



**Catalizadores de Rh, Pt y Rh-Pt soportado sobre
Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ en la reformación de etanol con vapor de
agua a baja temperatura**

tesis que presenta el

IQ. Victor Alejandro Suárez Toriello

para la obtención del grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Julio 2009

**Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería**

Trabajo asesorado por el

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Evaluated por el

- | | |
|--|---------------------|
| Dr. Paz del Ángel Vicente | (presidente) |
| Dr. José Antonio de los Reyes Heredia | (secretario) |
| Dr. José Gilberto Córdoba Herrera | (vocal) |



AGRADECIMIENTOS

Ahora que he terminado mi trabajo de maestría, apenas un pequeño trecho recorrido del duro camino que queda por delante, es una excelente oportunidad para detenerse y agradecer a todas las personas que me han apoyado e impulsado.

A mis padres, quienes con su amor, ejemplo y sacrificio han hecho de mí a un soñador, al que le enseñaron a creer y trabajar duro por sus sueños. Gracias también a sus excelentes maestros, mis abuelos. A mis hermanos, Sergio, Antonio, Judith y Jorge por todo su apoyo, sus experiencias y las aventuras... A Brenda, quien me contagia de su fortaleza, con quien comparto muchos sueños y me soporta cuando nadie más puede, te amo. A todos mis amigos, quienes siempre están dispuestos a celebrar conmigo un triunfo, pero también me apoyan y aconsejan en los momentos difíciles. A mis profesores, por compartir su experiencia y conocimiento. Al Dr. J.A. de los Reyes, un gran ejemplo para mí y quien desde el principio me ha apoyado y nutrido de buenos consejos. A todos ellos, les debo más de lo que pueda decir aquí.

Quiero agradecer también al Dr. Alfredo Guevara, MC. Alejandro Gaona, MC. Alfredo Hernández, Dr. Paz del Ángel y al Dr. Gilberto Córdoba, por su valiosa contribución a este trabajo.

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron catalizadores bimetalicos Rh-Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ a distintas composiciones metálicas Rh-Pt al 1% de carga metálica total, evaluándose en la reformación de etanol con vapor de agua a bajas temperaturas (250 – 350°C) con el propósito de producir hidrógeno libre de CO con aplicación en celdas de combustible. Se emplearon distintas composiciones metálicas Rh-Pt y diferentes tiempos de contacto (10,600 – 14,600 g/(mol/s)), una relación molar agua/etanol = 3. Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisiorción de N_2 , XRD, TPR y HRTEM.

De acuerdo a la caracterización estructural y de las propiedades redox de los soportes, se encontró que el óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (CZ), en comparación con los óxidos simples CeO_2 y ZrO_2 , sufren un cambio de estructura cristalina (cubico → tetragonal), traduciéndose en ganancias en términos del área superficial, resistencia a la sinterización y propiedades redox. La incorporación del Rh y/o Pt sobre la superficie del soporte CZ, tuvo un efecto promotor en la reducibilidad del soporte al reducir parcialmente la superficie y recorrer a temperaturas menores la reducción de la superficie. Sin embargo, el aumento en la dispersión metálica se relacionó con una cierta inhibición de la reducción del material, probablemente originado por la cobertura metálica de la superficie de soporte reducible. Pese a intensas búsquedas, no se logró identificar la presencia de metal sobre la superficie del catalizador, por lo que se piensa que el metal se encuentra disperso sobre el soporte en pequeños grupos de átomos.

De la evaluación catalítica se observó que los catalizadores bimetalicos muestran ligeramente mayor actividad que los monometálicos a bajas temperaturas (250–350°C). Sin embargo, de acuerdo a las bajas selectividades hacia acetaldehído (CH_3CHO), los catalizadores con contenido en Rh demostraron alta eficiencia en la disociación de los enlaces C-C, mientras que el catalizador con contenido único de Pt presentó una producción considerable de acetaldehído. En general, se observó un efecto sinérgico entre ambos metales (Rh y Pt) incrementando las propiedades de deshidrogenación. El catalizador 75RhPt/CZ resultó ser el catalizador más eficiente en términos de maximizar la selectividad hacia H_2 y CO_2 y minimizar la de CO a bajas temperaturas de reacción (250°C).

REZUMÉ

The following is a summary of the contents of the book, which is divided into three parts. The first part, which is the most extensive, contains a detailed description of the various species of plants and animals that have been discovered in the region of the Swiss Alps. The second part, which is much shorter, contains a list of the names of the various species of plants and animals that have been discovered in the region of the Swiss Alps. The third part, which is also much shorter, contains a list of the names of the various species of plants and animals that have been discovered in the region of the Swiss Alps.



INDICE

| | |
|--|----|
| AGRADECIMIENTOS..... | 1 |
| RESUMEN..... | 3 |
| INDICE..... | 4 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 6 |
| 2. REFORMACIÓN CON VAPOR DE AGUA..... | 10 |
| 2.1 REFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS CON VAPOR DE AGUA..... | 12 |
| 2.2 REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA..... | 15 |
| 2.3 CATALIZADORES EN LA REFORMACIÓN CON VAPOR DE AGUA..... | 19 |
| 2.3.1 CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS..... | 20 |
| 2.3.2 SOPORTES CATALÍTICOS..... | 26 |
| 2.4 CONCLUSIONES A LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 27 |
| 2.5 HIPÓTESIS..... | 30 |
| 2.6 OBJETIVOS..... | 30 |
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 32 |
| 3.1 SINTESIS DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS..... | 32 |
| 3.2 IMPREGNACIÓN METÁLICA DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS..... | 34 |
| 3.3 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SOPORTES..... | 35 |
| 3.3.1 ÁREA SUPERFICIAL..... | 35 |
| 3.3.2 VOLUMEN DE PORO..... | 36 |
| 3.4 DETERMINACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL SOPORTE..... | 36 |
| 3.4.1 PLANOS Y FASES CRISTALINAS..... | 36 |
| 3.4.2 PARÁMETROS DE CELDA..... | 37 |
| 3.5 MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZADORES..... | 37 |
| 3.6 PROPIEDADES ÓXIDO-REDUCCIÓN..... | 38 |
| 3.7 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES..... | 40 |
| 3.8 EVALUACIÓN CATALÍTICA..... | 40 |
| 3.9 ANÁLISIS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS DE REACCIÓN..... | 41 |



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

| | | |
|-------|--|----|
| 4. | RESULTADOS EXPERIMENTALES | 44 |
| 4.1 | PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SOPORTES | 45 |
| 4.2 | PROPIEDADES CRISTALINAS DE LOS SOPORTES | 48 |
| 4.3 | PROPIEDADES ÓXIDO-REDUCCIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES..... | 51 |
| 4.3.1 | SOPORTES | 51 |
| 4.3.2 | CATALIZADORES SOPORTADOS | 53 |
| 4.4 | ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES..... | 56 |
| 4.5 | ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS DE REACCIÓN | 61 |
| 4.5.1 | ANÁLISIS DE LIMITACIONES POR TRANSFERENCIA DE MASA | 61 |
| 4.5.2 | ESTABILIDAD CATALÍTICA..... | 62 |
| 4.5.3 | EFEECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN..... | 66 |
| 4.5.4 | ACTIVIDAD CATALÍTICA | 69 |
| 5. | DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 75 |
| 6. | CONCLUSIONES..... | 82 |
| | NOMENCLATURA..... | 84 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 86 |



1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los combustibles fósiles enfrentan una evidente caída en su posible uso futuro en diversos ámbitos. La cada vez más cercana escasez de estos combustibles, las repercusiones negativas al medio ambiente producto de su consumo y la creciente demanda energética son las principales razones por las que es necesario emprender la búsqueda de nuevas alternativas energéticas. Es cierto que los combustibles fósiles han sido grandes impulsores en el desarrollo de la humanidad. Sin embargo, hay que considerar que también son responsables de un severo impacto nocivo al bienestar global. Por esta razón, es necesaria la sustitución de estas actuales fuentes de energía por otras que cumplan con los crecientes requerimientos energéticos y respeten el bienestar del medio ambiente. En la actualidad se considera al hidrógeno como alternativa para cumplir con las exigencias del futuro y ha sido establecido como vector energético [Momirlan, 2005].

El hidrógeno presenta diversas ventajas en cuestión de sustentabilidad, entre las principales se encuentra que puede ser obtenido de diversas fuentes orgánicas renovables (biomasa) y agua, empleando fuentes de energía primarias también renovables (solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y mareomotriz) para cubrir los requerimientos energéticos de su transformación. En términos de limpieza, el hidrógeno produce únicamente agua como producto de combustión. Además de ser 2-3 veces más eficiente en motores de combustión interna y alcanza cerca de un 95% de eficiencia en celdas de combustible.

En el presente, aún con las diversas ventajas que ofrece el hidrógeno, existen limitantes tecnológicas y de infraestructura que no permiten realizar este salto a un corto o mediano plazo. En consecuencia, es necesaria la planeación de una transición hacia una economía basada en el hidrógeno como energético. Este tipo de transiciones no son nuevas en la historia de la humanidad, durante varios siglos el hombre ha empleado diversas fuentes de energía y las ha adaptado en función de sus necesidades. A partir del siglo XIX a la fecha los combustibles han evolucionado de muchas formas (figura 1-1). Desde inicios de la civilización hasta mediados del siglo XIX el uso de combustibles sólidos como la madera era casi exclusivo. No obstante, la madera fue perdiendo rápidamente terreno frente

al carbón, principalmente a que este último poseía una mayor densidad energética y ligereza. El aumento en la densidad de población incrementó la demanda de productos y servicios. Es así como a inicios del siglo XX la necesidad de producción y transporte a gran escala produjo una aceleración en el desarrollo tecnológico, siendo necesarios combustibles no solamente más eficientes y abundantes, sino que representarán facilidad en su uso, tanto en unidades fijas como móviles.

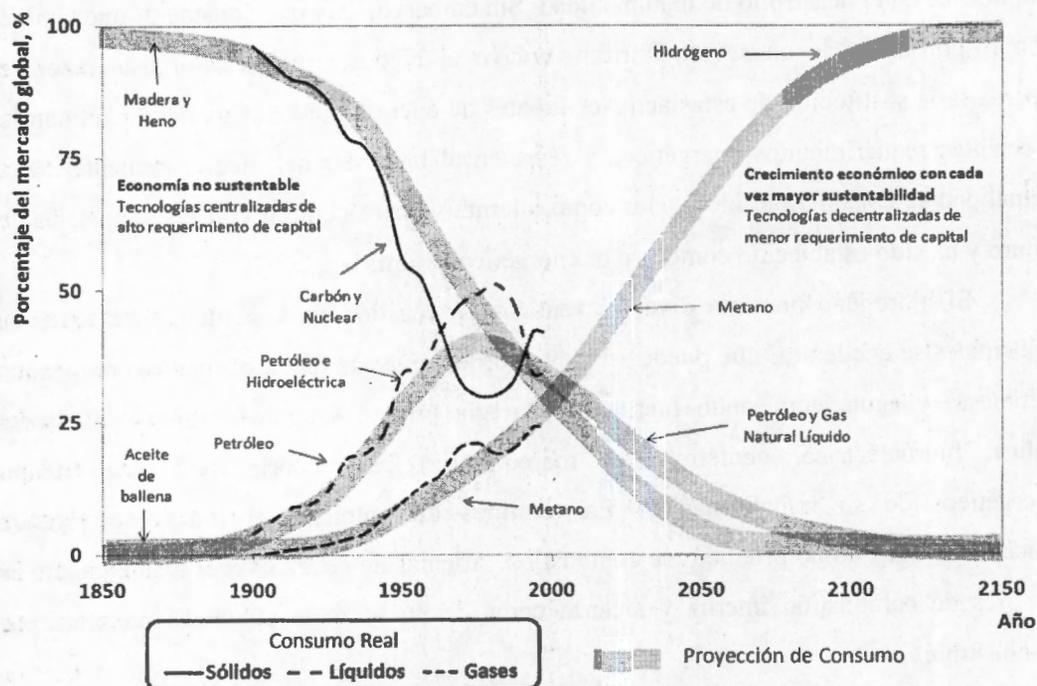


Figura 1-1 Transición y proyección de sistemas energéticos globales, 1850-2150 [Hefner, 2002].

Las necesidades de desarrollo en siglos pasados fue motor de una importante transición energética, provocando que los combustibles líquidos se posesionaran rápidamente por encima de los carburantes sólidos. De esta forma comenzó el aprovechamiento a gran escala del petróleo (1920), cuyas características de fluidez, densidad energética y composición química sobrepasaban los beneficios de otras alternativas disponibles. Durante el período correspondiente a 1920-1970, el petróleo se destacó como la fuente energética líder en el mundo, además de ser materia prima para una



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

gran gama de productos que ahora forman parte importante de nuestra vida diaria. Cabe destacar que a mediados del siglo XX, también tuvo su origen la generación de energía eléctrica a gran escala mediante fuentes hidroeléctricas y nucleares, que en la actualidad forman parte importante del suministro energético en países desarrollados.

Desde la década de los 70's, el evidente desgaste medio ambiental y la cada vez mayor escasez de los recursos naturales ha desarrollado en la humanidad la conciencia global sobre el impacto de sus acciones sobre el desgaste del planeta. En la actualidad, estas ideas forman parte fundamental de las nuevas directrices de desarrollo. Este hecho fue impulsado, entre muchas cosas más, por las crisis del petróleo surgiendo desde aquellas fechas y que sigue siendo un problema de actualidad. La sobreexplotación de los recursos naturales y el significativo desgaste ambiental generado por su consumo (contaminación del ambiente, calentamiento global, lluvia ácida, entre otras) han motivado a dar el siguiente paso en términos energéticos.

Actualmente, se considera al hidrógeno como la mejor alternativa para cumplir con las nuevas exigencias en cuestión de energéticos. Sin embargo, en el presente aún existen limitantes tecnológicas y de infraestructura que permitan la inmediata implementación del hidrógeno como energético principal. Por tal razón, con el fin de proporcionar el tiempo necesario para el desarrollo de tecnología e infraestructura, se ha pensado en algunos energéticos de transición que pueden ser implementados con cambios mínimos en la infraestructura actual. Es el caso del bioetanol y biodiesel, los cuales representan una opción adecuada en términos de rendimiento energético y bienestar ambiental. Ambos son obtenidos de biomasa, fuente primaria renovable, abundante, limpia, disponible y eficiente. Estos combustibles, además pueden ser utilizados para la producción de hidrógeno, por ejemplo mediante la reformación húmeda, proceso equivalente a la actual reformación de metano con vapor de agua.

En particular, la reformación de etanol con vapor de agua presenta diversas ventajas sobre la reformación de metano con vapor de agua, entre las cuales se encuentra la disminución de la temperatura de operación, disminución en la acumulación de CO_2 en la atmósfera y el uso de materias primas renovables provenientes de biomasa. En la actualidad existe una serie de avances en este sentido, aunque hasta ahora no se han logrado



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

rendimientos adecuados a temperaturas de operación bajas que permitan reducir los costos de operación, aún cuando ya se ha demostrado teóricamente la posibilidad de alcanzar altos rendimientos a estas condiciones [García y col., 1991; Vasudeva y col., 1996]. Con este propósito, en este trabajo se estudian catalizadores heterogéneos enfocados a incrementar la selectividad de H_2 y CO_2 a bajas temperaturas ($< 400^\circ C$).

2. REFORMACIÓN CON VAPOR DE AGUA

El desarrollo de procesos productivos limpios, sustentables y de un costo competitivo para la producción de hidrógeno es clave para la viabilidad de una futura economía del hidrógeno. En términos de la disminución de costos de operación y del desarrollo de nuevos procesos sustentables, la reformación con vapor ha sido estudiada como alternativa para el proceso de transición energética hacia el uso de hidrógeno. En la tabla 2-1 se hace la comparación de los distintos procesos de producción de H_2 , en ella se presentan las principales ventajas y desventajas de cada uno de estos procesos.

Tabla 2-1 Principales ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno.

| Proceso | Ventajas | Desventajas |
|----------------------|---|---|
| | H_2 de gran pureza | |
| Electrólisis de Agua | Tecnología disponible Mínimas emisiones de CO_2 | Altos consumos energéticos |
| Gasificación | Materia prima abundante Bajo costo de materia prima Tecnología disponible | Altas emisiones de CO_2 Baja eficiencia Infraestructura compleja |
| Oxidación Parcial | Tecnología disponible | Emisiones de CO_2 Elevados costes de inversión Infraestructura compleja |
| Reformado con Vapor | Alta eficiencia H_2 a bajo coste Infraestructura disponible | Emisiones de CO_2 ¹ Infraestructura compleja |

¹ Utilizando biomasa, las emisiones se consideran nulas, convirtiéndose en una ventaja importante.

Aunque todos estos procesos presentan diversos retos y complicaciones que a la larga pueden ser resueltos, las altas emisiones de CO_2 constituyen un serio problema para



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh–Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

implementarlos a gran escala, esto con la idea de una economía sustentable. Sin embargo, pensar en la electrólisis de agua como alternativa viable es un tanto engañosa, los altos requerimientos energéticos necesarios para lograr la disociación de la molécula de agua impacta directamente a los rendimientos netos de energía. En este sentido, se ha considerado el aprovechamiento de la energía solar con el sentido de revalorizar este proceso, no obstante, el balance costo–beneficio de las celdas solares resulta en un impacto negativo de la rentabilidad del proceso de producción de H_2 .⁴

En la actualidad el proceso más utilizado para la producción de H_2 es la reformación con vapor, ventajas en coste y mayores rendimientos con respecto a otros procesos alternos, son algunas de las principales razones de su predilección. Por otro lado, este tipo de procesos presenta inconvenientes por la generación de CO_2 al utilizar materias primas provenientes de fuentes fósiles (diesel, metano, metanol, entre otros). Sin embargo, al considerar materias primas provenientes de la biomasa, como el bioetanol, las emisiones globales de CO_2 podrían considerarse prácticamente nulas. Por ejemplo, al utilizar etanol como materia prima, el CO_2 producido durante su reformado con vapor es el mismo que previamente fue capturado y utilizado por las plantas y microorganismos para producirlo durante su metabolismo. Además, el etanol posee características que favorecen su predilección en comparación con otras alternativas. Entre las más importantes se encuentran las siguientes: (1) posee un relativo alto contenido de hidrógeno, (2) buena disponibilidad y bajos costes de producción, (3) fácil y segura manipulación, transporte y almacenamiento, (4) baja toxicidad, (5) puede ser distribuido con la infraestructura existente y (6) puede ser producido en grandes cantidades de forma renovable, a partir de biomasa.

En la presente investigación se seleccionó la reformación de etanol con vapor como alternativa para la generación de H_2 . No obstante, dada la diversidad de materias primas y tecnologías, esta es sólo una de las múltiples alternativas. Para la implementación de un sistema económico sustentable basado en H_2 , será necesario elegir la más adecuada para cada escenario, teniendo en cuenta el impacto ambiental, la economía del proceso y la disponibilidad de materias primas.

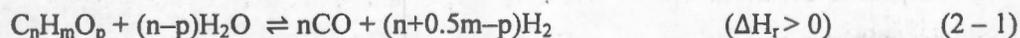


CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

A continuación se describe el proceso químico de la reformación de hidrocarburos con vapor de agua. Además se plantean las ventajas energéticas que presenta el uso de etanol como materia prima en la reformación de vapor, en comparación con el metano (CH_4) y metanol (CH_3OH). Se plantean los retos a resolver para maximizar los rendimientos de H_2 en la reformación de etanol con vapor. En este sentido, se da especial atención al desarrollo de catalizadores heterogéneos. En este sentido, se realizó un estudio crítico de la literatura dirigida al desarrollo de catalizadores heterogéneos para la reformación de etanol con vapor a temperaturas inferiores a las necesarias para la reformación de CH_4 (< 450 ° C). De esta forma se logró comprender profundamente el tema, conociendo los más recientes avances y detectando áreas de oportunidad que permitieron contribuir al desarrollo del proceso de reformación de etanol con vapor de agua.

2.1 REFORMACIÓN DE HIDROCARBUROS CON VAPOR DE AGUA

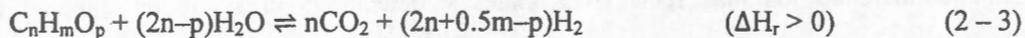
La reformación de hidrocarburos con vapor, forman parte de los procesos termoquímicos. A diferencia de los procesos electroquímicos y fotoquímicos, los termoquímicos requieren de calor como energía activante. Además, se caracterizan por ser procesos endotérmicos ($\Delta H > 0$), requiriendo el suministro de energía durante la reacción para que esta pueda llevarse a cabo. Este proceso consiste básicamente en la reacción termoquímica de un hidrocarburo y vapor de agua, obteniendo de forma ideal monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2) como productos. La reformación de hidrocarburos con vapor se representa de forma general como se muestra a continuación:



Otra reacción involucrada en el proceso de reformación, importante en términos del rendimiento del proceso y su aplicación en celdas de combustible, es la reacción de desplazamiento agua-gas (water gas shift, WGS), mostrada en la ecuación 2-2.



Dentro del proceso, es responsable de oxidar el monóxido de carbono (CO) producto de la reacción de reformación (ec. 2-1) en dióxido de carbono (CO₂), produciendo además H₂, incrementando directamente el rendimiento global de H₂ en el proceso. En términos de su aplicación en celdas de combustible, el CO representa un veneno para estos dispositivos, por que la reducción de la corriente de salida es necesaria (< 10 ppm). La reacción global del proceso puede representarse de forma general de la siguiente manera:



En la actualidad, el proceso de reformación de metano (CH₄) con vapor es el más utilizado en la producción de H₂ a escala industrial (ec. 2-3). Sin embargo, desde el punto de vista de las nuevas tendencias de sustentabilidad, el uso de CH₄ en la producción de H₂ es inconveniente por su carácter no renovable, además de generar acumulación de CO₂ en el medio ambiente producto de sus emisiones y además de tener altos requerimientos energéticos en la operación (~800 °C).



En términos energéticos se ha encontrado en los alcoholes una alternativa para la disminución de los requerimientos energéticos en la reformación con vapor, de entre los cuales, el metanol (CH₃OH) y etanol (C₂H₅OH) son los más representativos (figura 2-1). Estos alcoholes, además de requerir menor energía en su conversión, presentan relaciones C/H menores a las del CH₄.

En términos energéticos, en la figura 2-1 se puede apreciar la funcionalidad de la constante de equilibrio con la temperatura para los procesos de reformación con vapor de metano, metanol y etanol. Con esto es posible conocer aproximadamente las temperaturas mínimas a las que se lleva a cabo cada uno de los procesos, $\ln(k_T)$. De aquí es posible observar que los procesos que involucran alcoholes se llevan a cabo a temperaturas

menores a las necesarias para el metano ($< 450\text{ }^\circ\text{C}$). Esto puede relacionarse directamente con los requerimientos energéticos necesarios para cada proceso, por lo que la reformación de alcoholes representa un consumo energético inferior al del metano.

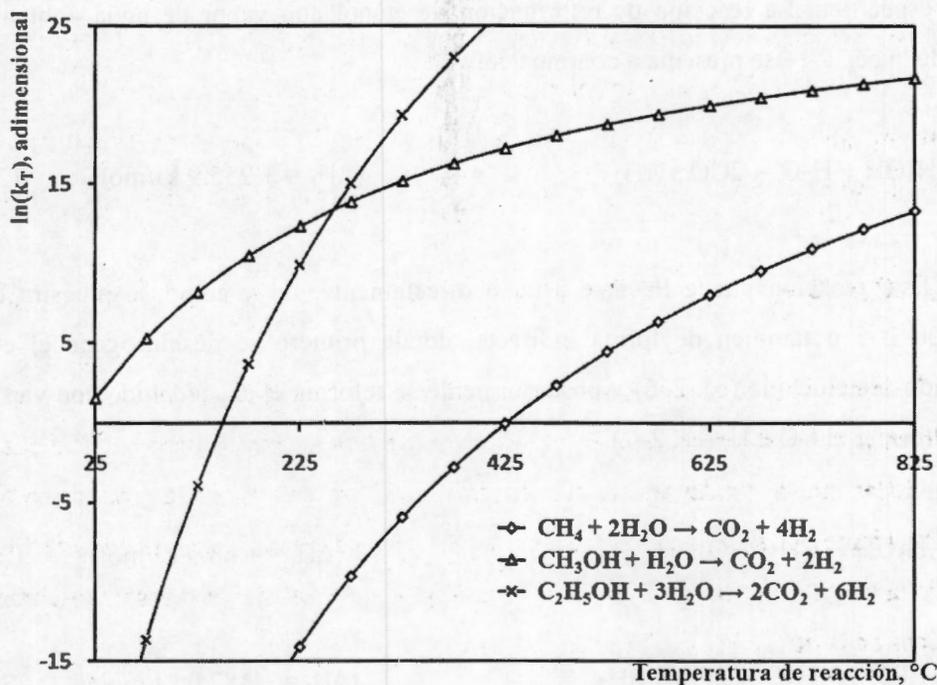


Figura 2-1 Constante de equilibrio de reacciones de reformación en función de la temperatura.

Ahora haciendo la comparación entre ambos alcoholes, el metanol representa la mejor alternativa en relación al consumo energético, ya que es posible llevarla a cabo a temperaturas menores a la del etanol. No obstante, al igual que el metano, el metanol no cumple con los aspectos de sustentabilidad.

El metanol se produce principalmente a partir del gas de síntesis, por lo que no se pierde la dependencia hacia las fuentes fósiles. En cambio, el bioetanol puede ser producido a partir de biomasa (fuente primaria renovable), con acumulaciones de CO_2 relativamente nulas. En ese sentido, la reformación de etanol con vapor se perfila como alternativa sustentable para la producción de H_2 a gran escala.

