

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



**Casa abierta al tiempo**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICA

Obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de metano utilizando catalizadores de rodio soportados en  $\gamma$ -alúmina, modificada con óxidos de tierras raras (Pr, Ce, Nd).

Tesis Presentada por  
**Marina Caballero Diaz**  
Para obtener el grado de Maestra en Ciencias  
(Química)

*Gloria A. del Ángel m.*

Directora de Tesis:  
**Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes**

México D. F.

16 de Enero del 2013.



UNIDAD IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICA

Obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de metano utilizando catalizadores de rodio soportados en  $\gamma$ -alúmina, modificada con óxidos de tierras raras (Pr, Ce, Nd).

Tesis Presentada por  
**Marina Caballero Díaz**  
Para obtener el grado de Maestra en Ciencias  
(Química)

Directora de Tesis:  
**Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes**

México D. F.

16 de Enero del 2013.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis Padres  
Beatriz Diaz Martínez y Amador Caballero Gálvez  
Por su apoyo, cariño, tolerancia y comprensión incondicional  
Sin su ayuda no hubiera sido posible el desarrollo de este proyecto.

A mis Hermanos  
César, Ymelda y Bilma  
Por su tolerancia y apoyo en todo momento

A mi Asesora de tesis la Dra. Gloria Alicia Del Ángel por su entrega, paciencia e interés constante. Gracias por su experiencia compartida y por su ejemplo a seguir.

Agradezco a mis sinodales Dra. Virineya Sonia Bertín Mardel por su ayuda no sólo en sentido académico, sino humano y amigable.

Dr. José Ricardo Gómez Romero por sus apreciados y relevantes conocimientos, comentarios y sugerencias para el desarrollo de este proyecto.

Dr. Salvador Castillo Cervantes por sus valiosos comentarios y su ayuda para la conclusión del presente trabajo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca otorgada para la realización de mis estudios de Maestría

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Pag.
Resumen	10
CAPÍTULO I	
Introducción	12
Antecedentes	15
Justificación Del Proyecto	17
Hipótesis Del Proyecto	17
Objetivos Del Proyecto	17
CAPÍTULO II	
Metodología	20
Preparación de Soportes y Catalizadores	20
Caracterización de Soportes y Catalizadores	21
Actividad Catalítica	23
CAPÍTULO III	
Resultados	27
Reacción	35
Velocidad Espacial Horaria por Peso (WHSV).	36
Influencia del N <sub>2</sub> en la Reacción	39
Prueba de Estabilidad	42
Microscopía Electrónica de Barrido	43
Contraste Z	49
Conclusiones y Perspectivas	52
Referencias Bibliográficas	54
Glosario	65

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Dimensiones del reactor.	24
Tabla 2. Áreas BET de los soportes calcinados a 650 °C.	29
Tabla 3. Caracterización de los catalizadores de Rh soportados en Alúmina-Pr, Alúmina-Ce y Alúmina-Nd obtenidas por absorción atómica y EDS.	34
Tabla 4. Velocidades Espaciales Horarias por Pesos (WHSV), para el catalizador Rh/ACe1.	36
Tabla 5. Análisis de tres diferentes relaciones de CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> en el catalizador Rh/ACe1 y su influencia sobre las velocidades espaciales y sobre la conversión del CH <sub>4</sub> .	37
Tabla 6. % de conversión del CH <sub>4</sub> para catalizadores modificados con cerio con una velocidad espacial de 6 (L/h*g) y una relación de alimentación de CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> (5/95).	38
Tabla 7. % de selectividades para Rh/ACe1.	39
Tabla 8. % de selectividades para Rh/ACe10.	39
Tabla 9. % de selectividades para los catalizadores que produjeron mayor cantidad de H <sub>2</sub> .	42
Tabla 10. Tamaños promedio de partícula metálica de los catalizadores de Rodio.	51

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pag.
Gráficos 1. Difractogramas de los soportes en el intervalo $2\theta = 20-70^\circ$ , después del tratamiento térmico a $650^\circ\text{C}$ en flujo de aire.	27
Gráficos 2. Perfiles de Reducción de los catalizadores Rh/A, Rh/ACe1, Rh/ACe10, Rh/ANd1, Rh/ANd10, Rh/APr1 y Rh/APr10.	29
Gráficos 3. Termogramas de $\text{H}_2$ -TPD de catalizadores.	32
Gráfico 4. Espectros FT-IR de catalizadores reducidos, obtenidos a temperatura ambiente. Adsorción gem-dicarbonil de CO sobre Rh ( $\text{Rh}-(\text{CO})_2$ ).	34
Gráfico 5. Influencia de la velocidad espacial en la reacción de descomposición de $\text{CH}_4$ , utilizando el catalizador Rh/ACe1: (a) $\text{WHSV}_{\text{CH}_4} = 44 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ; (b) $\text{WHSV}_{\text{CH}_4} = 12 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ; y, (c) $\text{WHSV}_{\text{CH}_4} = 6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .	37
Gráfico 6. Conversión del $\text{CH}_4$ con respecto a la temperatura para los diferentes catalizadores de Rh soportados en ACe con una $\text{WHSV}_{\text{CH}_4} = 6 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ y una relación de alimentación de $\text{CH}_4/\text{N}_2$ (5/95).	38
Gráfico 7. Conversión del metano en todos lo catalizadores.	40
Gráfico 8. Producción de Hidrógeno en todos lo catalizadores.	41
Gráfico 9. Comportamiento del catalizador Rh/ACe1, sometido a 600 min de reacción a $700^\circ\text{C}$ .	42
Gráfico 10. Comportamiento del catalizador Rh/ANd10, sometido a 600 min de reacción a $700^\circ\text{C}$ .	43
Gráfico 11. Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 6.0 nm, para el catalizador Rh/ACe1 usado.	49

Gráfico 12. Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 5.5 nm, para el catalizador Rh/ANd10 usado. ----- 50

Gráfico 13. Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 9.0 nm para el catalizador Rh/ACe1 después de 10 horas de reacción a 700 °C. ----- 50

Gráfico 14. Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 5.5 nm, para el catalizador Rh/ANd10 después de 10 horas de reacción a 700 °C. ----- 51

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Mercado mundial para el gas de síntesis. -----	13
Figura 2. Imagen del Reactor. -----	24
Figura 3. Diagrama de proceso. -----	25
Figura 4. Imágenes de SEM del catalizador Rh/ACe1 usado. -----	45
Figura 5. Imágenes de SEM del catalizador Rh/ANd10 usado. -----	46
Figura 6. Imágenes de SEM del catalizador Rh/ACe1 después de 10 horas de reacción a 700 °C. -----	47
Figura 7. Imágenes de SEM del catalizador Rh/ANd10 después de 10 horas de reacción a 700 °C. -----	48



## ÍNDICE DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO I Métodos de preparación de catalizadores	56
ANEXO II Caracterización de los soportes	58
ANEXO III Métodos de caracterización	62

## LISTA DE SIMBOLOS

A	$\gamma$ - alúmina
ACe	$\gamma$ -alúmina-cerio
ANd	$\gamma$ -alúmina-neodimio
APr	$\gamma$ -alúmina-praseodimio
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (Plasma de Acoplamiento Inductivo-Espectroscopía de Emisión Atómica)
Rh/A	rodio/ $\gamma$ - alúmina
Rh/ACe1	rodio/ $\gamma$ - alúmina con 1% de cerio
Rh/ACe10	rodio/ $\gamma$ - alúmina con 10% de cerio
Rh/ANd1	rodio/ $\gamma$ - alúmina con 1% de neodimio
Rh/ANd10	rodio/ $\gamma$ - alúmina con 10% de neodimio
Rh/APr1	rodio/ $\gamma$ - alúmina con 1% de praseodimio
Rh/APr10	rodio/ $\gamma$ - alúmina con 10% de praseodimio
RDM	Reacción de Deshidrogenación del Metano
DRX	Difracción de Rayos X
TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)
TPD	Temperature Programmed Desorption (Desorción a Temperatura Programada)
FT-IR	Fourier Transform Infra-Red
WHSV	Weight Hourly Space Velocity (Velocidad Espacial Horaria por Peso)
CNT	Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Transmisión)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Barrido).

## RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores rodio/ $\gamma$ - alúmina con cerio, rodio/ $\gamma$ - alúmina con neodimio y rodio/ $\gamma$ - alúmina con praseodimio (con 1 y 10 % en peso de tierra rara), para ser usados en Reacción de Deshidrogenación del Metano

La  $\gamma$ - alúmina fue impregnada desde la fase Boehmita con tierras raras con el objetivo de aumentar las interacciones entre las diferentes especies en el catalizador y de esta manera mejorar la estabilidad térmica, la actividad catalítica e inhibir la formación de especies carbonaceas.

Los catalizadores fueron caracterizados por: adsorción de  $N_2$  para la obtención del área específica por método BET y por difracción de rayos-X, análisis a temperatura programada TPR- $H_2$  y TPD- $H_2$  y por Infrarrojo FTIR de la Adsorción de CO.

Las pruebas catalíticas de la Reacción de Deshidrogenación del Metano se llevaron a cabo de 400 a 700 °C en intervalos de temperatura de 100 °C, y de 50 °C el último intervalo hasta 750 °C.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo con una cantidad del catalizador Rh/ACe1 (0.05 g). En la primera etapa se analizó el efecto de las velocidades espaciales sobre la reacción, donde se alimentaron relaciones de  $CH_4/N_2$  de 37/73, 10/90 y 5/95, empleando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 para detectar los gases de salida del reactor. Una vez obtenida la mejor relación de  $CH_4/N_2$  (5/95), se procedió a llevar a cabo la reacción con los demás catalizadores.

En una segunda etapa se procedió a realizar la Reacción de deshidrogenación de  $CH_4$  (2.0 mL/min) en ausencia de  $N_2$ , en este caso el nitrógeno solo se empleó para dar un pre-tratamiento al catalizador a temperatura ambiente por 15 minutos para activar el sistema. El resultado obtenido fue una alta producción de  $H_2$  con los catalizadores de Rh/ANd10 y Rh/ACe1 de 75 y 73 % respectivamente.

A los catalizadores que mostraron la mejor producción de  $H_2$  (Rh/ACe1 y Rh/ANd10) se les realizó una prueba de estabilidad a la temperatura a la cual se obtuvo la mayor producción de hidrógeno (700 °C) durante 10 horas.

Finalmente se realizaron análisis de SEM y Contraste Z a los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ANd10 usados y después de 10 horas de reacción a 700 °C.

# **CAPÍTULO I**

## INTRODUCCIÓN

Desde principios del siglo XIX, la comunidad científica ha reconocido al hidrógeno como una potencial fuente de energía. Hasta ahora, la producción de hidrógeno se ha dirigido en su mayor parte hacia la industria petroquímica en procesos tales como hidrotratamientos e hidrocraqueos o a la industria química básica en procesos tales como la producción de amoníaco, metanol, etc.

El hidrógeno parece ser una de las fuentes de energía más prometedoras, considerada como ambientalmente benigna. La cantidad de energía producida durante la combustión de hidrógeno es mayor que la obtenida por cualquier otro combustible.

Las ventajas del hidrógeno como fuente energética, no residen únicamente en el hecho de ser una materia prima prácticamente inagotable, cuyo calor de combustión con oxígeno ( $14.19 \times 10^4$  KJ/kg) es bastante superior al de los combustibles fósiles clásicos como la gasolina ( $\sim 4.5 \times 10^4$  KJ/kg) sino que, además, su combustión no produce  $\text{CO}_2$ , sino exclusivamente vapor de agua, lo que le convierte en un candidato ideal para la reducción del llamado “*efecto invernadero*“. Si bien esta última afirmación es cierta, es necesario matizar su validez, ya que los métodos comerciales actuales de producción de hidrógeno, implican necesariamente la utilización de combustibles fósiles, generando cantidades importantes de contaminantes (fundamentalmente  $\text{CO}_2$ ).

Actualmente, existe una necesidad evidente de encontrar una alternativa energética que sustituya, al menos parcialmente y de forma progresiva, a los combustibles fósiles en un futuro próximo y el hidrógeno se está revelando como la opción más viable y ventajosa entre las disponibles.

En los últimos años se ha incrementado la investigación para la producción de hidrógeno enfocándola al desarrollo de tecnologías económicamente viables, impulsada por la posibilidad de incorporar al hidrógeno como combustible en vehículos eléctricos. Las llamadas “*pilas de combustible*“, han experimentado una fuerte evolución tecnológica en el pasado reciente, y su eficiencia ha dejado de ser el obstáculo principal para el desarrollo en el futuro próximo de vehículos comerciales impulsados por hidrógeno. En este sentido los problemas se centran más en el manejo y almacenamiento de éste, que en los propios vehículos.

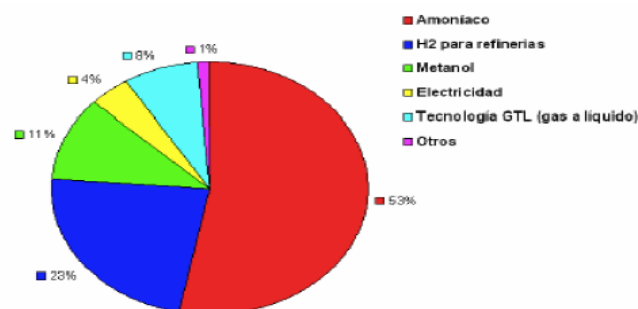
A su vez los cambios en las regulaciones ambientales, combinado con la creciente utilización de los petróleos crudos deficientes en hidrógeno y una demanda cada vez menor para los combustibles pesados, hacen prever un gran crecimiento en la demanda de hidrógeno para

este nuevo siglo.

La Economía del Hidrógeno es un término que define un sistema basado en el hidrógeno como principal *vector energético*. Se trata de un proyecto a largo plazo que pretende aunar la limpieza del hidrógeno, producido a partir de energías renovables, con la eficacia de las pilas de combustible como sistema transformador de su energía en electricidad, calor y movimiento. Este concepto surge como respuesta a problemas actuales relacionados con el modelo energético de la sociedad de consumo, dependiente principalmente del uso del petróleo.

Debido a que el hidrógeno se encuentra en la naturaleza solo en forma de compuestos, debe ser en primera instancia producido mediante un gasto energético, para luego él mismo estar disponible con fines energéticos. En todo caso, el hidrógeno será producido bien a partir de una fuente primaria de energía o una fuente secundaria. La producción a partir de recursos primarios está basada en la actualidad en el reformado con vapor de hidrocarburos livianos (principalmente de gas natural\*), reformado con CO<sub>2</sub> y la oxidación parcial de combustibles fósiles pesados. Por otro lado, un método de obtención a partir de una fuente secundaria es el reformado de metanol con vapor.

Si bien en estos procesos el hidrógeno aparece como uno de los productos de la reacción, los mismos están orientados fundamentalmente a la obtención del gas de síntesis, que consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H<sub>2</sub> + CO) que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles (figura 1). Del total de hidrógeno producido, aproximadamente el 70% se emplea en la síntesis de amoníaco y el 30% restante se utiliza en los procesos de hidrotratamientos que se llevan a cabo en las refinerías. De acuerdo con la Figura 1, tras la producción de H<sub>2</sub>, el gas de síntesis se utiliza principalmente para la síntesis de metanol y para la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fischer-Tropsch y reacciones relacionadas.



**Figura 1.** Mercado mundial para el gas de síntesis.

\* El gas natural es un combustible fósil, no renovable, compuesto por una mezcla de hidrocarburos ligeros. Aunque su composición puede variar en función del yacimiento del que se extraiga, está constituido básicamente por metano, el cual suele encontrarse en una proporción de más de 90%.

La oxidación parcial y el reformado con CO<sub>2</sub> se presentan como las principales alternativas al reformado con vapor para la conversión de metano a gas de síntesis [1], mientras que la RDM se considera como alternativa para la producción de hidrógeno [4].



$\Delta H^\circ = +206\text{kJ/mol}$  Relación H<sub>2</sub>/CO= 3 (2 en Metanol, Fischer-Tropsch)



$\Delta H^\circ = -36\text{kJ/mol}$  Relación H<sub>2</sub>/CO= 2



$\Delta H^\circ = +247 \text{ kJ/mol}$  Relación H<sub>2</sub>/CO = 1



$\Delta H^\circ = +75\text{kJ/mol}$

La descomposición catalítica de CH<sub>4</sub> (Reacción 4) se plantea como el mejor proceso para la producción de hidrógeno en una única etapa. El proceso es ligeramente endotérmico, de manera que si el metano se usara como combustible para generar el calor necesario para el desarrollo del proceso, las emisiones potenciales de dióxido de carbono podrían no superar los 0,05 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>.

En el proceso de descomposición de metano (4), además de hidrógeno puro, se obtiene como subproducto el carbono procedente del propio metano que podría tener un valor añadido como materia prima en procesos tradicionales, como la producción de plásticos, o en nuevas áreas, como la industria metalúrgica [2]. Más aún, este carbono contiene parte de la capacidad energética que posee el gas natural, de modo que esta energía no se perdería sino que permanecería almacenada [3].

Ahora bien, la descomposición térmica precisa de altas temperaturas, entre 1200 y 1700 °C situación que representa el mayor inconveniente para la aplicación comercial de este proceso. En el caso del uso de catalizadores metálicos en la descomposición del metano, la temperatura de operación se reduce hasta 700 °C o menos, sin embargo, el catalizador se desactiva rápidamente a causa de los depósitos de carbono.

## ANTECEDENTES

Investigaciones recientes se han centrado en mejorar el proceso de producción de hidrógeno por descomposición termocatalítica de metano para formar hidrógeno y carbono elemental como una alternativa atractiva al reformado con vapor, utilizando catalizadores metálicos o carbonados para una mayor conversión de metano y una estabilidad a largo plazo del catalizador [4].

Para una producción simultánea de hidrógeno y partículas de nanocarbono, se han utilizado catalizadores basados en partículas nanométricas de níquel, preparadas a partir de un precursor de arcilla similar a hidrotalcita aniónica. Sin embargo, un catalizador de níquel tiene una actividad máxima para producción de nanocarbono a 923 K [5]. Ahora bien, el mayor inconveniente para la aplicación comercial de este proceso es que la descomposición térmica precisa de altas temperaturas, entre 1200 y 1700 °C. En el caso de la descomposición sobre catalizadores metálicos (Ni, Co ó Fe), la temperatura de operación se reduce hasta 700 °C o menos, el catalizador se desactiva rápidamente a causa de los depósitos de carbono [6,2]; en general, los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo [7].

La producción simultánea de hidrógeno y nanocarbono a través de la descomposición catalítica de metano se estudió por primera vez sobre catalizadores de Ni-Ce [8], el comportamiento catalítico de los catalizadores Ni/Ce es muy estable y la actividad de reacción se mantuvo casi sin cambios durante 1400 min a temperaturas 540, 560 y 580 °C, respectivamente. El nivel de conversión de metano sobre estos catalizadores alcanzó 60-75% con una selectividad del 100% hacia el hidrógeno [8].

En los últimos años se ha estudiado el efecto del calentamiento con microondas sobre múltiples reacciones heterogéneas, como la descomposición de CH<sub>4</sub> utilizando un catalizador de carbón activado [9-14]. La característica distintiva del calentamiento con microondas es su naturaleza volumétrica, es decir, idealmente todos los elementos infinitesimales que constituyen un volumen son calentados individualmente y a la misma velocidad.

