



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Posgrado en Ingeniería Química

**Síntesis, caracterización y evaluación de
catalizadores de Rh soportados en sistemas
Ce-MCM-41 para la producción de
hidrógeno a partir de la reformación de
etanol con vapor de agua**

Tesis que presenta
Oscar Arturo González Vargas
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado:

Presidente: **Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua**

Secretario: **Dr. José Antonio de los Reyes Heredia**

Vocales: **Dra. Julia Aguilar Pliego**

Dr. Jaime Sánchez Valente

Dr. Enelio Torres García

Ciudad de México a 16 de diciembre del 2015

A la Memoria de mi Padre...

**Porque el Señor mismo con voz de mando,
con voz de arcángel, y con trompeta de Dios,
descenderá del cielo;
y los muertos en Cristo resucitarán primero...**

1 de Tesalonicenses 4:13

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todos aquellos que hicieron posible la realización de esta Tesis Doctoral. Indudablemente fueron muchas personas las que contribuyeron para alcanzar este propósito, por ello, anticipo una disculpa si olvido nombrar alguna de ellas...

A los Doctores José Antonio De Los Reyes Heredia (UAM-I), Jin An Wang (IPN-ESIQUIE) y Alejandro Montesinos Castellanos (ITESM) por guiarme en estos años y brindarme generosamente su tiempo y conocimiento, contribuyendo a mi crecimiento profesional y en mi vocación científica.

A los miembros del jurado por su interés, disposición y participación en la evaluación de la presente Tesis.

A mis compañeros de grupo y laboratorio, especialmente al Dr. Alejandro Suarez Torriello por su invaluable amistad y colaboración desinteresada durante todos estos años.

A los Doctores especialistas e integrantes de los distintos laboratorios en el IMP y UAM-I donde se realizó la caracterización físico-química de los materiales por su disposición y contribución durante el trabajo experimental.

A Víctor H. Lara del laboratorio de DRX del Departamento de Química de la UAM-I, por las facilidades siempre encontradas para la realización de este trabajo y su amistad.

A los miembros del grupo de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la UAM-I, y a ella misma, por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar medidas experimentales y la evaluación catalítica de los materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado el financiamiento durante mis estudios doctorales, además de la reciente distinción otorgada para el SNI (Candidato).

Al Instituto Politécnico Nacional, y en particular a la ESIME-Zacatenco donde estoy adscrito, por las facilidades otorgadas para la conclusión de mis estudios y realizar la disertación doctoral.

Finalmente, y no menos importante, deseo agradecer a mi familia y amigos. En especial quiero agradecer a mis padres, Teresa y Arturo (Q.E.P.D) por sus consejos, su apoyo, su amor incondicional y por compartir su sabiduría sobre la vida. A mi esposa Mónica, por su amor, paciencia y comprensión, además de su dulce compañía y atenciones durante las largas horas de escritura de esta tesis. A mis hijos, Ángel y Gerardo, por acompañarme todos estos años tanto en las alegrías como en los momentos difíciles. Ustedes son mis dos motores y mi inspiración. Este TRIUNFO es para USTEDES. A mis hermanos Yaneth, Cinthya y Gustavo, junto con Luisa y Armando, por brindarme siempre todo su apoyo posible.

Resumen

En la presente Tesis Doctoral se estudió la producción de H_2 vía la reacción de reformación de C_2H_5OH con vapor de agua sobre un conjunto de catalizadores de Rh(1%) soportados en sistemas mesoporosos MCM-41 modificados con Ce.

Se sintetizaron materiales a base de SiO_2 con una estructura hexagonal de mesoporos 2D altamente ordenada ($p6mm$) y relación molar Si/Ce igual a 50, 30, 10. Los estudios RMN Si^{29} CP/MAS mostraron que el método de síntesis directo hidrotérmico de los soportes tipo Ce-MCM-41 permitió la mayor sustitución isomórfica de iones Si^{4+} por iones Ce^{4+} en la red Si-O-Si con respecto al injerto del ion Ce en los materiales MCM-41 vía la ruta de impregnación (Ce-Im-MCM-41). Los valores altos para la relación Q_3/Q_4 de los sólidos Ce-MCM-41 con bajo contenido de Ce confirmaron la presencia de una cantidad enriquecida de sitios activos OH sobre su superficie o un incremento en el número de enlaces Si-O-Ce. Además, los espectros UV-Vis de reflectancia difusa expusieron que la mayoría de los iones Ce^{4+} en estas muestras se encuentran dispersados preferencialmente en un ambiente tetra-coordinado (Ce^{IV}). Sin embargo, el análisis estructural y textural mediante DRX y fisisorción de N_2 , respectivamente, reveló que el aumento de la cantidad de Ce incorporado en la red Si-O-Si provocó un colapso gradual de la estructura hexagonal mesoporosa altamente ordenada y una segregación del Ce hacia la superficie. Este hecho también se corroboró a partir de las imágenes de microscopía electrónica (TEM). Por su parte, los materiales Ce-Im-MCM-41 presentaron una estructura hexagonal mesoporosa sin cambios significativos aunque sobre su superficie se formaron pequeñas agrupaciones de CeO_2 con tendencia hacia un ambiente hexa-coordinado para el ion de Ce.

La evaluación catalítica de los materiales mesoporosos sintetizados se realizó empleando como reacción de prueba la oxidación de CO. Las curvas de encendido (*light-off*) para todos los materiales mostraron que la actividad siguió el siguiente orden: Ce-MCM-41-50 > Ce-MCM-41-30 > Ce-MCM-41-10 > Ce-Im-MCM-41-50 > Ce-Im-MCM-41-30 > CeO_2 > MCM-41. Este resultado sugirió que la combinación de CeO_2 y MCM-41 fue responsable de la actividad enriquecida para la oxidación de CO de los materiales Ce-MCM-41 en comparación a la obtenida con los materiales Ce-Im-MCM-41 y óxidos puros. Se encontró que la tasa de

reacción observada evolucionó linealmente como una función de la cantidad de especies Q_3 presentes en los materiales Ce-MCM-41. En el mecanismo de reacción propuesto se postuló que los grupos OH superficiales y los iones Ce^{IV} incorporados en la estructura MCM-41 fueron altamente responsables de la oxidación de CO.

Se prepararon catalizadores de Rh soportados sobre los soportes MCM-41 modificados con Ce por ambos métodos de síntesis y óxidos puros (CeO_2 y MCM-41). La determinación del tamaño promedio de partícula metálica por HRTEM proporcionó el valor de ~ 6.8 nm para el catalizador Ce-MCM-41-50. No obstante, la dispersión de las partículas metálicas fue baja con un valor de $\sim 8.9\%$. La evaluación de las propiedades redox por TPR- H_2 mostró que la reducibilidad de los soportes Ce-MCM-41 se mejoró notablemente con la presencia de las nanopartículas metálicas. Además, los estudios de reducción no isotérmica con mezcla de H_2 permitieron postular un mecanismo de reducción superficial donde el H_2 se quimisorbe disociativamente para dar lugar a especies Rh^0-H superficiales, las cuales promueven la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformación de C_2H_5OH con vapor de agua (ESR). Todos los catalizadores mostraron actividad a una temperatura superior de 250 °C. El orden de actividad de los catalizadores de Rh bajo las mismas condiciones de reacción fue: $Rh/Ce-MCM-41-50 > Rh/Ce-MCM-41-30 > Rh/Ce-MCM-41-10 > Rh/Ce-Im-MCM-41-50 > Rh/MCM-41$. Esta observación comprobó que la reducibilidad mejorada mostrada por los soportes Ce-MCM-41, respecto de los materiales Ce-Im-MCM-41 (y MCM-41), permitió obtener un mejor desempeño para la reacción ESR. El seguimiento de las selectividades para H_2 , CO_2 , CO y CH_4 , a diferentes conversiones de C_2H_5OH , indicó que los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 facilitaron la reacción intermediaria de desplazamiento de gas de agua (WGS) incrementando la cantidad de H_2 producida en el reformador. Este comportamiento pudo eventualmente prevenir la reacción de Boudouard la cual es una fuente importante de carbón cuyos depósitos, frecuentemente, provocan una desactivación. Con base en estos resultados, se postuló un mecanismo de reacción donde las especies formiato ($CO\bullet\bullet\bullet OH$) son los intermediarios claves para la reacción WGS. Se sugirió que las vacantes de O^{2-} (V_O) presentes en los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 también contribuyeron en la activación superficial del H_2O y favorecieron la eliminación del CO residual.

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
2. GENERALIDADES	7
2.1 Reformación de etanol con vapor de agua (ESR)	8
2.1.1 Aspectos termodinámicos	9
2.1.2 Desarrollo de catalizadores para ESR	11
2.1.2.1 Catalizadores de metales de transición (Co, Ni) soportados	12
2.1.2.2 Catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) soportados	15
2.1.2.3 Soportes óxidos	18
2.1.2.4 Visión general sobre los catalizadores metálicos soportados y óxidos empleados	21
2.1.3 Desactivación de catalizadores	25
2.1.3.1 Vías de reacción para la formación de carbón	25
3. ANTECEDENTES	28
3.1 Catalizadores con base en CeO₂ para la reacción ESR	28
3.2 Alternativas para mejorar la actividad y estabilidad del CeO₂	29
3.2.1 Compuestos mesoporosos de óxido de cerio-óxido de silicio	30
3.3 Materiales mesoporosos ordenados para la producción de H₂ vía ESR	32
3.3.1 Perspectivas para este trabajo de investigación doctoral	32
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	35
4.1 Planteamiento del problema	35
4.2 Hipótesis	36

4.3 Objetivos	36
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
5.1 Plan de actividades	38
5.2 Síntesis de soportes y catalizadores	41
5.2.1 Síntesis de materiales MCM-41 modificados con Ce	42
5.2.2 Síntesis de catalizadores de Rh soportados	43
5.3 Caracterización de soportes y catalizadores	46
5.3.1 Caracterización de los materiales MCM-41 modificados con Ce	46
5.3.2 Actividad catalítica en la oxidación de CO	47
5.3.3 Caracterización de los catalizadores de Rh soportados	48
5.3.4 Actividad catalítica en la reformación de C ₂ H ₅ OH con vapor de agua	49
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
6.1 Materiales MCM-41 modificados con Ce	51
6.1.1 Mediciones de adsorción-desorción de N ₂	51
6.1.2 Análisis estructural –Difracción de rayos-X–	53
6.1.3 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	55
6.1.4 Resonancia magnética nuclear ²⁹ Si CP/MAS	57
6.1.5 Caracterización FTIR	58
6.1.6 Características morfológicas	60
6.1.7 Pruebas de actividad catalítica –Oxidación de CO–	62
6.1.8 Vías para la incorporación de Ce en MCM-41 y reacción de CO en superficie	65
6.1.8.1 Incorporación del ion Ce en la estructura MCM-41	65
6.1.8.2 Mecanismos de reacción para la oxidación de CO	66
6.1.9 Conclusiones	68
6.2 Catalizadores Rh/Ce-MCM-41	69
6.2.1 Análisis de difracción de rayos-X	69
6.2.2 Propiedades texturales	71

6.2.3 Análisis Raman	73
6.2.4 Análisis espectroscópico de fotoelectrones de Rayos-X (XPS)	74
6.2.5 Reducción con H ₂ a temperatura programada (TPR-H ₂)	77
6.2.6 Imágenes TEM	80
6.2.7 Evaluación catalítica –Reformación de C ₂ H ₅ OH con vapor de agua–	81
6.2.8 Formación de coque y estabilidad de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41	89
6.2.9 Conclusiones	92
7. CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	94
8. REFERENCIAS	99
Apéndice A. Metodología de cálculo para la conversión de C₂H₅OH y selectividad de productos	110
Apéndice B. Artículos de investigación derivados de esta tesis doctoral publicados en revistas científicas de circulación internacional (JCR)	121

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla		Pág.
1	Propiedades termodinámicas para las reacciones ESR y WGS.	10
2	Revisión de la reformación de C_2H_5OH sobre catalizadores de metales no nobles.	14
3	Desempeño de los catalizadores de metales nobles soportados en el proceso ESR.	17
4	Nomenclatura, composición nominal y propiedades texturales de los materiales MCM-41 modificados con Ce.	51
5	Parámetros cristalográficos y banda de absorción en la región UV-vis de los materiales mesoporosos.	55
6	Población relativa (%) de las especies de Si en los materiales Ce-MCM-41.	58
7	Asignaciones de las bandas FTIR de los materiales MCM-41 y Ce-MCM-41-10.	59
8	Temperaturas de encendido (Light off, T_{50}) y conversión total de CO (T_{100}) junto con la velocidad de reacción para la oxidación de CO a 510 K.	63
9	Propiedades físico-químicas de los catalizadores impregnados de Rh calcinados en aire estático a 450 °C.	73
10	Energías de enlace para Ce 3d, Si 2p, Rh 3d y O 1s obtenidas a partir de los espectros XPS para los catalizadores Rh/Ce-MCM-41.	77
11	Consumo de H_2 para la reducción del Rh_2O_3 soportado.	79
12	Efecto del soporte en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua.	88
Fig.		Pág.
1	Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores de Rh.	45
2	Representación simple de a) la molécula original $Rh(acac)_3$ y b) la estructura en la superficie del complejo de Rh soportado.	45
3	Equipo experimental de micro-reacción montado para la reacción ESR.	50

4	Lazos de las isothermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución del diámetro de poro para los sólidos a) MCM-41, b) Ce-Im-MCM-41-50, c) Ce-MCM-41-50, d) Ce-Im-MCM-41-30, e) Ce-MCM-41-30 y f) Ce-MCM-41-10.	52
5	Patrones DRX para los materiales calcinados MCM-41 modificados con Ce. a) MCM-41, b) Ce-Im-MCM-41-50, c) Ce-MCM-41-50, d) Ce-Im-MCM-41-30, e) Ce-MCM-41-30, f) Ce-MCM-41-10.	54
6	Espectros UV-vis de los materiales calcinados CeO ₂ y Ce-MCM-41. a) CeO ₂ , b) Ce-MCM-41-10, c) Ce-MCM-41-30, d) Ce-MCM-41-50, e) Ce-Im-MCM-41-30, f) Ce-Im-MCM-41-50.	56
7	Espectros ²⁹ Si CP/MAS RMN de los materiales a) MCM-41, b) Ce-Im-MCM-41-50, c) Ce-MCM-41-10, d) Ce-MCM-41-30, e) Ce-MCM-41-50 y f) Ce-Im-MCM-41-30.	57
8	Espectros FTIR de los materiales a) Ce-MCM-41-10, b) Ce-Im-MCM-41-30, c) Ce-MCM-41-30, d) Ce-Im-MCM-41-50, e) Ce-MCM-41-50, f) MCM-41.	60
9	Imágenes TEM de los materiales a) MCM-41, b) Ce-MCM-41-30, c) Ce-Im-MCM-41-30.	61
10	Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de CO empleando materiales MCM-41 modificados con Ce. GHSV = 75,000 ml/h×g _{cat} . CO = 1.0, O ₂ = 1.0, H ₂ = 0.33, N ₂ = 97.67 (% en vol.). a) Ce-MCM-41-50, b) Ce-MCM-41-30, c) Ce-MCM-41-10, d) Ce-Im-MCM-41-50, e) Ce-Im-MCM-41-30, f) CeO ₂ , g) MCM-41.	62
11	Gráficos de Arrhenius para la oxidación de CO sobre materiales MCM-41 modificados con Ce. a) Ce-MCM-41-50, b) Ce-MCM-41-30, c) Ce-MCM-41-10, d) Ce-Im-MCM-41-50, e) Ce-Im-MCM-41-30, f) CeO ₂ , g) MCM-41.	64
12	Mecanismos de síntesis de los materiales MCM-41 modificados con Ce. R representa al ion NO ₃ ⁻ . A) Ce incorporado en la red Si-O-Si, B) Ce interactuando con los grupos OH de la superficie.	66
13	Correlación de las especies Q ₃ con la velocidad de oxidación de CO sobre los materiales tipo Ce-MCM-41 a 510 K.	67

- 14** Patrones de difracción de rayos-X a bajo ángulo de a) soporte Ce-MCM-41-50 puro calcinado, b) catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 calcinado, c) catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 calcinado y reducido con H₂. **70**
- 15** Patrones de difracción de rayos-X en ángulos altos para los catalizadores calcinados en aire estático a 450 °C. A) Rh/CeO₂ y B) Rh/Ce-MCM-41. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-50, d) Rh/MCM-41. **71**
- 16** Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y gráficos para la distribución del diámetro de poro de los catalizadores calcinados en aire estático a 450 °C. a) Rh/MCM-41, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-MCM-41-30, d) Rh/Ce-MCM-41-10. **72**
- 17** Espectros Raman de los catalizadores A) Rh/CeO₂ y B) Rh/Ce-MCM-41. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-50. **73**
- 18** Barrido general de los espectros XPS para los catalizadores Rh/Ce-MCM-41. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, d) Rh/MCM-41. **75**
- 19** Espectros XPS para A) Ce 3d, B) Si 2p, C) Rh 3d y D) O 1s para los catalizadores calcinados en aire estático a 450 °C. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, d) Rh/MCM-41. **76**
- 20** Perfiles TPR-H₂ de los catalizadores impregnados con Rh. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-50, d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, e) Rh/MCM-41. **78**
- 21** Micrografías HRTEM del catalizador reducido Rh/Ce-MCM-41-50. a) Partícula de Rh, b) Patrón de difracción de Fourier del plano (111) para una partícula de Rh cúbico, c) Partículas de Rh dispersas, d) Distribución del tamaño de partícula de Rh. **81**
- 22** Efecto de la temperatura en la conversión de C₂H₅OH y rendimientos de producto sobre los catalizadores Rh/Ce-MCM-41. WHSV = 27 h⁻¹, H₂O/C₂H₅OH = 3 (mol/mol). ■) Rh/Ce-MCM-41-50, ◆) Rh/Ce-MCM-41-30, ▲) Rh/Ce-MCM-41-10, ●) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, *) Rh/MCM-41. **83**

23	Selectividad de productos en la reacción ESR a 31% de conversión de C_2H_5OH . a) Rh/Ce-MCM-41-50, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-10, d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, e) Rh/MCM-41.	85
24	Selectividad de productos en la reacción ESR a 52% de conversión de C_2H_5OH . a) Rh/Ce-MCM-41-50, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-10, d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, e) Rh/MCM-41.	86
25	Patrones DRX en A) ángulos altos y B) ángulos bajos para los catalizadores de Rh después de la reacción. a, d) Rh/MCM-41; b, e) Rh/Ce-MCM-41-50; c, f) Rh/Ce-Im-MCM-41-50. ● CeO_2 (JCPDS 04-0593), ◆ Rh (JCPDS 05-0685), ▼ Grafito (JCPDS 41-1487).	90
26	Espectros XPS A) C_{1s} y B) Rh_{3d} en los catalizadores usados después de 6 h de reacción. a) Rh/MCM-41, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-MCM-41-10, d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50.	91
27	Espectros XPS Ce_{3d} de los catalizadores usados después de 6 h de reacción. a) Rh/Ce-MCM-41-50, b) Rh/Ce-MCM-41-10.	92
28	Etapas de la reacción ESR sobre los catalizadores Rh/Ce-MCM-41.	99

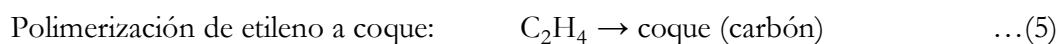
1. Introducción

Desde hace más de una década, la reformación con vapor de agua de alcoholes e hidrocarburos de bajo peso molecular para la producción de hidrógeno (H_2) y su posterior aplicación en celdas de combustible (CC) se ha transformado en un área de la investigación en catálisis. Dentro de los insumos más importantes, se encuentra el etanol (C_2H_5OH) el cual, por su carácter renovable, se postula como una alternativa atractiva [1]. Además, su reformación con vapor de agua (ESR, Ethanol Steam Reforming) ofrece una ventaja adicional debido a que potencialmente puede producir seis moles de H_2 por mol de C_2H_5OH alimentado al reactor:



Desde el punto de vista termodinámico, esta reacción se favorece a bajas temperaturas ($\Delta G_{773\text{ K}} = -125.7 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$). Sin embargo, en el proceso global y dependiendo de las condiciones de operación, se pueden presentar otras reacciones con el C_2H_5OH tales como deshidratación, deshidrogenación y descomposición [2]. En general, el efluente del reactor, además de H_2 y dióxido de carbono (CO_2), puede contener productos indeseables como etileno (C_2H_4), acetaldehído (CH_3CHO), metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO). Por tal motivo, además de los aspectos termodinámicos, es necesario un control de la cinética de la reacción. Para cumplir con este objetivo, se requiere de una superficie catalítica capaz de realizar el rompimiento efectivo del enlace C-C y posteriormente oxidar, tanto como sea posible, ambos átomos de carbono (C) hacia CO_2 . Además dicha superficie, no debe promover otras reacciones que consuman H_2 adicional y con ello, disminuir su rendimiento o selectividad. Por supuesto, tampoco se debe favorecer la formación de nuevos enlaces C-C. En este sentido, se han examinado ampliamente los metales de transición y en particular, a los metales nobles en el desarrollo de sistemas catalíticos eficientes para la reacción ESR. La observación general es que los catalizadores de metales nobles son normalmente más activos y selectivos, caracterizándose por tener velocidades de reacción altas con una formación mínima de depósitos de carbono [3]. En este sentido, cabe mencionar que los resultados publicados en la literatura postulan particularmente al rodio (Rh), como un metal efectivo para la reacción ESR debido a su alta capacidad para la disociación del enlace C-C a partir de la formación de un intermediario σ -metálico de cinco miembros sobre su superficie [4-5].

Otro factor adicional que limita la producción de H_2 a partir de la reacción ESR es la formación de depósitos de carbón grafitico o coque sobre la superficie de los catalizadores, disminuyendo la estabilidad catalítica. Los depósitos de carbón normalmente se derivan a partir de las reacciones secundarias de los intermediarios y productos finales. Además, su formación está asociada cercanamente con la naturaleza de los catalizadores y su falta de remoción, con el transcurso y avance de la reacción, puede provocar una destrucción gradual de la estructura catalítica. En este contexto, se han propuesto varias reacciones, catalíticas o no, para explicar la formación de carbón, entre las cuales sobresalen las siguientes:



Aparte de las propiedades químicas de los catalizadores, la realización de las reacciones anteriores depende significativamente de la temperatura de reacción. Una temperatura baja (debajo de $400\text{ }^\circ\text{C}$) facilita la formación de depósitos de carbón vía la reacción de Boudouard (ec. 2) y la gasificación inversa de carbón (ec. 3). En contraste, la descomposición de CH_4 (ec. 4) se convierte en el proceso dominante a una temperatura mayor (arriba de $600\text{ }^\circ\text{C}$). La formación de coque a partir de la polimerización de C_2H_4 (ec. 5) procede a temperaturas intermedias [6]. Por tanto, el desarrollo de un catalizador estable es una de las cuestiones más importantes en la producción de H_2 a partir de C_2H_5OH , particularmente con composiciones estequiométricas en la alimentación donde no se tiene la disponibilidad de un exceso de H_2O y/o oxígeno para remover los depósitos de carbón. Por tanto, independientemente del metal y el soporte empleado, la estabilidad catalítica sigue siendo uno de los principales retos para el diseño de catalizadores en la reformación de C_2H_5OH .

Con base en lo expuesto anteriormente, puede advertirse que el material empleado como soporte catalítico, además de influir en la distribución de los productos finales, deberá minimizar la velocidad de desactivación por efecto de depósitos de carbón, el cual es un problema de gran y constante preocupación en la producción de H_2 a partir de la reformación de C_2H_5OH con vapor de agua. Al respecto, en algunos trabajos reportados por la comunidad

científica se ha estudiado el empleo de óxido de cerio (CeO_2) como soporte catalítico, tomando en consideración que sus propiedades redox y la fuerte interacción metal-soporte pueden desempeñar un rol importante para inhibir la formación de carbón en el proceso de reformación [7-9]. El efecto promotor del CeO_2 está relacionado con i) su alta capacidad para el almacenamiento y desprendimiento de oxígeno activo y ii) su papel como un ancla para la dispersión y estabilización de metales activos. No obstante, ambas funciones dependen fuertemente de la cantidad de vacantes de oxígeno en la superficie, la cual a su vez, se asocia con el tamaño y forma de las partículas del CeO_2 .

Sin embargo, la aplicación del CeO_2 en los procesos catalíticos presenta dos retos importantes. Independientemente del método de preparación, este material posee un área específica baja para la dispersión de fases metálicas. Por otro lado, a temperaturas altas de reacción, puede sufrir desactivación debido a una disminución gradual de su área específica (sinterización térmica) [10-12]. Es por estas limitaciones, además de su relativo costo alto, que el CeO_2 raramente se utiliza en su forma pura y para mejorar su estabilidad térmica y propiedades redox, frecuentemente, se emplea en combinación con otros óxidos metálicos (La_2O_3 , ZrO_2 , MgO , PrO_2) [13-18]. Por lo general, se ha encontrado que la propuesta de dopaje ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$) u óxidos mixtos ($\text{CeO}_2\text{-MO}_x$) enriquecen los defectos de oxígeno en la superficie y aseguran una fácil activación de las moléculas de H_2O y/o O_2 así como una difusión rápida en la superficie de especies de oxígeno móviles, acelerando la velocidad de transformación de los intermediarios e inhibiendo la formación de carbón.

Por otro lado, la incorporación por diferentes métodos del heteroátomo Ce en la estructura de materiales mesoporosos altamente ordenados tales como MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cubica) y SBA-15 (hexagonal) es otra posibilidad factible para mejorar la capacidad de almacenamiento y desprendimiento de oxígeno activo del óxido de cerio [19-21]. El reemplazo de los átomos de Si por átomos de Ce en la red Si-O-Si puede mejorar significativamente las propiedades catalíticas de estos materiales a partir de un efecto sinérgico. Este hecho debe resultar, invariablemente, en un mejor desempeño para nuevas aplicaciones potenciales comparado al obtenido individualmente con los tamices moleculares con base en SiO_2 y CeO_2 puros [22]. Particularmente, los resultados reportados en la literatura, reconocen que los nano-compuestos MCM-41 modificados con Ce tienen propiedades redox

enriquecidas, además de grandes áreas superficiales, en comparación con los materiales mesoporosos tipo Ce-SBA-15 [23]. Como se ha discutido anteriormente, estos atributos son altamente favorables para la producción de H_2 a partir de la reformación de C_2H_5OH . De esta forma, después de dispersar la fase activa de Rh sobre la superficie de los materiales Ce-MCM-41 y realizar los correspondientes tratamientos térmicos, los catalizadores tipo Rh/Ce-MCM-41 pueden emplearse en la reacción ESR. Durante el transcurso de la reacción, las moléculas gaseosas de O_2 y/o H_2O se pueden transferir fácilmente hacia la superficie catalítica vía un proceso redox rápido y reversible entre los cationes Ce^{4+} y Ce^{3+} . Por consiguiente, dichas especies móviles de oxígeno pueden reaccionar con el carbón residual para prevenir una desactivación del catalizador [24].

Como se ha manifestado en párrafos anteriores, la reacción en superficie es la etapa fundamental para el proceso de reformación de C_2H_5OH . Por tanto, enseguida se enlistan los requerimientos generales que deben cumplir las superficies catalíticas para la reacción ESR los cuales son consistentes con lo reportado por Hou y col. [25]:

1. Activar la molécula de C_2H_5OH para formar una nueva especie adsorbida que facilite el rompimiento del enlace C-C a partir de la generación de productos intermediarios (CO y CH_4) en lugar de promover la activación del enlace C-O.
2. Reformar con vapor de agua los intermediarios C_1 para producir simultáneamente H_2 y CO_2 .
3. Producir especies activas (móviles) de oxígeno para contribuir en la gasificación de los depósitos de carbón y evitar la pérdida de la actividad catalítica y/o selectividad con el tiempo.
4. Oxidar preferencialmente el CO residual hacia CO_2 para desfavorecer la reacción de Boudouard y purificar la corriente de H_2 , respectivamente.

Para realizar con éxito las consideraciones anteriores, es claro que deben emplearse catalizadores de metales activos los cuales faciliten, principalmente, el rompimiento del enlace C-C y, posteriormente, promuevan eficientemente la transformación de los productos intermediarios sobre la interfase metal-soporte [26-27]. Por consiguiente, una meta importante de la presente Tesis Doctoral fue estudiar la posibilidad de incorporar por diferentes métodos

al Ce en la estructura Si–O–Si del material mesoporoso tipo MCM-41 con el propósito de mejorar las propiedades redox del CeO₂ en la reacción ESR. Paralelamente, también se buscó mejorar la dispersión del Rh sobre la superficie de los soportes MCM-41 –modificados con Ce– después de su impregnación y correspondientes tratamientos térmicos.

A grandes rasgos, el objetivo de este trabajo de investigación fue desarrollar catalizadores activos para la reacción ESR a temperaturas por debajo de 400 °C con una alta selectividad hacia H₂. Para ello, se propuso la preparación y empleo de catalizadores de Rh soportados en materiales tipo Ce-MCM-41, razón por la cual el trabajo se dividió en dos partes fundamentales. Primeramente, se sintetizaron los materiales MCM-41 dopados con Ce en diferentes relaciones molares Si/Ce (10, 30 y 50) mediante los métodos directo hidrotérmico asistido con un surfactante y de impregnación húmeda. Todos los materiales Ce-MCM-41 obtenidos se caracterizaron con diversas técnicas físico-químicas para obtener sus propiedades texturales y estructurales. Las técnicas empleadas fueron adsorción física de N₂, difracción de rayos-X (XRD) para polvos, espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa (DRUV-vis), espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido con polarización cruzada y ángulo magnético de giro (CP/MAS-NMR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). También se determinaron las propiedades catalíticas de los tamices moleculares Ce-MCM-41 sintetizados empleando como reacción de prueba la oxidación de CO. El conjunto de resultados ayudó a establecer un modelo esquemático del mecanismo de reacción para la oxidación de CO con las fases presentes en la superficie de los materiales mesoporosos Ce-MCM-41.

En la segunda parte, se sintetizaron los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 usando como soportes los materiales Ce-MCM-41 preparados en la sección anterior. La síntesis de un catalizador metálico soportado se realizó a partir de la impregnación de una solución del precursor metálico en la superficie del soporte y un post-tratamiento térmico que incluyó calcinación y reducción. Estos catalizadores se probaron en la reacción de reformación de C₂H₅OH con vapor de agua (ESR) bajo presión atmosférica y temperaturas entre 225 y 425 °C. Se determinaron los efectos de la temperatura de reacción en la conversión de C₂H₅OH y rendimientos de productos. También, se estudió la selectividad de productos para dos conversiones distintas de C₂H₅OH. Adicionalmente, las propiedades fisicoquímicas de los

catalizadores Rh/Ce-MCM-41 se determinaron con las técnicas de adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos-X para polvos (DRX), reducción con H₂ a temperatura programada (TPR-H₂), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

En el capítulo 2 de este trabajo, se discuten las generalidades del proceso de reformación de C₂H₅OH con diferentes tipos de catalizadores empleados por otros grupos de investigación y se abordan los conocimientos ya establecidos sobre la incorporación de Ce en la estructura MCM-41. El capítulo 3 presenta los antecedentes bibliográficos que dan lugar a esta investigación, así como los principales logros que se tienen hasta el momento en materia de producción de H₂ a partir de fuentes renovables y sobre todo, se vierten los comentarios acerca de las necesidades de investigación en dicho campo. De acuerdo al entorno del trabajo, el capítulo 4 establece la problemática existente, las hipótesis y los objetivos del presente estudio. Los métodos experimentales utilizados para alcanzar los objetivos se exponen en el capítulo 5 y los resultados obtenidos en el capítulo 6. Dado que la investigación formal se basa fundamentalmente en la interpretación de los resultados experimentales, en el capítulo 7 se presenta su discusión y la presentación de una serie de modelos que intentan ayudar a entender la estructura y la posible ruta de reacción para la reformación de C₂H₅OH sobre los catalizadores tipo Rh/Ce-MCM-41 sintetizados. Finalmente, el capítulo 8 contiene las conclusiones de todo el trabajo de investigación aquí presentado. Complementado a lo anterior, en los capítulos posteriores se muestra la bibliografía utilizada para el estudio de los diferentes temas, así como los anexos que sirven como base de las cuestiones teórico-prácticas que surgen en el trabajo experimental.

2. Generalidades

El hidrógeno (H_2) se considera como una fuente potencial de energía limpia, principalmente cuando se emplea en celdas de combustible (CC), de uso móvil o residencial, para generar electricidad [28-29]. Actualmente, el H_2 se produce a partir de combustibles fósiles (principalmente gas natural) los cuales tienen una disponibilidad limitada en el futuro al ser fuentes de energía no renovables. Además, los procesos de reformación y oxidación parcial de metano (CH_4) producen grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2), debido a que parte del hidrocarburo se emplea para suministrar energía a la reacción, lo que agudiza el problema del calentamiento global ocasionado por los gases de efecto invernadero [30-31]. Por tanto, se requiere de un ciclo global sustentable para la producción de H_2 a partir de fuentes renovables (bio-combustibles, bio-gas, bio-etanol, bio-butanol) [32-35] empleando procesos totalmente amigables con el ambiente (electrólisis del agua, reformación de hidrocarburos, fotocatalisis, tecnología biológica) [36-38].

Entre las diversas alternativas de materias primas renovables, el empleo de etanol (C_2H_5OH) puede satisfacer los requerimientos anteriores debido a que presenta las siguientes características [39-40]:

1. Contenido de H_2 relativamente alto.
2. Se produce fácilmente a partir de biomasa proveniente del cultivo de plantas o residuos de industrias agrícolas. Su transporte, manipulación y almacenaje son seguros.
3. La biomasa que lo precede es renovable y libre de sustancias que envenenan a los catalizadores (principalmente azufre).
4. Su solución acuosa, que es más económica que la anhidra, se puede usar directamente como alimentación en el proceso de reformación para producir H_2 .
5. Adicionalmente, el CO_2 generado como subproducto es necesario para el crecimiento de la biomasa, por tanto, este proceso no contribuye al calentamiento global.
6. El reformador puede operar junto a pequeños sistemas estacionarios o móviles mediante un sistema convencional de alimentación y distribución/purificación de productos.

2.1 Reformación de etanol con vapor de agua

La reformación de C_2H_5OH con vapor de agua es un método atractivo para la producción de H_2 . La reacción consiste en hacer reaccionar endotérmicamente el C_2H_5OH con vapor de H_2O en presencia de un catalizador para producir 4 moles de H_2 por mol de C_2H_5OH convertido (ec. 6). El proceso incrementa su atractivo cuando se emplea C_2H_5OH sin destilación debido a que se maximiza el rendimiento hacia H_2 (6 moles de H_2 por mol de C_2H_5OH convertido), se inhibe la formación de monóxido de carbono (CO) y disminuye el consumo de energía en la reacción (ec. 7) [41]. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de operación (temperatura de reacción, composición de la alimentación y tiempo de residencia) así como el catalizador empleado, el C_2H_5OH puede experimentar otras reacciones (ec. 8-13) resultando en la formación de productos indeseables.

- Reformación con vapor de agua:



- Reformación con vapor de agua completa:



- Deshidratación:



- Deshidrogenación:



- Descomposición (130-230 °C):



- Descomposición (830 °C):



- Hidrogenólisis:



- Condensación aldólica:



Como se ha demostrado en recientes artículos de revisión enfocados en la producción de H_2 vía la reformación catalítica con vapor de agua del C_2H_5OH descrita por la ec. 7 (ESR, por sus siglas en inglés), el objetivo de los diferentes grupos de investigación es el desarrollo de un catalizador (óxidos puros y metales soportados en óxidos) que pueda operar en diferentes condiciones de reacción para evitar la formación de subproductos indeseables en el proceso tales como etileno (C_2H_4), acetaldehído (C_2H_4O), metano (CH_4) y CO [25, 28]. Además, en la literatura hay muchos estudios termodinámicos y experimentales donde se evalúa el efecto de las variables de proceso (temperatura de reacción, presión, relación molar H_2O/C_2H_5OH , etc.) sobre la distribución de los productos en la reacción ESR. Enseguida se describirá brevemente la influencia de las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador.

2.1.1 Aspectos termodinámicos

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, para los sistemas ideales un incremento en la presión tendrá el efecto de disminuir la cantidad de productos. En este sentido, para las reacciones descritas por las ec. 6 y 7, un aumento en la presión del reactor disminuirá la cantidad de H_2 , CO_2 y CO producidos, además de incrementar la cantidad de C_2H_5OH en la mezcla gaseosa resultante. Los aspectos termodinámicos para la reacción ESR ya se han discutido ampliamente en la literatura. García y Laborde [42] sugieren que el proceso ESR debe llevarse a temperaturas superiores a $380\text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica, y una relación molar en la alimentación $H_2O/C_2H_5OH \geq 10$. Estas condiciones permiten: i) maximizar la producción de H_2 , ii) minimizar la formación de CO y CH_4 y iii) evitar los depósitos de carbón y/o coque sobre el catalizador. Por su parte, Vasudeva y col. [43] reportan un rendimiento de 5.5 moles de H_2 por mol de C_2H_5OH alimentado cuando el proceso se lleva a cabo a temperaturas entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ con relaciones molares $H_2O/C_2H_5OH \geq 20$. Ellos sugieren que la formación de carbón ocurre con relaciones molares $H_2O/C_2H_5OH < 2$ y temperaturas por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$. En un estudio más amplio, Fishtik y col. [44] encontraron que para pequeñas cantidades de H_2O en la alimentación y temperaturas entre $130\text{ }^\circ\text{C}$ y $430\text{ }^\circ\text{C}$ predomina la descomposición de C_2H_5OH a baja temperatura y su hidrogenación (ec. 10 y 12, respectivamente). Sin embargo, la reformación de C_2H_5OH (ec. 7) se favorece cuando se incrementan la cantidad de H_2O y la temperatura ($530\text{ }^\circ\text{C}$) en el reformador.

En los trabajos mencionados anteriormente los autores mencionan que la temperatura de reacción afecta significativamente a la actividad y a la distribución de productos. No obstante, los cálculos termodinámicos realizados posteriormente por otros autores revelaron que los productos principales de la reacción ESR para las condiciones de equilibrio fueron H_2 , CO_2 , CO y CH_4 [45-47]. Además, a medida que se incrementa la temperatura, las concentraciones de CH_4 y CO_2 disminuyen, mientras que las concentraciones de H_2 y CO aumentan. En el equilibrio no se prevé la presencia de C_2H_4O (o CH_3CHO) y C_2H_4 , lo que indica que estos subproductos son termodinámicamente inestables.

Desde el punto de vista termodinámico, la descomposición de C_2H_5OH descrita por la ecuación 10 ocurre preferentemente entre 130 °C y 230 °C, debido a que en esas condiciones el cambio de energía de Gibbs (ΔG) es altamente negativo en comparación al de la reacción ESR con $\Delta G > 0$ [48]. Posteriormente, la reacción ESR se favorece a presiones bajas y un incremento en la temperatura debido a que es un proceso endotérmico (Tabla 1). Esto debe provocar un aumento en el número de moles produciendo una mezcla de CO_2 , CH_4 , CO e H_2 .

Tabla 1. Propiedades termodinámicas para las reacciones ESR y WGS^a.

Reacción	ΔH_r^0 ($\frac{kJ}{mol}$)	K_p (atm ⁴)
$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$		
25 °C	+173.36	5.49×10^{-13}
327 °C	+193.95	5.33×10^4
727 °C	+208.80	5.32×10^{11}
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$		
25 °C	-41.17	1.08×10^5
327 °C	-38.90	28.9
727 °C	-33.78	1.46

^a Datos tomados de la ref. [46].

Con base en las consideraciones anteriores, las temperaturas de interés para estudiar la reacción ESR en esta investigación se ubican entre 250 °C y 450 °C con relaciones molares $H_2O/C_2H_5OH \geq 3$. Adicionalmente, estas condiciones de operación deberán favorecer la

participación de la reacción de desplazamiento agua-gas (WGS, por sus siglas en inglés) descrita por la ecuación 14. A partir de los datos reportados en la Tabla 1, se puede observar que la reacción WGS es ligeramente exotérmica y en la práctica se favorece a bajas temperaturas (330-530 °C) [44]. La presencia de la reacción WGS, además de incrementar la producción de H₂ en el reformador, deberá contribuir en la disminución de la cantidad de CO producido *–in situ–*, el cual es un fuerte precursor de la formación de coque (se discutirá más adelante). Así mismo, la reformación de CH₄ con vapor de agua (ec. 15) también enriquecerá la producción de H₂ libre de CO.



