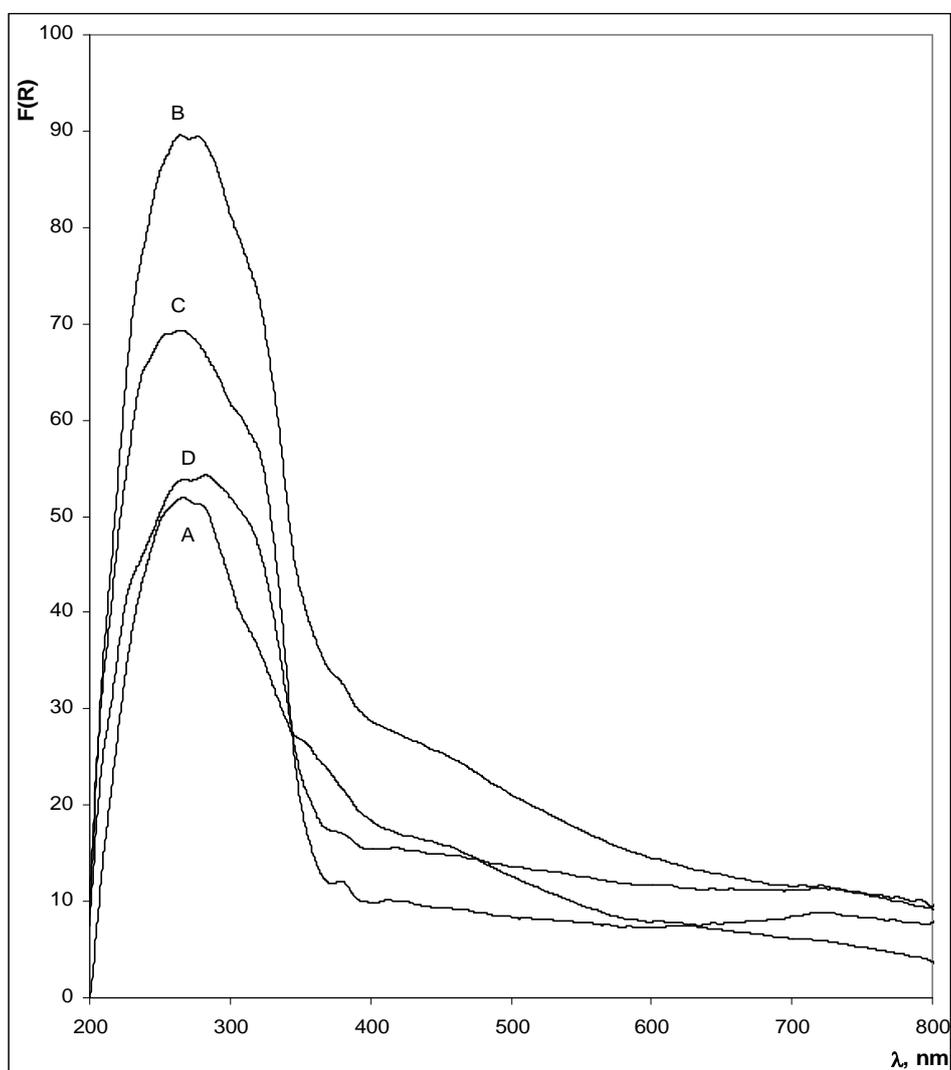


Figura 4.10. Espectros electrónicos de los catalizadores de níquel en estado óxido, preparados a partir de NCH.

A, Ni/CeO_2 ex-N; B, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N; C, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N; D, Ni/ZrO_2 .

Al igual que con los catalizadores de Ni de la serie ex-N se observaron las bandas de transferencia de carga en la zona del UV, y las bandas correspondientes a transiciones $d-d$ del Ni^{2+} (y del Ni^+) en coordinación octaédrica. La principal diferencia observada entre los catalizadores de la serie ex-A y los de la serie ex-N se observó en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos ya que en la serie ex-A, éstos presentaron bandas de transferencia de carga de igual magnitud en la zona del UV, mientras que en los catalizadores soportados en óxidos mixtos de la serie ex-N el catalizador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N mostró una mayor intensidad en la banda de transferencia de carga en relación con el catalizador $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N y los catalizadores soportados en los óxidos puros.

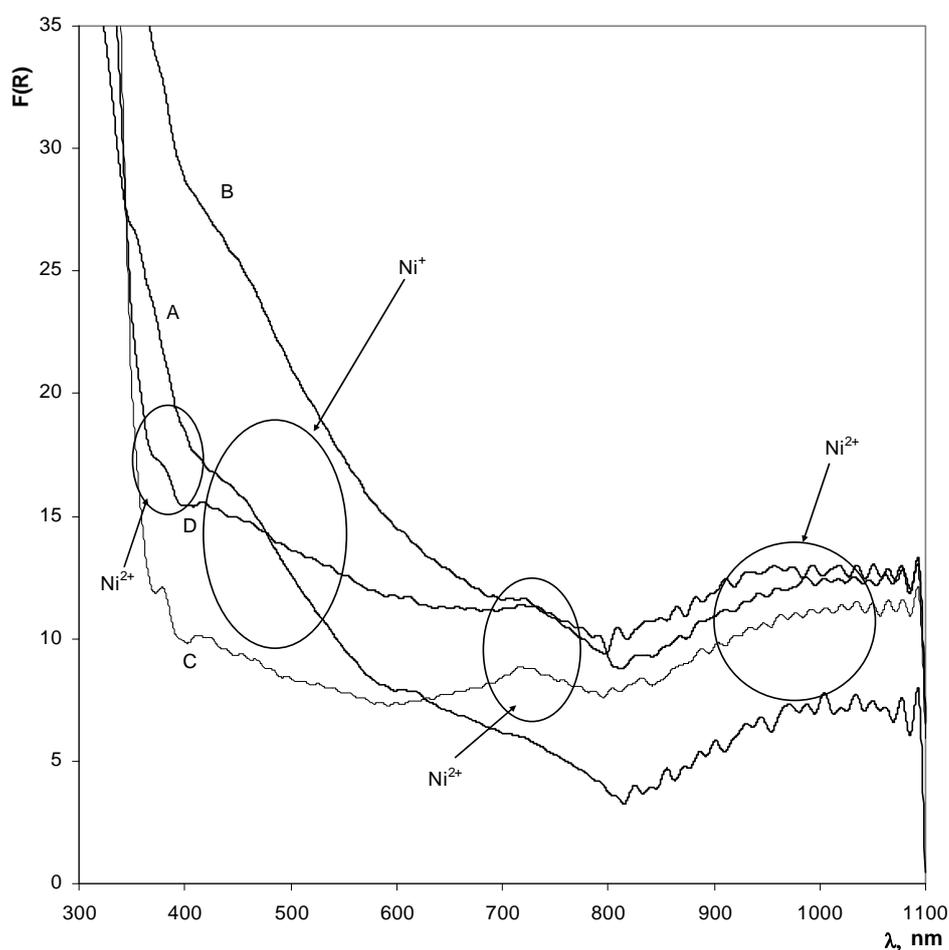


Figura 4.11. Espectros electrónicos de los catalizadores de níquel en estado óxido, preparados a partir de NCH (transiciones $d-d$ del Ni). A, Ni/CeO_2 ex-N; B, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-N; C, $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N; D, Ni/ZrO_2 .

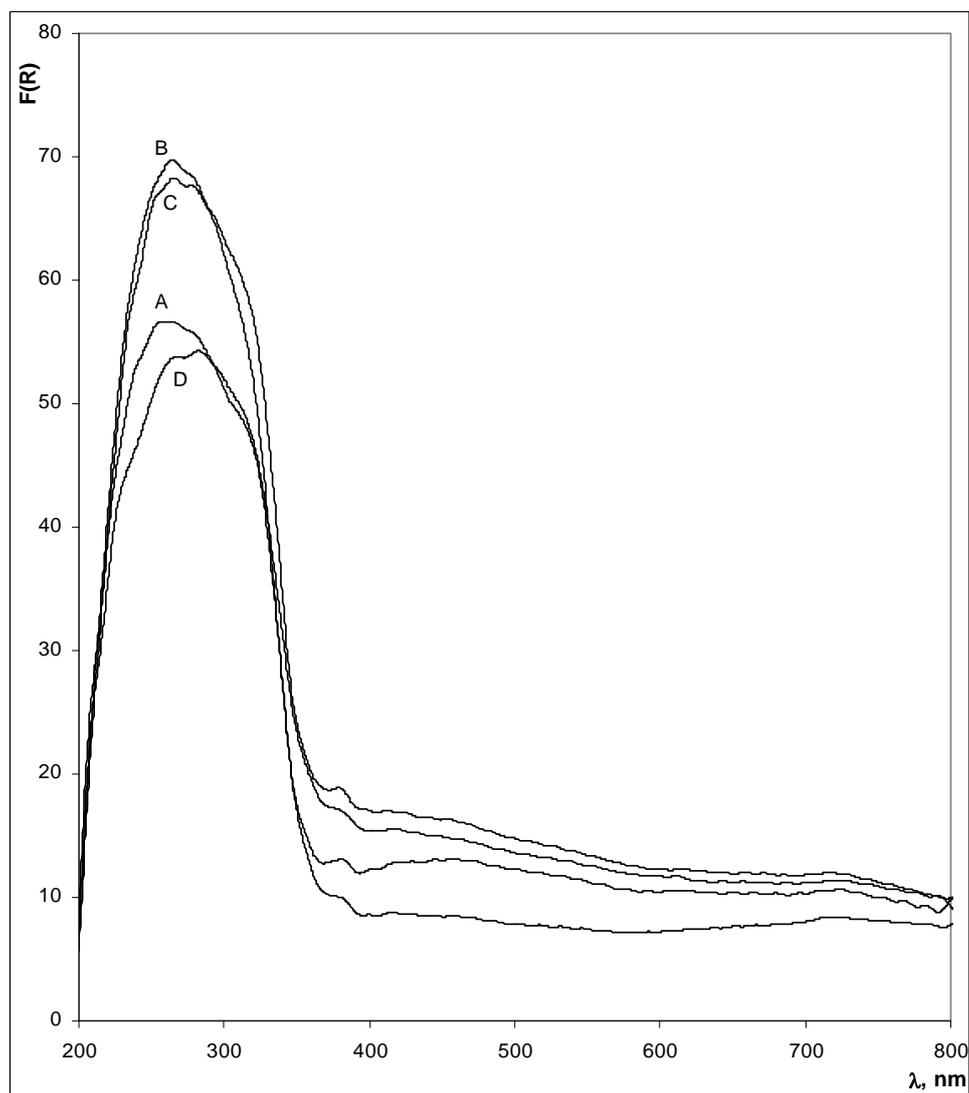


Figura 4.12. Espectros electrónicos de los catalizadores de níquel en estado óxido, preparados a partir de NAC.

A, Ni/CeO₂ ex-A; B, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Ni/ZrO₂.

4.3.3. Catalizadores de rodio

Al igual que con los soportes y los catalizadores de Ni, los catalizadores de Rh mostraron dos bandas en la zona del UV correspondientes a la transferencia de carga entre el oxígeno y el cerio/zirconio. Los espectros observados en las figuras 4.13 y 4.14 son muy parecidos a los observados en los soportes (figuras 4.8 y 4.9) con la diferencia de que existe una banda amplia de absorción ubicada entre los 400 y los 800 nm. Al restar los espectros de los soportes a los de los

catalizadores de rodio esta banda consigue apreciarse mejor, en particular para los catalizadores de rodio de la serie ex-A (figura 4.14) para los que se observa dicha banda, centrada en 494 nm en el catalizador Rh/CeO₂ ex-A y recorriéndose hacia 500 y 508 nm en los catalizadores Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A y Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A, respectivamente. La asignación de esta banda es complicada debido a que el espectro de transferencia de carga en estos compuestos suele enmascarar las transiciones *d-d* [68] que permitieran identificar el estado de oxidación y coordinación del rodio en los sistemas estudiados. Aún así, en la figura 4.15 se observa una banda más ubicada en los 310 nm que, sin embargo, sólo se observa en el catalizador Rh/CeO₂ ex-A, y que coincide con la reportada para algunos complejos de rodio (III) [68].

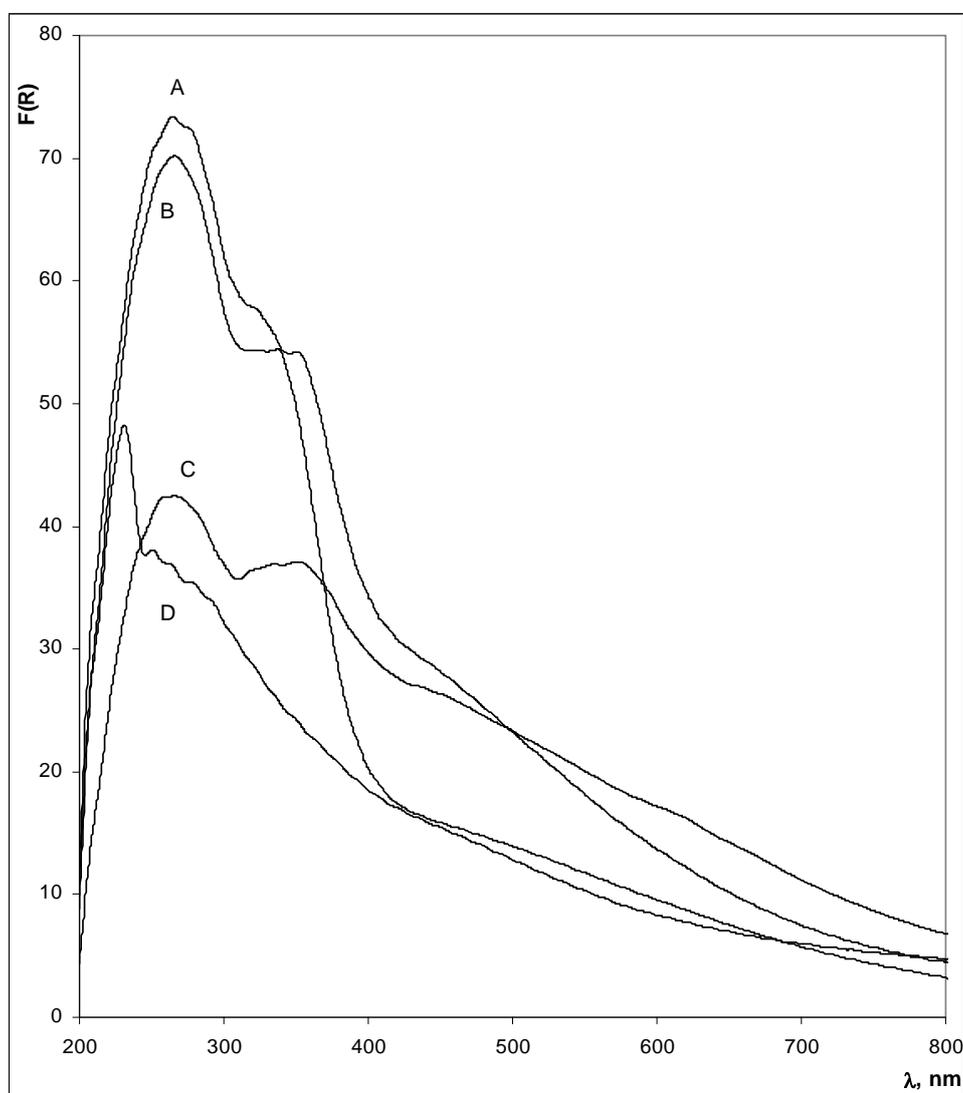


Figura 4.13. Espectros electrónicos de los catalizadores de rodio en estado óxido, preparados a partir de NCH.

A, Rh/CeO₂ ex-N; B, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; C, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N; D, Rh/ZrO₂.

Lo anterior no es evidencia suficiente para concluir sobre el estado de oxidación de estos catalizadores; sin embargo, en estudios anteriores [69] se ha reportado que el Rh_2O_3 se obtiene al calentar nitrato de Rh(III), que fue el precursor empleado para la síntesis de estos sistemas.

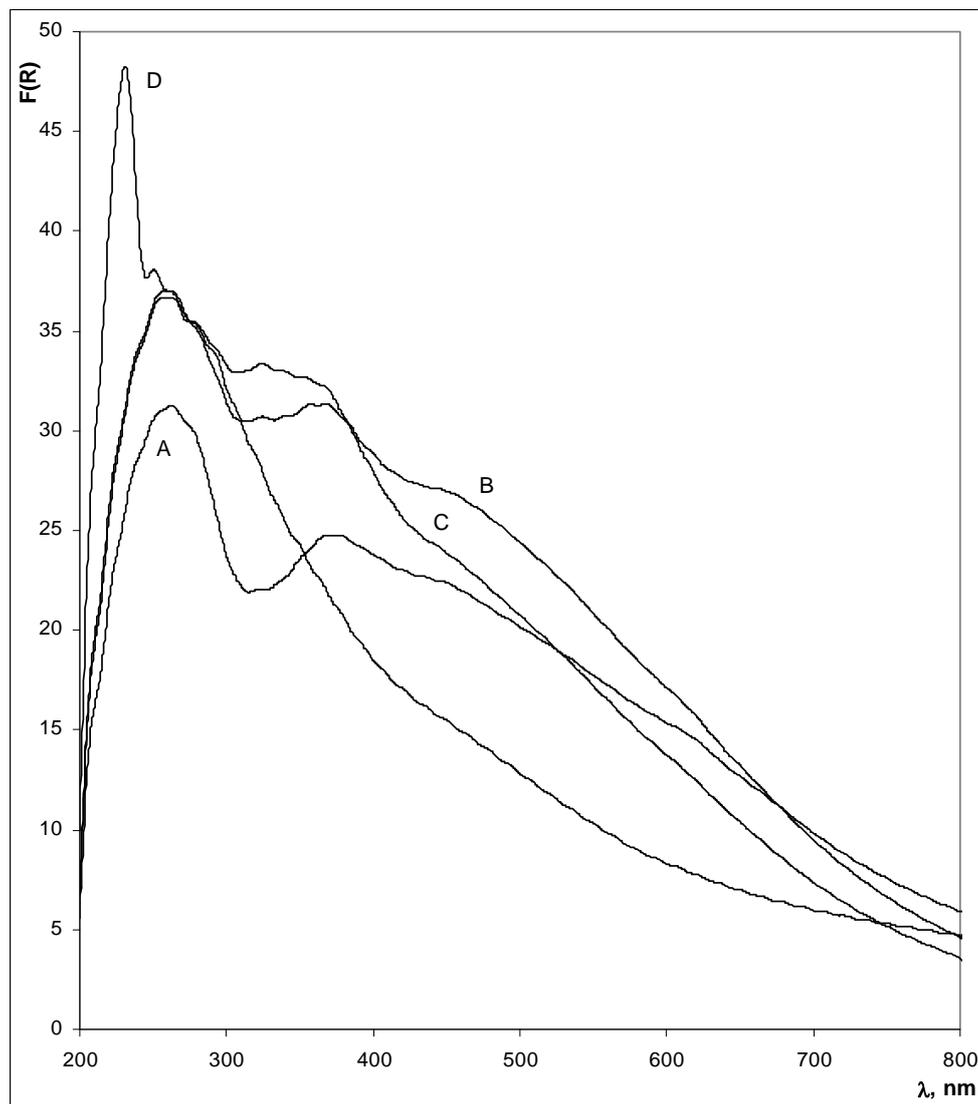


Figura 4.14. Espectros electrónicos de los catalizadores de rodio en estado óxido, preparados a partir de NAC. A, Rh/CeO_2 ex-A; B, $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A; C, $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A; D, Rh/ZrO_2 .