Se publicó hace más de una década uno de los primeros trabajos que sugerían la posibilidad de emplear carbones como catalizadores en la reacción de descomposición de CH<sub>4</sub> [2]. En un experimento de descomposición de CH<sub>4</sub> sobre alúmina, demostró que el carbón que se depositaba sobre la superficie de la alúmina podía catalizar la propia reacción, el uso de estos materiales como catalizadores de la reacción de descomposición de metano evitaría la



necesidad de regenerar el catalizador, e incluso, el carbono depositado podría emplearse como precursor del catalizador, dando lugar a un proceso auto-consistente [6,15].

En los últimos años, se ha empezado a investigar el comportamiento de los dispositivos establecidos con recubrimientos en los que se mezcla un catalizador de metal noble con uno o más óxidos de elementos lantánidos [16], se asume que el componente de cerio tiene un papel crucial en el mantenimiento de la actividad catalítica del metal noble; al mismo tiempo, el óxido de cerio muestra una buena estabilidad en soluciones concentradas de alcalinos, en los metales preciosos, tales como Rh, Ru, Pd, Pt, e Ir puede conducir a disminuir el depósito de carbono en la RDM.

Los catalizadores de cobalto no han sido un foco de atención hasta hace poco, se ha demostrado que Co/MgO, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co/TiO<sub>2</sub> [16,17] muestran considerable actividad hacia la activación de CH<sub>4</sub>, lo que sugiere que el cobalto podría ser un metal adecuado.

Ahora bien, el mayor inconveniente para la aplicación comercial de la RDM es que la descomposición térmica precisa de altas temperaturas, entre 1200 y 1700 °C, y en el caso de la descomposición sobre catalizadores la formación de depósitos carbonaceos depende de varios parámetros, como el metal catalizador, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte, entre otros. Así, existen estudios acerca de la actividad catalítica de varios metales (Cu, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir o Pt) sobre múltiples soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, C, ZnO, SiC, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, zeolitas, entre otros). La mayoría de los metales nobles reducen la formación de depósitos y muestran una elevada actividad en el reformado. Por otra parte, los catalizadores de níquel, catalizadores convencionales en el reformado con vapor, son más adecuados desde un punto de vista económico, pero favorecen el depósito de carbono [7].

## **JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.**

La relación H/C en el metano es la más alta entre todos los hidrocarburos. Una gran cantidad de hidrógeno se produce en la reacción de descomposición del metano (RDM).

En el presente estudio se eligió el catalizador de Rodio soportado en  $\gamma$ -alúmina, modificada con óxidos de tierras raras, ya que el empleo de metales preciosos, como el Rh presenta buena actividad para la descomposición del metano. Por otro lado el depósito de pequeñas cantidades de lantánidos como Nd, Ce y Pr sobre el soporte con gran área específica como la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (248 m<sup>2</sup>/g) podría ayudar a: mantener una gran área de superficie metálica a altas temperaturas, evitar el depósito de carbón en la superficie metálica, evitar la sinterización del metal activo, aumentar la estabilidad térmica y la resistencia al envenenamiento. Los iones de óxidos de praseodimio, cerio y neodimio modifican el transporte cinético de oxígeno a la fase activa permitiendo de esta manera un proceso eficiente de óxido-reducción a bajas temperaturas. El proceso de óxido-reducción se optimiza con la impregnación de un metal noble, el alto poder oxidante de los óxidos de Pr, Nd y Ce es benéfico para estabilizar el metal activo Rh, y evitar su desactivación por depósito de carbón en la superficie.

Además, el uso de óxidos de tierras raras ha sido descrito en la literatura como una de las mejores alternativas para la estabilización del soporte y la fase activa.

## **HIPÓTESIS DEL PROYECTO.**

Con la adición de óxidos de praseodimio, neodimio y cerio se espera mejorar la estabilidad catalítica y la resistencia al depósito de carbono en la superficie del metal activo Rh en la reacción de descomposición del metano. Así también se espera que su adición en el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estabilice especies oxidadas y reducidas de Pr, Nd y Ce y que le confieran al catalizador una eficiente transferencia de oxígenos favoreciendo la oxidación de especies de C a CO<sub>2</sub>, inhibiendo su depósito en la fase activa.

## **OBJETIVOS DEL PROYECTO**

### **OBJETIVO GENERAL.**

Obtener hidrógeno a partir de la descomposición de metano utilizando catalizadores de rodio soportados en  $\gamma$ -alúmina, modificada con óxidos de tierras raras (Pr, Ce, Nd).

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Determinar las propiedades catalíticas del Rh, soportado en alúmina modificada con óxidos de Ce, Nd y Pr, en la actividad y la selectividad a H<sub>2</sub> para la reacción de deshidrogenación del metano (RDM).
- Analizar el efecto de la relación CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> en la alimentación, así como buscar la temperatura óptima en la producción de H<sub>2</sub>.
- Analizar el efecto del contenido de (Nd, Ce y Pr) al 1 y 10 % en peso agregados a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en catalizadores de Rh/A sobre la actividad y selectividad a H<sub>2</sub> en la RDM.
- Estudiar la estabilidad y la resistencia al depósito de carbono de los catalizadores Rh/ANd, Rh/APr y Rh/ACe en la reacción de descomposición del metano.
- Analizar los efectos de las diluciones con N<sub>2</sub> (95%, 90%, y 63%) a diferentes temperaturas en la descomposición de metano.
- Analizar el efecto de la ausencia de N<sub>2</sub> en la alimentación del reactor a diferentes temperaturas en la descomposición de metano.

# **CAPÍTULO II**

## METODOLOGÍA

### Preparación de soportes y Catalizadores

Los catalizadores utilizados en este trabajo experimental fueron preparados como se detalla a continuación:

#### Preparación de Soportes

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se preparó a partir de *Bohemita Catapal B*, secada a 120°C durante 12 horas. Después del procedimiento de secado, el sólido se calcinó en flujo de aire de 60 mL/min durante 24 horas. Empleando una rampa de temperatura de 25° C a 650° C con una velocidad de 2°C/min, manteniendo el flujo de aire.

*ACe*, *ANd* y *APr*. Para los soporte con diferentes contenidos de Ce, Nd y Pr, la *Bohemita Catapal* se impregnó con la cantidad necesaria de una solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (StremChemicals, 99.99%) para obtener 1 y 10 % de Ce, Nd y Pr en los soportes.

La preparación se realizó en un rotavapor empleando el siguiente procedimiento:

Se colocó la *Bohemita Catapal B* en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua. El contenido requerido de la solución precursora de Ce, Nd ó Pr, se disolvió en la mínima cantidad de agua; esta solución se agregó a la de la *Bohemita Catapal B* y se dejó en agitación durante 3 horas a 30 rpm. Transcurrido este tiempo, el agua se evaporó hasta sequedad en un baño María a 60 ° C y un vacío 72 milibares

Posteriormente, los sólidos se secaron en una estufa a 120 °C, durante 12 horas. Y se calcinaron a 650 °C en flujo de aire de 60 mL/min durante 24 horas, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2 °C/min; concluida la calcinación, el sistema se enfrió a temperatura ambiente con flujo de aire.

#### Preparación de Catalizadores de Rh

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación (Anexo I).

La preparación de catalizadores de Rh/A, Rh/ACe, Rh/APr, Rh/ANd se realizó en un rotavapor según el procedimiento:

El soporte se colocó en un matraz de bola con una pequeña cantidad de agua, mientras que la cantidad de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals, 99.99%) requerida para un contenido de 1% en peso de Rh ( $0.0256 \text{ g/g}_{\text{cat}}$ ), se disolvió en la mínima cantidad de agua; esta solución se agregó a la del soporte y se dejó en agitación durante 3 horas en un rotavapor a 30 rpm. Finalmente,

el agua se evaporó empleando baño María a 60 °C y un vacío de 72 milibares. Posteriormente los sólidos se secaron en una estufa a 120 °C, durante 12 horas.

Los catalizadores se introdujeron en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlos a 500 °C en un flujo de aire de 60 mL/min durante 5 horas, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2 °C/min; de la temperatura ambiente a 120 °C, manteniéndola ahí durante 1 hora, al pasar este tiempo se incrementó la temperatura hasta 500 °C, temperatura que se mantuvo durante 5 horas.

Finalmente, los catalizadores se redujeron en flujo de H<sub>2</sub> de 60 mL/min a 500 °C durante 5 horas, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

## **Caracterización de Soportes y Catalizadores**

### **Caracterización de Soportes**

La caracterización de los soportes se llevó a cabo con los métodos descritos en el Anexo II.

### **Difracción de Rayos X**

La técnica de difracción de rayos X nos permitió determinar las diferentes fases de los soportes A, ACe, ANd y APr y de los catalizadores Rh/A, Rh/ACe, Rh/ANd, Rh/APr después del tratamiento térmico. El uso de DRX proporciona información de la estructura cristalina y ayuda a identificar las fases presentes en el material, lo que nos da una idea de la homogeneidad del mismo y permite comprobar si se obtuvo la fase del material deseado [18]. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron con un difractómetro SIEMENS D500 con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. La determinación del compuesto se hizo con referencia a las tarjetas JCPDS 10-0425 de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPDS 43-1002 que corresponden al Ce, JCPDS 04-0802 del Rh, JCPDS 22-0880 del Pr y JCPDS 06-601 del Nd.

### **Superficie específica, S<sub>BET</sub>**

El área específica BET de las muestras se determinó en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000. Para estos análisis se emplearon 0.1 gramos de muestra.

El área BET de las muestras se obtiene por fisisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido.

## **Caracterización de Catalizadores**

### **Reducción a Temperatura Programada (H<sub>2</sub>-TPR)**

La reducción a temperatura programada (TPR) de los catalizadores se realizó en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000. Los experimentos se realizaron empleando 0.1 gramos de catalizador reducido, al cual se le dio un tratamiento térmico con nitrógeno durante una hora a 400 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Después se enfrió a temperatura ambiente y se pasó un flujo de la mezcla 5% H<sub>2</sub>/95% N<sub>2</sub>. Los termogramas de TPR se registraron utilizando una rampa de calentamiento a 10 °C/min hasta llegar a 500 °C con una velocidad de flujo de 10 mL/min.

### **Desorción a Temperatura Programada (H<sub>2</sub>-TPD)**

Los estudios de TPD de H<sub>2</sub> se realizaron en un equipo QUANTACHROME Modelo CHEMBET 3000, empleando 0.3 gramos de catalizador (muestra reducida), el cual se coloca en una celda de cuarzo en forma de U.

El análisis comienza con un tratamiento térmico para desgasificar la muestra en flujo de nitrógeno de 60 mL/min a 400°C durante 60 minutos con una rampa de temperatura de 10 °C/min. En seguida se disminuye la temperatura a 300°C, y se permite la quimisorción de H<sub>2</sub> durante 60 minutos, pasando a través del catalizador una mezcla de 25% H<sub>2</sub>/75% N<sub>2</sub> con una velocidad de flujo de 10 mL/min. Concluida esta etapa, la muestra se enfría a temperatura ambiente en flujo de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 10 mL/min. Luego, se purga con N<sub>2</sub> durante 15 minutos para remover el gas que haya quedado en el sistema (H<sub>2</sub>). Finalmente, inicia el análisis de TPD, calentando desde temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) hasta 500°C con flujo de N<sub>2</sub> de 10 mL/min y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD) determinan el número, y tipo de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador a partir de la medición de la cantidad de gas adsorbido.

### **Dispersión**

La dispersión de rodio se calculó a partir de la deconvolución de los termogramas de desorción de H<sub>2</sub>, relacionando el área bajo la curva de un volumen conocido de H<sub>2</sub> (pulsos de calibración), con el área bajo la curva de los picos de TPD de H<sub>2</sub>. A partir de estos datos se calcula el número de átomos de hidrógeno.

El contenido de átomos de Rh totales de la muestra analizada, se calcula a partir de los

resultados de absorción atómica. Se considera una relación estequiométrica H/Rh = 1.

La dispersión se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\% D = \frac{\# \text{ de átomos de H obtenidos experimentalmente}}{\# \text{ de átomos de Rh Totales}} * 100$$

### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy).**

Esta técnica utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad del campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

### **Contraste Z**

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas también utilizando técnicas de microscopía electrónica tales como imagen de campo oscuro de gran ángulo (HAADF-STEM) mejor conocido como “contraste Z”.

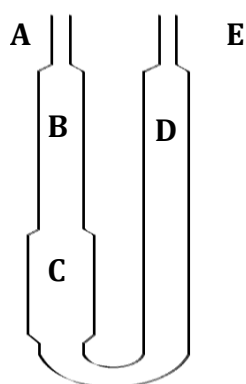
### **Actividad Catalítica**

Para obtener las curvas de calibración para reactivo y probables productos a obtener y para la cuantificación de la cantidad de producto obtenido de la reacción, se empleó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 para detectar los gases de salida del reactor, que utiliza Argón como gas de arrastre y equipado con seis columnas empacadas: columna 60/80 mol sieve 5a, columna 0.5 m shim Q 100/180, una columna 80/100 hayesep T, una columna 80/100 hayesep N y dos columnas de 15 cm shimalite Q 100/180 con un detector de conductividad



térmica (TCD) el cual permite la medición de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno mientras que la segunda utiliza un detector de ionización a la Flama (FID), el cual detecta los compuestos orgánicos como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO.

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando el conjunto reactor tubular y horno eléctrico mostrado en la figura 3. El reactor empleado está construido en cuarzo (figura 2), material resistente a altas temperaturas. El reactor tiene en su parte interior una placa porosa que permite el paso de los gases y sostiene el lecho de catalizador (0.05 g). Además, presenta un orificio superior por el que es posible acoplar un termopar tipo k, las dimensiones del reactor se presentan en la tabla 1.



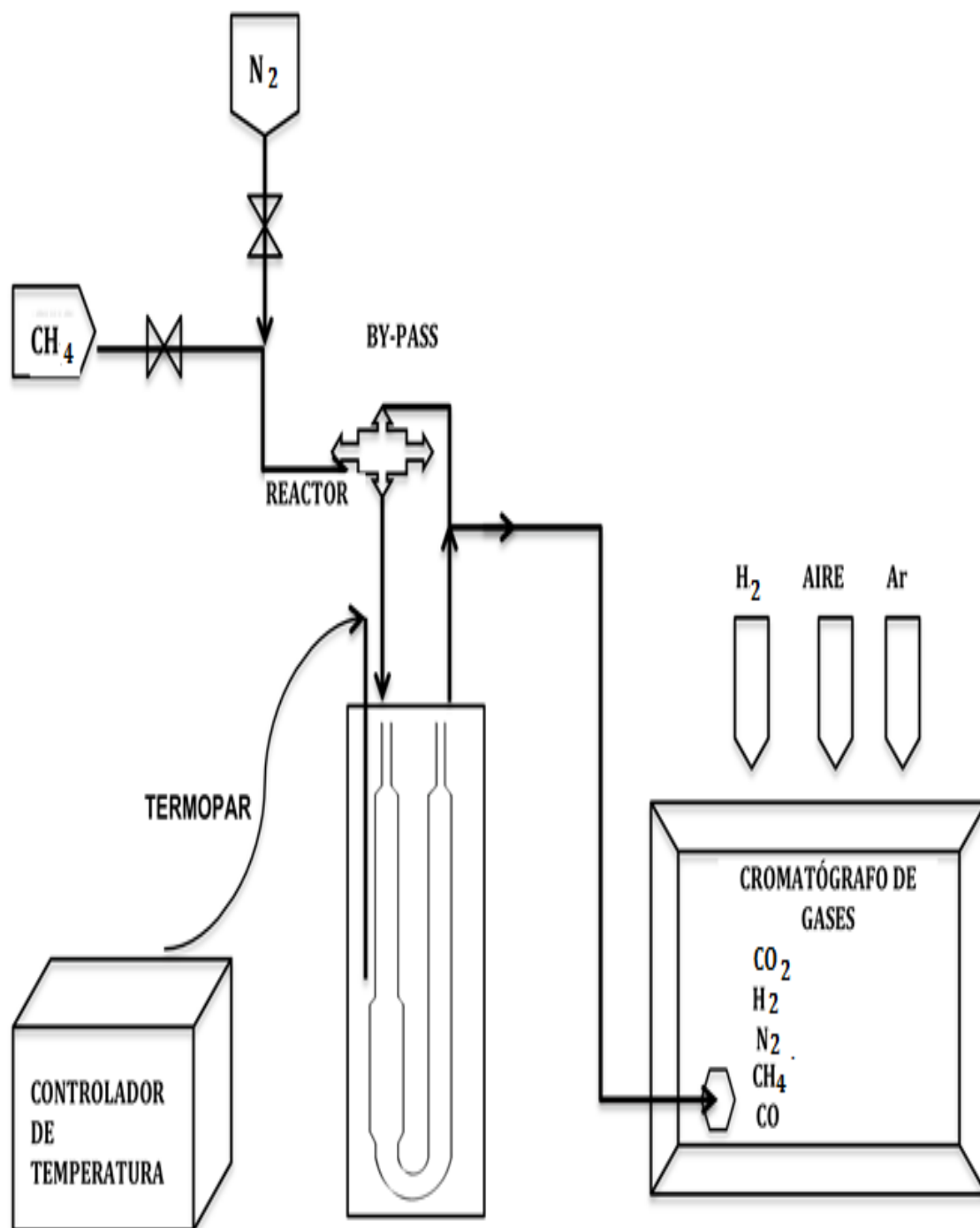
**Tabla 1.** Dimensiones del reactor.

	<b>Diámetro cm</b>	<b>Altura cm</b>	<b>Área cm<sup>2</sup></b>	<b>Volumen cm<sup>3</sup></b>
<b>A</b>	<b>0.9</b>	<b>4.1</b>	<b>0.6361</b>	<b>2.6080</b>
<b>B</b>	<b>1.2</b>	<b>13</b>	<b>1.1309</b>	<b>14.7017</b>
<b>C</b>	<b>1.9</b>	<b>7.6</b>	<b>2.8353</b>	<b>21.5482</b>
<b>D</b>	<b>1.2</b>	<b>27.1</b>	<b>1.1309</b>	<b>30.6473</b>
<b>E</b>	<b>0.9</b>	<b>4.1</b>	<b>0.6361</b>	<b>2.6080</b>
				<b>72.1132</b>

**Figura 2.** Imagen del Reactor.

Relación de gases reactivos, de análisis y de calibrado.