2.1.2 Desarrollo de catalizadores para ESR

La principal intención del proceso ESR es producir tanto H₂ como sea posible mediante la desintegración del C₂H₅OH sobre un catalizador en presencia de H₂O. Debido a otras reacciones secundarias o dependiendo del catalizador empleado, los problemas principales de esta reacción radican en la presencia de productos indeseables (o productos intermediarios sin reaccionar) en la corriente del efluente del reactor tales como CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₄O y CH₃COCH₃, así como en la formación de depósitos de carbón/coque sobre el catalizador. A la fecha, se ha realizado ampliamente el diseño de nuevos materiales catalíticos para la reacción ESR que sean altamente activos, estables y resistentes a la formación de carbón [25, 28, 41]. Sin embargo, todavía no hay un catalizador comúnmente aceptado con excelente desempeño así como un bajo costo. Los sistemas catalíticos desarrollados en investigaciones previas se pueden clasificar en dos categorías: i) catalizadores de metales no nobles (Co, Ni) y ii) catalizadores de metales nobles (Rh, Ru, Pt, Pd) soportados en varios soportes óxidos (Al₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, CeO₂, ZrO₂). En general, el dominio de temperaturas donde se observan los cambios en la actividad catalítica y selectividad de productos depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas. En la siguiente parte se discute brevemente el desarrollo de algunos sistemas catalíticos empleados recientemente en la reacción ESR.

2.1.2.1 Catalizadores de metales de transición (Co, Ni) soportados

En la década anterior se estudió ampliamente a la reformación de C_2H_5OH utilizando catalizadores de metales no nobles, especialmente Co y Ni, debido esencialmente a su bajo costo comparado con los catalizadores de metales nobles. Tomando en consideración la facilidad que tienen para romper el enlace C-C a bajas temperaturas (350-450 °C), algunos estudios postularon que los catalizadores de Co son apropiados para ser empleados en la reacción ESR [49-52]. Por ejemplo, Llorca y col. [53] reportaron la obtención de sitios activos de Co metálico para el proceso ESR a partir de la reducción de Co_3O_4 durante la reacción. Por su parte, los resultados obtenidos por Karim y col. [54] elucidaron que los catalizadores de Co soportado, particularmente Co/ZnO, fueron alternativas prometedoras en términos de una alta actividad y selectividad. En el reporte de su investigación mencionan que a 450 °C, empleando en la alimentación una relación molar $H_2O/C_2H_5OH = 10$, se alcanzó una conversión completa de C_2H_5OH con una selectividad de 85% hacia H_2 . Sin embargo, estos catalizadores también presentaron una alta velocidad para la formación de carbón por lo que fue necesaria su regeneración periódica con una oxidación ligera. Para resolver este problema, se adicionó Na al catalizador Co/ZnO lo cual mejoró la actividad y estabilidad inhibiendo la formación de depósitos de carbón sobre la superficie catalítica [55]. Por tanto, los catalizadores de Co requieren de la adición de metales de tierras alcalinas que puedan funcionar como promotores para neutralizar la acidez de la superficie, inhibiendo la formación de carbón e incrementar la fracción expuesta de metal activo en la superficie después de la deposición.

En cuanto a los catalizadores Co/CeO₂, Wang y col. [56] sugirieron que el método de preparación influyó la interacción entre las especies de Co y el soporte. Por ejemplo, la muestra Co/CeO₂ preparada mediante el método de co-precipitación fue más activa que la preparada por impregnación. A 450 °C se obtuvo una conversión de C_2H_5OH cercana al 100% con un rendimiento de 70% hacia H_2 sin la formación de C_2H_4O o CH_3COCH_3 . Song y col. [57] reportaron que a 450 °C y una relación molar $H_2O/C_2H_5OH = 10$, el catalizador de Co/CeO₂ mostró el mejor desempeño catalítico para la reacción ESR en comparación al empleo de Al₂O₃ y ZrO₂ como soportes. Mencionan que la dispersión de Co y la movilidad de oxígeno en el catalizador Co/CeO₂ tuvieron una influencia positiva para el rendimiento hacia H_2 , a partir de una mayor estabilidad catalítica y la presencia de menos reacciones laterales. Por su parte,

los sitios con acidez más fuerte presentes en el catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ condujeron preferentemente a una deshidratación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hacia C_2H_4 resultando en una pérdida de actividad catalítica por la formación de depósitos de carbón. En el caso del catalizador Co/ZrO_2 , los sitios con basicidad fuerte facilitaron la formación de CH_3CHO vía una deshidrogenación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Los resultados de la medición de actividad catalítica mostraron el siguiente orden en términos de actividad y estabilidad: $\text{Co}/\text{CeO}_2 > \text{Co}/\text{ZrO}_2 > \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por su parte, Virginie y col. [58] reportaron que la adición de Rh a un óxido tipo Ce-Zr-Co puede estabilizar eficientemente al catalizador previniendo la acumulación de especies de carbón sobre la superficie catalítica. Otro tipo de catalizador que se consideró activo fue el Co/MgO que se caracterizó por una conversión completa de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ junto con un rendimiento hacia H_2 del 70% a 400 °C [59]. En este estudio un análisis estructural reveló que los sitios Co^0 fueron más activos para el rompimiento del enlace C-C y la reacción WGS en comparación con las especies Co^{2+} . Adicionalmente, Karim y col. [60] mencionaron que una mayor concentración de especies Co^0 es favorable para reducir la formación de CH_4 . En general, los principales inconvenientes que presentan los catalizadores de Co son: i) una rápida velocidad para la formación de carbón, ii) su rápida desactivación causada por la sinterización de las partículas de Co y iii) la oxidación de las especies Co^0 en superficie bajo las condiciones de reacción.

El Ni se emplea industrialmente para la producción del ~80% de la capacidad mundial de H_2 vía el proceso de reformación de CH_4 [25]. Particularmente, en el proceso de reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, los catalizadores de Ni se caracterizan por su alta capacidad para la disociación del enlace C-C y la reformación de CH_4 . Sin embargo, el mayor reto para los catalizadores de Ni – al igual que los catalizadores de Co – es su rápida desactivación debido a la formación de carbón, además de la sinterización de las partículas de Ni. No obstante, se han desarrollado varias estrategias que incluyen la modificación del soporte o las especies de Ni, con el objeto de mejorar la estabilidad de estos catalizadores [61]. En general, la forma rutinaria para prevenir los depósitos de carbón y la sinterización de Ni, es la adición de agentes dopantes en el soporte. Por ejemplo, Vizcaino y col. [62] adicionaron Mg al catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para neutralizar los sitios ácidos del soporte y retrasar la formación de C_2H_4 . En cuanto a la formación de CH_4 , Hu y Lu [63] indicaron que la modificación con K de los catalizadores de

Ni/Al₂O₃ redujo considerablemente la presencia de este intermediario a partir de inhibir la reacción de metanación durante el proceso ESR.

Otro inconveniente para los catalizadores basados en Ni es su pobre actividad para la reacción WGS resultando en una alta concentración de CO en los gases de salida del reformador. Al respecto, se conoce ampliamente que el Fe es un metal con una actividad considerable para la reacción WGS [64]. Además, las propiedades electrónicas y el radio iónico del Fe son bastantes similares a las del Ni, lo que ha hecho fácil su reemplazo en los catalizadores [25]. Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, Huang y col. [65] reportaron una mejora en la estabilidad del sistema Ni/Al₂O₃ promovido con Fe que se atribuyó al efecto sinérgico de los cristales mixtos NiAl₂O₄-FeAl₂O₄, los cuales son más resistentes a la sinterización y oxidación durante el proceso de reformación oxidativa con vapor de agua (OSR). De la misma forma, otros autores han explorado las aleaciones de Ni con otros metales de transición (Cu, Fe, Co) o metales nobles (Pt, Pd) para mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores a partir de los efectos sinérgicos [66-68]. En particular, el efecto promotor de los metales nobles se manifestó en una disminución de la temperatura de reducción del NiO debido al derrame de H₂ en superficie y la estabilización de los sitios metálicos de Ni a lo largo del proceso de reacción [68-69]. La Tabla 2 resume el desempeño de los principales catalizadores de metales de transición usados en la reformación de C₂H₅OH.

Tabla 2. Revisión de la reformación de C₂H₅OH sobre catalizadores de metales no nobles.

Metal activo (% en peso)	Soporte	Temp. (°C)	H₂O/C₂H₅OH (Relación molar)	X_{C₂H₅OH} (%)	S_{H₂} (%)	Ref.
Co (10.0)	CeO ₂	420	21	100	93	[70]
Co (10.0)	ZrO ₂	420	21	100	85	[70]
Co (20.0)	ZnO	600	13	95	71	[71]
Ni (20.0)	ZnO	600	12	100	67	[71]
Ni (24.0)	La ₂ O ₃	350	12	84	64	[72]
Ni (45.0)	La ₂ O ₃	350	12	100	70	[72]
Ni (10.0)	Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂	400	10	100	83	[73]
Ni (10.0)	CeO ₂ -ZrO ₂	600	3	100	75	[74]

2.1.2.2 Catalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) soportados

Los catalizadores de metales nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) soportados también se han investigado ampliamente en el proceso de reformación de C_2H_5OH [75-79]. Los sistemas más activos fueron los catalizadores de Rh debido a su alta capacidad para la disociación del enlace C-C. Esta característica se atribuyó principalmente a los parámetros descritos a continuación. En primer lugar, a diferencia de los otros metales nobles, después de la adsorción de C_2H_5OH se forma un intermediario σ -metálico conformado por un anillo de cinco miembros sobre las superficies de Rh por lo que la desorción de CH_3CHO no es favorable [5]. En cuanto al rompimiento del enlace C-C, la barrera intrínseca para la transferencia del ligando molecular CH_3- es menor para el Rh comparada con el Pt o Pd [25]. Por otra parte, los electrones d del Rh podrían ser compartidos en mayor medida con los orbitales anti-unión de los etóxidos, que aquellos de los otros metales nobles, lo cual favorece la disociación del enlace [80]. Consecuentemente, los catalizadores basados en Rh usualmente presentan un desempeño superior en términos de actividad, selectividad y estabilidad.

Auprêtre y col. [81] emplearon catalizadores de metales nobles (Rh, Pt, 1% en peso) soportados en Al_2O_3 y reportaron que a 700 °C el orden de actividad de los metales fue semejante con una conversión de C_2H_5OH del 100%. Además, la selectividad hacia H_2 fue superior (72%) empleando el catalizador Rh/ Al_2O_3 . Por su parte, Liguras y col. [82] concluyeron que el orden de actividad a 750 °C para los catalizadores de metales nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, 1% en peso) soportados en Al_2O_3 fue el siguiente: Rh>>Pt>Pd>Ru, atribuyendo este resultado a diferencias en el grado de dispersión de la fase metálica. Particularmente, el catalizador Rh/ Al_2O_3 presentó una conversión de C_2H_5OH del 79% con una alta selectividad hacia H_2 (90%). Sin embargo, en ambos trabajos se reportó que los sitios ácidos del soporte promovieron la deshidratación de C_2H_5OH hacia C_2H_4 el cual es un fuerte precursor de carbón.

Cavallaro y col. [83-84] sugirieron que la desactivación de los catalizadores Rh/ Al_2O_3 causada por los depósitos de carbón podría ser suprimida en gran medida con una co-alimentación de O_2 . No obstante, esta adición también puede inducir la sinterización metálica debido a la creación de puntos calientes (*hot-spots*) sobre la superficie catalítica. Con la finalidad

de evitar estos inconvenientes, Can y col. [85] realizaron una modificación de la Al_2O_3 con elementos de tierras raras (Sc, Y, La, Er y Ga) para incrementar la alcalinidad del soporte. Este procedimiento mejoró considerablemente el comportamiento de los catalizadores de Rh debido a que los sitios básicos formados impidieron la formación del precursor de carbón (C_2H_4). A partir de un estudio de infrarrojo para la adsorción de piridina, se demostró que el catalizador $\text{Rh}/\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibió la alcalinidad más fuerte lo cual favoreció el mayor rendimiento hacia H_2 (85%) y una menor formación de depósitos de carbón.

Adicionalmente, el tipo de metal noble seleccionado para conducir el proceso ESR puede afectar la selectividad de los productos. Por ejemplo, la deshidratación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ocurre preferencialmente sobre Pd y Pt debido a que sus superficies adsorben mayormente al O atómico (en comparación al C) por lo que se favorece el rompimiento del enlace C-O resultando en una mayor formación de C_2H_4 [86]. Por el contrario, como se discutió anteriormente, sobre las superficies de Rh se formaría un intermediario *oxo*-metálico conformado por un anillo de cinco miembros que, conjuntamente con una mayor interacción electrónica de estos sitios con los intermediarios, contribuiría a la disociación del enlace C-C, facilitando un rendimiento de H_2 óptimo [5, 80]. A la fecha, los catalizadores Rh/CeO_2 se han postulado como los sistemas más activos y estables para la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ debido a la mayor capacidad del CeO_2 para el almacenamiento de oxígeno y la fuerte interacción entre el CeO_2 y el Rh [87-88]. Por ejemplo, Cai y col. [89] alcanzaron una conversión completa para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$ con un rendimiento hacia H_2 del 98% sobre un catalizador Rh/CeO_2 . Ellos indicaron que la interacción fuerte entre el Rh y CeO_2 evitaban eficientemente la sinterización de las partículas de Rh. Además, se estableció un equilibrio dinámico entre la formación de carbón y su gasificación sobre la superficie catalítica a partir de la alta capacidad del CeO_2 para suministrar oxígeno reactivo.

Asimismo, se ha publicado que los catalizadores basados en Ir son muy activos para la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ debido a la fuerte interacción entre el Ir y los soportes empleados, así como la capacidad óptima de los sitios de Ir para el rompimiento del enlace C-C [90-91]. Siang y col. [79] investigaron el proceso ESR sobre catalizadores Ir/CeO_2 y reportaron una conversión completa para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ con un rendimiento hacia H_2 (mol de H_2 /mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) superior a 5 y un contenido mínimo de CO y CH_4 ($< 2\%$). Otros grupos de

investigación [92-96] estudiaron catalizadores Ir/CeO₂ en la reformación de C₂H₅OH y reportaron un comportamiento catalítico semejante al de los catalizadores Rh/CeO₂. A manera de resumen, en la Tabla 3 se muestra una comparación del desempeño reportado en la literatura para algunos catalizadores de metales nobles soportados en la reformación de C₂H₅OH. Como se puede observar, bajo condiciones de una alimentación estequiométrica (H₂O/C₂H₅OH = 3) y 400 °C, se puede obtener una conversión del 100% para el C₂H₅OH sobre el catalizador Ir(2.0)/CeO₂. Sin embargo, no importando el catalizador empleado, el principal inconveniente radica en la selectividad hacia H₂. Estos resultados muestran que a 400 °C, tanto el C₂H₅OH como los intermediarios de la reacción (CH₃CHO), se convierten totalmente hacia H₂ y productos C₁ (CH₄, CO). Posteriormente, a una temperatura superior a 550 °C toma lugar la reacción de desplazamiento agua-gas (ec. 14) y la reformación de CH₄ con vapor de agua (ec. 15), respectivamente, con lo que la selectividad hacia H₂ se incrementa. Por otra parte, un aumento en la relación H₂O/C₂H₅OH también puede ayudar al rompimiento del enlace C–C y mejorar el comportamiento catalítico.

Tabla 3. Desempeño de los catalizadores de metales nobles soportados en el proceso ESR^a.

Metal activo (% en peso)	Soporte	Temperatura (°C)	X_{C₂H₅OH} (%)	S_{H₂} (%)	Ref.
Rh (1.0)	Al ₂ O ₃	700	100	72	[81]
Ru (0.7)	Al ₂ O ₃	700	100	46	[81]
Pd (0.8)	Al ₂ O ₃	700	100	55	[81]
Pt (1.0)	Al ₂ O ₃	700	100	38	[81]
Rh (1.0)	Al ₂ O ₃	750	79	90	[82]
Ru (1.0)	Al ₂ O ₃	750	18	52	[82]
Pd (1.0)	Al ₂ O ₃	750	25	45	[82]
Pt (1.0)	Al ₂ O ₃	750	32	63	[82]
Rh (1.0)	CeO ₂	650	100	98	[89]
Ir (2.0)	CeO ₂	400	100	52	[92]
Ir (2.0)	CeO ₂	500	100	61	[92]
Ir (2.0)	CeO ₂	600	100	70	[92]
Ir (2.0)	CeO ₂	700	100	74	[92]

^a Relación molar en la alimentación H₂O/C₂H₅OH = 3.

2.1.2.3 Soportes óxidos

Frecuentemente se ha demostrado que los soportes también juegan un rol crítico en la actividad y estabilidad de los catalizadores empleados en la reformación de hidrocarburos o compuestos oxigenados [97-98]. Al respecto, a menudo los efectos del soporte se distinguen por cambios relacionados en la interacción metal-soporte, tamaño de cristal del metal activo, reducibilidad y estructura electrónica [99-100]. Además de la estabilización de las especies metálicas, el soporte también puede tomar parte en las etapas intermediarias de la conversión de C_2H_5OH , debido a que frecuentemente contiene sitios para la adsorción de reactivos [98]. Más aún, algunos soportes inducen reacciones laterales en la reformación de C_2H_5OH . Por ejemplo, como se discutió anteriormente, se conoce ampliamente que los sitios ácidos del Al_2O_3 son activos en la formación de C_2H_4 (ec. 8), un precursor común de carbón [101].

Algunos óxidos como CeO_2 , Al_2O_3 , MgO y ZrO_2 se han investigado como soportes para la fase activa. En primer lugar, estos óxidos se utilizaron para asegurar una dispersión metálica alta junto con una estabilidad térmica, además de participar directamente en el proceso catalítico [102-104]. El soporte más comúnmente empleado es Al_2O_3 debido a su alta resistencia mecánica y estabilidad térmica bajo las condiciones de reacción. Sin embargo, sus sitios ácidos promueven la deshidratación de C_2H_5OH a C_2H_4 (ec. 8), que enseguida se polimeriza y produce carbón, provocando una rápida desactivación del catalizador. En consecuencia, para neutralizar los sitios ácidos, normalmente se efectúa una modificación del Al_2O_3 con un promotor básico. Por ejemplo, la adición de Ca al catalizador Ni/Al_2O_3 disminuyó considerablemente los sitios ácidos, lo que condujo a una menor formación de C_2H_4 [105]. Sanchez y col. [106] establecieron que el catalizador $Ni/MgO-Al_2O_3$ exhibió un mayor desempeño en comparación a una muestra Ni/Al_2O_3 debido a que los dopantes (Mg) podrían suprimir la acidez superficial del Al_2O_3 y modificar la interacción $Ni-Al_2O_3$, mejorando así la dispersión del Ni. Para evitar los sitios ácidos, el MgO es otro soporte utilizado frecuentemente en los catalizadores para la reformación de C_2H_5OH . Sin embargo, a pesar de que los catalizadores de Rh [107], Ni [108] y Co [59] fueron activos en este proceso, los sitios básicos fuertes del MgO indujeron la condensación de C_2H_5OH hacia compuestos oxigenados mayores, que igualmente son precursores de carbón [109]. Por tanto, se debe ajustar

adecuadamente la acidez y la alcalinidad del soporte óxido para maximizar el rendimiento hacia H_2 y obtener simultáneamente una alta estabilidad catalítica.

El CeO_2 que se caracteriza por tener propiedades redox y una fuerte interacción metal-soporte, también se ha investigado ampliamente como soporte catalítico en numerosos estudios de reformación de C_2H_5OH donde se considera que el oxígeno superficial y la movilidad de los grupos OH sobre el soporte juegan un rol importante [7-9]. Particularmente, el efecto promotor del CeO_2 está relacionado con su habilidad de i) realizar la activación de H_2O y/o O_2 a partir de su capacidad alta para almacenar y desprender oxígeno reactivo y ii) actuar como un ancla para dispersar y estabilizar metales activos. Ambas funciones se relacionan directamente con la cantidad de vacancias de oxígeno en la superficie, que a su vez, dependen del tamaño y forma de las partículas de CeO_2 .

En la sección anterior se mencionó que los catalizadores Ir/ CeO_2 han sido más activos y selectivos hacia la producción de H_2 a partir de C_2H_5OH además de que se caracterizaron por su estabilidad durante el proceso de reformación [90-96]. Estas propiedades catalíticas estuvieron ligadas directamente con la interacción intrínseca entre las partículas diminutas de Ir y las partículas de CeO_2 . No obstante, el análisis estructural reveló que las partículas grandes de CeO_2 tuvieron menos vacantes de oxígeno provocando una disminución en la difusión y reacción de las especies oxigenadas adsorbidas en la superficie. Por consiguiente, la conversión de C_2H_5OH y el rendimiento hacia H_2 disminuyeron. Paralelamente, los estudios de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT) confirmaron una disminución progresiva en la concentración de los grupos hidroxilo a partir de un incremento en el tamaño de partícula del CeO_2 . La disminución de ambos parámetros podría haber impedido la difusión de los intermediarios C_2 hacia la interfase Ir-Ce para descomponerlos en productos C_1 , lo que conlleva a la acumulación de cantidades significativas de CH_3CHO y C_2H_4 .

Además de la influencia del tamaño de partícula, la morfología del CeO_2 también puede tomar un rol importante en la determinación de las propiedades catalíticas. El CeO_2 tiene una estructura cristalina cubica tipo fluorita donde los iones de oxígeno están en un arreglo cubico de coordinación cuádruple y los cationes de Ce ocupan la mitad del intersticio catiónico de

coordinación óctuple. La superficie (111) del CeO_2 está determinada por átomos de oxígeno de coordinación triple y átomos de Ce con una coordinación séptuple; la superficie (110) está determinada por un plano de CeO_2 con átomos triples de oxígeno y átomos séxtuples de Ce; y la superficie polar (100) está determinada por átomos de oxígeno doblemente coordinados [110-111]. Los estudios experimentales y teóricos sobre reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y oxidación de CO han concluido que los planos (100) y (110) del CeO_2 generalmente son más reactivos que la superficie (111) debido a que dichas superficies favorecen la migración de los átomos O^{2-} desde el volumen del material hacia la superficie; sin embargo, estos procesos están restringidos a las superficies dominadas por el plano (111) [110, 112-113]. Esta observación aumenta la posibilidad de mejorar la capacidad de almacenamiento de oxígeno del CeO_2 eligiendo la forma de las nanopartículas para exponer más fases reactivas (110) y (100) [110].

Otros trabajos prominentes para la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre catalizadores soportados reportaron que el CeO_2 con estructura mesoporosa es un soporte prometedor debido a la difusión efectiva de reactivos y productos. Por ejemplo, Sun y col. [114-115] reportaron que las partículas de Ni soportadas sobre micro-esferas de CeO_2 mostraron una conversión satisfactoria de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95%) y una selectividad hacia H_2 de 83% a 350 °C. Estos resultados experimentales convincentes del CeO_2 se atribuyeron a una estructura abierta de poros 3D, con área específica alta y volumen de poro grande, el cual es benéfico para el transporte de gas y su estabilidad térmica.

Sin embargo, uno de los mayores retos para la aplicación de CeO_2 es su desactivación debido a la pérdida del área específica a temperaturas altas de reacción, que a su vez reduce sus propiedades redox [10-12]. El dopaje del CeO_2 con otros óxidos es un procedimiento eficiente para mejorar su estabilidad térmica y propiedades redox [13-16]. En este sentido, Biswas y col. [116] reportaron un comportamiento catalítico favorable de los catalizadores a base de Ni soportados en $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ donde la presencia de Zr en el soporte óxido estabilizó la red del CeO_2 mejorando su estabilidad térmica así como la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés). Por su parte, Zhang y col. [17] obtuvieron una mayor OSC y un menor tamaño de cristal de la fase metálica en catalizadores Ni/ CeO_2 modificados con Mg en comparación con el catalizador simple Ni/ CeO_2 , lo que promovió el rendimiento hacia H_2 e inhibió la formación de carbón. Wang y col. [18], realizaron el dopaje del CeO_2 con PrO_x y

encontraron que el parámetro OSC aumentó considerablemente su valor desde 1689 $\mu\text{mol}_\text{O}/\text{g}_{\text{cat}}$ para el CeO_2 puro hasta 2170 $\mu\text{mol}_\text{O}/\text{g}_{\text{cat}}$ para el $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$.

En general, se ha encontrado que los soportes redox, sintetizados a partir de la propuesta de dopaje ($\text{Ce}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_y$) u óxidos mixtos ($\text{CeO}_2\text{-MO}_x$), son favorables para la producción de H_2 a partir de la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. La fuerte interacción entre el metal y el soporte es el factor responsable para suprimir la sinterización metálica y por tanto, obtener partículas metálicas altamente dispersas en superficie. Durante la reacción ESR, las moléculas gaseosas de O_2 y/o H_2O pueden transferirse fácilmente a la superficie del CeO_2 puro o modificado vía el proceso rápido y reversible redox entre los cationes Ce^{4+} y Ce^{3+} . Esta activación de O_2 y/o H_2O , frecuentemente se denomina como capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) y depende en gran medida de la cantidad de defectos de oxígeno superficial y de la habilidad de este para su difusión desde el volumen del material hacia la superficie. Estas especies móviles de oxígeno pueden facilitar la adsorción de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, acelerar simultáneamente la oxidación de CO y la reacción WGS para minimizar la formación de CO, incrementar la velocidad de transformación de los productos intermedios, y prevenir la desactivación del catalizador a partir de reaccionar, en su caso, con el carbón formado.

2.1.2.4 Visión general sobre los catalizadores metálicos soportados y óxidos empleados.

En las secciones anteriores se revisó el estado actual de la producción de H_2 vía la reformación catalítica de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con vapor de agua. La información extraída de los trabajos de investigación revisados incluye: i) aspectos termodinámicos del proceso ESR, ii) empleo de catalizadores metálicos soportados en distintos óxidos y óxidos puros, iii) condiciones de reacción y iv) procesos químicos involucrados para la generación de H_2 (SR, WGS, CO-PROX, etc.). También se definieron las posibles rutas para la desactivación catalítica por efectos de depósitos de carbón sobre la superficie, el cual es el problema principal de la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Este apartado tiene como objetivo resumir las características principales de los catalizadores empleados, no solo para evaluar el estado del arte reciente en este campo, sino también para proponer nuevas alternativas en un intento para mejorar el diseño del catalizador y el desarrollo de la propia reacción global ESR.

En cuanto a los aspectos termodinámicos, la temperatura y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en la corriente de alimentación del reactor tienen un fuerte impacto en la conversión de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y en la selectividad de los productos de reformación. En general, la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ descrita por la ec. 7 se favorece empleando relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \geq 3$ [42-43]. Además, cuando se incrementa la temperatura en el reformador, las concentraciones de CH_4 y CO_2 disminuyen y las concentraciones de H_2 y CO aumentan debido a que se favorecen las reacciones WGS y reformación de CH_4 descritas por las ecs. 14 y 15, respectivamente [44]. La operación del reactor en estas condiciones permite maximizar la producción de H_2 , minimizar la formación de CO y CH_4 , y evitar los depósitos de carboníferos sobre la superficie del catalizador.

Por otro lado, el proceso ESR se puede realizar por diferentes rutas de reacción dependiendo del catalizador empleado. En lo que respecta a los metales de transición, los catalizadores de Co/ZnO presentaron una alta velocidad para la formación de carbón sobre la superficie catalítica [54]. Por tanto, frecuentemente este tipo de catalizadores, requiere de la adición de metales alcalino-térreos (Na) para neutralizar la acidez de la superficie y evitar la formación de depósitos de carbón [55]. Los catalizadores de Co evidenciaron una funcionalidad limitada para asistir el rompimiento efectivo del enlace $\text{C}-\text{C}$. Dependiendo del soporte empleado, condujeron preferentemente a una deshidratación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hacia C_2H_4 (ec. 8) sobre el catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, o a la formación de CH_3CHO vía una deshidrogenación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ec. 9) sobre la superficie Co/ZrO_2 [57]. No obstante, el empleo de CeO_2 como soporte mejoró la dispersión de Co y la movilidad de oxígeno en el catalizador Co/CeO_2 influyendo positivamente en el rendimiento hacia H_2 a partir de una mayor estabilidad catalítica y la presencia de menos reacciones laterales [57]. En general, los principales inconvenientes que presentaron los catalizadores de Co fueron: i) velocidad alta para la formación de carbón, ii) rápida desactivación ocasionada por la sinterización metálica, y iii) oxidación de las especies Co^0 bajo las condiciones de reacción.

Los catalizadores de Ni se caracterizan por su alta capacidad para la disociación del enlace $\text{C}-\text{C}$ y la reformación de CH_4 . Sin embargo, de manera semejante a los catalizadores de Co , el mayor reto para estos catalizadores es su rápida desactivación debido a la formación de carbón, además de la sinterización de las partículas de Ni [61]. Para corregir estos inconvenientes, se ha

probado la adición de agentes dopantes en el soporte. Por ejemplo, la adición de Mg al catalizador Ni/Al₂O₃ neutralizó los sitios ácidos del soporte y retrasó la formación de C₂H₄ [62]. En cambio, la modificación de los catalizadores de Ni/Al₂O₃ con K, inhibió la reacción de metanación durante el proceso ESR lo que disminuyó considerablemente la presencia de CH₄ en el efluente del reformador [63]. Otro inconveniente de los catalizadores de Ni es su pobre actividad para la reacción WGS lo que resulta en una alta concentración de CO a la salida del reformador. Por ello, a menudo los sistemas catalíticos de Ni son promovidos con otros metales de transición (Cu, Fe, Co) o metales nobles (Pt, Pd) [66-68] para mejorar su actividad y estabilidad a partir de los efectos sinérgicos que pueden favorecer reacciones adicionales tales como la WGS con la presencia de Fe [64]. Específicamente, el efecto promotor de los metales nobles se manifestó en una disminución de la temperatura para la reducción de las partículas de NiO, a partir de la quimisorción disociativa de H₂ sobre la superficie (*spillover*), y su posterior estabilización durante la reacción [68-69].

Los metales nobles (Rh, Pt, Pd, Ru, Ir) son otro tipo de catalizadores frecuentemente empleados en la reacción ESR y mostraron que son altamente efectivos para la producción de H₂ a partir de la escisión del enlace C–C con una mínima relación CO/CO₂ [75-79]. Entre ellos, los sistemas catalíticos basados en Rh usualmente presentaron un desempeño superior en términos de actividad, selectividad y estabilidad debido a la formación de un anillo intermediario *oxo*-metálico de cinco miembros que favoreció el rompimiento del enlace C–C [5]. Sin embargo, los reportes indicaron que los sitios ácidos del catalizador Rh/Al₂O₃ promovieron la deshidratación de C₂H₅OH hacia C₂H₄ el cual es un fuerte precursor de carbón [82]. La modificación de la Al₂O₃ con elementos de tierras raras (Sc, Y, La, Er y Ga) incrementó la alcalinidad del soporte cuyos sitios básicos formados impidieron la producción de C₂H₄ lo cual mejoró considerablemente el comportamiento de los catalizadores de Rh [85]. A la fecha, los catalizadores Rh/CeO₂ se han postulado como los sistemas más activos y estables para la producción de H₂ a partir de la reformación de C₂H₅OH. Esto se debe a dos aspectos fundamentales: i) el CeO₂ tiene una capacidad alta para el almacenamiento de oxígeno, y ii) la fuerte interacción entre Rh y CeO₂ lo que previene eficientemente la sinterización metálica [87-88]. Además, esta capacidad del CeO₂ para suministrar O²⁻ reactivo puede establecer un equilibrio dinámico entre la formación de carbón y su gasificación sobre la superficie catalítica. Recientemente, se ha demostrado que los catalizadores basados en Ir son

muy activos para la reformación de C_2H_5OH debido a la fuerte interacción entre el Ir y los soportes empleados, así como la capacidad óptima de los sitios de Ir para el rompimiento del enlace C–C [90-91]. Por ejemplo, en la reformación de C_2H_5OH sobre catalizadores Ir/CeO₂ se obtuvo un comportamiento catalítico semejante al obtenido empleando Rh/CeO₂ [92-96].

Como se ha discutido en forma reiterada, las propiedades ácido/base del soporte determinan en gran medida la ruta de reacción y, como consecuencia, también influyen en la estabilidad del catalizador. Por ejemplo, la deshidratación de C_2H_5OH a C_2H_4 ocurre en dos etapas sobre soportes ácidos como la alúmina (Al₂O₃) vía un mecanismo E₂ que requiere sitios ácidos de Lewis fuertes y sitios básicos [116-117]. El primer paso incluye la deshidratación intermolecular de dos moléculas de C_2H_5OH resultando en la formación de dietil éter (C₄H₁₀O) el cual posteriormente se deshidrata hacia C_2H_4 . Finalmente, el C_2H_4 puede someterse a reacciones adicionales tales como la oligomerización, aromatización o craqueo, para producir benceno, tolueno o xilenos (BTX). Esas reacciones pueden ser responsables de la formación de carbón y la desactivación del catalizador. Esto se discutirá a mayor profundidad en la siguiente sección.

Finalmente, sobre óxidos básicos (MgO) la velocidad de deshidrogenación de C_2H_5OH hacia CH₃CHO es más rápida en comparación a la deshidratación de C_2H_5OH a C_2H_4 . Un incremento en la temperatura de reacción o en la relación molar H₂O/C₂H₅OH también puede favorecer la formación de especies acetato (CH₃COO⁻) sobre la superficie. Posteriormente, el CH₃CHO y el CH₃COO⁻ se pueden descomponer en CO, CH_x e H₂ sobre la superficie metálica o en la interfase metal-soporte. De igual forma, se pueden hidrogenar las especies CH_x y desorberse como CH₄ para posteriormente reaccionar con H₂O, O₂ y/o CO₂ y producir H₂ y CO [116]. Adicionalmente, la condensación de la especie CH₃COO⁻ puede contribuir a la formación de acetona (CH₃COCH₃). Estas reacciones toman lugar principalmente sobre el soporte, y la ruta de reacción preferida depende de la naturaleza del óxido metálico y de las condiciones de reacción empleadas.

2.1.3 Desactivación de catalizadores

La estabilidad catalítica es uno de los retos más importantes en el desarrollo de nuevos catalizadores para producir H_2 a partir de C_2H_5OH y su empleo en aplicaciones de celdas de combustible. Independientemente del metal y soporte empleado, en la literatura se reporta una desactivación importante durante la reformación de C_2H_5OH para catalizadores a base de Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Co, y Ni [92, 119-127]. Generalmente, la desactivación de estos catalizadores se atribuye a la formación de depósitos de especies de carbón en la superficie así como a la sinterización u oxidación de las partículas metálicas. Sin embargo, los depósitos de carbón son la causa principal de la desactivación y por ello en esta sección se revisarán las vías de reacción para su formación.

2.1.3.1 Vías de reacción para la formación de carbón

La formación de depósitos de carbón sobre la superficie de los catalizadores provoca la destrucción de su estructura y una disminución considerable en su actividad [128-131]. Las principales reacciones que contribuyen a la formación de carbón durante la reformación de C_2H_5OH (ec. 7) son las siguientes: i) la reacción de Boudouard (ec. 2); ii) la inversa de la gasificación de carbón (ec. 3); iii) la descomposición de hidrocarburos como CH_4 (ec. 4) y C_2H_4 (ec. 16); iv) la deshidratación de C_2H_5OH a C_2H_4 (ec. 8) seguida por una polimerización hacia coque (carbón) (ec. 17); y v) la condensación aldólica de CH_3COCH_3 seguida por una deshidratación hacia óxido de mesitilo (OM, isobutenil metil cetona) (ec. 18) [6, 117, 132].

- Reacción de Boudouard:



- Inversa de la gasificación de carbón:



- Descomposición de metano:



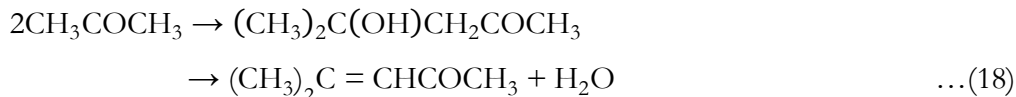
- Descomposición de etileno:



- Polimerización de etileno a coque:



- Conversión de acetona hacia óxido de mesitilo:

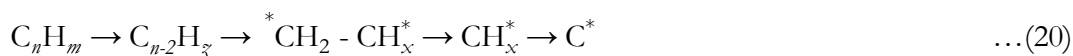
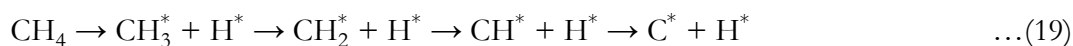


El grado de cada reacción depende de las condiciones de operación del reformador y el catalizador usado. En primera instancia, a temperaturas bajas de reacción la formación de carbón se favorece mediante las reacciones descritas por las ecuaciones 2 y 3. Por el contrario, la formación de carbón vía la descomposición de hidrocarburos (ecs. 4 y 16) es la ruta principal a temperaturas mayores [133-134]. Los estudios termodinámicos indican que la región de la formación de carbón depende de la temperatura de reacción así como de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [42-43, 45, 47]. Por ejemplo, la cantidad formada de carbón durante la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ disminuye conforme la temperatura de reacción y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se incrementan. Por el contrario, para relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < 1$, el carbón se forma a cualquier temperatura. Sin embargo, no se detecta carbón para una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ y temperaturas de reacción por arriba de $300\text{ }^\circ\text{C}$ [47].

También hay evidencia experimental con respecto a la influencia de las condiciones de reacción sobre el grado de formación de carbón [120, 122]. Por ejemplo, cuando la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ se realizó sobre un catalizador 2 % en peso $\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, se incrementó la velocidad de desactivación a temperaturas de reacción bajas y una velocidad-espacial alta debido a que estas condiciones contribuyen a la formación de depósitos de carbón [122]. Similarmente, se observó una formación significativa de carbón durante la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sobre un catalizador 1.5 % en peso Pt/CeZrO_2 . Sin embargo, cuando la reacción procedió a $800\text{ }^\circ\text{C}$ no se detectaron depósitos de carbón sobre el catalizador [120]. Noronha y col. también reportaron que un aumento en el tiempo espacial (τ) favorece la síntesis de filamentos de carbón durante la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sobre un catalizador 10 % en peso Co/CeO_2 [135]. En este caso, la cantidad formada de carbón pasa a través de un máximo y disminuye a valores mayores de τ . Esta tendencia se explicó en términos de la movilidad de oxígeno en el soporte.

Las propiedades ácido/base del soporte también determinan la ruta de reacción y, como consecuencia, también influyen la estabilidad del catalizador [41, 128]. La formación de C_2H_4 a partir de la deshidratación de C_2H_5OH (ec. 8) ocurre sobre soportes ácidos (ej. Al_2O_3) así como en soportes básicos (ej. $MgAl_2O_4$). Sin embargo, durante la reformación de C_2H_5OH , la selectividad hacia C_2H_4 sobre un catalizador 1 % en peso Rh/Al_2O_3 fue 7 veces mayor que para un catalizador 1 % en peso $Rh/MgAl_2O_4$ [136]. Cabe señalar que la polimerización de C_2H_4 hacia carbón/coque (ec. 17) toma lugar en los sitios ácidos fuertes Brønsted y Lewis del soporte [137]. Por el contrario, la deshidratación y ciclación de alquenos sobre los sitios ácidos fuertes Brønsted y Lewis conducen a la formación de hidrocarburos polinucleares. Estos permanecen fuertemente adsorbidos sobre los sitios ácidos y causan una pérdida de actividad o forman multicapas de coque/carbón, que resultan en un ensuciamiento del catalizador [138]. Además del carbón polimérico procedente de la polimerización de C_2H_4 , una segunda fuente de depósitos de carbón se deriva de la CH_3COCH_3 . La condensación aldólica de CH_3COCH_3 produce alcohol diacetona ($(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$), que puede entonces deshidratarse hacia óxido de mesitilo (isobutenil metil cetona) [139]. De acuerdo a Takanabe y col. [140], la oligomerización de esta cetona puede conducir a la formación de carbón (coque) y desactivar al catalizador.

Por otra parte, otro tipo de carbón o coque puede provenir de las especies CH_x formadas a partir de: i) la descomposición de hidrocarburos (ej. CH_4 , C_2H_4) o ii) la descomposición de compuestos deshidrogenados (ej. especies etoxi (CH_3CH_2O) y CH_3CHO) y especies CH_3COO^- [117]. Además, la reformación de hidrocarburos con vapor de agua procede a partir de la adsorción disociativa de los hidrocarburos sobre la superficie del catalizador e incluye el rompimiento directo de los enlaces C-H. Esto a su vez debe producir especies CH_x que subsecuentemente pueden generar carbón adsorbido de acuerdo a las ecuaciones 19 y 20 [132, 141-142]. De esta forma, durante la reformación de C_2H_5OH , la descomposición de C_2H_5OH o del intermediario CH_3CHO también puede contribuir a la formación de depósitos de carbón como resultado de la descomposición de CH_4 .



3. Antecedentes

El reto más importante de los potenciales catalizadores a ser empleados en el proceso global ESR está asociado con su **estabilidad operacional**. Estos sistemas deberán contribuir para lograr altos niveles de conversión de C_2H_5OH con una selectividad mayoritaria hacia H_2 durante largos periodos de operación. Para ello, será muy importante tomar en consideración los antecedentes experimentales reportados en la literatura afín en cuanto al tipo de metal empleado y, por supuesto, la naturaleza del soporte. Sobre este último, en el capítulo anterior se expuso que necesariamente deberá tener una acidez o basicidad insignificante (neuro) para no influir en la distribución de los productos finales. Más aún, este material óxido deberá coadyuvar en la disminución de la velocidad de desactivación del catalizador por efecto del carbón/coque depositado durante la reacción.