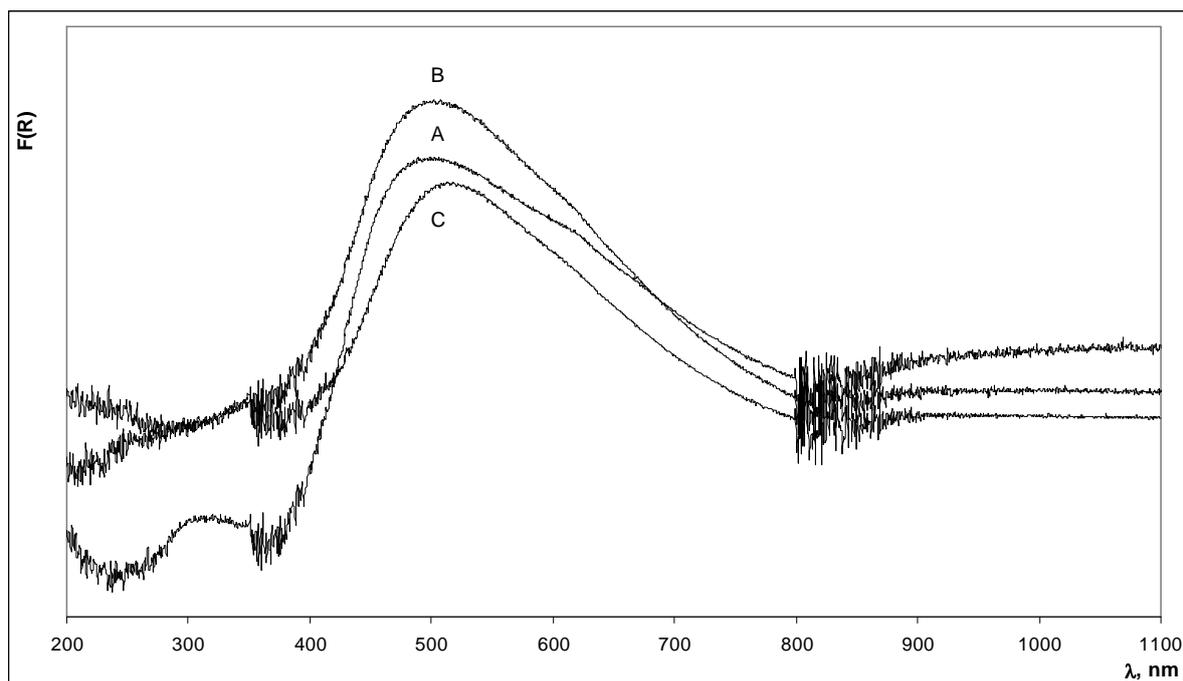


Figura 4.15. Resta de los espectros de los soportes a los catalizadores de rodio en estado óxido preparados a partir de NAC. A, Rh/CeO₂ ex-A; B, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A.

4.4. Reducción a temperatura programada, RTP

4.3.1. Soportes Ce_xZr_{1-x}O₂.

En la figura 4.16 se presentan los perfiles de reducción correspondientes a los soportes de la serie ex-N. Para el caso del CeO₂ ex-N se observaron dos máximos, el primero ubicado en 520°C y con un hombro en 420°C, y el segundo a 760°C. El primer pico corresponde a un proceso de reducción superficial en el que el cerio pasa del estado de oxidación +4 a +3, y el segundo, a 820°C, corresponde a un proceso de reducción que tiene lugar en el volumen del material, con el mismo cambio de estado de oxidación que en el caso anterior [42,51,64].

En los soportes mixtos de la serie ex-N también se observaron los dos picos correspondientes a los procesos de reducción mencionados anteriormente. El primer pico se desplazó a temperaturas mayores mientras que el segundo lo hizo en dirección contraria al aumentar el contenido de Zr.

Estos desplazamientos en las temperaturas de reducción fueron observados recientemente por S. Ricote et al [51] aunque los autores no presentaron ninguna discusión al respecto.

Los perfiles de reducción para los soportes preparados a partir de NAC se presentan en la figura 4.17. Para el caso del CeO_2 ex-A se observaron nuevamente dos picos correspondientes a los procesos de reducción ya mencionados. A diferencia del soporte CeO_2 ex-N, el segundo pico de reducción observado en el CeO_2 ex-A no volvió a la línea base, lo que indica que se necesitan mayores temperaturas o más tiempo para completar la reducción del seno del material a las condiciones de operación del experimento. Algunos autores han sugerido que lo anterior se deba posiblemente a cambios en la línea base ocasionados por sinterizado de la muestra durante el experimento [70,71]. Por otro lado, el perfil de reducción del ZrO_2 muestra que éste apenas se reduce bajo las mismas condiciones de reducción que el CeO_2 , debido a una menor movilidad del oxígeno en la estructura del óxido.

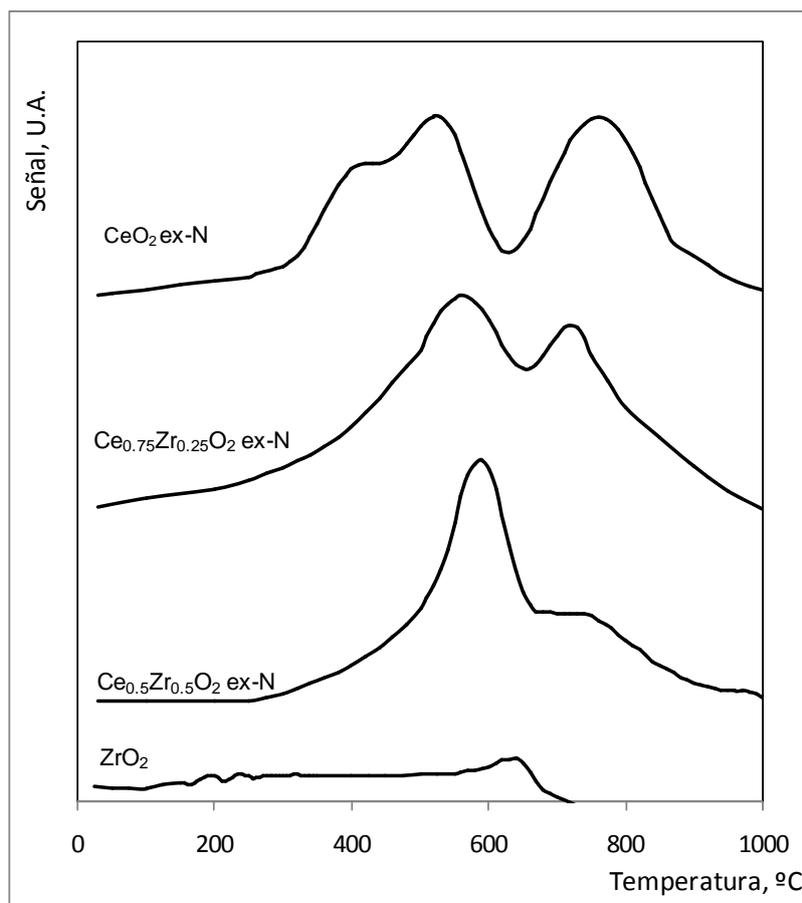


Figura 4.16. Perfiles de TPR para los soportes preparados a partir de NCH.

Los óxidos mixtos, en cambio, mostraron un solo pico de reducción ubicado en 564°C para el caso del soporte $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ ex-A, y a 543°C para el $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A, temperaturas apenas mayores que las observadas en el primer pico observado en la muestra CeO_2 ex-A. Es importante recalcar que el proceso de reducción comenzó a menores temperaturas conforme el contenido de Zr aumentó en los óxidos, a pesar del desplazamiento del máximo en los picos hacia temperaturas mayores. Lo anterior junto con una mayor área bajo las curvas de los perfiles de los óxidos mixtos (tabla 4.4) indica que existe un efecto positivo en la reducibilidad del soporte al introducir el Zr en la estructura del soporte haciendo al CeO_2 más reducible y aumentando su capacidad de almacenar oxígeno. La ausencia del pico correspondiente a la reducción del seno del material en los óxidos mixtos indica que tanto la superficie como el seno de los óxidos mixtos se redujeron a menores temperaturas.

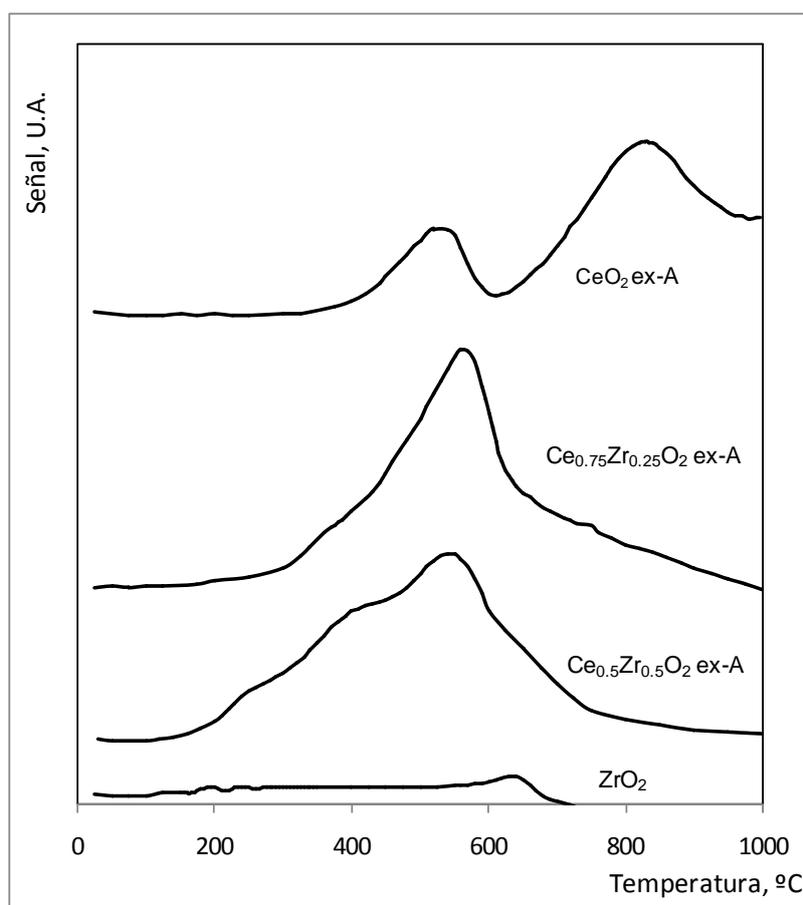


Figura 4.17. Perfiles de TPR de los soportes preparados a partir de NAC.

Tabla 4.4. Áreas normalizadas calculadas para los perfiles de reducción de los soportes.

Soporte	Área (U.A.)
CeO ₂ ex-A	1.00
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	1.11
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	1.18
CeO ₂ ex-N	0.88
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	1.08
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	0.62
ZrO ₂	0.07

Al comparar los perfiles de reducción de ambas series se observó que el desplazamiento en los máximos del primer pico de reducción fue mayor en los óxidos de la serie ex-N en relación con los de la serie ex-A, siendo que en la muestra CeO₂ ex-N éste se localizó a 520 °C mientras que en las muestras Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N y Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N, a 560 y 590°C, respectivamente. Otra diferencia observada fue en la cantidad de material reducido, lo que se puede observar en la tabla 4.4, que presenta el valor del área bajo la curva calculada para cada uno de los soportes. Los soportes mixtos de la serie ex-N fueron menos reducibles que los de la serie ex-A, en particular la muestra Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N que, con excepción del ZrO₂, fue la muestra que presentó menor área. De la tabla 4.4 también es posible observar cómo el área calculada para los soportes preparados a partir de NAC aumentó con el contenido de Zr mientras que para los soportes de la otra serie la mayor área fue la del soporte Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N y la menor, la del Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

4.4.2. Catalizadores de níquel

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran los perfiles correspondientes a los catalizadores de níquel de las series ex-N y ex-A, respectivamente. En los catalizadores de Ni continuaron observándose dos picos de reducción que, sin embargo, son diferentes a los observados en los perfiles de reducción de los soportes. El primero corresponde a la reducción del NiO; en este proceso de reducción el níquel pasa de Ni⁺² a Ni⁰, de acuerdo a lo reportado por Robertson et al. [72].

La presencia del Ni hace al soporte más reducible debido a la interacción electrónica con éste y a un aumento en la concentración de hidrógeno superficial activado, ocasionando que el pico correspondiente a la reducción de la superficie del soporte se desplace hacia menores temperaturas,

sobreponiéndose con el pico correspondiente al de la reducción del NiO [65,73]. El segundo máximo continúa correspondiendo a la reducción del seno del soporte.

Es importante notar que el máximo del pico de baja temperatura se desplazó hacia temperaturas mayores en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos, de manera similar a lo sucedido con los soportes. Esto sugiere, junto con los resultados observados en la figura 4.18, que la dispersión del Ni mejoró en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos de ambas series, sin importar si éstos formaron soluciones sólidas o no.

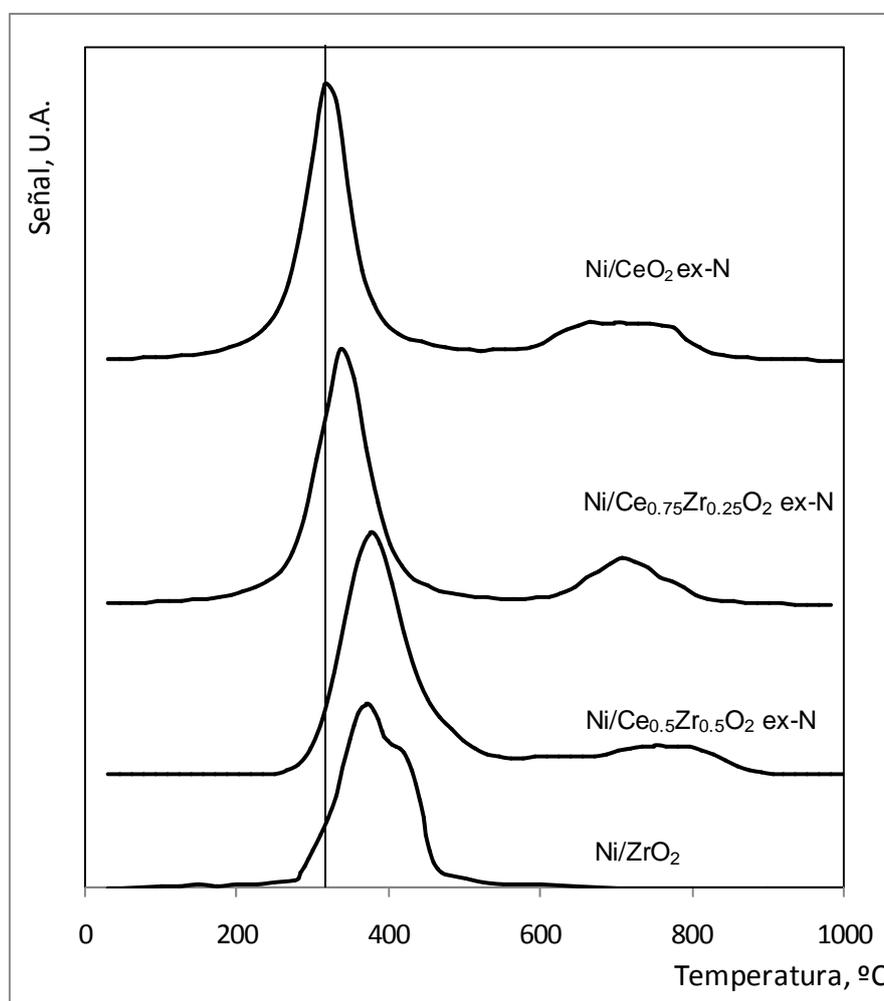


Figura 4.18. Perfiles de TPR para los catalizadores de níquel preparados a partir de NCH.

En cuanto a los catalizadores de níquel de la serie ex-A (figura 4.19) se observaron nuevamente dos picos en los perfiles de reducción. Sin embargo, la forma del primer pico de reducción observado en los catalizadores de la serie ex-A se vuelve más ancho al aumentar el contenido de Zr en los soportes debido probablemente a una distribución de tamaños de partícula más amplia en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos o a una mayor contribución de la reducción de la superficie del soporte a la intensidad del pico observado. Nuevamente, el desplazamiento del máximo del primer pico de reducción hacia temperaturas mayores en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos puede atribuirse a la formación de partículas de NiO de menor tamaño debido a una mejor dispersión de éste en los óxidos mixtos [38,45]. Este desplazamiento no fue tan marcado como en el caso de los catalizadores de níquel de la serie ex-N por lo que es probable que el Ni se encuentre mejor disperso en el caso de los catalizadores de dicha serie.