<b>Reactivo gaseoso</b>	<b>Pureza o composición</b>	<b>Uso</b>
Aire	99.999 %	Análisis
Argón	99.999 %	Análisis
Nitrógeno	99.999 %	Análisis y reacción
Hidrógeno	99.999 %	Análisis y reducción
Metano	99.95	Reacción



**Figura 3.** Diagrama de proceso.

# **CAPÍTULO III**

## RESULTADOS

### Difracción de Rayos X

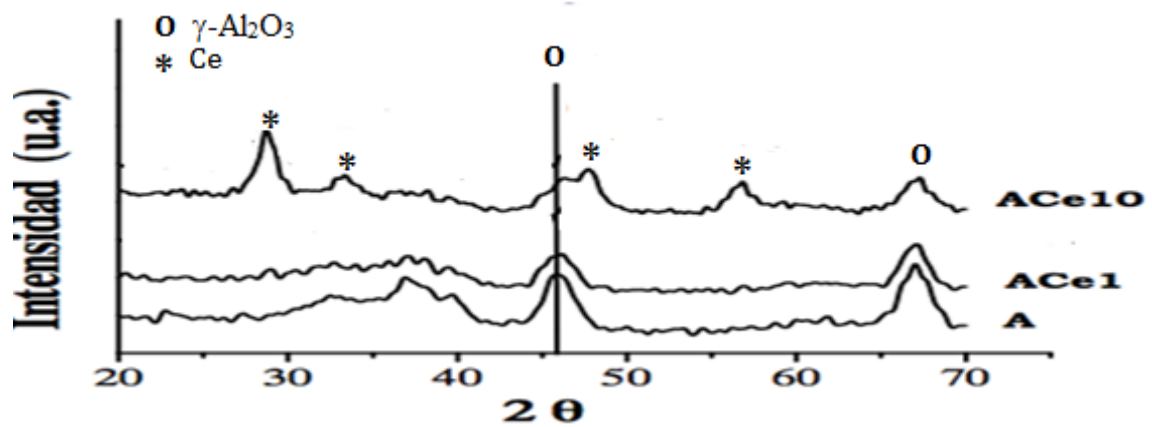


Gráfico 1A. Difractogramas de los soportes A, ACE1 y ACE10.

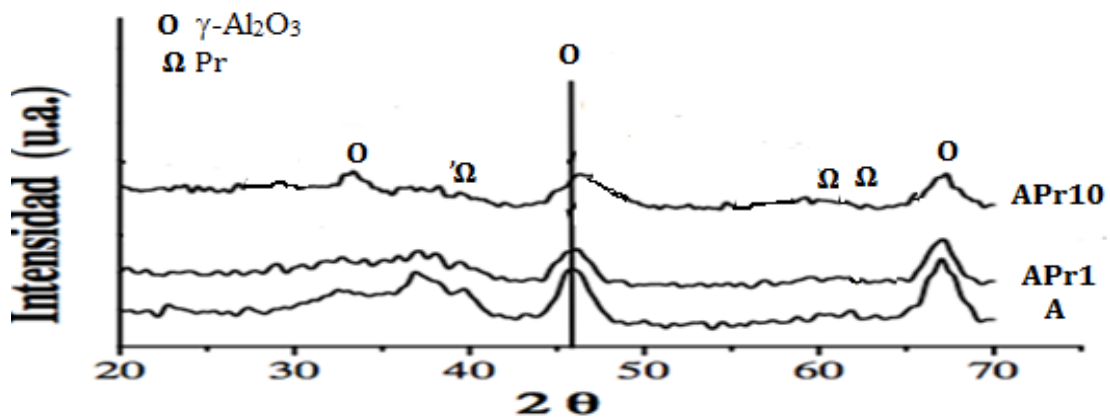


Gráfico 1B. Difractogramas de los soportes A, APR1 y APR10.

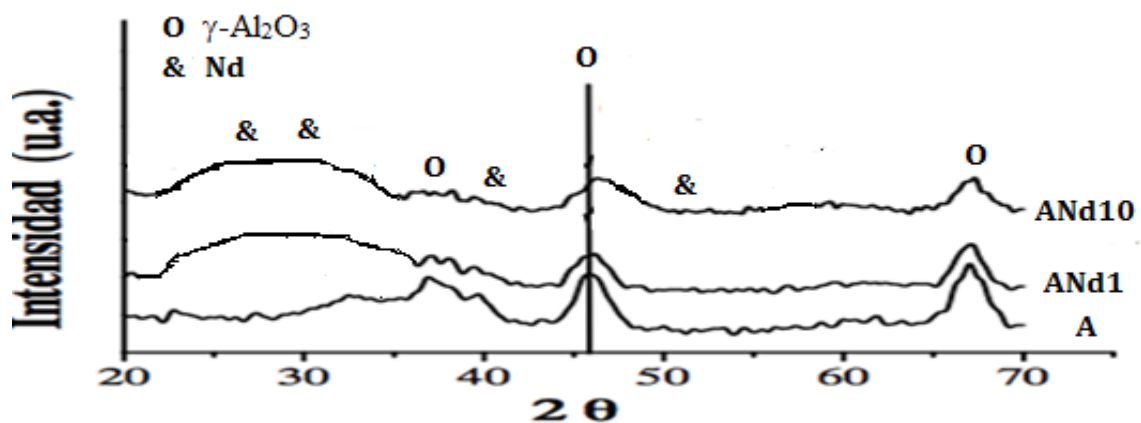


Gráfico 1C. Difractogramas de los soportes A, AND1 y AND10.

Gráficos 1. (A, B y C) Difractogramas de los soportes en el intervalo  $2\theta = 20-70^\circ$ , después del tratamiento térmico a  $650^\circ\text{C}$  en flujo de aire.

En los gráficos 1(A, B y C), se muestran los difractogramas de los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pr}$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}$ .

En el gráfico 1A el soporte (A) presenta los picos característicos de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se observa también que a contenidos de 1% de Cerio (ACe1) únicamente aparecen las señales correspondientes a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo que indica que el  $\text{CeO}_2$  se encuentra muy disperso. A contenidos de 10% de Ce las señales de  $\text{CeO}_2$  son más importantes (y traslapan con los de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que los picos característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esto podría interpretarse como una segregación de Ce o bien como la formación de conglomerados de Ce que aumentan con el contenido de Ce.

En los difractogramas de los soportes alúmina-praseodimio Gráfico 1B, se observa únicamente la presencia de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (después del tratamiento térmico a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  en aire) para 1 y 10 % de Pr indicando que éstos se encuentran dispersos en la alúmina.

Con la adición de 1 y 10 % de neodimio, Gráfico 1C, se observa una variación significativa respecto al difractograma de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los picos en la región de  $2\theta = 47$ , corresponden a la alúmina aunque menos intensos a medida que aumenta el contenido de neodimio, sin embargo, a valores de  $2\theta < 43$  no se observan los picos de la alúmina en los soportes con contenido de neodimio, se observa una región ancha, indicando una forma amorfa, no se observan picos correspondientes al Nd.

La adición de 10 % de los óxidos de neodimio y praseodimio no son apreciables mediante esta técnica, posiblemente debido a la alta dispersión de los óxidos en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y/o a la formación de pequeños cristales.

### **Superficie específica, BET**

Las áreas BET (Tabla 2) de los soportes muestran que la adición de Ce a la *Boehmita* produce disminución del área específica de  $\gamma$ -alúmina, esta disminución es más apreciable con 10% de Ce; (a este contenido también se observa disminución de las señales de DRX correspondientes a  $\gamma$ -alúmina).

Los soportes impregnados con neodimio presentan una ligera disminución del área específica respecto a la  $\gamma$ -alúmina.

En relación a los materiales modificados con praseodimio, estos presentan la mayor pérdida de área en relación a la  $\gamma$ -alúmina y a los demás soportes.

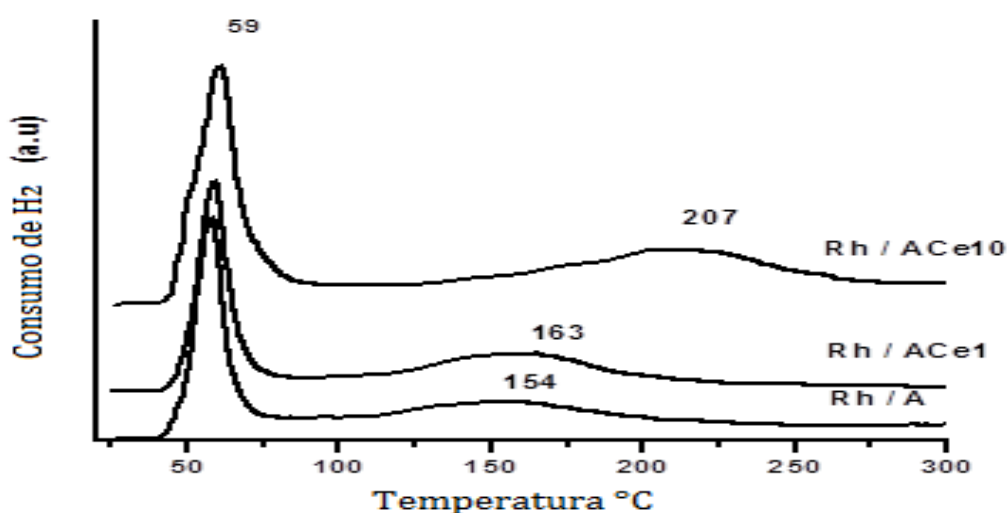
**Tabla 2.** Áreas BET de los soportes calcinados a 650°C.

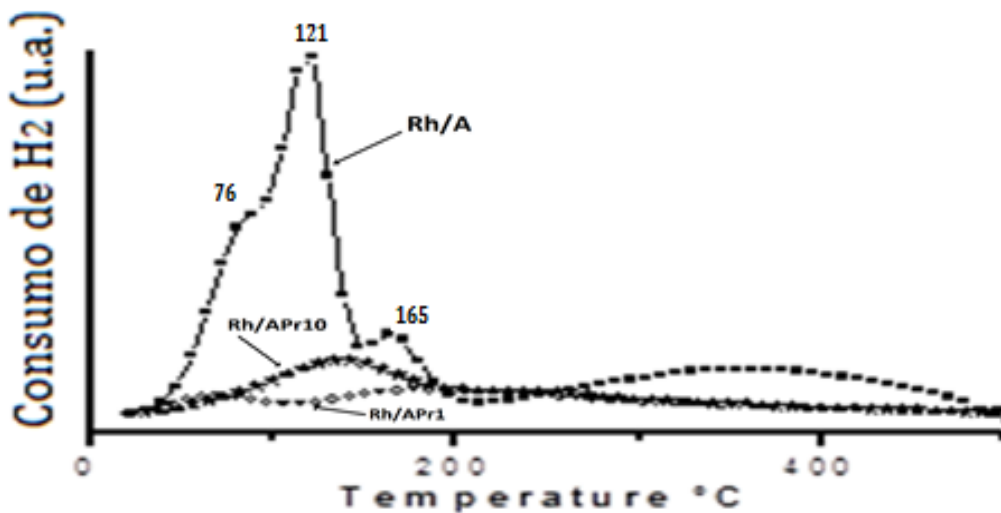
Soportes	Contenido de Ce, Pr y Nd (% peso)	Área BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
A	0	266
ACe1	1	232
ACe10	10	172
ANd1	1	215
ANd10	10	244
APr1	1	151
APr10	10	150

### Determinación de contenido Metálico

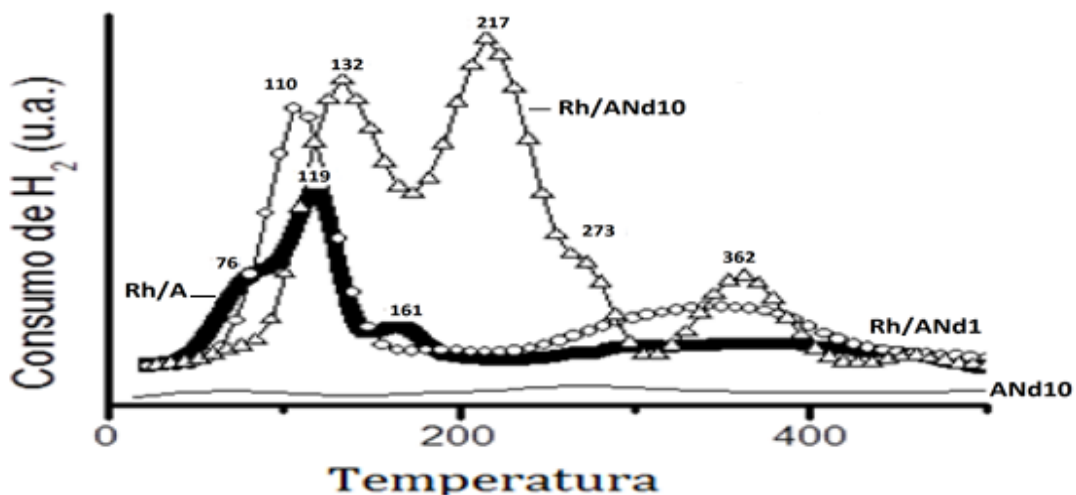
La determinación de contenidos Rh para los catalizadores de RhA, Rh/ACe1 y Rh/ACe10 se llevaron a cabo por análisis Químico ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) por sus siglas en inglés. Los contenidos metálicos reales para el Rh en cada catalizador fueron de 0.7, 0.74 y 0.89 % en peso respectivamente, valores que pueden considerarse dentro de un rango aceptable respecto al contenido nominal de 1% en peso. Contrariamente en el caso de los catalizadores conteniendo praseodimio (Rh/APr1 y Rh/APr10) la concentración fue  $\approx 0.2$  % en peso (determinados por EDS), concentración baja respecto al contenido nominal. En cuanto a los catalizadores conteniendo Nd estos muestran valores de 0.468 % en peso para Rh/ANd1 y 0.946 % en peso para Rh/ANd10 determinados también por EDS (Tabla 3). Estos valores tendrían que confirmarse ya que ésta es una técnica semi-cuantitativa.

### Reducción a temperatura programada TPR (H<sub>2</sub>-TPR).

**Gráfico 2A.** Perfiles de reducción (H<sub>2</sub>-TPR) de los catalizadores: Rh/A, Rh/ACe1, y Rh/ACe10.



**Gráfico 2B.** Perfiles de reducción ( $H_2$ -TPR) de los catalizadores Rh/A, Rh/APr1 y Rh/APr10.



**Gráfico 2C.** Perfiles de reducción ( $H_2$ -TPR) de los catalizadores: Rh/A, Rh/ANd1, y Rh/ANd10.

**Gráficos 2.** Perfiles de Reducción de los catalizadores Rh/A, Rh/ACe1, Rh/ACe10, Rh/ANd1, y Rh/ANd10, Rh/APr1 y Rh/APr10.

En el Gráfico 2A se muestran los perfiles de reducción ( $H_2$ -TPR) de los catalizadores de rodio soportados en A, ACe1 y ACe10. Los dos picos observados corresponden a la reducción del rodio [19]. El primer pico con un máximo a 59 °C corresponde a la reducción de Rh en la superficie del cristal que se mantiene constante en todos los catalizadores. El segundo pico se encuentra a temperaturas de 154, 163 y 207 °C, en los catalizadores de Rh/A, Rh/ACe1 y Rh/ACe10 respectivamente, y tiende a incrementar su área y a desplazarse hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la concentración de cerio. Esto es explicado por una mayor interacción de la especie de rodio oxidado en la interfase con el soporte, la cual requiere una mayor temperatura para reducirse con el incremento de cerio en el soporte.

En el gráfico 2B para Rh/A se observa la presencia de tres picos a 76, 121 y 165 °C los dos primeros picos son atribuidos a especies de rodio oxidadas, el tercer pico es atribuido a la reducción de especies de Rh en la interfase metal-soporte. Los catalizadores Rh soportados en alúmina-Pr muestran una disminución en el consumo de hidrógeno. A contenido de 1% se observaron dos picos, el primero a 65 °C y el segundo a partir de 110 °C y termina alrededor de 400 °C, el primer pico está relacionado a la reducción de óxidos de rodio, el segundo pico puede estar relacionado a la reducción de especies de praseodimio en el soporte. El catalizador con 10% de Pr muestra también una disminución en la intensidad de los picos, el primer pico con un máximo a 140 °C está desplazado a altas temperaturas por la presencia de praseodimio y es asociado a la reducción de rodio, el segundo pico que empieza a 200 °C y termina en 400 °C es atribuido a la reducción de especies de praseodimio.

En el Gráfico 2C se muestran los perfiles de reducción ( $H_2$ -TPR) de los catalizadores de rodio soportados en A, ANd1 y ANd10. Los primeros dos picos con máximos a 76 y 119, en Rh/A corresponden al óxido de Rh en la superficie del cristal, el segundo a 161 °C es asociado a la reducción del óxido de Rh en la interfase metal soporte. Los picos a 110 y 132 °C en Rh/ANd1 y Rh/ANd10 respectivamente corresponden a la reducción de Rh en la superficie del cristal, éste requiere una mayor temperatura para reducirse con el incremento de neodimio en el soporte.

Los picos a temperaturas mayores a 217 °C corresponden a la reducción del óxido de neodimio.

**Nota.** En el perfil de reducción del Rh soportado en  $Al_2O_3$  se observan dos picos de reducción del Rh, primera serie correspondiente a los catalizadores conteniendo óxido de cerio (Fig. 2A). En la segunda y tercera serie (Figs. 2B y 2C), correspondientes a contenidos de Pr y Nd, el perfil de reducción Rh/  $Al_2O_3$  muestra tres picos de reducción del Rh, esto puede ser debido a que la fuente de Bohemita proviene de diferentes proveedores y con precursores obtenidos con diferentes distribuidores. En la bibliografía se observan variaciones similares.

### **Desorción a temperatura programada ( $H_2$ - TPD).**

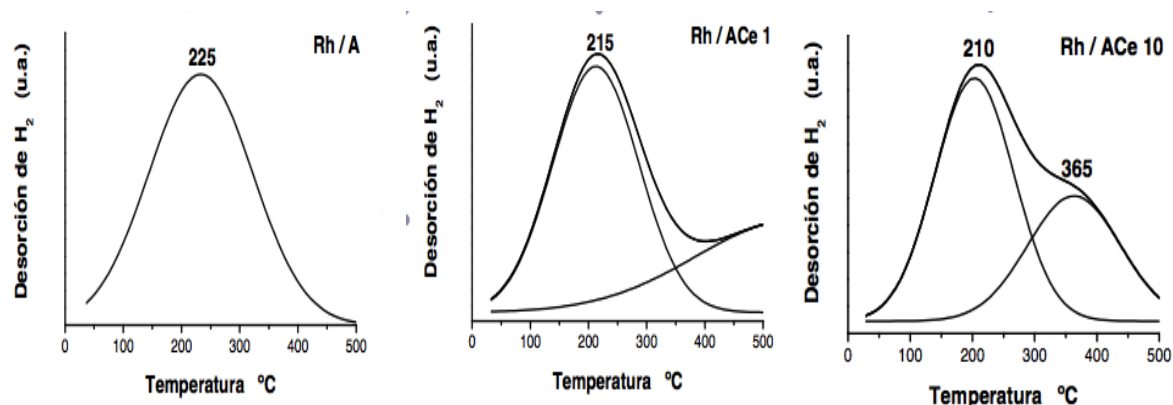
Los termogramas de  $H_2$ -TPD (gráfico 3A), se obtuvieron siguiendo la desorción de hidrógeno de los catalizadores Rh/A, Rh/ACe1 y Rh/ACe10. El pico a temperaturas menores a 225 °C en los catalizadores soportados en alúmina y alúmina-óxido de cerio es originado por la desorción de hidrógeno de las partículas de Rh. Mientras que el observado a mayores



temperaturas es asignado a la desorción de hidrógeno proveniente del soporte en los catalizadores de Rh/ACe1 y Rh/ACe10. Este segundo pico se incrementa con el aumento de cerio en el catalizador, y su máximo se observa a una temperatura de 365°C en el catalizador Rh/ACe10.