3.1 Catalizadores con base en CeO_2 para la reacción ESR

En el intento de suprimir la formación de carbón algunos investigadores han probado el cambio de las condiciones de operación del proceso. Por ejemplo, las relaciones molares altas H_2O/C_2H_5OH son convenientes para evitar o gasificar los depósitos de carbón formado [143]. Sin embargo, el uso de una mayor cantidad de vapor incrementará el costo energético en el diseño de una planta convencional. Por ello, adicionalmente, se ha intentado suministrar O_2 junto con la mezcla reactiva H_2O/C_2H_5OH al reactor. Esta alternativa puede facilitar la oxidación del CO formado durante la reacción ESR y con ello inhibir la reacción de Boudouard (ec. 2). Sin embargo, estas condiciones de operación generan la formación de puntos calientes (*hot-spots*) en el catalizador los cuales promueven la difusión superficial e interacción de las partículas metálicas lo que conlleva a un incremento en su tamaño por efecto de sinterización [83]. Este fenómeno, naturalmente, provoca una disminución de la superficie metálica activa y, por tanto, una pérdida considerable de la actividad catalítica.

Por otro lado, el empleo de óxidos con características redox como soportes catalíticos puede mantener a la superficie libre de carbón durante la reacción ESR debido a que estos materiales funcionan como reservorios de oxígeno reactivo. Particularmente, los catalizadores

con base en óxido de cerio son prometedores para la reformación de C_2H_5OH gracias a la alta capacidad para el almacenamiento y movilidad de O^{2-} de este material, además del efecto sinérgico resultante de la interacción metal–soporte que da lugar a sitios altamente activos. Por lo general, el CeO_2 puro no se usa de forma simple como catalizador. Por el contrario, se emplea habitualmente en combinación con otros óxidos o junto con metales activos y soportes térmicamente estables. El CeO_2 es de gran importancia para una gran variedad de reacciones catalíticas, entre las cuales sobresalen la oxidación de hidrocarburos y gases contaminantes ambientales en los convertidores catalíticos de tres vías de los automóviles [144].

Investigaciones preliminares relacionadas con el estudio de la reactividad y conversión del CH_4 revelaron que las propiedades redox del CeO_2 le permiten almacenar, liberar y transportar oxígeno reactivo para disminuir el CO residual [145-146]. Además, debido a que el CeO_2 tiene la propiedad de reducirse con relativa facilidad, se le considera como una fuente o reservorio potencial de O^{2-} para las reacciones que toman lugar sobre su superficie. Por ello, está considerado como un material con una resistencia elevada para la formación de depósitos de carbón/coque ya que tiene la capacidad de gasificar o inhibir su producción [147-149]. Sin embargo, uno de los mayores retos para el empleo del CeO_2 en aplicaciones catalíticas es su desactivación o pérdida de sus propiedades redox a consecuencia de la sinterización térmica – cambios estructurales en el sólido– originando una disminución de su área específica (activa) [10-12].

3.2 Alternativas para mejorar la actividad y estabilidad del CeO_2

Como se mencionó anteriormente, el CeO_2 es un candidato potencial para ser empleado como soporte de los catalizadores de Rh en el proceso ESR. No obstante, las principales debilidades de este material óxido son la disminución de su área específica con la subsecuente pérdida de la capacidad de almacenamiento de oxígeno debido a la sinterización térmica. Estos inconvenientes generan una disminución gradual de sus propiedades redox y, consecuentemente, una actividad baja para la reformación. Por consiguiente, una alternativa viable para mejorar la estabilidad y actividad en estado estable del CeO_2 , es emplear procedimientos de síntesis que permitan obtener CeO_2 con área específica alta [150]. En este sentido, la incorporación del CeO_2 en la estructura de otro material con área específica elevada

puede ser una opción apropiada para hacer un mejor uso de sus propiedades redox, además de mejorar la dispersión metálica sobre la superficie catalítica. Para este propósito, los materiales de sílice (SiO_2) tipo MCM-41 con un arreglo hexagonal de mesoporos 2D altamente ordenados a largo alcance ($p6mm$) ofrecen las facilidades necesarias para la incorporación del heteroátomo Ce en su estructura debido a la gran flexibilidad de su red Si–O–Si [151].

3.2.1 Compuestos mesoporosos de óxido de cerio–óxido de silicio

Los materiales de sílice tipo MCM-41 exhiben un arreglo hexagonal de mesoporos unidimensionales ordenados con diámetros que oscilan entre 20 y 100 Å. Dependiendo del agente director de estructura (surfactante), reactivos y condiciones de síntesis empleadas, es posible obtener sólidos con una distribución del tamaño de poro estrecha y área específica superior a 1000 m^2/g [152]. En cuanto a su estabilidad hidrotérmica, Kim y col. [153] reportaron que su estructura es estable en presencia de vapor de H_2O hasta 700 °C. No obstante, una modificación con aluminio (Al) puede incrementar la estabilidad de su estructura hasta 900 °C con tan sólo una disminución del 10% de su área específica. Otros reportes mencionan que el proceso de adsorción de H_2O a 25 °C en un material MCM-41 presenta una isoterma tipo V (IUPAC) lo cual indica la presencia de interacciones relativamente débiles entre el adsorbente y adsorbato [154-155]. Por tanto, es posible mencionar que los materiales MCM-41 son de carácter hidrofóbico, ya que no se disuelven o se mezclan fácilmente con el H_2O , e hidrotérmicamente estables. Generalmente, los materiales MCM-41 modificados con un heteroátomo presentan una mayor estabilidad térmica y un mayor carácter hidrofóbico en comparación a los materiales MCM-41 puros [156].

A la fecha, la comunidad científica ha desarrollado óxidos metálicos heteroatómicos con diferentes estados de oxidación para explorar propiedades innovadoras en sus aplicaciones como materiales catalíticos, especialmente, cuando se soportan sobre una estructura estable como la sílice mesoporosa [157]. En este ámbito, uno de los principales temas de investigación es la incorporación de átomos metálicos (Co, Zn, B, Al, Ga, Cr, Fe, Ti), en la estructura fácilmente accesible de los tamices moleculares mesoporosos ordenados tales como MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cubica) y SBA-15 (hexagonal) a partir del reemplazo de una gran cantidad de átomos de Si dentro de la red Si–O–Si [157-159]. De esta forma, los nuevos

materiales heteroatómicos mesoporosos sintetizados pueden vencer su inercia estructural y tener nuevas aplicaciones en diferentes campos de investigación avanzados debido a la presencia de grupos ácidos o especies redox en su superficie [160].

Particularmente, la incorporación del heteroátomo Ce en la matriz de sílice tipo MCM-41 tiene una enorme atención debido a sus aplicaciones potenciales en la generación de productos intermedios o *commodities* en la industria de transformación de materiales. Por ejemplo, Laha y col. [151] sintetizaron materiales Ce-MCM-41 en donde los iones Ce^{4+} se incorporaron dentro de la estructura MCM-41. Los autores concluyeron que los iones Ce^{4+} incorporados en los materiales MCM-41 exhibieron una mayor actividad catalítica para la deshidratación de ciclohexanol hacia ciclohexano e hidroxilación de 1-naftol en comparación a los materiales sintetizados mediante el método de impregnación. Así mismo, el dopaje de materiales MCM-41 con CeO_2 condujo a una actividad alta en la oxidación de ciclohexano [161] y en la acilación de alcoholes, tioles y fenoles [162]. También se reportó que el Ce incorporado en la estructura MCM-41 modificaría las propiedades de acidez del material de sílice debido a un incremento de los grupos silanol [163].

En la literatura científica se mencionan algunas técnicas para la incorporación de diferentes iones metálicos en la estructura mesoporosa MCM-41 con el objetivo de modificar sus propiedades específicas tales como acidez superficial, óxido-reducción y estabilidad hidrotérmica [164]. En el método *directo hidrotérmico (HT)*, el precursor metálico se introduce directamente en el gel de síntesis al comienzo del proceso de preparación del material MCM-41. Para la técnica de *intercambio iónico con el templante (IIT)*, los iones metálicos se adicionan en el material de sílice recién sintetizado (antes de calcinar) a partir de un intercambio con los cationes del templante. No obstante, los precursores metálicos también se pueden introducir en los materiales de sílice mediante técnicas de impregnación, deposición química de vapor o métodos de incorporación más complejos, después de la remoción completa del templante orgánico por calcinación [165]. Particularmente, los materiales Ce-MCM-41 se pueden sintetizar mediante estos métodos, sin embargo el método directo HT es la ruta más eficiente para incorporar los iones Ce dentro de la estructura MCM-41 [47, 161-163, 166].

3.3 Materiales mesoporosos ordenados para la producción de H₂ vía ESR

A la fecha son pocos los trabajos de investigación reportados sobre la producción de H₂ vía la reformación de C₂H₅OH empleando soportes catalíticos mesoporosos de sílice. Entre ellos, los materiales tipo Ce-SBA-15 y Al-SBA-15, con características distintas a la estructura mesoporosa MCM-41, han mostrado propiedades interesantes debido a que la ausencia de sitios ácidos es un factor clave para evitar la extensión de reacciones secundarias que conlleven a la formación de carbón. Wu y Kawi [167] reportaron el empleo de catalizadores tipo Rh/Ce-SBA-15 para la producción de H₂ a través de la reformación de C₂H₅OH con CO₂. En su trabajo mencionan que los catalizadores 1%Rh/Ce-SBA-15 aumentaron su actividad catalítica a partir de un incremento en la cantidad de Ce incorporado (Ce/Si = 0 a Ce/Si = 1/20) en la estructura SBA-15, resultando en el enriquecimiento de la movilidad de las especies de oxígeno superficiales. Por su parte, Lindo y col. [168] reportaron que los catalizadores de Ni soportados sobre SBA-15 son competentes para la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua. Encontraron que la presencia de una mesoporosidad uniforme en este soporte permite una buena dispersión de las partículas de Ni, obteniendo una mayor selectividad que cuando se emplea sílice convencional. Por otro lado, no es conveniente la incorporación de Al en el soporte ya que promueve la deshidratación de C₂H₅OH y la formación de carbón/coque.

3.3.1 Perspectivas para este trabajo de investigación doctoral

Los materiales mesoporosos ordenados (MMO) poseen un alto potencial para mejorar una variedad de rutas catalíticas para la producción de H₂ con bajo contenido de carbón. Entre ellas, la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua ha sido explorada muy poco. Para este proceso se han encontrado algunos éxitos significativos usando catalizadores basados en metales nobles (Rh, Ru, Ir) soportados en óxidos con diferentes composiciones (CeO₂, Ce_xM_{1-x}O_y u CeO₂-MO_x). Por el contrario, los metales no nobles (Co, Ni) depositados en diferentes óxidos (MgO, ZrO₂) han mostrado propiedades poco interesantes para obtener H₂ vía la reformación de C₂H₅OH.

Los progresos recientes han mostrado que el uso de catalizadores con estructura mesoporosa ordenada presentan algunas ventajas significativas. Cuando se emplean este tipo

de catalizadores, en la mayoría de los casos, se mejora la actividad debido a la combinación de varios efectos tales como una mayor área específica disponible y la presencia de menores restricciones para la difusión. Además, los mesoporos uniformes bien definidos de estos materiales permiten una alta dispersión de las fases activas logrando una interacción metal–soporte enriquecida [169-171]. Es por ello que, frecuentemente, los MMO presentan una baja desactivación. En este trabajo de investigación se diseñarán y desarrollarán nuevos MMO modificados con CeO_2 para mejorar su desempeño en aplicaciones directas para la producción de H_2 con emisiones bajas de carbón. Ya se ha comentado que la resistencia a temperaturas altas de los materiales mesoporosos de sílice evita la destrucción de su estructura. Este aspecto es particularmente importante para los procesos que operan a condiciones intermedias/severas de reacción como es el caso de la producción de H_2 mediante la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Además, se requiere de un método convencional para incorporar a la fase activa (Rh) en el soporte con una dispersión alta y obtener interacciones metal–soporte enriquecidas.

A grandes rasgos, el objetivo de la presente investigación doctoral fue desarrollar catalizadores activos para la reacción ESR a temperaturas por debajo de $400\text{ }^\circ\text{C}$ con una alta selectividad hacia H_2 . Para ello, se propuso el empleo de catalizadores de Rh soportados en materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ce. En primera instancia, se realizó la modificación de la estructura MCM-41 a partir de la incorporación del catión Ce^{4+} en la red flexible Si–O–Si. A partir de los métodos de síntesis directo hidrotérmico e impregnación húmeda se insertaron diferentes concentraciones de Ce en la estructura. Las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales tipo Ce-MCM-41 y Ce-Im-MCM-41 obtenidos se estudiaron con diferentes técnicas de caracterización. Entre ellas se empleó a la fisisorción de N_2 , difracción de rayos-X para polvos, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de polarización cruzada con ángulo mágico de giro (RMN CP/MAS) en estado sólido y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las propiedades catalíticas de todos los materiales MCM-41 modificados con Ce se estudiaron empleando como reacción de prueba a la oxidación de CO. A partir de los resultados obtenidos se propuso un mecanismo de reacción para la oxidación de CO sobre los materiales Ce-MCM-41 tomando en consideración la interacción del reactante con los grupos presentes en la superficie.

Los catalizadores con 1% en peso de Rh se sintetizaron empleando como soportes a los materiales MCM-41 modificados con Ce por ambos métodos. La preparación de los catalizadores se realizó a partir de la impregnación de la solución precursora del metal seguido de un tratamiento térmico que incluyó calcinación y reducción con H_2 . Los catalizadores impregnados de Rh se probaron en la reacción de reformación de C_2H_5OH con vapor de agua bajo presión atmosférica y temperaturas en el dominio de 225 y 425 °C. Se determinaron los efectos de la temperatura de reacción sobre la conversión de C_2H_5OH , rendimientos y selectividad de productos. Las propiedades estructurales y texturales, así como el estado químico de las fases presentes en los catalizadores frescos, se estudiaron con diferentes técnicas de caracterización. Entre otras se empleó a la adsorción-desorción de N_2 , difracción de rayos-X para polvos (XRD), reducción con H_2 a temperatura programada (TPR- H_2), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para los catalizadores usados en la reacción se investigó la formación de carbón/coque en su superficie a partir de un análisis adicional XRD y XPS.

4. Planteamiento del problema y objetivos

4.1 Planteamiento del problema

De acuerdo con la revisión bibliográfica expuesta en los capítulos anteriores, los avances que se tienen en materia de producción de H_2 vía la reformación de C_2H_5OH con vapor de agua son extensos, pero existen varios puntos relevantes que aún carecen de claridad científica. A continuación se enumeran una serie de requerimientos, los cuales se pretenden satisfacer a lo largo de esta investigación, para la elección del sistema catalizador/soprote para esta reacción.

1. **Actividad alta para la reformación.** El sistema catalítico debe tener la capacidad para:
 - i) Romper eficientemente el enlace C–C (descarbonilación) para disminuir la selectividad hacia productos secundarios tales como CH_3CHO , CH_3COCH_3 , C_2H_6 , etc.
 - ii) Gasificar el coque depositado sobre la superficie a partir de su oxidación hacia CO_2 .
 - iii) Disminuir el consumo de H_2 en reacciones adicionales que conllevan a la formación de nuevos enlaces C–C.

2. **Acidez moderada o nula.** El soporte no debe promover la deshidratación del C_2H_5OH hacia C_2H_4 (ec. 8) debido a que este compuesto es un fuerte promotor para la formación de depósitos de carbón sobre la superficie catalítica.

3. **Alta actividad para la oxidación de CO y la reacción WGS.** Se debe disminuir la cantidad de CO producido -in situ- a fin de evitar el requerimiento de una etapa posterior de purificación para el efluente del reactor. Con ello también se logra minimizar la presencia de la reacción de Boudouard (ec. 2) que es altamente responsable de la producción de carbón/coque en las condiciones de reacción especificadas.

4.2 Hipótesis

Para el proceso global ESR el empleo de catalizadores de metales nobles (Rh) permitirá la escisión efectiva del enlace C–C para producir H₂ y CO₂ como productos principales. Asimismo, el mejor uso de las propiedades redox del CeO₂ incorporado en la estructura MCM-41 inhibirá la formación de carbón vía la reacción de Boudouard a partir de i) la oxidación de CO hacia CO₂ ($\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$) y ii) el desplazamiento del CO residual hacia CO₂ mediante la reacción WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) en las condiciones de operación del reformador. Además, el empleo de materiales catalíticos con propiedades texturales mejoradas deberá favorecer la obtención de nanopartículas metálicas altamente dispersas con una mayor interacción metal–soporte. En conjunto, estos atributos permitirán una operación estable del catalizador e influir tanto en la distribución de productos como en la velocidad de desactivación por efecto de la formación de depósitos de carbón sobre la superficie.

4.3 Objetivos

Objetivo general

Investigar los efectos de la incorporación del óxido de cerio en las propiedades físico-químicas de los sistemas mesoporosos Ce-MCM-41 y establecer su correlación con las propiedades catalíticas tales como actividad, tasa de reacción, distribución de productos y estabilidad obtenidas con los catalizadores tipo Rh/Ce-MCM-41 durante su desempeño en la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua para producir H₂ libre de CO.

Objetivos particulares

1. Obtener materiales mesoporosos Ce-MCM-41 a partir de la inserción de Ce dentro de la red Si–O–Si vía los métodos de síntesis hidrotérmico asistido con un surfactante e impregnación húmeda.
2. Estudiar el efecto de la incorporación del óxido de cerio en diferentes concentraciones dentro de la estructura MCM-41 sobre sus propiedades físico-químicas y óxido-reducción empleando como reacción de prueba la oxidación de CO.

3. Emplear catalizadores a base de Rh soportados sobre compuestos binarios mesoporosos $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ en la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con vapor de agua (ESR) para producir H_2 libre de CO.
4. Explorar diferentes contenidos de CeO_2 en la estabilidad de los catalizadores durante el proceso ESR bajo condiciones no tan severas de reacción.
5. Dilucidar el comportamiento catalítico de los catalizadores en la reacción ESR a partir del estudio de sus propiedades físico-químicas obtenidas con diferentes técnicas de caracterización.
6. Estudiar el depósito de carbón grafitico sobre la superficie de los catalizadores mediante algunas técnicas de análisis.

5. Procedimiento experimental

5.1 Plan de actividades

De acuerdo con los objetivos de este trabajo de investigación el plan de actividades contempló desde el establecimiento de los parámetros de síntesis de los materiales MCM-41 modificados con Ce hasta la caracterización fisicoquímica de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 sintetizados lo que permitió determinar algunos efectos y correlaciones de interés sobre su actividad catalítica en la reacción ESR. La estructura del proyecto se dividió en 6 secciones principales: i) síntesis de soportes MCM-41 modificados con Ce, ii) caracterización fisicoquímica de los soportes, iii) medición de actividad catalítica de los soportes en la oxidación de CO, iv) preparación de catalizadores Rh/Ce-MCM-41, v) caracterización fisicoquímica de los catalizadores y vi) evaluación catalítica de los catalizadores en la reformación de C_2H_5OH con vapor de agua.

- 1. Síntesis de soportes MCM-41 modificados con Ce.** Primeramente, se realizaron pruebas de inicio con el fin de determinar las condiciones apropiadas para la síntesis del material MCM-41 puro con una estructura mesoporosa hexagonal altamente ordenada. Posteriormente, se realizó la modificación del material MCM-41 de sílice con diferentes relaciones molares SiO_2/CeO_2 a partir de los métodos de síntesis directo hidrotérmico e impregnación. Adicionalmente, se preparó CeO_2 puro con alta área específica como soporte de referencia.
- 2. Caracterización de soportes MCM-41 modificados con Ce.** Se estudió el efecto del grado de incorporación del heteroátomo en la red Si-O-Si de los materiales MCM-41 modificados con Ce en cuanto a sus características texturales, estructura cristalina, morfologías superficiales, distribución de los iones de Ce y ambiente químico del átomo de Si (especies químicas tipo siloxano o silanol presentes en la superficie). Estos resultados se relacionaron con los obtenidos en los experimentos de evaluación catalítica para la oxidación de CO.

- i) Propiedades texturales. La técnica de adsorción-desorción de N_2 se empleó para determinar el área específica BET, tamaño y volumen de poro, y distribución del tamaño de poro de los materiales MCM-41 modificados con Ce.
- ii) Estructura cristalina. La técnica de difracción de rayos-X en ángulos bajos se empleó para dilucidar el grado de ordenamiento de la estructura hexagonal mesoporosa presente en los materiales Ce-MCM-41. Los patrones DRX se utilizaron para determinar los valores correspondientes de la distancia interplanar y el parámetro de celda de los materiales. El espesor de pared de los mesoporosos –que aporta indicios sobre la estabilidad hidrotérmica de la estructura– se estimó a partir del parámetro de celda y el diámetro promedio de poro obtenido por fisisorción de N_2 .
- iii) Distribución de los iones de Ce. El ambiente de coordinación y estado de oxidación del Ce incrustado en la red Si–O–Si de la estructura MCM-41 se confirmó a partir de los espectros UV-Visible de reflectancia difusa empleando como referencia al CeO_2 puro.
- iv) Ambiente químico del átomo de Si. La técnica ^{29}Si CP/MAS RMN en estado sólido proporcionó información específica a cerca de los tipos de enlaces (Si–O–Si, Si–OH, Si–O–Ce) para los átomos de Si presentes en la estructura mesoporosa. Específicamente, la deconvolución de las señales de los espectros ^{29}Si CP/MAS RMN reveló la distribución de las especies siloxano Q_4 ($-SiO_4$) y silanol simple Q_3 ($-O_3Si-OX$, $X = H$ o Ce) en los materiales de sílice modificados con Ce. La proporción relativa Q_3/Q_4 determinó la cantidad de átomos de Si que fueron condensados completamente con otros átomos de Si o Ce conectados con oxígeno.
- v) Morfologías. Las características morfológicas concernientes al arreglo y orden a largo alcance para la estructura mesoporosa de los sólidos MCM-41 modificados con Ce se estudiaron mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

- 3. Actividad catalítica de los materiales MCM-41 modificados con Ce.** La evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales Ce-MCM-41 se realizó empleando la oxidación de CO en el intervalo de temperatura de 423 a 623 K bajo presión atmosférica como reacción de prueba.
- 4. Preparación de catalizadores Rh/Ce-MCM-41.** La dispersión de la fase metálica en la superficie de los sólidos MCM-41 modificados con Ce se efectuó por el método de impregnación incipiente. Los poros de los soportes se llenaron con las cantidades necesarias de una solución orgánica de acetyl acetato de rodio (Acac Rh) para obtener catalizadores con 1.0% en peso de Rh nominal. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico que incluyó calcinación y reducción con H₂ *in situ* antes de ser evaluados en la reacción ESR.
- 5. Evaluación catalítica de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41.** La actividad catalítica de los catalizadores calcinados –previamente reducidos *in situ* con H₂– se evaluó usando como reacción modelo a la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua en un intervalo de temperatura entre 200 a 450 °C bajo presión atmosférica. Particularmente, se determinaron los efectos de la composición del soporte sobre la actividad, tasa de reacción, distribución de productos y estabilidad (desactivación por depósitos de carbón).
- 6. Caracterización fisicoquímica de catalizadores.** Para discernir las posibles causas de las diferencias encontradas en la conversión de C₂H₅OH y distribución de productos, se llevaron a cabo las siguientes caracterizaciones fisicoquímicas a los catalizadores:
 - i) Fisisorción de N₂. Las propiedades texturales de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y los gráficos de la distribución del diámetro de poro.
 - ii) Difracción de rayos-X para polvos. Los patrones de difracción de rayos-X en ángulos bajos se emplearon para dilucidar la conservación de la estructura mesoporosa hexagonal a largo alcance de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 después

de las etapas de impregnación del soporte, calcinación y reducción con H_2 . Además, los difractogramas de rayos-X en ángulos altos indicaron si hubo segregación de Ce hacia la superficie de los catalizadores.

- iii) Reducción a temperatura programada con mezcla de H_2 (TPR- H_2). Esta técnica se empleó para explorar la reducibilidad de las especies de Ce y Rh presentes en forma de óxidos y estudiar las interacciones metal-soporte. En la presente investigación, este estudio proporcionó información cualitativa sobre los cambios en la reducibilidad de las especies de Rh_2O_3 soportado ($Rh^{+3} \rightarrow Rh^0$) y el CeO_2 incorporado en la matriz del soporte ($Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$).
- iv) Espectroscopía electrónica de rayos-X (XPS). Esta técnica permitió explorar la composición de la superficie de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 a partir de la excitación y relajación de los electrones presentes en los átomos superficiales. Por tanto, fue posible obtener información del estado de oxidación de las especies de Rh y Ce en los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 antes de ser empleados en la reacción ESR. También se realizó este análisis post-reacción para investigar la formación de carbón sobre la superficie de los catalizadores usados.
- v) Microscopía electrónica de transmisión con alta resolución (HRTEM). A partir de esta técnica de análisis se obtuvieron imágenes directas a nivel nanométrico de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41. Las micrografías HRTEM permitieron examinar el tamaño de las partículas metálicas y, posteriormente, mediante técnicas estadísticas se estimó el grado de dispersión y el área metálica de los catalizadores.

5.2 Síntesis de soportes y catalizadores

En esta sección se presenta primeramente la metodología para la síntesis de los materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ce empleados como soportes catalíticos. Posteriormente, se describe el procedimiento para la preparación de los catalizadores 1%Rh/Ce-MCM-41 utilizados en la reacción de reformación de C_2H_5OH con vapor de agua.

5.2.1 Síntesis de materiales MCM-41 modificados con Ce

En la síntesis de los materiales MCM-41 modificados con Ce (serie Ce-MCM-41) se utilizó bromuro de cetil-trimetil-amonio (CTAB, polvo 99% puro, Sigma) como agente formador de estructura o templante, tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Strem Chemicals) como fuente de silicio, nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Aldrich) como precursor de cerio, e hidróxido de amonio (NH_4OH al 27%, J.T. Backer) como agente precipitante. La síntesis de los materiales tipo Ce-MCM-41 se efectuó a partir de una modificación de la estructura MCM-41 empleando el método directo hidrotérmico bajo presión autógena en condiciones estáticas [151, 163]. Las muestras se prepararon con una relación molar constante TEOS/CTAB igual a 4 y diferentes valores para las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ (50, 30 y 10). A temperatura ambiente la composición molar del gel de síntesis fue $0.025 \text{ SiO}_2 : x \text{ CeO}_2 : 0.07 \text{ NH}_4\text{OH} : 5.55 \text{ H}_2\text{O} : 0.00625 \text{ CTAB}$, donde x es igual a 0.0005, 0.00083 y 0.0025, respectivamente.

En una síntesis típica de una muestra Ce-MCM-41, primeramente, se preparó una solución acuosa de surfactante disolviendo 2.28 g de CTAB en 100 ml de H_2O . Posteriormente, se adicionaron en orden, gota a gota y bajo agitación continua 8.5 ml de NH_4OH al 27% y 5.7 ml de TEOS (pH = 11.0-11.3). Subsecuentemente, se agregó a la misma velocidad una solución 0.05 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0.2193 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 10 ml de H_2O). Al finalizar estas adiciones, la agitación continuó por 1 h más. Enseguida, con el fin de facilitar la precipitación de los cristales Ce-MCM-41, el gel de síntesis se vació en un bote de teflón (capacidad de 250 ml) y la síntesis hidrotérmica procedió a 95 °C durante 96 h en condiciones estáticas. Al término de este período de tiempo, el producto sólido se recuperó por filtración, se lavó minuciosamente con agua desionizada y posteriormente se secó empleando un flujo de aire dentro de una campana de extracción. Finalmente, el material se sometió a un tratamiento térmico de dos etapas en aire estático. En la primera etapa, el sólido se calcinó a 350 °C durante 4 h empleando una rampa de calentamiento para el horno de 3 °C/min. En seguida, la temperatura del horno se incrementó a 600 °C, a una velocidad de 2 °C/min, donde la muestra permaneció por 4 h más. Para propósitos de comparación, también se prepararon materiales MCM-41 impregnados con Ce (serie Ce-Im-MCM-41) con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2 = 50, 30$, los cuales se calcinaron a 500 °C. Después del tratamiento térmico todos los materiales Ce-MCM-41 y Ce-Im-MCM-41 tuvieron un color amarillo tenue.

Adicionalmente, como soporte de referencia, se preparó CeO_2 de alta área específica a partir de la incorporación de las moléculas del templante (CTAB) en el CeO_2 hidratado con el fin de proveer una estructura de poro ordenada. Esta síntesis se realizó mediante un intercambio iónico de los grupos OH^- en condiciones básicas [172]. Al comienzo de la preparación, el NH_4OH se adicionó lentamente a una solución acuosa de surfactante (0.0625 M) agitada vigorosamente. Posteriormente, se agregó gota a gota una solución acuosa 0.125 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{pH} = 11.4$). Enseguida, se observó la precipitación del CeO_2 hidratado con aspecto de un sólido gelatinoso ligeramente café. La mezcla resultante se depositó en un bote termostático y se mantuvo a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 96 h. Posteriormente, el precipitado formado se filtró y se lavó con agua desionizada. El polvo amarillo se secó en una campana de extracción durante dos días y posteriormente se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$. La información de todos los materiales preparados se presenta en la Tabla 4.

5.2.2 Síntesis de catalizadores de Rh soportados

La preparación de un catalizador metálico soportado, generalmente, incluye dos etapas: i) dispersión del precursor metálico en la superficie del soporte, y ii) un post-tratamiento térmico que incluye secado, calcinación y reducción [173]. Algunas de las técnicas más empleadas para depositar la fase metálica sobre la superficie del soporte son:

- 1. Impregnación con mojado incipiente.** Es un método básico de preparación y ofrece las ventajas de simplicidad técnica y carga metálica reproducible. Sin embargo, la distribución metálica puede ser sensible a la etapa subsecuente de secado. En la etapa de adsorción en equilibrio, el soporte se moja con una solución que contiene al precursor metálico. Posteriormente, la adsorción de dicho compuesto sobre la superficie se realiza a partir de una fuerte interacción entre el precursor y el soporte.
- 2. Intercambio iónico.** En este método de síntesis los iones metálicos se intercambian con algunos iones (H^+ y NH_4^+) presentes sobre la superficie del soporte.
- 3. Depósito en fase vapor.** En esta técnica los precursores metálicos volátiles se subliman, empleando una presión de vacío y temperatura relativamente alta, y

posteriormente se depositan sobre la superficie del soporte. Con frecuencia, los precursores más empleados son de tipo iónico, aunque existen otro tipo de precursores –complejos neutrales– como los acetil acetonato (*acac*).

Independientemente del método empleado para la distribución de los precursores, en general, los catalizadores metálicos soportados se someten posteriormente a los procesos de calcinación y reducción normalmente a temperaturas superiores a 350 °C.

Particularmente, los catalizadores tipo Rh/Ce-MCM-41 para la producción de H₂ vía la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua se prepararon mediante impregnación con mojado incipiente de los materiales calcinados MCM-41 modificados con Ce sintetizados previamente. Para la distribución de la fase metálica se utilizó un volumen de solución del precursor metálico semejante al volumen total de los poros del soporte. En la Fig. 1 se presenta el diagrama de flujo para la síntesis de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41. Como precursor metálico se empleó acetil acetonato de rodio (Rh(*acac*)₃), Aldrich 99.9%) disuelto en tolueno. La carga metálica nominal para todos los catalizadores fue de 1.0% en peso. Después de la impregnación metálica, los catalizadores frescos se dejaron madurar (contacto del soporte con la solución) a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente, se sometieron a las etapas de secado (80 °C durante 4 h) y calcinación (450 °C durante 6 h) en aire estático. Adicionalmente, se sintetizaron catalizadores tipo Rh/MCM-41, Rh/Ce-Im-MCM-41-50 y Rh/CeO₂ con la misma carga metálica como materiales de referencia para algunas técnicas de caracterización físico-química y comparar el efecto del método de preparación de los soportes en la actividad catalítica para la reacción ESR.

En la impregnación de las especies precursoras de Rh sobre los soportes MCM-41 modificados con Ce se tomó en consideración la conservación de la estructura mesoporosa a fin de conseguir una alta dispersión. Aunque anteriormente en la sección 3.2.1 se mencionó que la estructura MCM-41 es de carácter hidrofóbico, los catalizadores de Rh se prepararon a partir de una solución orgánica empleando tolueno como disolvente del precursor metálico. En la representación esquemática del precursor metálico de Rh mostrado en la Fig. 2a se observa que el anión *acac* formaría un enlace σ con el catión Rh y el oxígeno con doble enlace también formaría un enlace de coordinación con el catión Rh [174].

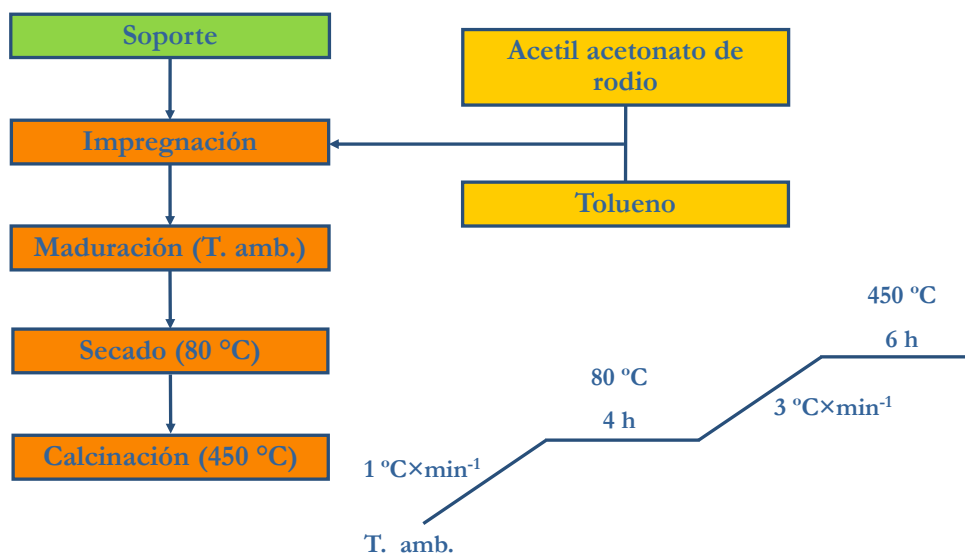


Fig. 1. Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores de Rh.

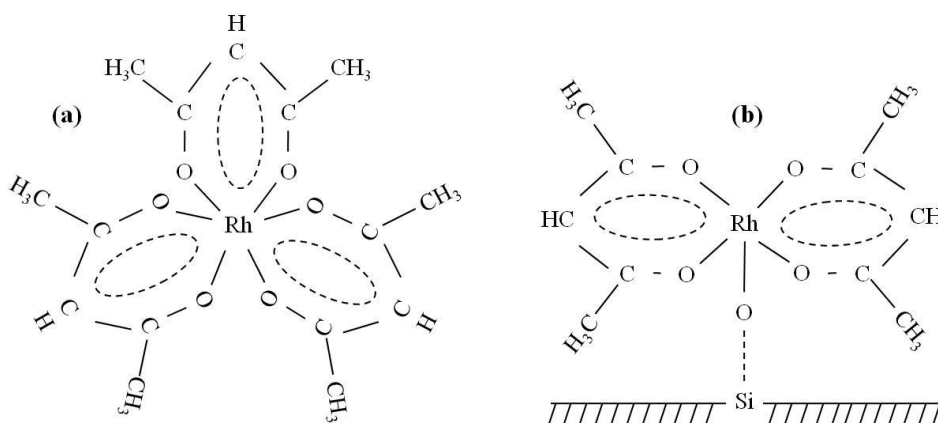
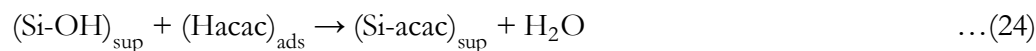
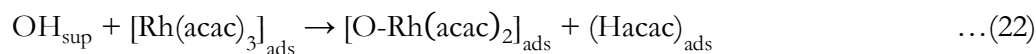


Fig. 2. Representación simple de a) la molécula original $\text{Rh}(\text{acac})_3$ y b) la estructura en la superficie del complejo de Rh soportado.

De forma similar a lo expuesto por Puurunen y col. [174], durante la etapa de impregnación (ec. 21) las moléculas de $\text{Rh}(\text{acac})_3$ se adsorben en la vecindad de los grupos OH manteniendo una relación $\text{acac}/\text{Rh} = 3$. Posteriormente, es posible que la especie $[\text{Rh}(\text{acac})_3]_{\text{ads}}$ ancle sobre la superficie del soporte mediante la unión de un ligante (acac) con un protón del grupo OH^- superficial disminuyendo la relación acac/Rh a 2 (ec. 22). Enseguida se pueden considerar otras reacciones adicionales a partir de la especie adsorbida $(\text{Hacac})_{\text{ads}}$ con sitios adyacentes Si-O o grupos Si-OH presentes en la superficie (ec. 23 y 24, respectivamente).



De acuerdo con el esquema anterior, los factores que determinan el nivel de saturación en la adsorción química son: i) la escasez de sitios disponibles para formar enlaces sobre la superficie y ii) el impedimento estérico impuesto por los ligantes de las especies químicamente adsorbidas. Por tanto, una cantidad insuficiente de grupos OH en la superficie puede provocar una disminución en el número de enlaces para las especies de Rh. Por otro lado, si el impedimento estérico define la saturación se debe mantener constante la densidad de los ligantes sobre las superficies con cantidades diferentes de sitios disponibles para formar enlaces. En la Fig. 2b se muestra una representación para la adsorción química del $\text{Rh}(\text{acac})_3$ sobre los soportes tipo MCM-41 modificados con Ce a partir de un intercambio de ligante.

5.3. Caracterización de soportes y catalizadores

5.3.1 Caracterización de los materiales MCM-41 modificados con Ce

La técnica de adsorción-desorción de N_2 se empleó para determinar el área específica, distribución del tamaño de poro y volumen total de poro para todos los materiales MCM-41 modificados con Ce. Las isothermas se midieron en un intervalo de P/P_0 desde $\sim 1 \times 10^{-6}$ hasta 0.995. El análisis se realizó a 77 K usando un equipo Quantachrome Autosorb-1. Antes de las mediciones de adsorción todas las muestras se desgasificaron a 393 K al vacío durante 4 h. El diámetro promedio de poro se calculó a partir de los datos del lazo de desorción y el método BJH el cual es adecuado para poros cilíndricos que no se intersectan [151, 163].

Los patrones de difracción de rayos-X (DRX) en ángulos bajos para los materiales MCM-41 modificados con Ce se midieron en un difractómetro Siemens Kristalloflex que cuenta con un tubo de rayos-X con ánodo de Cu que emite radiación CuK_α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) en un intervalo 2θ entre 1.0 y 10.0° y una velocidad de barrido de $0.5^\circ/\text{min}$.

Los espectros de reflectancia difusa en la región UV-Vis se llevaron a cabo mediante un espectrofotómetro Varian Cary 5E en el intervalo de 200 a 600 nm bajo condiciones ambientales empleando MgO como referencia. El análisis FTIR se realizó con un espectrómetro Nicolet FTIR 710 y los espectros se grabaron entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Los espectros de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico de rotación de polarización cruzada ^{29}Si CP/MAS RMN en estado sólido se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro Bruker Avance II en una frecuencia de resonancia para el núcleo ^{29}Si de 59.6 Mhz usando un rotor de 4 mm. Los espectros ^{29}Si CP/MAS RMN se usaron para estimar la proporción relativa de las especies silanol y siloxano (Q_3/Q_4) [175-176].

Para corroborar la mesoporosidad de los materiales MCM-41 modificados con Ce se emplearon micrografías TEM obtenidas con ayuda de un microscopio electrónico JEOL 100CX con un voltaje de aceleración de 100 kV y una resolución punto a punto de 0.35 nm.

5.3.2 Actividad catalítica en la oxidación de CO

La actividad catalítica de los materiales MCM-41 modificados con Ce se evaluó empleando la oxidación de CO como reacción de prueba. Todas las mediciones de actividad se llevaron a cabo en un reactor tubular de vidrio de flujo tapón bajo presión atmosférica. Los experimentos se realizaron con una velocidad espacial de gas por hora (GHSV, por sus siglas en inglés) de 75,000 $\text{ml}/(\text{h} \times \text{g}_{\text{cat}})$. En una prueba de oxidación de CO típica se colocaron 0.08 g de catalizador dentro del reactor y enseguida se realizó la evaluación en un intervalo de temperatura entre 293 y 673 K con una velocidad de calentamiento de 3 K/min. Desde el comienzo del experimento se alimentaron 100 ml/min de mezcla reactiva con la siguiente composición volumétrica: $\text{CO} = 1.0\%$, $\text{O}_2 = 1.0\%$, $\text{H}_2 = 0.33\%$ y $\text{N}_2 = 97.67\%$. Para obtener las tasas de reacción y gráficos de Arrhenius, se varió la velocidad del flujo reactante y la temperatura para mantener la conversión de CO entre 8 y 15%. La velocidad de reacción se estimó usando la siguiente ecuación:

$$-r_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}} X}{M_{\text{cat}}} \quad \dots(25)$$

Donde $-r_{CO}$ es la velocidad de oxidación de CO, F_{CO} es el flujo molar de CO, X es la conversión de CO, y M_{cat} es la masa de la carga de catalizador. En los experimentos de evaluación de actividad catalítica a diferentes temperaturas cada punto se midió al menos tres veces y los valores promedio se emplearon para la estimación de los parámetros cinéticos.