2.2 REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA

Una vez que se han establecido las ventajas que presenta la reformación de etanol con vapor de agua sobre otras alternativas similares, se procede a describir el proceso de forma específica. La reacción de reformación de etanol con vapor de agua —obtenida a partir de la ec. 2-1— se presenta a continuación:



Esta reacción puede llevarse a cabo directamente, tal y como se muestra en la ecuación 2-5 o también de forma indirecta, donde primero se deshidrogena el etanol formando acetaldehído (ec. 2-6) y posteriormente se reforma el acetaldehído con vapor de agua y formar el CO e H_2 (ec. 2-7).



A las reacciones que conforman estas dos rutas, se integra la reacción de WGS, completando la transformación de CO a CO_2 . En conjunto, por estas dos rutas se logra conformar la reacción global del proceso de reformación de etanol con vapor de agua, la cual se representa con la ec. 2-8.



Hasta ahora, se ha planteado el sistema de reacciones que conforma la reformación de etanol con vapor de agua de forma ideal. Sin embargo, dentro del proceso se esconde una red de reacciones relativamente compleja que generan productos no deseados (CH_4 y



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

CO, principalmente). Algunas de estas reacciones pueden ser mayormente favorecidas según el catalizador utilizado durante el proceso.

Como se planteó anteriormente, la reformación de CH_4 es activa aproximadamente a los $450^{\circ}C$, temperatura superior a la que puede llevarse a cabo la reformación de C_2H_5OH . Con el propósito de reducir el gasto energético, es posible y conveniente operar el proceso de reformación a temperaturas inferiores a las cuales se reforma el metano. Por tal motivo, en la reformación de etanol con vapor de agua, el CH_4 puede considerarse un secuestrador de H_2 , afectando directamente el rendimiento global del proceso. No obstante, la reacción de metanización de CO (ec. 2-10) puede aprovecharse en las últimas etapas de purificación del reformado cuando la concentración de CO es muy baja, impactando mínimamente el rendimiento global de H_2 , aunque la reacción de desplazamiento agua-gas (ec. 2-2) es la principal alternativa para la conversión de CO debido a las ganancias en rendimiento de H_2 . Las principales rutas de formación de CH_4 se escriben a continuación:



El coque es otro producto indeseable durante el proceso de reformación, depositándose sobre la fase activa y produciendo envenenamiento del catalizador. Lo anterior disminuye la eficacia de producción de H_2 y reduce el tiempo de operación del catalizador. Las reacciones relacionadas a la formación de coque es la reacción de Boudouard (ec. 2-11) y la deshidratación de etanol a etileno. En esta última, el etileno se polimeriza, formando coque (2-12 y 2-13).





CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA



La formación de coque, depende de forma importante de las condiciones de operación y la acidez del catalizador. En términos de las condiciones de operación, se han reportado cálculos termodinámicos que mencionan que la formación de coque se lleva a cabo a una relación molar agua/etanol menor a tres y temperaturas menores a $\sim 200^\circ\text{C}$. Además, se menciona que el aumento en la relación molar agua/etanol favorece el rendimiento de H_2 y CO_2 [Mas y col., 2006]. No obstante, el incremento de la relación agua/etanol impacta negativamente la economía del proceso, elevando la cantidad de energía por unidad de masa necesaria para evaporar la corriente de alimentación, la cual está en función del calor latente de la mezcla. En consecuencia a esto, la relación molar agua/etanol deberá ser mínima en el sentido de que inhiba la formación de coque.

Desde un punto de vista termodinámico, todas las reacciones presentadas anteriormente son posibles dentro del rango de temperatura que comprende este estudio (250–350°C), aunque algunas mayormente favorecidas que otras. Es el caso de las reacciones de deshidrogenación de etanol (ec. 2–6), la reformación con vapor de acetaldehído (ec. 2–7) y la deshidratación de etanol a etileno (ec. 1–12) son mayormente favorecidas a los aumentos de temperatura. El caso contrario se representa con la reacción WGS (ec.2–2), la metanización de CO (ec. 2–9), la descomposición de acetaldehído (2–10) y la reacción de Boudouard (ec. 2–11). En la figura 2–2 se resumen esquemáticamente estas rutas de reacción, marcando con líneas gruesas la ruta deseada.

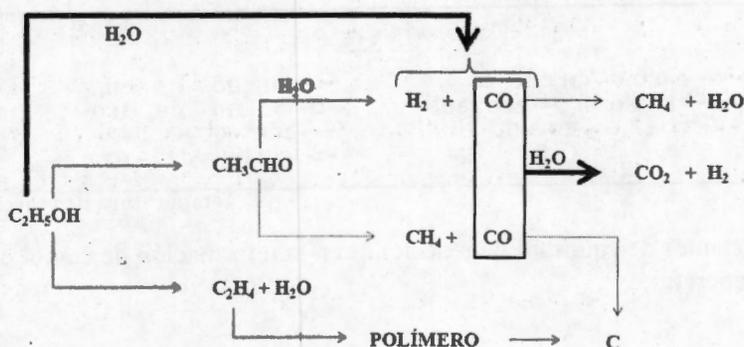


Figura 2–2 Esquema de reacciones en la reformación de etanol con vapor.

En la figura 2–3, se presenta la funcionalidad de la constante de equilibrio de reacción con la temperatura. Las funciones que representan la ruta de reacción deseada se presenta con líneas continuas y con discontinuas el resto de ellas. Es notable un marcado dominio de reacciones indeseadas sobre la ruta óptima, la descomposición de acetaldehído, es un ejemplo claro.

La reacción de Boudouard y la metanización de CH_4 , son reacciones que dominan en rangos de temperatura baja (< 325° y 375°C, respectivamente), mientras que a mayores temperaturas la reformación de vapor de acetaldehído domina sobre estas dos últimas. Tanto la deshidrogenación de etanol como la WGS se ven considerablemente desfavorecidas termodinámicamente en comparación con el resto de las reacciones.

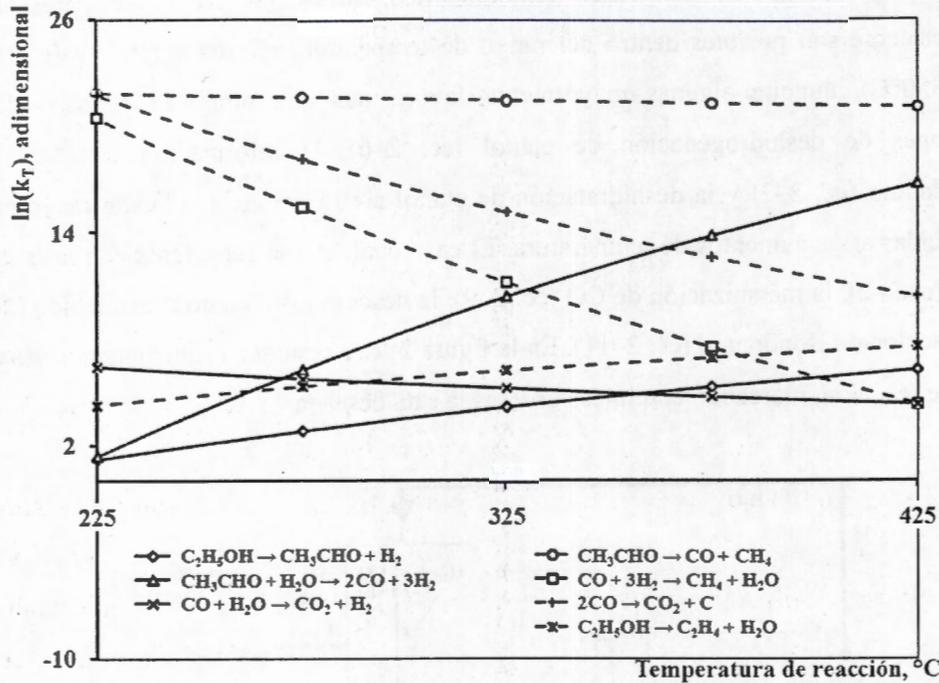


Figura 2-3 Constantes de equilibrio de reacciones en la reformación de etanol con vapor en función de la temperatura.

Los hechos presentados en esta sección muestran un reto importante en la maximización del rendimiento de H_2 , donde el uso de catalizadores heterogéneos juega un papel primordial. En la siguiente sección se realiza un análisis crítico de los últimos avances en catalizadores heterogéneos con aplicación en la reformación de etanol con vapor de agua.

2.3 CATALIZADORES EN LA REFORMACIÓN CON VAPOR DE AGUA

Los catalizadores tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción, de modo que el sistema tiende al equilibrio termodinámico más rápidamente. De esta forma son capaces de favorecer unas rutas de reacción sobre otras, ofreciendo así la posibilidad de minimizar la formación de productos indeseables. Por lo general, la maximización en la conversión de uno o más reactivos y la selectividad hacia ciertos productos es esencial para



beneficiar la economía de los procesos, y el catalizador es un factor importante para conseguirlo.

El uso de catalizadores en la reformación de etanol con vapor es imprescindible, debido a que es necesario promover una ruta de reacción que maximice la selectividad a H_2 y CO_2 y minimice la formación de productos indeseables (CO , CH_4 , CH_3CHO y coque, principalmente). Con el propósito de maximizar la eficiencia energética global, el proceso debe operar en condiciones que minimicen el consumo energético. Es decir, el proceso deberá operar a las condiciones mínimas necesarias de temperatura y presión, tanto como lo permita la termodinámica y la economía del proceso. En consecuencia, el catalizador deberá ser activo y selectivo a estas condiciones.

En este sentido, se busca un catalizador que posea alta actividad en la conversión de etanol, específicamente en la ruptura de enlaces C-C de la molécula de etanol. Además, deberá poseer propiedades de oxidación-reducción y (des)hidrogenación que inhiba la formación de CH_4 y que convierta el CO a CO_2 vía la reacción WGS. Todo lo anterior con el fin de favorecer las rutas que favorecen la formación de H_2 y CO_2 , minimizando la formación de productos intermediarios indeseables, CO , CH_4 , CH_3COH y coque principalmente. Sumado a lo anterior, los catalizadores tendrán que ser también resistentes a la desactivación, principalmente a la deposición de coque, sinterización y/o decoración de la fase metálica. En este sentido, los metales de transición han demostrado actividad en la reformación de etanol con vapor de agua.

2.3.1 CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

En los últimos años se han publicado gran número de trabajos en los que se evalúa las propiedades de distintas fases activas (Co , Ni y metales nobles, principalmente) soportadas en diversidad de óxidos metálicos en la reformación de etanol con vapor de agua. Estos trabajos se enfocan principalmente en el estudio de la actividad catalítica, selectividad hacia H_2 y resistencia a la formación de coque.

En un principio, los catalizadores de cobalto (Co) fueron considerados como una buena alternativa debido a que ofrecen una actividad catalítica elevada y alta selectividad

hacia H_2 . En particular, los catalizadores de Co soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ (~8% peso) al ser comparados con Co/MgO, Co/C, Co/ZrO₂ y Co/SiO₂ presentan la mayor selectividad hacia H_2 [Haga y col., 1997; Batista y col., 2002]. La diferencia es atribuida a la mayor resistencia a la metanización de CO y la descomposición de etanol en comparación con el resto de los catalizadores. Al respecto, no se encontró evidencia de una relación entre la dispersión y la mejora en selectividad, sin embargo se sugiere que las propiedades de la superficie del catalizador responsables del cambio de selectividad, es influenciada por las interacciones metal-soporte [Kaddouri y col., 2004]. Pese a las mejoras en relación a la selectividad, el carácter ácido de la Al_2O_3 promueve la formación de coque vía la deshidratación de etanol, desactivando rápidamente el catalizador. Con el propósito de inhibir la formación de coque, los catalizadores de Co fueron evaluados sobre soportes básicos (ZnO y CeO₂), los cuales no son activos a la deshidratación y además promueven la reducción de la fase metálica incrementando la estabilidad y selectividad hacia H_2 . Estos sistemas presentaron superioridad en términos de actividad y selectividad en comparación con el soportado sobre Al_2O_3 [Llorca y col., 2002 y 2003-A].

Pese a lo anterior, estos catalizadores no representan la mejor opción en el proceso de reformación de etanol con vapor. En términos de rendimiento los catalizadores basados en Co generan cantidades considerables de CH_4 , C_2H_4 , CH_3CHO y coque. Además, estos catalizadores vienen acompañados de otros inconvenientes, tales como la desactivación (producto de la oxidación superficial del Co y la formación de coque) y la sinterización de la fase metálica [Cavallaro y col., 2001].

Los catalizadores de níquel (Ni), han demostrado ampliamente alta actividad en reacciones de hidrogenación/deshidrogenación, por lo que son también considerados como alternativa en este proceso. Al ser evaluados en el proceso, los catalizadores de Ni/ Al_2O_3 han alcanzado selectividades hacia H_2 de hasta el 91% (500°C) con cargas de Ni cercanas al 35% en peso [Comas y col., 2004]. No obstante, al estar soportados sobre Al_2O_3 , estos catalizadores muestran una rápida desactivación debido a la formación de coque. Los catalizadores Ni/La₂O₃ muestra una actividad catalítica similar al Ni/ Al_2O_3 , presentando una mayor resistencia a la formación de coque. Estos catalizadores favorecen preferencialmente la deshidrogenación y descomposición de etanol, incrementa la

selectividad hacia CH_4 sobre la de los catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Fastikostas y col., 2002 y 2004]. Las mejoras en actividad y selectividad de este catalizador se atribuyen a la formación de especies oxicarbonatadas de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), las cuales poseen cierta capacidad de movilidad de sus oxígenos. Tal propiedad promueve la oxidación del compuesto C_1 , inhibiendo su deposición sobre la superficie e incrementa la reducibilidad de la fase metálica, incrementando la estabilidad del catalizador [Klouz y col., 2002]. Aprovechando, las propiedades mejoradas en cuanto a la movilidad de oxígeno del óxido mixto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, los catalizadores de $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ fueron evaluados en la reformación de etanol, demostrando mayor estabilidad que en el caso del $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, incluso a temperaturas cercanas a los 450°C y por más de 500 horas continuas [Srinvas y col., 2003]. No obstante a las mejoras en selectividad y estabilidad, la actividad es mermada en comparación de los óxidos simples [Olvera, 2006].

Se han propuesto otras alternativas para reducir la formación de coque sobre los catalizadores de Ni, principalmente la adición de aditivos metálicos tales como Au, Cr, Zn, Fe, Cu o Zr [Fierro y col., 2005]. En relación a lo anterior, se encontró que los catalizadores de Ni promovidos con Cu presentaron ganancias en actividad y selectividad con respecto a los que poseen solamente Ni [Fierro y col., 2002 y 2005]. Se encontró que la incorporación del Cu genera a bajas temperaturas ($\sim 300^\circ\text{C}$) un efecto promotor en la deshidrogenación [Mariño y col., 1998 y 2004]. Además, se encontró que la incorporación de Cu disminuye el tamaño de partícula de Ni e inhibe la formación de coque [Bengaard y col., 2002].

También se ha realizado la promoción de Ni con la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos, entre los que destacan el K [Mariño y col., 1998 y 2004], Mg y Ca [Cheng y col. 1996; Hou y col., 2003; Lisboa y col., 2005]. Estos elementos tienen como propósito disminuir la acidez del soporte, evitando así la deshidratación de etanol.

En términos de actividad se ha reportado que la incorporación de lantánidos, como Ce, La e Yb en $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [Ogawa y col., 2003; Natesakhawat y col. 2005] y especies alcalinas en Ni/MgO y Ni/CeO_2 incrementa la actividad catalítica debido a la inhibición de la sinterización del Ni [Frusteri y col., 2004-B]. Al respecto, se reportó que el tamaño de partícula del Ni promueve la actividad catalítica en términos de la conversión por unidad de

sitos metálicos activos (turnover frequency, TOF), indicando que el proceso es sensible a la estructura del catalizador.

Como se puede ver, existen diversos avances en cuanto a la mejora en actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores de Ni. No obstante, aún así estos catalizadores requieren de altas cargas metálicas y temperaturas superiores a $400^{\circ}C$ para obtener niveles de actividad equiparables a los mostrados por los catalizadores basados en metales nobles [Breen y col., 2002; Frusteri y col., 2004-A; Olvera, 2006].

De todos los catalizadores basados en metales nobles, especialmente Rh, Ru, Pt y Pd, los catalizadores de Rh soportados en óxidos metálicos han mostrado gran capacidad para los fines del proceso [Cavallaro, 2000; Diagne y col., 2002; Liguras y col., 2003; Frusteri y col., 2004-A]. El Rh ha demostrado una marcada superioridad en términos del TOF, sobre sus símiles de Co, Ni y Pd [Frusteri y col., 2004-A]. Lo cual se relaciona a su alta actividad en la ruptura de los enlaces C-C [Sheng y col., 2002 y 2007; Idriss y col., 2004], lo cual se justifica por la formación de ciclos oxometálicos (figura 2-4), los cuales son favorecidos sobre todos los metales pertenecientes al grupo VIII B, IB y IIB, disminuyendo la energía de ruptura de los enlaces C-C de la molécula de etanol [Mavrikakis y col., 1998].

El Rh ha sido evaluado en la reformación de etanol con diversidad de soportes, en términos de actividad el Rh/ Al_2O_3 sobresalió en comparación con CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO y SiO_2 . También se observó la influencia de la carga de Rh sobre la selectividad, siendo que para contenidos del 0.5% en peso de Rh se produjera gran cantidad de CH_4 y coque, mientras que con cargas cercanas al 5% en peso de Rh, el coque no fue apreciado y el rendimiento de CH_4 disminuyó considerablemente [Erdohelyi y col., 2006]. Tal efecto puede ser originado por las interacciones metal-soporte, las cuales se incrementan conforme aumenta la carga metálica sobre el catalizador.

En términos de estabilidad, el catalizador Rh/MgO no presentó sinterización de la fase metálica, sin embargo, produjo cantidades mayores de CH_4 y coque en comparación con el resto de los catalizadores [Frusteri y col., 2004-B]. El Rh/ CeO_2 aunque presenta menor actividad que Rh/ Al_2O_3 [Erdohelyi y col., 2006], posee mayor selectividad hacia H_2 y resistencia a la formación de coque [Auprêtre y col., 2002]. Al igual que en el caso del

Ni/CeO₂-ZrO₂, la actividad del Rh/CeO₂-ZrO₂ se ve mermada en comparación a los catalizadores soportados en los óxidos simples, CeO₂ y ZrO₂. Sin embargo, la selectividad hacia H₂ y CO₂ es favorecida considerablemente a bajas temperaturas (~300°C) en comparación a los óxidos simples [Breen y col., 2002; Diagne y col., 2002; Olvera, 2006].

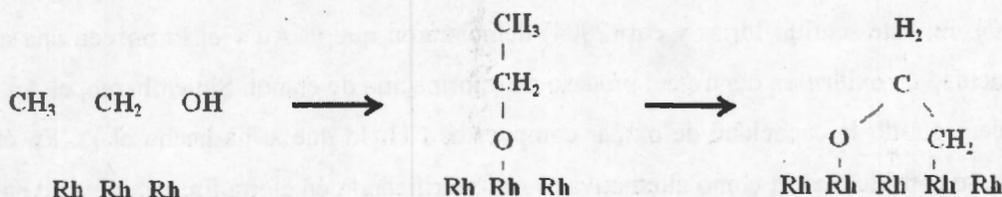


Figura 2-4 Esquema de formación del ciclo oxometálico sobre la superficie de Rh a partir de una molécula de etanol [Mavrikakis y col., 1998].

En este caso, el Pt/CeO₂-ZrO₂ presentó los mayores rendimientos en comparación a los catalizadores equivalentes de Rh y Pd dentro de intervalos de baja y alta temperatura (300–400°C y 600–700°C, respectivamente) [Breen y col., 2002]. Además, los catalizadores de Pt han demostrado altas actividades en la reacción WGS, por lo que los rendimientos de CO₂ y H₂ fueron favorecidos en comparación con los catalizadores basados en Rh, Pd y Ni. Wanat y col. (2004) estudió la influencia de la reacción WGS sobre la reformación de etanol con vapor de agua, considerando que además de altas relaciones agua/etanol, son necesarios catalizadores con fases metálicas altamente activas en la deshidrogenación, propiedad que promueve la reacción WGS, tales como Pt o Ni. Además, para una mayor promoción, los metales deberán estar soportados sobre materiales con capacidad de movilidad de oxígeno sobre la superficie. De aquí, propone al Rh/CeO₂ como opción para la reacción de reformación de etanol y al Pt/CeO₂ para la reacción WGS. En términos de las condiciones de operación, se ha reportado que la conversión de CO en la reacción WGS se ve favorecida con el incremento del tiempo de contacto y la carga metálica [Goula y col., 2004; Wanat y col., 2004]. Un catalizador que presentó elevadas actividades en la reacción de oxidación de CO a relativamente bajas temperaturas (~300°C) fue el Au/CeO₂, sin embargo requiere de temperaturas superiores a 450°C para alcanzar selectividades hacia H₂ comparables a las mínimas alcanzadas por el Rh a 300°C.



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

Hasta el momento se han presentado catalizadores que poseen actividad específica en una de las dos principales etapas del proceso de producción de H_2 a partir de etanol. La primera involucra la ruptura de C-C, mostrando al Rh como el elemento químico más capaz para cumplir con este propósito. La segunda se relaciona con la necesidad de favorecer las reacciones de deshidrogenación y oxidación [Idriss y col., 2004; Sheng y col., 2007]. En este sentido Idriss y col (2004) demostraron que el Au y el Pt poseen una alta capacidad de oxidación dentro del proceso de reformación de etanol. Sin embargo, el Au no ha demostrado la capacidad de oxidar compuestos CH_x lo que sí ha hecho el Pt. En este caso, se consideró al Pt como alternativa al Au, sacrificando en cierta forma actividad en la oxidación de CO pero compensándola con una la oxidación de CH_x , evitando así, la formación de CH_4 .

Como se ha visto, hasta el momento solo se han presentado catalizadores que favorecen principalmente una etapa específica del proceso, ya sea la ruptura del enlace C-C vía la formación del complejo oxometálico adsorbido o la oxidación de CO vía la reacción WGS. En este sentido, también se ha estudiado el efecto de la combinación de metales que de manera individual, favorecen una de las dos etapas [Idriss y col., 2004; Sheng y col., 2007]. Los catalizadores bimetálicos Rh-Pt y Rh-Pd, todos ellos soportados sobre CeO_2 , fueron caracterizados por la técnica de desorción a temperatura programada (temperature programmed desorption, TPD) con etanol como molécula sonda. De esto se logró determinar que la conversión de etanol se lleva a cabo vía la descomposición directa del etanol debido a la formación del ciclo oxometálico, mecanismo equivalente al observado sobre catalizadores monometálicos de Rh en las primeras etapas del proceso de reformación con vapor de agua [Sheng y col., 2007]. Por esta razón, los resultados de selectividad hacia H_2 pueden sugerir que los catalizadores bimetálicos podrían ser más eficientes en la producción de H_2 en comparación con sus similares monometálicos, siendo el catalizador de Rh-Pt/ CeO_2 el que alcanzara la mayor producción de H_2 .

Como se ha visto en la revisión anterior, además de la selección de las fases metálicas, la influencia del soporte juega un papel importante sobre la distribución de productos. Este hecho hace también muy importante la elección de un soporte adecuado.

De hecho, existe un estudio que apunta a que los metales no soportados no asisten significativamente la producción de H_2 [Wheeler y col., 2004].

2.3.2 SOPORTES CATALÍTICOS

Es bien sabido que el soporte juega un papel importante en la etapa de incorporación del metal como en los tratamientos térmicos posteriores. En este caso, el soporte debe cumplir con ciertas características. Debe evitar cualquier reacción de deshidratación para reducir la deposición de carbono sobre el catalizador, dispersar la fase activa sobre la superficie, tener la capacidad de movilidad de oxígeno sobre la superficie para favorecer la reducibilidad de la fase metálica y promover las reacciones de oxidación.

De acuerdo a la bibliografía, se ha probado una amplia variedad de óxidos simples amorfos, principalmente $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 , MgO , TiO_2 , V_2O_5 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 y ZnO [Jordi y col., 2001; Llorca y col., 2001; Fatsikostas y col. 2004]. En todos los casos, la conversión de etanol se incrementa conforme se aumenta la temperatura. Tanto la $\gamma-Al_2O_3$ y V_2O_5 presentan alta conversión de etanol alrededor de los $350^\circ C$. Sin embargo, generan una cantidad mínima de H_2 y en contraste a la elevada selectividad hacia etileno (debido a su naturaleza ácida). También se sabe que el MgO , SiO_2 , La_2O_3 y CeO_2 son altamente activos hacia la reacción de deshidrogenación de etanol formando acetaldehído. De hecho, en catalizadores de Rh soportados sobre CeO_2 (111) se ha evidenciado la interacción metal-soporte en la formación de los ciclos oxometálicos intermediario ($Rh-CH_2CH_2O-Ce$), tal y como se esquematiza en la figura 2-5 [Chen y col., 2006].

El CeO_2 ha demostrado poseer una alta movilidad de oxígenos sobre su superficie, propiedad que promueve la reducibilidad de la fase metálica [Diagne y col., 2002] y la actividad en la reacción de WGS [Srinvas y col. 2003]. Dichas propiedades han logrado incrementar mediante la incorporación de Zr dentro de la red de CeO_2 [Letichevsky y col., 2005; Olvera, 2006]. En relación al precursor de Ce, Olvera (2006) reportó para catalizadores Rh/CeO_2-ZrO_2 , una mayor actividad y selectividad hacia H_2 al utilizar nitrato amoniacal de cerio como precursor, en comparación con el nitrato de cerio, especialmente a relaciones molares $Ce/Zr = 1$. Al respecto y para catalizadores equivalentes, existen

resultados que coinciden en un máximo rendimiento de H_2 al tener una composición Ce/Zr equimolar en el soporte [Diagne y col., 2002; Biswas y col., 2007].