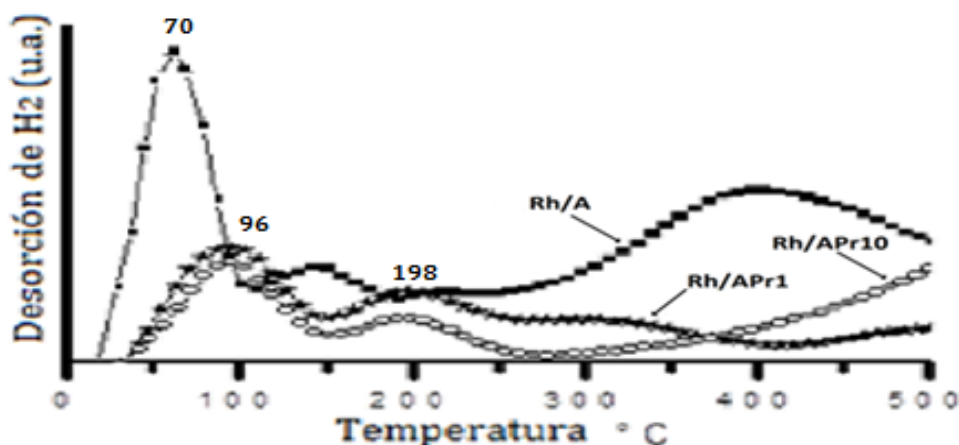
Se calculó la cantidad de hidrógeno desorbido considerando únicamente el primer pico.

La cantidad de hidrógeno del segundo pico fue asociada a la quimisorción de H<sub>2</sub> en el CeO<sub>2</sub> [20-23], debido a una reducción asistida del óxido de cerio por el Rh.



**Gráfico 3A.** Termograma de H<sub>2</sub>-TPD de los catalizadores de Rh/A, Rh/ACe1 y Rh/ACe10.

El termograma de H<sub>2</sub>-TPD de los catalizadores Rh/A, Rh/APr1 y Rh/APr10 (gráfico 3B) muestra la existencia de diferentes sitios activos provenientes del rodio y de las especies formadas entre el rodio y el soporte (es decir, este hidrógeno proviene de la quimisorción ocurrida en la periferia de los cristales de rodio y el soporte), entre estas interacciones se encuentran aluminatos de rodio y Rh-O-Al-O-Pr. El pico centrado a los 70 y 96 °C en Rh/A, Rh/APr1 y Rh/APr10 corresponde a la desorción de hidrógeno de los cristales de rodio. El pico centrado a los 198 °C es originado por el hidrógeno proveniente de las interacciones rodio soporte (Rh-O-Al-O-Pr) [24]. Los picos en el intervalo de temperatura de 250 a 400 °C son originados por el efecto de spill-over del Rodio sobre el soporte modificado con praseodimio en la especie Rh-O-Al-O-Pr. El pico que se origina a temperaturas mayores a 400 °C es por la quimisorción de hidrógeno del praseodimio, por efecto del rodio.



**Gráfico 3B.** Termogramas H<sub>2</sub>-TPD de los catalizadores Rh/A, Rh/APr1 y Rh/APr10.

**Gráficos 3.** Termogramas de H<sub>2</sub>-TPD de catalizadores.

Para los cálculos de dispersión del metal se consideró únicamente el primer pico de desorción de los termogramas de H<sub>2</sub>-TPD. El porcentaje de metal disperso en la superficie del soporte se calculó teniendo en cuenta la cantidad de rodio real Tomando en cuenta la cantidad de Rh así como una estequiometría de H/Rh = 1. La dispersión de los catalizadores de Rh se encuentra reportada en la tabla 3.

Los catalizadores de Rh/A y Rh/ACe1 muestran alta dispersión de 98 y 100 % respectivamente, mientras que el catalizador de Rh/ACe10 presenta una dispersión menor (46%). En el caso de catalizadores con Nd solo el de 1% muestra alta dispersión (73%), el catalizador con 10% de Nd es el menos disperso (37%). Los altos contenidos de Ce y Nd llevan a una disminución de la dispersión del rodio. A partir de los datos de quimisorción de H<sub>2</sub> se calcularon los tamaños de partícula del Rh (Tabla 3).

Los tamaños de partícula de los catalizadores de Rh para algunos catalizadores también fueron determinados por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El tamaño promedio de partícula fue calculado con la expresión  $d = \frac{\sum ni di^3}{\sum ni di^2}$  donde d es el tamaño promedio de partícula, di es el diámetro medido directamente de los micrografías y ni el número de partículas teniendo diámetro di (Tabla 3). Los tamaños de partícula para los catalizadores de Rh/A y Rh/ACe (1 y 10%) determinados por TEM mostraron tamaños de partícula en el rango de 1.0-2.3 nm. Valores semejantes a los obtenidos por quimisorción.

Los catalizadores de Rh/APr tiene tamaños de partícula de 1.3 y 1.4 nm para 1 y 10% de Pr estos solo fueron determinados por microscopía electrónica. Mientras que los catalizadores de conteniendo Nd, los tamaños de partícula solo se obtuvieron por quimisorción con tamaños

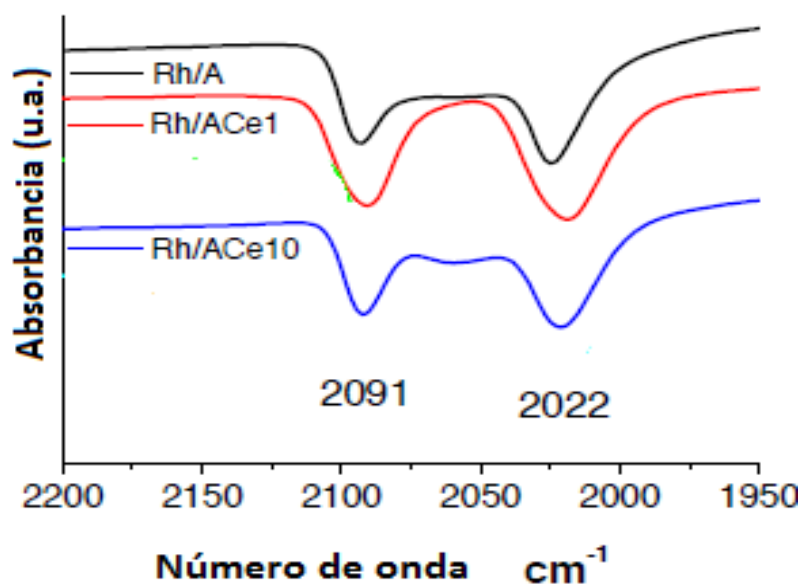
promedio de 1.1 y 3.0 nm. Los catalizadores más dispersos son los de Rh en alúmina y alúmina con 1% de tierra rara.

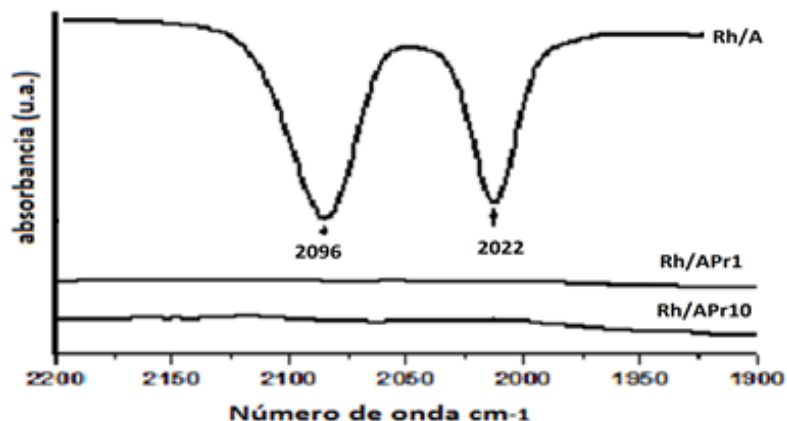
**Tabla 3** Caracterización de los catalizadores de Rh soportados en Alúmina-Pr, Alúmina-Ce y Alúmina-Nd obtenidas por absorción atómica y EDS.

Catalizador	% D H <sub>2</sub>	Tamaño de partícula (nm)		Rh (% peso)
		Quimisorción	TEM	
Rh/A	98	1.2	1.0	0.70*
Rh/ACe1	100	1.1	1.1	0.74*
Rh/ACe10	46	2.4	2.3	0.89*
Rh/APr1	-	-	1.3	0.2*
Rh/APr10	-	-	1.4	0.17*
Rh/ANd1	73	1.1	-	0.468*
Rh/ANd10	37	3.0	-	0.946*

Determinados por \* EDS y ★ICP-AES

### Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para la adsorción de CO.





**Gráfico 4.** Espectros FT-IR de catalizadores reducidos, obtenidos a temperatura ambiente. Adsorción gem-dicarbonil de CO sobre Rh ( $\text{Rh}-(\text{CO})_2$ ).

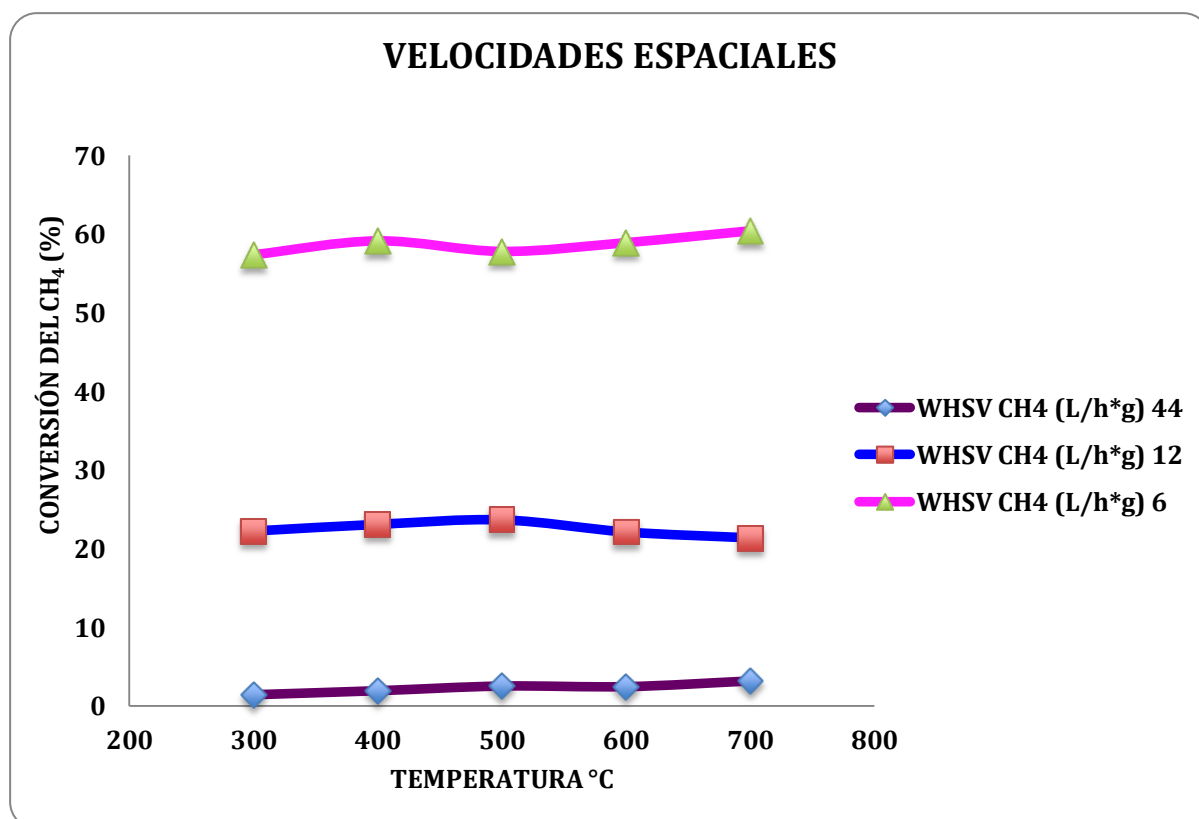
En el gráfico 4, se muestran los espectros de la adsorción gem-dicarbonil de CO sobre Rh la cual da origen a dos bandas en el espectro de FTIR a 2022 y 2091(2096)  $\text{cm}^{-1}$ , este tipo de bandas de adsorción son características de la adsorción de CO en pequeñas partículas de Rh. Esto está de acuerdo con los tamaños de partícula determinados por  $\text{H}_2$  – TPD. En el caso de los catalizadores de Rh/A y Rh/ACe 1 y 10 %. Para los catalizadores de Rh en alúmina-praseodimio no se observan los picos característicos de la adsorción de CO en el rodio, esto podría explicarse por una fuerte interacción del Rh con el soporte alúmina-Pr el cual inhibe la quimisorción del CO. Por otro lado también hay que considerar que en los catalizadores de praseodimio las concentraciones de Rh fueron  $\approx 0.2\%$  de Rh, cantidad baja respecto a los catalizadores con Ce y Nd, aunque la quimisorción de CO no tendría porque verse inhibida.

## REACCIÓN

Una masa constante de catalizador (0.05 g), después de ser caracterizada, se utilizó en la reacción de deshidrogenación del metano a diferentes temperaturas. En esta primera parte se analizaron diferentes relaciones de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ , presentando por lo tanto diferentes velocidades espaciales y diferentes porcentajes de conversión del  $\text{CH}_4$  los cuales son reportados en la tabla 4 y en el gráfico 5. En la tabla 4 se muestran los resultados de la RDM a diferentes diluciones de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  (37/63, 10/90 y 5/95), manteniendo constante la masa del catalizador (Rh/ACe1) y modificando la temperatura de reacción de 300 a 700  $^\circ\text{C}$ .

**Tabla 4** Velocidades Espaciales Horarias por Pesos (WHSV: Weight Hourly Space Velocity), para el catalizador Rh/ACe1.

Rh/ACe 1								
COMPOSICIÓN ALIMENTACION (% VOL)								
Nº DE PRUEBA	TEMPERATURA EN °C	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	MASA DEL CATALIZADOR (g)	FLUJO VOLUMETRICO CH <sub>4</sub> (mL/min)	FLUJO VOLUMETRICO CH <sub>4</sub> (L/h)	WHSV CH <sub>4</sub> (L/h*g)	CONVERSIÓN DEL CH <sub>4</sub> (%)
1	300	37	63	0.05	37	2.20	44	1.41911
	400	37	63	0.05	37	2.20	44	1.93325
	500	37	63	0.05	37	2.20	44	2.52333
	600	37	63	0.05	37	2.20	44	2.45073
	700	37	63	0.05	37	2.20	44	3.17076
2	300	10	90	0.05	10	0.6	12	22.238
	400	10	90	0.05	10	0.6	12	23.0891
	500	10	90	0.05	10	0.6	12	23.658
	600	10	90	0.05	10	0.6	12	22.1216
	700	10	90	0.05	10	0.6	12	21.3687
3	300	5	95	0.05	5	0.3	6	57.386
	400	5	95	0.05	5	0.3	6	59.1454
	500	5	95	0.05	5	0.3	6	57.8026
	600	5	95	0.05	5	0.3	6	58.9176
	700	5	95	0.05	5	0.3	6	60.42



**Gráfico 5.** Influencia de la velocidad espacial en la reacción de descomposición de CH<sub>4</sub>, utilizando el catalizador Rh/ACe1: (a) WHSV<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 44 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (37/63); (b) WHSV<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 12 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (10/90); y (c) WHSV<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 6 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (5/95) [25].

**Tabla 5.** Análisis de tres diferentes relaciones de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> en el catalizador Rh/ACe1 y su influencia sobre las velocidades espaciales y sobre la conversión del CH<sub>4</sub>.

PRUEBA 1, CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> (37/63) WHSV <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 44 L h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>			PRUEBA 2, CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> (10/90) WHSV <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 12 L h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>			PRUEBA 3, CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> (5/95) WHSV <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 6 L h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>		
T °C	% CH <sub>4</sub> A LA SALIDA	% CONVERSION DEL CH <sub>4</sub>	T °C	% CH <sub>4</sub> A LA SALIDA	% CONVERSION DEL CH <sub>4</sub>	T °C	% CH <sub>4</sub> A LA SALIDA	% CONVERSION DEL CH <sub>4</sub>
300	98.58089	1.41911	300	77.762	22.238	300	42.614	57.386
400	98.06675	1.93325	400	76.9109	23.0891	400	40.8546	59.1454
500	97.47667	2.52333	500	76.342	23.658	500	42.1974	57.8026
600	97.54927	2.45073	600	77.8784	22.1216	600	41.0824	58.9176
700	96.82924	3.17076	700	78.6313	21.3687	700	39.58	60.42

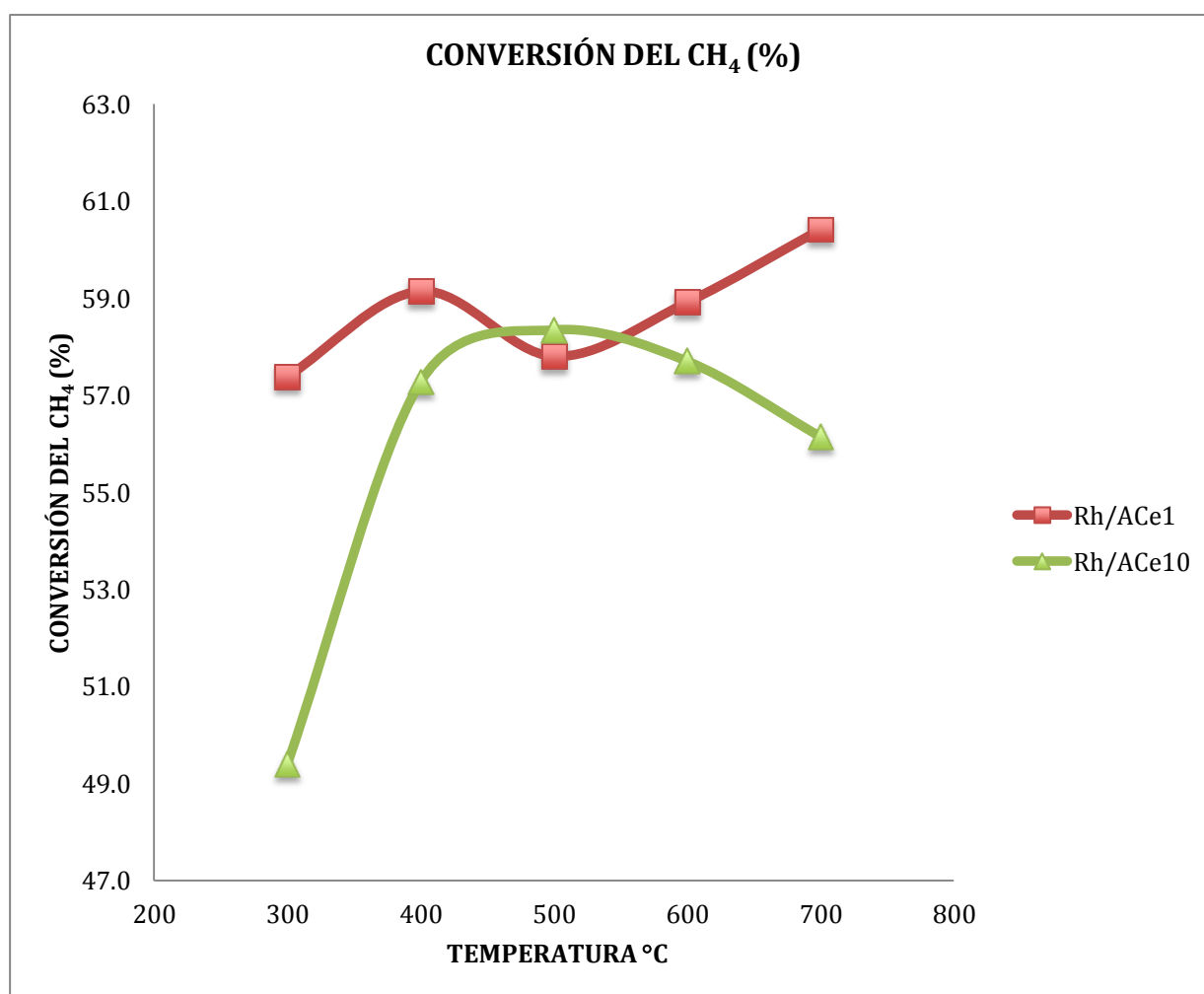
De acuerdo a los resultados de la reacción (Tabla 5), podemos notar que a mayor flujo de CH<sub>4</sub>, menor conversión de este y mayor Velocidad Espacial Horaria por Peso, a estas condiciones es probable que el tiempo de residencia no sea suficiente para que el catalizador lleve a cabo la conversión de CH<sub>4</sub> (problemas difusionales).