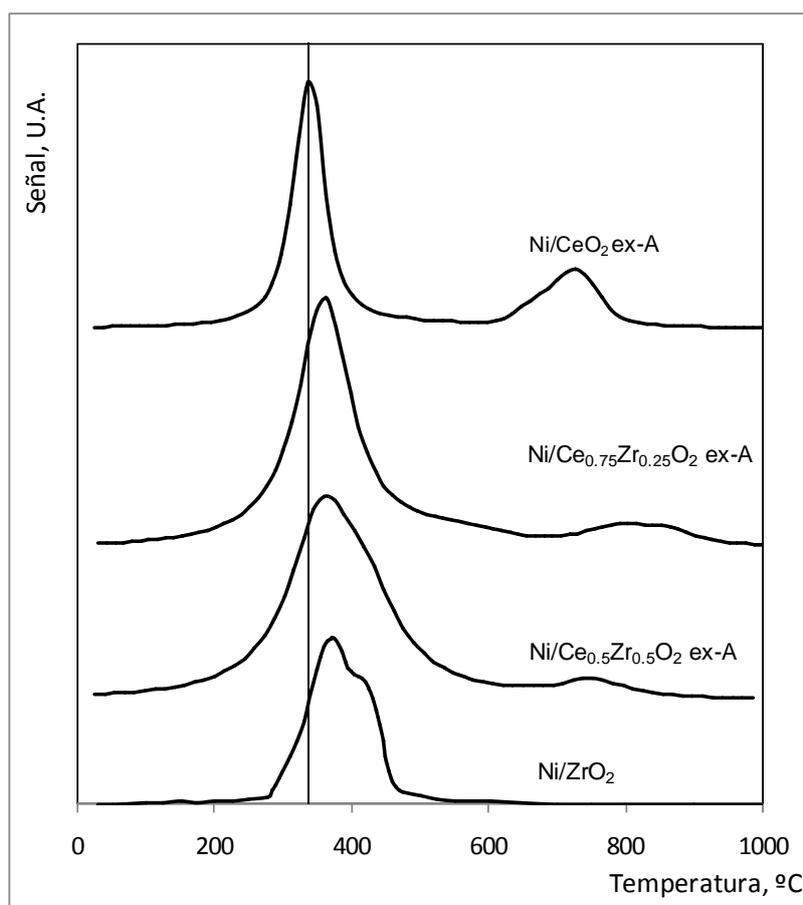


Figura 4.19. Perfiles de TPR para los catalizadores de níquel preparados a partir de NAC.

Tabla 4.5. Áreas normalizadas calculadas para los perfiles de reducción de los catalizadores de Ni.

Catalizador	Área (U.A.)
Ni/CeO ₂ ex-A	1.00
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	1.62
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	1.67
Ni/CeO ₂ ex-N	1.20
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	1.12
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	1.17
Ni/ZrO ₂	0.73

Por otra parte, las áreas calculadas a partir de los perfiles de reducción de los catalizadores de Ni mostraron una mayor reducibilidad por parte de los catalizadores soportados en los soportes mixtos de la serie ex-A en comparación con los de la serie ex-N (tabla 4.5). En cambio, el área calculada para el catalizador Ni/CeO₂ ex-A fue un 15% menor que la calculada para el mismo catalizador de la serie ex-N.

4.4.3. Catalizadores de rodio

En los perfiles de reducción de los catalizadores de rodio de la serie ex-N (figura 4.20) se observaron 3 picos en los catalizadores soportados en CeO₂ y en los óxidos mixtos, mientras que el perfil correspondiente al catalizador Rh/ZrO₂ mostró sólo 2. El primer pico, entre 100 y 150°C, corresponde a la reducción del Rh₂O₃ para dar Rh metálico (Rh³⁺ → Rh⁰); el segundo pico se ha observado en muy pocos trabajos [40] y se ha asignado a la reducción de la superficie del material. Por otro lado, los resultados observados por otros autores [74,75] coinciden en que el pico ubicado entre 200 y 300°C se traslapa con el correspondiente a la reducción del óxido metálico soportado, tal como se observó con los catalizadores de Ni. Las diferencias observadas pueden atribuirse a las condiciones experimentales empleadas en los diversos trabajos (las cuales no son siempre reportadas), o bien al tratamiento térmico dado a los catalizadores antes del experimento de reducción a temperatura programada. De cualquier forma, a pesar de las diferencias observadas en las referencias citadas queda claro que existe un efecto del rodio en las propiedades de óxido-reducción del soporte al disminuir las temperaturas de reducción de la superficie del mismo en comparación con las temperaturas de reducción de éstos en ausencia del metal. Por último, el tercer pico corresponde a la reducción del seno del material.

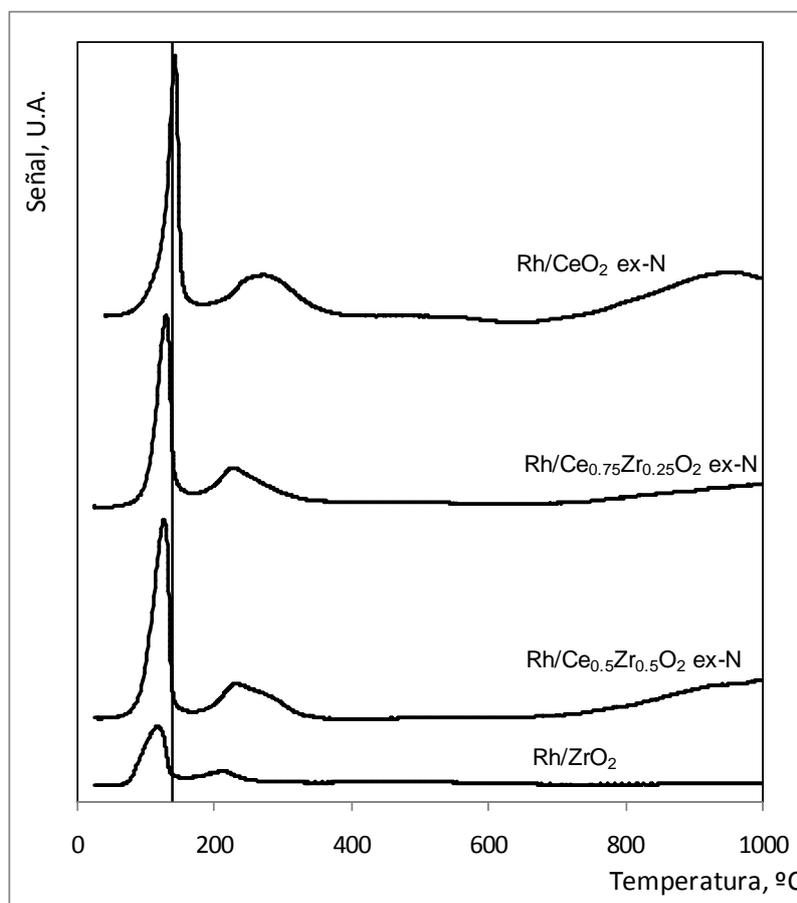


Figura 4.20. Perfiles de TPR para los catalizadores de rodio de la serie ex-N.

La figura 4.21 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores de Rh de la serie ex-A. Al igual que en los catalizadores soportados en CeO_2 y en los óxidos mixtos de la serie ex-N, los catalizadores de rodio de la serie ex-A mostraron 3 picos de reducción. De hecho, el catalizador Rh/CeO_2 mostró además un pequeño hombro en el segundo pico de reducción, a 228°C . Este hombro pudo haber sido ocasionado por la reducción de partículas de Rh_2O_3 mejor dispersas en comparación con las que se redujeron en el primer pico de reducción, a 143°C . Por otra parte, el catalizador Rh/CeO_2 ex-A comenzó a reducirse prácticamente a temperatura ambiente luego de haber entrado en contacto con la corriente de H_2/Ar ; esto, junto con la forma del perfil en la zona de reducción de baja temperatura del Rh_2O_3 ($T < 200^\circ\text{C}$) sugiere que en este soporte el óxido de rodio posee una amplia distribución de tamaños de partícula.

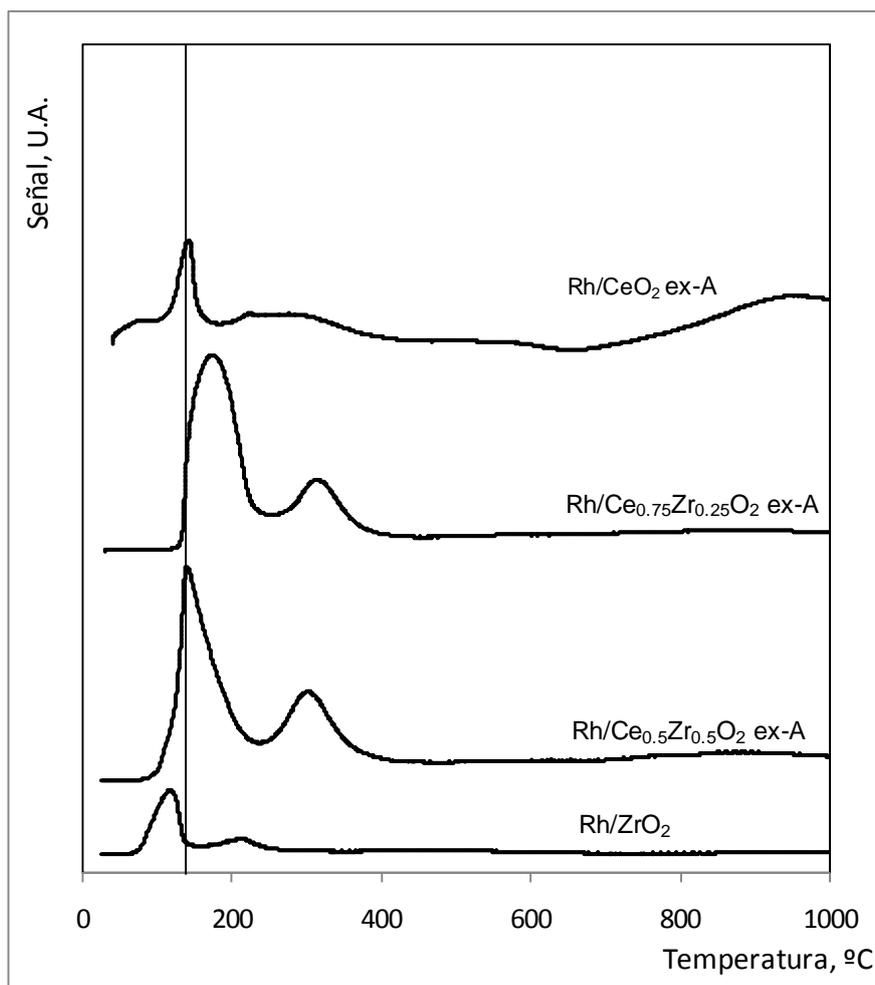


Figura 4.21. Perfiles de TPR para los catalizadores de rodio de la serie ex-A.

Asimismo es importante destacar que en los catalizadores $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Rh/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-A después del segundo pico de reducción la señal del detector no volvió a la línea base y el pico de reducción correspondiente al seno del soporte no se distinguió de manera tan clara como en el caso del catalizador Rh/CeO_2 ex-A y de los catalizadores de la serie ex-N. Esto podría implicar que en los materiales en los que se formó una solución sólida la reducción de la superficie y del seno del material se llevaron a cabo de manera simultánea. Es decir, al reducirse la superficie del soporte se crean vacantes de oxígeno que son reemplazadas continuamente por el oxígeno aniónico del seno del material, de esta manera la reducción del seno del soporte puede considerarse un proceso continuo en el que la reducción del bulk se ve limitada cinéticamente por la difusión del oxígeno del seno del soporte hacia la superficie del mismo, o del hidrógeno activado por el rodio en dirección opuesta hacia el seno del material.

Tabla 4.6. Áreas normalizadas con respecto al catalizador soportado en CeO₂ ex-A, calculadas para los perfiles de reducción de los catalizadores de Rh.

Catalizador	Área (U.A.)
Rh/CeO ₂ ex-A	1.00
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	2.20
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	2.74
Rh/CeO ₂ ex-N	1.38
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	1.04
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	0.96
Rh/ZrO ₂	0.45

Hay otras diferencias que se observaron entre los catalizadores de las dos series. En los catalizadores de rodio soportados en los óxidos mixtos de la serie ex-N el perfil de reducción fue casi idéntico, mientras que en el caso de los de la serie ex-A se observó un desplazamiento hacia temperaturas mayores en el máximo del primer pico en el perfil del catalizador Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ en relación con los catalizadores Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ y Rh/CeO₂. Esto podría ser indicativo de una mejora en la dispersión del Rh en los soportes mixtos de la serie ex-A, en acuerdo con resultados publicados anteriormente [38,45], mientras que en los catalizadores de rodio de la serie ex-N no parece haber un efecto importante en la dispersión de la fase activa.

4.5. Evaluación catalítica

4.5.1. Catalizadores de níquel

Los catalizadores sintetizados se evaluaron a 300, 350 y 400°C. La tabla 4.7 contiene las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores de níquel, evaluados bajo las mismas condiciones de reacción.

Tabla 4.7. Conversiones de etanol con catalizadores de níquel.

Catalizador	300 °C	350 °C	400 °C
Ni/CeO ₂ ex-A	4.3	31.3	98.8
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	4.3	15.2	30.7
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	6.5	22.5	46.7
Ni/ZrO ₂	6.4	18.1	98.8
Ni/CeO ₂ ex-N	3.5	46.7	100.0
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	6.9	20.8	77.3
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	6.4	19.9	55.2

Las conversiones obtenidas a 300°C fueron menores a 10% con todos los catalizadores de níquel evaluados. A 350°C se obtuvieron conversiones entre 15 y 23% para la mayoría de los catalizadores, con excepción de los catalizadores soportados en CeO₂ puro, que alcanzaron conversiones de 31.3 y 46.7% para las series ex-A y ex-N, respectivamente. Finalmente, a 400°C se observó que solamente los catalizadores soportados en óxidos puros alcanzaron prácticamente 100% de conversión de etanol. Los catalizadores de la serie ex-N fueron, en términos de conversión, mejores en comparación con los catalizadores de la serie ex-A.

A partir de las conversiones calculadas se determinó la energía de activación de cada catalizador considerando a la velocidad de desaparición del etanol como de primer orden de acuerdo a resultados publicados anteriormente [36,76]. Las constantes de pseudo primer orden se graficaron contra el inverso de la temperatura para determinar el valor de la energía de activación. Los valores obtenidos para las constantes y para las energías de activación, así como los coeficientes de correlación, R², se muestran en la tabla 4.8. Como ejemplo, la figura 4.22 contiene la gráfica de Arrhenius para el catalizador Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A.

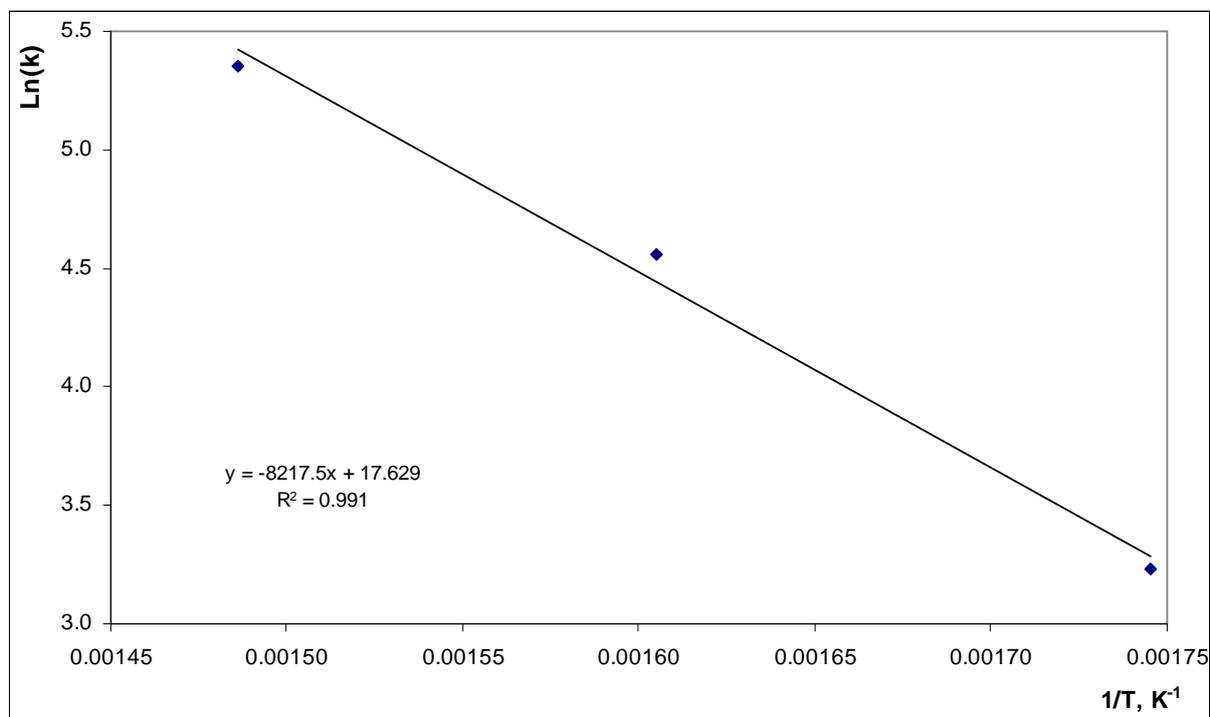


Tabla 4.22 Gráfica de Arrhenius para el catalizador Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A.

Tabla 4.8. Energías de activación y constantes de pseudo primer orden calculadas a las temperaturas de reacción para los catalizadores de níquel.

Catalizador	k, cm ³ /gcat·s			E _A kcal/mol	R ²
	300°C	350°C	400°C		
Ni/CeO ₂ ex-A	25.4	216.9	2555.1	35.2	0.99
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	25.4	95.2	211.9	16.3	0.99
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	38.8	147.3	363.5	17.2	1.00
Ni/ZrO ₂	38.2	115.4	2555.1	31.7	0.90
Ni/CeO ₂ ex-N	20.6	363.5	9311.4	46.7	0.99
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	41.3	134.7	856.6	23.0	0.97
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	38.4	128.3	463.2	19.0	1.00

De la tabla 4.8 se puede observar que los catalizadores soportados en óxidos mixtos, sin importar el precursor empleado, mostraron una disminución en la energía de activación en comparación con aquellos soportados en cualquiera de los óxidos puros. Por lo mismo, a pesar de las conversiones observadas, que resultaron ser menores para los catalizadores soportados en los óxidos mixtos, el efecto del zirconio fue positivo al disminuir la energía de activación de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación del etanol para producir hidrógeno y acetaldehído. Por otro lado, las energías de activación calculadas para los catalizadores preparados a partir del NAC fueron menores a las calculadas para los preparados a partir de NCH.