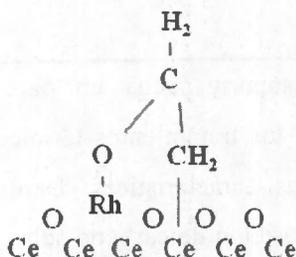


Figura 2-5 Interacción metal-soporte en la formación del ciclo oxometálico en catalizadores Rh/CeO₂ [Chen y col., 2006].

Otros óxidos como el TiO₂ y Sm₂O₃ mostraron una desactivación casi completa, atribuido a la deposición de coque durante la reacción. El ZnO ha alcanzado por si solo altas selectividades a H_2 y CO₂ a temperaturas > 450°C, formando pequeñas cantidades de C₂H₄, CH₃CHO y CH₃COCH₃.

2.4 CONCLUSIONES A LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El proceso de reformación de etanol con vapor de agua es un proceso prometedor para la producción de H_2 a gran escala. El proceso se favorece en términos de actividad y rendimiento con el incremento de la temperatura y la relación molar agua/etanol en la alimentación. Sin embargo, desde un punto de vista de coste de proceso, tanto el incremento de temperatura como la relación molar agua/etanol vienen acompañados de un mayor requerimiento energético, impactando directamente a la economía del proceso. Por tal razón, estos factores deben considerarse puntos prioritarios en el desarrollo viable del proceso, es decir, maximizar el rendimiento de H_2 y CO₂ con la minimización del consumo energético.



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

Se ha demostrado teóricamente que el proceso de reformación de etanol con vapor de agua puede llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas ($> 200^{\circ}C$). Sin embargo, actualmente no se ha logrado una relación adecuada entre rendimiento de H_2 y consumo energético, originado principalmente por el bajo rendimiento de H_2 hasta ahora obtenido a bajas temperaturas. En su lugar se generan cantidades considerables de CH_4 , forzando al proceso a incrementar la temperatura de reacción hasta temperaturas que permitan la reformación del CH_4 y así incrementar el rendimiento de H_2 . Para resolver este problema es necesario inhibir las reacciones generadoras de CH_4 y otros compuestos indeseables empleando un mínimo de temperatura, además se deberán promover las reacciones que favorecen los productos deseados.

Al respecto, se ha comprobado que el incremento de la relación molar agua/etanol incrementa el rendimiento de H_2 e inhibe la formación de coque. No obstante, el incremento en esta relación eleva la energía por unidad de masa necesaria para evaporar la corriente de alimentación, la cual está en función del calor latente de la mezcla. Con respecto al tiempo de contacto (masa de catalizador/flujo molar de alimentación), se sugieren tiempos de contacto relativamente largos para favorecer los rendimientos de H_2 y CO_2 . Se ha sugerido operar el sistema de reacción por encima de los $230^{\circ}C$ y en relaciones molares agua/etanol = 3 para minimizar el consumo energético e inhibir la formación de coque y la sinterización de la fase metálica del catalizador. En torno a la determinación del intervalo de tiempo de contacto, en la literatura se reportan gran variedad de tiempos de contacto lo que hace difícil su comparación. Por esta razón es conveniente realizar el análisis de variación de tiempo de contacto para determinar el rango en que se maximicen los rendimientos deseados.

Pese a la manipulación de las condiciones de operación, es una necesidad imprescindible del uso de catalizadores, los cuales deben promover la conversión total de etanol vía la ruptura de los enlaces C-H y C-C, favoreciendo la formación de H_2 y CO. Además de poseer propiedades redox capaces de activar la reacción WGS, convirtiendo CO en CO_2 . Al respecto se ha comprobado que el Rh supera a otros metales en relación a la eficiencia en la ruptura de los enlaces C-C, propiedad relacionada a la formación de ciclos oxometálicos intermediarios facilitando su ruptura. Se ha demostrado una interacción

metal-soporte en la formación de los ciclos oxometálicos intermediarios en catalizadores Rh/CeO₂. El Pt también ha llamado la atención por su actividad a bajas temperaturas y sus propiedades de (des)hidrogenación, lo cual es útil para romper los enlaces C-H y O-H. Además, el Pt ha demostrado ser altamente activo en la reacción WGS. La formación de ciclos oxometálicos mediante interacciones metal-soporte ha sido también sugerido en catalizadores bimetálicos Rh-Pt/CeO₂, en donde se observó un mayor rendimiento de H₂ que en el caso de los catalizadores monometálicos.

En relación al soporte, se ha observado que los materiales con propiedades redox inducidas por movilidad de oxígeno en la superficie favorecen las etapas de oxidación involucradas en la reacción WGS y en la reducibilidad de la fase metálica superficial. Los óxidos mixtos CeO₂-ZrO₂ exhiben de forma sobresaliente estas propiedades, especialmente en relaciones molares Ce/Zr = 1. La síntesis de estos materiales mediante el método de coprecipitación presenta diversas ventajas, entre las que se encuentran condiciones de síntesis amables (presión atmosférica y < 80°C) y la formación de altas áreas superficiales (~ 100m²/g). Utilizando nitrato amoniacal de cerio y nitrato de zirconilo se han obtenido propiedades estructurales y texturales adecuadas para la reacción de reformación de etanol con vapor.

Las capacidades probadas de los catalizadores de Rh y Pt soportados sobre CeO₂ y CeO₂-ZrO₂ y las mejoras en rendimiento que se han reportado en los catalizadores bimetálicos Rh-Pt/CeO₂ (coimpregnación al 1% en peso de cada metal) en comparación con los monometálicos hacen atractiva la idea de evaluar catalizadores Rh-Pt soportados sobre el óxido mixto CeO₂-ZrO₂ (Ce/Zr =1). Estos catalizadores no han sido estudiados previamente, por lo que es conveniente evaluarlos catalíticamente y compararlos con sus similares monometálicos. Al respecto, será necesario realizar el estudio de la influencia de la composición metálica en la superficie del catalizador, relacionándola con las propiedades catalíticas de actividad y selectividad. Para realizar una comparación adecuada, se debe determinar el rango de tiempo de contacto en el que se maximizan los rendimientos de productos deseados.

2.5 HIPÓTESIS

Los catalizadores bimetalicos Rh-Pt soportados en una solución sólida $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ poseen propiedades catalíticas mejoradas en la reformación de etanol con vapor de agua en comparación con los catalizadores monometalicos Rh/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ y Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, favoreciendo la selectividad hacia H_2 y CO_2 .

2.6 OBJETIVOS

1. Sintetizar catalizadores Rh, Pt y Rh-Pt soportados en soluciones sólidas $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.
 - Sintetizar el óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ y los óxidos simples CeO_2 y ZrO_2 .
 - Impregnar Rh, Pt y Rh-Pt sobre el óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.
 - Caracterizar textural y estructuralmente los soportes sintetizados.
 - Evaluar la capacidad de movilidad de oxígeno de los soportes y catalizadores sintetizados.
 - Determinar la dispersión metálica de los catalizadores sintetizados.
2. Evaluar el desempeño catalítico de catalizadores Rh, Pt y Rh-Pt soportado sobre $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ en la reformación de etanol con vapor de agua a bajas temperaturas (250–350°C).
 - Evaluar el efecto de las condiciones de operación (tiempo de contacto, temperatura de reacción y reducción) sobre la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados. Determinar el efecto de la variación de la temperatura de reducción en la actividad y selectividad en cada catalizador sintetizado.
 - Evaluar el efecto de la carga metálica en la actividad y selectividad de cada catalizador sintetizado.



**CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA**

3. Correlacionar las propiedades catalíticas en la reformación de etanol con vapor de agua a bajas temperaturas con las propiedades texturales, estructurales y de óxido-reducción de los catalizadores sintetizados

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen los procedimientos empleados durante el desarrollo de este trabajo. En específico, se reporta la metodología de la síntesis del óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (sección 3.1) y la impregnación de estos materiales con metal de Rh y Pt (sección 3.2). Se describe también los procedimientos de caracterización utilizados para el estudio de los materiales sintetizados. Al respecto se presentan las características de los equipos de análisis con el respectivo procedimiento de análisis de resultados. En este trabajo se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: fisisorción de N_2 (sección 3.3), difracción de rayos X (sección 3.4), reducción con H_2 a temperatura programada (sección 3.5) y microscopía electrónica de transmisión de electrones con alta resolución (sección 3.6). En cuanto a la evaluación catalítica de los catalizadores, en la sección 3.7 se muestra y describe la configuración del sistema experimental y del análisis de productos y reactivos. Para ambos se reportan las condiciones de operación y procedimientos correspondientes.

3.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS

Los soportes catalíticos de referencia CeO_2 , ZrO_2 y óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ fueron preparados mediante el método de (co)precipitación en solución acuosa, respectivamente, de acuerdo al procedimiento publicado anteriormente (Olvera, 2006 y Roh, 2006). Se utilizó nitrato de zirconilo hidratado [$ZrO(NO_3) \cdot xH_2O$; (Aldrich, $\geq 99\%$ pureza)] como precursor de Zr y nitrato amoniacal de cerio(IV) [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$; (Fluka, $\geq 98.5\%$ pureza)] como precursor de Ce. Se empleó hidróxido de amonio [NH_4OH ; (Baker, 30% vol.)] como agente precipitante y agua desionizada (H_2O) como solvente. En la figura 3-1 se presenta el esquema de bloques que resume el procedimiento de síntesis de los soportes catalíticos.

En un primer paso, (1) se prepara una solución acuosa (0.15 M) considerando el número total de moles de precursor agregado, se utiliza agua desionizada como solvente. Las soluciones se agitaron hasta obtener una solución homogénea. (2) Conservando la

agitación, se agregó por goteo el agente precipitante hasta alcanzar un pH aproximado a 9.5. (3) El precipitado obtenido se filtró y lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro en el filtrado. (4) El sólido obtenido en el filtrado se deja madurar a temperatura ambiente dentro de un desecador por una noche (~16 horas).

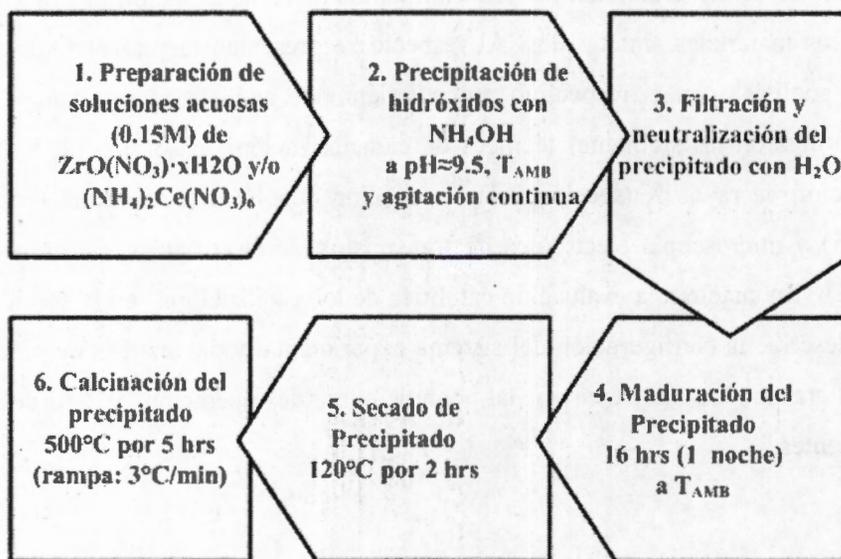


Figura 3-1 Diagrama de bloques descriptivo de la síntesis de soportes catalíticos CeO_2-ZrO_2 .

Pasado este período, (5) el sólido se seca a 120 °C dentro de un horno a temperatura controlada (Termolyne 48000). Una vez seco, (6) el sólido se calcina a 500°C durante 5 horas, dentro del mismo horno. Para alcanzar la temperatura de secado y calcinación se utilizó una rampa de calentamiento de 3 °C/min. El sólido calcinado se extrae del horno solo cuando la temperatura del equipo es inferior a los 60°C y se transfiere inmediatamente a un desecador al vacío para su almacenaje. Los óxidos obtenidos se muelen y tamizan entre 80–100 mesh (0.15–0.18 mm).

3.2 IMPREGNACIÓN METÁLICA DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS

La impregnación de la fase metálica se realizó solamente sobre el óxido mixto, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Para ello se utilizó el método de mojado incipiente considerando una carga metálica total del 1% sobre la masa total. La composición nominal de Rh y Pt se varió de acuerdo a lo presentado en la tabla 3-1. Se utilizó nitrato de rodio hidratado [$Rh(NO_3)_3 \cdot xH_2O$; (Fluka, ~36% Rh en peso)] como precursor de Rh y ácido cloroplatínico hidratado [$H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$; (Aldrich, $\geq 99.9\%$ pureza)] como precursor de Pt. Se utiliza agua desionizada como solvente.

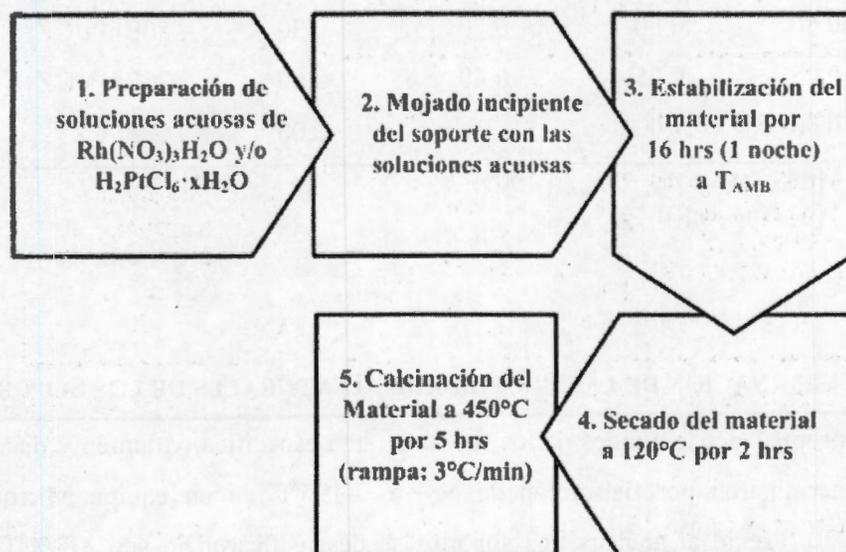


Figura 3-2 Diagrama de bloques descriptivo del procedimiento en la elaboración de los catalizadores Rh, Pt y Rh-Pt soportados sobre $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

En la figura 3-2, se presenta el esquema de bloques que resume el procedimiento de impregnación. Como primer paso, (1) se preparan las soluciones acuosas de las sales precursoras de acuerdo a la carga metálica deseada y el volumen de poro del soporte, en este caso es de ~0.35 mL/g. (2) Se agrega el soporte tamizado (80-100 mesh) sobre la solución y se mezcla suavemente hasta que el sólido presenta una humedad uniforme. (3) El sólido húmedo se deja reposar por una noche (~16 horas) dentro de un desecador a condiciones ambiente, al igual que en la síntesis del soporte. (4) El sólido impregnado se

seca a 120°C y (5) se calcina a 450°C. De aquí en adelante los materiales sintetizados se refieren de acuerdo a la nomenclatura presentada en la tabla 3-1.

Tabla 3-1 Fracción nominal de metal en los catalizadores sintetizados y nomenclatura.

| % Masa Nominal | | % Mol Nominal | | Nomenclatura |
|-----------------|------|-----------------|------|--------------|
| Rh ^a | Pt | Rh ^b | Pt | |
| 0.00 | 0.00 | - | - | CZ |
| 1.00 | 0.00 | 1.00 | 0 | Rh/CZ |
| 0.75 | 0.25 | 0.85 | 0.15 | 75RhPt/CZ |
| 0.50 | 0.50 | 0.70 | 0.30 | 50RhPt/CZ |
| 0.25 | 0.75 | 0.40 | 0.60 | 25RhPt/CZ |
| 0.00 | 1.00 | 0 | 1.00 | Pt/CZ |

^a $[m_{Rh}/(m_{Rh} + m_{Pt} + m_{CZ})] \cdot 100\%$.

^b $[n_{Rh}/(n_{Rh} + n_{Pt})] \cdot 100\%$.

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SOPORTES

Las propiedades texturales de los soportes (área específica, volumen y diámetro de poro) se determinaron por fisisorción de N₂ a -196°C en un equipo Micromeritics ASAPTM 2020. Previo al análisis, los soportes se desgasificaron in situ a 300°C y ~50 mmHg.

3.3.1 ÁREA SUPERFICIAL

El área específica (S_g) se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Satterfield, 1991]. A partir de la ecuación de BET (ec. 3-1), se realizó la linealización de los datos experimentales dentro de un rango de presión asociada a la formación de la monocapa (P/P_0 : 0.05-0.35).

$$\frac{P/P_0}{V_A(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_{mc}} + \frac{c-1}{V_{mc}c} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3-1)$$

De aquí, se obtuvo el volumen de la monocapa (V_m) y la constante de BET (C , asociada a la interacción adsorbato-adsorbente) Finalmente, el área específica (S_g) del material se calculó mediante la siguiente expresión:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_A}{V_N \cdot W} \quad (3-2)$$

3.3.2 VOLUMEN DE PORO

El volumen de poro se calculó a partir de la cantidad de vapor adsorbido a presiones relativas ~ 1 , en donde el material poroso puede considerarse saturado por el adsorbato, en este caso N_2 . El volumen de adsorbato líquido se obtiene con la siguiente expresión:

$$V_p = \frac{pV_a \bar{V}}{RT} \quad (3-3)$$

3.4 DETERMINACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL SOPORTE

El análisis de la estructura cristalina de los soportes se realizó por difracción de rayos X [Cuñity, 1978]. El equipo empleado fue un Siemens D500 operando a un voltaje de 40 kV, corriente de 30 mA, ánodo de Cu y radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm).

3.4.1 PLANOS Y FASES CRISTALINAS

Para la identificación de los planos y fases cristalinas, los difractogramas fueron comparados con las tarjetas de referencia del *Joint Committee of Power Diffraction Standard (ICDD-JCPDS)*.

3.4.2 PARÁMETROS DE CELDA

Conociendo el ángulo de difracción (θ_{hkl}) para cada plano cristalino (hkl) identificado, es posible determinar la distancia interplanar (d_{hkl}). Para ello es necesario emplear la Ley de Bragg (ec. 3-4).

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen} \theta_{hkl} \quad (3-4)$$

Para una celda unitaria, la distancia interplanar (d_{hkl}) se relaciona con los parámetros de celda (a , b y/o c) y los índices de Miller característicos del plano (hkl) por medio de la siguiente expresión:

Cúbica

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3-5)$$

Tetragonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3-6)$$

Monoclínica

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 - \left(\frac{2hl}{ac}\right) \text{Cos}(\beta)}{\text{Sen}^2(\beta)} + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \quad (3-6)$$

3.5 MORFOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE LOS CATALIZADORES

Para el estudio de la morfología de la superficie de los catalizadores sintetizados, se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM). Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio Titán 80-300 con emisión de campo tipo Schottky con un voltaje de

aceleración de electrones de 300kV, alcanzando una resolución puntual de menos de 0.10 nm. Las imágenes fueron capturadas digitalmente con una cámara digital Gatan CCD. Las imágenes obtenidas, se analizaron empleando el software Digital Micrograph, el cual permite hacer mediciones directas de planos atómicos y por transformada rápida de Fourier (fast Fourier transform, FFT).

Para su observación, las muestras fueron finamente molidas en un mortero de ágata y posteriormente dispersadas ultrasónicamente en alcohol etílico. Unas gotas de la suspensión obtenida son colocadas con una pipeta sobre una rejilla de Cu, previamente cubierta con una película de Formvar y otra de carbón amorfo, transparente a los electrones.

3.6 PROPIEDADES ÓXIDO-REDUCCIÓN

Las propiedades óxido - reducción de los soportes y catalizadores fueron evaluadas cualitativamente mediante su reducción con a temperatura programada (temperature programmed reduction, TPR). Para ello se empleó un equipo ISRI RIG-100, el cual se esquematiza en la figura 3-3.

Inicialmente se hace pasar una corriente de N_2 ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$ @ STP) a través del sistema. Posteriormente se enciende y calienta el detector de conductividad térmica (thermal conductivity detector, TCD) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez que el TCD se encuentra estable y ha formado la línea base en el integrador, se cambia el flujo por una corriente reductora de referencia (10% H_2 en Ar) y se espera a que se forma una línea base. El flujo reductor se mantuvo constante mediante un controlador másico a $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ @ STP. El flujo se envió primeramente al TCD y se dirigió posteriormente a un reactor tubular de cuarzo ($\sim 1 \text{ cm}$ D.I.), donde se encontraba el material a reducir (100 mg). El reactor se colocó dentro de un horno a temperatura programada. Una vez que la señal del TCD permaneció constante, se inició el programa de calentamiento del horno a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, comenzando a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) y finalizando al alcanzar los $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

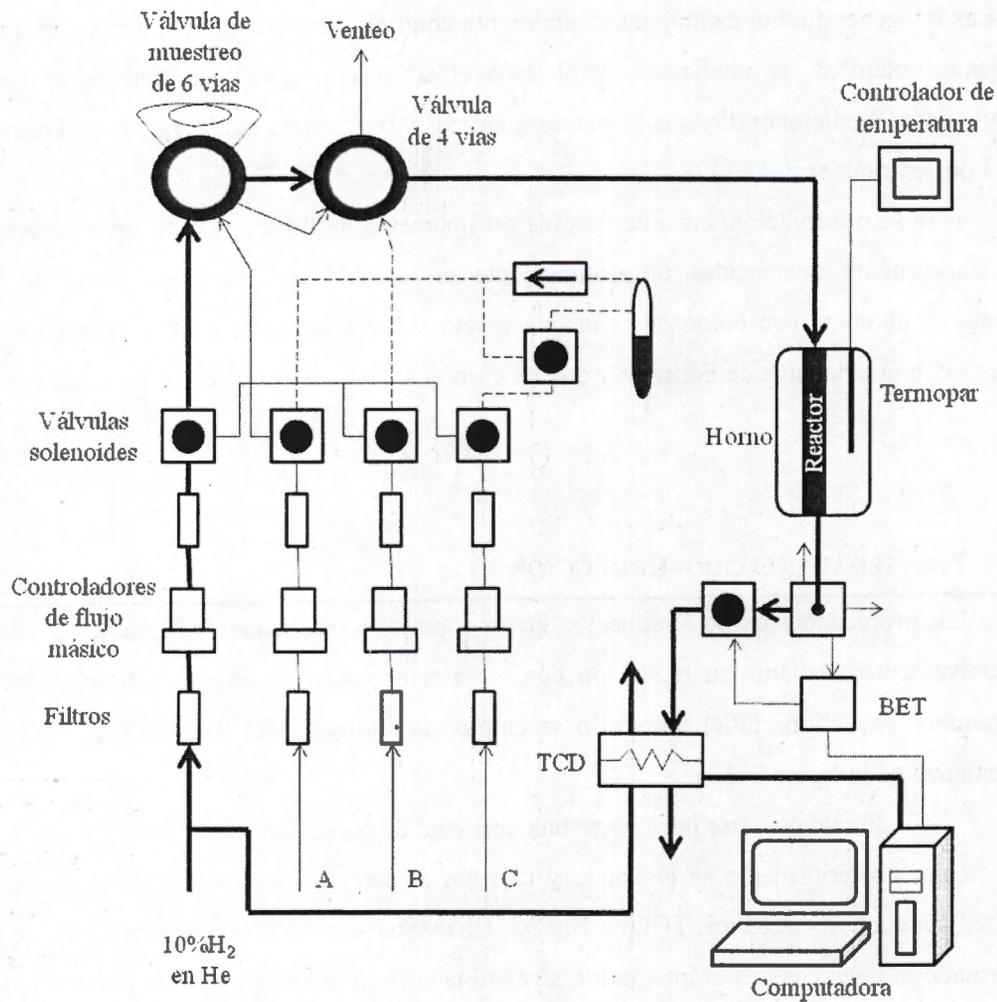


Figura 3-3 Esquema simplificado del sistema ISRI RIG-100.

El flujo de salida del reactor se envió nuevamente al TCD, midiendo la diferencia en la composición de H_2 de la corriente de entrada y de salida del reactor. Con la finalidad de medir solamente la variación de la concentración de H_2 mediante el TCD, se colocó a la salida del reactor una columna de sílice seca, adsorbiendo la humedad producida durante el proceso de reducción. De esta forma, la corriente de entrada al TCD es prácticamente H_2 seco.

3.7 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La activación de los catalizadores consistió en la reducción de la fase metálica con exceso de H_2 y temperatura constante. Los catalizadores se redujeron dentro de un reactor tubular de lecho empacado de vidrio, el mismo con el que se lleva a cabo la reacción. El catalizador se calentó con flujo de He ($100\text{ cm}^3/\text{min}$ @ STP) hasta alcanzar la temperatura de reducción con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada la temperatura de reducción, se alimentó al reactor una corriente reductora correspondiente al 10% H_2 (balance He), dejando el sistema a estas condiciones durante una hora. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente con una corriente de He. Para evitar la oxidación de la fase activa, el reactor con atmósfera de H_2 se selló herméticamente hasta que se llevó a cabo la reacción. El sistema experimental en el cual se llevó a cabo este procedimiento se muestra en la figura 3-4.