La mayor conversión del CH<sub>4</sub> se presentó cuando se alimentó la relación CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (5/95) en el catalizador Rh/ACe1. Por esta razón se decidió probar también el catalizador de Rh/ACe10 conservando estos parámetros.

En la Tabla 6 y gráfico 6 se muestra el % de conversión del CH<sub>4</sub> y en las Tablas 7 y 8 se presentan las selectividades a diferentes temperaturas para los dos catalizadores.

**Tabla 6.** % de conversión de CH<sub>4</sub> para catalizadores modificados con cerio con una velocidad espacial de 6(L/h\*g) y una relación de alimentación de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (5/95).

TEMPERATURA °C	CONVERSIÓN DEL CH <sub>4</sub> (%)	
	Rh/ACe1	Rh/ACe10
300	57	49
400	59	57
500	58	58
600	59	58
700	60	56



**Gráfico 6.** Conversión del CH<sub>4</sub> con respecto a la temperatura para los diferentes catalizadores de Rh soportados en Alúmina-Cerio, con una velocidad espacial de 6(L/h\*g) y una relación de alimentación de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (5/95).

$$SH_2 (\%) = \frac{H_2 \text{ salida}}{H_2 \text{ salida} + CO \text{ salida} + CO_2 \text{ salida} + \text{otros}} * 100$$

**Tabla 7.** % de selectividades para Rh/ACe1.

Temperatura °C	H <sub>2</sub>	C	CO	CO <sub>2</sub>	OTROS
300	1.1	59.2	1.9	15.1	22.7
400	4.0	56.6	2.2	15.2	22
500	6.5	55.1	2	15.0	21.4
600	5.4	55.9	1.9	15.1	21.7
700	4.3	56.6	1.9	15.2	22

**Tabla 8.** % de selectividades para Rh/ACe10.

Temperatura °C	H <sub>2</sub>	C	CO	CO <sub>2</sub>	OTROS
300	1.1	53	1.8	21.4	22.7
400	4.0	55.5	2.4	27.2	21.9
500	7.0	41.6	2.3	27.9	21.2
600	5.2	56	2.0	27.1	21.7
700	4.0	50.1	1.9	22.0	22

En la Tabla 6 y gráfico 6 se observa que la conversión del CH<sub>4</sub> se mantuvo alrededor de 57 - 60 % en el catalizador Rh/ACe1 y de 49 - 58 % en el catalizador Rh/ACe10 y que es independiente de la concentración del cerio (1 y 10 %) y de la temperatura 300 - 700 °C. Como se puede ver a estas condiciones los efectos difusionales controlan la reacción por lo que no se puede apreciar el real comportamiento de los catalizadores.

En las tablas 7 y 8 se reportan las selectividades para los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ACe10, donde se nota que la selectividad de los catalizadores es principalmente hacia la formación de C con valores entre 41.6 – 59.2 %. La selectividad máxima a hidrógeno es de 6.5 y 7.0 % para los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ACe10 respectivamente. El CO, CO<sub>2</sub> y otros productos (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) también se forman durante la reacción (Tablas 7 y 8).

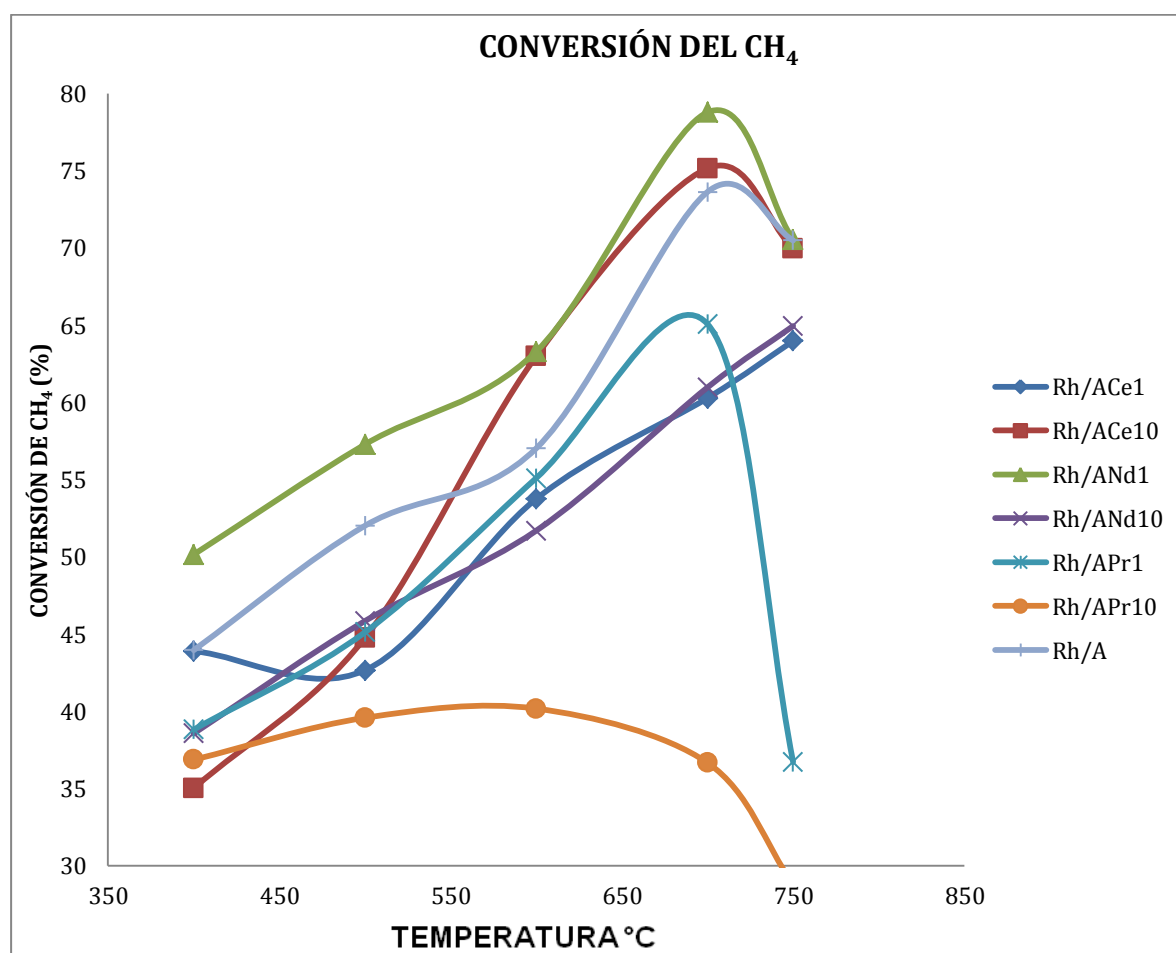
## INFLUENCIA DEL N<sub>2</sub> EN LA REACCIÓN

Se ha reportado que la presencia de nitrógeno es una condición favorable para la formación de los nanotubos de carbono (CNT) de bambú, pero no es una condición necesaria [26].

El crecimiento de los nanotubos de carbono está reforzada por la incorporación de nitrógeno, el aumento del crecimiento está estrechamente relacionada con la incorporación de nitrógeno en la pared de los nanotubos de carbono [27], esto se ha observado en catalizadores de Ni y Co. En el presente caso del Rh la formación de nanotubos no se observó, sin embargo debido a que en esta reacción uno de los productos es el carbón, este podría desactivar la superficie metálica depositándose en ella. Es por esta razón que se decidió alimentar CH<sub>4</sub> (2.0 mL/min)



en ausencia de  $N_2$ , el nitrógeno se alimentó solo a temperatura ambiente por 15 minutos como un tratamiento previo a la reacción para activar el sistema, obteniendo los siguientes resultados (gráfico 7). A bajas temperaturas de alrededor de 400 °C, se encuentra que las conversiones para los diferentes catalizadores está en el rango de 35 a 50%, conforme aumenta la temperatura la conversión se incrementa, excepto en los catalizadores de Rh/APr10 y Rh/APr1, el primero pierde su actividad a 750 °C y el segundo pasa por un máximo de conversión (65%) y a 750 °C pierde su actividad. Los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ANd10 presentan conversiones de 64 y 65 % a 750 °C. Mientras que el porcentaje de conversión del  $CH_4$  en los catalizadores de Rh/ANd1 y Rh/ACe10, muestran conversiones máximas a 700 °C, de 78 y 75% respectivamente, sin embargo, las conversiones caen a 70% a la temperatura de 750 °C.

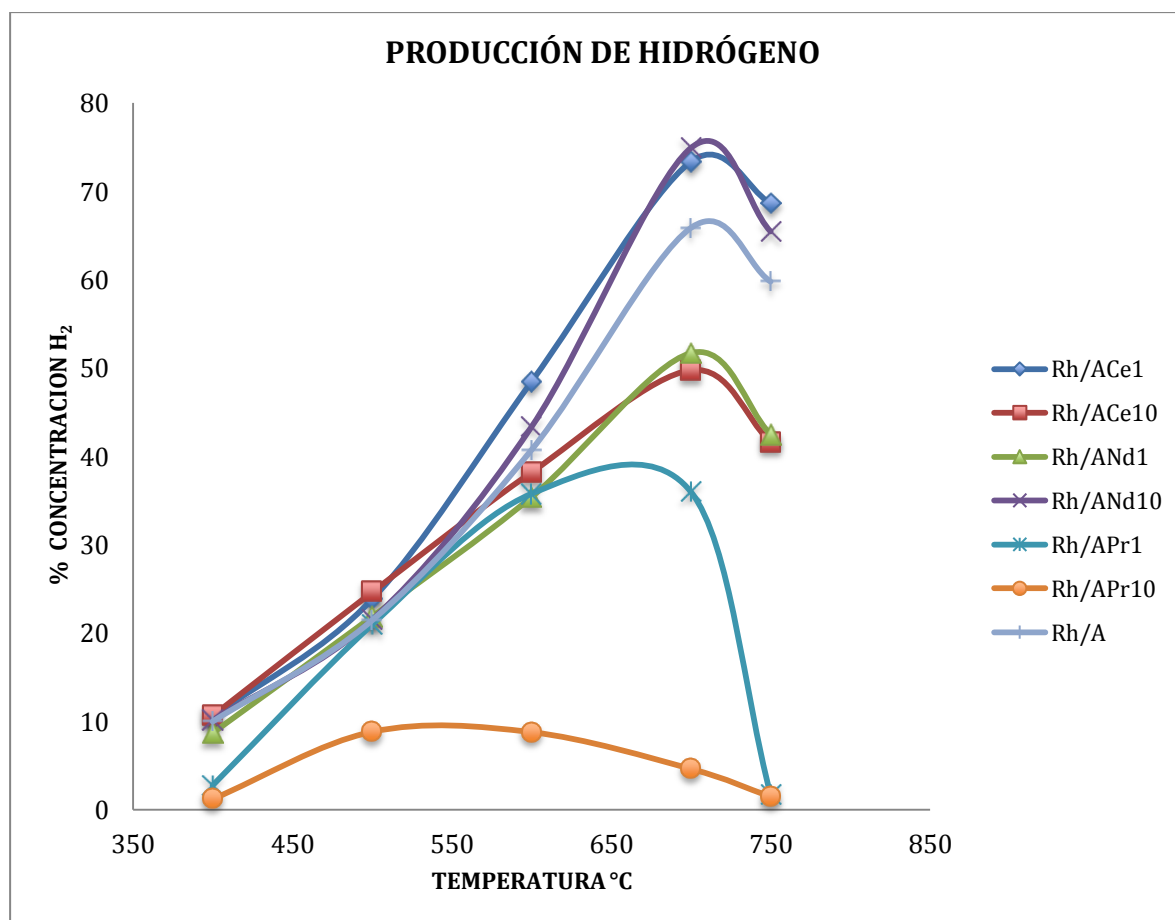


**Gráfico 7.** Conversión del metano en todos los catalizadores.

Las mayores producciones de  $H_2$  (gráfico 8, Tabla 9) se obtuvieron con los catalizadores de Rh/ANd10 y Rh/ACe1, con una concentración de 75 y 73 % respectivamente a 700 °C, por lo que se puede decir que los catalizadores que tuvieron las mayores conversiones de  $CH_4$ , no

necesariamente presentan una buena selectividad hacia el H<sub>2</sub>; mientras que con los catalizadores que contienen praseodimio no se obtuvieron buenos resultados. Esto concuerda con los resultados de caracterización donde se muestra que el Rh reduce sus propiedades quimisorptivas. En la Tabla 9 se reporta también la selectividad para otros productos de reacción en estos 2 catalizadores. Se observa una alta producción de carbón a baja temperatura (400°C) y disminuye conforme aumenta la temperatura de reacción obteniéndose 11.5 y 9.3 % a 700 °C para los catalizadores de Rh/ACe1 y Rh/ANd10 respectivamente. Otros productos obtenidos son el CO y CO<sub>2</sub> de 7.2 y 12 % para Rh/ACe1 y 8.9 y 9.4 % para Rh/ANd10.

Comparando el tamaño de partícula de los dos catalizadores más activos para la producción se observa que el Rh/ACe1 presenta un tamaño de partícula de 1.1 nm mientras que el catalizador Rh/ANd10 muestra un tamaño de 3.0 nm por lo tanto se puede decir que el tamaño de partícula no es determinante en estos catalizadores para la conversión a hidrógeno. Lo mismo se puede decir respecto al porcentaje (1 y 10 %) de cerio o neodimio ya que la conversión a hidrógeno fue similar 73 y 75 % respectivamente.



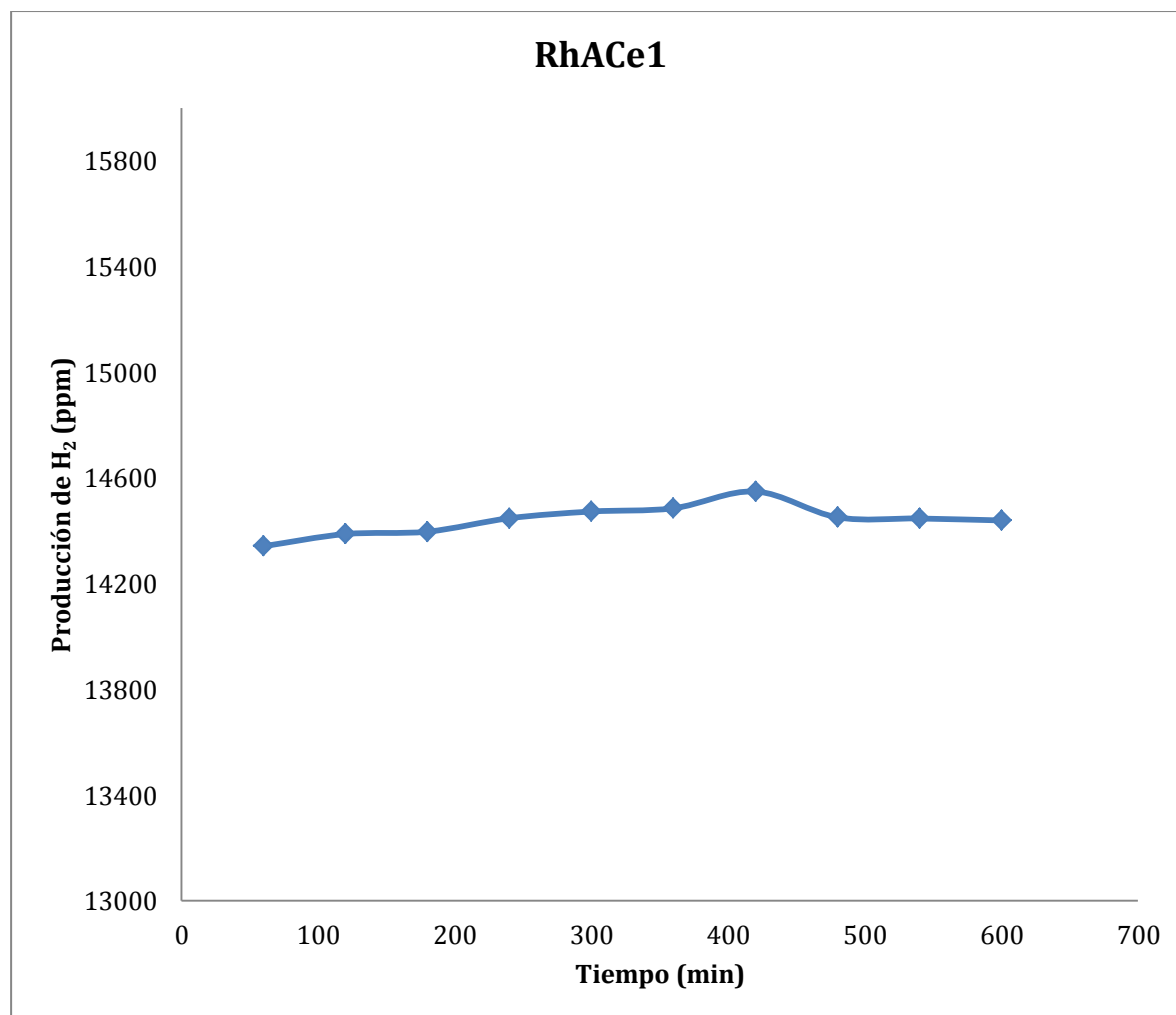
**Gráfico 8.** Producción de Hidrógeno en todos los catalizadores.