Dado que son pocos los trabajos en los que se menciona la manera en la que los autores definen los tiempos de contacto del sistema resulta complicado establecer una comparación en términos de las constantes de reacción. Al respecto, Sun et al [36] sí reportaron las constantes, aunque lo hicieron a 130°C y en ausencia de vapor para catalizadores de Ni soportados en Al₂O₃, Y₂O₃ y La₂O₃. Estos autores también calcularon la energía de activación de cada uno de estos sistemas obteniendo valores de 70.7, 29.5 y 7.8 kcal/mol, respectivamente.

En cuanto a las distribuciones de productos calculadas para cada catalizador, éstas se reportan en las tablas 4.9 a 4.11. También se presentan de forma gráfica en las figuras 4.23 a 4.25.

A 300°C (tabla 4.9 y figura 4.23) los catalizadores de níquel de la serie ex-A mostraron diferencias considerables entre sí. Por un lado, al aumentar el contenido de Zr, la cantidad de hidrógeno producido aumentó en estos catalizadores (Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A y Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-

A). Por otro, la cantidad de acetaldehído formado con los catalizadores Ni/CeO₂ ex-A y Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A fue de más de un orden de magnitud mayor en comparación con el catalizador Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A, lo que indica un aumento en la actividad para la ruptura del enlace carbono-carbono en la molécula del acetaldehído por parte de este sistema. Asimismo las cantidades de CO y CH₄ presentes fueron mínimas en comparación con los otros dos catalizadores preparados a partir de NAC. Lo anterior indica que la composición del soporte también tiene un efecto importante en la distribución de productos de reacción debido a las modificaciones en las propiedades de óxido-reducción de estos catalizadores.

En cuanto a los catalizadores de la serie ex-N, el comportamiento observado fue distinto; los catalizadores Ni/CeO₂ ex-N, Ni/ZrO₂ y Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N mostraron un comportamiento similar entre sí, siendo hidrógeno y acetaldehído los principales productos de reacción, aunque el catalizador Ni/CeO₂ ex-N también presentó cantidades considerables de CO y CH₄. En cambio, la distribución de productos del catalizador Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N mostró mayores cantidades de CO y CH₄, además de CO₂.

Tomando como referencia nuevamente el trabajo de Sun et al [36], estos autores obtuvieron una conversión de etanol de 86.4% a 300°C, con un rendimiento de hidrógeno de 47.7% con un catalizador de Ni/Al₂O₃. La diferencia observada entre la conversión reportada por estos autores y la obtenida en este trabajo se debió a que el tiempo de contacto empleado por estos autores fue 16 veces mayor al empleado en esta investigación. Mariño y colaboradores [19] trabajaron con catalizadores de Ni-Cu-K/Al₂O₃ y obtuvieron una conversión de etanol de 83% para un catalizador con cargas de 3%Cu, 6%Ni y 0.15%K. Sin embargo, el tiempo de contacto empleado por estos autores fue también mayor (por un factor de 4, aproximadamente) al empleado en esta investigación.

Tabla 4.9. Distribución de productos con los catalizadores de níquel a 300°C.

Catalizador	X, % (a 300°C)	Y _{H2}	Y _{CO2}	Y _{CH4}	Y _{CO}	Y _{CH3CHO}
Ni/CeO ₂ ex-A	4.3	0.424	0.071	0.035	0.059	0.412
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	4.3	0.468	0.000	0.034	0.029	0.468
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	6.5	0.748	0.224	0.003	0.008	0.015
Ni/ZrO ₂	6.4	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500
Ni/CeO ₂ ex-N	3.5	0.482	0.000	0.030	0.042	0.446
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	6.9	0.513	0.025	0.063	0.106	0.294
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	6.4	0.494	0.000	0.005	0.007	0.494

El resto de los trabajos consultados referentes a catalizadores de Ni soportados en distintos sistemas han sido realizados a temperaturas mayores a las examinadas aquí o con tiempos de contacto tales que dificultan la comparación con los resultados obtenidos.

A 350°C (tabla 4.10 y figura 4.24) las diferencias en las distribuciones de productos de los distintos catalizadores fueron menores en comparación con los resultados obtenidos a 300°C. La principal diferencia se observó con el catalizador de Ni/ZrO₂, el cual mostró una menor actividad hacia la reformación del acetaldehído y del metano, al igual que para la oxidación del CO. La menor actividad de este material hacia la reacción de desplazamiento gas-agua (WGSR) se debió probablemente a la menor movilidad del oxígeno superficial del material en comparación con los óxidos de cerio puros y sus mezclas [47]. En cuanto a los catalizadores de la serie ex-N las distribuciones de productos mostraron fracciones molares de acetaldehído, CO y CH₄ menores al 4, 2.5 y 2%, respectivamente, teniendo CO₂ e H₂ como productos principales de reacción.

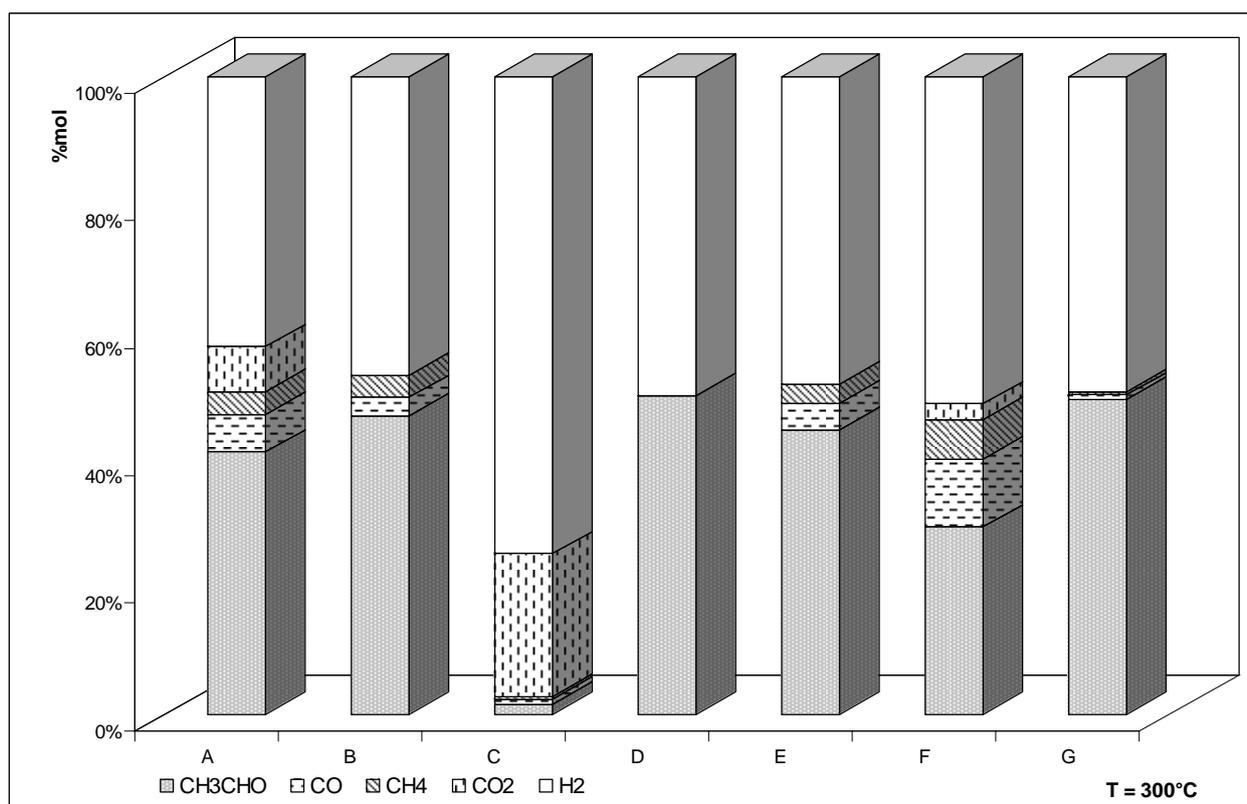


Figura 4.23. Distribución de productos para los catalizadores de níquel a 300°C. A, Ni/CeO₂ ex-A; B, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Ni/ZrO₂; E, Ni/CeO₂ ex-N; F, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; G, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

Tabla 4.10. Distribución de productos con los catalizadores de níquel a 350°C.

Catalizador	X, % (a 350°C)	y _{H2}	y _{CO2}	y _{CH4}	y _{CO}	y _{CH3CHO}
Ni/CeO ₂ ex-A	31.3	0.741	0.220	0.007	0.018	0.013
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	15.2	0.631	0.123	0.101	0.109	0.036
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	22.5	0.726	0.191	0.018	0.046	0.019
Ni/ZrO ₂	18.1	0.399	0.000	0.229	0.215	0.157
Ni/CeO ₂ ex-N	46.7	0.712	0.240	0.017	0.024	0.007
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	20.8	0.743	0.183	0.010	0.024	0.039
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	19.9	0.699	0.264	0.006	0.012	0.018

En los catalizadores de la serie ex-A, los resultados obtenidos con los catalizadores Ni/CeO₂ ex-A y Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A fueron similares dentro del error experimental, siendo H₂ y CO₂ los principales productos de reacción. La excepción fue el catalizador de Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A en el que las cantidades de CO, CH₄ y CH₃CHO fueron de más del doble de las observadas en el resto de los catalizadores.

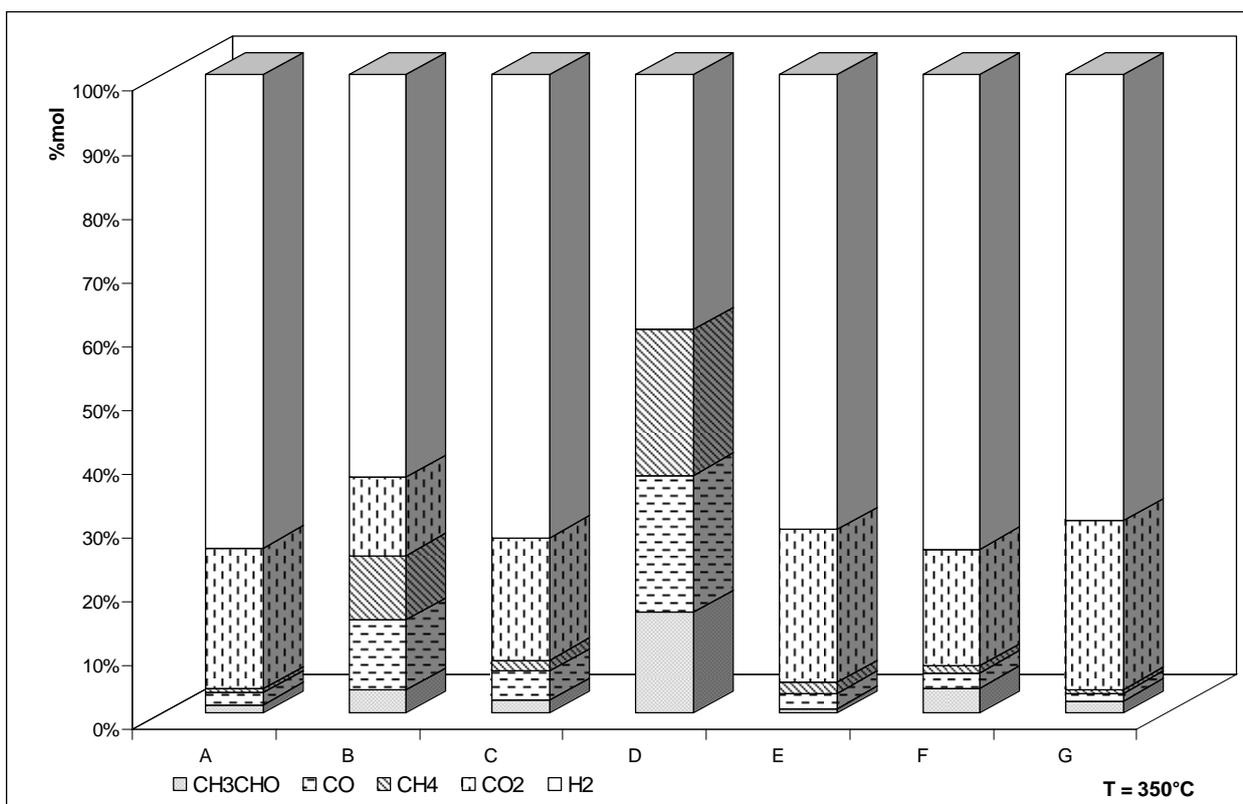


Figura 4.24. Distribución de productos para los catalizadores de níquel a 350°C. A, Ni/CeO₂ ex-A; B, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Ni/ZrO₂; E, Ni/CeO₂ ex-N; F, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; G, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

Tabla 4.11. Distribución de productos con los catalizadores de níquel a 400°C.

Catalizador	X, % (a 400°C)	y_{H_2}	y_{CO_2}	y_{CH_4}	y_{CO}	y_{CH_3CHO}
Ni/CeO ₂ ex-A	98.8	0.739	0.239	0.014	0.007	0.000
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	30.7	0.737	0.212	0.008	0.029	0.013
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	46.7	0.740	0.199	0.008	0.030	0.023
Ni/ZrO ₂	98.8	0.629	0.239	0.117	0.015	0.000
Ni/CeO ₂ ex-N	100	0.729	0.218	0.047	0.006	0.000
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	77.3	0.718	0.232	0.028	0.019	0.003
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	55.2	0.744	0.222	0.006	0.013	0.015

A 350°C, en los catalizadores de la serie ex-A se observó que la fracción molar del H₂ disminuyó en los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, en particular para el caso del catalizador Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A, lo que pudiera haber sido ocasionado en parte por la menor conversión alcanzada (15%) en comparación con las obtenidas con los catalizadores Ni/CeO₂ ex-A (31%) y Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A (23%).

En relación a los catalizadores de la serie ex-N, éstos mostraron distribuciones de productos similares, independientemente de la conversión alcanzada por cada uno de ellos aunque las cantidades de CH₄ y CO observadas con el catalizador Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N fueron la mitad de las obtenidas con los catalizadores Ni/CeO₂ ex-N y Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N.

Por último, la figura 4.25 y la tabla 4.11 contienen las distribuciones de productos obtenidas a 400°C. A esta temperatura se observaron composiciones similares en todos los sistemas, con excepción del catalizador soportado en ZrO₂, que mostró una menor producción de hidrógeno a pesar de haber alcanzado una conversión de etanol de 98.8%. La disminución en el hidrógeno producido se debió principalmente al aumento en la cantidad de metano observado en los productos. Los catalizadores soportados en los óxidos mixtos de la serie ex-A mostraron cantidades ligeramente mayores de CO y de acetaldehído, aunque también hubo una disminución en la cantidad de CH₄ presente; resultados similares se observaron en los catalizadores de la serie ex-N.

Los rendimientos de H₂ observados a 400°C fueron similares a los obtenidos por Frusteri et al [24] con un catalizador de Ni/MgO pero con una temperatura de reacción de 650°C. Esto sugiere que el CeO₂ y los óxidos mixtos favorecen notablemente la producción de hidrógeno a menores temperaturas en comparación con catalizadores de Ni soportados en otros sistemas como Al₂O₃

[10,19,22,24,36], Y_2O_3 [24,35], y La_2O_3 [10,24]. Por otro lado, Srinivas et al [29] trabajaron también con catalizadores $NiO-CeO_2-ZrO_2$ y obtuvieron rendimientos de hidrógeno mayores a 67% en todos los sistemas estudiados, a 550°C.

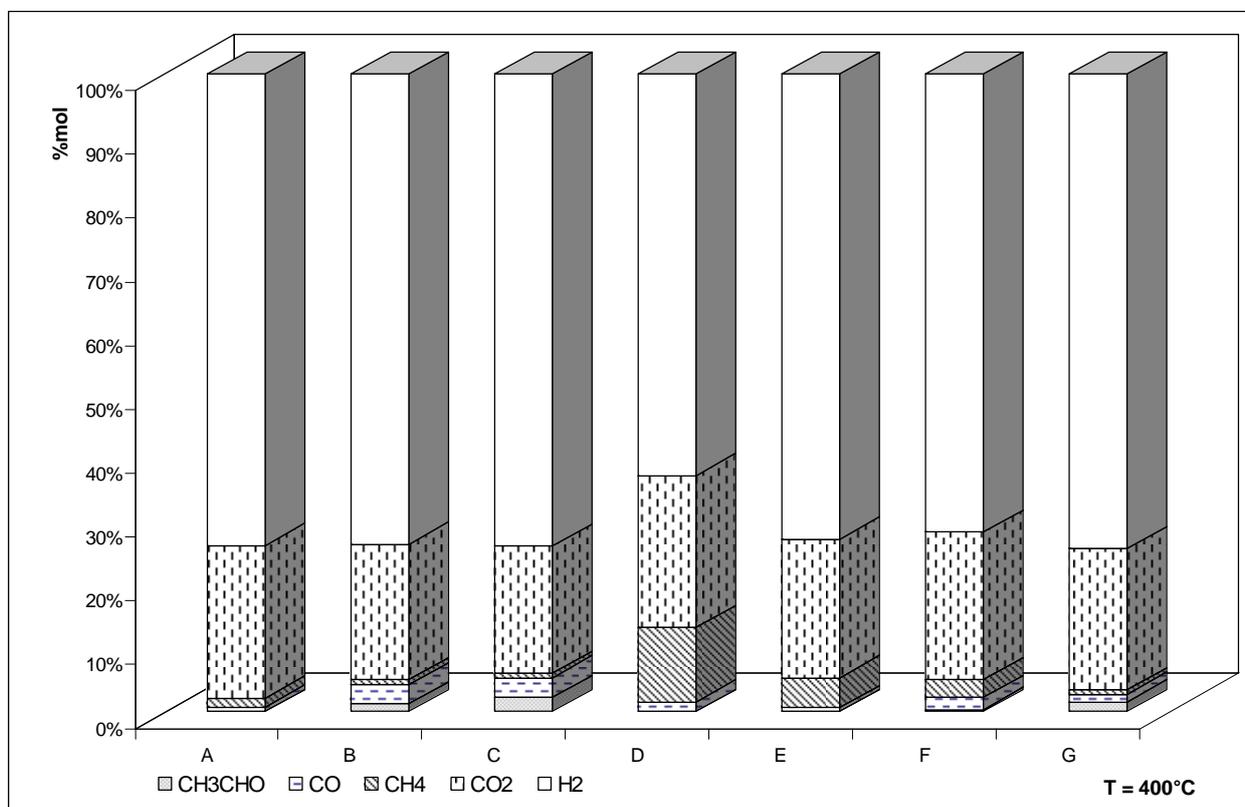


Figura 4.25. Distribución de productos para los catalizadores de níquel a 400°C. A, Ni/CeO₂ ex-A; B, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Ni/ZrO₂; E, Ni/CeO₂ ex-N; F, Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; G, Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

4.5.2. Catalizadores de rodio

La tabla 4.12 contiene las conversiones obtenidas para los catalizadores de rodio a 300, 350 y 400°C. En contraste con los catalizadores de níquel, los de rodio fueron mucho más activos, alcanzando conversiones de hasta 84% a 300°C, con el catalizador Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A. En relación a los catalizadores de rodio de la serie ex-A se observó que la conversión obtenida por los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos fue mayor que la obtenida con los óxidos puros, incrementándose al aumentar el contenido de zirconio en el soporte en el intervalo de temperaturas estudiado. En cuanto a la serie ex-N, se obtuvieron conversiones menores, siendo la mínima de la serie aquella reportada para el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N.