3.8 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las reacciones de reformación de etanol con vapor fueron realizadas en un sistema en continuo, esquematizado en la figura 3-4. El sistema posee un sistema de inyección automática, con el cual se alimenta una mezcla reactiva líquida de composición molar agua/etanol = 3. La solución agua-etanol se alimentó a un evaporador a 120°C y presión atmosférica, donde se evapora y mezcla con He ($100\text{ cm}^3/\text{min}$ @ STP). La mezcla reactiva en fase vapor sale del evaporador y alimenta un reactor tubular de vidrio (DI: $\sim 1\text{cm}$) a temperatura de reacción, conteniendo el catalizador activado. La mezcla gaseosa es producida de tal forma que la composición molar de etanol sea diluida (tabla 3-2) y así despreciar la variación del flujo volumétrico de la corriente reactiva durante la reacción.

El reactor se mantuvo a temperatura constante mediante un horno de calentamiento con control de temperatura. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases (sección 3.9). Antes de la reacción, el catalizador se redujo in situ siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.7. Las tuberías de acero inoxidable se mantuvieron aisladas y por encima de 120°C para evitar la condensación del flujo dentro de las tuberías.

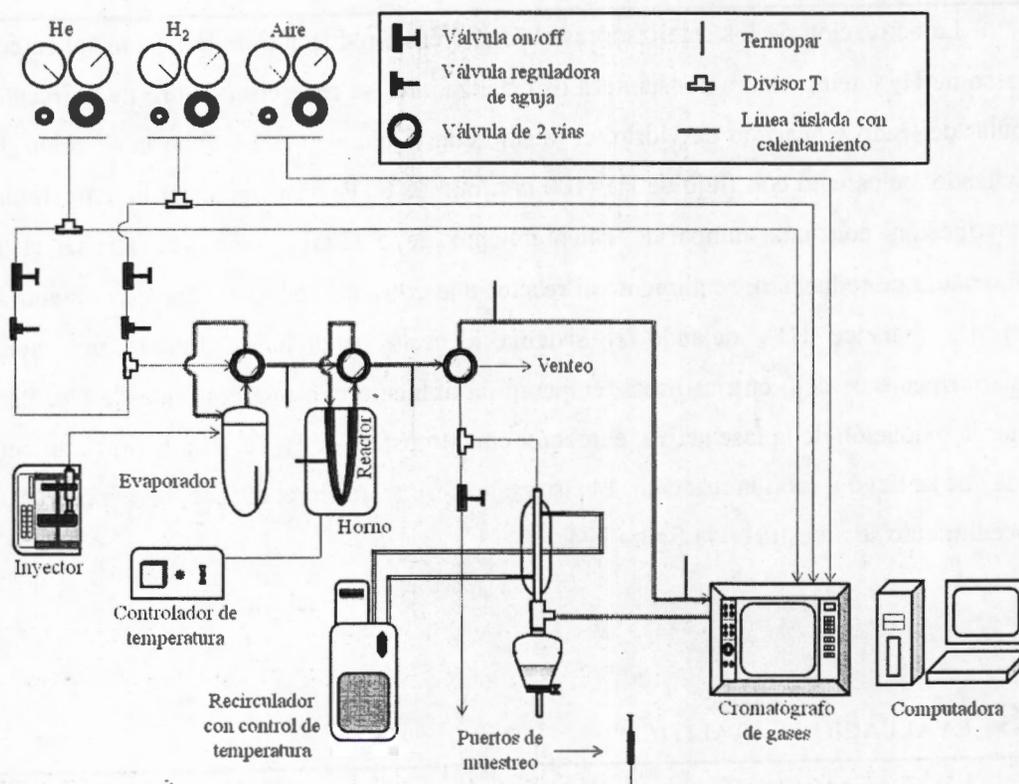


Figura 3-4 Esquema del sistema experimental para la reacción de reformación de etanol con vapor de agua.

3.9 ANÁLISIS DE REACTIVOS Y PRODUCTOS DE REACCIÓN

Para la identificación y cuantificación de productos y reactivos, se empleó un cromatógrafo de gases HP 5890 Series II. El cromatógrafo cuenta con un sistema de inyección automatizada, con el cual las muestras se inyectan a un sistema de dos columnas en paralelo (AT-MoleSieve y AT-1, ambas de Alltech).

La columna AT-MoleSieve se conectó a un TCD, mientras que la columna AT-1 a un detector de ionización de flama (flame ionization detector, FID), tal y como se muestra en la figura 3-5.

**CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA**

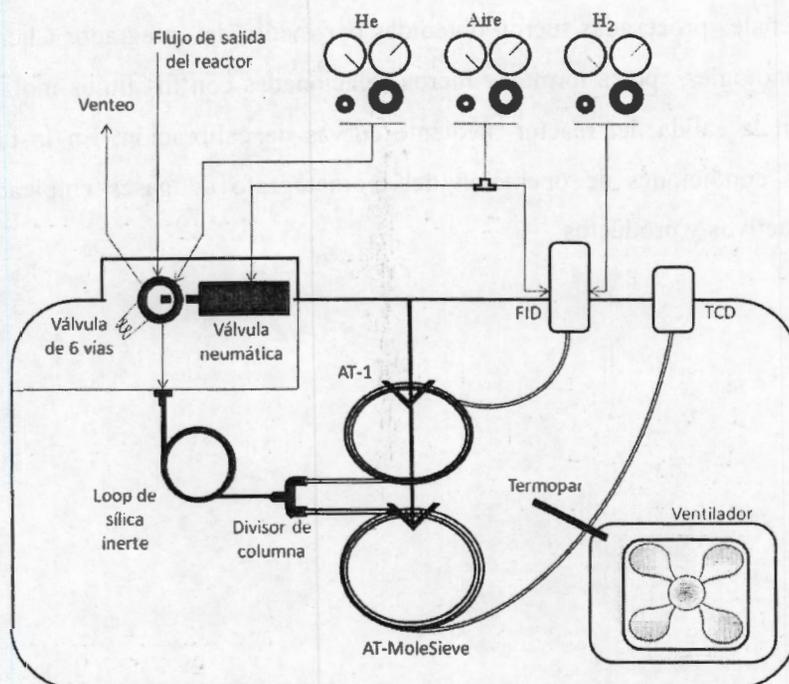


Figura 3-5 Esquema del sistema de análisis cromatográfico de productos y reactivos.

Tabla 3-2 Parámetros de operación del cromatógrafo de gases HP 5890 Series II, empleado para el análisis de productos.

| Compuestos de Análisis | No Condensables (H ₂ , CH ₄ , CO y CO ₂) | Carburantes (C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COH, CH ₄) |
|-------------------------------------|---|--|
| Columna | AT-Mole Sieve (Alltech) | AT-1 (Alltech) |
| Detector | Conductividad Térmica (TCD) | Ionización de Flama (FID) |
| Volumen de Inyección (mL) | 1 | 1 |
| Gas de Acarreo | Helio (~99.9%) | Helio (~99.9%) |
| Flujo de Gas de Acarreo (mL/min) | 6.0 | 6.9 |
| Flujo de Gas Auxiliar (mL/min) | 2.6 | 13.1 |
| Flujo de Gas de Referencia (mL/min) | 7.1 | No aplica |
| Flujo de Hidrógeno (mL/min) | No aplica | 43 |
| Flujo de Aire (mL/min) | No aplica | 375 |
| Temperatura del Detector (°C) | 200 | 100 |
| Temperatura del Horno (°C) | 32 | 32 |
| Presión de columna (psi) | 7 | 7 |



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

Las señales procesadas fueron obtenidas por medio del integrador ChemStation de Agilent Technologies, posteriormente fueron relacionadas con los flujos molares de cada compuesto en la salida del reactor mediante curvas de calibración. En la tabla 3-2 se presentan las condiciones de operación del cromatógrafo de gases empleadas para el análisis de reactivos y productos.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos experimentalmente y su respectivo análisis. En particular, en la sección 4.1 se presentan las propiedades estructurales de los óxidos sintetizados, tales como: área superficial, volumen de poro y diámetro de poro promedio. En cuanto a las propiedades cristalinas del soporte, en la sección 4.2, se presenta la identificación de las fases cristalinas presente en cada uno de los materiales sintetizados, determinando también el tamaño promedio del cristalito y los parámetros de celda asociados a la estructura cristalina de las fases identificadas. También se muestra, la simulación de estas fases. En la sección 4.3, se realiza un análisis semicuantitativo de la reducibilidad de los materiales. En primer lugar, se hace esta comparación entre los soportes y posteriormente entre el soporte ($Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$) impregnado. Como parte de la caracterización del material, en la sección 4.4 se incluye el estudio de la superficie catalítica mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM), en donde se logró obtener imágenes de la morfología de la superficie catalítica. Además se logró observar y determinar las fases cristalinas que conforman el catalizador, así como el tamaño de las partículas cristalinas que lo conforman. Por último, en la sección 4.5, se presenta la evaluación de los catalizadores en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua. En ella, se compara la eficiencia de los catalizadores con base en la velocidad de desaparición de etanol y en la selectividad de H_2 y de carbono. Previo a esto, se presenta el estudio de transferencia de masa que la evaluación catalítica no presenta efectos limitantes producidos por la transferencia de masa de los reactivos. También se muestran los resultados de estabilidad de estos catalizadores que permiten definir plenamente las zonas de relativa estabilidad y definir puntos de comparación entre catalizadores. Por último, en esta misma sección, se presenta el estudio de la influencia de la temperatura de reducción sobre la actividad y selectividad de los catalizadores.

4.1 PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS SOPORTES

En las figuras 4-1 a 4-3 se presentan las isotermas de adsorción - desorción obtenidas por fisisorción de para los soportes catalíticos, CeO_2 , ZrO_2 y CZ. Como se observa en estas figuras, todos los materiales presentan isotermas tipo IV [IUPAC; Sing, 1982], correspondientes a materiales mesoporosos ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$). En los perfiles de adsorción-desorción se distinguen tres regiones: (1) adsorción monocapa-multicapa, (2) condensación capilar y (3) adsorción multicapa sobre la superficie externa del material.

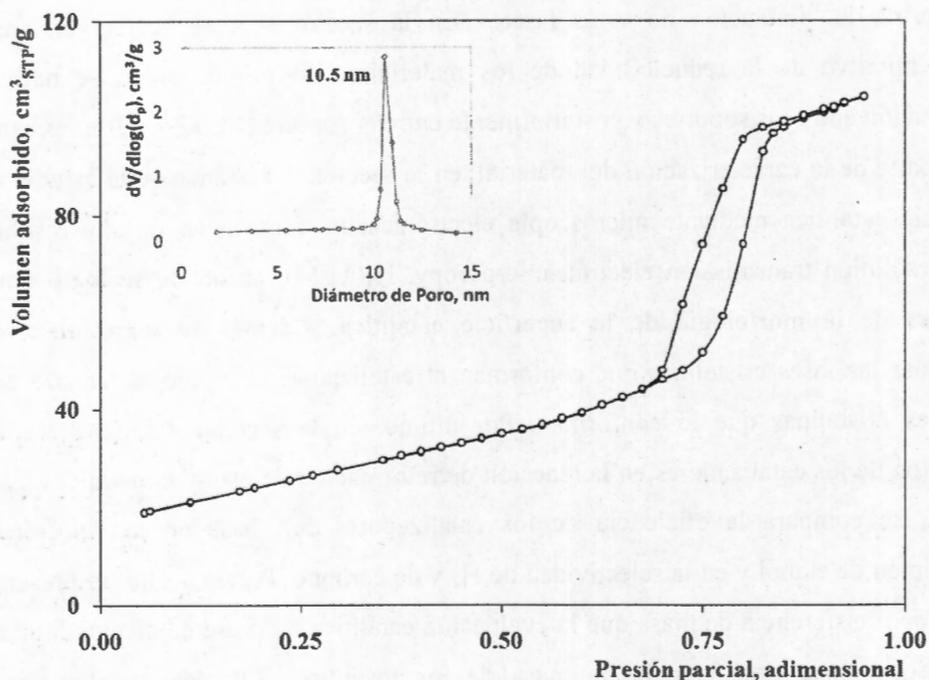


Figura 4-1. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del ZrO_2 .

El cambio de pendiente debido a la condensación capilar es indicativo del llenado de los poros. En el caso de la ZrO_2 (figura 4-1), este cambio se produce a un valor de presión relativa intermedio, ~ 0.65 , mientras que para el CeO_2 (figura 3-2) y CZ (figura 4-3) se localiza en ~ 0.30 . Lo anterior sugiere que el ZrO_2 posee un mayor tamaño de poro a comparación con la CeO_2 y CZ. Todo queda comprobado y cuantificado con la distribución de diámetro de poro de cada material (anexas en las figuras 4-1 a 4-3).

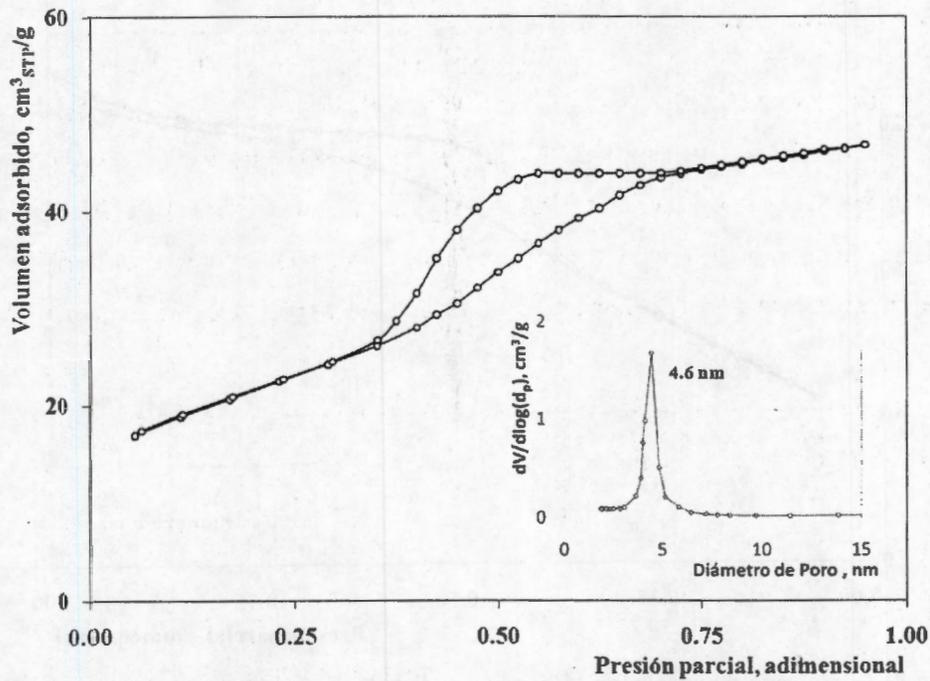


Figura 4-2. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del CeO_2 .

El perfil de adsorción-desorción de ZrO_2 sugiere además, una relativa regularidad en la forma y tamaño de sus macroporos. La trayectoria de histéresis (tipo A) corresponde a poros capilares de simetría tubular de distintos tamaños pero con entradas de diámetro uniforme. Esto último es respaldado por la distribución de diámetro de poro, la cual presenta cierta homogeneidad. En el caso del CeO_2 y CZ, La trayectoria de histéresis (tipo E) en ambos casos, representa la existencia de poros semiesféricos de diversos tamaños con entradas estrechas de diámetro uniforme. Esto último está de acuerdo con la distribución de diámetro de poro. De los soportes analizados, el ZrO_2 y CZ adsorbieron las cantidades más altas de N_2 ($\sim 120 cm^3/g$), mientras que el CeO_2 solamente alcanzó $\sim 40 cm^3/g$.

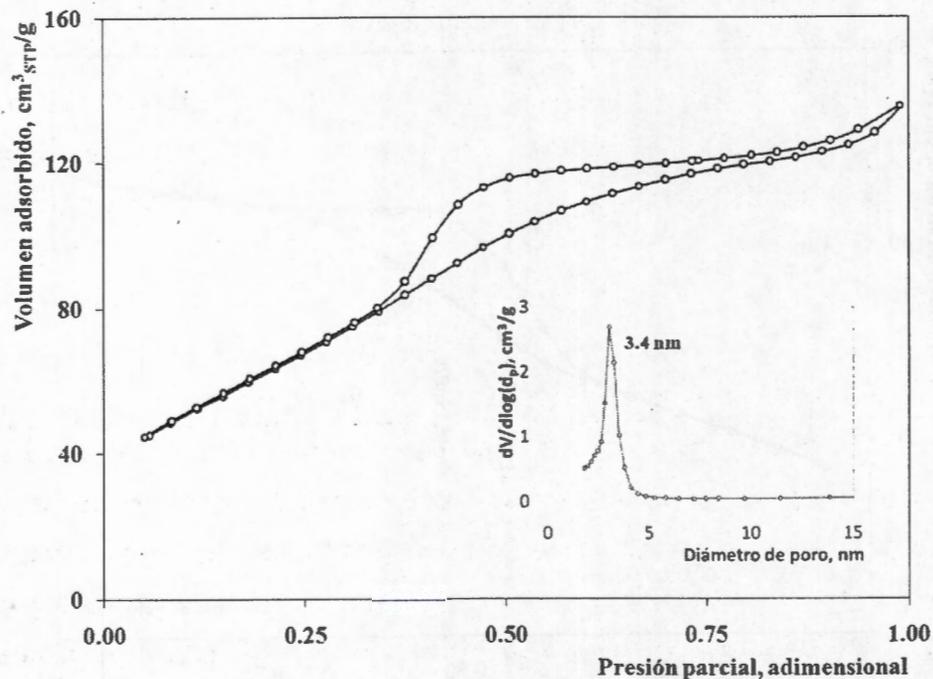


Figura 4-3. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del CZ.

En la tabla 4-1 se encuentran las magnitudes de las propiedades texturales de los materiales estudiados. Estos datos se encuentran dentro del rango típico de cada material [Kusakabe y col., 2004; Olvera, 2006; Aneghi y col., 2006]. Cabe destacar que las mediciones se realizaron por duplicado, obteniendo una desviación entre mediciones ~1%, con una incertidumbre del equipo ~ 10%.

Tabla 4-1 Propiedades texturales de los soportes CeO_2 , ZrO_2 y CZ sintetizados por coprecipitación y calcinados a 500°C.

| Material | $S_g, m^2/g$ | $V_p \pm cm^3/g$ | $d_p \pm nm$ |
|----------|--------------|------------------|--------------|
| CeO_2 | 38 | 0.06 | 4.6 |
| ZrO_2 | 69 | 0.12 | 10.5 |
| CZ | 107 | 0.10 | 3.5 |

En términos del área superficial, el óxido mixto presenta una ganancia en el área superficial con respecto a los óxidos simples. Mientras en los que respecta al diámetro y volumen de poro, la CZ conserva de manera combinada las propiedades de los óxidos simples, el diámetro de poro del CeO_2 y el volumen de poro del ZrO_2 . Cabe mencionar que las propiedades texturales no se vieron afectadas después de la impregnación metálica.

4.2 PROPIEDADES CRISTALINAS DE LOS SOPORTES

Los patrones de difracción correspondientes a los materiales sintetizados se presentan en la figura 3-4. Dentro de la figura se encuentran identificadas las fases cristalinas presentes en cada uno de los materiales sintetizados. Para ello se utilizaron patrones de difracción pertenecientes a la base de datos del ICDD (ZrO_2 : 036-0420 y 024-1164; CeO_2 : 00-034-0394; $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$: 00-038-1436), además de patrones de difracción simulados a partir del modelado cristalográfico de los materiales (Figura 3-5, Carine Crystallography 3.1).

El patrón de difracción del ZrO_2 (figura 3-4(a)) presenta una gran cantidad de bandas de difracción, las cuales corresponden a una mezcla de fases cristalinas monoclinica y tetragonal ($m-ZrO_2$ y $t'-ZrO_2$, respectivamente), donde la fase $m-ZrO_2$ es predominante (figura 3-5(c)). Entre los planos que se encuentran en mayor proporción, está el $(11)_m$ y $(111)_m$ de $m-ZrO_2$ característicos de difracción 2θ , 28.2 y 31.5 respectivamente. Estos resultados están de acuerdo a los obtenidos por otros autores, utilizando condiciones de síntesis similares [Rossignol y col., 1999; Olvera, 2006]. A estas condiciones la formación de la fase $m-ZrO_2$ es favorecida termodinámicamente, por lo que la fase $t'-ZrO_2$ es metaestable y su formación tiene diversas explicaciones en la literatura [Yashima y col., 1996; Trovarelli, 2002].

En cuanto a la CeO_2 (figura 3-4(c)), se observan picos característicos de la fase cúbica de CeO_2 (fluorita, $c-CeO_2$), con cuatro bandas predominantes en intensidad situadas en valores 2θ de 28.6, 33.1, 47.5 y 56.4, correspondientes a los planos $(111)_c$, $(200)_c$, $(220)_c$ y $(311)_c$ respectivamente. En la figura 3-5(a) se presenta la estructura cristalina del $c-$

CeO_2 , cuya celda unitaria se conforma por un arreglo cúbico centrado en las caras de cationes Ce^{4+} y donde cada uno de estos cationes está rodeado por ocho aniones O^{2-} , formando un arreglo cúbico simple. A su vez, cada anión O^{2-} está coordinado por cuatro cationes Ce^{4+} formando un arreglo tetraédrico.

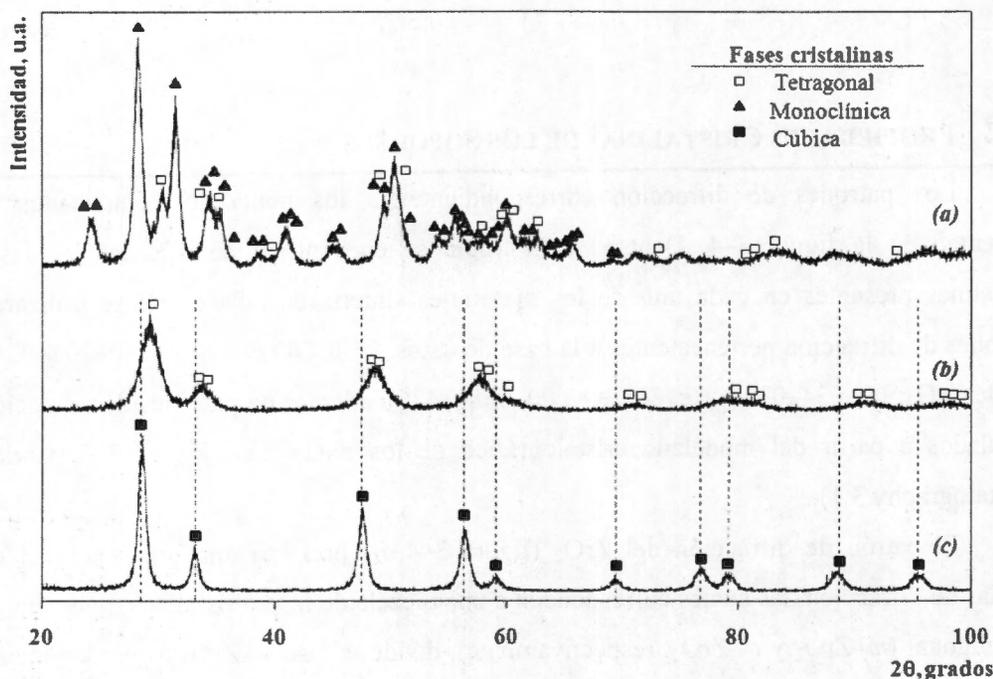


Figura 4-4 Patrones de XRD e identificación de las fases cristalinas presentes en cada uno de los soportes sintetizados: (a) ZrO_2 ; (b) CZ; y (c) CeO_2 .

En el patrón de difracción del CZ (figura 3-4(b)) se observan cuatro reflexiones principales en valores aproximados 2θ de 29.2, 33.7, 34.1, 48.7, 48.9 y 57.7, las cuales representan a las siguientes familias de planos de una estructura tetragonal (t -CZ): $(101)_t$, $(002)_t$, $(110)_t$, $(112)_t$, $(200)_t$ y $(103)_t$, respectivamente. No se observan reflexiones relacionadas a las fases cristalinas de ZrO_2 y CeO_2 , indicando que no existe segregación de estos materiales en el CZ o que se encuentra en tamaños de cristal muy pequeños, por debajo de la sensibilidad del equipo. Estos resultados sugieren la formación de la solución sólida $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (CZ). Al comparar los patrones de difracción de la figura 4-4 se

observa que el óxido mixto presenta un ensanchamiento de las bandas, lo cual sugiere la disminución de la cristalinidad. Este hecho se comprueba con la disminución del diámetro promedio del cristal (tabla 4-2)

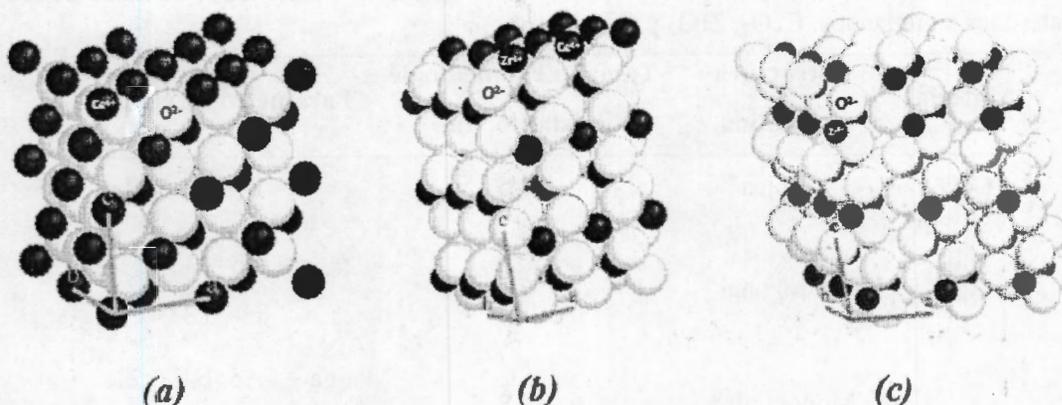


Figura 4-5 Estructuras cristalinas identificadas mayoritariamente en los materiales sintetizados: (a) $c\text{-CeO}_2$; (b) $t\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ y $t'\text{-ZrO}_2$; y (c) $m\text{-ZrO}_2$.