**Tabla 9.** % de selectividades para los catalizadores que produjeron mayor cantidad de H<sub>2</sub>.

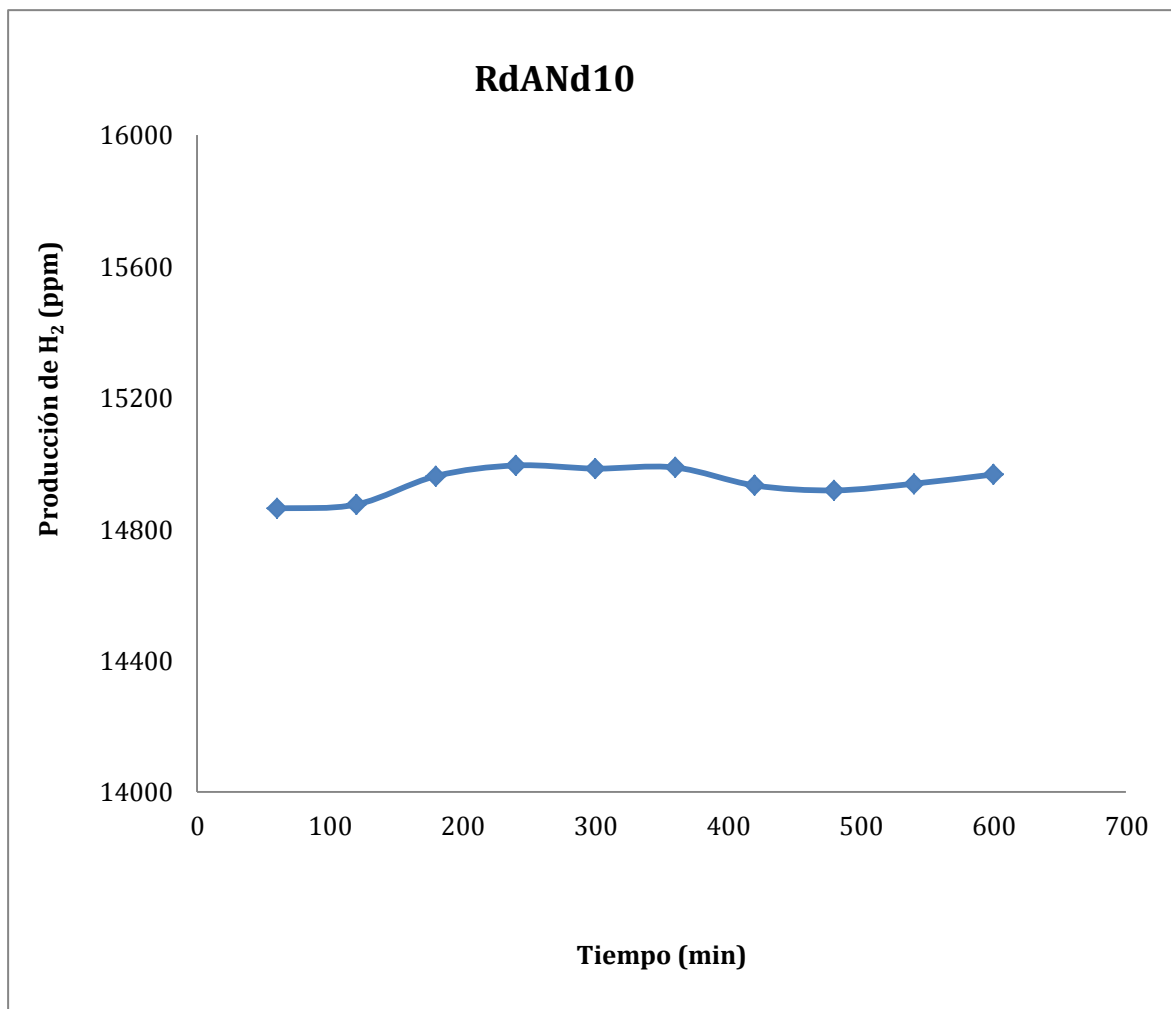
Rh/ACe1					Rh/ANd10				
T = °C	H <sub>2</sub>	C	CO	CO <sub>2</sub>	T = °C	H <sub>2</sub>	C	CO	CO <sub>2</sub>
400	10.5	72.3	5.2	12	400	10.1	72.4	8.1	9.4
500	23.8	58.2	6	12	500	21.5	60.8	8.3	9.4
600	48.5	33	6.5	12	600	43.3	38.9	8.4	9.4
700	73.3	7.5	7.2	12	700	74.9	6.8	8.9	9.4
750	68.7	11.5	7.8	12	750	65.5	9.3	15.8	9.4

## PRUEBA DE ESTABILIDAD

Se realizó una prueba de estabilidad a los catalizadores que dieron mayor producción de H<sub>2</sub> (Rh/ACe1 y Rh/ANd10), durante 10 horas a 700 °C; los resultados se muestran en los gráficos 9 y 10 respectivamente.



**Gráfico 9.** Comportamiento del catalizador Rh/ACe1, sometido a 600 min de reacción a 700 °C.



**Gráfico 10.** Comportamiento del catalizador Rh/ANd10, sometido a 600 min de reacción a 700 °C.

Analizando los gráficos se observa que los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ANd10 no disminuyeron la producción de hidrógeno después de 10 h de reacción a 700 °C.

La superficie expuesta de las partículas de Rh se mantuvo limpia durante la prueba y por lo tanto permanecen activas para la reacción, ya que no se detecta desactivación evidente. Esto también lo podemos ver en las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, donde los espectros muestran que el carbono se depositó sobre el soporte y no sobre el metal.

### **Características Superficiales. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy).**

Se realizaron estos análisis (5 iteraciones) a los catalizadores que dieron mayor producción de H<sub>2</sub> (Rh/ACe1 y Rh/ANd10), después de la reacción. Los catalizadores “usados” corresponden al análisis por EDS después de reacción y los marcados “después de 10 h” estos catalizadores se activaron (con N<sub>2</sub>) y se incrementó la temperatura de ambiente hasta 700 °C y se mantuvo

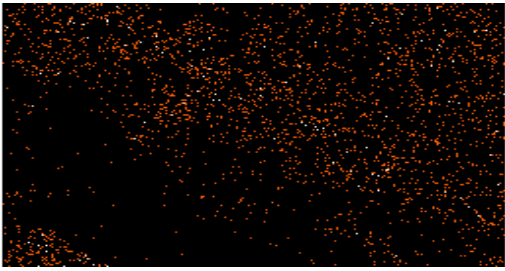
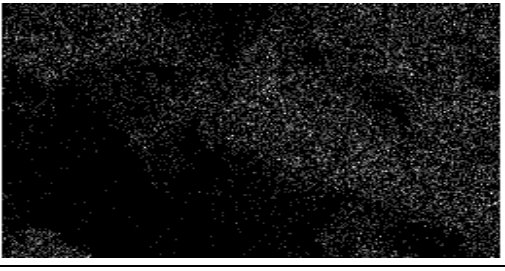
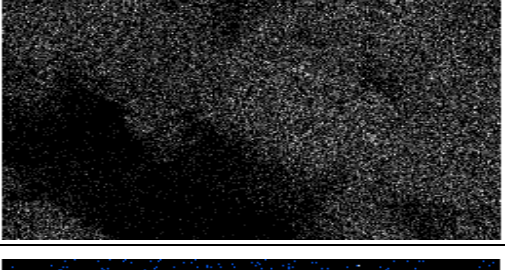
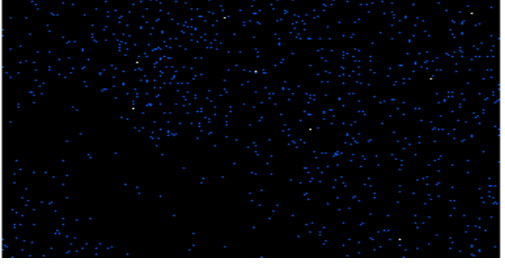
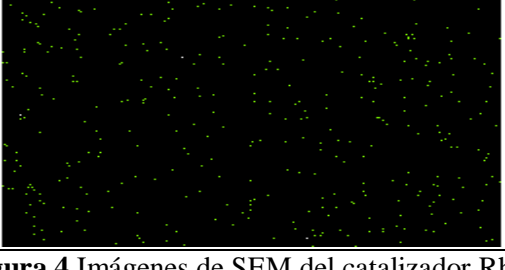
a esa temperatura por 10 h.

En las figuras 4 y 5 se pueden observar las imágenes de SEM para los catalizadores de Rh/ACe1 y Rh/ANd10 usados. En las imágenes se pueden apreciar los elementos que componen el catalizador O, Al, Rh y Nd ó Ce en por ciento peso. Se puede observar también el porcentaje en peso del carbono depositado en el catalizador.

En el caso del catalizador con cerio (usado), la concentración de carbono es  $\approx 25\%$  y para el neodimio (usado) es de  $\approx 20\%$ . El depósito de carbono es mayor en el catalizador de cerio (con Ce 1%) que en el de Nd (con Nd 10%).

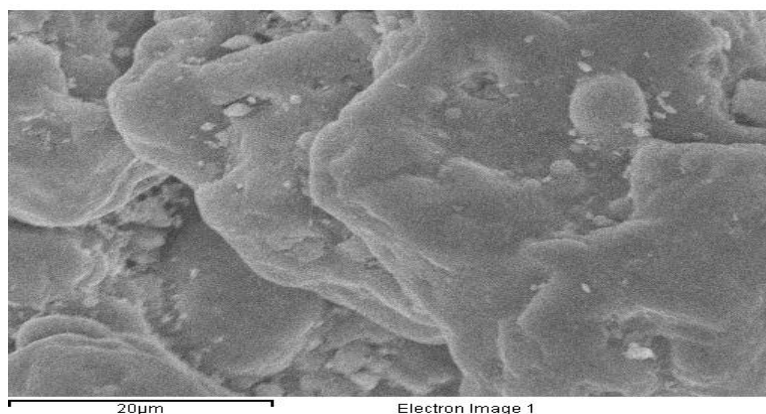
La diferencia en el depósito de carbón puede explicarse por el mayor contenido de Nd que favorece la eliminación de carbono y la formación de  $\text{CO}_2$ . El carbón según se puede apreciar en la figura tiene un perfil similar al soporte, por lo que se puede asumir que éste se deposita preferentemente en el soporte.

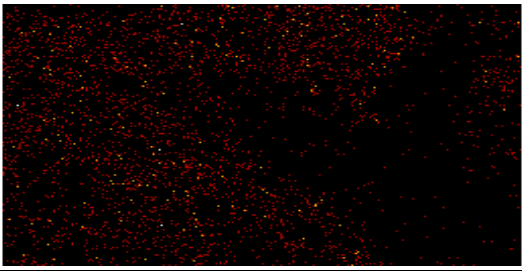

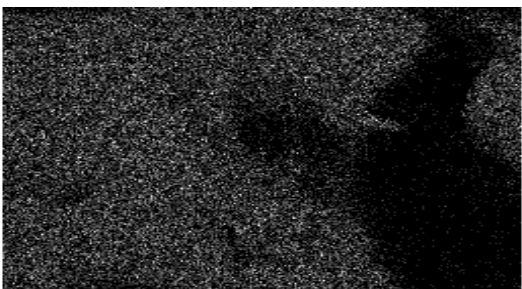
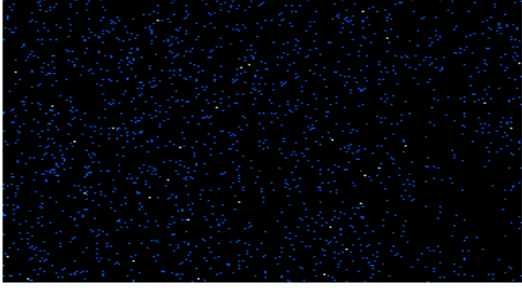
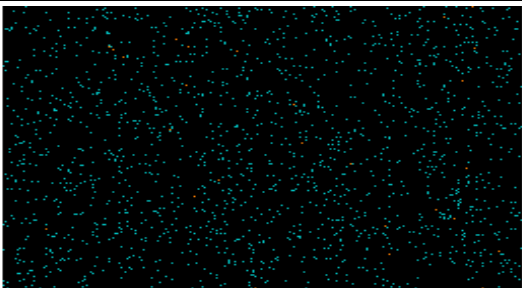
En las imágenes de SEM para los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ANd10 después de 10 horas de reacción (figuras 6 y 7) muestran también que el depósito de carbón se deposita preferentemente en el soporte. En estos catalizadores el porcentaje de carbón es de  $\approx 16\%$  y  $\approx 15\%$  para contenidos de 1% de Ce y 10% de Nd respectivamente. En este caso el depósito de carbono en los catalizadores es prácticamente el mismo y es menor al depositado en los catalizadores usados.

	<b>C Ka1 2</b>	Estas imágenes pertenecen al catalizador de Rh/ACe1 después de la reacción, donde se muestra que el carbono se depositó en el soporte de $\gamma$ -alúmina, ya que los espectros son muy parecidos si se superpusieran, el rodio también se encuentra sobre el soporte donde parece estar bien disperso, mientras que las partículas del cerio, parecen estar unidas a las partículas de rodio, ya que presentan imágenes parecidas, y aunque el rodio y el cerio están al 1% en peso, se pueden observar más partículas de rodio que de cerio, tal vez por el traslape de unas sobre otras, ya que no forman aleación, porque no cumplen con las características para formarla.
	<b>O Ka1</b>	
	<b>Al Ka1</b>	
	<b>Rh La1</b>	
	<b>Ce La1</b>	

**Figura 4** Imágenes de SEM del catalizador Rh/ACe1 usado.

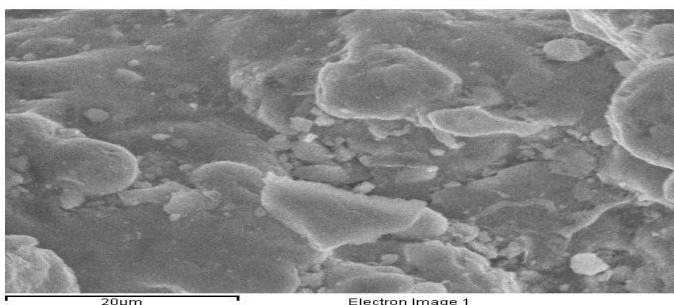
Elemento	% Peso	$\pm$ % Peso sigma
C	25.954	0.846
O	45.398	0.602
Al	28.678	0.386
Rh	0.864	0.17
Ce	1.226	0.204



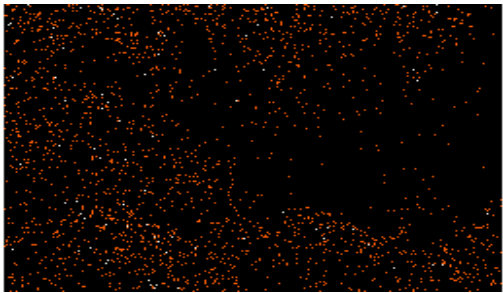
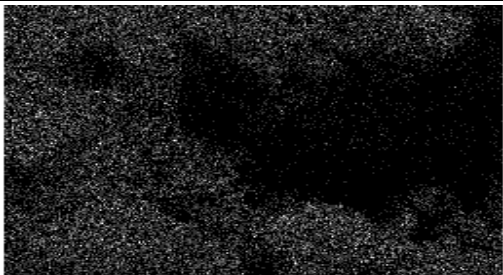
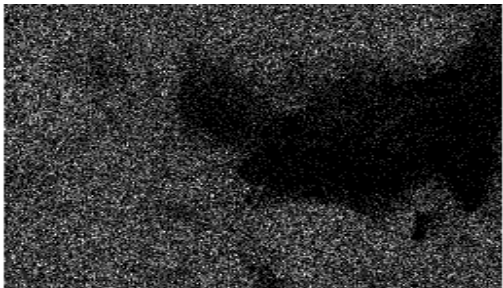
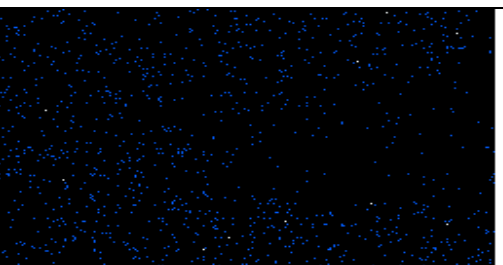
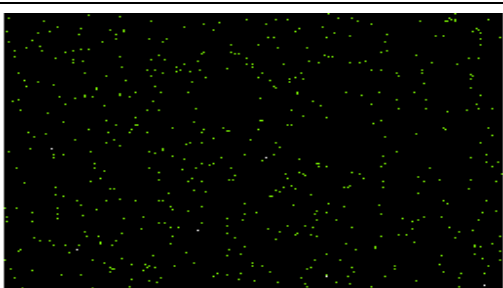
	<b>C Ka1 2</b>	Estas imágenes pertenecen al catalizador de Rh/ANd10 después de la reacción, donde se muestra que el carbono se depositó en el soporte de $\gamma$ -alúmina, ya que las imágenes son muy parecidas si se superpusieran, el rodio también se encuentra sobre el soporte donde parece estar bien disperso, mientras que las partículas del neodimio, parecen estar unidas a las partículas de rodio, ya que presentan imágenes parecidas, y como el rodio está al 1% y el neodimio está al 10 % en peso, se pueden observar partículas de rodio y de neodimio en cantidades aproximadas, tal vez dichas partículas de neodimio están unidas en el contorno de las partículas de rodio, pero no forman aleación, porque no cumplen con las características para formarla.
	<b>O Ka1</b>	
	<b>Al Ka1</b>	
	<b>Rh La1</b>	
	<b>Nd La1</b>	

**Figura 5** Imágenes de SEM del catalizador Rh/ANd10 usado.

Elemento	% Peso	$\pm$ % Peso sigma
C	20.932	0.834
O	44.756	0.58
Al	27.84	0.374
Rh	0.946	0.194
Nd	7.85	0.342

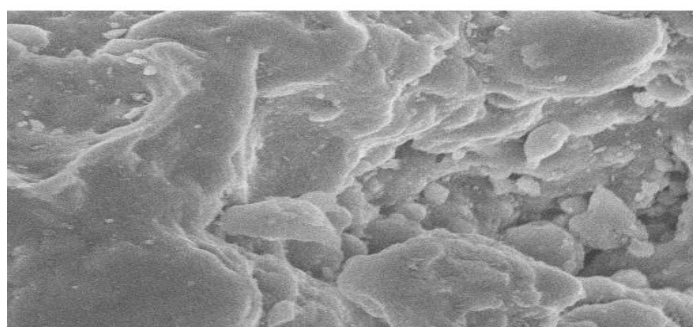


Se realizaron estos análisis (5 iteraciones) a los catalizadores que dieron mayor producción de H<sub>2</sub> (Rh/ACe1 y Rh/ANd10), después de ser estabilizados durante 10 horas a 700 °C.