Tabla 4.12. Conversiones obtenidas para los catalizadores de rodio.

Catalizador	300 °C	350 °C	400 °C
Rh/CeO ₂ ex-A	6.9	36.0	83.3
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	75.6	100.0	100.0
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	83.8	100.0	100.0
Rh/ZrO ₂	45.7	93.2	100.0
Rh/CeO ₂ ex-N	67.5	98.3	100.0
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	21.4	43.0	69.5
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	61.7	90.3	100.0

A 350°C las conversiones fueron mayores de 90%, con excepción de los catalizadores Rh/CeO₂ ex-A y Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N. En los catalizadores de la serie ex-A se mantuvo la misma tendencia en la que los catalizadores soportados en los óxidos mixtos fueron más activos que los soportados en los óxidos puros. Ya a 400°C, con excepción de los catalizadores Rh/CeO₂ ex-A y Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N, los demás materiales alcanzaron 100% de conversión.

El sistema Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.13 y 0.8) fue estudiado anteriormente por Roh et al [37]. Estos autores reportaron conversiones mayores a 80% a 450°C y una mayor selectividad hacia hidrógeno en comparación con el resto de los catalizadores de rodio estudiados (Rh/Al₂O₃, Rh/ZrO₂). Por otra parte, en estudios realizados con catalizadores de 1%Rh/Al₂O₃ [18,30] se ha observado que a pesar de que este sistema es altamente activo para la ruptura del enlace C-C del etanol se necesitan temperaturas mayores a 600°C para obtener rendimientos de hidrógeno y conversiones similares a las obtenidas en este trabajo.

Por otro lado, se determinaron las energías de activación a partir de las conversiones obtenidas en cada temperatura estudiada. La tabla 4.13 muestra estos resultados.

Tabla 4.13. Energías de activación y constantes de pseudo primer orden calculadas a las temperaturas de reacción para los catalizadores de rodio.

Catalizador	k, cm ³ /gcat·s			E _A kcal/mol	R ²
	300°C	350°C	400°C		
Rh/CeO ₂ ex-A	41.3	257.8	1033.9	24.7	1.00
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	815.8	3990.6	11971.8	20.6	1.00
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	1051.5	2660.4	9311.4	16.6	0.98
Rh/ZrO ₂	353.5	1553.0	10641.6	25.9	0.99
Rh/CeO ₂ ex-N	649.3	2353.9	9311.4	20.3	1.00
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	139.1	324.7	686.0	12.2	1.00
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	554.4	1347.8	10641.6	15.1	0.99

En la figura 4.26 se graficaron las energías de activación determinadas para todos los catalizadores contra la fracción molar de Ce en el soporte. En esta figura se observó un efecto similar en los catalizadores de níquel y rodio, en el que el zirconio disminuye la energía de activación necesaria para convertir al etanol (a acetaldehído e H₂ en un primer paso). Por otra parte se observó que las energías de activación de los catalizadores de níquel soportados en los óxidos puros fueron mayores que las de los catalizadores de rodio soportados en los mismos sistemas. Sin embargo, el efecto del zirconio en las energías de activación fue más notorio en el caso de los catalizadores de níquel, siendo que algunas de las energías de activación de estos catalizadores soportados en los óxidos mixtos fueron incluso menores que las calculadas para los catalizadores de rodio.

En cuanto a las distribuciones de productos obtenidas para los distintos catalizadores de rodio en el intervalo de temperaturas estudiado, las tablas 4.14 a 4.16 y las figuras 4.27 a 4.29 muestran los resultados obtenidos.

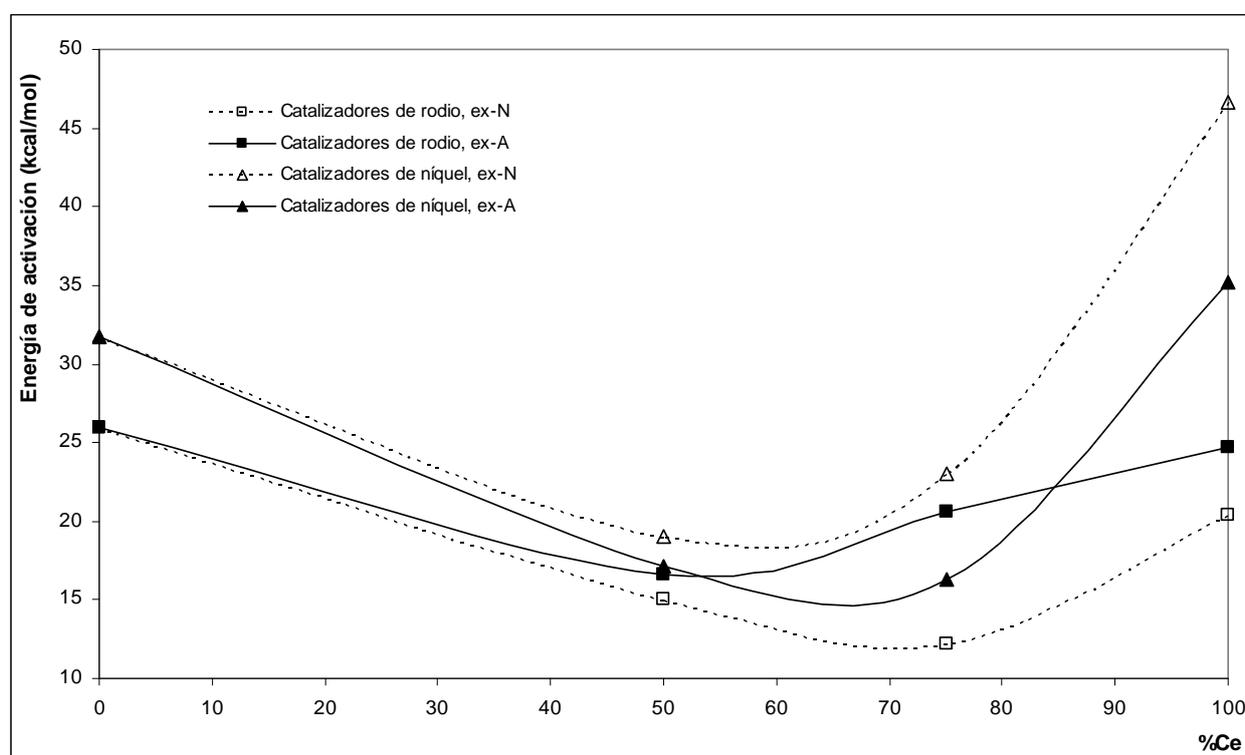


Figura 4.26. Energías de activación calculadas para los catalizadores de níquel y rodio graficadas contra la composición del soporte.

A 300°C (figura 4.27 y tabla 4.14), las distribuciones de productos para los catalizadores de rodio de la serie ex-N fueron similares, siendo mayores para el caso de los óxidos mixtos. También es importante resaltar que con excepción del catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N (el menos activo de la serie, aunque fue el que menores cantidades de CO y CH₄ presentó), los otros dos catalizadores preparados a partir del NCH convirtieron casi por completo el acetaldehído.

Tabla 4.14. Distribución de productos con los catalizadores de rodio a 300°C.

Catalizador	X, % (a 300°C)	y _{H2}	y _{CO2}	y _{CH4}	y _{CO}	y _{CH3CHO}
Rh/CeO ₂ ex-A	6.9	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	75.6	0.315	0.024	0.360	0.301	0.000
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	83.8	0.706	0.233	0.038	0.023	0.000
Rh/ZrO ₂	45.8	0.611	0.098	0.109	0.151	0.031
Rh/CeO ₂ ex-N	67.5	0.605	0.158	0.117	0.115	0.004
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	21.4	0.693	0.145	0.056	0.054	0.052
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	61.7	0.612	0.149	0.109	0.123	0.007

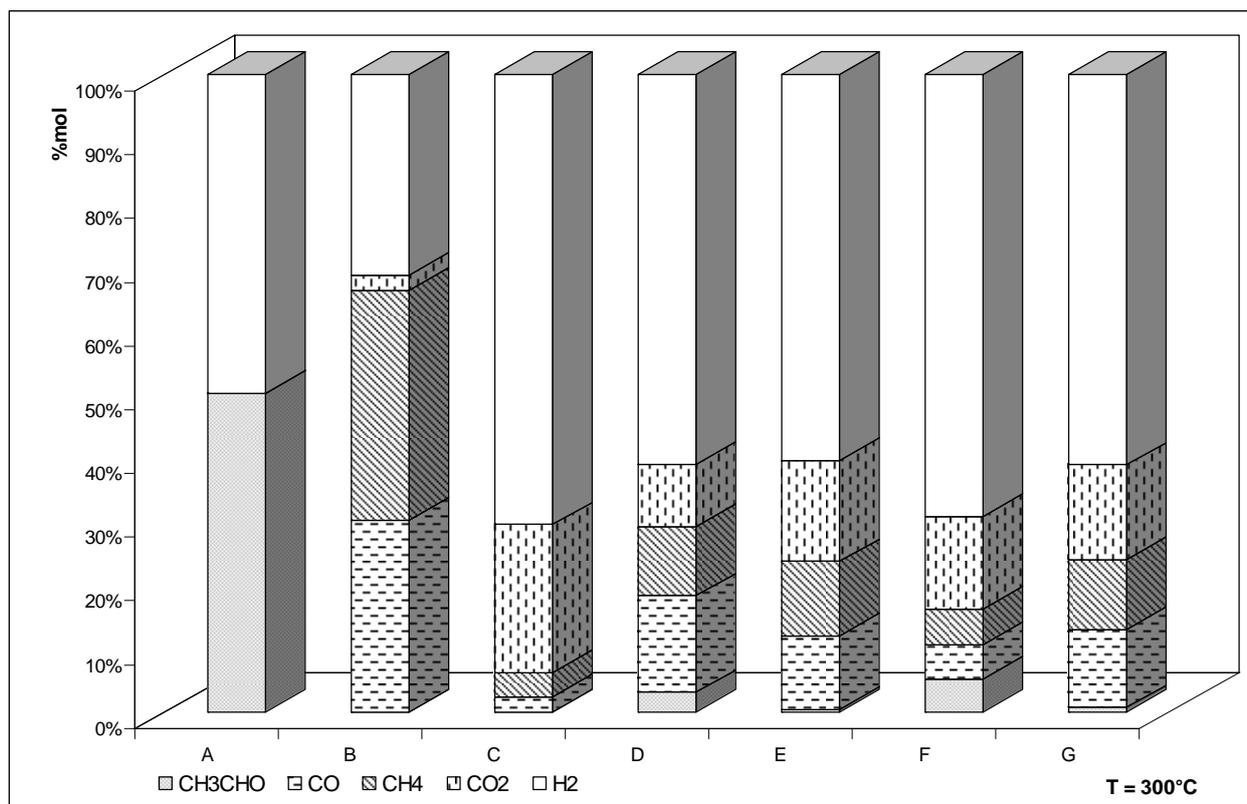


Figura 4.27. Distribución de productos para los catalizadores de rodio a 300°C. A, Rh/CeO₂ ex-A; B, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Rh/ZrO₂; E, Rh/CeO₂ ex-N; F, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; G, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

Las distribuciones de productos calculadas para los catalizadores de rodio de la serie ex-A, fueron considerablemente distintas a los observados en la otra serie, en particular para el catalizador Rh/CeO₂ ex-A en el que debido a la baja conversión obtenida (6.9%) sólo se obtuvieron acetaldehído e hidrógeno como productos de reacción, mientras que con los catalizadores Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A y Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A la conversión del acetaldehído fue total teniendo como productos principales H₂, CH₄ y CO para el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A y CO₂ e H₂ para el catalizador Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A, indicativo de una mayor capacidad de reformación (de acetaldehído y metano) así como una mejora en las propiedades redox de los catalizadores soportados en los óxidos mixtos. Dentro de esta misma serie fue posible observar nuevamente un efecto positivo del zirconio en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos, favoreciendo no sólo la reformación total del etanol y el acetaldehído sino también aumentando la oxidación de CO hacia CO₂ y disminuyendo la cantidad de CH₄, lo que se reflejó en mayores cantidades de H₂.

A 350°C (figura 4.28 y tabla 4.15), al aumentar el contenido de zirconio en los catalizadores de la serie ex-A se favoreció la reformación del acetaldehído y del metano, así como un aumento en la WGSR que se observa en menores cantidades de CO y mayores de CO₂.

Por otra parte, los catalizadores de la serie ex-N, junto con el catalizador Rh/ZrO₂, mostraron rendimientos similares de H₂. En cuanto a la distribución de productos C₁ no hubo una relación aparente entre las cantidades de CO, CO₂ y CH₄, y el contenido de Zr. Cabe resaltar, sin embargo, que de los materiales preparados a partir de NCH, el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N fue el que mayor cantidad de acetaldehído presentó.

Tabla 4.15. Distribución de productos con los catalizadores de rodio a 350°C.

Catalizador	X, % (a 350°C)	y _{H2}	y _{CO2}	y _{CH4}	y _{CO}	y _{CH3CHO}
Rh/CeO ₂ ex-A	36.0	0.504	0.035	0.216	0.185	0.061
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	99.9	0.408	0.209	0.328	0.055	0.000
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	99.0	0.626	0.238	0.120	0.016	0.000
Rh/ZrO ₂	93.2	0.608	0.125	0.104	0.156	0.007
Rh/CeO ₂ ex-N	98.3	0.625	0.223	0.115	0.037	0.000
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	43.0	0.581	0.158	0.162	0.064	0.035
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	90.3	0.627	0.202	0.109	0.059	0.003

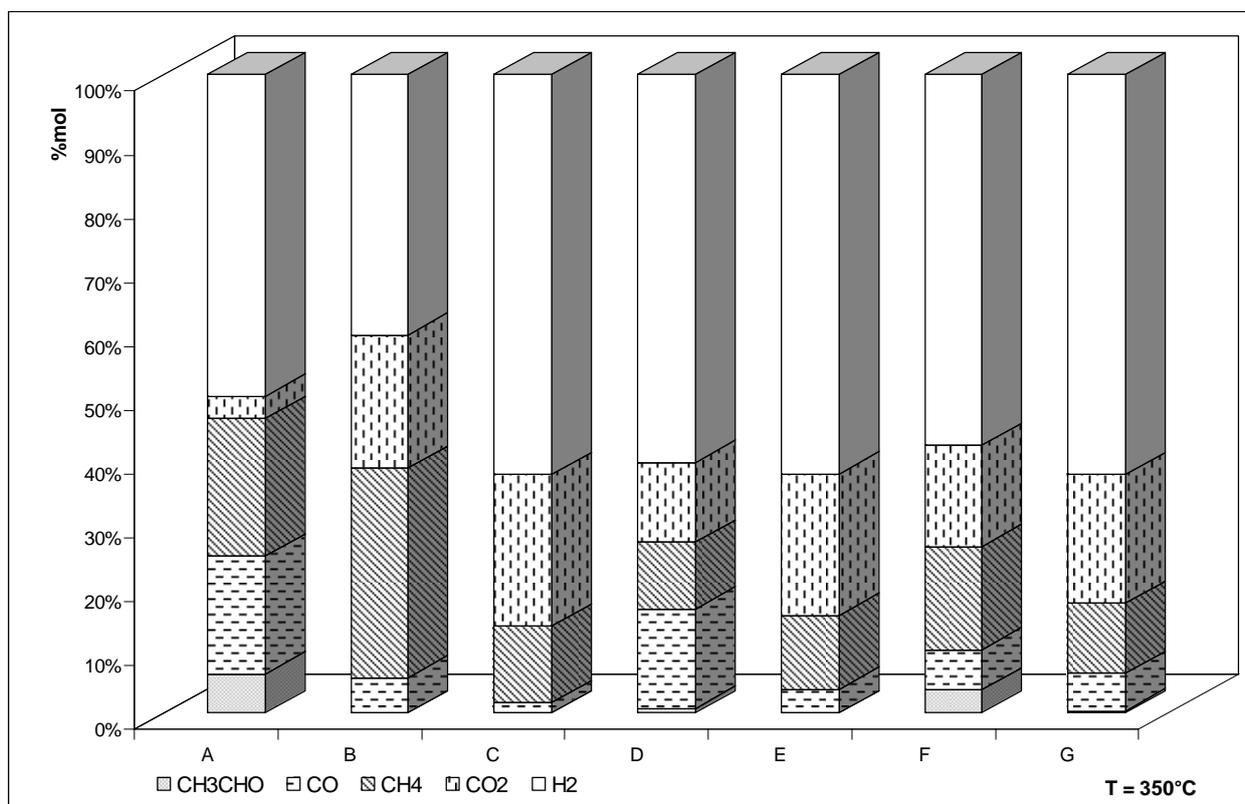


Figura 4.28. Distribución de productos para los catalizadores de rodio a 350°C. A, Rh/CeO₂ ex-A; B, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Rh/ZrO₂; E, Rh/CeO₂ ex-N; F, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; G, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

Por último, a 400°C (figura 4.29 y tabla 4.16) se observaron distribuciones de productos similares en todos los catalizadores. Las principales diferencias entre las dos series de catalizadores se observaron en las cantidades de CO producido. Los catalizadores soportados sobre la serie ex-A fueron más activos en la WGSR.