5.3.3 Caracterización de los catalizadores de Rh soportados

Los patrones de difracción de rayos-X en ángulos bajos de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 se obtuvieron en un difractor Siemens Kristalloflex con radiación CuK_{α} ($\lambda = 1.541$) en un ángulo 2θ entre 1.0 y 10.0° y una velocidad de barrido de $0.5^{\circ}/\text{min}$. Este análisis proporcionó información particular acerca de la conservación de la estructura mesoporosa altamente ordenada después de la impregnación del soporte catalítico con la fase metálica y los subsiguientes tratamientos térmicos de calcinación y reducción con H_2 . Adicionalmente, también se obtuvieron patrones DRX en ángulos entre 20 y 80° de la escala 2θ para identificar a los óxidos de Rh y la posible segregación de las especies de Ce hacia la superficie catalítica.

La técnica de adsorción-desorción de N_2 se usó para determinar el área específica, distribución del tamaño de poro y volumen de poro de los catalizadores a 77 K con un analizador automático Micromeritics ASAP 2405 de 6 canales. Las isothermas se midieron en un intervalo de P/P_0 que varió de 1×10^{-6} a 0.995 . Antes de las mediciones de adsorción todas las muestras se desgasificaron a 393 K al vacío durante 4 h. El diámetro de poro se calculó a partir del método BJH asumiendo un modelo de poros cilíndricos que no se intersectan.

La reducibilidad de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 calcinados se exploró mediante la técnica de reducción con H_2 a temperatura programada (TPR- H_2) en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) para cuantificar los cambios en la composición del flujo de salida del reactor. Previo al análisis, las muestras se desgasificaron en un flujo de N_2 a 500 °C durante 1 h y después se enfriaron a temperatura ambiente. Para el análisis se alimentó al sistema TPR un flujo de 60 ml/min de mezcla reductora (10% de H_2 balanceada con helio) donde se cargaron 30 mg de catalizador en un tubo de vidrio tipo-U. La temperatura se incrementó hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Los espectros de fotoelectrones de rayos-X (XPS) de la superficie de los catalizadores de Rh se registraron en un espectrómetro Thermo Scientific Escalab 250Xi usando radiación Al K α (1486.6 eV) el cual se operó con un voltaje de aceleración de 15 kV y una potencia de 150 W bajo una presión de 1×10^{-8} mbar. Para mejorar la intensidad de la señal se empleó un detector de seis canales. El efecto de carga se corrigió empleando como referencia la energía de unión (binding energy, BE) de C1s a 284.9 eV. Después de sustraer el fondo, los espectros se ajustaron usando un procedimiento Gaussiano/Lorentziano.

Las micrografías de alta resolución HRTEM de los catalizadores de Rh reducidos se obtuvieron a partir de un microscopio electrónico con campo de emisión JEOL 2010 provisto de una pieza polar de ultra alta resolución ($\lambda = 0.00251$ nm, resolución de 0.17 nm). El Software GATAN se utilizó para obtener la distancia interplanar e identificar el parámetro de celda de la especie de rodio soportada. El diámetro promedio para las partículas de Rh se obtuvo mediante un histograma construido con las observaciones realizadas en las micrografías HRTEM. Además, el área activa superficial (A_{Sup}), dispersión metálica (D) y diámetro promedio ($d_{\text{VA}} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$) de las partículas metálicas se estimaron con el empleo de algunas relaciones establecidas en la literatura [177].

5.3.4 Actividad catalítica en la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua

La actividad catalítica de los materiales Rh/Ce-MCM-41 se probó en la reformación de C₂H₅OH con vapor de agua. La Fig. 3 muestra el sistema de evaluación catalítica empleado que consistió principalmente de las secciones de alimentación, reacción y análisis. Antes de comenzar la reacción, la mezcla reactiva líquida H₂O/C₂H₅OH con relación molar igual a 3 se introdujo en un saturador con la ayuda de una micro-bomba a razón de 0.05 ml/min para su vaporización a 130 °C. Posteriormente, la mezcla se alimentó al reactor empleando He como gas de arrastre. En esas condiciones el flujo de gas alimentado a la reacción fue de 180 ml/min. En cada experimento se depositaron dentro del reactor 100 mg de catalizador recién calcinado. Previo a la reacción, los catalizadores se redujeron *in situ* usando una mezcla H₂/He (H₂ = 40 ml/min, He = 100 ml/min) a 450 °C durante 2 h. Las actividades de los catalizadores de Rh se evaluaron entre 225 y 425 °C bajo presión atmosférica. La temperatura del reactor se controló con la ayuda de un termopar tipo K y un termostato.

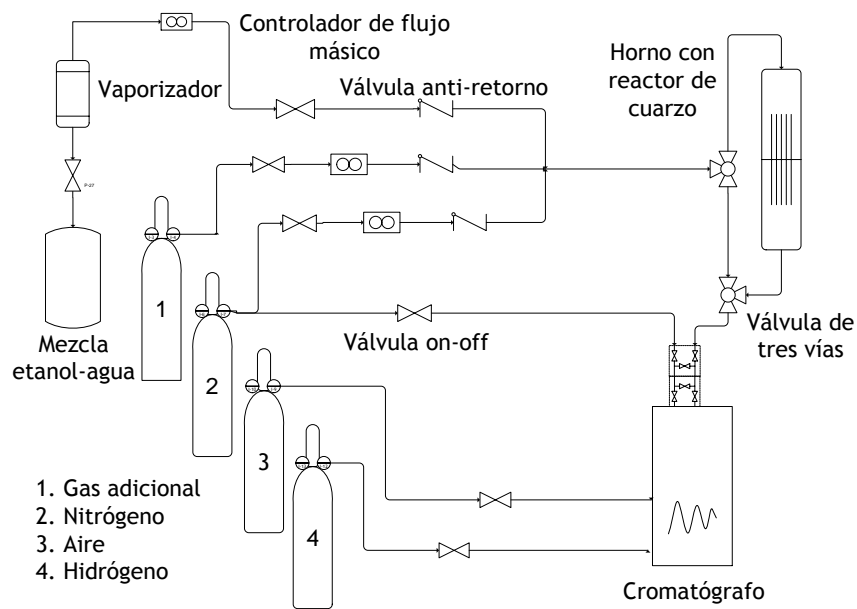


Fig. 3. Equipo experimental de micro-reacción montado para la reacción ESR.

La distribución de productos se monitoreó mediante un cromatógrafo de gases en línea HP 5890 Series II junto con dos columnas capilares montadas en paralelo a la salida del inyector. La separación y análisis de los *gases no condensables* (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) se realizó en una columna AT-MOLOSIEVE conectada a un detector de conductividad térmica (TCD). Para la separación y cuantificación de los *gases condensables* (C_2H_5OH , H_2O , CH_3CHO) se empleó una columna AT-1 conectada a un detector de ionización de flama (FID). Durante las pruebas experimentales la conversión de C_2H_5OH (X), selectividad (S_i) y rendimiento (Y_i) de cada producto ($i = H_2$, CO_2 , CH_3CHO , CH_4 o CO) se estimaron a partir de las ecuaciones 26-28, respectivamente.

$$X = \frac{(\text{Flujo molar de } C_2H_5OH)_{\text{entrada}} - (\text{Flujo molar de } C_2H_5OH)_{\text{salida}}}{(\text{Flujo molar de } C_2H_5OH)_{\text{entrada}}} \times 100 \quad \dots(26)$$

$$S_i = \frac{(\text{Flujo molar de } i)_{\text{salida}}}{(\text{Flujo molar de } C_2H_5OH)_{\text{entrada}} - (\text{Flujo molar de } C_2H_5OH)_{\text{salida}}} \quad \dots(27)$$

$$Y_i = \frac{(\text{Flujo molar de } i)_{\text{salida}}}{(\text{Flujo molar de } C_2H_5OH)_{\text{entrada}}} \quad \dots(28)$$

6. Resultados y discusión

6.1 Materiales MCM-41 modificados con Ce

6.1.1 Mediciones de adsorción-desorción de N₂

Las propiedades texturales incluyendo el área específica, volumen y diámetro de poro de los materiales MCM-41 modificados con Ce se obtuvieron empleando la técnica de adsorción-desorción de N₂. Las características texturales se muestran en la Tabla 4 y los lazos de histéresis de las isotermas de adsorción-desorción se muestran en la Fig. 4.

Tabla 4. Nomenclatura, composición nominal y propiedades texturales de los materiales MCM-41 modificados con Ce.

Material ^a	SiO ₂ /CeO ₂ (mol/mol)	CeO ₂ (% en peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _{P/P0≈1} (cm ³ /g)	D _{BJH} (Å)	t ^c (Å)
MCM-41	∞	0.0	1129	0.6	24.4	18.0
Ce-MCM-41-50	50	5.5	884	0.9	24.3	19.7
Ce-MCM-41-30	30	8.8	891	1.3	24.5	20.7
Ce-MCM-41-10	10	22.4	684	1.4	21.7	N.D.
Ce-Im-MCM-41-50 ^b	50	5.5	964	0.8	27.5	16.1
Ce-Im-MCM-41-30 ^b	30	8.8	939	0.7	24.7	18.4
CeO ₂	0.0	100	80	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. = No determinado.

S_{BET}: Área específica; V: Volumen de poro; D_{BJH}: Diámetro de poro.

^a[CTAB] = 0.0625 M para todos los materiales.

^bEstos materiales se sintetizaron mediante impregnación húmeda.

^ct = a₀-D_{BJH}.

En la Fig. 4a se puede apreciar claramente una inflexión definida a $0.2 < P/P_0 < 0.3$ sugiriendo una condensación de N₂ dentro de los poros. Esta característica está asociada a mesoporos bien ordenados con una distribución estrecha del diámetro de poro, los cuales son atributos presentes en los materiales MCM-41 [178].

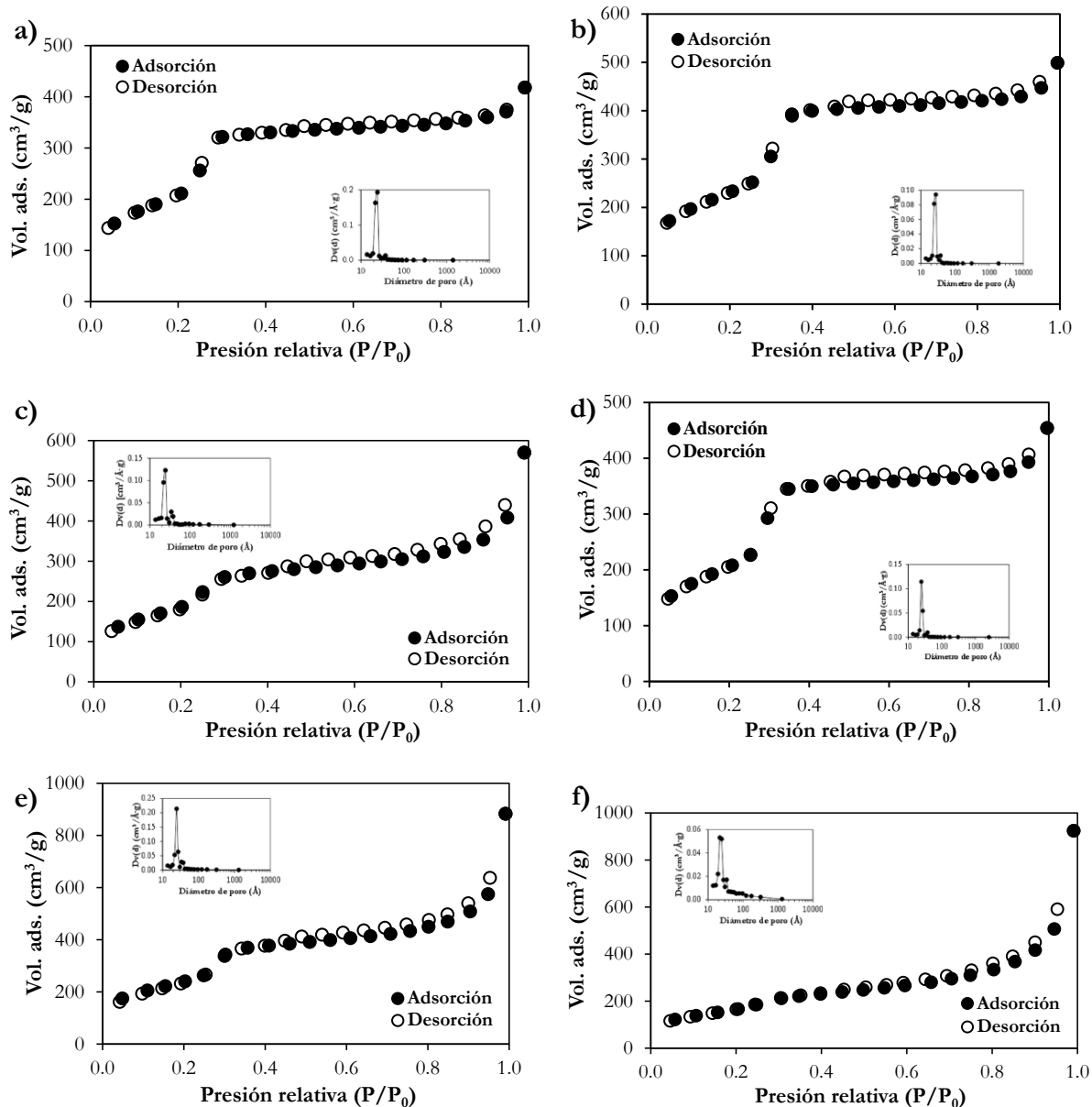


Fig. 4. Lazos de histéresis de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución del diámetro de poro para los sólidos a) MCM-41, b) Ce-Im-MCM-41-50, c) Ce-MCM-41-50, d) Ce-Im-MCM-41-30, e) Ce-MCM-41-30 y f) Ce-MCM-41-10.

Sin embargo, cuando los iones de Ce se incorporaron probablemente en la estructura MCM-41, se puede observar que las isotermas de estos materiales (Fig. 4c, e, f) difieren en la inflexión que presenta la muestra MCM-41 pura. Cuando el contenido de Ce se incrementó, este salto disminuyó atribuyéndose a una disminución gradual del alto orden de la estructura mesoporosa. Este hecho está relacionado con los cambios en el tamaño de poro que resultan

de la incorporación del Ce en el material MCM-41 bien ordenado. Por ejemplo, la muestra con el mayor contenido de Ce ($\text{SiO}_2/\text{CeO}_2 = 10$) presenta una distribución de poro bimodal bien definida (Fig. 4f, recuadro). Se conoce que el ion Ce^{4+} (radio = 1.01 Å) es más grande que el ion Si^{4+} (radio = 0.54 Å), por tanto, si los iones Ce^{4+} se incorporan en la estructura MCM-41 algunos poros deben incrementar su tamaño empobreciendo la regularidad de la mesoestructura de forma similar a los resultados observados en los materiales Ti-MCM-41 y Zr-MCM-41 [179]. Por otro lado, la forma de los lazos de las isoterma correspondientes a las muestras Ce-Im-MCM-41 (Fig. 4b y d) es bastante similar a la que presenta la muestra sin Ce. Esto indica que en los materiales MCM-41 modificados con Ce preparados mediante el método de impregnación, el CeO_2 sólo puede dispersarse sobre la superficie pero no insertarse en la estructura del sólido MCM-41.

El diámetro de poro se calculó usando el método BJH el cual se emplea para poros cilíndricos que no se intersectan. De acuerdo a los valores D_{BJH} , estimados a partir de la isoterma de desorción, la variación del contenido de óxido de cerio (5.5 a 8.8% en peso) en los materiales Ce-MCM-41 no provocó cambios significativos en el tamaño de poro. No obstante, cuando el contenido de CeO_2 se incrementó a 22.5% en peso en la muestra Ce-MCM-41-10, el volumen de poro aumentó de 0.6 a 1.4 cm^3/g con respecto al sólido MCM-41 puro. Por su parte, los valores del área específica (S_{BET}) disminuyeron cuando el contenido de Ce incrementó en las muestras preparadas vía el método directo hidrotérmico. Este resultado indica claramente la pérdida de la mesoporosidad altamente ordenada. Además, en las Tablas 1 y 2 puede observarse que el parámetro de celda en la red (a_0) y el espesor de pared de poro (t) de los materiales Ce-MCM-41 incrementaron su valor cuando el contenido de Ce aumentó. Este comportamiento está asociado con la sustitución isomórfica del ion Si con el ion Ce. Por ejemplo, si los iones pequeños Si^{4+} son substituidos con iones grandes Ce^{4+} , es posible alcanzar un incremento en el espesor de pared de poro que puede mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica de los materiales MCM-41 modificados con Ce [180].

6.1.2 Análisis estructural –Difracción de rayos-X–

En la Fig. 5 se muestran los difractogramas de rayos-X de los materiales calcinados MCM-41 modificados con diferente relación molar Si/Ce por las rutas de síntesis directa

hidrotérmica e impregnación. Todas las muestras, excepto la que tiene el mayor contenido de Ce (Ce-MCM-41-10), exhiben un pico de difracción bien definido entre 2.2 y 2.5° en 2Θ . Este pico corresponde a la reflexión (100) de los sólidos y está asociado con el orden a largo alcance de los tamices moleculares mesoporosos con estructura hexagonal. Puede observarse, independientemente del método de síntesis empleado, que la incorporación de una mayor cantidad de Ce en la estructura MCM-41 tiene el efecto de disminuir la intensidad del pico (100). Esto podría tomarse como una evidencia de la pérdida gradual del orden a largo alcance de la estructura mesoporosa hexagonal. De forma similar, la incorporación del Ce en la estructura MCM-41 puede producir sitios con defectos y enlaces tensos que conducen a un colapso parcial del sistema de poros y a una disminución en la regularidad estructural. Estos resultados son consistentes con los reportados por otros autores [151, 161, 166, 181].

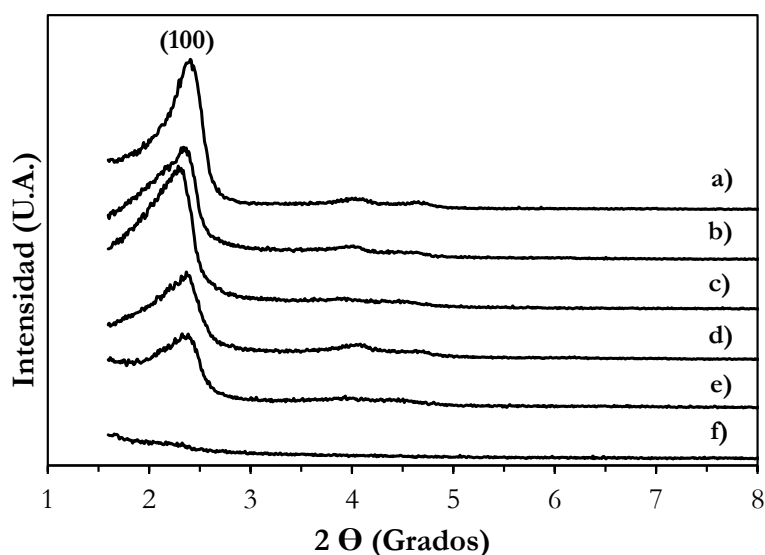


Fig. 5. Patrones DRX para los materiales calcinados MCM-41 modificados con Ce.

- a) MCM-41, b) Ce-Im-MCM-41-50, c) Ce-MCM-41-50, d) Ce-Im-MCM-41-30,
e) Ce-MCM-41-30, f) Ce-MCM-41-10.

En la Fig. 5f se puede observar que el pico (100) desaparece completamente en el patrón DRX de la muestra Ce-MCM-41-10. Esto indica un colapso total de la estructura hexagonal mesoporosa formando un sistema de poros semejante a “orificios de gusanos” (*wormhole*) [182]. Más aún, en las muestras con alta carga de Ce, algunos clústeres o pequeños grupos de CeO_2 pueden permanecer sobre la superficie del material. Sin embargo, el patrón DRX en ángulos

altos de la muestra Ce-MCM-41-10 no mostró los picos de difracción característicos del CeO_2 puro, lo que indica que este óxido está bien disperso sobre la superficie con un tamaño de partícula menor a 5 nm. Por el contrario, a partir de la observación de las imágenes TEM (mostradas posteriormente), se confirmó que en los sólidos preparados por el método de impregnación se formaron partículas pequeñas de CeO_2 sobre la superficie. En la tabla 2 se presentan para todas las muestras la distancia interplanar (d_{100}) y el parámetro de red (a_0) para el plano cristalográfico (100) reportado en notación de Miller. Los resultados claramente indican que la incorporación de Ce en los materiales MCM-41 incrementó ambos parámetros debido, probablemente, al mayor tamaño de los iones Ce^{4+} .

Tabla 5. Parámetros cristalográficos y banda de absorción en la región UV-vis de los materiales mesoporosos.

Material	d_{100} (Å)	a_0 (Å) ^a	Banda de absorción UV-vis (nm)
MCM-41	36.7	42.3	N.D.
Ce-MCM-41-50	38.1	44.0	266
Ce-MCM-41-30	39.1	45.2	269
Ce-MCM-41-10	N.D.	N.D.	283
Ce-Im-MCM-41-50	37.8	43.6	289
Ce-Im-MCM-41-30	37.3	43.1	294

^aPara la red hexagonal: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

N.D. = No determinado.

6.1.3 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Debido a que el espectro de reflectancia difusa del material MCM-41 no muestra bandas características en la región UV-Vis, esta técnica resultó ser una prueba muy sensible para confirmar el ambiente de coordinación y estado de oxidación del ion Ce incrustado en la red Si-O-Si. Se conoce ampliamente que los iones Ce^{4+} se pueden localizar en sitios tetra- o hexacoordinados presentes en la estructura cristalina del CeO_2 puro. En los sitios tetra-coordinados la transición de transferencia de carga (ligando \rightarrow metal) del O^{2-} a las especies Ce^{4+} demandan más energía en comparación a la transición correspondiente a los sitios hexa-coordinados. En

este sentido, las bandas mostradas a 256 y 367 nm en el espectro UV-Vis del CeO_2 puro (Fig. 6a) pueden corresponder a iones Ce^{4+} presentes en sitios tetra- y hexa-coordinados, respectivamente [183].

Por el contrario, los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales Ce-MCM-41 con relación molar Si/Ce igual a 30 y 50 preparados por síntesis directa (Fig. 6c-d) muestran sólo una banda de adsorción ancha a 269 y 266 nm, respectivamente (Tabla 2). Esto indica que la mayoría de los iones Ce^{4+} incorporados en estas muestras se encuentran dispersados uniformemente en un ambiente tetra-coordinado (Ce^{IV}). Sin embargo, el material con un alto contenido de Ce (Ce-MCM-41-10) mostró una banda alrededor de 283 nm (Fig. 6b) similar a la observada en los sólidos preparados por el método de impregnación (Fig. 6e-f). Este resultado sugiere que los iones Ce^{4+} de estas muestras, segregados o presentes en la superficie, se encuentran en mayor proporción como sitios hexa-coordinados (Ce^{VI}). Por tanto, la intención de incorporar un alto contenido de Ce vía el método hidrotérmico, induce iones Ce^{4+} localizados en sitios hexa-coordinados similares a aquellos presentes en los materiales Ce-Im-MCM-41. Así, es posible inferir que el método directo hidrotérmico puede producir iones Ce^{4+} dentro de la estructura MCM-41 cuando la carga de CeO_2 es menor a 22.4% en peso.

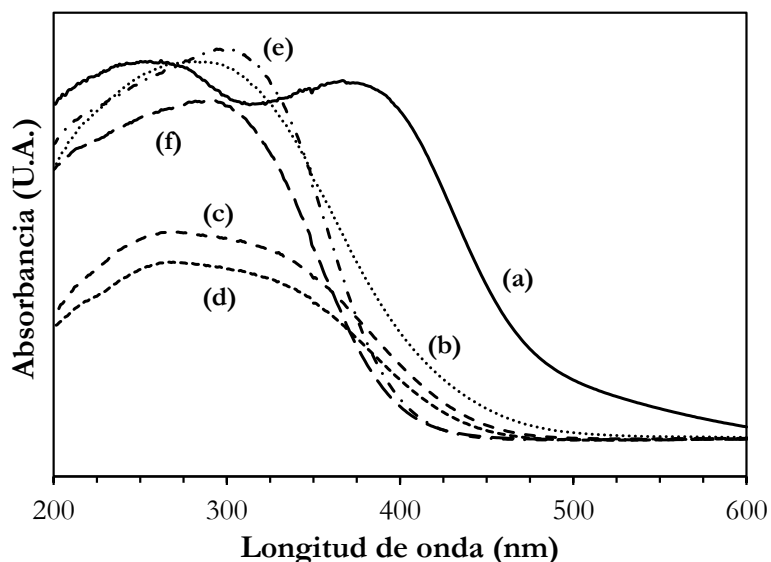


Fig. 6. Espectros UV-vis de los materiales calcinados CeO_2 y Ce-MCM-41.

- a) CeO_2 , b) Ce-MCM-41-10, c) Ce-MCM-41-30, d) Ce-MCM-41-50,
e) Ce-Im-MCM-41-30, f) Ce-Im-MCM-41-50.

6.1.4 Resonancia magnética nuclear ^{29}Si CP/MAS

Los espectros RMN ^{29}Si CP/MAS en estado sólido se obtuvieron con el objetivo de mostrar información semi-cuantitativa acerca del ambiente químico del átomo de Si en los materiales MCM-41 modificados con Ce. Debe tomarse en consideración que los experimentos de polarización cruzada ($^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$) no contemplan a los átomos de Si que se encuentran en lugares profundos dentro de la red Si–O–Si. Por el contrario, las contribuciones espectrales se deben a la abundancia relativa de las especies presentes en la superficie los cuales frecuentemente son sitios catalíticos activos. En la Fig. 7 se muestran los espectros obtenidos para los materiales sintetizados por ambos métodos con varios contenidos de Ce. La deconvolución de la señal intensa y ancha de cada uno de los espectros expuso tres contribuciones principales con desplazamientos químicos a -92, -101 y -110 ppm. Estas señales se asocian a las resonancias del núcleo de Si del tipo Q_2 ($(\text{SiO})_2 \cdot \text{Si} \cdot (\text{OX})_2$), Q_3 ($(\text{SiO})_3 \cdot \text{Si} \cdot \text{OX}$) y Q_4 ($(\text{SiO})_4 \cdot \text{Si}$) en la estructura, donde X indica la presencia de un átomo de H o Ce [182, 184]. En la Tabla 6 se reportan los valores relativos para las especies de Si del tipo Q_2 , Q_3 y Q_4 obtenidos a partir de los experimentos de polarización cruzada.

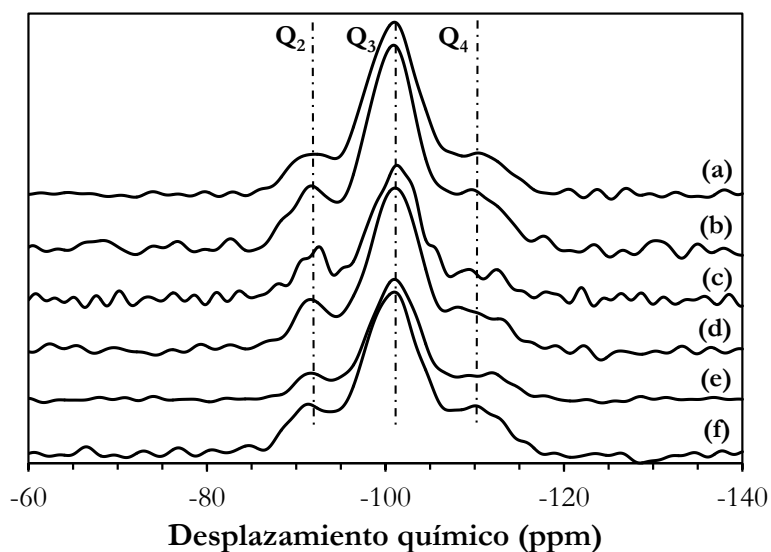


Fig. 7. Espectros ^{29}Si CP/MAS RMN de los materiales a) MCM-41, b) Ce-Im-MCM-41-50, c) Ce-MCM-41-10, d) Ce-MCM-41-30, e) Ce-MCM-41-50 y f) Ce-Im-MCM-41-30.

Tabla 6. Población relativa (%) de las especies de Si en los materiales Ce-MCM-41.

Material	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₃ /Q ₄	(Q ₃ +Q ₂)/Q ₄
MCM-41	14.3	70.9	14.8	4.79	5.76
Ce-MCM-41-50	11.5	76.4	12.1	6.31	7.26
Ce-MCM-41-30	14.3	71.6	14.1	5.08	6.09
Ce-MCM-41-10	16.0	65.0	19.0	3.42	4.26
Ce-Im-MCM-41-50	14.4	68.2	17.4	3.92	4.75
Ce-Im-MCM-41-30	14.6	69.7	15.7	4.44	5.37

Generalmente, tanto la forma y el ancho del pico de los espectros RMN dependen fuertemente de la composición de la muestra. De acuerdo a la información vertida en la sección 6.1.1, debido al mayor tamaño del ion Ce^{4+} con respecto al ion Si^{4+} , se puede esperar que pocos iones Si^{4+} sean remplazados isomórficamente por iones Ce^{4+} en la red Si–O–Si. Acorde con este enfoque, cuando el ion Ce^{4+} reemplaza al ion Si^{4+} , las especies Q₄ deben transformarse en especies Q₃, resultando en una disminución de la población relativa para los grupos siloxano [182]. Los datos reportados en la Tabla 6 muestran que los materiales tipo Ce-MCM-41 con bajo contenido de Ce ($SiO_2/CeO_2 = 50, 30$) tienen la mayor cantidad de especies Q₃ y, consecuentemente, presentan valores altos para la relación Q₃/Q₄. Estos resultados indican claramente que el mayor reemplazamiento de iones Si^{4+} por iones Ce^{4+} en la red Si–O–Si procedió a partir de la síntesis directa hidrotérmica. La relación Q₃/Q₄ confirmó el enriquecimiento del reemplazo de los iones Si^{4+} por iones Ce^{4+} o un incremento del número de enlaces Si–O–Ce en los sólidos con bajo contenido de Ce. Sin embargo, la relación Q₃/Q₄ del sólido Ce-MCM-41-10 disminuyó en comparación a las muestras anteriores. Análogamente a lo expuesto en el análisis UV-Vis, este resultado probablemente indica que una carga alta de Ce en los materiales mesoporosos puede conducir a una segregación del CeO₂ hacia la superficie formando pequeñas agrupaciones o clústeres, similares a aquellos formados en los materiales tipo Ce-Im-MCM-41. Esta observación se confirmará posteriormente con las imágenes TEM.

6.1.5 Caracterización FTIR

En la Fig. 8 se muestran los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para los sólidos calcinados MCM-41 puro y modificados con diferentes cantidades de Ce por

ambos métodos. Como se puede observar las bandas FTIR se sitúan en las región correspondiente a los grupos hidroxilos ($3000-4000\text{ cm}^{-1}$) y a la estructura ($400-1300\text{ cm}^{-1}$), respectivamente. En la tabla 7 se presentan las asignaciones de estas bandas obtenidas en el modo de transmitancia. La banda de vibración cercana a 1088 cm^{-1} se asigna a la vibración asimétrica (ν_{as}) del enlace Si–O–Si presente en el material MCM-41 puro (Fig. 8f) y su número de onda disminuye a 1083 cm^{-1} con la incorporación de Ce en la estructura del material Ce-MCM-41-10 (Fig. 8a). La banda alrededor de 972 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos Si–OH presentes en el material MCM-41 puro calcinado, también se desplaza hacia un número de onda menor (968 cm^{-1}) para los materiales MCM-41 modificados con Ce vía el procedimiento de síntesis directa. Además, se puede observar que la intensidad de la banda asignada a la vibración ν_{s} (Si–O–Si) situada alrededor de 800 cm^{-1} disminuye con la incorporación del Ce en la estructura MCM-41. Cabe mencionar que la magnitud de estos desplazamientos son mayores a la resolución espectral de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ y por ello, el conjunto de resultados obtenidos con la técnica FTIR se puede tomar como una prueba adicional de la incorporación del metal en la estructura del silicato mesoporoso [151, 185]. Por su parte, los materiales modificados con Ce a partir del método de impregnación presentan espectros FTIR (Fig. 8b, d) bastante similares al obtenido para la muestra MCM-41 pura, indicando la pobre incorporación del Ce en la red Si–O–Si de la estructura mesoporosa.

Tabla 7. Asignaciones de las bandas FTIR de los materiales MCM-41 y Ce-MCM-41-10.^a

MCM-41		Ce-MCM-41-10	
Longitud de onda (cm^{-1})	Tipo de enlace	Longitud de onda (cm^{-1})	Tipo de enlace
3455 (3422)	ν_{OH} (Si–O–H)	3450 (3407)	ν_{OH} (Si–O–H)
1635 (1633)	δ_{OH} (H ₂ O)	1635 (1626)	δ_{OH} (H ₂ O)
1088 (1090)	ν_{as} (Si–O–Si)	1083 (1082)	ν_{as} (Si–O–Si)
972 (962)	ν_{as} (Si–O–Si) y/o ν (Si–OH)	968 (970)	ν_{as} (Si–O–Ce) y/o ν (Si–OH)
803 (802)	ν_{s} (Si–O–Si)	800 (804)	ν_{s} (Si–O–Si)
462 (464)	δ (Si–O–Si)	459 (457)	δ (Si–O–Si)

^a El número entre paréntesis corresponde a la asignación de las bandas reportada en la referencia [151] para los grupos funcionales.

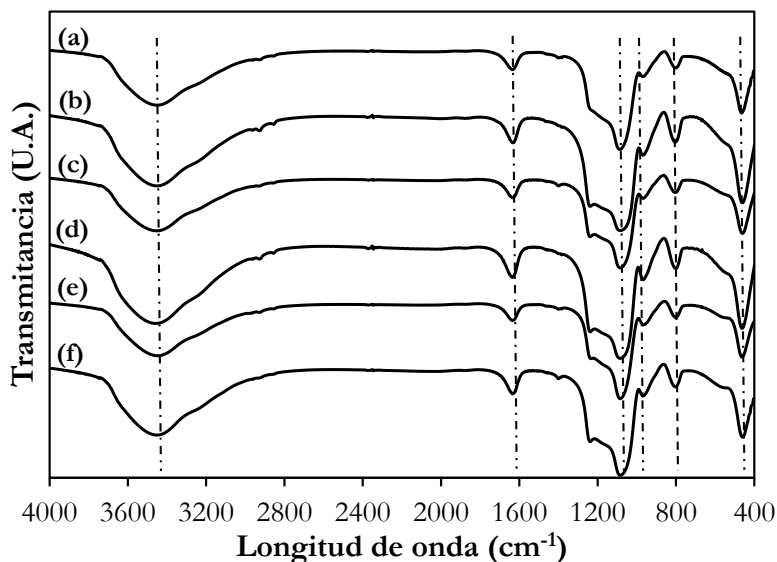


Fig. 8. Espectros FTIR de los materiales a) Ce-MCM-41-10, b) Ce-Im-MCM-41-30, c) Ce-MCM-41-30, d) Ce-Im-MCM-41-50, e) Ce-MCM-41-50, f) MCM-41.

Por otro lado, en la región hidroxilo del espectro de la Fig. 8f se observa una banda ancha centrada alrededor de 3455 cm^{-1} para el material MCM-41 puro y ésta se desplaza a una menor longitud de onda (3450 cm^{-1}) para todas las muestras Ce-MCM-41. Ambas bandas se asignan comúnmente a las vibraciones de los grupos silanol –interactuando vía enlaces de hidrógeno– situados dentro de los canales de la estructura MCM-41 [151]. No obstante, el desplazamiento de la banda de 3455 a 3450 cm^{-1} se puede atribuir a una mayor cantidad de sitios con defectos (SiOH o Si–O–Ce) para las muestras Ce-MCM-41 en comparación a la muestra MCM-41 pura.

6.1.6 Características morfológicas

Las características morfológicas de los sólidos MCM-41 puro y Ce-MCM-41 calcinados se estudiaron con la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Como se muestra en la Fig. 9a, la muestra MCM-41 pura presenta un arreglo de poros altamente ordenado en forma hexagonal. Sin embargo, la mesoestructura con un orden a largo alcance se pierde gradualmente en la muestra con un contenido medio de Ce (Ce-MCM-41-30) donde el arreglo de los canales empieza a perder regularidad (Fig. 9b). Esta característica concuerda efectivamente con los resultados obtenidos en la medición de las propiedades texturales y en el

análisis DRX presentados en las secciones 6.1.1 y 6.1.2, respectivamente. A partir de las imágenes TEM se determinó el tamaño promedio de poro cuyos valores son aproximadamente 21 y 24 Å para los materiales MCM-41 puro y Ce-MCM-41-30, respectivamente. Estos resultados son consistentes con aquellos valores obtenidos a partir de la técnica de fisisorción de N₂ reportados en la Tabla 4.

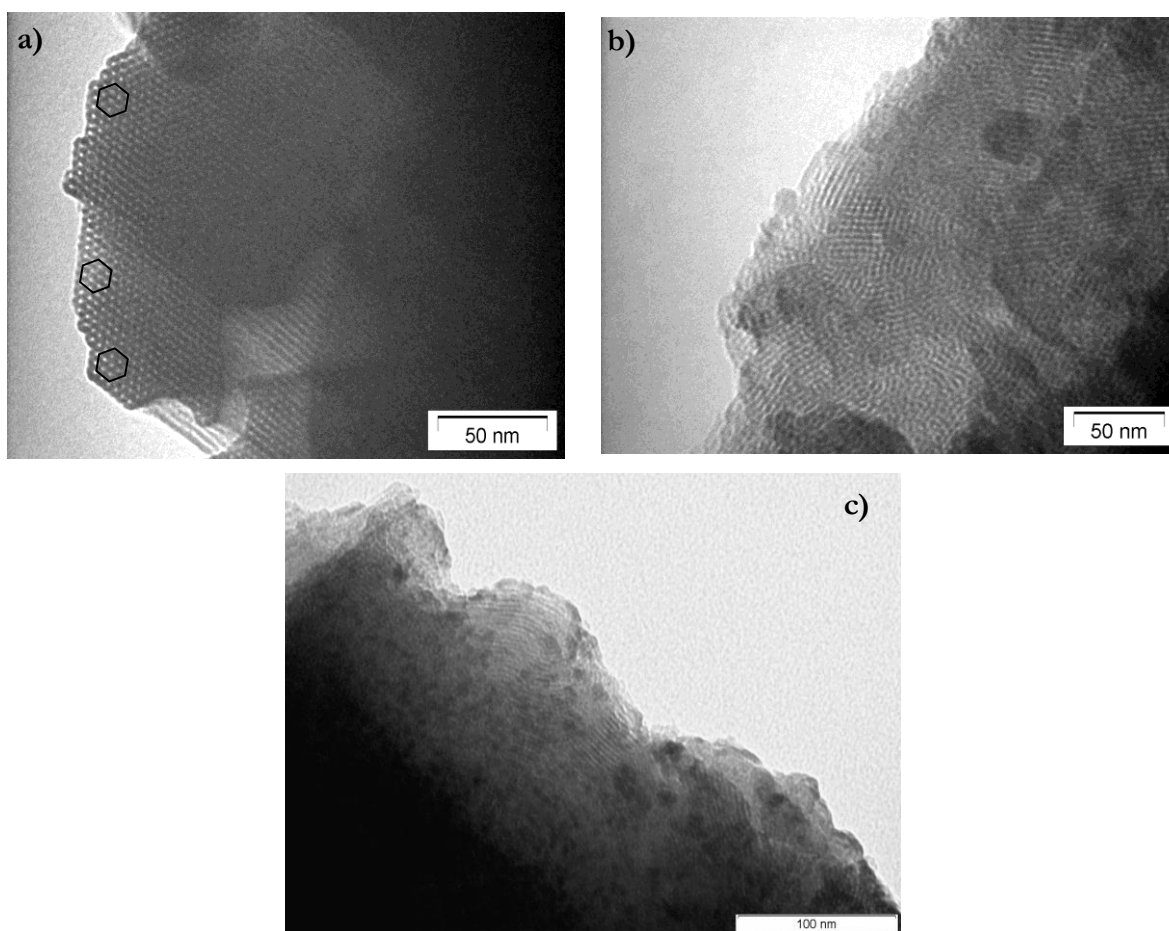


Fig. 9. Imágenes TEM de los materiales a) MCM-41, b) Ce-MCM-41-30, c) Ce-Im-MCM-41-30.