En la figura 4-5(b) se presenta la estructura cristalina del $t\text{-CZ}$, donde puede verse además las diferencias en estructura en comparación con el $c\text{-CeO}_2$. Este cambio en la morfología es producida por la sustitución parcial de cationes Ce^{4+} (0.97 Å) por cationes Zr^{4+} (0.84 Å) de menor radio iónico dentro de la red cristalina de CeO_2 [Sánchez-Escribano y col., 2003; Letichevsky y col., 2005]. En este nuevo arreglo, los cationes Ce^{4+} mantienen su número de coordinación con O^{2-} en ocho, no así para el Zr^{4+} , el cuales disminuye de 8 a 6 debido al desplazamiento de dos de los cationes O^{2-} a distancias en donde los enlaces no pueden formarse [Vlaic y col., 1997].

En la tabla 4-2, se resumen las fases cristalinas, parámetros de celda y tamaño promedio de cristal encontrados para estos materiales. Además de lo presentado anteriormente, se puede observar la disminución del tamaño del cristal de CZ –en comparación con los óxidos simples–, lo que es evidencia una mayor resistencia al sinterizado y puede ser responsable del aumento en el área superficial. Cabe destacar que el ancho a media altura de las principales bandas de difracción de CZ fue igual entre sí, lo que

sugiere el crecimiento isotrópico de los cristales. Tal hecho se observó de igual manera para el CeO_2 .

Tabla 4-2 Estructura cristalina, tamaño promedio de cristalito y parámetros de celda de los materiales sintetizados: CeO_2 , ZrO_2 y CZ.

| Material | Estructura Cristalina | Tamaño Promedio de cristalito, nm | Parámetro de celda, Å |
|----------|--------------------------|--------------------------------------|--|
| CeO_2 | Cúbica | 24.5 | $a = b = c = 5.41$ |
| CZ | Tetragonal | 10.1 | $a = b = 3.73;$ $c = 5.31$ |
| | Monoclínica | 29.3 | $a = 5.15; b = 5.21;$ $c = 5.32 (\beta = 99.2^\circ)$ |
| ZrO_2 | Tetragonal | --- | $a = b = 3.64;$ $c = 5.27$ |

4.3 PROPIEDADES ÓXIDO-REDUCCIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

4.3.1 SOPORTES

En la figura 4-6 se muestran los perfiles de consumo de H_2 correspondientes a los soportes catalíticos sintetizados en este trabajo. El primer perfil, correspondiente al CeO_2 (figura 4-6(a)), presenta dos regiones de consumo de H_2 . La primera -con un máximo centrado en $\sim 530^\circ C$ -asociada al proceso de reducción de la superficie, mientras que el otro centrado en $\sim 790^\circ C$ se relaciona a la reducción del seno del material [Appel y col., 1994]. En ambos procesos, se ha comprobado que el cambio de oxidación va de Ce^{4+} a Ce^{+3} (Laachir y col. 1991). En este caso, el perfil no retomó la línea base después del segundo proceso de reducción, indicando la necesidad de mayores tiempos de reducción y/o

temperaturas. Algunos autores también han sugerido la posibilidad de un efecto de adsorción-desorción de H_2 o a la sinterización o compactación del material debido a las altas temperaturas de operación [Appel y col., 1997; Vidal y col., 2000].

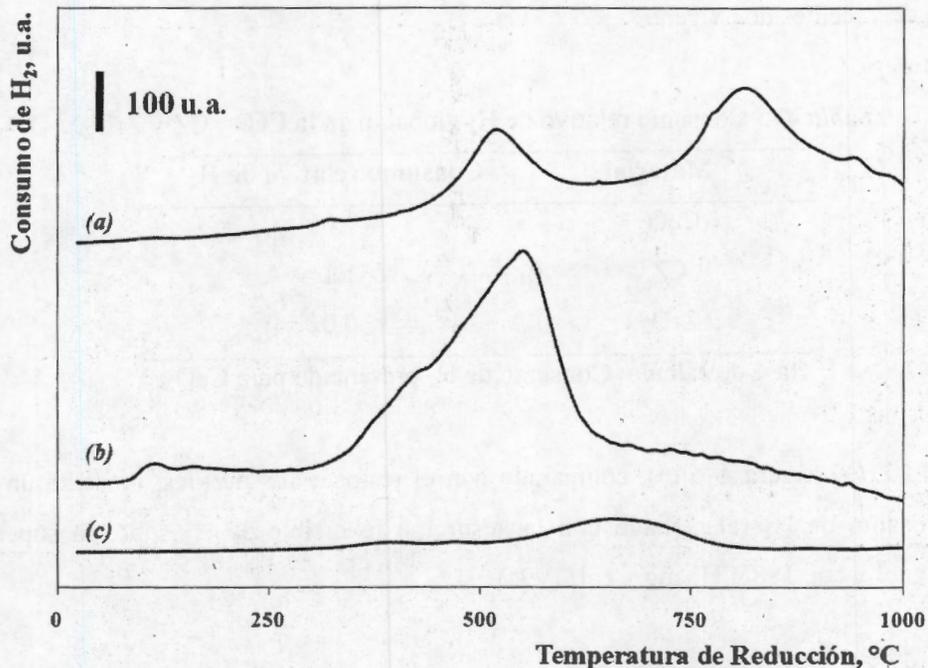


Figura 4-6 Perfiles de TPR con H_2 de los soportes sintetizados: (a) CeO_2 ; (b) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$; y (c) ZrO_2 .

En el perfil de reducción del óxido mixto (figura 4-6(b)), se distingue solamente la aparición de una banda ancha con un solo máximo en $\sim 560^\circ C$. Sin embargo, este viene acompañado de un hombro en su costado izquierdo. Al respecto, Overbury (1998) estimó que la incorporación del Zr en la red de Ce promueve la reducción del material – especialmente la del seno–, determinando que la difusión de oxígeno del seno hacia la superficie no es un proceso limitante en la reducción. En este caso, el proceso de reducción de la superficie y del seno se estaría llevando a cabo casi de manera simultánea. Aunque la contribución de cada uno de los procesos no es clara, es posible observar ganancias en relación a la temperatura de activación del proceso de reducción superficial. Mientras que el desplazamiento de la segunda banda de reducción originando el traslape de las bandas, es

evidencia de la disminución en la temperatura de activación de la reducción del seno hasta rangos en donde la reducción de la superficie se lleva a cabo. Además, el consumo relativo de H_2 en el óxido mixto resultó ser ~16% mayor que en el caso del CeO_2 (tabla 4-3), lo que lleva a pensar en una mayor disposición de oxígeno, originando la formación de mayor número de vacantes de oxígeno.

Tabla 4-3 Consumo relativo de H_2 global, para la CeO_2 , CZ y ZrO_2 .

| Material | Consumo relativo de H_2 ¹ |
|----------|--|
| CeO_2 | 1.00 |
| CZ | 1.16 |
| ZrO_2 | 0.02 |

¹ Base de cálculo: Consumo de H_2 presentado para CeO_2 .

El ZrO_2 (figura 4-6(c)), comparado con el resto de los perfiles, presenta un muy bajo consumo de H_2 relacionado con la adsorción reversible de H_2 sobre la superficie [Dall'Agnol y col. 1985; Hoang y col. 1994].

4.3.2 CATALIZADORES SOPORTADOS

En la figura 4-7 se presentan los perfiles de reducción con H_2 correspondiente al soporte $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ impregnado con Rh, Pt y Rh-Pt y sintetizados en este trabajo. Para todos ellos se observó la formación de dos regiones de reducción. Comparando estos perfiles con los del soporte (figura 4-6(b)), puede apreciarse un efecto promotor por parte del metal impregnado sobre las propiedades óxido-reducción. Esto se ve representado por el desplazamiento de ambas bandas hacia menores temperaturas de reducción. Es destacable el hecho de que los catalizadores con mayor carga de Rh (Rh/CZ, 75RhPt/CZ y 50RhPt/CZ) son reducibles a temperatura ambiente, tan pronto entran en contacto con la corriente de H_2 . Es posible que estos materiales sean capaces de reducirse a temperaturas inferiores a la ambiental (< 25°C).

Aunque no se aprecia de forma evidente, la banda de menor temperatura presentada por el catalizador Rh/CZ (figura 4-7(a)) se asocia a un doble proceso de reducción

[Rogemond y col., 1997]. Es decir, se lleva a cabo la reducción del Rh_2O_3 a Rh metálico ($Rh^{3+} \rightarrow Rh^0$) y la reducción del soporte superficial adyacente al metal. En este caso, la reducción del soporte superficial es promovida por la presencia del Rh^0 producto de la reducción del Rh_2O_3 , el cual activa la disociación de H_2 a hidrógeno atómico (H^*) fluyendo hacia la superficie donde interacciona con el oxígeno superficial [Norman y col., 2001]. La segunda banda de consumo de H_2 , como en el oxido mixto no promovido, está asociada a la reducción simultanea de la superficie y el seno del soporte [Ferrandon y col., 2006]. Resultados equivalentes han sido reportados para catalizadores Pt/CZ [Jacobs y col, 2006].

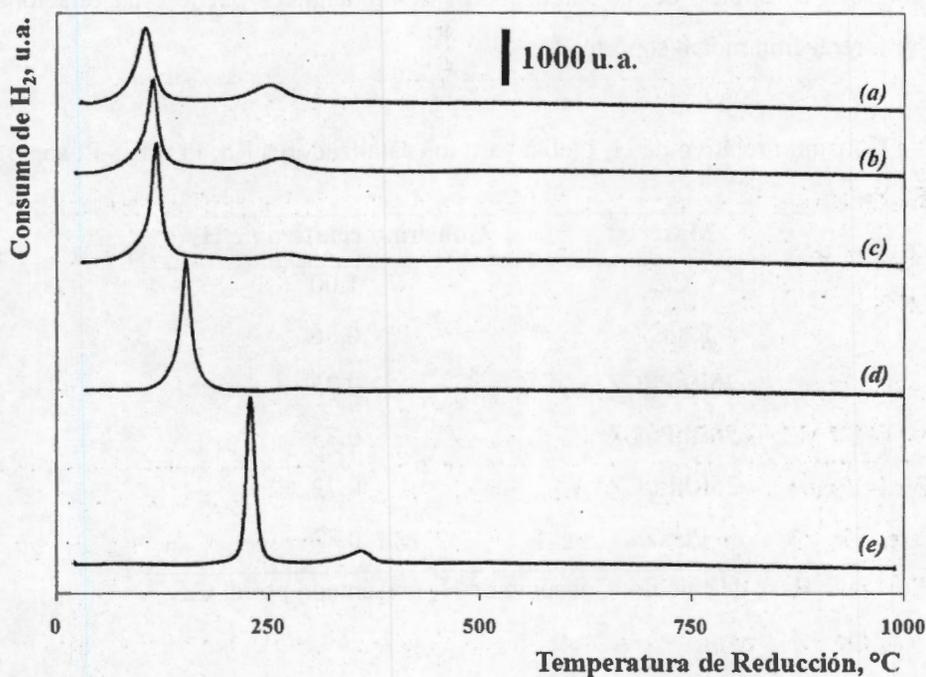


Figura 4-7 Perfiles de reducción con H_2 a temperatura programada de los catalizadores: (a) Rh/CZ; (b) 75RhPt/CZ; (c) 50RhPt/CZ; (d) 25RhPt/CZ; y (e) Pt/CZ.

Comparando los catalizadores monometálicos, el Pt/CZ presenta mayores temperaturas de reducción que el Rh/CZ. Este hecho, combinado con el adelgazamiento de la banda de menor temperatura se relaciona a una mayor dispersión metálica sobre la superficie, generando mayor interacción metal-soporte [Ratsanamy y col., 2004].

Dada la similitud entre los perfiles de reducción, es posible pensar que se llevan a cabo procesos de reducción equivalentes a los presentados por los monometálicos. Es decir, un proceso simultáneo de reducción del metal y el soporte superficial. A diferencia de los catalizadores monometálicos, en los catalizadores bimetalicos no se puede asegurar la existencia de alguna fase metálica específica. Para ello, serán necesarios estudios posteriores, tales como XPS. Independientemente de eso, se observa una tendencia de aumento en cuanto a la temperatura de reducción y del estrechamiento de la banda de menor temperatura, esto conforme se incrementa la fracción de Pt en el catalizador. Lo anterior sugiere un efecto promotor por parte del Pt en cuanto a la dispersión metálica, lo que al igual que en el caso de los catalizadores monometálicos puede estar relacionado a una mayor interacción metal-soporte.

Tabla 4-4 Consumo relativo de H_2 global para los catalizadores Rh, Pt y Rh-Pt soportados sobre CZ.

| Material | Consumo relativo de H_2 ¹ |
|-----------|--|
| CZ | 1.00 |
| Rh/CZ | 0.86 |
| 75RhPt/CZ | 0.75 |
| 50RhPt/CZ | 0.73 |
| 25RhPt/CZ | 0.72 |
| Pt/CZ | 0.72 |

¹ Base de cálculo: Consumo de H_2 presentado por el CZ.

En cuanto al consumo relativo de H_2 , los catalizadores promovidos con los metales presentan menores consumos de H_2 en comparación con el CZ no promovido (tabla 4-6), incluso considerando el consumo de H_2 asociado a la reducción del metal. Esto se ha relacionado anteriormente con la existencia de fuertes interacciones metal-soporte, las cuales influyen en la reducibilidad de la superficie, dando origen a la formación de vacantes de oxígeno adyacentes a las partículas metálicas previo a la reducción con H_2 [Sheng y col., 2007].

observó que el material es conformado por multitud de partículas muy pequeñas (~ 10 nm) aglomeradas arbitrariamente, formando un material con gran cantidad de defectos superficiales, lo cual está directamente asociado a la actividad catalítica heterogénea. La magnificación de las imágenes (figura 4-9) reveló que estas partículas poseen una morfología ordenada en forma de enrejado o zanjas, las cuales son características de los arreglos cristalinos.

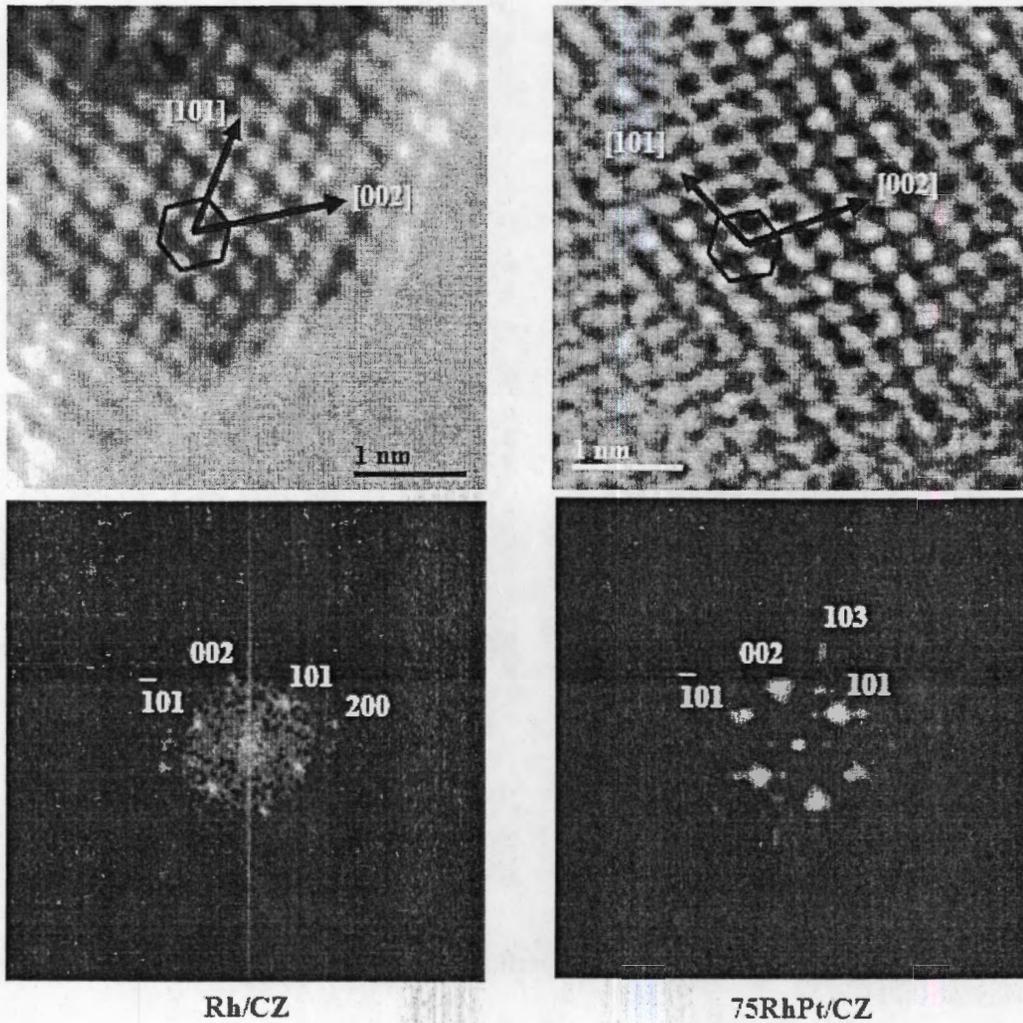


Figura 4-9. Imagen, FFT e indexación de la estructura tetragonal de $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ en ambos catalizadores: Rh/CZ y 75RhPt/CZ.

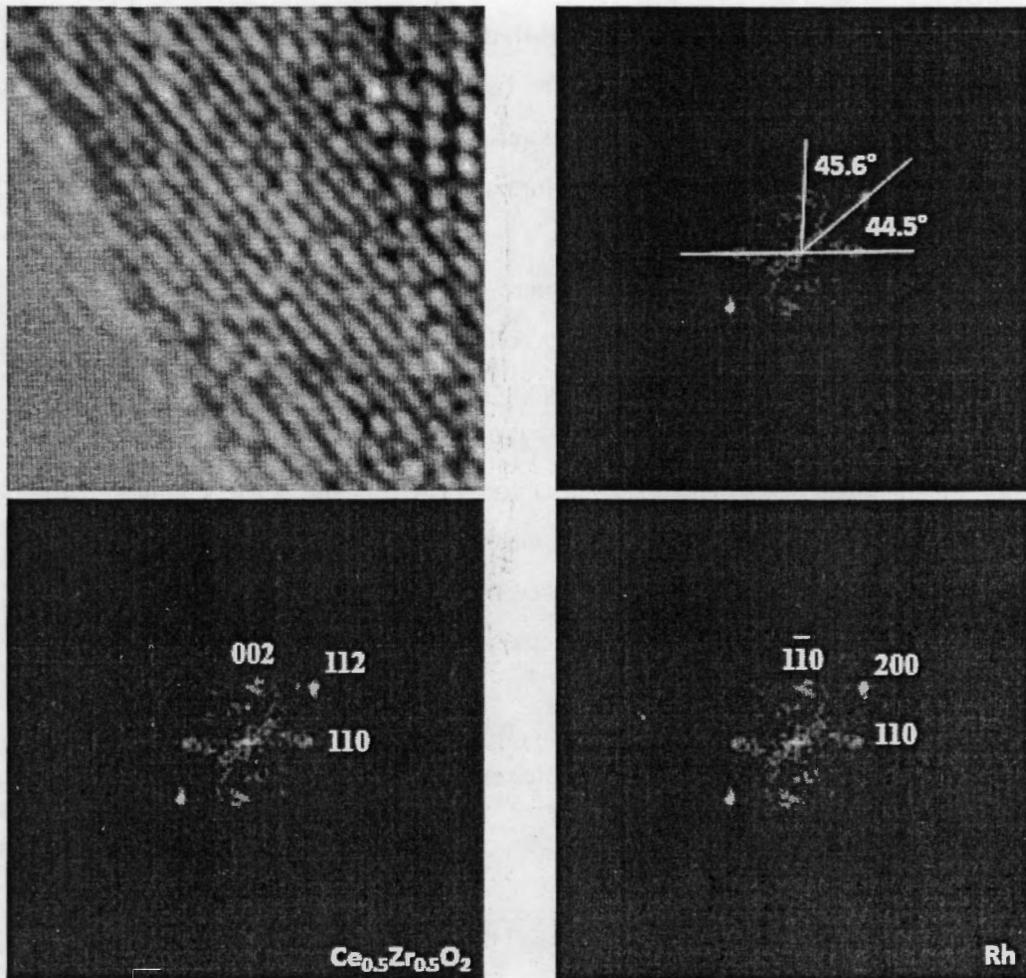


Figura 4-10. Imagen, FFT e indexación de la posible estructura tetragonal de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ o estructura cúbica de Rh, presentes en el catalizador Rh/CZ.

En la figura 4-10 se presenta la identificación de la orientación de los planos característicos y su indexación. En ambos catalizadores, no se encontró evidencia de alguna fase segregada distinta a la tetragonal de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. En este sentido, solo se observaron orientaciones asociadas a la estructura tetragonal de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, en su mayoría (~55%) la orientación [101], seguidas de [002] + [110] (~20%), [112] + [200] (~15%), y [103] + [211] (~10%), todas ellas características de la fase tetragonal de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Debido al error en la medición, no fue posible diferenciar entre algunas orientaciones, ya que el valor de la distancia interplanar característica a cada una de ellas es muy cercana. Es importante



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

mencionar que se observaron gran cantidad de defectos en la superficie, originados principalmente por vacancias en la superficie. Este hecho se relaciona directamente con la actividad catalítica de estos catalizadores en la reformación de etanol con vapor, especialmente en las etapas de oxidación y formación de ciclos oxometálicos [Chen y col., 2006].

En el catalizador de Rh/CZ se encontró posible evidencia de la presencia de Rh metálico sobre la superficie. Sin embargo, esta no es contundente debido a que las orientaciones de los planos característicos se disfrazan con las del soporte. En la figura 4-11 se presenta la indexación considerando ambas posibilidades, CZ y Rh. En ella se muestran que es posible indexar la estructura como $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ o Rh, lo que no permite concluir al respecto. Aún realizando la medición de los ángulos entre planos, no fue posible afirmar al respecto, ya que presentan valores muy cercanos entre si y la medición no permite diferenciar entre ellos. Esta comparación puede verse en la tabla 4-5.

Tabla 4-5. Ángulo entre planos teórico y medido de la posible estructura tetragonal de $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ y estructura cúbica de Rh, presentes en el catalizador Rh/CZ.

| Estructura | Compuesto | Eje de zona | Planos | Ángulo entre planos | |
|------------|-----------------------|-------------|-----------|---------------------|--------|
| | | | | Teórico | Medido |
| Tetragonal | $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ | [20] | 112 - 110 | 44.77 | 44.48 |
| | | | 112 - 002 | 45.23 | 45.63 |
| | | | 110 - 002 | 90.00 | 90.11 |
| Cúbico | Rh | [00] | 200 - 110 | 45.00 | 44.48 |
| | | | 200 - 1 0 | 45.00 | 45.63 |
| | | | 110 - 1 0 | 90.00 | 90.11 |

En consecuencia a lo anterior y pese a una intensa búsqueda, no hay resultados concluyentes que permitan asegurar la presencia del metal en la superficie del catalizador con esta técnica. Al respecto, no se encontró reportado ningún resultado relacionado a este sistema. No obstante, se han reportado resultados similares a los aquí obtenidos para sistemas bimetálicos Rh-M/ CeO_2 (M = Pt, Pd), en donde no observan evidencia de la

presencia del metal mediante esta técnica, pero si lo hacen con otras como XPS [Sheng y col., 2007]. Tales hechos llevan a pensar que estos metales están dispersos en partículas muy pequeñas sobre la superficie del soporte.

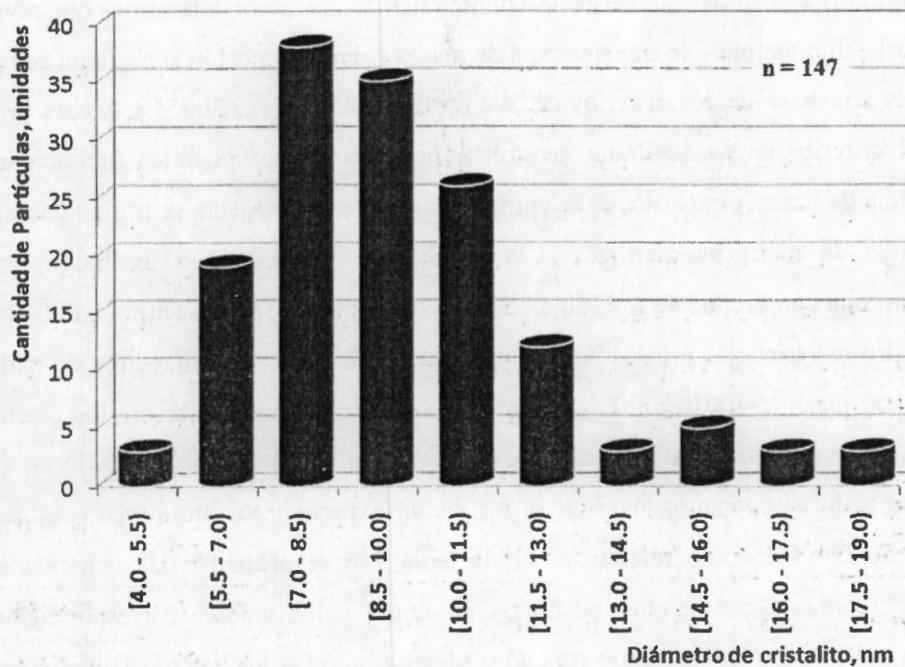


Figura 4-11. Imagen representativa e indexación de posible estructura tetragonal de $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ o estructura cúbica de Rh, presentes en el catalizador Rh/CZ.