En la serie ex-A el catalizador que presentó mayores rendimientos de hidrógeno a esta temperatura fue el Rh/CeO₂ ex-A, para el que se observaron cantidades mínimas de CO y CH₄, a pesar de haber sido el menos activo de la serie. Por otra parte, a pesar de que el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A resultó ser más activo en comparación con el sistema anterior, fue el que produjo más metano, lo que se reflejó en una disminución considerable en el rendimiento del hidrógeno en comparación con el resto de los catalizadores. Algo parecido sucedió con los sistemas Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A, Rh/ZrO₂ y los de la serie ex-N, sólo que la cantidad de metano producida en estos sistemas fue menos de la mitad de la observada en el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A.

Tabla 4.16. Distribución de productos con los catalizadores de rodio a 400°C.

Catalizador	X, % (a 400°C)	y_{H_2}	y_{CO_2}	y_{CH_4}	y_{CO}	y_{CH_3CHO}
Rh/CeO ₂ ex-A	83.3	0.735	0.243	0.013	0.009	0.000
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	100.0	0.447	0.232	0.297	0.024	0.000
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	100.0	0.650	0.244	0.098	0.008	0.000
Rh/ZrO ₂	100.0	0.650	0.214	0.088	0.048	0.000
Rh/CeO ₂ ex-N	100.0	0.664	0.240	0.083	0.013	0.000
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	69.5	0.629	0.199	0.113	0.044	0.014
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	100.0	0.594	0.222	0.146	0.038	0.000

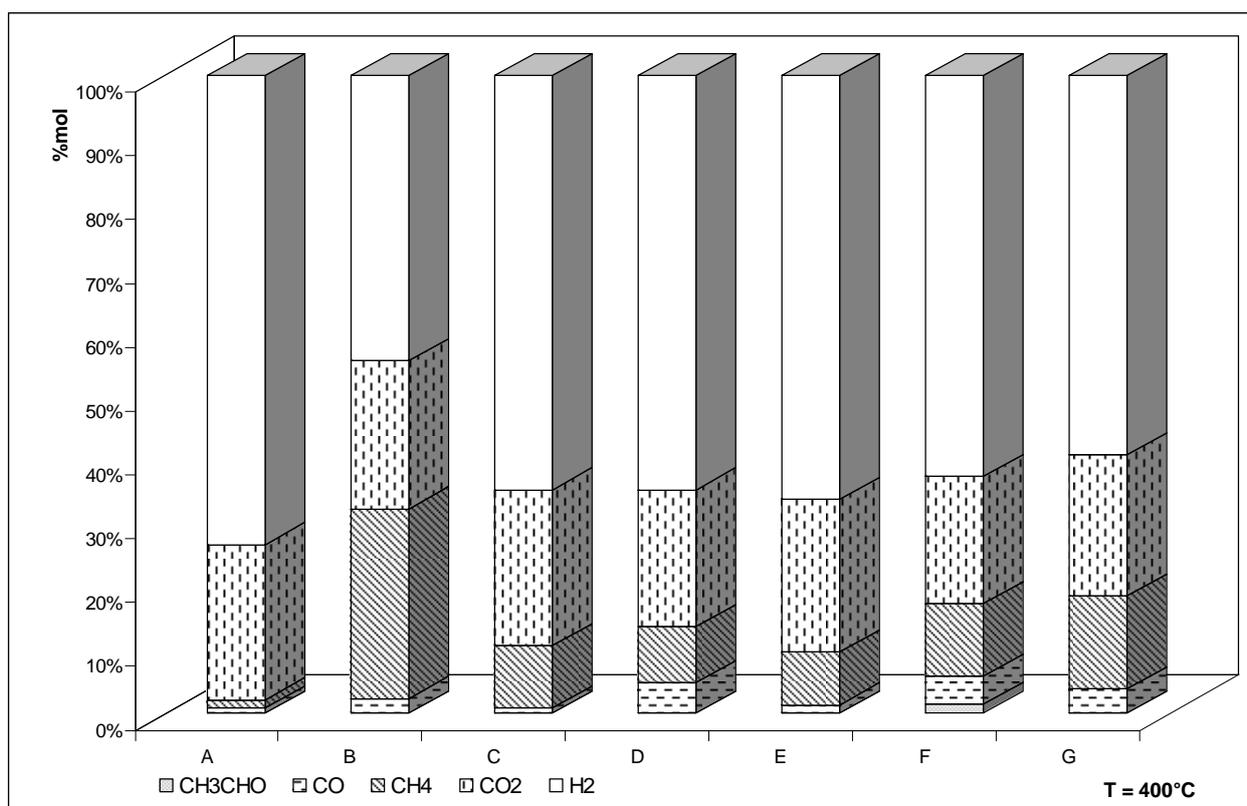


Figura 4.29. Distribución de productos para los catalizadores de rodio a 400°C. A, Rh/CeO₂ ex-A; B, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A; C, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-A; D, Rh/ZrO₂; E, Rh/CeO₂ ex-N; F, Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-N; G, Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N.

Finalmente, es importante recalcar que en ninguno de los catalizadores de níquel y rodio estudiados se observó desactivación durante la duración de los experimentos (~5h). Estas pruebas, sin embargo, no permiten concluir sobre la estabilidad del sistema por lo que se requiere de experimentos de mayor duración, en particular para los catalizadores más activos y selectivos.

5. Discusión de resultados

A partir de los resultados obtenidos de las distintas pruebas de caracterización realizadas se observó un fuerte efecto de la composición del soporte y del precursor de síntesis en las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los materiales sintetizados.

En relación con el efecto del precursor de cerio utilizado se observó que los soportes mixtos preparados a partir de NCH tuvieron menores áreas específicas en comparación con las obtenidas con los óxidos puros (CeO_2 y ZrO_2), mientras que aquéllos preparados a partir de NAC presentaron áreas dos veces mayores con respecto al resto de los materiales sintetizados. Resultados similares se observaron con los volúmenes de poro.

La estructura cristalina de los materiales también presentó diferencias notables dependiendo del precursor empleado en la síntesis de los soportes. Los soportes mixtos preparados a partir de NAC formaron soluciones sólidas, incluso con una fracción molar de ZrO_2 de 0.5; lo anterior se confirmó por el desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores, junto con una disminución del parámetro de celda de la ceria. Esto se debió a la sustitución parcial de iones de Ce^{4+} por iones de Zr^{4+} en la estructura cúbica del CeO_2 . Asimismo, se observó una disminución en el tamaño de cristalito promedio conforme se aumentó el contenido de Zr en los materiales debido a la inhibición del sinterizado del material durante el proceso de calcinación, en acuerdo con resultados publicados anteriormente [44,60]. Por otra parte, los materiales preparados a partir de NCH no formaron soluciones sólidas, el análisis por DRX mostró segregación de la ZrO_2 , lo que se apreció con mayor facilidad en el soporte $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ex-N. El tamaño de partícula de los soportes de esta serie (ex-N) no mostró una relación aparente con la composición del soporte.

Estas diferencias fueron también observadas por Letichevsky et al [42] con sistemas de composición nominal $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ preparados por coprecipitación. Estos autores propusieron que las diferencias observadas se deben al tipo de complejos formados en solución para cada uno de los precursores de cerio. Sugirieron que la presencia del ión $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, formado por el NAC en solución, favorece la formación de soluciones sólidas debido a una interacción electrostática

favorable con el ión ZrO^{2+} formado por el nitrato de zirconilo en solución acuosa. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta otros parámetros de síntesis como la velocidad de precipitación de los distintos precursores o el agente precipitante empleado ya que otros autores [45] han reportado la formación de soluciones sólidas utilizando NCH y nitrato de zirconilo como precursores de síntesis, pero empleando otros agentes precipitantes, como KOH. También se ha reportado la síntesis de soluciones sólidas partiendo de los mismos o de distintos precursores pero siguiendo distintos procedimientos de síntesis [43,57,62].

Las propiedades electrónicas de los soportes y de los catalizadores también se vieron modificadas dependiendo de la composición de los materiales y del precursor de síntesis empleado. Estas diferencias se observaron principalmente en la intensidad de las bandas de transferencia de carga en la zona del UV. En los soportes, la intensidad de estas bandas en los materiales preparados a partir de NCH fueron menores al aumentar el contenido de Zr, en comparación con el espectro del CeO_2 ex-N. Por otra parte, las intensidades observadas en los soportes de la serie ex-A fueron menores a las observadas en los soportes de la serie ex-N. Diferencias similares fueron observadas anteriormente por Sánchez Escribano et al [59]. Estos autores no encontraron ninguna relación entre la intensidad de las bandas observadas y la composición de los materiales examinados, sin embargo, observaron que las bandas más intensas se desplazaron hacia longitudes de onda mayores aunque no explican la razón de este comportamiento.

Asimismo, estos autores observaron una pérdida de intensidad en los espectros de los soportes calcinados a mayores temperaturas ($900^\circ C$), en contraste a lo observado en este trabajo ya que los tamaños de cristalito promedio calculados para la serie ex-A fueron menores a los calculados para la serie ex-N mientras que en ésta última serie las bandas de transferencia de carga observadas en la zona del UV fueron más intensas que las observadas en los materiales de la serie ex-A. Además, los óxidos de cerio puro presentaron intensidades distintas entre sí, a pesar de tener tamaños de cristal semejantes (21.6 y 26.1 nm para el CeO_2 ex-A y el CeO_2 ex-N, respectivamente).

Los espectros de UV-Vis de los catalizadores de Ni en estado óxido presentaron diferencias similares a las observadas con los soportes en la zona del UV, aunque también se observaron bandas de transiciones d-d correspondientes a Ni^{2+} en coordinación octaédrica. Sin embargo, Srinivas [29]

atribuyó a especies Ni^+ la banda observada en 463 nm, por lo que el NiO podría encontrarse parcialmente reducido debido a la donación de electrones por parte del soporte [47]. Por otra parte, para los catalizadores de Rh sólo se observó una banda entre los 400 y 800 nm y otra más ubicada en 310 nm que, sin embargo, sólo se observó en el catalizador Rh/CeO₂ ex-A después de haber restado el espectro del soporte al del catalizador. Esta última banda sugiere que el Rh se encuentra como Rh^{+3} y, aunque no permite concluir al respecto, resultados anteriores mostraron que el Rh₂O₃ se obtiene como producto de la calcinación del nitrato de Rh(III), mientras que para obtener RhO₂, por ejemplo, se requieren temperaturas entre 700 y 800°C y altas presiones de O₂ [69].

Con relación a las propiedades de óxido-reducción de los materiales se observó que los soportes y los catalizadores preparados a partir de nitrato amoniacal de cerio fueron más reducibles en comparación con los preparados a partir de nitrato de cerio hexahidratado debido a que la sustitución parcial de iones Ce^{4+} por iones Zr^{4+} en las soluciones sólidas promovió la reducibilidad de los soportes. En los catalizadores se observó un efecto similar ya que la temperatura de reducción de los metales y de la superficie del soporte fue menor con la presencia del Ni y del Rh.

El efecto del precursor empleado en las propiedades catalíticas de los catalizadores no fue tan marcado como el observado en las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores preparados. Para el caso de los catalizadores de Ni se observó que los catalizadores de la serie ex-N alcanzaron conversiones mayores a las obtenidas con los de la serie ex-A. Por otra parte, el efecto del precursor no fue claro en las distribuciones de productos obtenidas con los distintos sistemas. A 400°C las diferencias en la selectividad en los catalizadores fueron mínimas y caen dentro del error experimental. Finalmente, al analizar las conversiones obtenidas para los catalizadores de Ni de las dos series se observó que sin importar el precursor, las conversiones observadas en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos fueron menores a las obtenidas en los catalizadores soportados en CeO₂ y ZrO₂.

En los catalizadores de rodio el efecto del precursor y de la composición de los soporte fue más claro. Los catalizadores de rodio de la serie ex-A fueron, con excepción del catalizador Rh/CeO₂ ex-A, más activos que los de la serie ex-N, aunque estos últimos fueron más selectivos hacia la producción de hidrógeno a 300 y 350°C.

En cuanto al efecto de la composición, éste fue distinto en cada una de las series. En los catalizadores de la serie ex-A se observó un aumento en la actividad al aumentar el contenido de zirconio en los soportes, lo que pudiera atribuirse al aumento en las áreas específicas de los soportes, mientras que las conversiones observadas en los catalizadores la otra serie disminuyeron con respecto a las obtenidas con el catalizador Rh/CeO₂ ex-N. Las distribuciones de productos también se vieron modificadas con la composición del soporte. Por un lado, los catalizadores de rodio de la serie ex-A mostraron una disminución en la cantidad de CO producido junto con un aumento en el rendimiento del CO₂, lo que indica que la presencia del Zr favorece las reacciones de oxidación mediante una mejora en la reducibilidad del soporte. Por el contrario, los catalizadores de rodio de la serie ex-N mostraron mayores cantidades de CO y menores de CO₂. Lo anterior apunta al hecho de que la modificación en las propiedades texturales (mayores áreas específicas) y estructurales (formación de soluciones sólidas) tuvo un efecto positivo en las propiedades catalíticas de los catalizadores de rodio de la serie ex-A. El catalizador Rh/ZrO₂ fue el menos activo para la oxidación del CO.

En relación a la producción de hidrógeno se observó que ésta aumentó al incrementar el contenido de Zr en los catalizadores de rodio de la serie ex-A. En los catalizadores de la serie ex-N se observó que las selectividades fueron también diferentes debido a los valores de conversión distintos en los que se compararon las muestras. Cabe señalar para la serie ex-N que debido a que el Zr no se incorporó en la estructura cristalina de la ceria, las propiedades catalíticas de estos sistemas serían independientes de la composición del catalizador.

Otra observación importante en este estudio fue que los rendimientos de cada uno de los productos fueron considerablemente distintos a los esperados termodinámicamente. La tabla 5.1 contiene las composiciones de equilibrio calculadas para cada una de las temperaturas estudiadas [15]. La figura 5.1, por otra parte, complementa esta información al graficar las composiciones teóricas entre 300 y 400°C.

En la figura 5.1 y en la tabla 5.1 se observa como en el dominio de temperaturas estudiado la cantidad de metano es mayor a las de H₂, CO₂ y CO; la cantidad de CO es, de hecho, despreciable en el dominio de temperaturas esperado, al igual que las del acetaldehído y del etanol. Lo anterior se

debe a que las reacciones que determinan la composición de equilibrio del sistema en esta región de temperaturas son principalmente la reacción inversa de la reformación de metano (metanación del CO), ecuación 4.1, y la WGSR, ecuación 2.12. El acetaldehído y el etanol son convertidos totalmente bajo estas condiciones de operación.



Al analizar la figura 5.1 y compararla con los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores, se observa que los rendimientos obtenidos en todos los catalizadores evaluados no corresponden a los del equilibrio termodinámico. Los rendimientos de hidrógeno fueron mayores a los teóricos, mientras que los observados para el metano fueron menores, en particular a 300 y 350°C. Por otra parte, las cantidades observadas de CO₂ no difirieron significativamente con respecto a las calculadas como sucedió en el caso del H₂ y del CH₄.

Tabla 5.1. Distribución de productos teórica calculada para el dominio de temperaturas estudiado [15].

Temperatura, °C	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	CH ₃ CHO
300	0.06	0.15	0.79	0.00	0.00
350	0.11	0.16	0.73	0.00	0.00
400	0.19	0.17	0.64	0.00	0.00

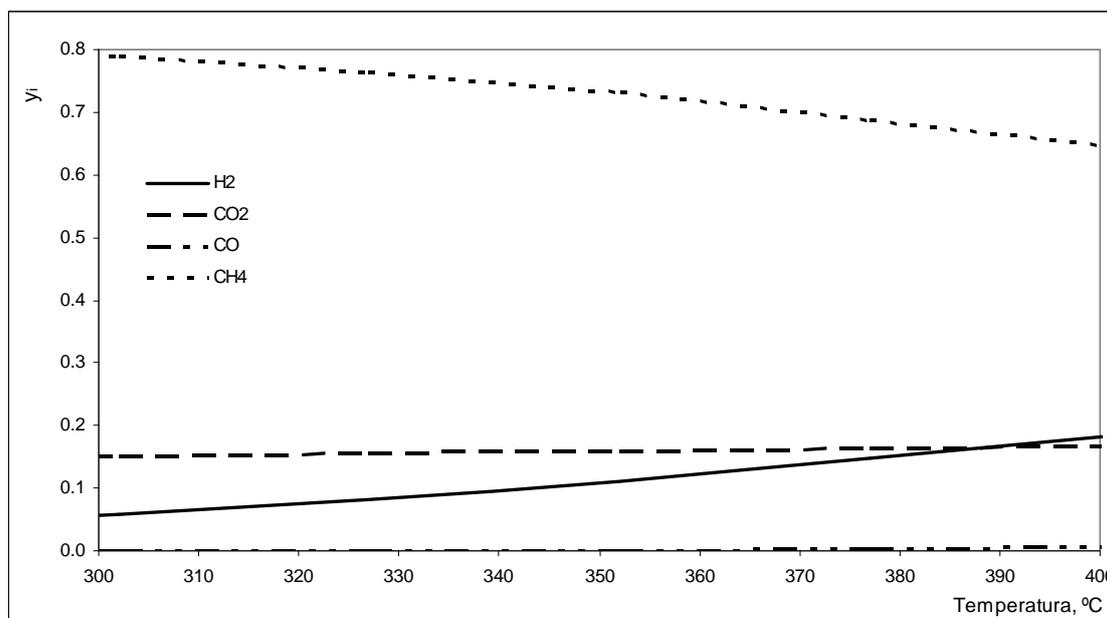
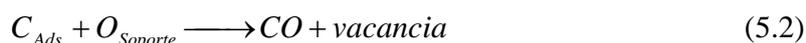


Figura 5.1. Distribución de productos teórica (base seca). P = 1 atm, n⁰_{H₂O}/n⁰_{Etanol} = 3.

Lo anterior, junto con las diferencias ya comentadas en los rendimientos observados de H₂ y CH₄ con respecto a los teóricos podría explicarse en términos de la descomposición de especies CH_x (precuroras del metano gaseoso) sobre la superficie del catalizador y su posterior oxidación hacia CO antes de que éstas sean desorbidas como metano (ecuaciones 5.1-3).