Por su parte, para los sólidos mesoporosos modificados con Ce mediante el método de impregnación (Fig. 9c) se observan claramente partículas pequeñas sobre la superficie que podrían corresponder a las nanopartículas de CeO₂ segregadas. Este resultado confirma que en este procedimiento de síntesis los iones de Ce no se incorporan en la estructura MCM-41, por el contrario, se encuentran preferentemente sobre la superficie externa de los materiales.

6.1.7 Pruebas de actividad catalítica –Oxidación de CO–

La actividad catalítica de los materiales MCM-41 modificados con Ce por ambos métodos se evaluó en la reacción de oxidación de CO en el intervalo de temperaturas de 423 a 623 K bajo presión atmosférica. En la Fig. 10 se muestra la conversión de CO como una función de la temperatura de reacción y puede observarse que la muestra Ce-MCM-41-50 desplegó la mayor actividad catalítica. La conversión completa de CO sobre los materiales preparados por síntesis directa se logró a 504, 514 y 528 K para los sólidos Ce-MCM-41-50, Ce-MCM-41-30 y Ce-MCM-41-10, respectivamente. Por el contrario, la actividad catalítica de los materiales mesoporosos impregnados con Ce fue relativamente baja. Por ejemplo, sobre el material Ce-Im-MCM-41-50 se alcanzó un 88% de conversión de CO a 555 K. Por su parte, a 556 K sólo se alcanzó el 82% de conversión de CO sobre el material Ce-Im-MCM-41-30. Con base en las temperaturas reportadas en la Tabla 8 para el 100% de conversión de CO (T_{100}) la actividad catalítica de los materiales siguió el siguiente orden:

Ce-MCM-41-50 > Ce-MCM-41-30 > Ce-MCM-41-10 > Ce-Im-MCM-41-50 > Ce-Im-MCM-41-30 > CeO₂ > MCM-41.

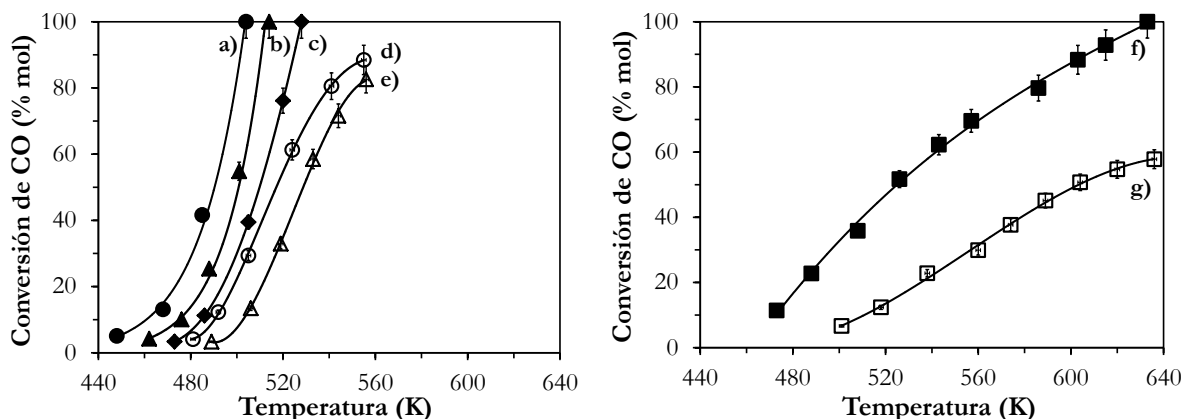


Fig. 10. Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de CO empleando materiales MCM-41 modificados con Ce.

GHSV = 75,000 ml/h \times g_{cat}. CO = 1.0, O₂ = 1.0, H₂ = 0.33, N₂ = 97.67 (% en vol.).

a) Ce-MCM-41-50, b) Ce-MCM-41-30, c) Ce-MCM-41-10, d) Ce-Im-MCM-41-50,
 e) Ce-Im-MCM-41-30, f) CeO₂, g) MCM-41.

Con el fin de comparar aún más la actividad catalítica, adicionalmente se realizó la oxidación de CO sobre los materiales CeO₂ y MCM-41 puros y sus curvas de encendido (light-off) también se muestran en la Fig. 10. Estos resultados indican que tanto el CeO₂ y MCM-41 puros, tuvieron una actividad relativamente pobre en la oxidación de CO. En los experimentos realizados con CeO₂ puro las temperaturas para el 50% (encendido) y 100% de conversión de CO fueron 525 y 633 K, respectivamente (Tabla 8). A pesar de ello, estas temperaturas son menores a las reportadas por Luo y col. [186] quienes reportaron para la oxidación de CO sobre CeO₂ valores para T₅₀ y T₁₀₀ de 598 y 733 K, respectivamente. Por otra parte, debe notarse que con el empleo del material MCM-41 puro no se alcanzó el 100% de conversión de CO en el intervalo de temperaturas empleado. Estos resultados sugieren que la combinación de CeO₂ y MCM-41 fue altamente responsable de la actividad catalítica enriquecida para la oxidación de CO sobre los materiales tipo Ce-MCM-41 a través de un ‘efecto sinérgico’.

Tabla 8. Temperaturas de encendido (Light off, T₅₀) y conversión total de CO (T₁₀₀) junto con la tasa de reacción para la oxidación de CO a 510 K.

Material	T ₅₀ (K)	T ₁₀₀ (K)	E ₀ (kcal/mol)	-r×10 ⁵ (mol _{CO} /s×g _{cat})	-r×10 ³ (atom _{CO} /s×atom _{Ce})
Ce-MCM-41-50	491	504	28.2	0.667	20.84
Ce-MCM-41-30	501	514	39.2	0.580	11.33
Ce-MCM-41-10	510	528	46.3	0.333	2.56
Ce-Im-MCM-41-50	518	555 ^a	39.1	0.253	7.92
Ce-Im-MCM-41-30	528	556 ^a	41.9	0.127	2.47
CeO ₂	525	633	13.2	0.253	0.04
MCM-41	604	636 ^b	12.6	0.066	N. D.

^a Estas temperaturas son para una conversión máxima de CO de 88% y 82%, respectivamente.

^b Esta temperatura es para una conversión máxima de CO de 58%.

N.D. = No determinado.

En la Fig. 11 se presentan los gráficos de Arrhenius para la oxidación de CO sobre los materiales MCM-41 modificados con Ce. Los valores para la energía de activación (E₀) estimados a partir de la ecuación de Arrhenius (Tabla 8) para los materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ce se encuentran alrededor de 35 kcal/mol y corresponden a la

reacción en superficie como etapa controlante. Sin embargo, los valores bajos de E_0 ($\sim 17-18 \pm 4$ kcal/mol) para los materiales CeO_2 y MCM-41 puros corresponden a un control por difusión interna (en los poros). Estos valores para la energía de activación son consistentes con los resultados reportados por otros investigadores [187, 188]. La tasa de reacción del material Ce-MCM-41-50 fue $0.137 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{s} \times g_{\text{cat}}$ a 473 K y $0.557 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{s} \times g_{\text{cat}}$ a 500 K, mostrando el mejor desempeño catalítico para la oxidación de CO. Por otro lado, indistintamente del método de preparación, los gráficos de Arrhenius indicaron de nueva cuenta que los materiales MCM-41 modificados con Ce fueron mucho mejores que el CeO_2 puro en la oxidación de CO. Para propósitos de comparación, las tasas de reacción a 510 K estimadas a partir de la ecuación 25 expuesta en la sección experimental y los gráficos de Arrhenius se presentan en la Tabla 8. Con base en átomo de Ce presente en los materiales mesoporosos las velocidades de reacción observadas siguió el siguiente orden:

$\text{Ce-MCM-41-50} > \text{Ce-MCM-41-30} > \text{Ce-Im-MCM-41-50} > \text{Ce-MCM-41-10} > \text{Ce-Im-MCM-41-30} > \text{CeO}_2$.

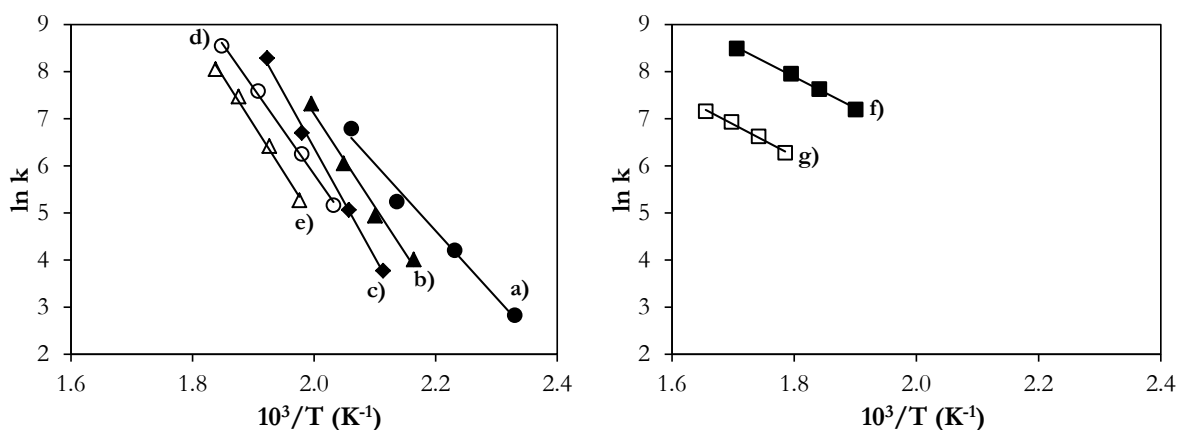


Fig. 11. Gráficos de Arrhenius para la oxidación de CO sobre materiales MCM-41 modificados con Ce. a) Ce-MCM-41-50, b) Ce-MCM-41-30, c) Ce-MCM-41-10, d) Ce-Im-MCM-41-50, e) Ce-Im-MCM-41-30, f) CeO_2 , g) MCM-41.

Como se mencionó anteriormente, la alta actividad para la oxidación de CO de los materiales Ce-MCM-41 puede atribuirse a la interacción de los iones de Ce con la estructura MCM-41. Si se postula que todos los iones de Ce presentes en el material Ce-MCM-41-50 son accesibles, de acuerdo a la velocidad de reacción para la oxidación de CO a 510 K (Tabla 8), un

átomo de Ce en este sólido fue 521 veces más activo que el átomo de Ce presente en el CeO₂. Johnson y Mooi [189] reportaron que la densidad superficial del CeO₂ puro es $\sim 1.7 \times 10^{-3}$ g_{CeO₂}/m². Con esta propiedad es posible estimar la tasa de reacción tomando en consideración sólo a los átomos de Ce presentes en la superficie. Así, la tasa de reacción para el CeO₂ puro a 510 K fue 3.2×10^{-3} atom_{CO}/s \times atom_{Ce}, lo que muestra nuevamente que la actividad del Ce incorporado en la estructura MCM-41 fue mejor que el CeO₂ puro para la oxidación de CO.

6.1.8 Vías para la incorporación de Ce en MCM-41 y reacción de CO en superficie

6.1.8.1 Incorporación del ion Ce en la estructura MCM-41

Para la incorporación de los iones de Ce en la estructura o superficie del material MCM-41 se pueden asumir dos mecanismos los cuales se ejemplifican en la Fig. 12. Por un lado, el injerto de los átomos de Ce a través del mecanismo A (Fig. 12A) implicaría en primer lugar el rompimiento de los enlaces Si–O–Si presentes en la estructura bien definida del material MCM-41 en condiciones básicas (O–Si–OH). En una etapa posterior, se realizaría la sustitución isomórfica del ion Si⁴⁺ con el ion Ce⁴⁺ para formar nuevos enlaces Ce–O–Si en la estructura. Es por ello que, dependiendo de la cantidad de Ce incorporado, el área específica puede colapsar gradualmente además de presentarse un incremento tanto en el diámetro y volumen de poro de los materiales tipo Ce-MCM-41 tal y como se discutió en la sección 6.1.1. Bajo este enfoque, el mecanismo A también puede incluir un cambio en los grupos siloxano y silanol que conllevaría a un incremento en la cantidad relativa de las especies Q₃ por encima de las especies Q₄. Esta observación también ya fue discutida anteriormente en la sección 6.1.4 a partir de la deconvolución de los espectros RMN ²⁹Si CP/MAS de los materiales Ce-MCM-41. Estas evidencias muestran que el mecanismo A estaría relacionado con la síntesis directa hidrotérmica de los materiales tipo Ce-MCM-41.

Por su parte, la modificación de la estructura MCM-41 con Ce vía el método de impregnación estaría relacionada con el mecanismo B (Fig. 12B). Como se puede observar este procedimiento puede incluir la interacción directa de los iones de Ce con los hidroxilos presentes en la superficie del sólido MCM-41. Por tanto, este mecanismo no induciría el colapso de la estructura bien definida del material MCM-41 por lo que el área específica no

sufriría alteraciones mayores. Sin embargo, puede presentarse una disminución en la población de las especies Q_3 con respecto al material MCM-41 puro de acuerdo a los espectros RMN ^{29}Si CP/MAS presentados en la sección 6.1.4. Estas observaciones demuestran que el injerto del CeO_2 sobre la superficie del material MCM-41 a través del método de impregnación puede seguir la ruta del mecanismo B.

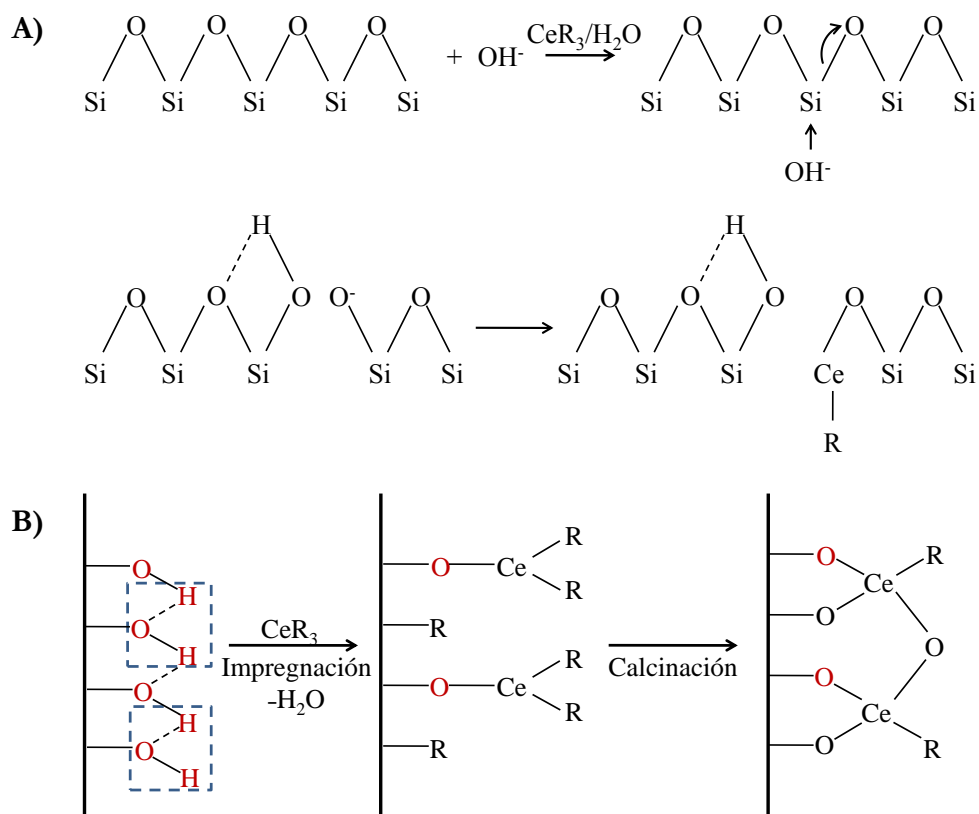


Fig. 12. Mecanismos de síntesis de los materiales MCM-41 modificados con Ce.

R representa al ion NO_3^- .

A) Ce incorporado en la red Si-O-Si,

B) Ce interactuando con los grupos OH de la superficie.

6.1.8.2 Mecanismos de reacción para la oxidación de CO

Para la oxidación de CO sobre los materiales Ce-MCM-41 sintetizados vía el método directo hidrotérmico se encontró que la tasa de reacción observada evoluciona linealmente como una función de la cantidad de especies Q_3 obtenida a partir de RMN ^{29}Si CP/MAS. De

acuerdo a la Fig. 13, cuando la población de las especies Q_3 se incrementa, también se registra un aumento para el valor de la velocidad de reacción. Este hecho confirma, sin lugar a dudas, que los iones de Ce localizados en sitios de coordinación tetraédrica dentro de la estructura mesoporosa MCM-41 catalizan la oxidación de CO. En una investigación preliminar, Date y col. [190] propusieron que los grupos OH de los silanoles superficiales fueron capaces de producir especies activas de oxígeno que reaccionan con las moléculas de CO. Por tanto, en este trabajo de investigación se considera que tanto los silanoles superficiales como los iones Ce^{IV} incorporados en la estructura MCM-41 fueron altamente responsables de la oxidación de CO.

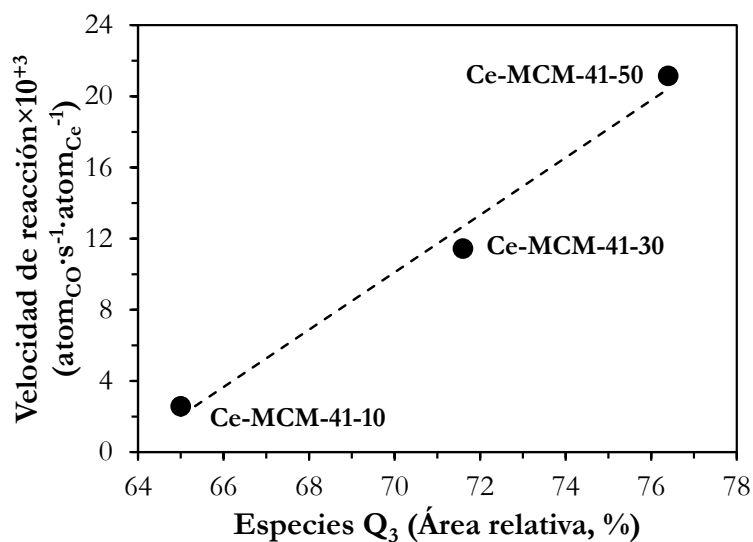
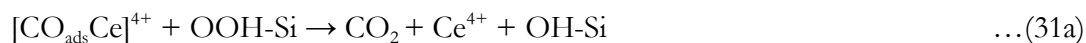


Fig. 13. Correlación de las especies Q_3 con la velocidad de oxidación de CO sobre los materiales tipo Ce-MCM-41 a 510 K.

Con base en el conjunto de resultados obtenidos en esta investigación, se propone que el mecanismo de oxidación de CO sobre los materiales tipo Ce-MCM-41 podría ser consistente con las siguientes reacciones de adición (ecs. 29-30) y eliminación (ec. 31a-b):



De acuerdo a la reacción representada por la ec. (29), las moléculas de CO primeramente podrían interactuar con los iones Ce^{4+} presentes en los materiales tipo Ce-MCM-41, produciendo un intermediario adsorbido $[\text{CO}_{\text{ads}}\text{Ce}]^{4+}$. Al mismo tiempo, de acuerdo a la ec. (30), se estaría formando otra especie intermediaria $-\text{O}\cdots\text{OH}$ a partir de la interacción de los átomos de oxígeno con los grupos SiOH superficiales [151, 190, 191]. Una posterior interacción entre el CO_{ads} con el intermediario $-\text{O}\cdots\text{OH}$ podría producir CO_2 y liberar los sitios activos SiOH y Ce^{4+} a partir de la ec. (31a). No obstante, este mecanismo de reacción puede incluir más reacciones intermediarias, por ejemplo, la reacción de la ec. (31a) estaría relacionada con la génesis de la especie formiato ($\text{CO}\cdots\text{OH}$). Otra vía posible puede incluir la reacción directa del CO_{ads} con los átomos de oxígeno según la ec. (31b).

La reacción de la ec. (31a) se relaciona con el mecanismo de oxidación de CO sobre los iones Ce^{4+} incorporados en el material MCM-41 mediante el método directo hidrotérmico. Esto podría explicar la tendencia entre la cantidad de especies Q_3 y la tasa de reacción observada (mostrada en la Fig. 13) donde los grupos silanol pueden estar cerca de los sitios Ce^{4+} . Por su parte, la reacción de la ec. (31b) estaría asociada con el mecanismo de oxidación de CO sin la presencia de grupos silanol. Tal es el caso de la oxidación de CO sobre CeO_2 puro y, probablemente, con el Ce impregnado sobre la superficie del material MCM-41 o materiales Ce-MCM-41 con alto contenido de Ce sintetizados a partir del método directo hidrotérmico.

6.1.9 Conclusiones

En esta sección se abordó la preparación de materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ce a partir del método directo hidrotérmico (Ce-MCM-41) e impregnación (Ce-Im-MCM-41). Las evidencias encontradas con diferentes técnicas de caracterización indicaron que es altamente probable que a partir de la síntesis hidrotérmica se puedan obtener cationes Ce^{4+} incorporados dentro de la red Si-O-Si que constituye las paredes de los canales o mesoporos. Por su parte, con el método de impregnación los cationes Ce^{4+} podrían situarse preferencialmente sobre la superficie del material mesoporoso formando pequeños clústeres de CeO_2 . Se observó que la incorporación de una cantidad apropiada de Ce ($\text{Si}/\text{Ce} > 10$) produce especímenes Ce-MCM-41 con sitios activos Ce^{4+} localizados presumiblemente en ambientes de coordinación tetraédrica dentro de la estructura MCM-41.

Los resultados obtenidos en la medición de propiedades catalíticas establecieron que los materiales Ce-MCM-41 fueron más activos que los materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ce a partir del método de impregnación. También se demostró que la combinación de MCM-41 y CeO₂ tuvo un ‘efecto sinérgico’ en la actividad enriquecida de los materiales tipo Ce-MCM-41 para la oxidación de CO. Es decir, la interacción entre ambos materiales dio como resultado un efecto aditivo para la tasa de oxidación de CO sobre los materiales Ce-MCM-41, que resultó ser mayor que aquellos valores alcanzados cuando la reacción se realizó con alguno de los materiales puros. Por ejemplo, a 510 K, se apreció que un ion de Ce presente en el material Ce-MCM-41-50 fue 500 veces más activo que aquel del CeO₂ puro. Además, para la oxidación de CO catalizada con los materiales tipo Ce-MCM-41 se encontró una correlación lineal entre la cantidad de especies silanol Q₃ y la velocidad de reacción observada. Finalmente, en el mecanismo de reacción propuesto se asume que tanto los hidroxilos superficiales y los iones Ce^{IV} participaron en la formación de especies activas sobre la superficie las cuales facilitaron la oxidación de CO. Estas características apuntalan a los materiales Ce-MCM-41 para ser empleados eficientemente como soportes de los catalizadores de Rh en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua (ESR).

6.2 Catalizadores Rh/Ce-MCM-41

6.2.1 Análisis de difracción de rayos-X

La Fig. 14 muestra los patrones DRX a bajo ángulo para el soporte Ce-MCM-41-50 puro calcinado a 600 °C y para el catalizador (1%)Rh/Ce-MCM-41-50 después de ser sometido a los tratamientos de calcinación en aire estático a 450 °C y de reducción con H₂ a 400 °C, respectivamente. El difractograma de la Fig. 14a muestra un pico intenso para el plano (100) alrededor de 2.29° en 2θ, indicando la presencia de mesoporos altamente ordenados en un arreglo hexagonal para el soporte Ce-MCM-41-50 puro. Por su parte, la intensidad del pico (100) disminuye gradualmente en los patrones DRX obtenidos en ángulos bajos para el catalizador (1%)Rh/Ce-MCM-41-50 con diferentes tratamientos térmicos (Fig. 14b-c). No obstante, es probable que la estructura mesoporosa del catalizador (1%)Rh/Ce-MCM-41-50 permanezca sin cambios significativos después de los procedimientos de impregnación de la solución precursora de Rh, calcinación en aire estático y activación con la mezcla reductora.

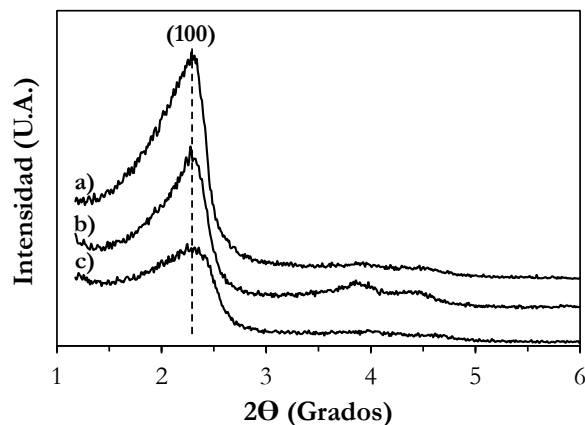


Fig. 14. Patrones de difracción de rayos-X a bajo ángulo de a) soporte Ce-MCM-41-50 puro calcinado, b) catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 calcinado, c) catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 calcinado y reducido con mezcla de H_2 .

En la Fig. 15A-B se presentan los patrones DRX en ángulos altos para los catalizadores Rh/CeO₂ y Rh/Ce-MCM-41 calcinados, respectivamente, con 1% en peso de carga metálica. El patrón DRX del catalizador Rh/CeO₂ (Fig. 15A) exhibió, entre otras, cuatro señales prominentes a 28.6, 33.3, 47.5 y 56.5° en 2θ que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente, de la estructura cúbica tipo fluorita del CeO₂ (JCPDS 34-0394). Además, en el mismo patrón se puede observar una señal de baja intensidad alrededor de 24° (escala 2θ) que podría corresponder al plano (012) del Rh₂O₃ (JCPDS 76-0148).

Por otro lado, tomando como referencia el patrón DRX del catalizador Rh/CeO₂, solamente el difractograma mostrado en la Fig. 15B-a para el catalizador Rh/Ce-MCM-41-10 presenta algunas señales débiles para los picos (111), (220) y (311) que pueden estar relacionadas con las partículas segregadas de CeO₂ hacia la superficie. La señal amplia y de baja intensidad entre 20° y 26° (escala 2θ) que presentan todos los catalizadores mesoporosos Rh/Ce-MCM-41 (Fig. 15B-a-d) puede corresponder a sílice amorfa (JCPDS 29-0085) coexistiendo con la estructura MCM-41. Finalmente, en estos catalizadores no se observan claramente los picos relacionados con los cristalitas de Rh₂O₃ o Rh. Esto indica que el tamaño de partícula de ambos cristalitas es pequeño (menor a 5nm) o se encuentran altamente dispersos sobre el soporte.

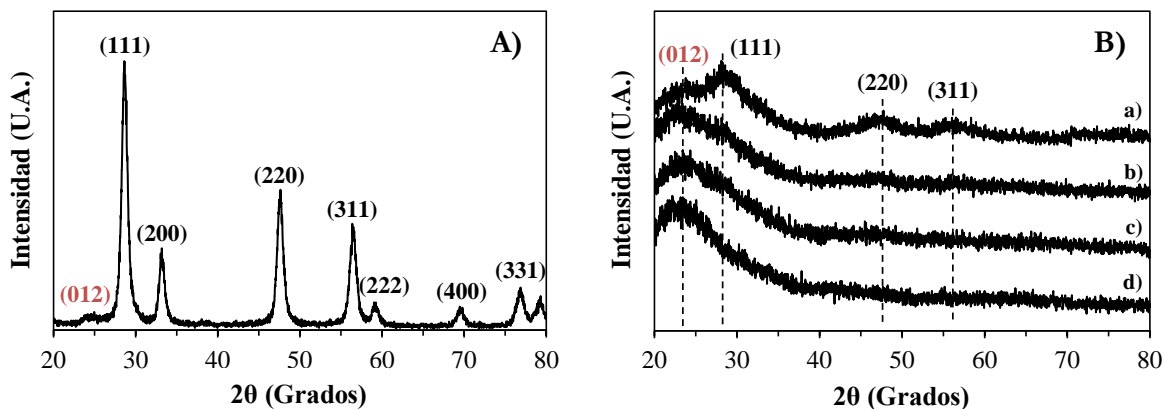


Fig. 15. Patrones de difracción de rayos-X en ángulos altos para los catalizadores calcinados en aire estático a 450 °C. A) Rh/CeO₂ y B) Rh/Ce-MCM-41.

a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-50, d) Rh/MCM-41.

6.2.2 Propiedades texturales

En la Fig. 16 se muestran los lazos de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y los gráficos para la distribución del diámetro de poro para los catalizadores impregnados de Rh. En las isothermas de los catalizadores con bajo contenido de Ce (Rh/Ce-MCM-41-50 y Rh/Ce-MCM-41-30) existe una clara inflexión bien definida a $0.2 < P/P_0 < 0.4$ (Fig. 15b-c) indicando la presencia de una estructura mesoporosa hexagonal con un orden a largo alcance y una distribución cerrada del diámetro de poro [178]. De forma similar a las propiedades texturales de los soportes puros estudiadas en la sección 6.1.1, se observó que cuando más iones de Ce se insertaron en la estructura MCM-41, la magnitud del salto disminuyó indicando una disminución gradual en el orden de la mesoporosidad (Fig. 15d). Este cambio se debe posiblemente al reemplazo de iones pequeños Si⁴⁺ (0.54 Å) por iones grandes Ce⁴⁺ (1.01 Å) dentro de la estructura amorfa Si-O-Si.

Los valores de las propiedades físico-químicas estimadas mediante la técnica de fisisorción de N₂ para todas las muestras se presentan en la Tabla 9. El valor del área específica (S_{BET}) de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 cambió en comparación con el catalizador Rh/MCM-41 no dopado con Ce. A medida que se incrementa el contenido de Ce en la estructura MCM-41 los valores S_{BET} disminuyen por efecto del colapso parcial de la mesoporosidad ordenada. El diámetro de poro de todos los catalizadores se calculó a partir del método BJH y los datos

correspondientes de cada una de las isotermas de desorción. De acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 6, el tamaño promedio de poro se incrementó de 37.7 a 41.0 y 60.2 Å a partir de una variación en el contenido de Ce de 5.5 a 8.8 y 22.5 % en peso, respectivamente. En general, se puede observar que el diámetro de poro de los catalizadores dopados con Ce es mayor que aquel del catalizador Rh/MCM-41 (27.1 Å). Se conoce que el ion Ce^{4+} es aproximadamente dos veces mayor que el ion Si^{4+} , por lo tanto, a partir de la incorporación de iones Ce^{4+} en la estructura MCM-41 algunos poros pueden incrementar su tamaño hasta colapsar las paredes dando lugar a una pobre regularidad de la mesoestructura.

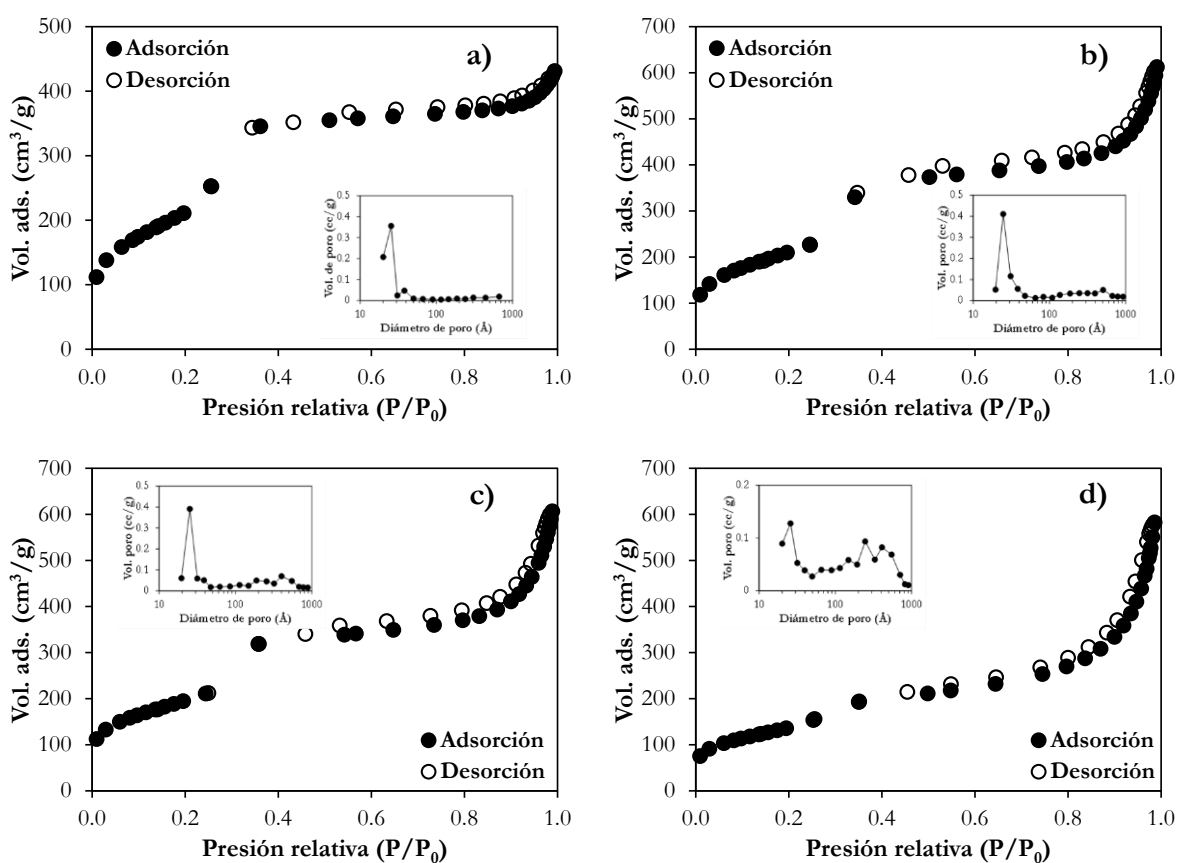


Fig. 16. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 y gráficos para la distribución del diámetro de poro de los catalizadores calcinados en aire estático a 450 °C. a) Rh/MCM-41, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-MCM-41-30, d) Rh/Ce-MCM-41-10.

Tabla 9. Propiedades físico-químicas de los catalizadores impregnados de Rh calcinados en aire estático a 450 °C.

Catalizador ^a	SiO ₂ /CeO ₂ (mol/mol)	CeO ₂ (% en peso)	S _{BET} (m ² /g)	V _{P/P0≈1} (cm ³ /g)	D _{BJH} (Å)
Rh/MCM-41	∞	0.0	780	0.7	27.1
Rh/Ce-MCM-41-50	50	5.5	767	1.0	37.7
Rh/Ce-MCM-41-30	30	8.8	709	1.0	41.0
Rh/Ce-MCM-41-10	10	22.4	499	0.9	60.2

^a El contenido de Rh fue 1 % en peso para todos los catalizadores.

S_{BET}: Área específica; V: Volumen de poro; D_{BJH}: Diámetro de poro.

6.2.3 Análisis Raman

Los espectros Raman mostrados en la Fig. 17 se utilizaron para indicar la formación de la estructura cúbica del CeO₂ que podría estar incorporado en la estructura MCM-41 de los catalizadores impregnados con Rh. En el espectro Raman del catalizador Rh/CeO₂ (Fig. 17A) el pico de mayor intensidad a 460 cm⁻¹ se atribuye al modo activo Raman F_{2g} del CeO₂ con estructura cristalina tipo fluorita, el cual se debe a un estiramiento simétrico de la unidad vibracional Ce-O8 [192]. Además, otros dos picos de menor intensidad a 242 y 584 cm⁻¹ aparecen en los lados de alta y baja energía del pico F_{2g} indicando la existencia de vacantes de O²⁻ (V_O) en los nanocristales calcinados del CeO₂ [193, 194].

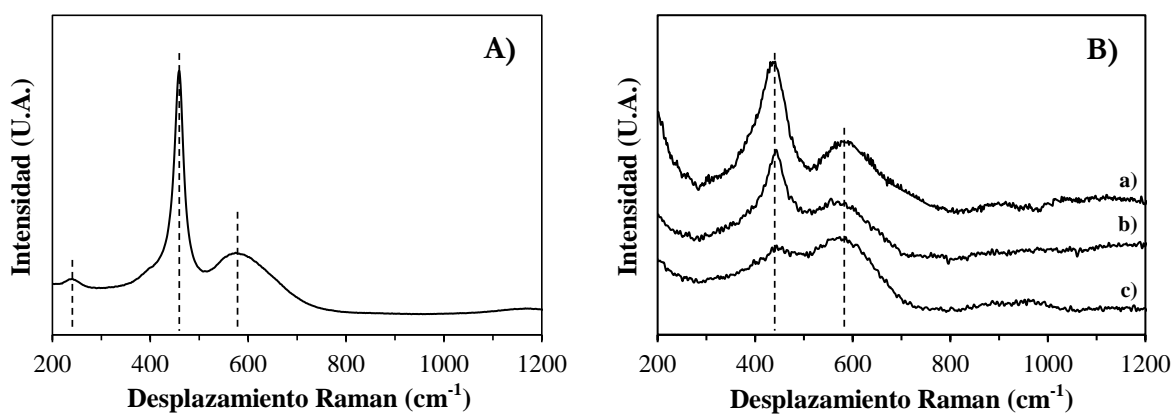


Fig. 17. Espectros Raman de los catalizadores A) Rh/CeO₂ y B) Rh/Ce-MCM-41.

a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-50.

En los espectros Raman de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 (Fig. 17B-a-c) el modo F_{2g} se convierte en asimétrico y se desplaza hacia una menor energía (alrededor de 440 cm^{-1}). Como la estructura MCM-41 está dopada con Ce^{4+} , este comportamiento podría atribuirse a una estructura cristalina deformada para el CeO_2 debido al mayor radio iónico del catión Ce^{4+} comparado con aquel del catión Si^{4+} . Además, dependiendo de la cantidad de Ce injertado, se presentó un aumento en la intensidad del pico F_{2g} lo cual corresponde a una expansión del enrejado Ce–O–Si en los materiales Ce-MCM-41. También se puede observar que la intensidad del modo activo Raman intrínseco V_O ($\sim 584\text{ cm}^{-1}$) en los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 es menos pronunciada que en la muestra Rh/ CeO_2 . Sin embargo, esta banda confirmó que la incorporación de una mayor cantidad de iones Ce^{4+} en la estructura MCM-41 puede generar más sitios V_O . De este modo, los espectros Raman de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 indicaron la formación de una solución sólida Si–Ce vía la síntesis hidrotérmica del soporte. Esto es consistente con el conjunto de resultados discutidos anteriormente en el apartado de caracterización de los materiales Ce-MCM-41.

6.2.4 Análisis espectroscópico de fotoelectrones de Rayos-X (XPS)

El objetivo del análisis XPS fue analizar las composiciones elementales y estados de oxidación de los componentes superficiales de las muestras Rh/Ce-MCM-41. El barrido general de los espectros XPS (Fig. 18) mostró que los elementos principales presentes en todos los catalizadores fueron Si, O y Ce. Las asignaciones correspondientes de los picos XPS relacionados con los niveles electrónicos Si 2p, Si 2s, C 1s, O 1s, Ce 3d_{5/2}, Ce 3d_{3/2}, O_{KLL} (BE = 980-1003 eV), así como sus picos satélite, están marcados en los espectros de la Fig. 18. Además, como se puede observar a 313 eV (BE) hay una banda muy pequeña la cual podría indicar la presencia de Rh superficial.

Con el fin de obtener información adicional acerca de la naturaleza química de la incorporación del Ce en la matriz mesoporosa de sílice y de la interacción entre el CeO_2 soportado sobre la estructura MCM-41, también se obtuvieron los espectros XPS individuales para los niveles Ce 3d, Si 2p, Rh 3d y O 1s. En la Fig. 19A–D se muestran los espectros XPS para los niveles Ce 3d, Si 2p, Rh 3d y O 1s de las muestras calcinadas Rh/Ce-MCM-41 y en la Tabla 10 se presentan los valores para la energía de enlace (BE) correspondiente a cada uno de

los picos. Los espectros XPS Ce 3d de las muestras Rh/Ce-MCM-41-10 y Rh/Ce-MCM-41-50 (Fig. 19A-a,b) consisten de cuatro picos presentes en el rango BE entre 884 y 918 eV. Primeramente, la energía de enlace a 884-887 eV está asociada con el nivel Ce 3d_{5/2} [195], el pico a ~903 eV se debe al acoplamiento de orbitales de los espines Ce 3d_{5/2} y Ce 3d_{3/2}, y el ultimo pico a ~918 eV corresponde a Ce 3d_{3/2} y es exclusivo para el estado Ce^{IV} [196]. Por otro lado, el espectro XPS en los niveles Ce 3d de la muestra Rh/Ce-Im-MCM-50 mostró sólo dos picos de baja intensidad a 886 y 904 eV. Este resultado podría indicar que pocos átomos de Ce en forma de (Si-O)₃-Si-(O-Ce) están disponibles en la estructura tipo MCM-41 de CeO₂-SiO₂ sintetizada por el método de impregnación, tal y como se confirmó previamente a partir de la técnica ²⁹Si CP/MAS NMR.