Una vez identificadas la naturaleza de las partículas ($Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$), se procedió realizar su conteo y medición del diámetro de cada una de ellas. Dado que en ambos catalizadores fueron sintetizados del mismo lote de soporte, el conteo de las partículas de $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ comprende todas las regiones obtenidas en ambos catalizadores. En total, se censaron 147 partículas, de las cuales, 78 corresponden al Rh/CZ y 69 al 75RhPt/CZ. El histograma resultante se muestra en figura 4-11, donde se observa que el óxido mixto presenta un diámetro de partícula promedio de cristalito de 10 ± 3 nm. Este resultado es congruente con el encontrado por difracción de rayos X, el cual fue de 10 ± 1 nm.



4.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA Y SELECTIVIDAD DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

4.5.1 ANÁLISIS DE LIMITACIONES POR TRANSFERENCIA DE MASA

Con la finalidad de establecer las condiciones de operación adecuadas que permitan minimizar las limitaciones de transferencia de masas sobre la reacción superficial se realizó un análisis con base en los criterios de Weisz-Prater [Vannice, 2005] y Mears [Fogler, 1999]. El criterio de Weisz-Prater se utilizó para determinar posibles limitaciones de transferencia de masa intrapartícula, mientras que el criterio de Mears se utilizó para los de transferencia de masa interpartícula. Las pruebas se realizaron en un rango que de temperatura que comprende de los 250 a 350°C y tiempos de contacto entre 10,600–84,600 g/(mol/s). En experiencias previas del grupo, se determinó que con diámetros de partícula entre 80–100 mesh (~0.016 mm) se lograba reducir de manera suficiente los efectos de transferencia de masas interna y las caídas de presión dentro del reactor.

Tomando en cuenta lo anterior, se realizaron experimentos preliminares utilizando al catalizador Rh/CZ como referencia. En la tabla 4-6 se presentan las velocidades de reacción obtenidas a condiciones de operación límite y los valores correspondientes al cálculo de módulo de Weisz-Prater (Φ_{W-P}) y Mears (Φ_M). De los datos calculados, puede notarse que los valores de Φ_{W-P} se colocan entre 0.11–0.20, valores menores a 0.3 ($\eta > 0.95$), lo que implican que el proceso puede considerarse libre de efectos significativos de transferencia de masa interna [Vannice, 2005]. Es decir, la concentración sobre la superficie de catalizador es aproximadamente la misma que la concentración dentro de los poros [Fogler, 1999].

En cuanto a los valores estimados de Φ_M , estos valores se encuentran entre 0.05–0.28. De acuerdo al criterio de Mears, todos los valores que superen 0.15 implican limitaciones importantes originadas por la transferencia de masas externa sobre la reacción superficial [Levenspiel, 1999]. En cambio, para valores menores a 0.15 puede considerarse que estos efectos no son importantes.

Tabla 4-6 Estimación de los valores para la determinación de limitaciones de transferencia de masa mediante el criterio de Weisz-Prater y Mears. W = 0.15 g.

| T _{RX} °C | W/F _{A0} g/(mol/s) | X _A (%) | (-r _A ') ·10 ⁵ (mol/s)/g | Φ _{W-P} | Φ _M | Limitación |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--|------------------|----------------|------------|
| 250 | 84,600 | 62 | 0.7 | 0.14 | 0.28 | Externa |
| | 42,300 | 51 | 1.2 | 0.13 | 0.17 | Externa |
| | 21,200 | 42 | 2.0 | 0.13 | 0.10 | --- |
| | 10,600 | 27 | 2.6 | 0.11 | 0.05 | --- |
| 300 | 21,200 | 70 | 3.3 | 0.18 | 0.14 | --- |
| | 10,600 | 39 | 3.7 | 0.13 | 0.06 | --- |
| 350 | 21,200 | 93 | 4.4 | 0.20 | 0.19 | Externa |
| | 16,900 | 85 | 5.0 | 0.20 | 0.16 | Externa |
| | 14,100 | 74 | 5.3 | 0.19 | 0.12 | --- |
| | 10,600 | 48 | 4.6 | 0.14 | 0.07 | --- |

De acuerdo a los resultados anteriores, se establece para fines de comparación de actividad catalítica y selectividad de productos los siguientes intervalos de operación: temperaturas entre 250 y 350 °C y tiempos de contacto entre 10,600 y 14,600 g/(mol/s).

4.5.2 ESTABILIDAD CATALÍTICA

En esta sección se realiza el análisis de estabilidad con el objetivo de definir el punto de comparación de la actividad y selectividad. En cuanto a los catalizadores utilizados en este trabajo, es bien conocida la alta actividad y estabilidad catalítica del Rh y Pt en la reformación de etanol con vapor de agua a temperaturas mayores a 400°C. Sin embargo, a temperaturas inferiores, los reportes experimentales son limitados, especialmente con catalizadores bimetalicos Rh-Pt/CZ. La necesidad económica de reducir la temperatura del proceso nos obliga a reducir en lo posible la temperatura de reacción. Sin embargo, existen reacciones secundarias precursoras de coque que son favorecidas con la disminución de la temperatura. Dado que en este trabajo se opera a temperaturas bajas y relaciones agua/etanol ~3 que termodinámicamente favorecen la producción de coque, se realizaron pruebas de estabilidad que permitieran observar posibles efectos de

desactivación y definir puntos de comparación entre los catalizadores. Para poder observar los cambios en actividad, la reacción se extendió por un período continuo de ~600 min.

En la figura 4-12, se presentan los resultados de estas pruebas de estabilidad, las cuales se llevaron a cabo a condiciones de operación que favorecen las reacciones de formación de coque; baja temperatura ($250^{\circ}C$) y tiempo de contacto alto (14,100 g/(mol/s)):

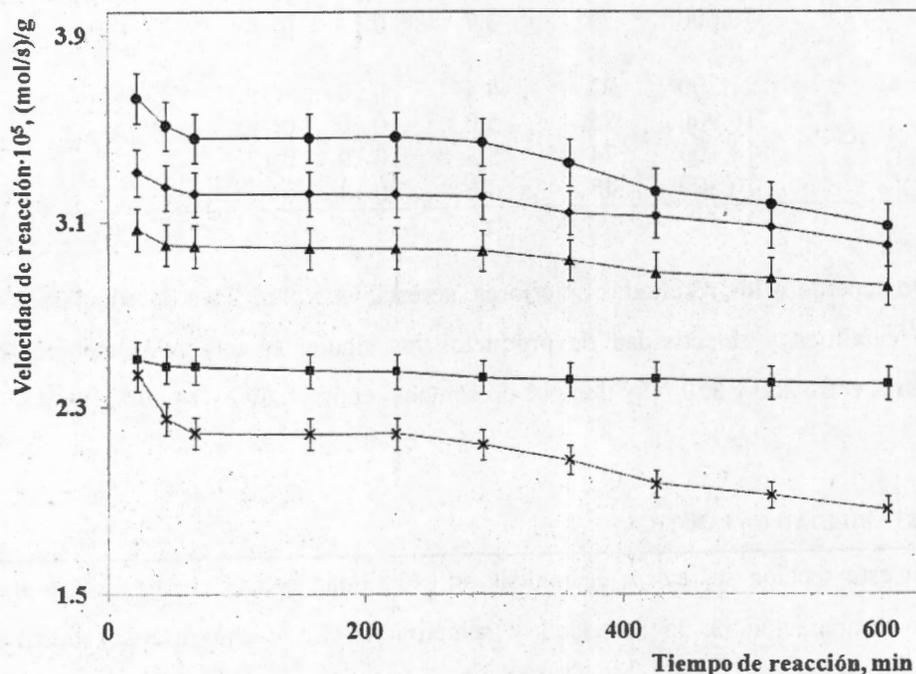


Figura 4-12 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo de reacción (TOS) para los catalizadores: ■ Rh/CZ, ◆ 75RhPt/CZ, ▲ 50RhPt/CZ, ● 25RhPt/CZ, x Pt/CZ. Condiciones de operación: W/F = 14,100 g/(mol/s), $T_{RX} = 250^{\circ}C$, $T_{H_2} = 300^{\circ}C$ ($400^{\circ}C$; Pt/CZ).

De la figura puede observarse que a tiempos iniciales, todos los catalizadores presentan una etapa de estabilización con una relativa alta actividad inicial. Cabe mencionar que el flujo de alimentación se estabilizó previo a la reacción, por lo que la etapa de estabilización a tiempos iniciales se relaciona en mayor parte a un proceso de acondicionamiento en la superficie del catalizador. La velocidad de reacción decrece



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

rápida, logrando estabilizarse ~80 min después del inicio de la reacción. El período de relativa estabilidad persiste aproximadamente por ~200 min más, para después presentar visiblemente un decaimiento continuo. Por ejemplo, a estas condiciones el catalizador Pt/CZ mostró la mayor disminución en velocidad de reacción, presentando un caída de ~20%, seguido por el 25RhPt/CZ con ~12%. El resto de los catalizadores presentan mejoras considerables en términos de estabilidad, donde las variaciones observadas en el mismo período de tiempo caen dentro del error experimental (~5%). Este efecto se ha observado en otros trabajos donde emplean catalizadores Rh-Pt/(CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃), donde se atribuye la mejora de estabilidad a la formación de interacciones Rh-Pt, en las cuales se el Rh decora cúmulos de Pt [Polvinen y col., 2004].

Comparando los catalizadores a partir de la velocidad de reacción en estado estable, se observa que a estas condiciones los catalizadores bimetalicos son más activos en comparación con los catalizadores monometálicos. El catalizador 25RhPt/CZ presentó la mayor actividad de todos los catalizadores estudiados, seguido por el 50RhPt/CZ, 75RhPt/CZ. En cuanto a los catalizadores Rh/CZ y Pt/CZ, estos mostraron la menor de toda la serie, siendo el Pt/CZ el menos activo a la descomposición de etanol. En forma de resumen, los catalizadores pueden ordenarse de acuerdo a su actividad de la siguiente forma: 25RhPt/CZ > 50RhPt/CZ > 75RhPt/CZ > Rh/CZ > Pt/CZ. Este resultado da indicios de un efecto sinérgico entre ambos metales, probablemente en sentido de que el Pt promueve la dispersión del Rh.

Existen diversas razones por las que estos catalizadores puedan estar mostrando desactivación. La más probable, debido a las condiciones de operación es el depósito de coque sobre la fase metálica activa. Aún así no se puede descartar la posibilidad de sinterización y/o decoración de la fase metálica. Por tanto, en la figura 4-13 se muestra el comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo de reacción a distintas temperaturas de reacción. La prueba se llevó a cabo para el catalizador 25RhPt/CZ, el cual mostró la mayor actividad. Se observa que la estabilidad del catalizador 25RhPt/CZ presenta mejoras en términos de estabilidad conforme se vio incrementada la temperatura de reacción. Es decir, por arriba de los 300°C las variaciones en la velocidad de reacción caen dentro del error experimental, por lo que se considera a la velocidad de reacción

relativamente constante en todo el período de evaluación. Este resultado reduce la posibilidad de la sinterización y reafirma el hecho de que la desactivación sea producida por depósitos de coque.

En cuanto a la formación de coque, dentro del proceso de reformación de etanol se conocen dos posibilidades que pudieran ser el origen de la desactivación. La primera es la deshidratación de etanol, produciendo etileno y agua. El etileno formado por esta ruta es fácilmente convertido en coque. Otra posibilidad es la reacción de Boudouard, la cual se encarga de convertir CO en CO_2 y coque.

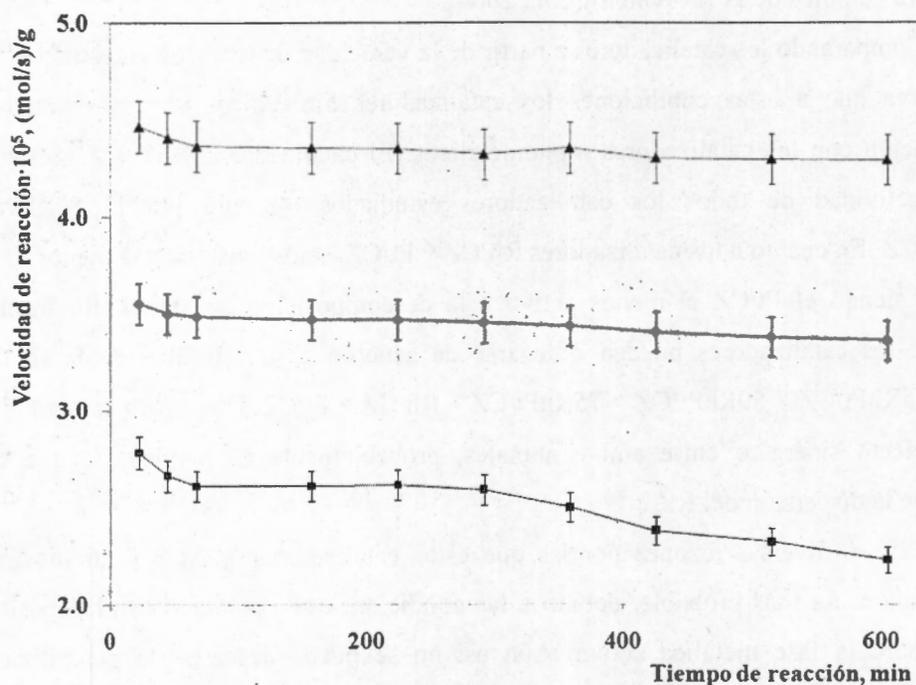


Figura 4-13 Comportamiento de la velocidad de reacción con respecto al tiempo de reacción (TOS) para el catalizador 25RhPt/CZ y distintas temperaturas: ■ 250°C, ◆ 300°C, ▲ 350°C. Condiciones de operación: W/F = 14,100 g/(mol/s), $T_{H_2} = 300^\circ C$.

En este caso, en ninguno de los catalizadores evaluados se detectó la presencia de etileno en la corriente de productos. Sin embargo, esta no es razón suficiente para descartar esta posibilidad, ya que pudiera estarse formando y convirtiéndose completamente. No obstante, las propiedades básicas del catalizador no favorece la reacción de deshidratación

de etanol. Esto nos lleva a pensar en la mayor probabilidad de que la responsable sea la reacción de Boudouard. No obstante a la desactivación, los catalizadores muestran periodos de estabilidad que permiten llevar a cabo su comparación.

4.5.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN

En los perfiles de TPR (figura 4-7) se observan dos regiones de reducción. Como se mencionó anteriormente en cuanto al catalizador Rh/CZ, son pocos los reportes en donde se observan estas dos bandas de reducción [Vlaic y col., 1997; Olvera, 2006]. Sin embargo, el estudio realizado por Olvera (2006) pese a que observa dos regiones de reducción llevan a cabo la reducción a temperaturas en las que apenas logran la reducción de la primera banda ($\sim 180^\circ\text{C}$), asociada a la superficie (metal-soporte). No obstante, para fines de la reacción de reformación con vapor, las propiedades redox del soporte son importantes en términos de favorecer las reacciones de oxidación y la formación de ciclos oxometálicos. Tales propiedades están relacionadas con la formación de vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador, que a su vez son generadas mediante la reducción del material.

Dicho lo anterior y tomando como referencia el perfil de TPR de Rh/CZ, se observa que en este caso una temperatura de 180°C no es posible la completa reducción del material, afectando de cierta forma la actividad y selectividad del catalizador. Por tanto, con la finalidad de determinar la temperatura de reducción que favorezca la actividad y selectividad de los catalizadores, se realizó el barrido en la temperatura de reducción (180 , 300 y 400°C). Los resultados se contrastaron en términos de la actividad y selectividad hacia productos.

En la figura 4-14 se presenta el efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad catalítica. Se observa que el incremento en la temperatura de reducción que va de 180 a 300°C no afecta la velocidad de reacción, indicando que dentro de este intervalo el Rh esta activado completamente. No obstante, al incrementar la temperatura de reducción hasta 400°C resulta en una pérdida significativa en la actividad de $\sim 30\%$ en comparación a los resultados obtenidos a temperaturas de reducción menores. Dadas las condiciones de alta temperatura de reducción y presencia de H_2 , se piensa en la sinterización de la fase metálica como posible responsable de la pérdida en actividad.

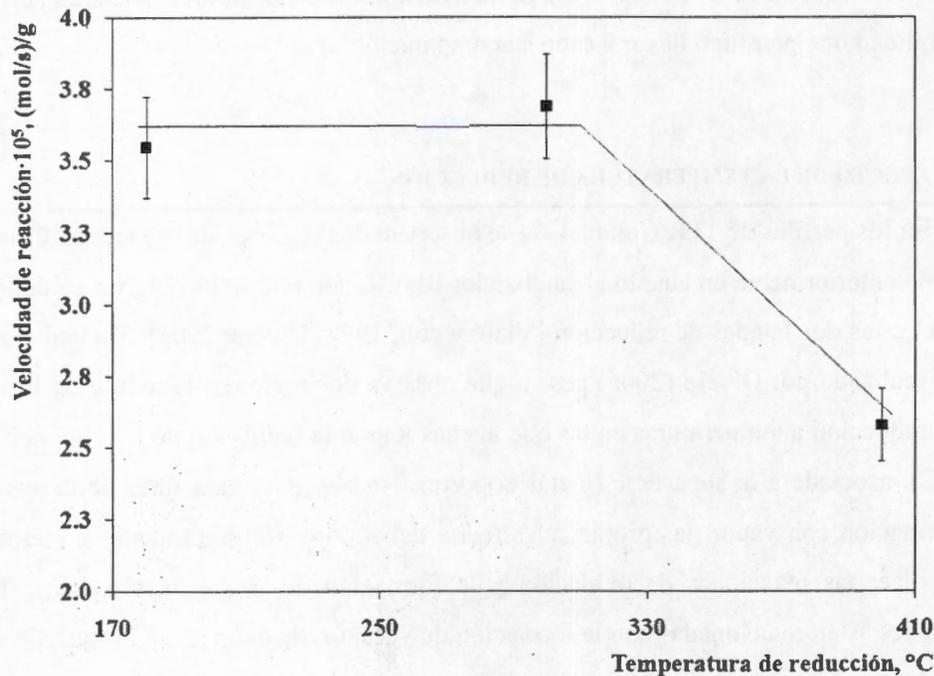


Figura 4-14 Comparación de actividad en función de la variación de la temperatura de reducción para el catalizador Rh/CZ. Condiciones de operación: $T_{RX} = 300^{\circ}C$, $W/F = 14,100 \text{ g}/(\text{mol}/\text{s})$.

En la figura 4-15 se presenta la selectividad a conversión constante (50%) obtenida para el catalizador Rh/CZ en función de la temperatura de reducción. Tomando como referencia los resultados de selectividad obtenidos a una temperatura de reducción de $180^{\circ}C$, se observa que el incremento de la temperatura de reducción ($180 \rightarrow 300^{\circ}C$) se produce una ganancia en términos de selectividad hacia H_2 y CO_2 . Esta ganancia viene acompañada con la disminución en selectividad de CO y CH_4 . El simple hecho de existir diferencias en selectividad, confirma el hecho de que el soporte es activo en el proceso de reformación. De forma específica, la superficie reducida del CZ es activa en las reacciones de oxidación que forman parte del proceso de reformación de etanol con vapor. La baja en selectividad de CO en combinación a la disminución en la selectividad de CH_4 , indica la promoción de la actividad en la reacción WGS y en la oxidación de compuestos CH_x adsorbidos.

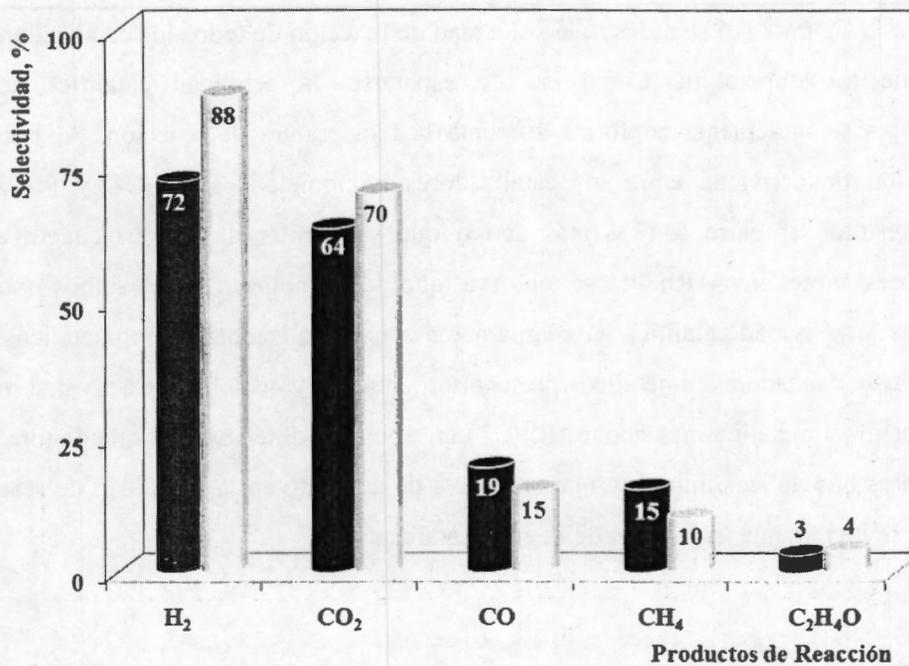


Figura 4-15 Comparación de selectividad a conversión constante (50%) del catalizador Rh/CZ en función de la temperatura de reducción: ■ 180°C y 300°C. Condiciones de operación: $T_{RX} = 250^{\circ}C$, $W/F = 14,100 \text{ g}/(\text{mol}/s)$.

Comprobada la importancia de la reducción del soporte sobre las propiedades del catalizador y en consecuencia con la distribución de productos, la temperatura de reducción de todos los catalizadores evaluados en este trabajo fue establecida de acuerdo a lograr la completa reducción del material, minimizando los efectos de sinterización del catalizador. Considerando lo anterior y tomando como referencia los perfiles de TPR (figura 4-7), los catalizadores fueron reducidos a 300°C, a excepción del Pt/CZ, el cual requirió mayor temperatura, ~400°C.

4.5.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA

En la figura 4-16 se muestra la velocidad de reacción de todos los catalizadores en función de la temperatura. Como era de esperarse, la actividad catalítica de los catalizadores se incrementa conforme aumenta la temperatura de reacción. Al hacer la comparación de actividad entre los catalizadores monometálicos, Rh/CZ y Pt/CZ, el primero resultó ser entre 6-17% más activo que su similar de Pt. En cuanto a los catalizadores bimetalicos Rh-Pt, se observa que la combinación de ambos metales incrementa la actividad catalítica en comparación a los catalizadores monometálicos. Por ejemplo, los catalizadores bimetalicos presentaron entre 10 y 40% mayor actividad que el catalizador monometálico más activo (Rh/CZ) en el mismo intervalo de temperatura. Los catalizadores bimetalicos muestran una tendencia de aumento en la velocidad de reacción conforme se incrementa la fracción de Pt en el catalizador.

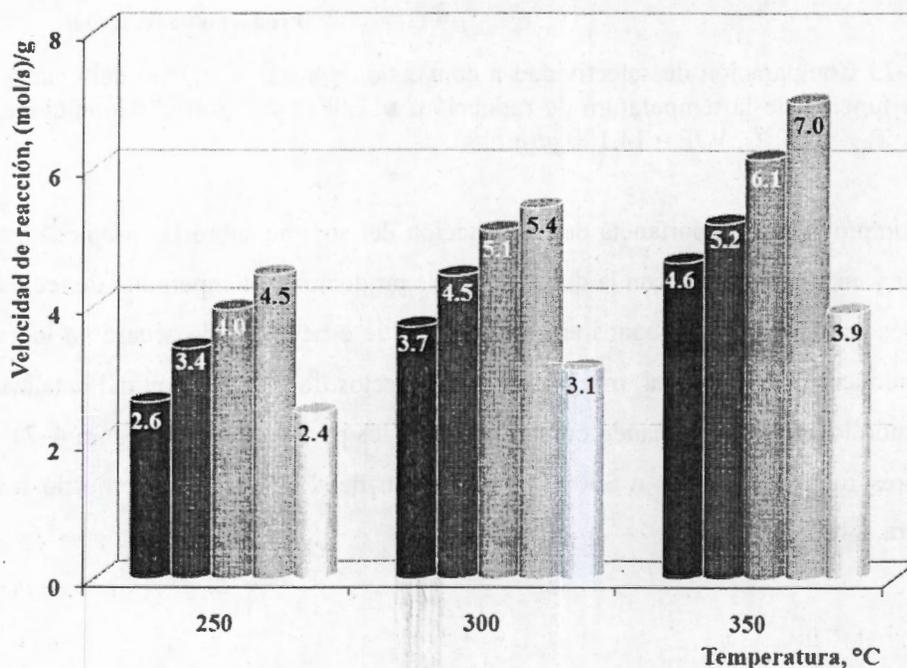


Figura 4-16 Velocidad de reacción en función de la temperatura de reacción de los catalizadores: ■ Rh/CZ, ■ 75RhPt/CZ, ■ 50RhPt/CZ, ■ 25RhPt/CZ, ■ Pt/CZ. Condiciones de operación: $T_{H_2} = 300^\circ C$, $W/F = 10,600 \text{ g}/(\text{mol}/\text{s})$.