Finalmente, las tablas 5.2 y 5.3 muestran los rendimientos de hidrógeno para los catalizadores de Ni y Rh en el intervalo de temperaturas estudiado. En el caso de los catalizadores de Ni los mejores catalizadores para la producción de hidrógeno resultaron ser los soportados sobre CeO₂ puro. Sin embargo, se requirieron temperaturas de 400°C para obtener cantidades apreciables de H₂ en comparación con los sistemas de rodio. En general, los catalizadores de la serie ex-N fueron más selectivos.

Al analizar la figura 5.1 y compararla con los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores, se observa que los rendimientos obtenidos en todos los catalizadores evaluados no corresponden a los del equilibrio termodinámico. Los rendimientos de hidrógeno fueron mayores a los teóricos, mientras que los observados para el metano fueron menores, en particular a 300 y 350°C. Por otra parte, las cantidades observadas de CO₂ no difirieron significativamente con respecto a las calculadas como sucedió en el caso del H₂ y del CH₄.

Tabla 5.2. Rendimientos H₂. Catalizadores de Ni.

Catalizador	300°C	350°C	400°C
	molH ₂ /molEtanol	molH ₂ /molEtanol	molH ₂ /molEtanol
Ni/CeO ₂ ex-A	0.04	1.65	5.59
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	0.04	0.47	1.65
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	0.33	1.02	2.39
Ni/ZrO ₂	0.07	0.19	3.34
Ni/CeO ₂ ex-N	0.04	2.35	5.39
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	0.09	1.04	3.92
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	0.06	0.99	3.01

Tabla 5.3. Rendimientos de H₂. Catalizadores de Rh.

Catalizador	300°C molH ₂ /molEtanol	350°C molH ₂ /molEtanol	400°C molH ₂ /molEtanol
Rh/CeO ₂ ex-A	0.04	0.58	4.67
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-A	0.72	1.38	1.62
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-A	4.12	3.35	3.71
Rh/ZrO ₂	1.70	2.85	3.71
Rh/CeO ₂ ex-N	2.11	3.01	3.95
Rh/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ ex-N	0.90	1.18	2.35
Rh/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ ex-N	1.94	3.02	2.93

Por otra parte, aunque los catalizadores de rodio fueron más activos que los de níquel, se observó que el rendimiento de hidrógeno disminuyó al aumentar la temperatura en el caso de los catalizadores más activos de cada una de las series (Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ex-N y ex-A).

6. Conclusiones

Se prepararon soportes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ partiendo de distintos precursores de cerio. Los soportes mixtos preparados a partir de nitrato amoniacal de cerio formaron soluciones sólidas y presentaron áreas 2 veces mayores en comparación con los óxidos puros y los óxidos mixtos preparados a partir de nitrato de cerio hexahidratado. En cuanto a las propiedades redox de los catalizadores se observó que los metales soportados en los óxidos mixtos fueron más reducibles en comparación con los soportados en los óxidos puros. La presencia del metal (Ni o Rh) también favoreció la reducibilidad del soporte, y por lo tanto aumentó la disponibilidad de aniones O^{2-} para reacciones de oxidación. Esto fue confirmado al evaluar los catalizadores en las reacciones de reformación en las que se observaron menores cantidades de CO y mayores de CO_2 en los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos de ambas series.

El efecto de la composición de los soportes y del precursor de síntesis empleado se observó con mayor claridad en los catalizadores de rodio, mientras que en los de níquel no parece haber una relación directa entre la composición del soporte o el precursor de cerio empleado en las propiedades catalíticas de estos sistemas. En los catalizadores de rodio de la serie ex-A la presencia del Zr en los soportes aumentó las conversiones alcanzadas, además de favorecer la oxidación de CO hacia CO_2 .

Los mayores rendimientos de hidrógeno alcanzados a $400^\circ C$ con los catalizadores de Ni en comparación con los rodio, indican que la mayor actividad de los catalizadores de rodio también favorece la reacción de metanación del CO disminuyendo así los rendimientos de H_2 a expensas de un aumento en la cantidad de CH_4 .

A baja temperatura ($300^\circ C$), la alta actividad y selectividad hacia hidrógeno en la reformación de etanol a baja temperatura de un catalizador de Rh soportado en un material de $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, preparado a partir de nitrato amoniacal de cerio y nitrato de zirconilo por el método de coprecipitación, permite considerar este material como una alternativa para esta reacción.

Apéndice A.

Determinación de las condiciones de operación del reactor para despreciar los efectos de transporte inter e intrapartícula.

Antes de realizar las pruebas de evaluación catalítica con los catalizadores sintetizados se realizaron reacciones preliminares con un catalizador de Ni(5%)/CeO₂ para verificar que las condiciones de operación empleadas aseguraran que las resistencias al transporte de masa en la interfase gas-sólido (interpartícula) y dentro del catalizador (intrapartícula) fueran despreciables.

El catalizador utilizado fue tamizado hasta obtener tamaños de partícula entre 0.15 y 0.18 mm., las pruebas de reacción se hicieron en el sistema experimental descrito en la sección 3.2.5. Debido a limitaciones experimentales no fue posible variar de manera significativa el flujo de alimentación de los reactivos. Por lo mismo, para determinar si las resistencias a la transferencia de masa en la interfase gas-sólido podían ser despreciadas se aplicó el criterio de Mears para difusión externa [78]:

$$\frac{-r'_A \rho_B R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15$$

en donde:

n = orden de reacción

R = radio de la partícula del catalizador, cm

ρ_B = densidad volumétrica del lecho del catalizador, g/cm³

C_{Ab} = concentración volumétrica, mol/cm³

k_c = coeficiente de transferencia de masa, cm/s

$-r'_A$ = velocidad de reacción medida

Según Mears, si la desigualdad anterior se satisface es posible despreciar los efectos de transferencia de masa en la interfase fluido-sólido.

Si consideramos a las partículas del catalizador como esferas, es posible utilizar la correlación de Frössling [78] para calcular el coeficiente de transferencia de masa en este tipo de sistemas:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

Las tablas A.1 y A.2 contienen los valores calculados a distintas temperaturas del coeficiente de transferencia de masa y del criterio de Mears, junto con los valores de los parámetros y propiedades físicas empleadas en los cálculos.

Los resultados anteriores muestran que con los flujos y las temperaturas utilizados en las reacciones de reformación las resistencias a la transferencia de masa en la interfase gas-sólido son despreciables, según el criterio de Mears.

En cuanto a la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula, se midieron las velocidades de reacción inicial a distintas temperaturas operando el reactor en régimen diferencial (conversiones menores a 15%) con el objeto de medir la energía de activación aparente y compararla con valores reportados previamente en la literatura para este tipo de sistemas.

Tabla A.1. Valores empleados para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa.

Temperatura, °C	U, cm/s	dp, cm	v, cm ² /s	D _{AB} , cm ² /s	Sc	Re	Sc	kc, cm/s
352	3.90	0.016	0.59	0.79	0.75	0.11	2.18	106.2
378	3.96	0.016	0.64	0.84	0.76	0.10	2.17	112.7
385	3.97	0.016	0.65	0.85	0.76	0.10	2.17	114.4
400	4.00	0.016	0.68	0.88	0.77	0.10	2.17	118.2

Tabla A.2. Valores empleados para el cálculo del criterio de Mears.

Temperatura, °C	$-r_A \times 10^6$, mol/s·g _{cat}	ρ_B , g _{cat} /cm ³ _{cat}	R, cm	kc, cm/s	C _{Ab} , mol/cm ³	$\frac{-r_A \rho_B R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15$
352	3.10	7.13	0.0081	106.2	1.79 x 10 ⁻⁶	9.42 x 10 ⁻⁴
378	6.66	7.13	0.0081	112.7	1.77 x 10 ⁻⁶	5.18 x 10 ⁻⁴
385	7.76	7.13	0.0081	114.4	1.76 x 10 ⁻⁶	5.08 x 10 ⁻⁴
400	11.53	7.13	0.0081	118.2	1.75 x 10 ⁻⁶	32.1 x 10 ⁻⁴

Las velocidades de reacción calculadas en el intervalo de temperatura analizado se encuentran en la tabla A.3. La figura A.1 muestra una gráfica de Arrhenius para el sistema en cuestión. El valor calculado de la energía de activación aparente para este sistema fue de 22.9 kcal/mol. Este valor es consistente con los valores reportados en la literatura para catalizadores soportados sobre óxido de cerio. La tabla A.4 muestra algunos de los valores observados para reacciones semejantes.

Tabla A.3. Valores de la velocidad de reacción obtenidas en régimen diferencial.

Temperatura, °C	m_{cat} , g	Conversión, %	$-r_A \times 10^6$, mol/s·g _{cat}
352	0.099	6.9	3.10
378	0.069	10.3	6.66
385	0.054	9.4	7.76
400	0.055	14.2	11.53

Tabla A.4. Energías de activación aparente reportadas en la literatura.

Sistema	E_A aparente, kcal/mol	Referencia
Rh/CeO ₂	11.7	Yee et al (2000) [77]
Pd/CeO ₂	9.6	Yee et al (1999) [79]
CeO ₂	7.9	Yee et al (1999) [79]
Ni/La ₂ O ₃	7.8	Sun et al (2005) [36] (en ausencia de vapor de agua)
Ni/Y ₂ O ₃	29.5	Sun et al (2005) [36] (en ausencia de vapor de agua)
Ni/Al ₂ O ₃	70.6	Sun et al (2005) [36] (en ausencia de vapor de agua)

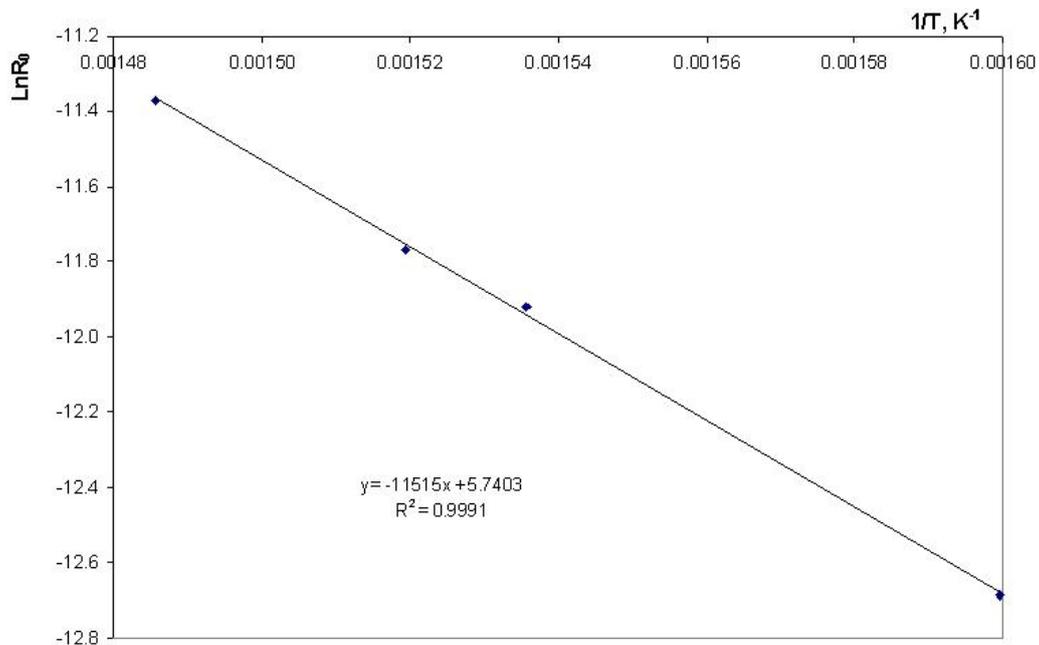


Figura A.1. Gráfica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación aparente de la reacción.

Apéndice B*Análisis cromatográfico.*

Las figuras B.1 – B.4 muestran cromatogramas típicos de reacción.

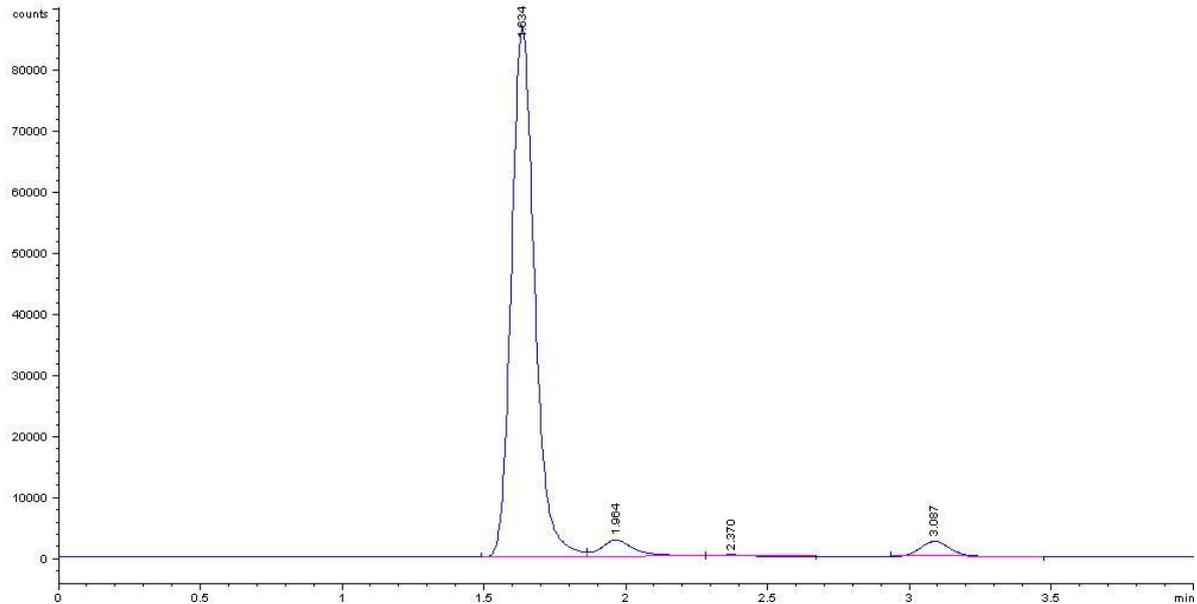


Figura B.1. Cromatograma típico del análisis de los compuestos condensables (etanol, agua y acetaldehído).

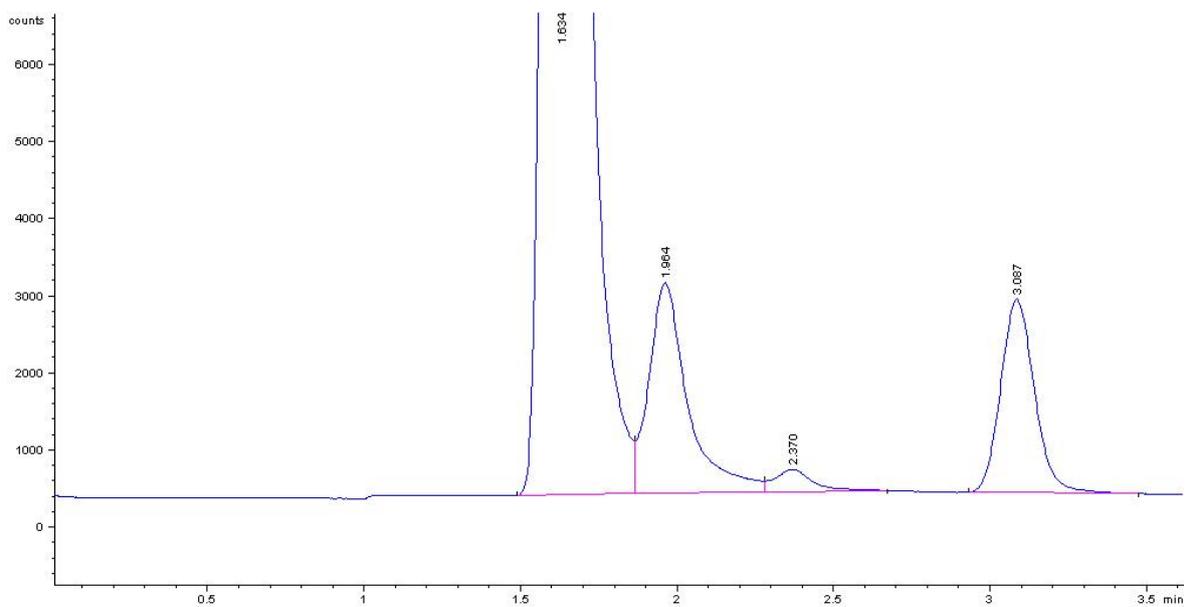


Figura B.2. Cromatograma típico del análisis de los compuestos condensables (aumentado).

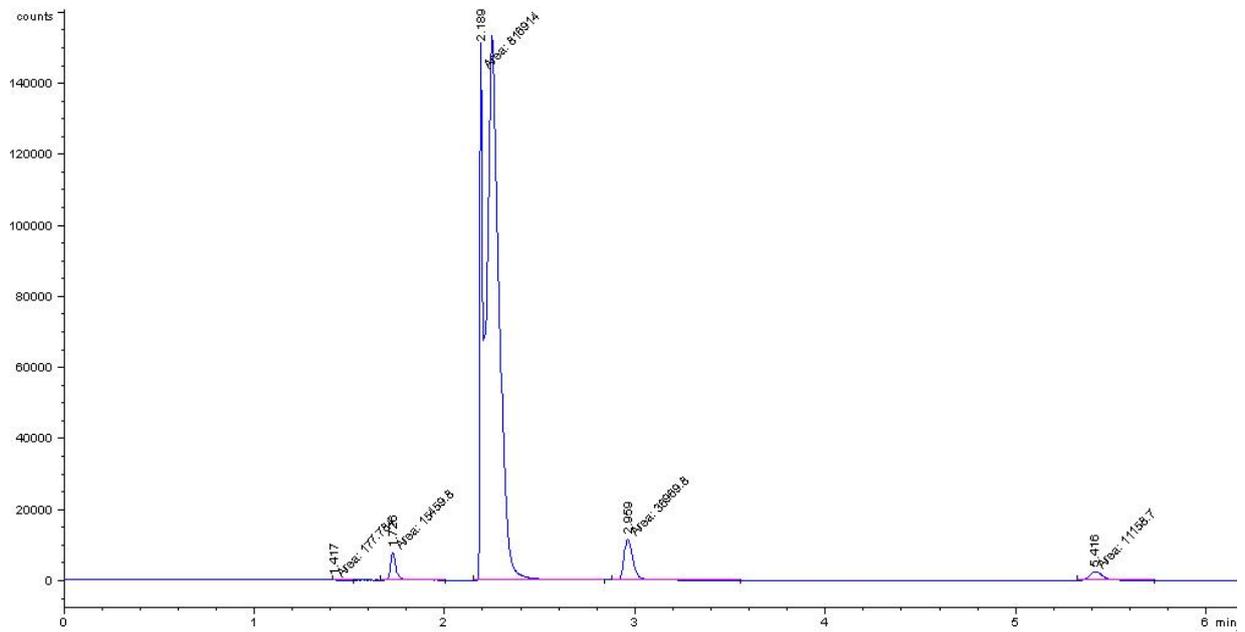


Figura B.3. Cromatograma típico del análisis de los compuestos no condensables (H₂, N₂, CO y CH₄).