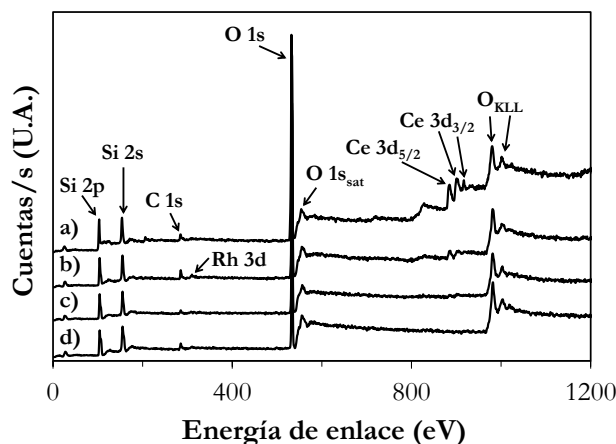


Fig. 18. Barrido general de los espectros XPS para los catalizadores Rh/Ce-MCM-41.

- a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-Im-MCM-41-50,
d) Rh/MCM-41.

La Fig. 19B-a-c despliega los espectros XPS de los electrones en el nivel Si 2p para las muestras Rh/Ce-MCM-41-10, Rh/Ce-MCM-41-50 y Rh/Ce-Im-MCM-41-50. En estos espectros solamente se muestra un pico cerca de 103 eV que puede ser atribuido a la presencia de especies Si-O-Si en esos materiales. Por el contrario, la Fig. 19B-d mostró el espectro XPS de la región Si 2p de un catalizador de Rh calcinado empleando como soporte a la estructura MCM-41 de sílice pura. En él se pueden observar dos picos alrededor de 104 y 107 eV, respectivamente, indicando la presencia de un doblete en la órbita de los espines para la masa de Si presente en el catalizador, el cual es característico en las muestras Si(111) enlazadas con

un protón de hidrógeno (H^+) [197]. En este caso, el pequeño salto a 107 eV puede indicar que algunos átomos de Si en la forma de $(Si-O)_3-Si-OH$ también están disponibles en el catalizador Rh/MCM-41.

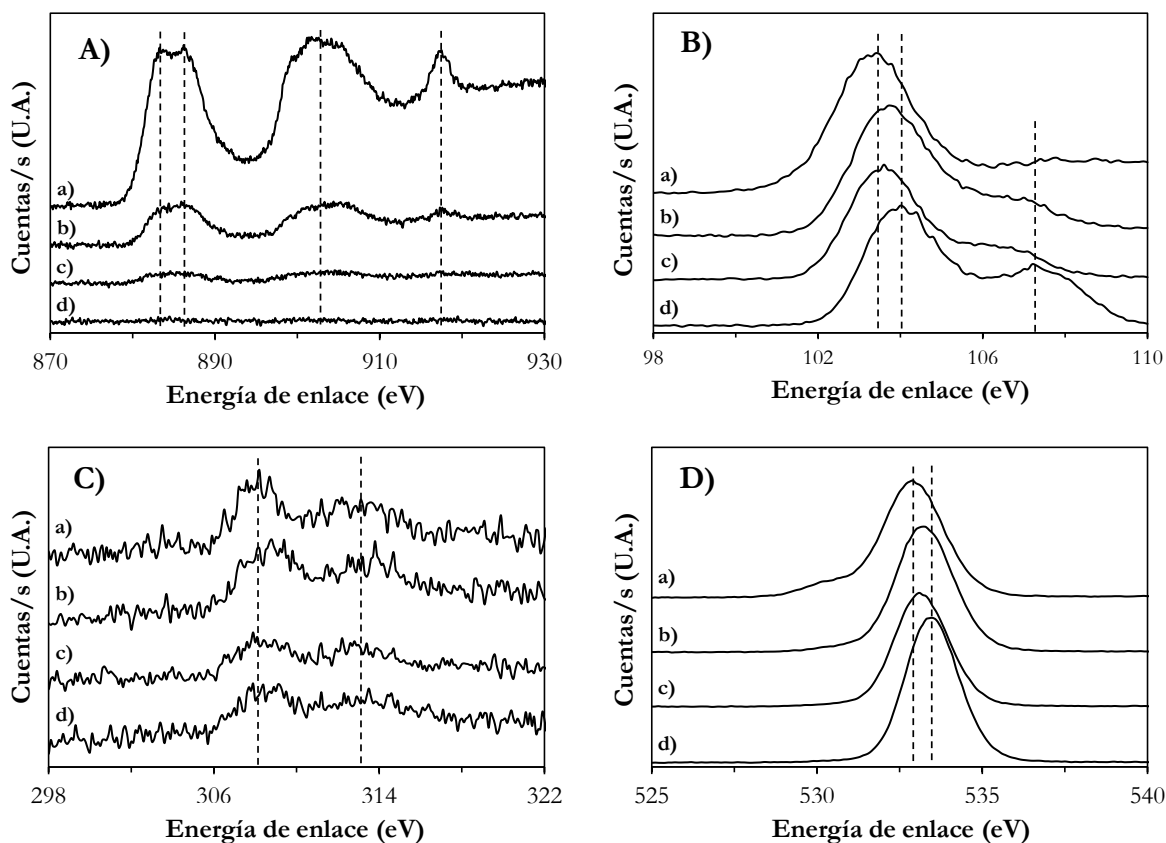


Fig. 19. Espectros XPS para A) Ce 3d, B) Si 2p, C) Rh 3d y D) O 1s para los catalizadores calcinados en aire estático a 450 °C. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, d) Rh/MCM-41.

Los espectros XPS para los niveles del Rh 3d de la Fig. 19C-a-d mostraron un doblete centrado alrededor de 308 y 313 eV que corresponde a la energía de unión para el Rh $3d_{5/2}$ y Rh $3d_{3/2}$, respectivamente. El acoplamiento de orbitales de espines se mantiene constante en un valor de ~ 4.9 eV para todos los catalizadores Rh/Ce-MCM-41, de forma similar a lo reportado por otros autores para Rh^{3+} [198, 199]. Por ejemplo, en el espectro XPS Rh 3d del catalizador (1%)Rh/Ce-MCM-41-10 (Fig. 19C-a), los picos de los componentes Rh $3d_{5/2}$ y Rh $3d_{3/2}$ están centrados alrededor de 308.2 y 313.1 eV y corresponden al estado químico Rh^{3+} .

Tabla 10. Energías de enlace para Ce 3d, Si 2p, Rh 3d y O 1s obtenidas a partir de los espectros XPS para los catalizadores Rh/Ce-MCM-41.

Catalizador	Energía de unión (eV)			
	Ce 3d	Si 2p	Rh 3d	O 1s
Rh/Ce-MCM-41-10	884.9	103.4	308.2	532.9
	902.7		313.1	
	917.5			
Rh/Ce-MCM-41-50	885.4	103.8	308.8	533.2
	904.8		313.8	
	917.9			
Rh/Ce-Im-MCM-41-50	885.9	103.6	308.5	533.1
	904.3		313.4	
Rh/MCM-41	N.D.	104.1	308.7	533.5
		107.3	313.5	

N.D. = No determinado.

Finalmente, los espectros XPS para el nivel O 1s de las muestras Rh/Ce-MCM-41 en la Fig. 19D-a-d presentaron sólo una banda de fotoemisión en un valor BE cercano a 533 eV. Este pico se puede atribuir a los iones de oxígeno (O^{2-}) presentes en la red Si-O-Si de la estructura MCM-41 [200]. Adicionalmente, en la Fig. 19D-a se presentó un pequeño salto alrededor de 531 eV lo cual indica que átomos de oxígeno adicionales en la forma de $(Si-O)_3-Si-O-Ce$ o localizados sobre la superficie (los cuales se pueden reducir fácilmente con H_2) también están disponibles en el catalizador Rh/Ce-MCM-41-10 [201].

6.2.5 Reducción con H_2 a temperatura programada (TPR- H_2)

En la Fig. 20 se muestran los perfiles TPR- H_2 de los catalizadores impregnados con Rh calcinados previamente en aire estático a 450 °C. Todas las muestras presentaron un pico intenso alrededor de 130 °C el cual corresponde a la reducción de los óxidos de rodio [202]. Particularmente, en los perfiles TPR- H_2 de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41-10, Rh/Ce-MCM-41-30, y Rh/Ce-MCM-41-50 (Fig. 20a-c), se puede observar que el área del pico a 130 °C aumentó de forma lineal con el incremento del contenido de Ce en el soporte. Este

resultado se puede atribuir a que la introducción de los iones de Ce en la estructura MCM-41 puede modificar los ambientes de los enlaces Rh–O y con ello promover el movimiento (activación) del oxígeno (O^{2-}) y la reducibilidad del Rh^{3+} , dando lugar a que más Rh_2O_3 sea reducido. Por tanto, el área del pico TPR- H_2 a 130 °C podría incrementarse con el contenido de Ce en el soporte. En el caso contrario, sin un dopaje con Ce, se puede observar que el pico de reducción a 130 °C de la muestra Rh/MCM-41 (Fig. 20e) es pequeño comparado con el de las muestras dopadas con Ce.

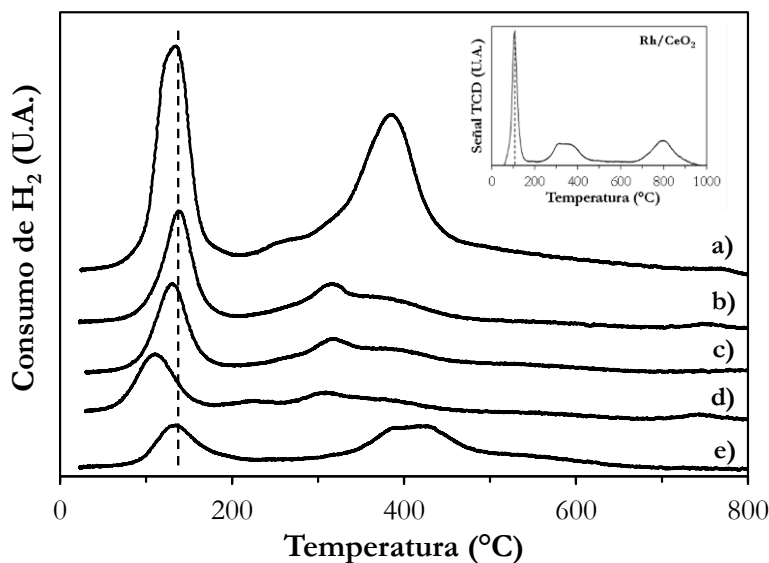


Fig. 20. Perfiles TPR- H_2 de los catalizadores impregnados con Rh. a) Rh/Ce-MCM-41-10, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-50, d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, e) Rh/MCM-41.

Por otro lado, en todos los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 se observó un pico adicional de reducción entre 225 y 500 °C (Fig. 20a-c). Al menos dos comportamientos en el proceso de reducción pueden contribuir para la formación de este pico: i) la reducción de otra especie de Rh_2O_3 con una fuerte interacción con el soporte y ii) la reducción del propio soporte. Con el fin de verificar si todo el Rh_2O_3 se redujo completamente por debajo de 200 °C fue necesario calcular la relación molar $H_{2Consumido}/Rh_{2O3Nominal}$. De acuerdo a la reacción $Rh_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Rh + 3H_2O$, el valor estequiométrico de esta relación es igual a 3. Sin embargo, se encontró que todos los valores $H_{2Consumido}/Rh_{2O3Nominal}$ reportados en la Tabla 11, son mayores al valor estequiométrico. Por tanto, en combinación con los resultados del análisis DRX en ángulos altos (Fig. 15), puede asumirse que el pico que se presenta en este rango de temperaturas no se

debe a la reducción de partículas grandes adicionales de Rh_2O_3 interactuando con el soporte. Por el contrario, este consumo extra de H_2 podría ser el resultado de una reducción adicional del soporte en lugar de los óxidos de rodio. Además, usualmente, el pico de reducción con H_2 de los óxidos de rodio –no materia pequeña o volumen de partículas– es relativamente agudo y difiere bastante del que se muestra entre 225 y 500 °C en los perfiles TPR- H_2 de la Fig. 20.

Tabla 11. Consumo de H_2 para la reducción del Rh_2O_3 soportado.

Catalizador	H_2 Consumido/ Rh_2O_3 Nominal
Rh/MCM-41	8.6
Rh/Ce-MCM-41-50	6.9
Rh/Ce-MCM-41-30	8.0
Rh/Ce-MCM-41-10	16.0
Rh/Ce-Im-MCM-41-50	4.9

Para el proceso de reducción con H_2 del CeO_2 , o sólidos dopados con Ce, se ha publicado que en las curvas TPR- H_2 se presentan dos picos, uno en un intervalo bajo de temperatura entre 300 y 550 °C y otro a 550-850 °C, respectivamente [202]. El consumo de H_2 a bajas temperaturas se asigna a la reducción del Ce^{4+} presente en la superficie del sólido. Por el contrario, el pico a temperaturas altas se atribuye a la reducción del Ce^{4+} en el seno del material. Así, los dos picos intensos por arriba de 300 °C presentes en el perfil TPR- H_2 del catalizador Rh/ CeO_2 (Fig. 20, recuadro) podrían ser el resultado de la activación del O^{2-} dando lugar a una reducción del Ce^{4+} superficial y de volumen, respectivamente. Para el caso de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41, en el procedimiento TPR- H_2 se postula que las partículas dispersas de Rh_2O_3 se reducen fácilmente con H_2 para producir pequeños dominios de Rh^0 . Estos clústeres metálicos podrían adsorber H_2 y posteriormente disociarlo en átomos de hidrógeno (H^+), que entonces se pueden esparcir sobre (*spillover*) el soporte donde las especies O^{2-} presentes en la superficie y en el volumen del material son activadas. A partir de este fenómeno, es posible que se promueva la reducción del Ce^{4+} y con ello se presente un desplazamiento hacia intervalos bajos de temperatura (~ 400 °C) para el pico correspondiente a ambos procesos reductores de los enlaces $\text{Ce}^{4+}-\text{O}$, tal y como se observa en el perfil TPR- H_2 de la Fig. 20a. Por el contrario, Chen y col. [175] observaron la presencia de una cantidad considerable de grupos hidroxilos en la superficie del sólido MCM-41 puro. Entonces, el pico

entre 300 y 500 °C en el perfil TPR-H₂ del catalizador Rh/MCM-41 (Fig. 20e), es más probable que se deba a la eliminación de los grupos hidroxilos superficiales en forma de H₂O. También fue posible observar que la reducibilidad de las partículas de óxido de rodio en las muestras impregnadas con Ce es ligeramente menor en comparación con las muestras Rh/Ce-MCM-41 (Fig. 20d).

6.2.6 Imágenes TEM

La Fig. 21 muestra las micrografías HRTEM del catalizador reducido Rh/Ce-MCM-41-50. En la Fig. 21a, se muestra la distancia interplanar del plano (111) para el Rh⁰ cubico cuyo valor se sitúa alrededor de 0.22 nm (JCPDS No. 05-0685) al cual le corresponde un parámetro de red $a = 0.38$ nm (Fig. 21b). Por su parte, en la Fig. 21c se observan muchas nanopartículas de Rh⁰ con diámetro entre 4 y 10 nm sobre la superficie del material Ce-MCM-41-50. A partir del histograma presentado en la Fig. 21d, el promedio del diámetro de partícula metálica obtenido fue de ~6.8 nm, el cual es similar al valor obtenido por otros investigadores. Por ejemplo, Noronha y col. [87] reportaron que el tamaño de partícula de Rh sobre un soporte CeO₂ de alta área específica varió entre 4 y 8 nm cuando el catalizador se preparó por impregnación incipiente. Por su parte Alini y col. [203] obtuvieron cristalitas de Rh del orden de ~1 nm para un catalizador tipo Rh/Al₂O₃ preparado a partir del método de intercambio iónico. En cuanto al catalizador tipo Rh/SiO₂ preparado por impregnación, Shinmi y col. [204] reportaron un tamaño promedio de partícula para el Rh de ~3.0 nm.

En la literatura se ha establecido una relación entre el área específica (A_{sup}), dispersión (D) y el diámetro promedio ($d_{\text{VA}} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$) de las partículas metálicas [177]. Generalmente, el número promedio de átomos se obtiene por unidad de área (n_{sup}) suponiendo una proporción equitativa de los planos de bajo índice (111), (100), y (110) en las superficies cristalinas de un metal fcc. Entonces, a partir de los valores de n_{sup} y d_{VA} , es relativamente fácil obtener los parámetros A_{sup} y D . Los valores A_{sup} y D para el catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 fueron 39.2 m²/g y 8.9%, respectivamente. Estos valores corresponden a un diámetro promedio para las partículas de Rh de 12.3 nm, el cual es ligeramente mayor al valor obtenido a partir de la observación HRTEM.

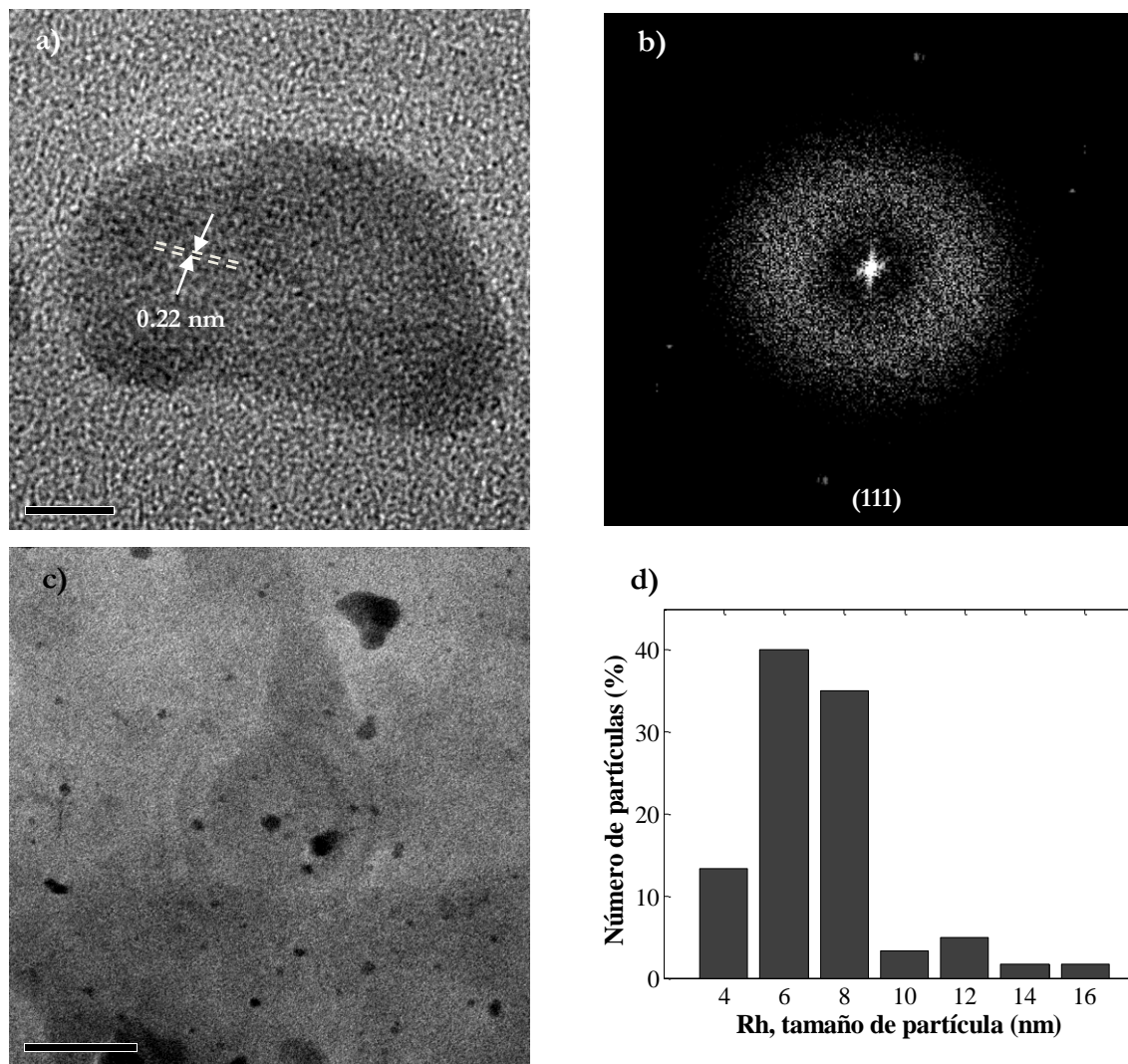
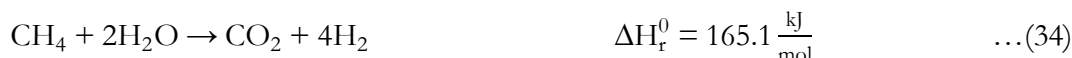


Fig. 21. Micrografías HRTEM del catalizador reducido Rh/Ce-MCM-41-50. a) Partícula de Rh, b) Patrón de difracción de Fourier del plano (111) para una partícula de Rh cúbico, c) Partículas de Rh dispersas, d) Distribución del tamaño de partícula de Rh.

6.2.7 Evaluación catalítica –Reformación de C_2H_5OH con vapor de agua–

La actividad catalítica de los materiales Rh/Ce-MCM-41 se probó empleando como reacción tipo la reformación de C_2H_5OH con vapor de agua (ESR). La Fig. 22 muestra la conversión de C_2H_5OH y rendimientos de productos (mol de i producido por mol de C_2H_5OH alimentado) como una función de la temperatura de reacción. Para todos los catalizadores se puede observar que la conversión de C_2H_5OH aumentó con el incremento de la temperatura de reacción (Fig. 22a). Los rendimientos hacia H_2 , CO_2 , CH_4 , y CO también aumentaron a

medida que la temperatura se incrementó (Fig. 22b, c, e y f). Sin embargo, en la Fig. 22d se observa que la formación de CH_3CHO mostró un máximo entre 225 y 425 °C. Los comportamientos catalíticos anteriores se pueden explicar de acuerdo a las reacciones descritas por las ecs. 32-35 que ocurren dentro del proceso global ESR definido por la ec. 36.



Primeramente, la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vía una ruta de deshidrogenación (ec. 32) puede producir CH_3CHO que podría descomponerse fácilmente en CH_4 y CO a una temperatura superior a 325 °C de acuerdo a la ec. 33. Por tanto, entre 225 y 425 °C se observa un rendimiento máximo de CH_3CHO . Posteriormente, el CH_4 y CO producidos a partir de la descomposición de CH_3CHO pueden reaccionar con H_2O para incrementar el rendimiento hacia H_2 a través de la reacción de reformación de CH_4 (ec. 34) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) (ec. 35), respectivamente. Sin embargo, la reacción WGS es exotérmica y sensible a la temperatura de reacción. Consecuentemente, a bajas temperaturas, el equilibrio termodinámico en la reacción WGS favorece una conversión alta de CO y vapor de H_2O hacia H_2 y CO_2 . Por el contrario, cuando la temperatura aumenta, existe la tendencia de que la reacción WGS se desplace hacia los reactivos de acuerdo con el principio de Le Chatelier. De esta forma, cuando la temperatura es mayor a 375 °C, se incrementa el rendimiento hacia CO con el aumento de la temperatura (Fig. 22f) y la reacción de reformación de CH_4 con vapor de H_2O predomina en comparación a la reacción WGS. Así, los rendimientos altos de H_2 y CO_2 son el resultado de ambas reacciones.

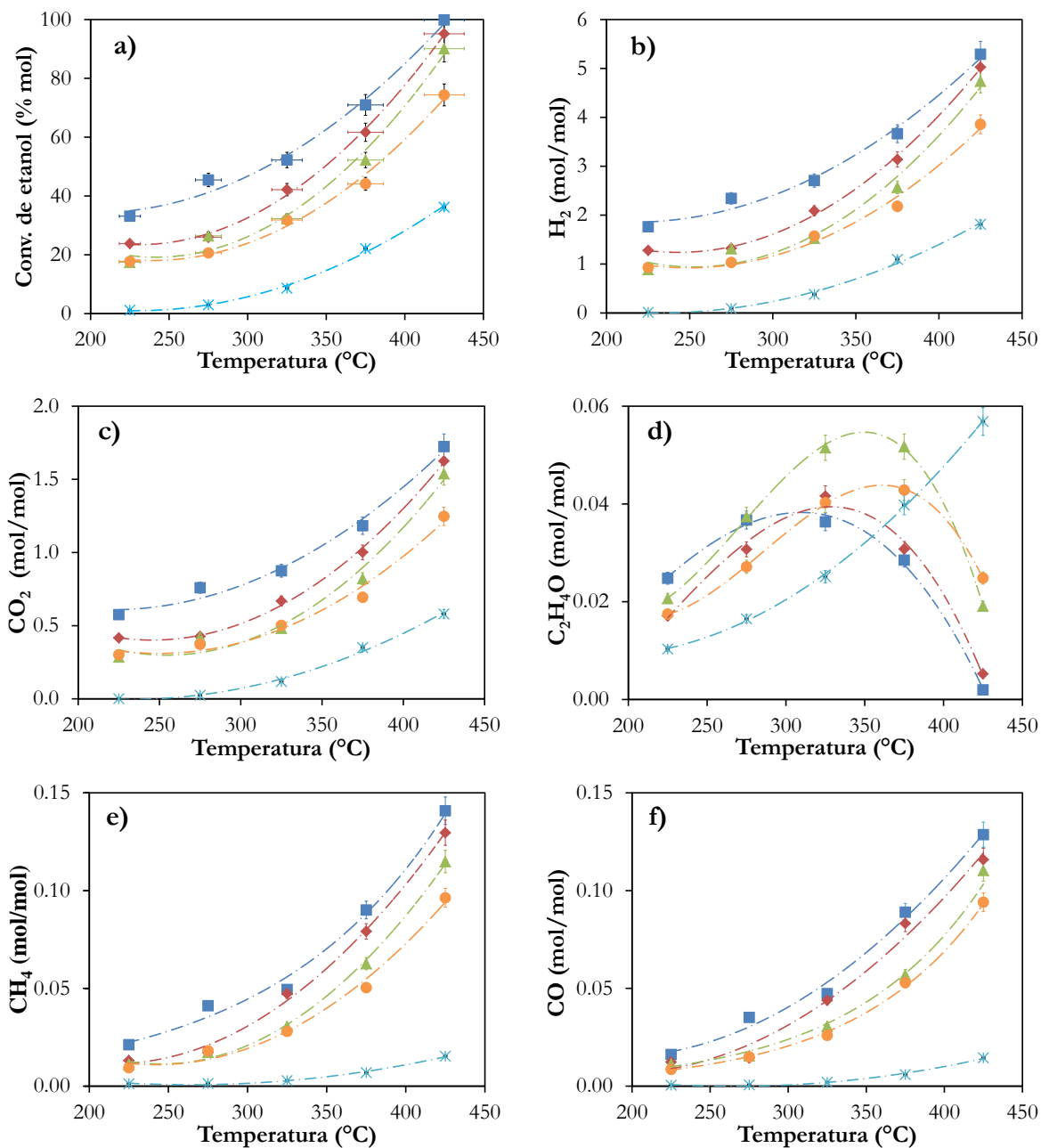


Fig. 22. Efecto de la temperatura en la conversión de C_2H_5OH y rendimientos de producto sobre los catalizadores Rh/Ce-MCM-41. WHSV = 27 h^{-1} , $H_2O/C_2H_5OH = 3$ (mol/mol).

■) Rh/Ce-MCM-41-50, ◆) Rh/Ce-MCM-41-30, ▲) Rh/Ce-MCM-41-10, ●) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, *) Rh/MCM-41.

Las Figs. 23 y 24 muestran la selectividad hacia los productos (mol de i producido por mol de C_2H_5OH convertido) obtenida para dos conversiones distintas de C_2H_5OH . Para una conversión de C_2H_5OH de 31%, la Fig. 23 muestra que la selectividad más alta hacia H_2 (5.32

mol/mol) se obtuvo sobre el catalizador Rh/Ce-MCM-41-50, la cual es mucho mayor que las selectividades obtenidas para los otros productos de reacción. De forma similar, cuando se convirtió el 52% de C₂H₅OH, la Fig. 24 indica que la mayor selectividad hacia H₂ se obtuvo sobre el mismo catalizador (5.30 mol H₂/mol C₂H₅OH). Además, sobre los diferentes catalizadores impregnados de Rh, las variaciones de las selectividades para H₂, CO₂, CO y CH₄ a diferentes conversiones son bastante pequeñas. Por ejemplo, para una conversión de 52% de C₂H₅OH, las selectividades de los productos de reacción fueron las siguientes: H₂ = 5.05 ± 0.13, CO₂ = 1.62 ± 0.04, CH₃CHO = 0.09 ± 0.03, CH₄ = 0.10 ± 0.03 y CO = 0.10 ± 0.04.

La producción enriquecida de H₂ probablemente está asociada con la capacidad de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 para facilitar la reacción WGS (CO + H₂O → CO₂ + H₂) donde la alta relación CO₂/CO se considera como un indicador de su realización [205, 206]. En tal caso, una rápida disociación del H₂O sobre la superficie catalítica podría enriquecer la presencia de la reacción WGS dentro del proceso global ESR a partir de las interacciones químicas que se presentan en las ecuaciones 37-40 [207]. Como se puede observar, las especies formiato (CO•••OH), que son intermediarios clave en la reacción WGS [208], se forman mediante la disociación del H₂O con una subsecuente interacción entre los grupos hidroxilos y el CO. Además, la gran cobertura de los grupos OH sobre la superficie de los soportes tipo Ce-MCM-41 (discutida en la sección 6.1.4) debería facilitar las reacciones WGS y ESR.



Como se mostró en la sección 6.1.8.2, en la oxidación de CO sobre los materiales Ce-MCM-41, los grupos hidroxilos presentes en la superficie pueden formar especies activas de oxígeno que reaccionan posteriormente con CO para producir CO₂. Análogamente, Rodríguez y col. [209-211] en sus investigaciones mencionan que los grupos OH pueden reaccionar fácilmente con CO y especies CH_x para incrementar los rendimientos hacia CO₂ e H₂ durante el transcurso de la reacción ESR. Por tanto, debido a que la disociación del H₂O podría no ser

un factor limitante y en vista de la nutrida presencia de especies silanoles Q_3 superficiales, la reacción WGS puede competir con la reacción de Boudouard ($2CO \rightarrow CO_2 + C$) a bajas temperaturas y eventualmente prevenir que la superficie de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 se desactive por la formación de una capa de carbón.

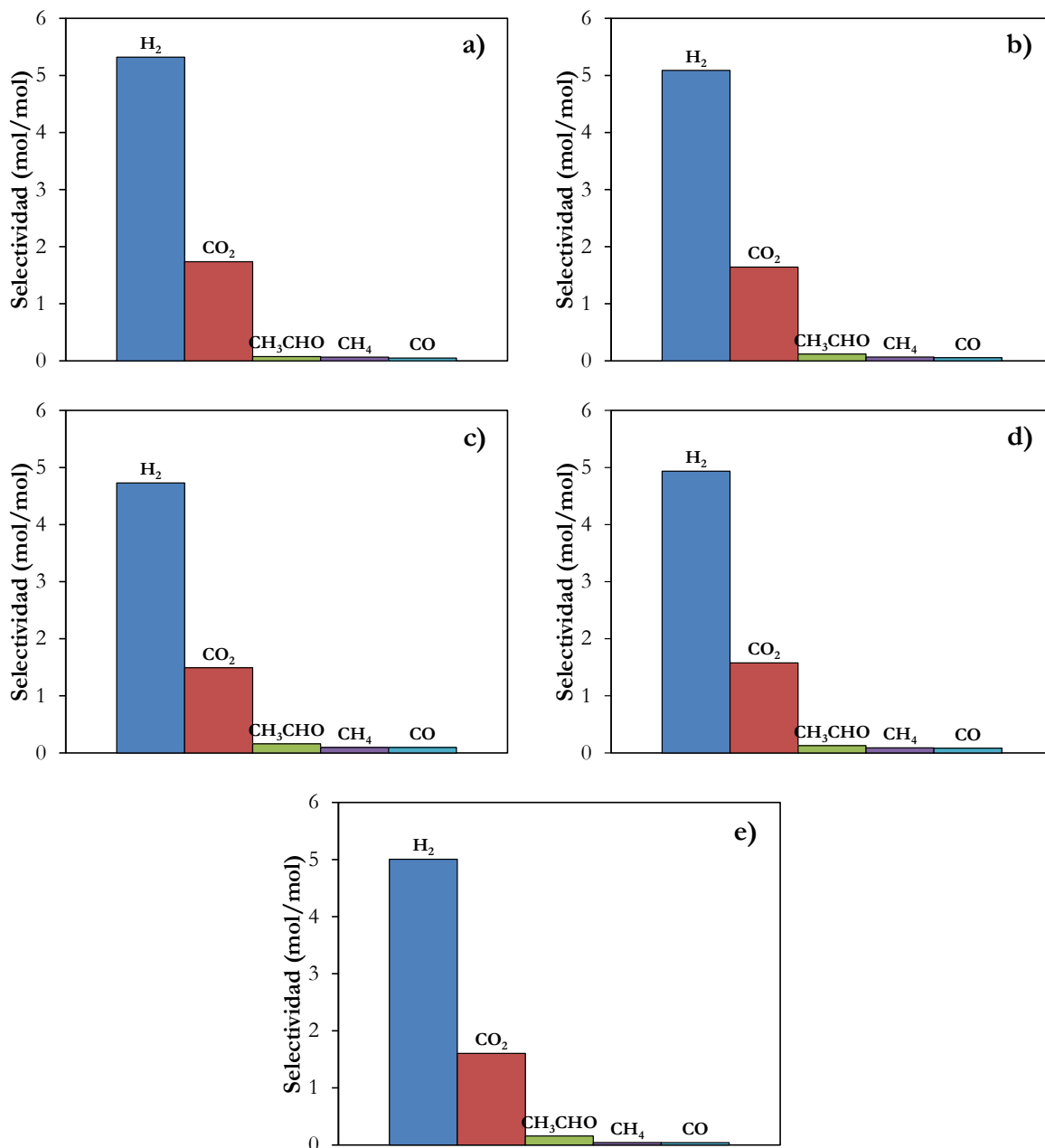


Fig. 23. Selectividad de productos en la reacción ESR a 31% de conversión de C_2H_5OH .

a) Rh/Ce-MCM-41-50, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-10,

d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, e) Rh/MCM-41.

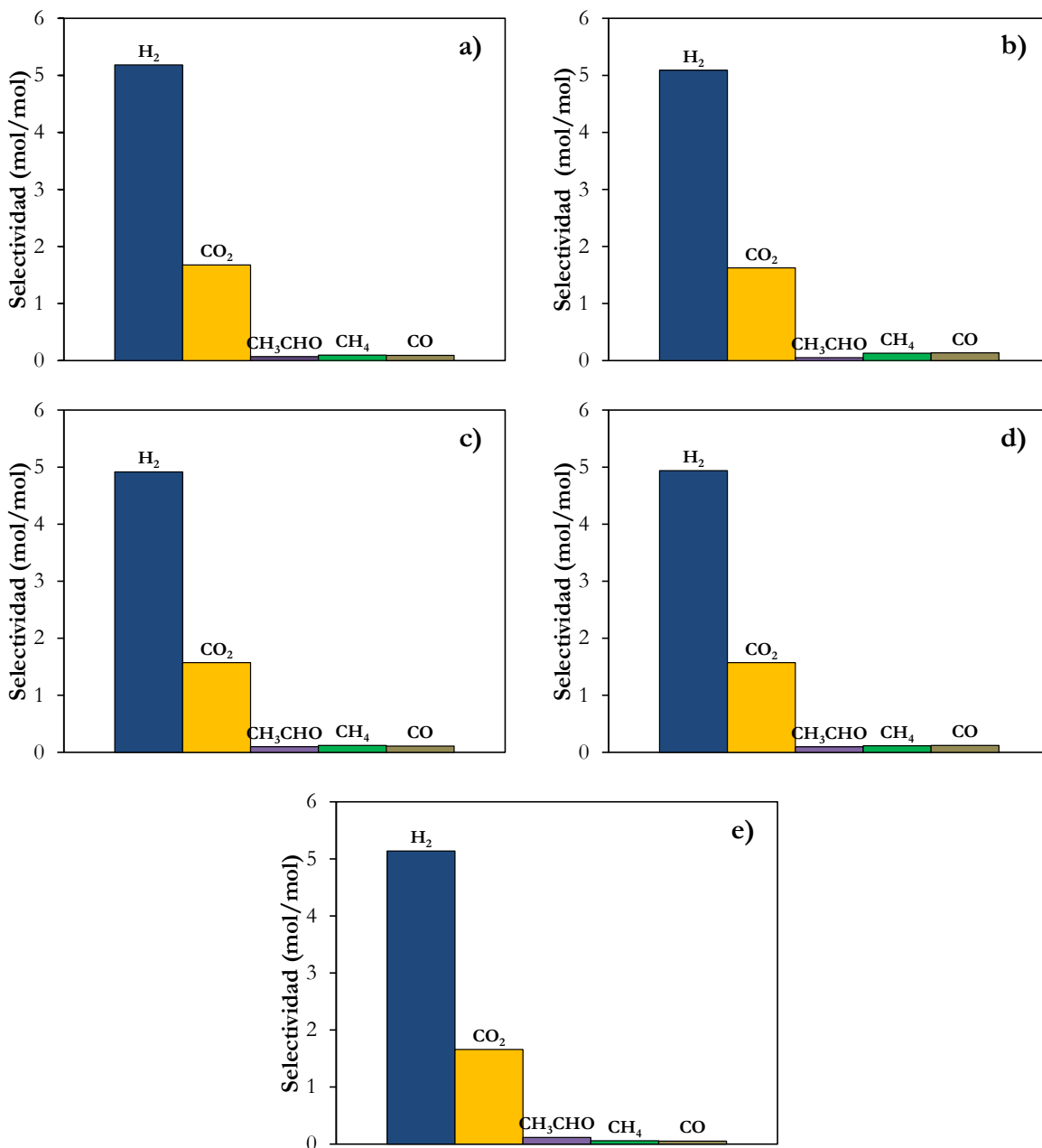


Fig. 24. Selectividad de productos en la reacción ESR a 52% de conversión de C_2H_5OH .

- a) Rh/Ce-MCM-41-50, b) Rh/Ce-MCM-41-30, c) Rh/Ce-MCM-41-10,
 d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50, e) Rh/MCM-41.

Por otro lado, como se observa en las Figs. 23a-c y 24a-c, con la introducción de CeO_2 en la estructura MCM-41 de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 se consiguió mejorar gradualmente las selectividades hacia H_2 y CO_2 en comparación a las obtenidas con el catalizador Rh/Ce-Im-MCM-41-50 (Fig 23d y 24d). Se conoce que los catalizadores que contienen CeO_2 muestran

una mayor selectividad hacia H_2 y CO_2 en las reacciones de reformación con vapor de agua [212]. Debido a sus excelentes propiedades redox junto con su alta capacidad para almacenar oxígeno, la presencia de CeO_2 en los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 pudo contribuir en la activación del H_2O a partir de una interacción con los sitios V_O ($H_2O + V_O \rightarrow H_2 + O_{red}^-$) discutidos en el análisis Raman (sección 6.2.3) [206, 213]. Por esta vía, el oxígeno incorporado en la red Si-O-Ce^{IV} coadyuvaría en la eliminación del CO residual ($CO_{ads} + O_{red}^- \rightarrow CO_2 + V_O$) y se incrementarían simultáneamente las selectividades hacia H_2 y CO_2 .

Recientemente, Cornaglia y col. [214] investigaron la estabilidad de los catalizadores de Rh soportados sobre sistemas La_2O_3/SiO_2 en la reacción ESR bajo condiciones severas de operación. Ellos encontraron que una baja concentración de La_2O_3 podría resultar en una fuerte interacción tipo Rh-La, la cual puede contribuir a la estabilización de las partículas metálicas a altas temperaturas en presencia de vapor H_2O . De esta forma, se previene el crecimiento de las partículas metálicas altamente dispersas y se reduce la desactivación del catalizador por efecto de la sinterización metálica. Así, el área interfacial metal-soporte permanece relativamente constante manteniendo la estabilidad de los catalizadores. Análogamente, bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo de investigación, el Rh metálico en contacto cercano con el CeO_2 incorporado en la estructura MCM-41 podría funcionar como la fase activa para la reacción de reformación de C_2H_5OH con vapor de agua. Específicamente, el Rh^0 puede tener interacción con el C_2H_5OH y facilitar el rompimiento efectivo del enlace C-C, mientras que las vacantes de oxígeno (discutidas en el análisis Raman, sección 6.2.3) podrían también ser responsables de la activación del H_2O para generar grupos OH adicionales ($H_2O + V_O \rightarrow OH^- + H^+$) que posteriormente pueden reaccionar con las especies intermediarias (CO, CH_x) para producir H_2 y CO_2 [215]. Shen y col. [89] propusieron un esquema de reacción similar para la ESR sobre catalizadores Ir/ CeO_2 y concluyeron que la reacción de reformación ocurre principalmente en la interface metal- CeO_2 .