En conjunto con los resultados obtenidos por TPR, existe la posibilidad de que el aumento en actividad tenga origen en una mayor dispersión del Rh, promovida por el Pt. Este hecho respalda la posibilidad de la formación de interacciones metálicas Rh-Pt, las cuales forman núcleos de Pt decorados con Rh. Esta interacción, disminuye la interacción directa del Rh con el soporte, disminuyendo la energía de enlace y en consecuencia aumentando el número de Rh reducible [Polvinen y col., 2004; Alayoglu y col., 2008].

Tabla 4-7 Conversión, constantes cinéticas de pseudo-primer orden y energías de activación calculadas a temperatura de reacción para todos los catalizadores.

| Catalizador | T_{RX} , °C | X_A (%) | | | k , cm ³ /g·s | E_A , kcal/mol | r^2 |
|-------------|------------------|-------------------------------|--------|--------|-------------------------------|---------------------|-------|
| | | W/F _{A0} , g/(mol/s) | | | | | |
| | | 10,600 | 12,000 | 14,100 | | | |
| Rh/CZ | 250 | 27 | 31 | 35 | 11 | 18 | 0.99 |
| | 300 | 39 | 42 | 52 | 39 | | |
| | 350 | 48 | 61 | 74 | 143 | | |
| 75RhPt/CZ | 250 | 35 | 38 | 40 | 13 | 17 | 0.99 |
| | 300 | 46 | 53 | 63 | 61 | | |
| | 350 | 54 | 71 | 81 | 173 | | |
| 50RhPt/CZ | 250 | 41 | 43 | 48 | 15 | 16 | 0.99 |
| | 300 | 53 | 61 | 80 | 60 | | |
| | 350 | 64 | 75 | 85 | 188 | | |
| 25RhPt/CZ | 250 | 47 | 51 | 55 | 22 | 15 | 0.98 |
| | 300 | 57 | 65 | 73 | 89 | | |
| | 350 | 73 | 83 | 92 | 201 | | |
| Pt/CZ | 250 | 25 | 27 | 31 | 11 | 20 | 0.99 |
| | 300 | 32 | 37 | 46 | 40 | | |
| | 350 | 41 | 57 | 69 | 183 | | |

En la tabla 4-7 se observa que la variación del tiempo de contacto no produce cambios significativos en la velocidad de reacción para un intervalo comprendido entre 10,440–14,100 g/(mol/s). Además, la energía de activación es característica de una reacción libre de efectos difusivos. Este resultado es consistente con los obtenidos en la sección 4.5.1, lo cual confirma la no existencia de limitaciones por transferencia de masa sobre la reacción superficial. Teniendo en cuenta las pruebas que confirman la ausencia de efectos externos a la reacción que pudieran disfrazarla, es posible determinar los parámetros



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

cinéticos característicos de la reacción. Es importante mencionar que debido a las limitantes impuestas por el sistema experimental, no fue posible alcanzar un régimen diferencial.

En consecuencia a lo anterior, la determinación de parámetros cinéticos aparentes se llevó a cabo vía el método integral. Con base en reportes previos, se consideró que la velocidad de desaparición de etanol puede ser definida por una función de pseudo-primer orden con respecto al etanol [Yee y col., 1999; Sun y col., 2005]. En la tabla 4-7 también se presentan los valores de conversión (X_A) obtenidos experimentalmente, así como la magnitud de las constantes cinéticas aparentes (k') y la energía de activación aparente (E_A) asociada a cada catalizador en la reformación de etanol con vapor de agua.

Como era de esperarse, la conversión aumenta conforme sube la temperatura y el tiempo de contacto. No se observa ningún efecto de la fracción metálica sobre la energía de activación necesaria para la conversión de etanol. Solamente se encontró una diferencia significativa entre el catalizador de Pt/CZ y el resto. Esta variación podría estar relacionada a la vía de conversión de etanol. Es decir, sobre el Pt el etanol adsorbido se disocia y forma compuestos etóxido adsorbidos, los cuales se desorben formando acetaldehído. El caso del Rh es distinto, las especies etóxido adsorbidas pierden un hidrógeno de su grupo terminal (-metil) adsorbiéndose en una configuración cíclica sobre la superficie formando intermediarios oxometálicos [Mavrikakis y col., 1998; Idriss y col., 2004].

Hasta ahora se ha comprobado que los catalizadores bimetálicos presentan incrementos en cuanto a actividad. Este hecho, aunque muy importante, no es el factor principal que se busca en los catalizadores aplicados a la reformación de etanol a bajas temperaturas. Como se planteó desde el principio, es también deseable minimizar la producción de compuestos intermediarios indeseables en sentido de maximizar el rendimiento de H_2 y CO_2 , todo esto a temperaturas bajas. Debe destacarse que para su aplicación en celdas de combustible, la fracción molar de CO en la corriente de productos debe ser $< 1\%$. En consecuencia, la selectividad es un parámetro aún más importante que la propia actividad.

CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

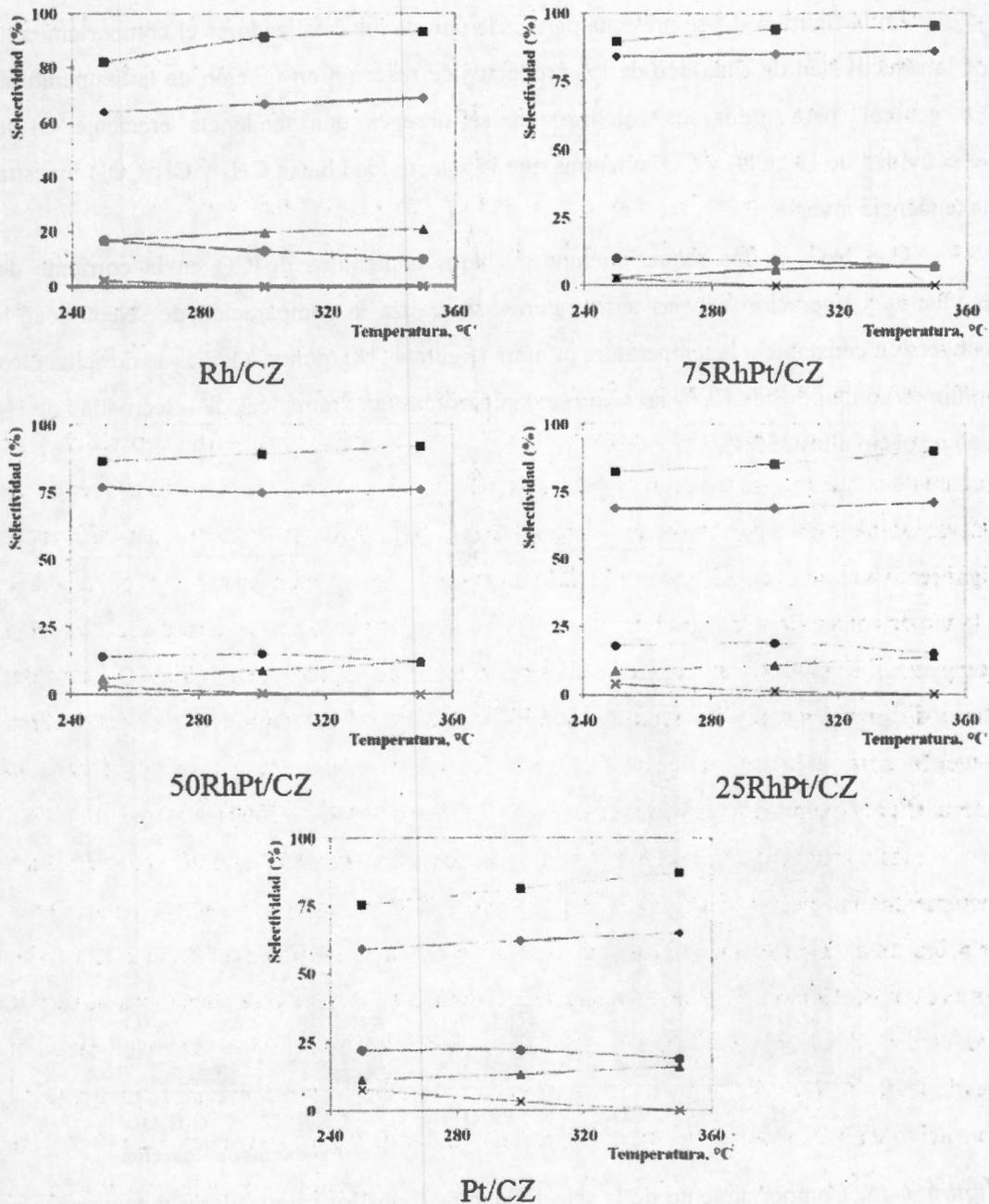


Figura 4-17. Comportamiento de la selectividad en los catalizadores en función de la temperatura. ■ H₂, ◆ CO₂, ▲ CO, ● CH₄, x CH₃COH. Condiciones de operación: W/F = 10,440 g/(mol/s), T_{H₂} = 300°C (400°C; Pt/CZ).

En la figura 4-17 se presenta para cada uno de los catalizadores el comportamiento de la selectividad de cada uno de los productos de reacción en función de la temperatura. En general, para todos los catalizadores se observa una tendencia creciente en la selectividad de H_2 , CO_2 y CO , mientras que la selectividad hacia CH_4 y CH_3COH muestra la tendencia inversa.

Con base en los requerimientos de bajos contenidos de CO en la corriente de productos y operación a bajas temperaturas, se realiza la comparación de selectividad a conversión constante a la temperatura mínima (figura 4-18), donde además se presentan los mínimos contenidos de CO y no se presentan pérdidas tan dramáticas de selectividad de H_2 con respecto a los $350^\circ C$.

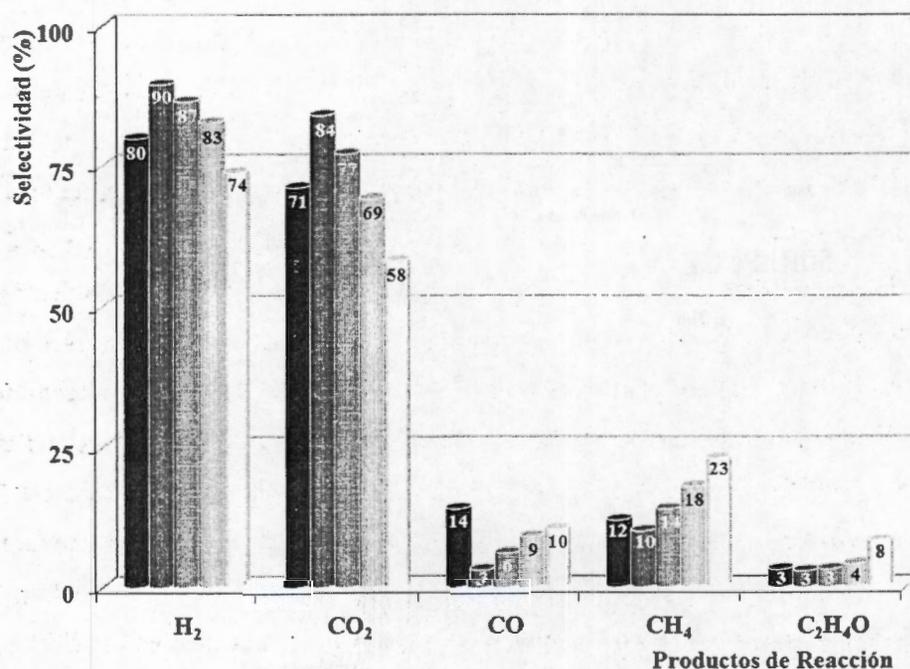


Figura 4-18. Comportamiento de la selectividad de todos los catalizadores a conversión y temperatura constante. ■ Rh/CZ, ■ 75RhPt/CZ, ■ 50RhPt/CZ, ■ 25RhPt/CZ y ■ Pt/CZ. Condiciones de operación: $X_A = 35\%$, $T_{RX} = 250^\circ C$, $T_{H_2} = 300^\circ C$ ($400^\circ C$; Pt/CZ).

Se observa que al presentar muy bajas selectividades de CH_3CHO (~3%), los catalizadores con contenidos en Rh aseguran una alta eficiencia en la ruptura de los enlaces

C-C. A diferencia del catalizador de Pt/CZ, el cual muestra una ligera deficiencia en estos términos, manifestando mayor selectividad (8%). Este resultado está ligado a la formación de los compuestos intermediarios adsorbidos, explicados anteriormente. En cuanto a los otros productos, se observa que todos los catalizadores presentan altas selectividades de H_2 a $250^\circ C$, las cuales son prácticamente equiparables entre sí.

No obstante, las diferencias importantes se encuentran en la selectividad de carbono. Por ejemplo, el catalizador Rh/CZ presenta la mayor selectividad hacia CO en conjunto con la menor selectividad de CH_4 . Al compararlo con el Pt/CZ, esto se justifica a su baja actividad en la WGS (Wanat y col., 2004).

En cuanto a la formación de CH_4 , el Rh favorece en mayor grado la ruta de oxidación de compuestos CH_x adsorbidos, mientras que el Pt favorece la descomposición de acetaldehído [Sheng y col., 2002]. En un principio, podría pensarse que la diferencia en selectividad de CO entre el Pt/CZ y el Rh/CZ es causada principalmente por la diferencia en actividad en la oxidación. Sin embargo, entre estos catalizadores se observa una diferencia importante en términos de selectividad de CO_2 . Esta diferencia podría ser explicada por una competencia por el consumo de CO protagonizada dos reacciones: (1) WGS y (2) hidrogenación de CO, lo que también explicaría las altas selectividades de CH_4 .

En tanto a los catalizadores bimetalicos se observó una disminución considerable en la selectividad de CO, mientras que en cuanto a la selectividad de CH_4 presentó una tendencia decreciente con respecto al aumento en la fracción de Rh. Este resultado indica que los catalizadores bimetalicos son promovidos en sus propiedades de hidrogenación, lo cual favorece la disociación de H_2O y genera mayor activación de sitios de oxígeno donde pueda llevarse la oxidación de CO vía la WGS. Sin embargo, aunque no se ve tan marcado como en el CO, la promoción de la hidrogenación también promueve de cierta forma la producción de CH_4 , probablemente por la hidrogenación de compuestos CH_x o la metanización de CO. De lo anterior destaca el caso del catalizador 75RhPt/CZ, el cual muestra muy bajas selectividades a CO en comparación con el resto, además de presentar mínimas selectividades de CH_4 , equiparables al Rh/CZ.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de caracterización se observó que el óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (CZ) presenta propiedades texturales, estructurales y catalíticas mejoradas en comparación de los óxidos mixtos, CeO_2 y ZrO_2 . En este sentido, a partir de la fisisorción de N_2 , se determinó que la superficie del ZrO_2 fue poco más de 1.8 veces más alta que la de CeO_2 . Sin embargo, en el óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ($Ce/Zr = 1$) se vio incrementada aún más el área superficial hasta poco más de 2.8 veces mayor que la del CeO_2 .

De los patrones de XRD, el CeO_2 presentó difracciones características de una estructura cúbica tipo fluorita, mientras que el ZrO_2 lo hizo para una mezcla de fases monoclinica – tetragonal. El patrón de difracción del óxido mixto CZ, en concordancia con el diagrama de fases del sistema ZrO_2 – CeO_2 [Yashima y col., 1996], presentó una sola fase cristalina relacionada a una estructura tetragonal. No se observó evidencia de fases segregadas relacionadas a los óxidos simples. Estos resultados fueron corroborados mediante la indexación de los planos observados en imágenes reales de la superficie del material, obtenidas por HRTEM. Las diferencias observadas entre el CeO_2 y CZ, son consecuencia de la contracción de la celda unitaria consecuencia del remplazo de iones de Ce^{4+} (0.97 Å) por iones Zr^{4+} (0.86 Å) de menor tamaño [Sánchez-Escribano y col., 2003; Letichevsky y col., 2005]. Las mediciones del ancho a media altura de las bandas de difracción, dieron en el caso del CZ, indicios de pérdida en cristalinidad al compararlos con los óxidos simples. Hecho comprobado por XRD y HRTEM, donde se evidenció la disminución del tamaño promedio de cristal (30 → 10 nm), indicando además, que el CZ posee mayor resistencia al sinterizado durante la calcinación [Aneggi y col., 2006; Sánchez-Escribano y col., 2003].

De los perfiles de TPR, se observó que el CeO_2 presentó dos bandas de reducción (530 y 820°C), típicamente relacionadas a la reducción de la superficie y el seno del material [Appel y col., 1997]. En este sentido, en la primera etapa de reducción (1) los oxígenos atómicos superficiales son eliminados de la superficie a través de la interacción con hidrógeno, formando agua y generando sitios vacantes de oxígeno sobre la superficie.

En el segundo proceso de reducción, (2) para que los oxígenos del seno puedan ser extraídos del material y producir la reducción del seno, los átomos de oxígeno del seno están forzados a migrar hacia la superficie, mientras que las vacantes lo hacen en sentido contrario (figura 5-1).

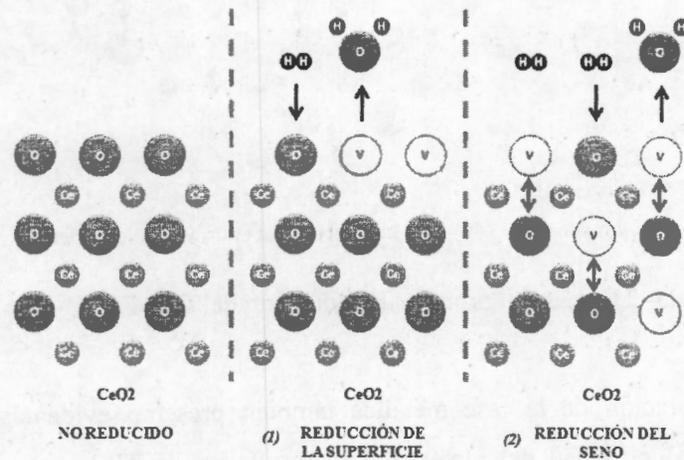


Figura 5-1. Etapas del proceso de reducción del CeO_2 con H_2 .

No obstante, el CZ presenta una sola banda de consumo de H_2 ($550^\circ C$), con un aumento en la cantidad de H_2 consumido ($\sim 20\%$) al ser comparado con el CeO_2 . En este caso, la incorporación de Zr además de incrementar la cantidad de oxígenos superficiales disponibles debido al aumento en el área superficial, acrecentó la cantidad de defectos en el seno del material favoreciendo la movilidad de oxígeno dentro de la red cristalina (Figura 5-2). En este sentido, ya se ha demostrado que en estos materiales, la difusión de oxígeno atómico del seno hacia la superficie no es un factor limitante en la reducción [Overbury y col., 1998]. En tanto al ZrO_2 , se observó una pequeña banda de reducción, la cual se asocia comúnmente a adsorción-desorción de hidrógeno sobre la superficie [Hoang y col., 1994].

Con lo anterior se corroboró el rol promotor del Zr sobre la reducción del seno y la formación de vacantes de oxígeno superficiales en soluciones sólidas $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, en comparación con los óxidos simples CeO_2 y ZrO_2 . Es decir, la mayor reducibilidad del CZ, en comparación con los óxidos simples, provee de mayor cantidad Ce reducido (vacantes de oxígeno) susceptibles a capturar oxígeno.

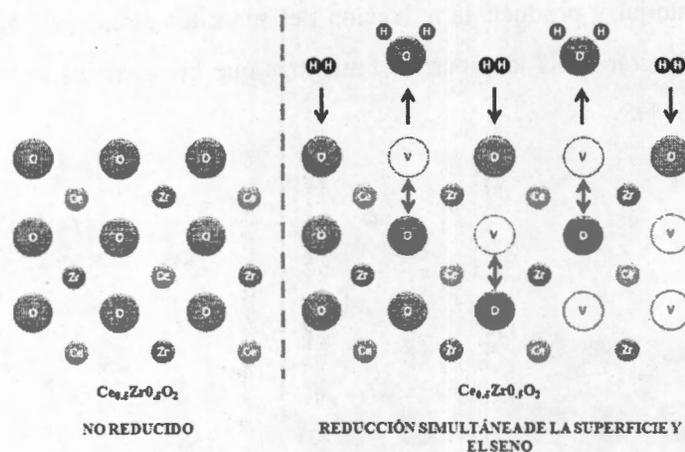


Figura 5-2 Etapas del proceso de reducción del $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ con H_2 .

La incorporación de la fase metálica también presentó evidencia de un efecto promotor en la reducibilidad del material. Los resultados de TPR mostraron un menor consumo total de H_2 , en comparación con el requerido para el soporte CZ, sugiriendo la reducción parcial de la superficie, previo a la reducción con H_2 . Esto es indicativo de fuertes interacciones metal-soporte que alteran muy probablemente la superficie adyacente a las partículas metálicas, generando la pérdida de cierta cantidad de átomos de oxígeno interfacial (metal-soporte) [Sheng y col., 2007].

Otro efecto de la incorporación del metal se observó para los catalizadores con contenido de Rh, en los cuales conforme se redujo la fracción de Rh en el catalizador, el consumo de H_2 asociado a la reducción del soporte también disminuyó. Este efecto coincide con el aumento en la dispersión metálica evidenciado en TPR, resultando en una mayor fracción de la superficie cubierta por el metal.

En suma a lo anterior, sobre estos materiales el metal promovería la reducción de la superficie adyacente debido a un efecto "spillover" [Rogemond y col., 1997; Norman y col., 2001] conforme este es reducido, para después reducir el soporte [Ferrandon y col., 2006] tal y como se explicó anteriormente. En este sentido, ambos efectos son responsables de la disminución en el consumo de H_2 . No obstante, la cobertura de sitios de oxígeno tiene efectos en las propiedades oxido-reducción del catalizador. Este efecto se evidenció



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

experimentalmente al evaluar los catalizadores en la reformación de etanol con vapor y estudiar el efecto de la temperatura de reducción (sección 4.5.3), donde se vio la modificación de la selectividad relacionada a mayor actividad en la oxidación de CO y CH_x .

El catalizador Pt/CZ no siguió esta tendencia, lo cual puede justificarse de acuerdo a que en este catalizador la carga atómica impregnada fue inferior al resto, no siendo suficiente para tener altas fracciones de cobertura, pese a una buena dispersión. En este sentido, el grado de reducción se ha relacionado con la cantidad y naturaleza del metal que toma parte en la reducción de la superficie [Idriss, 2004]. En respaldo a lo anterior, los intentos en medir la dispersión metálica en los catalizadores Rh/CZ y 75RhPt/CZ directamente con imágenes de la superficie obtenidas por HRTEM, no mostraron evidencia concluyente de la presencia de la fase metálica. Sin embargo se observó la presencia de vacantes de oxígeno principalmente en orientaciones [101], generadas probablemente por la influencia del metal. Por tanto, se piensa que el metal incorporado se encuentra disperso sobre la superficie en grupos muy pequeños de átomos. Conclusiones similares fueron reportadas recientemente para el sistema, Rh-Pt/CeO₂ [Sheng y col., 2007].

En cuanto a la evaluación de los catalizadores en la reformación de etanol con vapor de agua, se observó que la presencia de ambos metales, Rh y Pt, producen una ligera ganancia en términos de actividad en la conversión de etanol, al compararlos con los catalizadores monometálicos. Esto se manifiesta en términos de la disminución de la energía de activación de la reacción y de la velocidad de reacción en estado estable. Se observó también que la fracción metálica en la superficie tiene también un efecto en la actividad, mostrando el siguiente orden: 25RhPt/CZ > 50RhPt/CZ > 75RhPt/CZ > Rh/CZ > Pt/CZ.

Primeramente comparando los catalizadores monometálicos, Rh/CZ y Pt/CZ, se observó que en el caso del Pt/CZ existe mayor selectividad hacia CH_3COH que en el caso de Rh. Como se describe en la figura 5-3, este resultado es congruente con el hecho de que sobre Pt el etanol adsorbido se disocia y forma un etóxido adsorbido, el cual interactúa con la superficie, pierde un hidrógeno del grupo intermedio ($-\text{CH}_2$) y se desorbe como acetaldehído. Mientras que sobre Rh la especie etóxido adsorbida pierde un hidrógeno del

grupo terminal ($-CH_3$) y posteriormente adsorbido en una configuración cíclica (intermediario ciclo oxometálico) sobre la superficie [Mavrikakis y col., 1998].

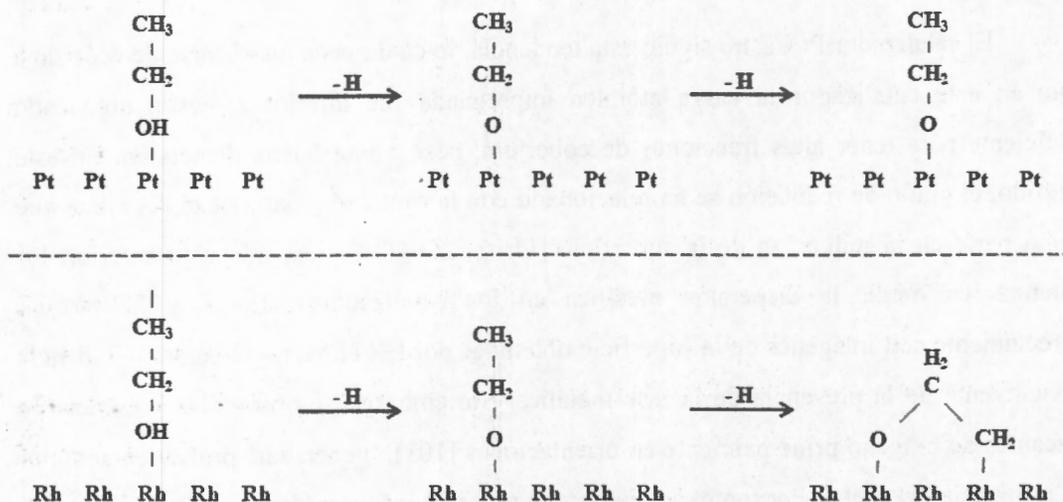


Figura 5-3 Rutas preferenciales de conversión de etanol sobre superficies de Pt y Rh metálico.