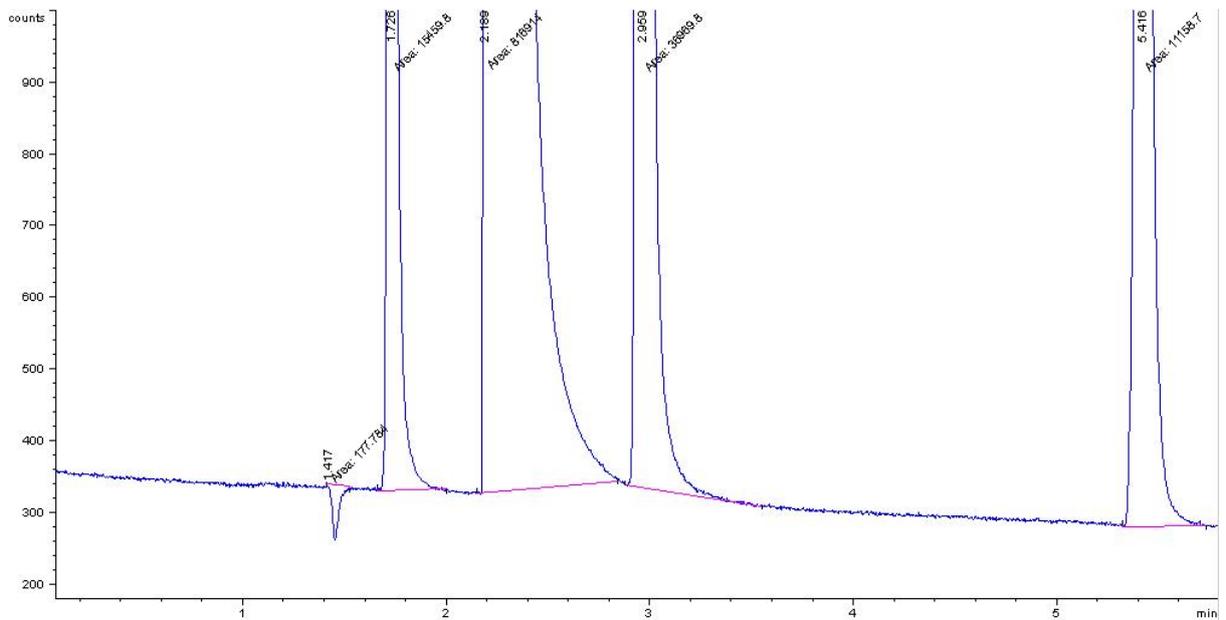


Figura B.4. Cromatograma típico del análisis de los compuestos no condensables (aumentado).

Los tiempos de retención de reactivos y productos (obtenidos con las condiciones de operación del cromatógrafo reportadas en la tabla 3.1) se muestran en las tablas B.1 y B.2.

Por otra parte, la figura B.3 muestra las áreas cromatográficas obtenidas para la reacción de reformación de etanol con el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A a 300, 350 y 400°C.

Tabla B.1. Tiempos de retención de los compuestos condensables.

Compuesto	Tiempo de retención, min
Nitrógeno	1.63
Agua	1.96
Acetaldehído	2.37
Etanol	3.09

Tabla B.2. Tiempos de retención de los compuestos no condensables.

Compuesto	Tiempo de retención, min
Hidrógeno	1.42
Oxígeno	1.73
Nitrógeno	2.19
Metano	2.96
Monóxido de carbono	5.42

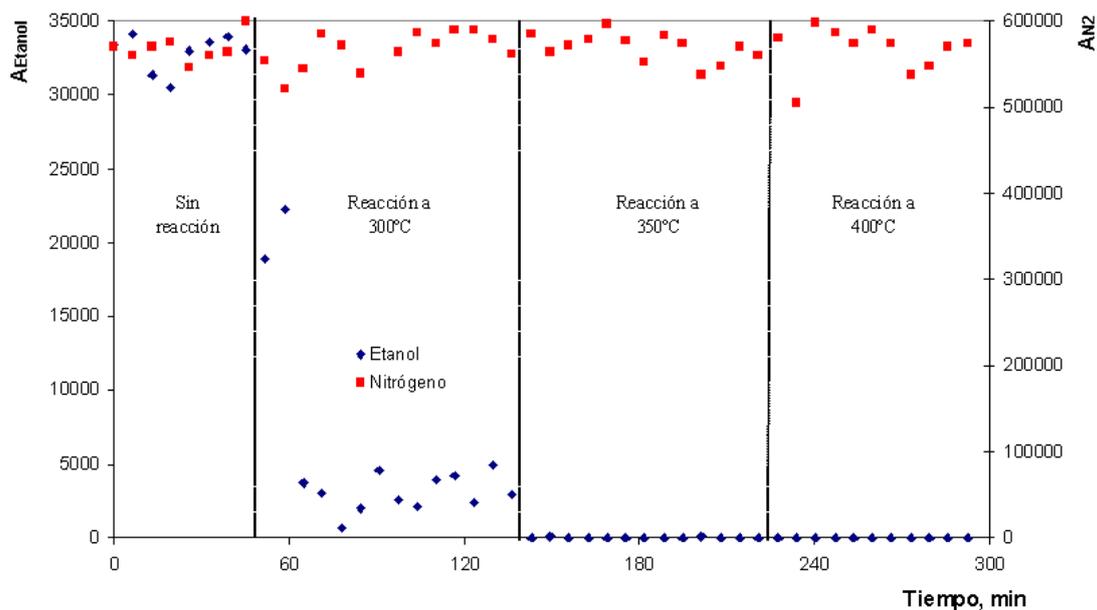


Figura B.3. Áreas cromatográficas medidas durante la reacción de reformación de etanol con el catalizador Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A.

A partir de estos datos y con las curva de calibración del etanol y del nitrógeno se calcularon los valores de conversión a cada tiempo. El nitrógeno se utilizó como estándar interno. La conversión se calculó también por otro método: se calcularon las fracciones molares de etanol partiendo de la curva de calibración del mismo, por otro lado, se construyó una curva en la que se graficó el flujo teórico total del sistema calculado a partir de la conversión de la reacción, suponiendo un cambio de dos moles por cada mol de etanol convertido (i.e. $A \rightarrow 2B$). A partir de esta figura (teórica) y la fracción molar del etanol (experimental) se determinó la conversión del sistema. Las conversiones calculadas por ambos métodos fueron consistentes entre sí, con un margen de diferencia de $\pm 10\%$. Así, las conversiones obtenidas a partir de la figura anterior fueron de 75.6% a 300°C, 99.9% a 350°C, y 100% a 400°C.

Las muestras gaseosas tomadas durante la reacción se inyectaron al terminar el experimento. Las áreas medidas para cada muestra se reportan en la tabla B.3.

Las áreas de CH_4 y CO fueron corregidas con respecto al N_2 utilizando los factores de respuesta calculados a partir de una muestra patrón. Los factores de respuesta fueron de 0.89 y 1.03 para el CO y el CH_4 , respectivamente. Para determinar la composición de la muestra gaseosa de utilizó una vez más el N_2 como estándar interno. El CO_2 no pudo ser detectado por lo que fue calculado mediante un balance de carbono utilizando los resultados de conversión y la composición de la muestra gaseosa. En cuanto al H_2 , éste sí fue detectado, pero debido a la poca diferencia entre las conductividades térmicas de éste y el helio las áreas observadas fueron de hasta más de dos órdenes de magnitud menores en comparación con las del CO y el CH_4 . Por lo mismo, para la cuantificación de éste se propuso el siguiente sistema de reacciones, basándonos en los resultados observados y los reportados en la literatura:



De esa manera, a partir de las áreas cromatográficas reportadas en la tabla B.3 y las conversiones calculadas anteriormente, la composición de salida del reactor, calculada en base seca, se reporta en la tabla B.4.

Tabla B.3. Áreas cromatográficas medidas en las muestras gaseosas tomadas durante reacción.

Temperatura °C	N ₂	CO	CH ₄	H ₂
400	757905	4446	48503	173
400	750425	4330	46686	185
350	824941	10260	53427	222
350	658678	8197	42274	173
300	824592	29333	30327	37
300	702568	24804	25582	30

Tabla B.4. Composiciones molares calculadas a la salida del reactor para el sistema Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ex-A.

Temperatura, °C	Conversión	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CHO
300	75.6	0.29	0.02	0.33	0.28	0.08	0.00
350	99.9	0.41	0.21	0.33	0.05	0.00	0.00
400	100.0	0.45	0.23	0.30	0.02	0.00	0.00

7. Referencias bibliográficas

- [1] D.S. Scott. *Int. J. of Hyd. Energy* **30** (2005) 569-577.
- [2] J.A. Serfass, D. Nahmias, A.J. Appleby. *Int. J. of Hyd. Energy* **16** (1991) 551-556.
- [3] B. Eliasson, U. Bossel. <http://www.kenai-peninsula.org/archives/archives/Hydrogen.pdf>.
Última visita: Julio 2005.
- [4] N.Z. Mudarov, T.N. Veziroglu. *Int. J. of Hyd. Energy* **30** (2005) 225-237.
- [5] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen. *Int. J. of Hyd. Energy* **30** (2005) 809-819.
- [6] J.N. Armor. *Catal. Letters* **101** (2005) 131-135.
- [7] M. Momirlan, T.N. Veziroglu. *Int. J. of Hyd. Energy* **30** (2005) 795-802.
- [8] L. Basini. *Catal. Today* **106** (2005) 34-40.
- [9] J. R. Rostrup Nielsen. *Catal. Reviews* **46** (2004) 247-270.
- [10] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. *Catal. Today* **75** (2002) 145-155.
- [11] L. F. Brown. *Int. J. of Hyd. Energy* **26** (2001) 381-397.
- [12] T. A. Semelsberger, L. F. Brown, R. L. Borup, M. A. Inbody. *Int. J. of Hyd. Energy* **29** (2004) 1047-1064.
- [13] E. Y. García, M. A. Laborde. *Int. J. of Hyd. Energy* **16** (1991) 307-312.
- [14] K. Vadsudeva, N. Mitra, P. Umasankar, C. Dhingra. *Int. J. of Hyd. Energy* **21** (1996) 13-18.
- [15] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana. *Int. J. of Hyd. Energy* **25** (2000) 31-45.
- [16] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima. *Catal. Lett.* **48** (1997) 223-227.
- [17] J. Llorca, P.R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs. *Chem. Comm.* (2001) 641-642.
- [18] S. Cavallaro. *Energy & Fuels* **14** (2000) 1195-1199.
- [19] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. *Int. J. of Hyd. Energy* **26** (2001) 665-668.
- [20] F. Mariño, E. G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M. Laborde. *Int. J. of Hyd. Energy* **23** (1998) 1095-1101.
- [21] V.V. Galvita, G. L. Semin, V. D. Belyaev, V. A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V. A. Sobyenin. *Appl. Catal. A* **220** (2001) 123-127.
- [22] J.P. Breen, R. Burch, H. M. Coleman. *Appl. Catal. B* **39** (2002) 65-74.
- [23] D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. *Appl. Catal. B* **43** (2003) 345-354.
- [24] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro. *Appl. Catal. A* **270** (2004) 1-7.
- [25] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. A. Dalmon, J. Sales, N. Homs. *Appl. Catal. B* **43** (2003) 355-369.
- [26] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina. *J. Catal.* **209** (2002) 306-317.
- [27] J. Llorca, J. A. Dalmon, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs. *Appl. Catal. A* **243** (2003) 261-269.
- [28] F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde. *Appl. Catal. A* **238** (2003) 41-54.
- [29] D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H. S. Potdar, P. Ratnasamy. *Appl. Catal. A* **246** (2003) 323-334.
- [30] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri. *Appl. Catal. A* **249** (2003) 119-128.
- [31] E. C. Wanat, K. Venkataraman, L. D. Schmidt. *Appl. Catal. A* **276** (2004) 155-162.
- [32] J. R. Rostrup-Nielsen. *J. of Catal.* **85** (1984) 31.

- [33] I. Chorkendorff. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH. 2003. pp 307.
- [34] M. A. Goula, S. K. Kontou, P. E. Tsiakaras. *Appl. Catal. B* **49** (2004) 135-144.
- [35] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao. *Int. J. of Hyd. Energy* **29** (2004) 1075-1081.
- [36] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu. *Int. J. of Hyd. Energy* **30** (2005) 437-445.
- [37] H.S. Roh, Y. Wang, D.L. King, A. Platon, Y.H. Chin. *Catal. Lett.* **108** (2006) 15-19.
- [38] C. E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton. *Appl. Catal. B* **16** (1998) 105-117.
- [39] P. Fornasiero, R. Di Monti, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Mariani, A. Trovarelli, M. Graziani. *J. Catal.* **151** (1995) 168.
- [40] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kaspar, M. Graziani. *J. Catal.* **168** (1997) 386.
- [41] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez. *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 10999-11006.
- [42] S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A. Fraga, L.G. Appel, *Appl. Catal. B* **58** (2005) 203-210.
- [43] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L. N. Salamanca, J.C. Conesa, C. Otero, J. Soria. *Langmuir* **15** (1999) 4796-4802.
- [44] E. Aneaggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli. *Catal. Today* **112** (2006) 94-98.
- [45] P. Ratsanamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V. N. Shetti. *J. Catal.* **221** (2004) 455-465.
- [46] G. Marbán, A.B. Fuertes. *Appl. Catal. B* **57** (2005) 43-53.
- [47] C. Bozo, N. Guilhaume, J-M. Herrmann. *J. Catal.* **203** (2001) 393-496.
- [48] E. Aneaggi, C. de Leitenberg, G. Docetti, A. Trovarelli. *Catal. Today* **114** (2006) 40-47.
- [49] A. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal. Lett.* **77** (2001) 87-95.
- [50] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto. *Appl. Catal. B* **56** (2005) 69-75.
- [51] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis. *Appl. Catal. A* **303** (2006) 35-47.
- [52] W. Ruettinger, X. Liu, R. J. Farrauto. *Appl. Catal. B* **65** (2006) 135-141.
- [53] A. Mastalir, B. Frank, A. Szzybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler. *J. Catal.* **230** (2005) 464-475.
- [54] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata. *Appl. Catal. A* **210** (2001) 301-314.
- [55] T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kani, K. Utani, Y. Matsumura, W.J. Shen, S. Imamura. *Appl. Catal. A* **279** (2005) 273-277.
- [56] C. E. Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K.M. Rahmoeller, D. Belton. *Appl. Catal. B* **16** (1998) 105-117.
- [57] J. Kugai, V. Subramani, C. Song, M.H. Engelhard, Y.H. Chin. *J. Catal.* **238** (2006) 430-440.
- [58] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez. *Catal. Today* **50** (1999) 261 – 270.
- [59] P. Fornasiero, E. Fonda, R. Di Monte, G. Vlaic, J. Kaspar, M. Graziani. *J. Catal.* **187** 177-185.
- [60] V. Sánchez Escribano, E. Fernández López, M. Panizza, C. Resini, J.M. Gallardo Amores, G. Busca. *Sol. State Sci.* **5** (2003) 1369-1376.
- [61] F.L. Liotta, A. Longo, A. Macaluso, A. Mortorana, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello. *Appl. Catal. B* **48** (2004) 133-149.

- [62] W.J. Stark, M. Maciejewski, L. Mädler, S.E. Pratsinis, A. Baiker. *J. Catal.* **220** (2003) 35-43.
- [63] B. D. Cullity. *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley. 2nd ed. 1978. Pp. 284.
- [64] M. Yashima, M. Kakihama, M. Yoshimura. *Solid State Ionics* **86** (1990) 5001.
- [65] A. Trovarelli. *Catalysis by ceria and related materials*. Imperial College Press. 2002. Pp.15.
- [66] X. Wang, R.J. Gorte. *Appl. Catal. A* **224** (2002) 209.
- [67] F. Bozon-Verduraz, A. Bensalem, M. Delamar, G. Bugli. *Appl. Catal. A* **121** (1995) 81-93.
- [68] A.B.P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy. Studies in physical and theoretical chemistry* 33. Elsevier. 2nd ed. Pp. 464, 478, 507-544.
- [69] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience. 6th ed. Pp. 1003.
- [70] H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Cólón, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally. *Appl. Catal. B* **27** (2000) 49.
- [71] L.G. Appel, J.G. Eon, M. Schmal. *Phys. Stat. Sol.* **163** (1997) 107.
- [72] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. De Baas, S.C. Kloet, J.W. Jenkins. *J. Catal.* **37** (1975) 424.
- [73] W.S. Dong, H.S. Roh, K.W. Jun, S.E. Park, Y.S. Oh. *Appl. Catal. A: Gen.* **226** (2002) 63-72.
- [74] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kaspar. *J. Catal.* **166** (1997) 98-107.
- [75] P. Fornasiero, N. Hickey, J. Kaspar, C. Dossi, D. Gava, M. Graziani. *J. Catal.* **189** (2000) 326-338.
- [76] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss. *J. Catal.* **186** (1999) 279-295.
- [77] A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss. *Catal. Today* **63** (2000) 327
- [78] H.S. Fogler. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice Hall. 3^a ed. 2001. Pp. 602,761.
- [79] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss. *J. Catal.* **191** (2000) 30-45.

Jurado

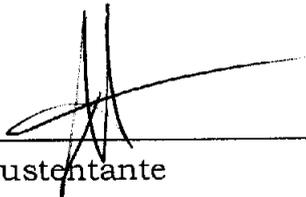
Presidente: Dra. Margarita Viniegra Ramírez

Secretario: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Vocal: Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata

Asesor de tesis

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia



Sustentante

I.Q. Oscar Germán Olvera Olmedo