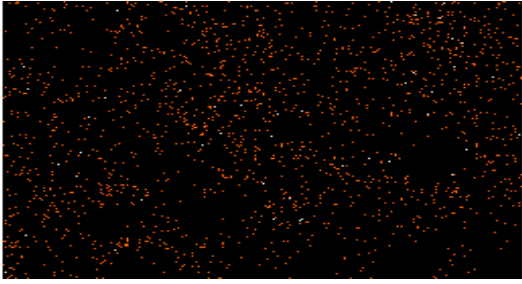


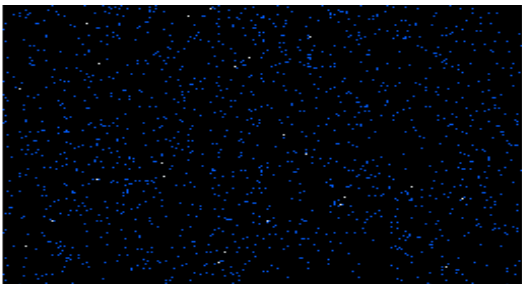
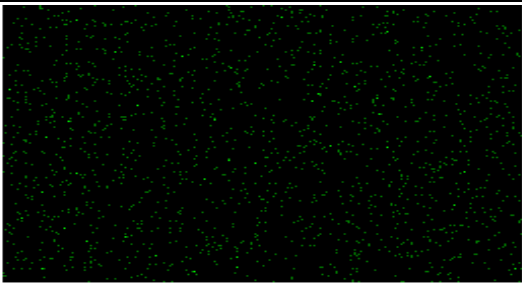
	<b>C Ka1 2</b>	Estas imágenes pertenecen al catalizador de Rh/ACe1 estabilizado por 10 horas a 700 °C, donde se muestra que el carbono se depositó en el soporte de $\gamma$ -alúmina, ya que las imágenes son muy parecidas si se superpusieran, el rodio también se encuentra sobre el soporte donde parece estar bien disperso, mientras que las partículas del cerio, parecen estar unidas a las partículas de rodio, ya que presentan imágenes parecidas, y como el rodio y el cerio están al 1% en peso, se pueden observar partículas de rodio y de cerio en cantidades aproximadas, tal vez dichas partículas están unidas, pero no forman aleación, porque no cumplen con las características para formarla.
	<b>O Ka1</b>	
	<b>Al Ka1</b>	
	<b>Rh La1</b>	
	<b>Ce La1</b>	

**Figura 6** Imágenes de SEM del catalizador Rh/ACe1 después de 10 horas de reacción a 700 °C.

Elemento	% Peso	$\pm$ % sigma	Peso
C	16.978	0.768	
O	49.014	0.524	
Al	33.142	0.366	
Rh	1.258	0.148	
Ce	1.364	0.18	

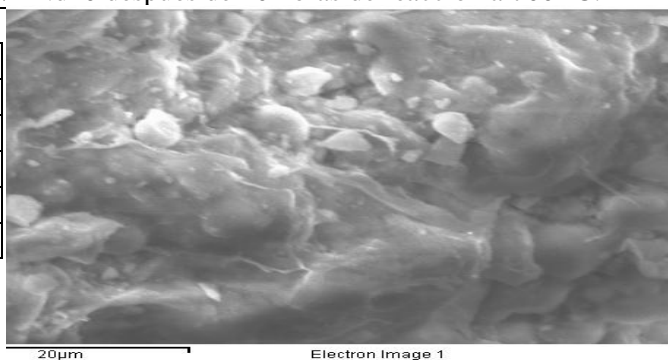




	<b>C Ka1 2</b>	Estas imágenes pertenecen al catalizador de Rh/ANd10 estabilizado por 10 horas a 700 °C, donde se muestra que el carbono se depositó en el soporte de $\gamma$ -alúmina, ya que las imágenes son muy parecidas si se superpusieran, el rodio también se encuentra sobre el soporte donde parece estar bien disperso, mientras que las partículas del neodimio, parecen estar unidas a las partículas de rodio, ya que presentan imágenes parecidas, y como el rodio está al 1% y el neodimio está al 10 % en peso, se pueden observar partículas de rodio y de neodimio en cantidades aproximadas, tal vez dichas partículas de neodimio están unidas en el contorno de las partículas de rodio, pero no forman aleación, porque no cumplen con las características para formarla.
	<b>O Ka1</b>	
	<b>Al Ka1</b>	
	<b>Rh La1</b>	
	<b>Nd La1</b>	

**Figura 7** Imágenes de SEM del catalizador Rh/ANd10 después de 10 horas de reacción a 700 °C.

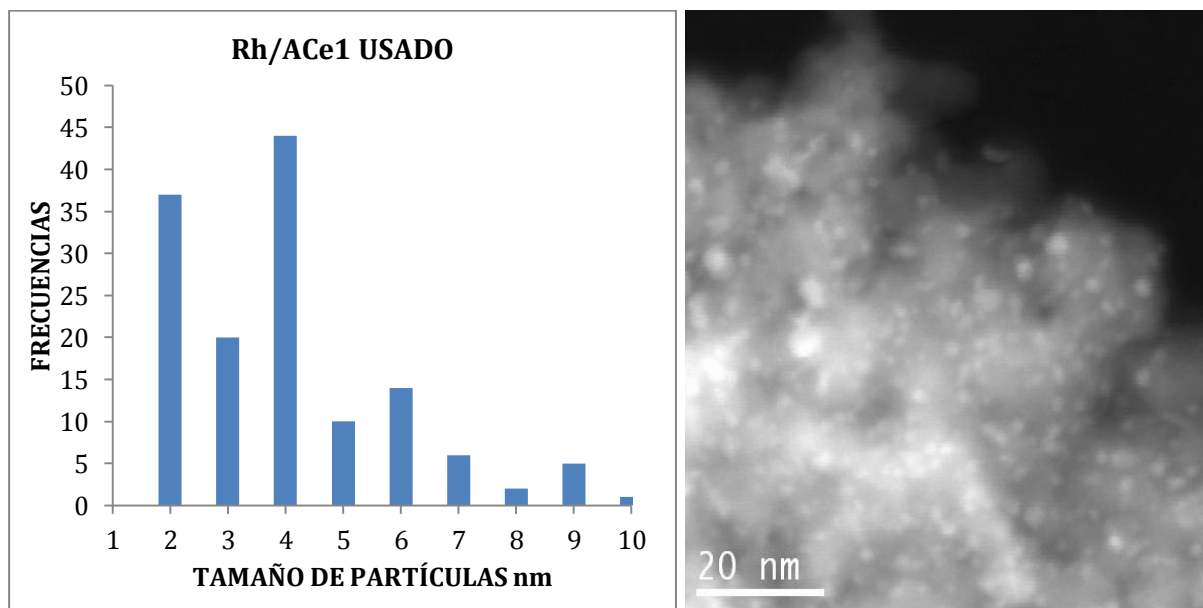
Elemento	% Peso	± % Peso sigma
C	15.35	0.774
O	48.73	0.546
Al	30.292	0.362
Rh	0.746	0.18
Nd	7.05	0.306



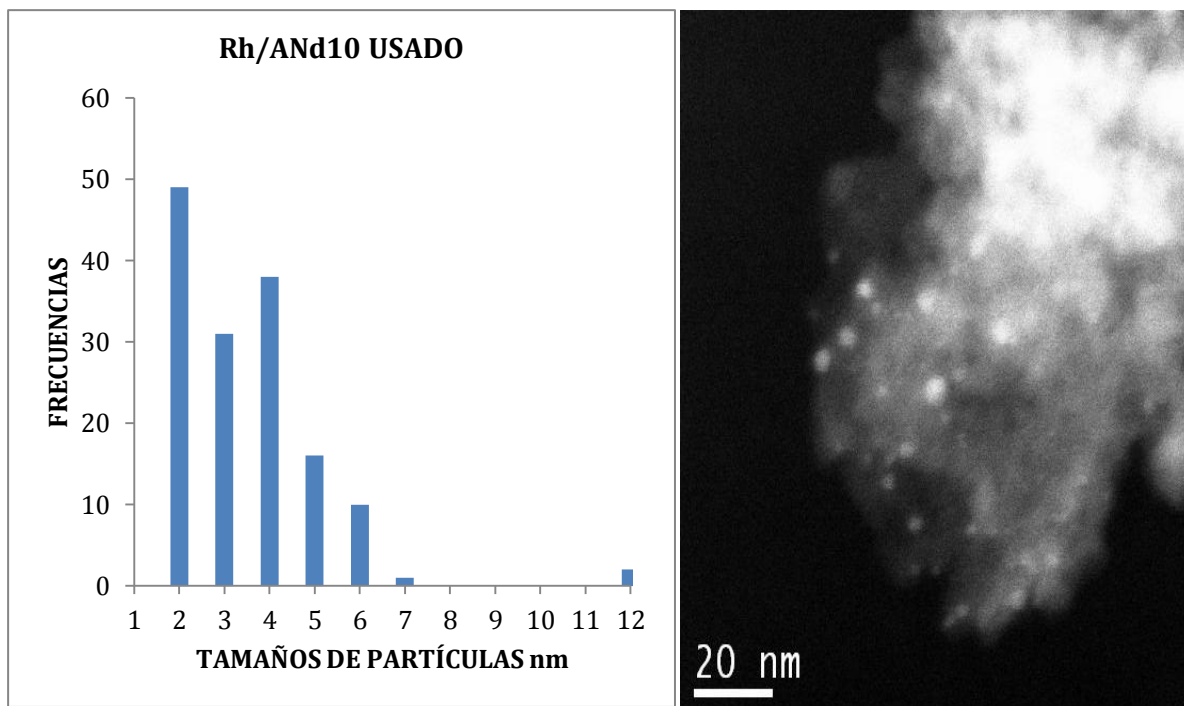
## CONTRASTE Z.

Con el fin de determinar si el tamaño de partícula de rodio se modifica después de la reacción (catalizadores usados), se llevó a cabo la determinación del tamaño de partícula por TEM (contraste Z) gráficos 11, 12, 13 y 14. En la tabla 10 se reportan los tamaños de partícula para los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ANd10 frescos, usados y después de 10 h. de reacción. En los catalizadores usados hubo una mayor sinterización en el catalizador de Ce, donde la partícula pasó de 1.1 nm en el catalizador fresco a 6.0 nm en el usado. En el catalizador fresco conteniendo neodimio de 3.0 pasó a 5.5 nm en el usado. El tamaño de partícula en el catalizador Rh/ANd10 después de 10 h. de reacción permaneció con el mismo tamaño de partícula de 5.5 nm. Mientras que el catalizador de Rh/ACe1 sinterizó más, llegando a 9.0 nm después de 10 h. de reacción.

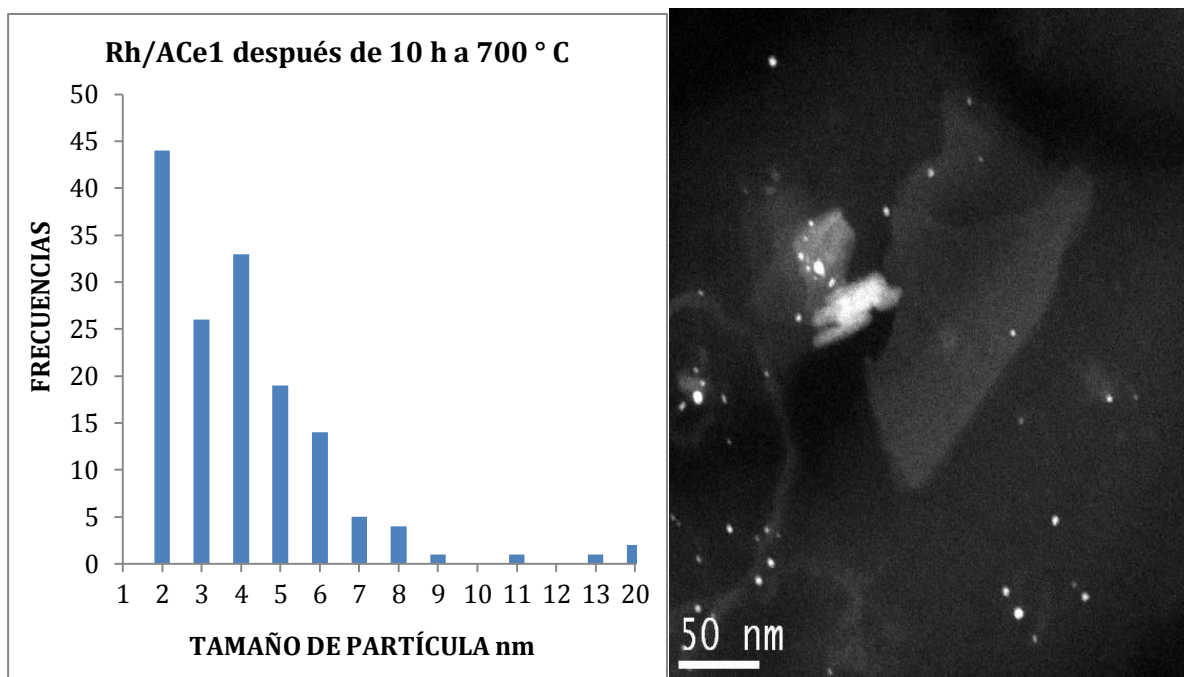
El soporte alúmina-neodimio estabiliza mejor el Rh a alta temperatura en reacción a 700 °C.



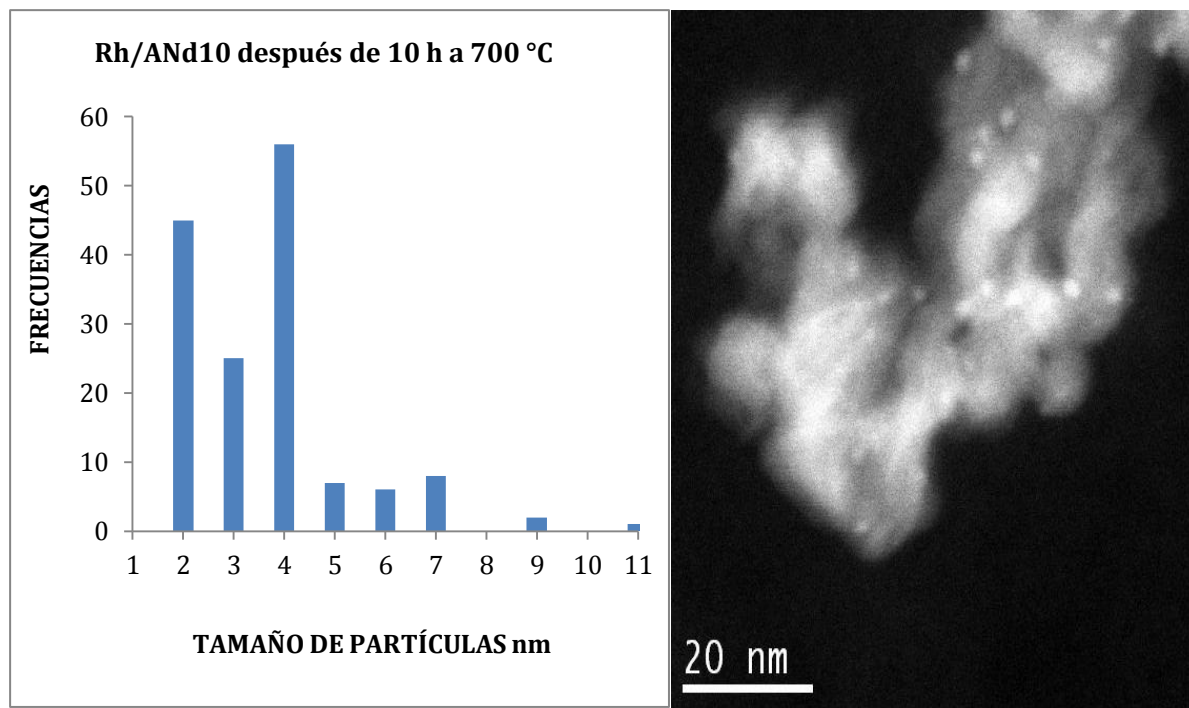
**Gráfico 11** Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 6.0 nm, para el catalizador Rh/ACe1 usado.



**Gráfico 12** Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 5.5 nm, para el catalizador Rh/ANd10 usado.



**Gráfico 13** Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 9.0 nm para el catalizador Rh/ACe1 después de 10 horas de reacción a 700 °C.



**Gráfico 14** Imagen de contraste-Z que muestra la distribución de las partículas sobre el soporte con un tamaño promedio de partícula de 5.5 nm, para el catalizador Rh/ANd10 después de 10 horas de reacción a 700 °C.

**Tabla 10.** Tamaños promedio de partícula metálica de los catalizadores de Rodio.

CATALIZADOR	TAMAÑO DE PARTÍCULA (nm)		
	FRESCO	USADO	DESPUÉS DE 10 h
Rh/ACe1	1.1	6.0	9.0
Rh/ANd10	3.0	5.5	5.5

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la Reacción de Deshidrogenación del metano, alimentando diferentes relaciones  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  y utilizando Rh/ACe1 como catalizador, mostraron que la conversión del  $\text{CH}_4$  aumentó al disminuir la velocidad espacial, podemos notar que a mayor flujo de  $\text{CH}_4$ , menor conversión de este y mayor Velocidad Espacial, a estas condiciones es probable que los efectos difusionales controlaran la reacción.

La selectividad de los catalizadores Rh/ACe1 y Rh/ACe10, con una velocidad espacial de  $6(\text{L/h}\cdot\text{g})$  y una relación de alimentación de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  (5/95), es principalmente hacia la formación de C y no hacia el hidrógeno. La reacción de deshidrogenación llevada a cabo en ausencia de  $\text{N}_2$  utilizando solo  $2 \text{ mL/min}$  de  $\text{CH}_4$  en la alimentación mostró alta selectividad hacia la formación de  $\text{H}_2$ .

La deshidrogenación del metano en ausencia de  $\text{N}_2$  para catalizadores de Rh soportado en  $\gamma$ -alúmina modificada con óxidos de tierras raras al 1 y 10 % , se obtuvieron conversiones máximas de 73 y 75 % de  $\text{H}_2$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  en los catalizadores de Rh/ACe1 y Rh/ANd10 respectivamente.

Comparando el tamaño de partícula de los dos catalizadores más activos: Rh/ACe1 con 1.1 nm y el Rh/ANd10 con 3.0 nm para la producción de  $\text{H}_2$ , se observa que el tamaño de partícula no es determinante en la conversión a hidrógeno. Lo mismo se puede decir respecto al porcentaje (1 y 10 %) de cerio o neodimio ya que la conversión a hidrógeno fue similar.

Los catalizadores con mayor producción de  $\text{H}_2$  fueron sometidos a 10 horas de reacción a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , después de este tiempo la superficie expuesta de las partículas de Rh no se detectó desactivación evidente, ya que el carbono se depositó sobre el soporte y no sobre el metal.

El depósito de carbono es mayor en el catalizador de cerio (con Ce 1%) que en el de Nd (con Nd 10 %). El mayor contenido de Nd inhibe el depósito de carbono en el catalizador.

El catalizador Rh/ACe1 fresco de tamaño promedio de partícula 1.1 nm pasó a 6.0 nm usado y a 9.0 nm después de 10 h de reacción. El catalizador Rh/ANd10 fresco de 3.0 nm pasó a 5.5 nm usado y se mantuvo en 5.5 nm después de 10 h de reacción. El soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nd10% estabiliza mejor al Rh a alta temperatura de reacción ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), con alta selectividad hacia el  $\text{H}_2$  sin desactivación aparente del catalizador. El neodimio proporciona estabilidad a la desactivación favoreciendo así la oxidación de las especies carbonáceas.

## **PERSPECTIVAS**

Como se muestra en la presente tesis los catalizadores de Rh soportados en alúmina-cerio y alúmina-neodimio presentan resistencia a la sinterización y a la desactivación por depósito de carbono, lo que implica una mayor estabilidad del catalizador, y podrían utilizarse para degradar otros hidrocarburos para obtener hidrógeno.

También se podrían probar otros porcentajes de depósito de neodimio y cerio en el soporte para determinar su eficiencia en las reacciones de deshidrogenación; o bien podríamos utilizar otro metal como el níquel soportado también en alúmina modificada con neodimio o cerio.