Virginie y col. [58] reportaron que el óxido mixto $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8.8}$ es mucho más activo en comparación al óxido mixto $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8.8}$ para la reacción ESR. Los experimentos de actividad catalítica confirmaron que el proceso de desactivación para ambos sistemas se relaciona con los depósitos de carbón y las especies carbonato, los cuales se pueden formar a partir de las reacciones subsecuentes del CH_3CHO . A partir del empleo de Rh, los

autores reportaron un efecto benéfico en la reacción ESR, el cual se atribuyó a su capacidad para inhibir la formación de carbonatos durante la reacción y prevenir el bloqueo de las vacantes activas de oxígeno del soporte de óxidos mixtos. Al respecto, es necesario enfatizar que en la presente investigación, los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 mostraron una estabilidad catalítica aceptable durante más de 6 h de reacción. Al finalizar el test de actividad de los catalizadores impregnados con Rh no se observaron depósitos de carbón considerables en el lecho catalítico. Este hecho probablemente está relacionado con la ausencia de C_2H_4 – producido a partir de la deshidratación de C_2H_5OH – el cual es uno de los precursores de carbón cuyos depósitos sobre la superficie pueden provocar o inducir una desactivación [216].

La Tabla 12 presenta los resultados de actividad catalítica y rendimientos de productos obtenidos con diferentes catalizadores. Como se mencionó anteriormente, la incorporación de Ce^{IV} en la estructura MCM-41 mejoró considerablemente el desempeño de los catalizadores. Enseguida se hace una comparación de los resultados obtenidos con los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 y Rh/MCM-41. El catalizador Rh/MCM-41 exhibió una actividad muy pobre para la reformación de C_2H_5OH con vapor de H_2O . La conversión de C_2H_5OH a 425 °C sobre el catalizador Rh/MCM-41 solamente alcanzó el 36.2%, que es un valor mucho más bajo que el obtenido con el catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 sobre el cual se logró una conversión cercana al 100% en las mismas condiciones de reacción. Esto demuestra que la presencia de Ce en el soporte mejoró notablemente la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción ESR, debido, probablemente, al enriquecimiento de las propiedades redox como resultado de la modificación de la estructura MCM-41 con Ce.

Tabla 12. Efecto del soporte en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua.

Catalizador	$X_{C_2H_5OH}$ (% mol)	Rendimiento (mol/mol)				
		H_2	CO_2	CH_3CHO	CH_4	CO
Rh/Ce-MCM-41-50	99.9	5.3	1.7	0.00	0.14	0.13
Rh/Ce-MCM-41-30	95.1	5.0	1.6	0.00	0.13	0.11
Rh/Ce-MCM-41-10	90.0	4.7	1.5	0.02	0.11	0.11
Rh/Ce-Im-MCM-41-50	74.4	3.8	1.2	0.02	0.10	0.09
Rh/MCM-41	36.2	1.8	0.6	0.06	0.02	0.01

Temperatura de reacción: 425 °C, WHSV: ~ 27 h⁻¹, relación molar $H_2O/C_2H_5OH = 3$.

También se observó una fuerte relación entre la conversión de C_2H_5OH sobre los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 y la cantidad de Ce incorporado en la estructura MCM-41. A medida que el contenido de Ce se incrementó en el soporte Ce-MCM-41, la actividad catalítica del catalizador Rh/Ce-MCM-41 disminuyó. Por ejemplo, a 425 °C el catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 ($SiO_2/CeO_2 = 50$) presenta una conversión de C_2H_5OH de 99.9%, mientras que con el catalizador Rh/Ce-MCM-41-10 ($SiO_2/CeO_2 = 10$), sólo se obtiene una conversión del 90.0% (Tabla 8). En este sentido, la conversión de C_2H_5OH sobre los diferentes catalizadores disminuye en el siguiente orden:



Finalmente, cabe mencionar que los catalizadores Rh/Ce-MCM-41-50 y Rh/Ce-Im-MCM-41-50 presentaron diferencias significativas para la conversión de C_2H_5OH y los rendimientos de H_2 y CO_2 obtenidos. Como se estudió anteriormente en el análisis de las propiedades texturales y estructurales de los soportes mesoporosos (sección 6.1 y 6.2), los materiales MCM-41 modificados con Ce mediante el método de impregnación presentan algunas especies de CeO_2 segregadas sobre la superficie. Este hecho debe conducir a una disminución del área específica, y por tanto, a una pobre dispersión de la fase metálica de Rh depositada en el catalizador Rh/Ce-Im-MCM-41-50. Por el contrario, en el soporte Ce-MCM-41-50, los iones Ce^{IV} están distribuidos homogéneamente dentro de la estructura MCM-41, resultando en una dispersión alta de Rh sobre él. Estos resultados indican fuertemente que el método de introducción del Ce dentro de la estructura MCM-41 puede influir en gran medida sobre la actividad catalítica de los catalizadores impregnados de Rh.

6.2.8 Formación de coque y estabilidad de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41

Después de 6 h de reacción la superficie de todos los catalizadores se tornó de color negro indicando que se podrían haber formado depósitos de carbón. La Fig. 25 muestra los patrones DRX de los catalizadores usados. El análisis DRX en ángulos bajos (Fig. 25a-c) despliega las reflexiones (100), (110) y (200) que son bastantes similares a los patrones DRX de los catalizadores frescos mostrados en la Fig. 14. Este resultado confirma que la mesoestructura de todos los catalizadores permanece casi sin cambios después de la reacción.

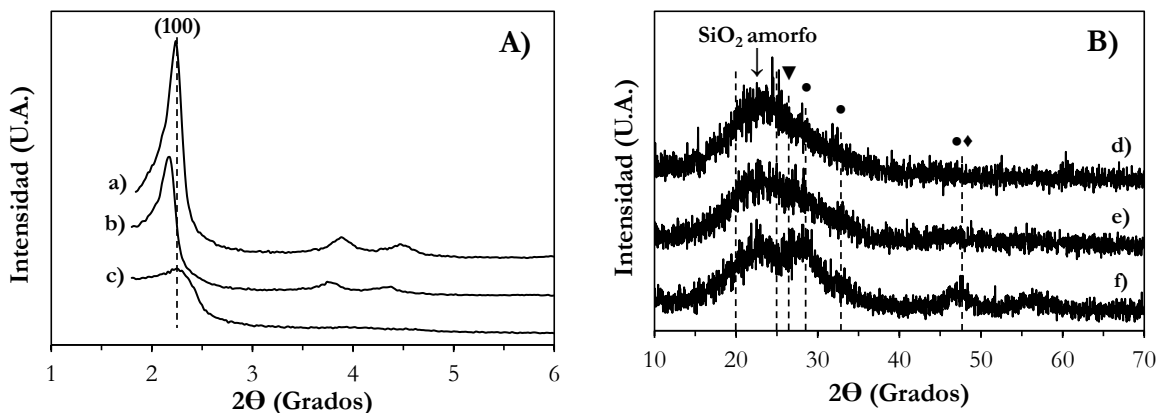


Fig. 25. Patrones DRX en A) ángulos altos y B) ángulos bajos para los catalizadores de Rh después de la reacción.

a, d) Rh/MCM-41; b, e) Rh/Ce-MCM-41-50; c, f) Rh/Ce-Im-MCM-41-50.

● CeO₂ (JCPDS 04-0593), ◆ Rh (JCPDS 05-0685), ▼ Grafito (JCPDS 41-1487).

En los patrones DRX en ángulos altos (Fig. 25d-f) se puede observar un pico de baja intensidad que corresponde al carbón de tipo grafitico, indicando la presencia de trazas de carbón sobre el catalizador, las cuales generalmente se remueven fácilmente por el método de combustión. No obstante, en los presentes experimentos los catalizadores exhibieron una actividad catalítica estable durante más de 6 h de reacción, por lo que no fue necesaria su regeneración. Por otro lado, de forma similar al catalizador fresco, a partir del análisis DRX no se detectaron a las nanopartículas de Rh debido a su diámetro pequeño o a la alta dispersión.

Los catalizadores usados en la reacción ESR se analizaron mediante la técnica XPS con el fin de obtener más información sobre los depósitos formados de carbón y el estado químico de las especies de Rh y Ce después de la reacción. Los espectros XPS en el nivel C_{1s} de la Fig. 26A muestra para todos los catalizadores una banda situada en una energía de enlace (BE, Binding Energy) alrededor de 284.6 eV. El grafito es un material que consiste de átomos de carbón sp² y el espectro XPS C_{1s} sólo muestra un pico a una BE ~284.3 eV [217, 218]. No obstante, de acuerdo a la Fig. 18, dicho pico de fotoemisión existe para los catalizadores aún antes de la reacción indicando la presencia de carbón de contaminación. Por tanto, con esta técnica de análisis no fue posible confirmar la formación de depósitos carbonáceos sobre la superficie de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 durante la reacción ESR. La única evidencia al respecto fue la obtenida a partir de los resultados DRX reportados anteriormente en la Fig. 25.

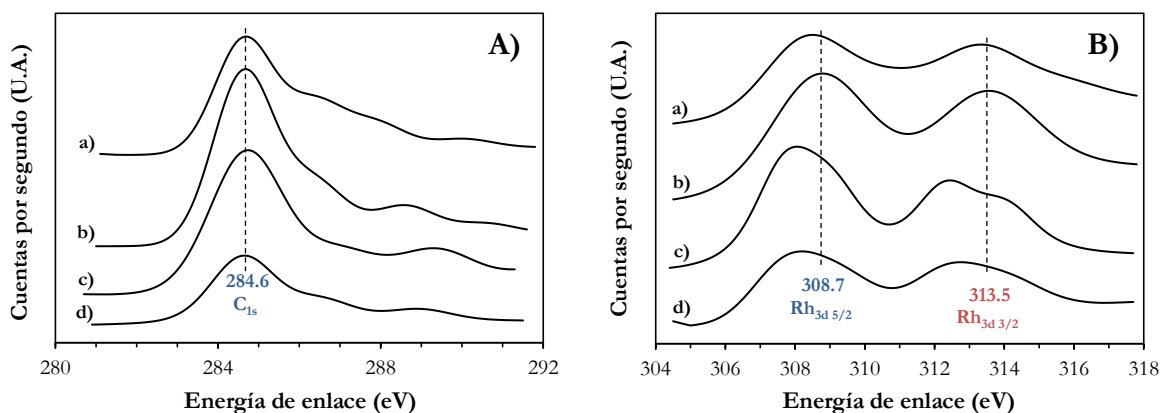


Fig. 26. Espectros XPS A) C_{1s} y B) Rh_{3d} en los catalizadores usados después de 6 h de reacción. a) Rh/MCM-41, b) Rh/Ce-MCM-41-50, c) Rh/Ce-MCM-41-10, d) Rh/Ce-Im-MCM-41-50.

Se conoce que los valores BE para el Rh⁰, Rh⁺ y Rh³⁺ en los espectros XPS para los niveles Rh_{3d} son 307.1, 307.6-309.6 y 308.8-311.3 eV, respectivamente [219, 220]. La Fig. 26B muestra que la banda del nivel Rh_{3d} 5/2 para los catalizadores Rh/MCM-41 y Rh/Ce-MCM-41-50 está centrada alrededor de 307.8-308.7 eV, mientras para los catalizadores Rh/Ce-MCM-41-10 y Rh/Ce-Im-MCM-41-50 se ubica aproximadamente a 307.8-308.2 eV. Estos resultados indican que el componente de Rh en estos catalizadores se encuentra en un estado no-estequiométrico entre Rh⁰ y Rh₂O₃. Al respecto, en los catalizadores dopados con Ce, durante la reacción es posible que el ion Ce⁴⁺ oxide parcialmente al Rh metálico, o debido a la exposición con aire después de la reacción, las muestras usadas contengan algunos iones Rhⁿ⁺ (0 < n < 3).

Los espectros XPS de los niveles Ce_{3d} muestran estados múltiples derivados de diferentes ocupaciones del nivel Ce_{4f} en el estado final [221]. Las etiquetas en la Fig. 27 siguen la convención establecida por Burroughs y col. [222], donde “u” y “v” se refieren a los componentes de los orbitales del spin 3d 5/2 y 3d 3/2, respectivamente. Generalmente, el espectro XPS Ce_{3d} para el óxido de Ce(IV) consiste de tres pares de dobletes para los orbitales del spin, que difiere del espectro XPS Ce_{3d} que presenta el óxido de Ce(III) el cual sólo muestra dos pares de dobletes para los orbitales del spin [223, 224]. En los espectros XPS Ce_{3d} para los catalizadores dopados con Ce, Rh/Ce-MCM-41-50 y Rh/Ce-MCM-41-10, se observan claramente tres pares de dobletes para los orbitales del spin, lo que implica que en esos

catalizadores domina el Ce^{4+} . Por otro lado, la energía de enlace para $Ce_{3d\ 5/2}$ en estas muestras es aproximadamente 883.1 eV, la cual es 1.7 eV mayor que para el CeO_2 puro (881.4 eV). Este resultado muestra que los iones de Ce incorporados en los catalizadores Rh/Ce-MCM-41, tienen un ambiente distinto al que presentan en el CeO_2 puro. Por ejemplo, los iones de Ce^{4+} que sustituyeron a los iones Si^{4+} en la estructura del material MCM-41.

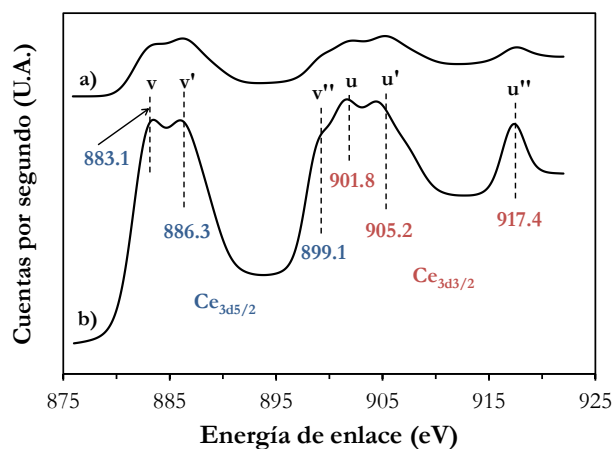


Fig. 27. Espectros XPS Ce_{3d} de los catalizadores usados después de 6 h de reacción.

a) Rh/Ce-MCM-41-50, b) Rh/Ce-MCM-41-10.

6.2.9 Conclusiones

Las técnicas de análisis DRX en ángulos bajos y fisisorción de N_2 confirmaron que fue posible introducir al ion Ce^{4+} en la estructura MCM-41, hasta una concentración de óxido de cerio alrededor de 22 % en peso, a partir de la ruta de síntesis directa hidrotérmica. El análisis TPR- H_2 mostró que el dopaje de los soportes mesoporosos con diferentes concentraciones de Ce modificó fuertemente la reducibilidad de los catalizadores impregnados con Rh. Se dilucidó que los grupos hidroxilos presentes sobre la superficie de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 consolidaron a la reacción intermediaria WGS a partir de una posible rápida disociación del H_2O lo que favoreció una alta relación CO_2/CO y una producción enriquecida de H_2 y CO_2 en el proceso global ESR. Además, la reacción WGS desempeñó otro rol fundamental al disminuir el contenido de CO dentro del reformador lo que permitió inhibir a la reacción de Boudouard y eventualmente prevenir la desactivación de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 vía la formación de carbón. Bajo las condiciones de reacción empleadas, el Rh metálico, en

contacto cercano con el CeO_2 incorporado en la estructura MCM-41, funcionó como la fase activa para interactuar con el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y facilitar el rompimiento efectivo del enlace C-C.

Se observó que la incorporación de una cantidad apropiada de Ce en la estructura MCM-41, por ejemplo $\text{Si/Ce} = 50$, puede mejorar en gran medida la actividad de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 en la reacción ESR. Sin embargo, un alto contenido de Ce disminuyó el orden estructural del soporte afectando gradualmente el comportamiento catalítico del material Rh/Ce-MCM-41-10. El método de modificación de la estructura MCM-41 con Ce también influyó considerablemente en la distribución del Rh y, por ende, en la actividad de los catalizadores. En este sentido, la ruta directa hidrotérmica fue mucho mejor que el método convencional de impregnación. Por ejemplo, en el intervalo de temperatura entre 325 y 425 °C, el catalizador Rh/Ce-MCM-41-50 mostró la mayor reducibilidad del Rh_2O_3 junto con un desempeño catalítico considerable para la reformación de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con vapor de agua. Por ejemplo, sobre este catalizador, a una temperatura de 425 °C, se logró convertir el ~100% de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con un alto rendimiento hacia H_2 (5.32 mol de H_2 por mol de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ consumido). Finalmente, en las presentes condiciones experimentales, después de 6 h de reacción, los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 mantuvieron su estructura mesoporosa casi sin cambios y sólo presentaron pequeñas cantidades de carbón sobre su superficie las cuales fueron vistas por DRX. Por tanto, el desempeño catalítico de los catalizadores impregnados con Rh fue bastante estable y no presentaron desactivación.

7. Conclusiones finales y perspectivas futuras

Con el objetivo de hacer un mejor uso de las propiedades redox del CeO_2 , se sintetizaron materiales mesoporosos MCM-41 modificados con Ce para ser empleados como soportes de catalizadores de Rh en la producción de hidrógeno libre de CO a partir de la reacción ESR. El conjunto de resultados de caracterización fisicoquímica mostró que los cationes Ce^{4+} se incorporaron en la red Si-O-Si de la estructura MCM-41 preferentemente a partir del método de síntesis directo hidrotérmico. Los materiales Ce-MCM-41 con baja carga de Ce, mostraron un arreglo hexagonal de mesoporos altamente ordenados, alta área específica y propiedades estructurales mejoradas que contribuyeron considerablemente en su estabilidad térmica e hidrotérmica. No obstante, las imágenes TEM de las muestras Ce-MCM-41 con alta carga de Ce, permitieron observar que el CeO_2 que no se incorporó en la estructura MCM-41 se encontró altamente disperso sobre la superficie de los materiales mesoporosos formando pequeñas agrupaciones o clústeres, similares a aquellos formados en los materiales tipo Ce-Im-MCM-41 preparados por el método de impregnación.

Los espectros obtenidos mediante las técnicas UV-Vis, ^{29}Si RMN CP/MAS y FTIR también mostraron evidencias sobre la incorporación del Ce^{4+} en la estructura MCM-41. El análisis UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales Ce-MCM-41 con baja concentración de Ce^{4+} indicó que la mayoría de estos iones se encontrarían dispersos uniformemente en un ambiente de coordinación tetraédrico (Ce^{IV}), y por el contrario, los iones hexa-coordinados (Ce^{VI}) son resultado de una alta concentración de Ce^{4+} o son característicos de los sólidos tipo Ce-Im-MCM-41. Los estudios ^{29}Si RMN CP/MAS mostraron claramente que la alta relación Q_3/Q_4 en los sólidos Ce-MCM-41 con bajo contenido de Ce se derivó de un incremento en el número de enlaces en la red Si-O- Ce^{4+} . Por su parte, la técnica FTIR también proporcionó evidencia adicional de la incorporación del metal en la estructura del silicato mesoporoso.

Los materiales Ce-MCM-41 y Ce-Im-MCM-41 se evaluaron empleando como reacción de prueba la oxidación de CO. Los materiales Ce-MCM-41 resultaron ser más activos y no presentaron desactivación en las condiciones de reacción empleadas. Adicionalmente, las curvas de encendido (light-off) mostraron que los sólidos CeO_2 y MCM-41 puros tuvieron una actividad relativamente pobre para esta reacción. El orden de actividad fue Ce-MCM-41-50 >

Ce-MCM-41-30 > Ce-MCM-41-10 > Ce-Im-MCM-41-50 > Ce-Im-MCM-41-30 > CeO₂ > MCM-41. Se demostró que la combinación de CeO₂ y MCM-41 fue responsable de la actividad catalítica mejorada para la oxidación de CO mostrada por los materiales Ce-MCM-41. La alta actividad de los materiales Ce-MCM-41 en comparación a los materiales Ce-Im-MCM-41, puede ser atribuida a una mayor presencia en la superficie de grupos silanoles aislados del tipo Q₃. Para la oxidación de CO sobre los materiales Ce-MCM-41 se sugirió un mecanismo de reacción donde los grupos OH superficiales son capaces de producir especies activas de oxígeno ($-\text{O}\cdots\text{OH}$) que reaccionan posteriormente con las moléculas de CO adsorbido.

En una segunda etapa se sintetizaron los catalizadores de Rh (1% en peso) por el método de impregnación a humedad incipiente empleando como soportes a los materiales mesoporosos Ce-MCM-41 y Ce-Im-Ce-MCM-41, respectivamente. La distribución del tamaño de partícula de Rh se centró en 6.8 nm y la dispersión metálica fue de 8.9% para el catalizador Rh/Ce-MCM-41. El análisis DRX en ángulos bajos mostró que la estructura mesoporosa de los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 permaneció sin cambios significativos después de los procedimientos de impregnación de la fase metálica, calcinación en aire estático y activación con la mezcla reductora. No obstante, el patrón DRX en ángulos altos para el catalizador con mayor contenido de Ce presentó algunas señales débiles asociadas con la estructura cubica tipo fluorita del CeO₂ indicando, probablemente, una segregación parcial del Ce durante el proceso de incorporación del Rh. Las propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ revelaron la presencia de una estructura mesoporosa hexagonal con orden a largo alcance y una distribución cerrada del diámetro de poro para los catalizadores con bajo contenido de Ce (5.5 y 8.8 %). Sin embargo, cuando más iones de Ce se injertaron en la estructura MCM-41 se presentó una disminución gradual en el orden de la mesoporosidad.

Los espectros Raman de los catalizadores impregnados con Rh mostraron la formación de una fase cúbica del CeO₂ incorporado en la estructura MCM-41. Además, para una alta cantidad de iones Ce⁴⁺ injertados en los materiales Ce-MCM-41 se presentó una expansión de la red Si-O-Ce. Este comportamiento podría atribuirse a una estructura deformada debido al mayor radio iónico del Ce⁴⁺ con respecto al Si⁴⁺. El análisis Raman también confirmó que la incorporación de una mayor cantidad de iones Ce⁴⁺ en la estructura MCM-41 puede generar una nutrida cantidad de vacantes de oxígeno (V_O).

El estudio con espectroscopía XPS de los catalizadores impregnados de Rh mostró que los elementos principales fueron Si^{4+} , O^{2-} y Ce^{4+} dentro de la red $(\text{Si}-\text{O})_3-\text{Si}-(\text{O}-\text{Ce})$ sintetizada por el método directo hidrotérmico. Los espectros XPS en los niveles Rh 3d de todos los catalizadores mostraron que la energía de enlace entre el Rh $3d_{5/2}$ y Rh $3d_{3/2}$ se mantuvo constante en un valor de ~ 4.9 eV el cual corresponde al estado químico Rh^{3+} .

El procedimiento TPR- H_2 aplicado a todos los catalizadores evidenció que la impregnación de la fase metálica promovió notablemente la reducibilidad del Ce^{4+} presente en la red $\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}$ de los soportes. Asimismo, la extensión de la reducción fue superior en los catalizadores tipo Rh/Ce-MCM-41. El estudio de reducción no isotérmica con H_2 permitió proponer una explicación del origen de las propiedades redox mejoradas en los soportes Ce-MCM-41. A partir de la evolución de las señales de Ce^{3+} en los catalizadores, se postuló un mecanismo de reducción superficial que incluye la participación de las especies Rh^0 . El H_2 se quimisorbe disociativamente para dar lugar a especies Rh-H superficiales, las cuales facilitan la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} a partir de la activación de las especies O^{2-} presentes en superficie y en el volumen del material.

La actividad del conjunto de catalizadores de Rh con respecto a la reacción ESR se evaluó empleando una mezcla de reacción estequiométrica $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. El orden de actividad fue Rh/Ce-MCM-41-50 > Rh/Ce-MCM-41-30 > Rh/Ce-MCM-41-10 > Rh/Ce-Im-MCM-41-50 > Rh/MCM-41. No obstante, las selectividades para H_2 , CO_2 , CO y CH_4 fueron muy similares. La relación alta CO_2/CO obtenida y la producción enriquecida de H_2 probablemente están asociadas con la capacidad de los catalizadores tipo Rh/Ce-MCM-41 para facilitar la disociación rápida del H_2O en grupos OH^- y H^+ sobre la superficie catalítica. Posteriormente, se formarían las especies formiato ($\text{CO}\cdots\text{OH}$) las cuales son intermediarios clave para la reacción WGS. Por su parte, la gran cobertura de grupos OH sobre la superficie de los materiales Ce-MCM-41 pudieron haber contribuido para la realización de la reacción WGS a bajas temperaturas en lugar de la reacción de Boudouard, la cual es una fuente importante de carbón. Adicionalmente, la presencia de Ce en los catalizadores Rh/Ce-MCM-41 podrían contribuir en la activación del H_2O a partir de una interacción con los sitios V_O ($\text{H}_2\text{O} + \text{V}_\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^-_{\text{red}}$) donde el oxígeno incorporado en la red coadyuvaría en la eliminación del CO residual incrementando simultáneamente las selectividades hacia H_2 y CO_2 .

De acuerdo a los reportes en la literatura abierta, el Rh^0 tomó un rol importante para la adsorción de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en la superficie catalítica facilitando el rompimiento efectivo del enlace C-C (Fig. 28). Además, una baja concentración de CeO_2 en el soporte podría resultar en una fuerte interacción tipo $\text{Rh}-\text{Ce}$, la cual puede contribuir en la estabilización de las partículas metálicas bajo las presentes condiciones de reacción. Por ejemplo, el catalizador $\text{Rh}/\text{Ce}-\text{MCM}-41-50$ presentó la mayor reducibilidad del CeO_2 y el mejor desempeño catalítico logrando convertir el $\sim 100\%$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a $425\text{ }^\circ\text{C}$ con un rendimiento hacia H_2 de $5.32\text{ mol H}_2/\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alimentado. En cuanto a la estabilidad de los catalizadores $\text{Rh}/\text{Ce}-\text{MCM}-41$ en la reacción ESR, es altamente probable que no se presenten cambios significativos en el tamaño de las partículas metálicas, manteniendo el área interfacial metal-soporte relativamente constante, lo que previene una desactivación por efecto de sinterización. Por otra parte, es necesario enfatizar que no se presentó el proceso de desactivación por efecto de los depósitos de carbón sobre la superficie catalítica. Este hecho probablemente está relacionado con la ausencia de C_2H_4 –fuente importante de carbón– en los productos de salida del reformador.

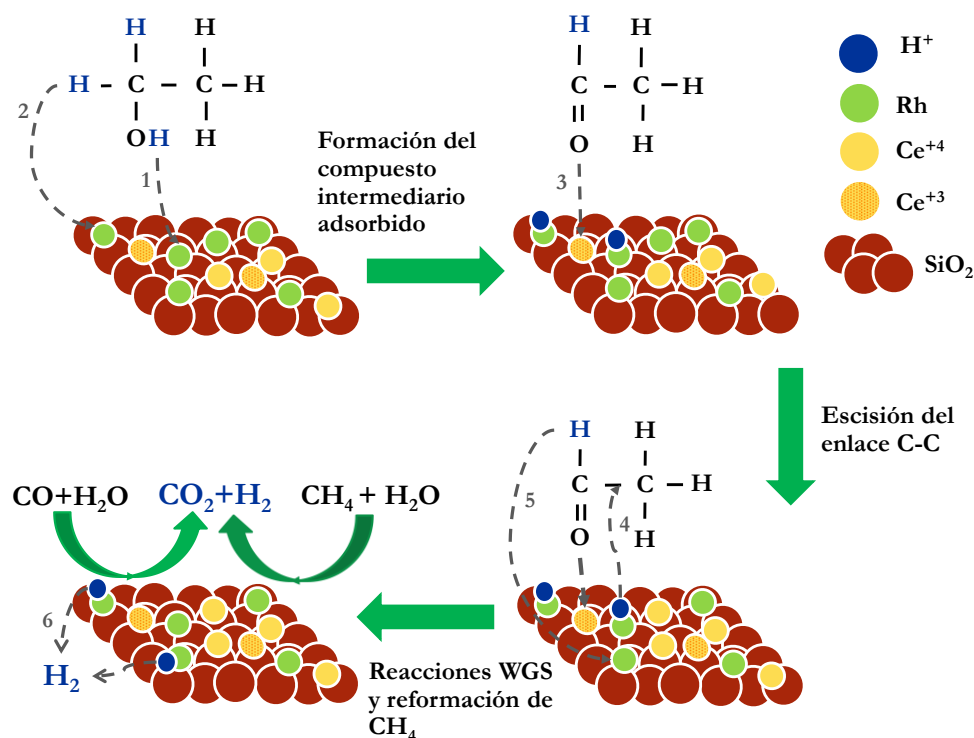


Fig. 28. Etapas de la reacción ESR sobre los catalizadores $\text{Rh}/\text{Ce}-\text{MCM}-41$.

Por último, para corroborar los mecanismos de reacción postulados en las reacciones de oxidación de CO y de desplazamiento de gas de agua (WGS) sobre la base del intermediario clave formiato ($\text{CO}\cdots\text{OH}$), se sugiere realizar un estudio exhaustivo a partir del empleo de espectroscopía infrarroja (IR). Las acciones futuras para evaluar los intermediarios de reacción superficial en el conjunto de catalizadores objetos de esta tesis y su rol en el mecanismo de reacción deberán contemplar los siguientes puntos:

- ✓ Estudios isotérmicos de la adsorción de CO mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT). Los espectros IR en modo de absorbancia permitirán identificar a las especies superficiales formadas a partir de la interacción del reactivo CO con la superficie de los materiales así como su estabilidad.
- ✓ La técnica DRIFT operando en estado estacionario permitirá correlacionar la disminución de las especies formiato con la producción del CO_2 . A partir de estos resultados se puede postular un mecanismo que permita explicar las diferentes actividades catalíticas observadas en los materiales Ce-MCM-41 y Rh/Ce-MCM-41 para las reacciones de oxidación de CO y WGS, respectivamente.
- ✓ Debe remarcarse que no se han encontrado reportes en la literatura abierta en los cuales se investigue el mecanismo de reacción de WGS sobre catalizadores de metales nobles soportados en sistemas mesoporosos modificados con Ce.
- ✓ Se espera, entonces, que una mejor comprensión de la química superficial subyacente dé origen al diseño de mejores catalizadores para el proceso global ESR a partir de promover la reacción WGS frecuentemente empleada para la purificación de H_2 .

8. Referencias

- [1] C. Wu, P.T. Williams. *Appl. Catal. B: Env.*, 102 (2011) 251.
- [2] D.P. Serrano, J.M. Coronado, V.A. de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J.A. Botas. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 12016.
- [3] Z.I. Önsan. *Turk. J. Chem.*, 31 (2007) 531.
- [4] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss. *Catal. Today*, 63 (2000) 327.
- [5] P.Y. Sheng, A. Yee, G.A. Bowmaker, H. Idriss. *J. Catal.*, 208 (2002) 393.
- [6] H.F. Rase. *Handbook of Commercial Catalysts*; CRC Press: Florida, USA, 2000.
- [7] V. Palma, E. Palo, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iaquaniello. *Chem. Eng. Trans.*, 25 (2011) 947.
- [8] A.M. da Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha. *Catal. Today*, 164 (2011) 234.
- [9] V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iaquaniello. *Appl. Catal. B: Env.*, 145 (2014) 73.
- [10] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. *Appl. Catal. A: Gen.*, 290 (2005) 200.
- [11] N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat. *Chem. Eng. J.*, 138 (2008) 264.
- [12] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dulcetti, A. Trovarreli. *J. Alloys Compd.*, 408-412 (2006) 1096.
- [13] X. Han, Y. Yu, H. He, J. Zhao, Y. Wang. *J. Power Sources*, 238 (2013) 57.
- [14] S. Abdollahzadeh-Ghom, C. Zamani, T. Andreu, M. Epifani, J.R. Morante. *Appl. Catal. B: Env.*, 108-109 (2011) 32.
- [15] L.M. Martínez, M. Areque, J.C. Vargas, A.C. Roger. *Appl. Catal. B: Env.*, 132-133 (2013) 499.
- [16] R. Di Monte, J. Kašpar. *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 633.
- [17] C. Zhang, S. Li, M. Li, S. Wang, X. Ma, J. Gong. *AIChE J.*, 58 (2012) 516.
- [18] F. Wang, W. Cai, H. Provendier, Y. Shuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, W. Shen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 13566.
- [19] K. Mohamed, S. Khalil. *J. Colloid Interface Sci.*, 315 (2007) 562.
- [20] J. Li, Y. Hao, H. Li, M. Xia, X. Sun, L. Wang. *Microporous Mesoporous Mater.*, 120 (2009) 421.
- [21] M.N. Timofeeva, S.H. Jhung, Y.K. Hwang, D.K. Kim, V.N. Panchenko, M.S. Melgunov, Yu. A. Chesalov, J.-S. Chang. *Appl. Catal. A: Gen.*, 317 (2007) 1.

- [22] N. Pal, E.-B. Cho, D. Kim. *RSC Adv.*, 4 (2014) 9213.
- [23] J. Strunk, W.C. Vining, A.T Bell. *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 4114.
- [24] Y. Li, W. Shen. *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 1543.
- [25] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 44 (2015) 132.
- [26] W. Cai, F. Wang, C. Daniel, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Descorme, H. Provendier, W. Shen, C. Mirodatos. *J. Catal.*, 286 (2012) 137.
- [27] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 13 (2009) 845.
- [28] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha. *Chem. Rev.*, 112 (2012) 4094.
- [29] M. Pudukudy, Z. Yaakob, M. Mohammad, B. Narayanan, K. Sopian. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 30 (2014) 743.
- [30] G. Nahar, V. Dupont. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 32 (2014) 777.
- [31] E.C. Faria, R.C.R. Neto, R.C. Colman, F.B. Noronha. *Catal. Today*, 228 (2014) 138.
- [32] J. Xuan, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, M. Ni. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 13 (2009) 1301.
- [33] W. Cai, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs. *Appl. Catal. B*, (145) 2014 56.
- [34] A. Tanksale, J.N. Beltramini, G.Q. Lu. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 14 (2010) 166.
- [35] S.A. Chattanathan, S. Adhikari, N. Abdoulmoumine. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 16 (2012) 2366.
- [36] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca. *J. Catal.*, 309 (2014) 460.
- [37] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11 (2007) 401.
- [38] A. Marone, G. Izzo, L. Mentuccia, G. Massini, P. Paganin, S. Rosa, C. Varrone, A. Signorini. *Renewable Energy*, 68 (2014) 6.
- [39] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8712.
- [40] B.L. Augusto, L.O.O. Costa, F.B. Noronha, R.C. Colman, L.V. Mattos. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 12258.
- [41] P. Ramirez de la Piscina, N. Homs. *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2459.
- [42] E.Y. García, M.A. Laborde. *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (1991) 307.

- [43] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar, S.C. Dhingra. *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 13.
- [44] I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana. *Int. J. Hydrogen Energy*, 25 (2000) 31.
- [45] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 21.
- [46] T.A. Semelsberger, L.F. Brown, R.L. Borup, M.A. Inbody. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1047.
- [47] G. Rabenstein, V. Hacker. *J. Power Sources*, 185 (2008) 1293.
- [48] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima. *Catal. Lett.*, 48 (1997) 223.
- [49] Y. Sekine, Y. Nakazawa, K. Oyama, T. Shimizu, S. Ogo. *Appl. Catal. A: Gen.*, 472 (2014) 113.
- [50] L. del Rio, I. López, G. Marbán. *Appl. Catal. B: Env.*, 150-151 (2014) 370.
- [51] H. Song, X. Bao, C.M. Hadad, U.S. Ozkan. *Catal. Lett.*, 141 (2011) 43.
- [52] A. Abdelkader, H. Daly, Y. Saih, K. Morgan, M.A. Mohamed, S.A. Halawy, C. Hardacre. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8263.
- [53] J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J.A. Dalmon, J. Sales, N. Homs. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3573.
- [54] A.M. Karim, Y. Su, J. Sun, C. Yang, J. Strohm, D.L. King, Y. Wang. *Appl. Catal. B: Env.*, 96 (2010) 441.
- [55] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.L. Fierro, P. Ramirez de la Piscina. *J. Catal.*, 222 (2004) 470.
- [56] H. Wang, J.L. Ye, Y. Liu, Y.D. Li, Y.N. Qin. *Catal. Today*, 129 (2007) 305.
- [57] H. Song, L. Zhang, U.S. Ozkan. *Top. Catal.*, 55 (2012) 1324.
- [58] M. Virginie, M. Araque, A.C. Roger, J.C. Vargas. *Catal. Today*, 138 (2008) 21.
- [59] S. Tuti, F. Pepe. *Catal. Lett.*, 122 (2008) 196.
- [60] A.M. Karim, Y. Su, M.H. Engelhar, D.L. King, Y. Wang. *ACS Catal.*, 1 (2011) 279.
- [61] N. Bion, F. Epron, D. Duprez. *Catalysis*, 22 (2010) 1.
- [62] A.J. Vizcaino, P. Arena, G. Baronetti, A. Carrero, J.A. Calles, M.A. Laborde, N. Amadeo. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3489.
- [63] X. Hu, G. Lu. *Green Chem.*, 11 (2009) 724.
- [64] J.L. Rangel Costa, G.S. Marchetti, M.C. Rangel. *Catal Today*, 77 (2002) 205.
- [65] S.C. Huang, C.H. Lin, J.H. Wang. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9826.
- [66] I. Chen, S. Lin. *Appl. Catal. B: Env.*, 148-149 (2014) 509.

- [67] Z. Wang, C. Wang, S. Chen, Y. Liu. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5644.
- [68] G. Özkan, S. Gök, G. Özkan. *Chem. Eng. J.*, 171 (2011) 1270.
- [69] F. Soybal-Baltacıoğlu, A. Erhan Aksoyly, I. Önsan. *Catal. Today*, 138 (2008) 183.
- [70] A. Machocki, A. Denis, W. Grzegorzczuk, W. Gac. *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5551.
- [71] J.F. Da Costa-Serra, R. Guil-Lopez, A. Chica. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6709.
- [72] J. Liu, C. Lee, C. Wang, C. Yeh, C. Wang. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4069.
- [73] A.C. Furtado, C.G. Alonso, M.P. Cantao, N.C. Fernandes-Machado. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7189.
- [74] M.A. Ebiad, D.R. Abad El-Hafiz, R.A. Elsalamony, L.S. Mohamed. *RSC. Adv.*, 2 (2012) 8145.
- [75] I. Coronel, J.F. Múñera, A.M. Tarditi, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. B: Env.*, 160-161 (2014) 254.
- [76] S. Tosti, M. Zerbo, A. Basile, V.C. Calabró, F. Borgognoni, A. Santucci. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 701.
- [77] T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito. *Appl. Catal. B: Env.*, 146 (2014) 221.
- [78] I.A.C. Ramos, T. Montini, B. Lorenzut, H. Troiani, F.C. Gennari, M. Graziani. *Catal. Today*, 180 (2012) 96.
- [79] J. Siang, C. Lee, C. Wang, W. Wang, C. Deng, C. Yeh. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3456.
- [80] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss. *Catal. Today*, 63 (2000) 327.
- [81] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez. *Catal. Commun.*, 3 (2002) 263.
- [82] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X. E. Verykios. *Appl. Catal. B: Env.*, 43 (2003) 345.
- [83] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Modello, F. Frusteri. *Appl. Catal. A: Gen.*, 249 (2003) 119.
- [84] S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni. *J. Power Sources*, 123 (2003) 10.
- [85] F. Can, A. Le Valant, N. Bion, F. Epron, D. Duprez. *J. Phys. Chem. C.*, 112 (2008) 14145.
- [86] J.H. Wang, C.S. Lee, M.C. Lin. *J. Phys. Chem. C.*, 113 (2009) 6681.
- [87] A.M. da Silva, K.R. de Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha. *Appl. Catal. B: Env.*, 102 (2011) 94.
- [88] E. Lopez, D.A. Anzola, S. Schbib, D. Borio, J. Llorca. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4418.