Otra de las perspectivas interesantes para dar continuidad a este trabajo sería el uso de hornos de microondas para analizar el comportamiento de los catalizadores y la producción de hidrógeno.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hu, Y.H., Ruckenstein, E. "Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming". *Adv. Catal.*, 48, 297-345, (2004).
- [2] Muradov, N. "CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrogen fuel". *Energy Fuels*, 12, 41-48, (1998).
- [3] Suelves, I., Lázaro, M.J., Moliner, R., Pinilla J.L., Cubero, H. "Hydrogen production by methane decarbonisation: Carbonaceous catalysts". *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 3320-3326, (2007).
- [4] Hazzim F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, "Hydrogen production by methane decomposition", *J of hydrogen energy* pr35, 1160-1190 (2010).
- [5] Yongdan L., Jiuling C., Yongning Q., Liu C., "Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst", *Energy & Fuels*, 14, 1188-1194 (2000).
- [6] Moliner R., Suelves I., Lázaro M.J., Moreno O. "Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry". *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 293-300, (2005).
- [7] Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J. K. "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming." *Adv. Catal.*, 47, 65-139, (2002).
- [8] Guevara J.C., Wang J.A., Chen L.F., Valenzuela M.A., Salas P., García-Ruiz A., "Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition", *int. J. of hydrogen energy* 35 3509-3521 (2010).
- [9] Bond, G., Moyes, R.B., Whan, D.A. "Recent applications of microwave heating in catalysis". *Catal. Today*, 17, 427-437, (1993).
- [10] Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J.J., Menéndez, J.A. "Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char". *Energy Fuels*, 21, 2066-2071, (2007).
- [11] Durka T., Van Gerven T., Stankiewicz A. "Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: Experimental and numerical approaches.". *Chem. Eng. Technol.*, 32, 1301-1312, (2009).
- [12] Fidalgo B., Domínguez A., Pis J.J., Menéndez J.A. "Microwave-assisted dry reforming of methane" *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4337-4344, (2008).
- [13] Will H., Scholz P., Ondruschka B., "Microwave-assisted heterogeneous gas-phase catalysis.". *Chem. Eng. Technol.*, 27, 113-122, (2004).
- [14] Zhang X., Hayward D.O., Mingos M.P. "Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis", *Catal. Lett.* 88, 33-38, (2003).
- [15] Muradov, N. "Catalysis of methane decomposition over elemental carbon." *Catal. Comm*, 2, 89-94, (2001).
- [16] Ferro Sergio, "Physicochemical and Electrical Properties of Praseodymium Oxides". *Int. J. of Electrochemistry*, Article ID 561204, 7 pages, (2011).

- [17] Zhijun Z., Wei H., Peide H., Zhihong L., “A density functional theory study of CH<sub>4</sub> dehydrogenation on Co(111)”, *Applied Surface Science* xxx (2010).
- [18] Ohta H., Goto S., Teshima H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 180 (1980).
- [19] Diagne C., Idriss H., Kiennemann A., *Catalysis Communication* 3, 565, (2002).
- [20] Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios, *J Catal.* 174, 52-64, (1998).
- [21] Giannantonio R., Ragaini V., Magji P., *J Catal.* 146, 103-115, (1994).
- [22] Beck D., Carr C., *Catal.* 144, 296-310, (1993).
- [23] Stubenrauch J., Vohs J. M., *J Catal.* 159, 50-57, (1996).
- [24] Brunauer, Emmett y Teller, *J. American ChemSoc* 60, 309 (1938).
- [25] Dominguez A., Fidalgo B., Fernández Y., Pis J.J., Menéndez J.A. “Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production”. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 4792-4799, (2007).
- [26] Lin C. H. , Chang H. L. , Hsu C. M., Lo A. Y. , Cheng T. K., Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu 300, Taiwan, ROC, Pages 1851–1857, (2003).
- [27] Tae Y. K., Kwang R. L., Kwang Y. E., Kyu H. O., “Carbon nanotube growth enhanced by nitrogen incorporation”, *Science Direct*, 603–607, (2003).
- [28] Hernández L. M., “Bases para la preparación y empleo de los catalizadores sólidos”, UNAM, Pp. 105-109, (1983).
- [29] <http://www.edu.aytolacoruna.es/aula/física/físicaInteractiva/OptGeometrica/historia>.
- [30] <http://www.química.ull.es/eventos/proyectopiloto/IQ/silicatos>.
- [31] Laszlo P.; *Mundo científico*, 102, 552, (1990).
- [32] Souza P.; “Tecnología de argilas”; Ed. Univ. Sao Paulo, (1975).
- [33] Herrero J., Blanco C., Esteruelas M. A., Oro L. A.; *Appl. Organomet. Chem.*, 4, 157, (1990).
- [34] Yermakov Y. I., Kuznestov B. N.; *Catal.*, 9, 13, (1980).
- [35] Pajares J. A., Reyes P. *Catal.*, 11, 181 (1981).
- [36] Cortés V., Martínez E.; *Actas SECAT'99*, Cádiz, 9 (1999).
- [37] Skoog D. A., Leary J. J.; “Análisis Instrumental”; Mc. Graw-Hill, 4<sup>a</sup> Ed., (1994).
- [38] Satterfield Charles, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. USA McGraw-Hill, Pp. 416, (1980).
- [39] Wachs I., Butterworth-Heinemann, “Characterization of Catalytic Materials”, Pp. 17-19, (1992).
- [40] Huang Y., Xue J., *Catal.*, 111, 59, (1988).
- [41] Rogemond E., *J. Catal.* 169, 120, (1997).
- [42] Hair M. L.; “Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry”; Marcel Dekker, Inc. New York, (1967).
- [43] Niemantsverdriet, “Spectroscopy in Catalysis”, Germany, Pp. 288, (1993).
- [44] Kondarides D. I., Verykios X. E., *J. Catal.*, 174, 52, (1998).



## ANEXO I

### MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La IUPAC clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grandes grupos:

1.- **Deposición:** consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.

2.- **Precipitación:** se utiliza para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Se habla de *coprecipitación* cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos.

Después de filtrar y secar, el sólido resultante es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que los iones del soporte y del componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final. El método de *precipitación-deposición* consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

3.- **Eliminación selectiva:** consiste en la reacción de un precursor con un reactivo que disuelve selectivamente parte del precursor dejando el agente activo.

Dentro del primer grupo de métodos de preparación (deposición), existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, pero los más utilizados cuando se parte de disoluciones de la sal a incorporar son: impregnación y adsorción en disolución.

El método de **impregnación** es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. La impregnación consiste en la dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales. Si el soporte no posee actividad catalítica, su función es la de presentar los agentes catalíticos, proporcionando morfología, textura y propiedades mecánicas [28]. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [29]. El método de **impregnación por humedad incipiente** se utiliza en aquellos casos en los

que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja[30].

El método por “*adsorción en disolución*” en medio generalmente acuoso, tiene lugar por interacción de los iones del compuesto metálico en disolución con los centros activos del soporte en suspensión. El exceso de disolvente se elimina mediante filtración. La interacción entre el componente activo y el soporte puede consistir en una reacción de intercambio iónico entre el soporte y las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la disolución, o en una atracción electrostática entre cargas opuestas, producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de distinta carga [31]. La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, aunque conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la interacción que se consigue durante la adsorción, estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores [32].

Este método fue puesto en práctica por Blanco y Herrero [33], a partir de la idea de Yermakov [34] de preparar catalizadores heterogéneos con complejos organometálicos, empleando óxidos como soportes. De esta forma se logran partículas metálicas de pequeño tamaño y estructura uniforme que son depositadas en la superficie del soporte, generando un alto número de centros activos. Es por lo tanto un método muy adecuado para la incorporación de metales nobles, dado que se requiere un porcentaje bajo del mismo, a la vez que se obtiene una alta dispersión [35]. Con este método de preparación se logra el control de los parámetros que determinan las propiedades del catalizador resultante como son la textura, el área superficial, tamaño de partícula y fase cristalina del metal; de modo que según las necesidades del sistema se pueden diseñar las propiedades catalíticas requeridas [36].

Los procesos de preparación de catalizadores soportados son los siguientes:

- a) Preparación e incorporación de la fase activa al soporte (precursor)
- b) Secado
- c) Activación
  - Calcinación
  - Reducción

## ANEXO II

### CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Los soportes se caracterizaron con las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y áreas BET,  $S_{\text{BET}}$ .

#### II.1. Difracción de rayos X (XRD)

La interacción de los rayos X con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [37].

La difracción de RX se viene usando desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los componentes de una sustancia. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación cualitativa. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad. Además existe una relación entre las intensidades de las líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo.

Mediante difracción de RX se puede determinar el espaciado basal de una especie con estructura laminar, y apreciar las variaciones que experimenta con diferentes especies intercaladas, así como la estabilidad térmica de las mismas.

Los agentes activos en los catalizadores se pueden clasificar de acuerdo a su estructura dividiéndose en cristalinos y amorfos. La forma más adecuada para la identificación de los compuestos cristalinos es por medio de rayos X; que permite identificar las estructuras conocidas para poder correlacionarlas con propiedades catalíticas.

En los análisis por rayos X, se observa un ensanchamiento de las líneas de difracción y la aparición de un pico central; en base a estos fenómenos es posible indicar las dimensiones aproximadas de los cristales (que son función esencialmente de la temperatura de calcinación), considerando como punto de partida la relación

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

En donde

$D$  = diámetro de los cristales

$\beta$  = anchura de la línea de difracción a la mitad de la altura

$\theta$  = abscisa angular del punto máximo

$\lambda$  = longitud de onda

La intensidad de los rayos X difractados es medida como una función del ángulo de difracción  $2\theta$  y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción es utilizado para identificar las fases cristalinas de la muestra y para medir sus propiedades estructurales.

La difracción de rayos X es útil en la determinación de la estructura cristalográfica del interior de materiales catalíticos, en la caracterización de metales y aleaciones. A partir de los patrones de difracción de rayos X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamientos para los diferentes planos cristalográficos en un metal o aleación. De esta forma se pueden determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos.

### **Difractómetro de polvo**

El método utilizado para análisis de soportes por DRX es el denominado "método del polvo". El material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestra, sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático. Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular  $hkl$ , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg  $\theta$  para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico.

### **II.2. Análisis textural**

Comprende el conocimiento de la disposición espacial de la materia en los materiales estudiados y requiere, fundamentalmente, la determinación del área superficial y la porosidad de las muestras.

El análisis de textura de los soportes, juega un papel importante en la caracterización de las distintas etapas del proceso de síntesis. La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse las siguientes:

- *Área superficial*: superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones  $L^2/M$  (L - longitud, M - masa).
- *Volumen específico de poro*: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido,

con dimensiones  $L^3/M$ .

· *Radio de poro*: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una mejor descripción de la estructura porosa del soporte se obtiene mediante la "distribución de tamaños de poro", que da el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución se puede deducir qué radios de poro son los más frecuentes y en qué cantidad se encuentran.

Para la medida de estas variables texturales, hay dos técnicas, la adsorción de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de intrusión de mercurio. En el presente caso se empleó la adsorción de  $N_2$ .

### **II.2.1 Superficie específica, $S_{BET}$**

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, por lo que no basta con una composición química adecuada para lograr una cierta transformación. Para una masa determinada de catalizador es preciso contar con la mayor superficie posible; siendo evidente que la accesibilidad a estos puntos activos debe ser favorecida por la distribución de poros, con la finalidad de facilitar la entrada de los reactivos y la salida de los productos.

#### **Superficie Específica**

Para la mayor parte de los catalizadores porosos la contribución más importante a la superficie total la proporcionan los poros. La forma de medir la superficie específica de un sólido se basa en la determinación de las isothermas de adsorción física que se acostumbran representar en términos del volumen de gas adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión, en función de la relación  $P/P^0$  en donde:

P: presión del adsorbato

$P^0$ : presión de saturación

Existen diferentes formas de isothermas, por lo que resulta difícil establecer una teoría general de adsorción física que contemple todos los casos particulares. Brunnauer, Emmett y Teller desarrollaron una teoría de adsorción en multicapas que se basa en los postulados de

Langmuir, extrapolando la ecuación para la monocapa.

La determinación del área específica de sólidos implantada por BET consiste en desgasificar a la muestra con tratamiento térmico y un sistema de vacío, posteriormente la muestra es llevada a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) y entonces una cantidad conocida de nitrógeno gaseoso es admitida y se espera el equilibrio. De la presión de equilibrio y las relaciones PVT, es calculada la cantidad de nitrógeno adsorbido. El proceso se repite, generando una serie de valores del volumen adsorbido correspondientes a una serie de valores crecientes de la presión de equilibrio. De estas isothermas se calcula la cantidad de gas necesario para formar una monocapa. Si se conoce el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, entonces se puede determinar el área superficial para todos los sólidos finamente divididos sin importar su composición química[38].

## ANEXO III

### MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los catalizadores es esencial para la comprensión de su operación y para comparar su funcionamiento con otros catalizadores. Además, de establecer una correlación entre una característica estructural y un aspecto del funcionamiento del catalizador. Es evidente que las propiedades catalíticas se ven afectadas al modificar la composición elemental del catalizador.

Las características cuantificables de los catalizadores incluyen tamaño de partícula, área superficial, dispersión, estructura cristalina, estado de oxidación. Los metales soportados asumen tamaños de partícula y morfologías que se hacen posibles solo con el soporte. El soporte puede estabilizar estados de oxidación que de otra forma no persistirían bajo determinadas condiciones de reacción [39].

Entre los métodos de caracterización existentes se emplearon los de: Reducción a Temperatura Programada (TPR), Desorción a Temperatura Programada (TPD), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectroscopia Infrarroja de Transformadas de Fourier para la adsorción de CO.

#### III.1 Técnicas de Temperatura Programada

Las técnicas de temperatura programada son una serie de métodos de caracterización de catalizadores que involucran análisis térmicos transitorios. Durante los experimentos de temperatura programada, una muestra se expone a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo. La respuesta del sistema a los análisis térmicos transitorios, es monitoreada al medir: concentración del gas consumido por reducción a temperatura programada (TPR); o la concentración del gas desarrollado por desorción a temperatura programada (TPD); las técnicas de temperatura programada proporcionan información acerca de la cinética de reducción de óxidos metálicos (TPR), cinéticas de adsorción/desorción (TPD), área superficial específica de catalizadores metálicos (TPD), naturaleza y número de sitios ácidos superficiales (TPD).

#### III.2 Reducción a Temperatura Programada

La Reducción a Temperatura Programada es una técnica desarrollada recientemente para caracterizar químicamente catalizadores metálicos soportados. Durante los experimentos de TPR, una mezcla gaseosa que contiene hidrógeno pasa continuamente sobre el lecho del

catalizador mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo. La medición del consumo de hidrógeno como una función de la temperatura nos permite obtener el denominado perfil de TPR. El uso de tales perfiles [40] nos proporciona las huellas digitales de naturaleza y ambiente químico del componente catalítico. Además, el área bajo el pico de TPR refleja la concentración de los componentes presentes sobre la superficie del catalizador. Durante los procesos de TPR, el estado de oxidación de los cationes metálicos soportados disminuye, resultando en un consumo de hidrógeno. El proceso de reducción se detiene después de que todos los cationes metálicos reducibles son consumidos. El método de TPR [41] es considerado como una rica fuente de información sobre el estado superficial del catalizador.

### **III.3 Desorción a Temperatura Programada**

Los análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD) determinan el número, tipo e intensidad de los sitios activos disponibles sobre la superficie de un catalizador a partir de la medición de la cantidad de gas desorbido a diferentes temperaturas.

Después de que la muestra ha sido desgasificada, reducida o preparada de otra forma, una corriente constante del gas de análisis fluye sobre la muestra y reacciona con los sitios activos. La desorción programada comienza al aumentar la temperatura linealmente con el tiempo mientras una corriente constante del gas inerte de transporte fluye sobre la muestra.

A cierta temperatura, el calor supera la energía de activación; entonces, el enlace entre el adsorbato y el adsorbente se rompe y las especies adsorbidas desorben. Si diferentes metales activos están presentes, usualmente desorberán las especies reactivas a diferentes temperaturas. Estas moléculas desorbidas entran a la corriente del gas inerte de transporte y son llevadas al detector el cual mide la concentración de los gases. El volumen de las especies desorbidas combinado con el factor estequiométrico, y la temperatura a la cual las especies pre-adsorbidas desorben, produce el número e intensidad de los sitios activos.

### **III.4 Dispersión**

La dispersión de un catalizador es un término que se refiere al número de átomos de metal expuesto frente al total de los átomos soportados en el precursor. Este dato es de gran importancia ya que determina la cantidad de metal que puede actuar como catalizador en las reacciones en las que intervenga. Los valores de dispersión de la fase metálica de un catalizador dependen de diversos factores, como puede ser el precursor metálico utilizado, su interacción con el soporte, el método de preparación, el proceso de reacción y la temperatura



de reducción.

### **III.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier para la adsorción de CO.**

En la región del infrarrojo ( $5000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda.

Por lo tanto, con radiación en el intervalo IR, se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en la bibliografía[42].

#### **III.5.1 Aplicaciones dentro de la Catálisis**

Su principal aplicación dentro de la catálisis es la de identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual estas especies son quimisorbidas sobre la superficie del catalizador. El espectro de infrarrojo prueba moléculas adsorbidas tales como CO y NO proporcionando información importante sobre los sitios de adsorción que están presentes sobre el catalizador [43].

El monóxido de carbono sobre metales forma el mejor sistema de adsorción estudiado en espectroscopía vibracional. El fuerte dipolo asociado con el enlace C-O hace a esta molécula fácil de estudiar. Su frecuencia de alargamiento es muy informativa sobre los alrededores más próximos a la molécula y es un excelente indicador de la forma en que el CO está enlazado al sustrato. El CO adsorbido linealmente absorbe en frecuencias entre  $2130$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , en CO doblemente enlazado entre  $2000$  y  $1880\text{ cm}^{-1}$ , CO triplemente enlazado aproximadamente en  $1880$  y el CO enlazado de manera cuádruple a números de onda por debajo de  $1880\text{ cm}^{-1}$ . Yang y Garland [44] fueron los primeros que determinaron tres tipos de especies de carbonilos siguiendo la adsorción sobre  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, gem-dicarbonil  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$ , lineal  $[\text{Rh}-\text{CO}]$ , y puenteada  $[\text{Rh}_2-\text{CO}]$ .

La frecuencia de absorción depende del sustrato metálico, su estructura superficial y el recubrimiento de CO. Esta última dependencia se debe a interacciones mutuas entre los dipolos de la molécula de CO, con el efecto de que la frecuencia de alargamiento de CO se incrementa con el incremento en el recubrimiento.

## GLOSARIO

**Absorción:** Pérdida de la intensidad de una radiación al atravesar la materia; Penetración de una sustancia en el seno de un cuerpo sólido.

**Adsorción:** Atracción y retención, por parte de un sólido o un líquido, de las moléculas de un gas o de un líquido o cuerpos disueltos o dispersos en él; Incorporación de sustancias gaseosas, vapores o cuerpos disueltos en la superficie externa de un sólido o un líquido.

**Actividad:** relacionada con la velocidad de reacción química o consumo de metano.

**Catalizador:** Sustancia que rebaja la energía de activación necesaria entre dos sustancias para que reaccionen, permaneciendo prácticamente inalterada al final de la reacción.

**Endotérmico:** Dicho de un proceso, que va acompañado de absorción de calor.

**Estabilidad:** Cuando un catalizador opera en un proceso continuo, la estabilidad química es una propiedad de especial interés y esta referida al mantenimiento durante el periodo de operación, de niveles de actividad y selectividad considerados como adecuados.

**Regeneración:** una vez que se alcanza un nivel de desactivación elevado, los catalizadores deben ser regenerados o reemplazados. Para el sistema estudiado se puede distinguir, por su naturaleza un tipo de regeneración posible: eliminación del coque formado.

**Selectividad:** esta relacionada al rendimiento y refleja la contribución relativa de las reacciones secundarias frente a la deseada o principal.

**Sinterización:** Producir piezas de gran resistencia y dureza calentando, sin llegar a la temperatura de fusión, conglomerados de polvo, generalmente metálicos, a los que se ha modelado por presión.