- [89] W. Cai, F. Wang, A.C. van Veen, H. Provendier, C. Mirodatos, W. Shen. *Catal. Today*, 138 (2008) 152.
- [90] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, X. Yi, W. Shen. *Catal. Commun.*, 7 (2006) 367.
- [91] J.Y.Z. Chiou, J.Y. Siang, S.Y. Yang, K.F. Ho, C.L. Lee, C.T. Yeh. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 13667.
- [92] W. Cai, F. Wang, E. Zhan, A.C. van Veen, C. Mirodatos, W. Shen. *J. Catal.*, 257 (2008) 96.
- [93] W. Cai, F. Wang, A.C. van Veen, C. Descorme, Y. Shuurman, W. Shen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 5 (2010) 1152.
- [94] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, X. Yi, W. Shen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2367.
- [95] B. Zhang, W. Cai, Y. Li, Y. Xu, W. Shen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4377.
- [96] B. Zhang, X. Wang, Y. Li, X. Tang, W. Shen. *J. Rare Earths*, 27 (2009) 475.
- [97] B. Kaya, S. Irmak, A. Hesenov, O. Erbatur, C. Erkey. *Bioresour. Technol.*, 123 (2012) 723.
- [98] E. Krалева, S. Sokolov, M. Schneider, H. Ehrich. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4380.
- [99] G. Zhou, L. Barrio, S. Agnoli, S.D. Senanayake, J. Evans, A. Kubacka. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 9680.
- [100] S.I. Ito, K. Tomishige. *Catal. Commun.*, 12 (2010) 157.
- [101] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli. *J. Power Sources*, 124 (2003) 99.
- [102] S.J. Han, Y.J. Bang, J. Yoo, S. Park, K.H. Kang, J.H. Choi, J.H. Song, I.K. Song. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 10445.
- [103] N. Palmeri, S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, F. Frusteri, J.C.J. Bart. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3335.
- [104] X.Z. Deng, J. Sun, S.S. Yu, J.Y. Xi, W.T. Zhu, X.P. Qiu. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1008.
- [105] C. Choong, L. Huang, Z. Zhong, J. Lin, L. Hong, L. Chen. *Appl. Catal. A: Gen.*, 407 (2011) 155.
- [106] M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1462.
- [107] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato. *Catal. Commun.*, 5 (2004) 611.

- [108] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri. *J. Power Sources*, 108 (2002) 53.
- [109] V. Subramani, C. Song. *Catalysis*, 20 (2007) 65.
- [110] Y. Li, W.J. Shen. *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 1543.
- [111] M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer. *Surf. Sci. Rep.*, 62 (2007) 219.
- [112] W. Hsiao, Y. Lin, Y. Chen, C. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 441 (2007) 294.
- [113] Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury. *J. Catal.*, 285 (2012) 61.
- [114] J. Sun, Y. Wang, J. Li, G. Xiao, L. Zhang, H. Li. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3087.
- [115] J. Li, J. Sun, L. Zhang, Y. Sheng, X. Qiu, L. Chen. *J. Fuel. Chem. Technol.*, 38 (2010) 332.
- [116] P. Biswas, D. Kunzru. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 969.
- [117] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha. *Chem. Rev.*, 112 (2012) 4094.
- [118] I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata. *Catal. Lett.*, 105 (2005) 249.
- [119] M. Domok, M. Tóth, J. Raskó, A. Erdőhelyi. *Appl. Catal. A: Env.*, 69 (2007) 262.
- [120] S.M. de Lima, A.M. da Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha. *Appl. Catal. A: Env.*, 352 (2009) 95.
- [121] A. Erdőhelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán. *Catal. Today*, 116 (2006) 367.
- [122] H. Roh, A. Platon, Y. Wang, D.L. King. *Catal. Lett.*, 110 (2006) 1.
- [123] A. Platon, H.S. Roh, D.L. King, Y. Wang. *Top. Catal.*, 46 (2007) 374.
- [124] A.E. Galetti, M.F. Gomez, L.A. Arrua, A.J. Marchi, M.C. Abello. *Catal. Comm.*, 9 (2008) 1201.
- [125] H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y.N. Qin. *Chem. Eng. J.*, 145 (2008) 25.
- [126] F. Romero-Sarria, J.C. Vargas, A. Roger, A. Kiennemann. *Catal. Today*, 133 (2008) 149.
- [127] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 2193.
- [128] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues. *Chem. Eng. J.*, 117 (2006) 39.
- [129] M.S. Batista, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31 (2006) 1204.
- [130] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu, W. Shen. *Catal. Comm.*, 7 (2006) 367.
- [131] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello. *Appl. Catal. A: Gen.*, 304 (2006) 116.

- [132] O.A. González Vargas (2004), *Producción de hidrógeno libre de CO a partir de la descomposición catalítica del metano*. Tesis de Maestría en Ciencias, IPN-ESIQIE. México, D. F.
- [133] S. Liu, K. Zhang, L. Fang, Y. Li. *Energy Fuels*, 22 (2008) 1365.
- [134] D.L. Trimm. *Catal. Today*, 49 (1999) 3.
- [135] A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, K.R. Souza, L.V. Mattos, F.B. Noronha. *Catal. Comm.*, 11 (2010) 736.
- [136] H.S. Roh, Y. Wang, D.L. King, A. Platon, Y.H. Chin. *Catal. Lett.*, 108 (2006) 15.
- [137] M. Guisnet, P. Magnoux. *Appl. Catal.*, 54 (1989) 1.
- [138] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto. In *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2006, p 654.
- [139] L.V. Mattos, F.B. Noronha, J.L.F. Monteiro. *J. Catal.*, 209 (2002) 166.
- [140] K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts. *J. Catal.*, 227 (2004) 101.
- [141] J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen. *CATTECH*, 6 (2002) 150.
- [142] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. Norskov. *Adv. Catal.*, 47 (2002) 65.
- [143] C.S. Song. *Catal. Today*, 77 (2002) 17.
- [144] J.G. Nunan, H.J. Robota, M.J. Cohn, S.A. Bradley. *J. Catal.*, 133 (1992) 309.
- [145] W. Sutthisripok, S. Sattayanurak, L. Sikong. *J. Porous Mater.*, 15 (2008) 519.
- [146] E. Ramírez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, D. Chadwick. *Catal. Today*, 78 (2003) 433.
- [147] P. Aguiar, E. Ramírez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, L.S. Kershenbaum, D. Chadwick. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 145 (2003) 387.
- [148] E. Ramírez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick. *Appl. Catal. B: Env.*, 47 (2004) 127.
- [149] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat. *Chem. Eng. J.*, 112 (2005) 13.
- [150] A. Trovarelli. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 38 (1996) 439.
- [151] S.C. Laha, P. Mukherjee, S.R. Sainkar, R. Kumar. *J. Catal.*, 207 (2002) 213.
- [152] F. Di Renzo, D. Desplandier, A. Galarneau, F. Fajula. *Catal Today.*, 66 (2001) 75.
- [153] J.M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16742.
- [154] P.L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.K. Unger. *Langmuir*, 11 (1995) 574.
- [155] X.S. Zhao, F. Audsley, G.Q. Lu. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4143.
- [156] A. Corma. *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [157] M. Nandi, P. Roy, H. Uyama, A. Bhaumik. *Dalton Trans.*, 40 (2011) 12510.

- [158] R. Peng, D. Zhao, N.M. Dimitrijevic, T. Rajh, R.T. Koodali. *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 1605.
- [159] N. Pal, M. Paul, A. Bhaumik. *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 1805.
- [160] A. Zukal, J. Mayerová, J. Čejka. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 5240.
- [161] W.H. Yao, Y.J. Chen, L. Min, H. Fang, Z.Y. Yan, H.L. Wang, J.Q. Wang. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 246 (2006) 162.
- [162] M.D. Kadgaonkar, S.C. Laha, R.K. Pandey, P. Kumar, S.P. Mirajkar, R. Kumar. *Catal. Today*, 97 (2004) 225.
- [163] A.S. Araujo, M. Jaroniec. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129 (2000) 187.
- [164] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt. *Zeolites*, 18 (1997) 408.
- [165] A. Derylo-Marczewska, W. Gac, N. Popivnyac, G. Zukocinski, S. Pasieczna. *Catal. Today*, 114 (2006) 293.
- [166] A.S. Araujo, J. Aquino, M.J.B. Souza, A.O.S. Silva. *J. Solid State Chem.*, 171 (2003) 371.
- [167] X. Wu, S. Kawi. *Catal. Today*, 148 (2009) 251.
- [168] M. Lindo, A.J. Vizcaíno, J.A. Calles, A. Carrero. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5895.
- [169] Y. Ren, Z. Ma, P.G. Bruce. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 4909.
- [170] Y. Shi, Y. Wan, D. Zhao. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 3854.
- [171] D.P. Serrano, J.M. Coronado, V.A de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J.Á. Botas. *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 12016.
- [172] D. Terribile, A. Trovarelli, C. de Leintenburg, G. Dolcetti, J. Llorca. *Chem. Mater. Chem. Mater.*, 9 (1997) 2676.
- [173] J.T. Richardson. *Principles of Catalyst Development*; Plenum Press, New York, USA, 1989.
- [174] R.L. Puurunen, S.M.K. Airaksinen, A.O.I. Krause. *J. Catal.*, 213 (2003) 281.
- [175] L.F. Chen, L.E. Noreña, J. Navarrete, J.A. Wang. *Mater. Chem. Phys.*, 97 (2006) 236.
- [176] Z.-Y. Yuan, H.-T. Ma, Q. Luo, W. Zhou. *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 299.
- [177] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; VCH, Federal Republic of Germany, 1997.
- [178] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 3651.
- [179] M.L. Occelli, S. Biz, A. Auroux. *Appl. Catal. A: Gen.*, 183 (1999) 231.
- [180] P. Schacht, L. Noreña-Franco, J. Ancheyta, S. Ramirez, I. Hernandez-Perez, L.A. Garcia. *Catal. Today*, 98 (2004) 115.
- [181] P. Kalita, N.M. Gupta, R. Kumar. *J. Catal.*, 245 (2007) 338.

- [182] P. Salas, J.A. Wang, H. Armendariz, C. Angeles-Chavez, L.F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 139.
- [183] A. Bensalem, J.C. Muller, F. Bozon-Verduraz. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(1) (1992) 153.
- [184] D.J. Rosenberg, F. Coloma, J.A. Anderson. *J. Catal.*, 210 (2002) 218.
- [185] M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 48 (1989) 133.
- [186] M.F. Luo, Y.P. Song, J.Q. Lu, X.Y. Wang, Z.Y. Pu. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 12686.
- [187] M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta. *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, 199 (2003) 73.
- [188] Y.F. Han, Z. Zhong, K. Ramesh, F. Chen, L. Chen. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 3163.
- [189] M.F.L. Johnson, J. Mooi. *J. Catal.*, 103 (1987) 502.
- [190] M. Date, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2129.
- [191] E. Quinet, L. Piccolo, F. Morfin, P. Avenier, F. Diehl, V. Caps, J.L. Rousset. *J. Catal.*, 268 (2009) 384.
- [192] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, P. Colomban. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2007.
- [193] Z.V. Popovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, M.J. Konstantinovic, M. Scepanovic. *J. Raman Spectrosc.*, 38 (2007) 750.
- [194] B. Choudhury, A. Choudhury. *Mater. Chem. Phys.*, 131 (2012) 666.
- [195] E. Cano, M.A. Garcia, M.A. Villegas, G. Battaglin, J. Llopis, J.M. Bastidas. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27 (2003) 293.
- [196] A.K. Sinha, K. Suzuki. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 1708.
- [197] L.J. Webb, E.J. Nemanick, J.S. Biteen, D.W. Knapp, D.J. Michalak, M.C. Traub, A.S.Y. Chan, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 3930.
- [198] X. Han, Y. Yu, H. He, W. Shan. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 10293.
- [199] A.B. Kroner, M.A. Newton, M. Tromp, A.E. Russell, A.J. Dent, J. Evans. *Chemphyschem*, 14 (2013) 3606.
- [200] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu. *Chem. Mater.*, 22 (2010) 467.
- [201] G. Zhang, Z. Shen, M. Liu, C. Guo, P. Sun, Z. Yuan, B. Li, D. Ding, T. Chen. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 25782.
- [202] J.A. Wang, T. López, X. Bokhimi, O. Novaro. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 239 (2005) 249.
- [203] S. Alini, A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, S. Paganelli. *Appl. Catal. A: Gen.*, 292 (2005) 105.

- [204] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishigue. *Appl. Catal. B: Env.*, 94 (2010) 318.
- [205] S.M. Kim, S.I Woo. *Chem. Sus. Chem.*, 5 (2012) 1513.
- [206] J. Carrasco, D. López-Duran, Z. Liu, T. Duchoň, J. Evans, S.D. Senanayake, E.J. Crumlin, V. Matolín, J.A. Rodríguez, M.V. Ganduglia-Pirovano. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 3917.
- [207] C. Zerva, C. J. Philippopoulos. *Appl. Catal. B: Env.*, 67 (2006) 105.
- [208] P.O.P. Graf, P.J.M. de Vlieger, B.L. Mojet, L. Lefferts. *J. Catal.*, 262 (2009) 181.
- [209] G. Zhou, L. Barrio, S. Agnoli, S.D. Senanayake, J. Evans, A. Kubacka, M. Estrella, J.C. Hanson, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.A. Rodríguez. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 9680.
- [210] L. Barrio, A. Kubacka, G. Zhou, M. Estrella, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, M. Fernández-García, J.A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12689.
- [211] S. Senanayake, J. Evans, S. Agnoli, L. Barrio, T. Chen, J. Hrbek, J.A. Rodríguez. *Top. Catal.*, 54 (2011) 34.
- [212] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O. da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha. *J. Catal.*, 268 (2009) 268.
- [213] X. Wang, J.A. Rodríguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2005) 428.
- [214] L. Coronel, J.F. Múnera, A.M. Tarditi, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. B: Env.*, 160-161 (2014) 254.
- [215] D. Li, L. Zeng, X. Li, X. Wang, H. Ma, S. Assabumrungrat, J. Gong. *Appl. Catal. B: Env.*, 176-177 (2015) 532.
- [216] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1075.
- [217] P. Mere, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot. *Appl. Surf. Sci.*, 136 (1998) 105.
- [218] F.Y. Xie, W.G. Xie, J. Chen, X. Liu, D.Y. Lu, W.H. Zhang. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 26 (2008) 102.
- [219] J.S. Brinen, A. Malera. *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2525.
- [220] J.S. Brinen, J.L. Schmitt, W.R. Doughman, P.J. Achorn, L.A. Siegel, W.N. Delgass. *J. Catal.* 40 (1975) 295.
- [221] A. Kotani, T. Jo, J.C. Parlebas. *Adv. Phys.*, 37 (1988) 85.

- [222] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 17 (1976) 1686.
- [223] A. Pfau, K.D. Schierbaum. *Surf. Sci.*, 321 (1994) 71.
- [224] E. Paparazzo, G.M. Ingo, N. Zacchetti. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9 (1991) 1416.

Apéndice A. Metodología de cálculo para la conversión de C_2H_5OH y selectividad de productos

Análisis cromatográfico

A partir de los datos experimentales obtenidos con el cromatógrafo de gases para el efluente del reactor es posible obtener el **grado de conversión** del C_2H_5OH y la **selectividad** de productos en la reacción ESR. En primer lugar, es necesario realizar las curvas de calibración de los detectores empleados (FID y TCD) a partir de la inyección al cromatógrafo de diferentes muestras de reactivo en concentraciones conocidas. Posteriormente, con los datos obtenidos, se realiza una curva de concentración del analito contra la respectiva área de respuesta. En la Tabla A1 se presentan las condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis de reactivos y *productos condensables*: acetaldehído (C_2H_5O) y etanol (C_2H_5OH); y *gases ligeros no-condensables*: metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO).

Tabla A1. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases HP 5890.

Característica	Condensables	No-Condensables
Volumen de inyección (ml)	1.0 (Loop)	1.0 (Loop)
Detector	FID	TCD
Columna (ALLTECH)	AT-1	AT-Molosieve
Gas de arrastre	He (99.99%)	He (99.99%)
Flujo en columna (constante) (ml/min)	7.0	6.1
Flujo del gas auxiliar (ml/min)	30.5	8.1
Flujo del gas de referencia (ml/min)	---	15.6
Flujo de aire (ml/min)	448	---
Flujo de hidrógeno (ml/min)	80	---
Presión en columna (psi)	7.0 psi	7.0
Modo de inyección	Splitless	Splitless
Temperatura del detector ($^{\circ}C$)	100	200
Temperatura del inyector ($^{\circ}C$)	175	175
Temperatura del horno (isotérmico) ($^{\circ}C$)	32	32

- Cuantificación de gases condensables

La cuantificación de los gases condensables se realiza con un detector FID. En las Figs. A1 y A2 se presentan las curvas de calibración obtenidas en el barrido de concentraciones de C_2H_5OH y C_2H_4O suministrando una mezcla $H_2O/C_2H_5OH = 3$ (mol/mol) y $H_2O/C_2H_4O = 10$ (mol/mol), respectivamente. En ambos casos el flujo de gas inerte (He) se mantuvo constante (100 ml/min). Las Figs. A3 y A4 muestran los cromatogramas típicos de las mezclas mencionadas obtenidos en las condiciones de análisis descritas en la Tabla A1.

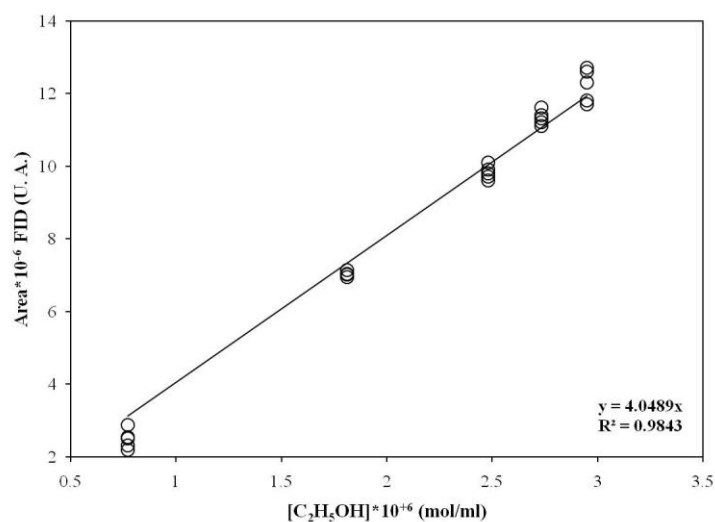


Fig. A1. Curva de calibración cromatográfica para diferentes $[C_2H_5OH]$ empleando FID.

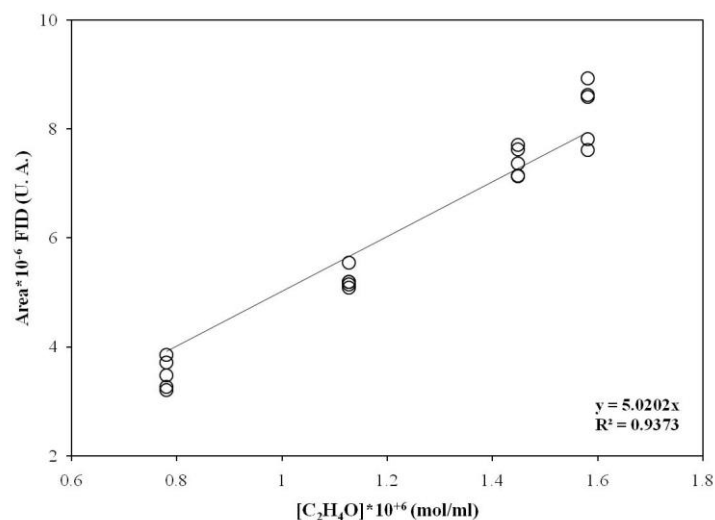


Fig. A2. Curva de calibración cromatográfica para diferentes $[C_2H_4O]$ empleando FID.

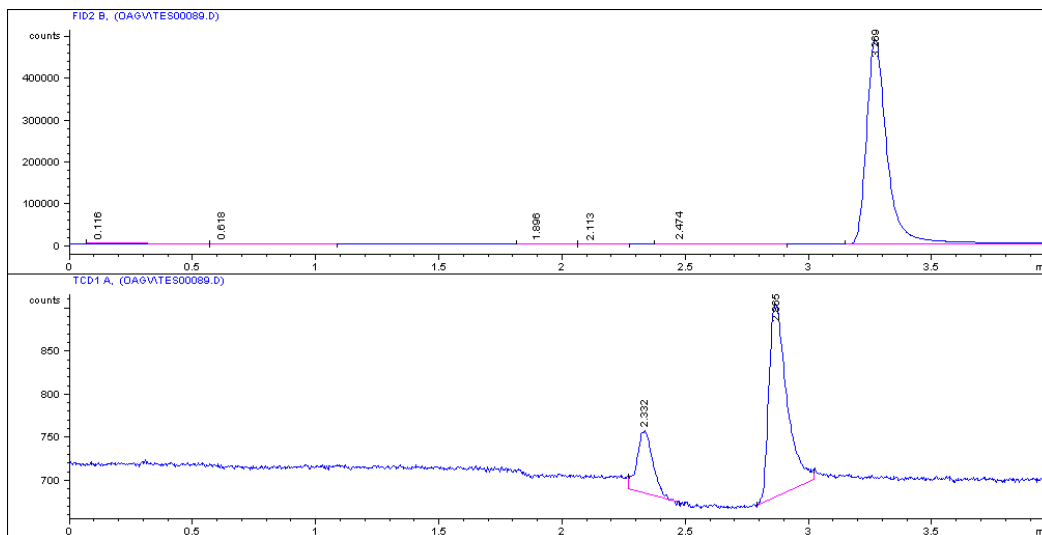


Fig. A3. Cromatograma para la mezcla $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ diluida en He.

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0.7705 \times 10^{-6} \text{ mol/ml.}$$

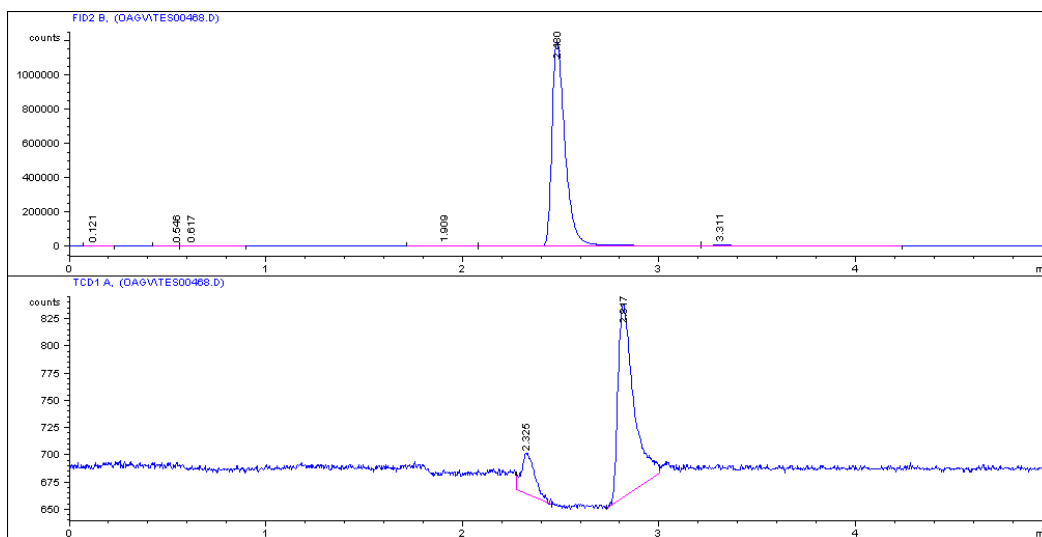


Fig. A4. Cromatograma para la mezcla $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ diluida en He.

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] = 1.1264 \times 10^{-6} \text{ mol/ml.}$$

- Cuantificación de gases ligeros

Para la identificación y cuantificación de los gases ligeros (no-condensables) producidos en la reacción, se emplea un detector de conductividad térmica (TCD). Sin embargo, en el caso de CH_4 , si se emplea el detector FID se obtiene una respuesta más intensa. Las curvas de calibración para el CH_4 y CO se obtuvieron empleando mezclas de concentración conocida

CH₄/He y CO/He, respectivamente. En las Figs. A5a-b y A6 se presentan las curvas de calibración para el CH₄ y CO, respectivamente, obtenidas a partir del área de respuesta para diferentes concentraciones. En las Figs. A7 y A8 se muestran los cromatogramas característicos para CH₄ y CO diluidos en He, respectivamente.

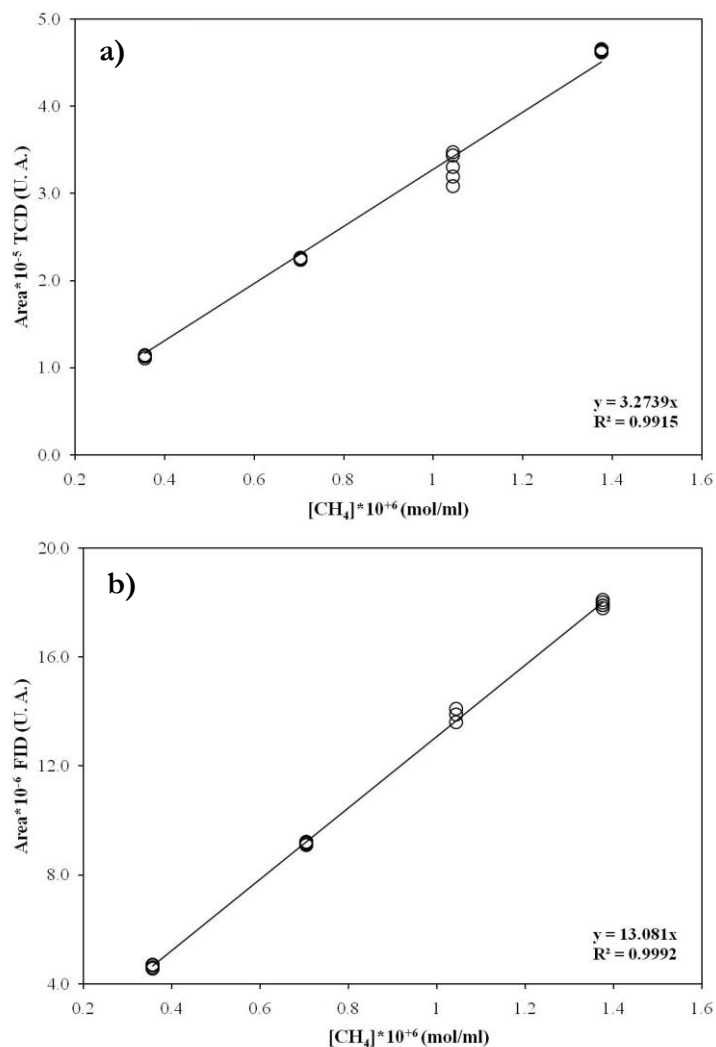


Fig. A5. Curvas de calibración cromatográficas para diferentes [CH₄] empleando los detectores a) TCD y b) FID.

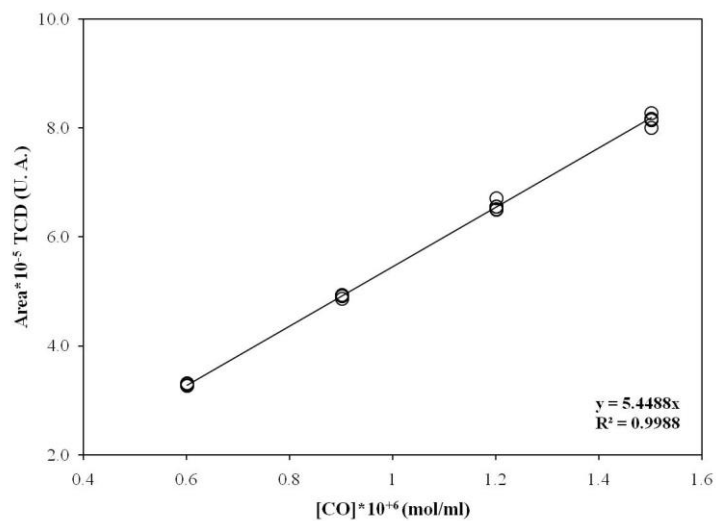


Fig. A6. Curva de calibración cromatográfica para diferentes [CO] empleando TCD.

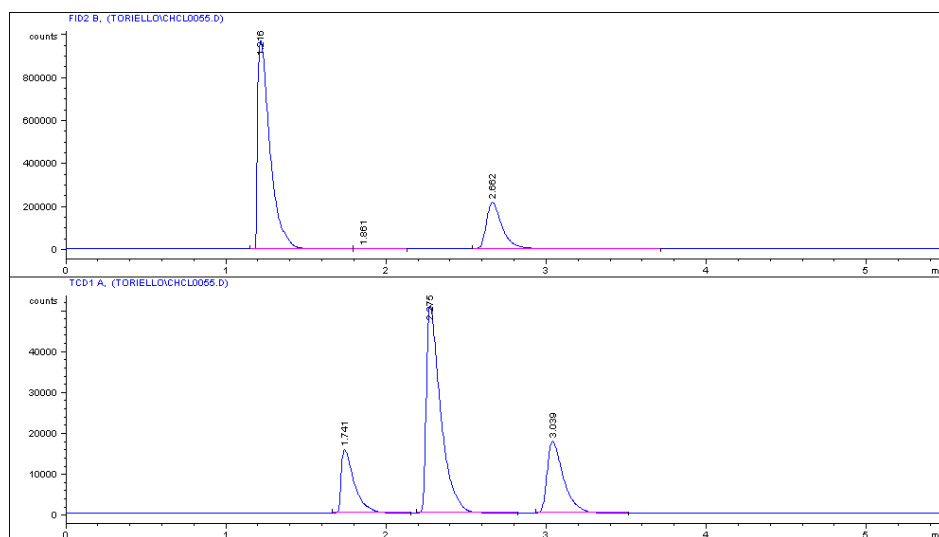


Fig. A7. Cromatograma para la mezcla CH₄/He. [CH₄] = 0.3560 × 10⁻⁶ mol/ml.

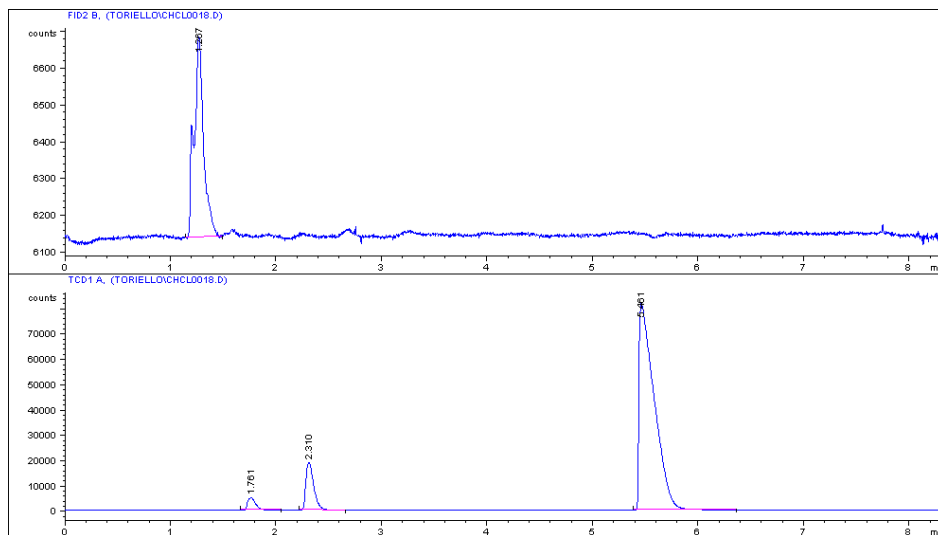


Fig. A8. Cromatograma para la mezcla CO/He. $[\text{CO}] = 0.8170 \times 10^{-6}$ mol/ml.

En la Tabla A2 se enlistan los tiempos de retención (t_r) en columna para los hidrocarburos y gases ligeros de acuerdo a las condiciones de operación del cromatografo de gases descritas en la Tabla A1.

Tabla A2. Tiempos de retención de reactivos y productos.

Compuesto	t_r (min)	Detector
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3.27	FID
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	2.48	FID
CH_4	1.22	FID
CH_4	3.04	TCD
CO	5.46	TCD

Estimación del grado de conversión para el $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y selectividad de productos

La mayor parte de los sistemas por lotes y continuos en fase líquida, y algunos de fase gaseosa, pertenecen a la categoría en los que el **volumen de reacción (V)** o el **flujo volumétrico (v)** no varía a medida que avanza la reacción. Sin embargo, comúnmente, el valor de v varía para las reacciones en fase gas donde no se tiene un número igual de moles en los productos y reactivos. En estos sistemas el **flujo molar (F)** cambia a medida que la reacción

avanza. Dado que solo números iguales de moles ocupan volúmenes iguales en la fase gaseosa a la misma **temperatura (T)** y **presión (P)**, v también cambia de acuerdo con la siguiente relación:

$$C = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}} = \frac{P}{RT} = \frac{F}{v}$$

Por otro lado, en la literatura existente está ampliamente aceptado que el proceso global ESR (Ec. E) está compuesto por el siguiente grupo de reacciones consecutivas (ec. A-D) que dan lugar a la formación de los productos H_2 , CH_4 , CO_2 y CO . Por tanto, la reacción global ESR es un claro ejemplo de sistemas con **densidad variable** debido a que 4 moles de reactivos dan 8 moles de productos.



- Grado de conversión de C_2H_5OH

La **conversión del C_2H_5OH** (χ) se estima a partir de sus flujos molares en la *entrada* ($F_{C_2H_5OH_i}$) y en la *salida* ($F_{C_2H_5OH_o}$) del reactor, respectivamente, mediante la ecuación (F):

$$\chi = \frac{\text{Flujo molar de } C_2H_5OH \text{ que reacciona}}{\text{Flujo molar de } C_2H_5OH \text{ alimentado}} = 1 - \frac{F_{C_2H_5OH_o}}{F_{C_2H_5OH_i}} \quad \dots(F)$$

Donde el valor de ambos flujos se puede determinar a partir de las concentraciones de entrada y salida ($C_{C_2H_5OH_i}$, $C_{C_2H_5OH_o}$), y de las velocidades de flujo volumétrico (v_i , v_o) en dichos puntos de acuerdo a las ecuaciones (G) y (H), respectivamente:

$$F_{C_2H_5OH_i} = C_{C_2H_5OH_i} \times v_i \quad \dots(G)$$

$$F_{C_2H_5OH_0} = C_{C_2H_5OH_0} \times v_0 \quad \dots(H)$$

Además el **flujo molar total a la salida del reactor** (F_{T_0}) está en función de la conversión del reactante mediante la ec. (I):

$$F_{T_0} = F_{T_i} + (F_{C_2H_5OH_i} \times \delta \times \chi) \quad \dots(I)$$

donde $F_{T_i} = \sum F_i$, $F_{T_0} = \sum F_{i_0}$ y $\delta = - \frac{\sum v_i}{v_{C_2H_5OH}}$. El símbolo v corresponde a los coeficientes estequiométricos de las especies i presentes en la reacción.¹ Dividiendo la ec. (I) entre F_{T_i} se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{F_{T_0}}{F_{T_i}} = 1 + \epsilon \chi \quad \dots(J)$$

donde $\epsilon = y_{C_2H_5OH_i} \times \delta$. Si se aplica la ecuación de gas ideal a la ec. (J) para condiciones de presión y temperatura constantes y suponiendo cambios insignificantes para el factor de compresibilidad (ϵ), se obtiene una relación apropiada para el flujo volumétrico a la *salida* (v_0) a partir del flujo volumétrico a la *entrada* del reactor (v_i):

$$v_0 = v_i (1 + \epsilon \chi) \quad \dots(K)$$

Sustituyendo las ecuaciones (G), (H) y (K) en la ecuación (F) y teniendo en cuenta que para la reacción global ESR (ec. E), $\delta = +4$, la expresión matemática para la conversión de C_2H_5OH , queda como:

¹ El signo del coeficiente v generalmente es positivo para los productos y negativo para los reactivos. Para cualquier componente inerte presente $v = 0$.

$$\chi = \frac{1 - \frac{C_{C_2H_5OH_0}}{C_{C_2H_5OH_i}}}{1 + \left(4 \times y_{C_2H_5OH_i} \times \frac{C_{C_2H_5OH_0}}{C_{C_2H_5OH_i}} \right)} \quad \dots(L)$$

Por otro lado, la curva de calibración cromatográfica correspondiente (Fig. A1) muestra que el área de respuesta del TCD es directamente proporcional a la concentración de C_2H_5OH :

$$A_{TCD} \propto C_{C_2H_5OH} \quad \dots(M)$$

Por tanto, la concentración inicial de C_2H_5OH a la entrada del reactor (antes de reacción) y la concentración de C_2H_5OH en el efluente del reactor (después de reacción), están definidas por las ec. (N) y (\tilde{N}), respectivamente:

$$A_{TCD_i} \propto C_{C_2H_5OH_i} \quad \dots(N)$$

$$A_{TCD_0} \propto C_{C_2H_5OH_0} \quad \dots(\tilde{N})$$

De esta forma, sustituyendo las ecs. (N) y (\tilde{N}) en la ec. (L) se obtiene una expresión útil para determinar la conversión de C_2H_5OH a partir de los datos obtenidos con el cromatógrafo de gases, ec (O).

$$\chi = \frac{1 - \frac{A_{TCD_0}}{A_{TCD_i}}}{1 + \left(4 \times y_{C_2H_5OH_i} \times \frac{A_{TCD_0}}{A_{TCD_i}} \right)} \quad \dots(O)$$

- Selectividad de productos

Desde el punto de vista catalítico, la **selectividad (S)** y el **rendimiento (R)** son dos parámetros importantes para determinar si un catalizador es mejor en comparación a otro. En las ecuaciones (P) y (Q) se definen ambos parámetros a partir del **flujo molar del producto i en el efluente del reactor (F_p)**, y el **flujo molar que ingresa y sale del reactor**, respectivamente, **del reactivo clave (F_{A_i} , F_{A_0})**.

$$S = \frac{F_p}{F_{A_i} - F_{A_o}} = \frac{\text{Flujo molar de producto } i}{\text{Flujo molar consumido del reactivo clave}} \quad \dots(P)$$

$$R = \frac{F_p}{F_{A_i}} = \frac{\text{Flujo molar de producto } i}{\text{Flujo molar alimentado del reactivo clave}} \quad \dots(Q)$$

Por tanto, el rendimiento hacia H_2 (R_{H_2}) en la reacción global ESR quedará definido como:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{C_2H_5OH_i}} = \frac{F_{H_2o} - F_{H_2i}}{F_{C_2H_5OH_i}} = \frac{C_{H_2o} \times v_o}{F_{C_2H_5OH_i}} \quad \dots(R)$$

Es preciso aclarar que la ecuación anterior es válida en caso de **no alimentar** H_2 al reactor ($F_{H_2i} = 0$), de lo contrario se tendría que tomar en cuenta el valor de este término para no reportar un rendimiento el cual no estuviera de acorde con el experimento. Cabe mencionar que la detección de H_2 en un cromatógrafo de gases empleando un TCD es una tarea complicada debido a que dicho gas y el He, que se emplea como portador, tienen una conductividad térmica semejante. Por tanto, una buena opción es cuantificarlo indirectamente a partir de un balance estequiométrico de acuerdo a las reacciones descritas en las ecuaciones (A)-(E). Tomando en cuenta que solo se alimenta al reactor la mezcla H_2O/C_2H_5OH diluida en He ($F_{CH_3CHO_i} = F_{H_2i} = F_{CH_4i} = F_{CO_i} = F_{CO_2i} = 0$), los flujos molares de cada producto i a la salida del reactor (F_{i_o}) están dados por las siguientes relaciones:

$$F_{CH_3CHO_o} = F_{C_2H_5OH_i} \times \chi - F_{CH_3CHO_B} \quad \dots(S1)$$

$$F_{H_2o} = F_{C_2H_5OH_i} \times \chi + 2F_{H_2O_C} + F_{H_2O_D} \quad \dots(S2)$$

$$F_{CH_4o} = F_{CH_3CHO_B} - \frac{1}{2}F_{H_2O_C} \quad \dots(S3)$$

$$F_{CO_o} = F_{CH_3CHO_B} - F_{H_2O_D} \quad \dots(S4)$$

$$F_{CO_2o} = \frac{1}{2}F_{H_2O_C} + F_{H_2O_D} \quad \dots(S4)$$

$$F_{H_2O_o} = F_{H_2O_i} - F_{H_2O_C} - F_{H_2O_D} \quad \dots(S5)$$

$$F_{C_2H_5OH_o} = F_{C_2H_5OH_i} \times (1 - \chi) \quad \dots(S6)$$

donde:

$F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_i}$ = Flujo molar de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alimentado

$F_{\text{H}_2\text{O}_i}$ = Flujo molar de H_2O alimentado

$F_{\text{CH}_3\text{CHO}_B}$ = Flujo molar de CH_3CHO consumido en la ec. (B)

$F_{\text{H}_2\text{O}_C}$ = Flujo molar de H_2O consumido en la ec. (C)

$F_{\text{H}_2\text{O}_D}$ = Flujo molar de H_2O consumido en la ec. (D)

Apéndice B. Artículos de investigación derivados de esta tesis doctoral publicados en revistas científicas de circulación internacional (JCR)

1. Cerium incorporating into MCM-41 mesoporous materials for CO oxidation. **O.A. González Vargas**, J.A. De los Reyes Heredia, A. Montesinos Castellanos, L.F. Chen, J.A. Wang. *Materials Chemistry and Physics*, 139 (2013) 125-133.
2. Hydrogen production over Rh/Ce-MCM-41 catalysts *via* ethanol steam reforming. **O.A. González Vargas**, J.A. de los Reyes Heredia, J.A. Wang, L.F. Chen, A. Montesinos Castellanos, M.E. Llanos. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 13914-13925.