Además de que estos catalizadores demostraron ser eficientes en la deshidrogenación de etanol, las bajas selectividades hacia CH_3COH revelan además una alta eficiencia en la disociación de los enlaces C-C de la molécula de etanol. Esto indica la existencia de interacciones entre orbitales de los átomos de carbono del adsorbato y de la superficie metálica. En este sentido, estudios realizados sobre el mecanismo de reacción de etanol sobre películas cristalinas demostraron que el Rh favorece este contacto sobre el resto de los metales de transición [Mavrikakis y col., 1998]. Estos hechos justifican la mayor selectividad de CH_3COH en los catalizadores Pt/CZ en comparación con los catalizadores con contenidos de Rh.

En tanto a la formación de CO, el catalizador de Rh/CZ mostró mayor selectividad hacia CO que el Pt/CZ, tal y como se esperaba. Es bien sabido que mientras el Rh es altamente activo en la reformación de etanol, el Pt lo es en la reacción WGS [Aupretre y col., 2002; Wanat y col., 2004]. No obstante, pese a su relativa superioridad en la reacción WGS, el catalizador Pt/CZ presentó una selectividad hacia CO_2 e H_2 considerablemente

inferior a la obtenida para el Rh/CZ. En este caso, se deben considerar las pérdidas de carbono e hidrógeno correspondiente a la fracción de CH_3COH no convertido y a la formación de CH_4 . En este caso, al igual que para el CH_3COH , las diferencias entre selectividad se relacionan con la formación y disociación de los compuestos intermediarios adsorbidos. De acuerdo a lo anterior se ha demostrado que sobre el Rh como consecuencia de la disociación de los enlaces C-C de etanol, quedan adsorbidos sobre la superficie CO y compuestos CH_x [Sheng y col., 2007], los cuales debido a la baja actividad en la hidrogenación no son capaces de disociar H_2O e hidrogenar los compuestos CH_x al grado que lo hace el Pt. Como consecuencia a lo anterior, sobre el catalizador Rh/CZ gran parte del CO adsorbido no logra ser oxidado a CO_2 vía la reacción WGS y se desorbe como CO, mientras que los compuestos CH_x no logran ser hidrogenados a CH_4 dando mayor oportunidad a ser oxidados a CO. En el caso del Pt, la alta capacidad de hidrogenación disocia más fácilmente el H_2O , aumentando el número de oxígenos dispuestos en la superficie favoreciendo así la reacción WGS. Aquí no debemos olvidar el efecto del soporte, el cual favorece aún más la capacidad de almacenamiento de oxígeno superficial disponible para la oxidación de los compuestos de carbono y el cual fue comprobado experimentalmente en este trabajo (sección 4.3.2 y 4.4.3).

Ahora al incorporar en el análisis a los catalizadores bimetalicos; se observó que estos presentaron ganancias importantes en términos de selectividad. En general, se observan ganancias en términos de selectividad de H_2 , mientras que solo los catalizadores 75RhPt/CZ y 50RhPt/CZ presentaron mayor selectividad hacia CO_2 que el catalizador monometálico Rh/CZ. Estas diferencias pueden ser explicadas en términos de la selectividad de los otros productos. En todos los catalizadores bimetalicos se observó una supresión importante de CO, presentando en todos los casos selectividades menores a los presentados por ambos catalizadores monometálicos, indicando la promoción de las propiedades relacionadas a la reacción WGS. En cuanto al CH_4 , los catalizadores bimetalicos mostraron selectividades intermedias a las presentadas por los catalizadores monometálicos. Contrariamente a lo observado en los catalizadores monometálicos se observó una mayor selectividad de CO y CH_4 conforme se incremento la fracción de Pt en el catalizador, lo cual podría estar relacionado a la pérdida de vacantes de oxígeno en la



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

superficie producto de la alta fracción de cobertura metálica evidenciada por los perfiles de TPR.

En términos generales, el catalizador 75RhPt/CZ presentó las mejores características con sentido en su aplicación en la reformación de etanol con vapor, ya que de todos los catalizadores estudiados presentó las selectividades más altas a H_2 y CO_2 con una supresión importante de CO y relativamente bajas selectividades hacia CH_4 . Sin embargo, es necesario incrementar aún más la fracción de H_2 y CO_2 . Para lograr esto, el reto sigue siendo la supresión de CH_4 en temperaturas bajas. En este sentido, se encontró evidencia de la influencia de la disponibilidad de sitios vacantes de oxígeno sobre la selectividad de CO y CH_4 . Por lo que podría pensar en la posibilidad de que las reacciones de oxidación pudieran estar limitadas por la disponibilidad de oxígeno superficial. Para responder esto, se tendrá que estudiar el efecto de la carga metálica sobre las propiedades redox del catalizador y establecer las interacciones Rh-Pt presentes en el catalizador. Como primera aproximación se tendrá que hacer la comparación de selectividad de productos de reacción entre distintas cargas metálicas en los catalizadores, buscando la menor relación de selectividad de CO/H_2 e CH_4/H_2 . Con intención de identificar la contribución del metal y del soporte sobre la selectividad, se tendrá que cuantificar la disponibilidad de oxígeno y la dispersión metálica, ambas en la superficie. En este sentido, dada las dificultades presentadas en la determinación de la dispersión metálica en estos catalizadores (spillover de hidrógeno y ocultamiento metálico), se ha considerado realizar pruebas de quimisorción de hidrógeno a temperatura criogénica, minimizando el efecto de "spillover" y la reducción del soporte.

En cuanto a la identificación de propiedades responsables del buen desempeño de estos catalizadores, se planea identificar las interacciones metal-metal y metal-soporte presentes en el catalizador. Para ello, se propone realizar pruebas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS).

6. CONCLUSIONES

Se estudió la reacción de reformación de etanol con vapor de agua a bajas temperaturas para la producción de H_2 , utilizando catalizadores bimetálicos Rh-Pt/CZ.

En cuanto al soporte, se evidenció que la incorporación de Zr en la red cristalina de CeO_2 mediante el método de síntesis empleado en este trabajo, genera la formación de una solución sólida de estructura tetragonal, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. A su vez, esta estructura presenta ventajas en cuanto a área superficial, resistencia al sinterizado e incremento en la reducibilidad del material. Tanto la formación de la estructura sólida como la determinación del tamaño de partícula, fue evidenciado por XRD y HRTEM.

En cuanto a las propiedades redox, se observó que el óxido mixto fue más reducible en comparación con los óxidos simples. La incorporación del metal (Rh y/o Pt) también tuvo efecto en la reducibilidad del soporte. En general, la incorporación del metal produjo la reducción parcial de la superficie previa a la reducción con H_2 . Además de promover la reducción de la superficie a temperaturas equivalentes a la reducción del metal. Sin embargo, se observó un efecto inhibitorio de la reducción del soporte con incrementos en la dispersión metálica (TPR), lo cual podría estar relacionado a la cobertura metálica de los sitios activos en la oxidación. La cuantificación de la dispersión metálica no pudo ser determinada por HRTEM, ya que pese a intensas búsquedas, la presencia del metal en la superficie del material no fue concluyente. Sin embargo, se logró observar la presencia de vacantes en la superficie, principalmente en orientaciones cristalográficas [101]. Por lo tanto, se piensa que el metal se encuentra disperso sobre el soporte en grupos de átomos muy pequeños. En este sentido, se planean aplicar otras técnicas para la determinación de la dispersión y la identificación de las fases metálicas presentes en la superficie del catalizador.

En cuanto a la dispersión metálica, se ha pensado en la quimisorción de hidrógeno a temperaturas criogénicas, esto con el objetivo de minimizar el efecto "spillover" y la reducción de la superficie. Con el fin de determinar las especies metálicas presentes en la superficie, mediante la identificación de las interacciones metal-metal y metal soporte, se planea usar XPS.



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA TEMPERATURA

Los catalizadores bimetalicos presentaron ganancias en actividad al compararlos con los catalizadores monometalicos, presentando el siguiente orden: $25RhPt/CZ > 50RhPt/CZ > 75RhPt/CZ > Rh/CZ > Pt/CZ$. Los catalizadores con contenido en Rh demostraron alta eficiencia en la disociación de enlaces C-C representado por la baja selectividad de CH_3COH . La disminuci3n dramática en la selectividad de CO sugiere que los catalizadores bimetalicos poseen propiedades de hidrogenaci3n mejorada que favorecen la disociaci3n de H_2O y en consecuencia la activaci3n de sitios de oxígeno activos en la oxidaci3n de CO vía la reacci3n WGS.

La selectividades obtenidas a baja temperatura ($250^{\circ}C$) por el catalizador $75RhPt/CZ$ hacen de este una buena opci3n para ser considerado en futuros estudios con aplicaci3n en la reformaci3n de etanol con vapor de agua.



NOMENCLATURA

| | | | |
|------------|---|-------------------------|---|
| Al_2O_3 | Óxido de aluminio / alúmina | Fe | Hierro |
| A_m | Área transversal de la molécula del adsorbato, $N_2@77K: \sim 16.2 \text{ \AA}^2$ | FID | Flame ionization detector |
| Ar | Argón | FFT | Fast Fourier transform. |
| Au | Oro | H | Hidrógeno |
| BET | Brunauer-Emmet-Teller | H_2 | Hidrógeno biatómico |
| C | Carbono | H_2O | Agua |
| c | Constante de BET, adim. | He | Helio |
| c | cúbico | (hkl) | Índice de Miller asociado a un plano cristalino |
| C_1 | Compuesto conformado por un carbono (ej. C, CO, CO_2 , CH_4) | $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ | Ácido cloroplatínico hidratado |
| C-C | Enlace entre carbonos | HRTEM | High-resolution transmission electron microscopy |
| C-H | Enlace entre carbono e hidrógeno | K | Potasio |
| Ca | Calcio | k' | Constante cinética aparente, $cm^3/g \cdot s$ |
| Ce | Cerio | k_T | Constante de equilibrio termodinámico, adim. |
| CeO_2 | Óxido de cerio / ceria | La | Lantano |
| CH_3CHO | Acetaldehído | La_2O_3 | Óxido de lantano /lantana |
| CH_3OH | Metanol | M | Molaridad, mol/L |
| CH_4 | Metano | m | monoclínico |
| C_2H_4 | Etileno | m_{CZ} | Masa de CZ, g |
| C_2H_5OH | Etanol | Mg | Magnesio |
| CO_2 | Bióxido de Carbono | MgO | Óxido de magnesio / magnesia |
| Cu | Cobre | m_{Pt} | Masa de Pt, g |
| CZ | Óxido mixto $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ | m_{Rh} | Masa de Rh, g |
| d_{hkl} | Distancia interplanar asociada a un plano cristalino, nm | N | Número de Avogadro, $6.022 \cdot 10^{23}$ unidades/mol |
| D.I. | Diámetro interno | N_2 | Nitrógeno biatómico |
| d_p | Diámetro de poro | $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ | Nitrato amoniacal de cerio |
| E_A | Energía de activación, kcal/mol | NH_4OH | Hidróxido de amonio |
| F_{A0} | Flujo molar de etanol a la entrada, mol/s | Ni | Níquel |
| | | n_{Pt} | Moles de Pt, mol |



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

| | | | |
|--------------------------|--|---------------------------|--|
| n_{Rh} | Moles de Rh, mol | | $^{\circ}C$ |
| O | Oxígeno | | Volumen molar, N_2 : 34.7 cm^3/mol |
| O-H | Enlace entre oxígeno e hidrógeno | | cm^3/mol |
| P | Presión, atm | V_A | Volumen adsorbido, cm^3 |
| P_0 | Presión de saturación, $N_2@77K$: ~0.77 atm | V_m | Volumen de la monocapa, cm^3 |
| Pd | Paladio | V_N | Volumen de gas a condiciones normales, 22,400 cm^3 |
| pH | Potencial de hidrógeno | | |
| Pt | Platino | V_p | Volumen de poro, cm^3/g |
| R | Constante de gases ideales, 82.06 $cm^3 \cdot atm / mol \cdot K$ | W | Masa de catalizador, g |
| | | w | Masa, g |
| r^2 | Coefficiente de determinación, adim. | WGS | Water gas-shift |
| r_A' | Velocidad de reacción, (mol/s)/g | V_2O_5 | Pentóxido de vanadio |
| Rh | Rodio | X_A | Conversión, adim. |
| $Rh(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ | Nitrato de rodio hidratado | XPS | X-ray photoelectron spectroscopy |
| Rh_2O_3 | Óxido de Rh | XRD | X-ray diffraction (XRD) |
| Ru | Rutenio | Yb | Yterbio |
| S_g | Área específica, m^2/g | ZnO | Óxido de zinc |
| SiO_2 | Óxido de silicio / sílice | Zr | Zirconio |
| Sm_2O_3 | Óxido de samario | ZrO_2 | Óxido de zirconio / zirconia |
| STP | Standard temperature & pressure | $ZrO(NO_3)_x \cdot xH_2O$ | Nitrato de zirconilo hidratado |
| T | Temperatura, $^{\circ}C$ | ΔH | Diferencia de entalpía, kJ/mol |
| t | Tetragonal | λ | Longitud de onda, nm |
| t' | Tetragonal metaestable | Φ_M | Módulo de Mears, adim. |
| T_{AMB} | Temperatura ambiental, $\sim 25^{\circ}C$ | Φ_{W-P} | Módulo de Weisz-Prater, adim. |
| TCD | Thermal conductivity detector | θ_{hkl} | Ángulo de difracción asociado a un plano cristalino (hkl), rad |
| T_{H_2} | Temperatura de reducción, $^{\circ}C$ | | |
| TiO_2 | Óxido de titanio / titania | | |
| TOF | Turnover frequency | | |
| TPR | Temperature-programmed reduction | | |
| T_{RX} | Temperatura de reacción, | | |



BIBLIOGRAFÍA

- A**layoglu, S. y Eichhorh, B. (2008) Rh-Pt bimetallic catalysts: synthesis, characterization and, catalysis of core-shell, alloy and, monometallic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17479-17486.
- Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G. y Trovarelli, A. (2006) Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel over CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. *Catal. Today* **144**, 40-47.
- Auprêtre, F., Descorme, C. y Duprez, D. (2002) Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catal. Commun.* **3**, 263-267.
- B**atista, S. Santos, R.K.S., Assaf, E.M., Assaf, J.M. y Ticianelli, E.A. (2004) High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *J. Power Sources* **134**, 27-32.
- Bengaard, H.S., Norskov, J.K., Sehested, B.S., Clausen, B.S., Nielsen, L.P., Molenbroek, A.M. y Rostrup-Nielsen. (2002) Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. *J. Catal.* **209**, 365-384.
- Biswas, P. y Kunzru, D. (2007) Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst: Effect of support and metal loading. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 969-980.
- Breen, J.P., Burch, R. y Coleman, H.M. (2002) Metal catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for cell applications. *Appl. Catal. B* **39**, 65-74.
- C**avallaro, S. (2000) Ethanol steam reforming on Rh/ Al_2O_3 catalysts. *Energy & Fuels* **14**, 1195-1199.
- Cavallaro, S., Mondello, N. y Freni, S. (2001) Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *J. Power Sources* **102**, 198-204.
- Chen, H.L., Liu, S.H. y Ho, J.J. (2006) Theoretical calculation of the dehydrogenation of ethanol on a Rh/ CeO_2 (111) surface. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14316-14323.
- Cheng, Z., Wu, Q., Li, J. y Zhu, Q. (1996) Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/ Al_2O_3 . *Catal. Today* **30**, 147-155.
- Comas, J., Mariño, F., Laborde, M. (2004) Bioethanol steam reforming on Ni/ Al_2O_3 catalyst. *Chem. Eng. J.* **98**, 61-68.
- Cullity, B.D. *Elements of X rays diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, pp. 283-285.
- D**all'Agnol, C., Gervasini, A., Morazzoni, F., Pinna, F., Strukul, G. y Zanderighi, L. (1985). Hydrogenation of carbon monoxide: Evidence of a strong metal-support interaction in Rh/ ZrO_2 catalysis. *J. Catal.* **96**, 106-114.
- Diagne, C., Idriss, H. y Kiennemann, A (2002). Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts. *Catal. Commun.* **3**, 565-571.



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

- E**rdohelyi, A., Raskó, J., Kecskés, T., Tóth, M., Dömök, M. y Baán, K. (2006) Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catal. Today* **116**, 367–376.
- F**atstikostas, A.N., Kondarides, D.I., Verykios, E.X. (2002) Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catal. Today* **75**, 145–155.
- Fatsikostas, A.N. y Verykios, X.E. (2004) Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J. Catal.* **225**, 439–452.
- Fierro, V., Klouz, V., Akdim, O. y Mirodatos, C. (2002) Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catal. Today* **75**, 141–144.
- Fierro, V., Akdim, O., Provendier, C. y Morodatos, C. (2005) Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysis. *J. Power Sources* **145**, 659–666.
- Fogler, H.S. *Elementos de ingeniería en las reacciones químicas*. 3ª ed. Prentice Hall. pp. 602, 761.
- Frusteri, F., Freni, S., Spadaro, L., Chiodo, V., Bonura, G., Donato, S. y Cavallaro, S. (2004–A) H_2 production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catal. Commun.* **5**, 611–615.
- Frusteri, F. y Freni, S. (2004–B) Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: Hydrogen production for MC fuel cell. *Appl Catal A* **270**, 1–7.
- G**arcia, E.Y. y Laborde, M.A. (1991) Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **21**, 307–312.
- Goula, M.A., Kontou, S.K. y Tsiakaras, P.E. (2004) Hydrogen production over a commercial Pd/Al₂O₃ catalysts for fuel cell utilization.. *Appl. Catal. B* **49**, 135–144.
- H**aga, F. Nakajima, T., Miya, H., y Mishima, S. (1997) Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catal. Lett.* **48**, 223–227.
- Hefner III, R.A. (2002) The age of energy gases. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 1–9.
- Hoang, D.L. y Lieske, H. (1994) Effect of hydrogen treatments on ZrO₂ and Pt/ZrO₂ catalysis. *Catal. Lett.* **27**, 33–42.
- Hou, Z., Yokota, O., Tanaka, T. y Yshimada, T. (2003) Characterization of Ca-promoted Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂. *Appl Catal A* **253**, 381–387.
- I**driss, H. (2004) Ethanol reaction over the surface of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Metals Rev.* **48**, 105–115.
- J**acobs, G., Ricote, S., y Davis, B.H. (2006) Low temperature water-gas shift: Type and loading of metal impacts decomposition and hydrogen exchange rates of pseudo-stabilized formate over metal/ceria catalysts. *Appl. Catal. A* **302**, 14–21.
- Jordi, L. y Ramirez, P. (2001) Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solution over oxide catalysts. *Chem. Commun.*, 641–642.



- K**aadouri, A. y Mazzocchia, C. (2004) A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming. *Catal. Commun.* **5**, 339–345.
- Klouz, V., Fierro, V., Denton, P. Katz, H., Lisse, J.P., Bouvot-Mauduit, S. y Miridatos, C. (2002) Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: Process optimization. *J. Power Sources* **105**, 26–34.
- Kusakabe, K., Sotowa, K.I., Eda, T. y Iwamoto, Y. (2004) Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature. *Fuel Process. Technol.* **86**, 319–326.
- L**etichevsky, L., Tellez, C.A., de Avillez, R.R., da Silva, M.I.P., Fraga, M.A. y Appel, L.G. (2005) Obtaining CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by co-precipitation: Role of precipitation conditions. *Appl. Catal. B* **58**, 203–210.
- Liguras, D.K., Kondaeides, D.I. y Verykios, X.E. (2003) Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. B* **43**, 345–354.
- Lisboa, J.S., Santos, D.C.R.M., Passos, F.B. y Noronha, F.B. (2005) Influence of addition of promoters to steam reforming catalysts. *Catal. Today* **101**, 15–21.
- Llorca, J., de la Piscina, P.R., Sales, J. y Homs, N. (2001) Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solution over oxide catalysts. *Chem. Commun.*, 641–642.
- Llorca, J., Dalmon, J.A., Ramírez de la Piscina, P., y Homs, N.. (2002) In situ magnetic characterization of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Appl. Catal. A* **243**, 261–269
- Llorca, J., Ramírez de la Piscina, P. y Dalmon, J.A. (2003–A) Transformation of Co₃O₄ during ethanol steam-reforming. Activation process for hydrogen production. *Chem. Mat.* **16**, 3573–3578.
- M**ariño, F., Cerella, E.G., Duhalde, S., Jobbagy, M. y Laborde, M.A. (1998) Hydrogen from steam reforming of ethanol characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **23**, 1095–1101.
- Mariño, F., Boveri, M. Baronetti, G. y Laborde, M. (2004) Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol a mechanism proposal over copper-nickel catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 67–71.
- Mas, V., Kipreos, R., Amadeo, N. y Laborde, M. (2006) Thermodynamic analysis of ethanol-water system with the stoichiometric method. *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 21–28.
- Mavrikakis, M., Doren, D.J. y Barteau, M.A. (1998) Density functional theory calculations for simple oxametallacycles: Trends across the periodic table. *J. Phys. Chem. B* **102**, 394–399.
- Momirlan M. y Veziroglu, T.N. (2005) The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 795–802.
- N**atesakhawat, S., Watson, R.B., Wang, X. y Ozkan, U.S. (2005) Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming. *J. Catal.* **234**, 496–508.



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

- O**lvera, O.G. (2006) Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni y Rh soportados en sistemas CeO_2-ZrO_2 para la reformación de etanol con vapor de agua para producir hidrógeno. Tesis de maestría. *Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa México*.
- Ogawa, Y., Toba, M. y Yoshimura, Y. (2003) Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts. *Appl Catal A* **246**, 213–225.
- Overbury, S.H., Huntley, D.R., Mullins, D.R., Mullins, D.R. y Glavee, G.N. (1998) XANES studies of the reduction behavior of $(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$. *Catal. Lett.* **51**, 133–138.
- P**olvinen, R., Vippola, M., Valden, M., Lepistö, T., Suopanki, A. y Harköen, M. (2004) The effect of Rh-Pt synergism on the thermal stability of rhodium oxide on pure alumina and Ce-ZrO₂-modified alumina-supported catalysts. *J. Catal.* **226**, 372-381.
- R**ossignol, S., Madier, Y. y Duprez, D. (1999) Preparation of zirconia-ceria material by soft chemistry. *Catal. Today* **50**, 261–270.
- S**anchez-Escribano, V., Fernandez-López, E., Panizza, M., Resini, C., Gallardo-Amores, J.M. y Busca, G. (2003) Characterization of cubic ceria-zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. *Solid State Sci.* **5**, 1369–1376.
- Satterfield, C.N. (1991) *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. 2nd ed. McGraw Hill. p.p 132–142.
- Sheng, P.Y., Bowmaker, G.A. e Idriss, H. (2002) H₂ production from ethanol over Rh-Pt/CeO₂ catalysts: The Role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond. *J. Catal.* **208**, 393–403.
- Sheng, P.Y., Chiu, W.W., Yee, A., Morrison, S.J. e Idriss, H. (2007) Hydrogen production from ethanol over bimetallic Rh-M/CeO₂ (M = Pd or Pt). *Catal. Today* **129**, 313–321.
- Sing, K.S.W. (1982) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* **54**, 2201–2218.
- Srinivas, D., Satyanarayana, C.V.V., Potdar, H.S. y Ratnasamy, P. (2003) Structural studies on N₂O/CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. A* **246**, 323–334.
- Sun, J., Qiu, X.P., Wu, F. y Zhu, W.T. (2005). H₂ from steam reforming of ethanol at low temperatures over Ni/Y₂O₃, Ni/La₃O₅ catalysts for fuel-cell application. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 437–445.
- T**rovarelli, A. (2002). *Catalysis by ceria and related materials*. Catalytic Science Series, vol. 2, Imperial College Press, pp. 15–17, 217–224.
- V**annice, M.A. (2005). Kinetics of Catalytic Reactions. Springer Science+Business Media. New York. pp. 63–65.
- Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P. y Dhingra, S.C. (1996) Steam reforming of ethanol production: Thermodynamic analysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **21**, 13–18.



CATALIZADORES DE Rh, Pt Y Rh-Pt SOPORTADOS SOBRE $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$
EN LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON VAPOR DE AGUA A BAJA
TEMPERATURA

- Vidal, H., Kaspar, M., Pijolat, G., Colon, G., Bernal, S., Cerdón, A., Perrichon, V. y Fally, F. (2000) Redox behavior of CeO_2-ZrO_2 mixed oxides. I. Influence of redox treatments on high surface area catalysts. *Appl. Catal. B* **27**, 49-63.
- Vlaic, G., Fornasiero, P., Geremia, S., Kaspar, J. y Graziani, M. (1997) Relationship between the zirconia-promoted reduction in the Rh-loaded $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ mixed oxide and the Zr-O local structure. *J. Catal.* **168**, 386-392.
- Wanat, E.C., Venkataraman, K. y Schmidt, L.D. (2004) Steam reforming a water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Appl. Catal. A*. **276**, 155-162.
- Wheeler, C., Jhalani, A., Klein, E.J. y col. (2004) The water-gas shift reaction at a short contact time. *J. Catal.* **223**, 191-199.
- Yashima, M., Kakihana, M. y Yoshimura, M. (1996) Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics* **86-88**, 1131-1149.
- Yee, A., Morrison, S.J. y Idriss, H. (1999) A study of ethanol reactions over Pt/ CeO_2 by temperature-programmed desorption and in situ Ft-IR spectroscopy: Evidence of benzene formation. *J. Catal.* **191**, 30-45.

En el presente trabajo se han estudiado las reacciones de esterificación catalizadas por P. P. Y. R. en la síntesis de acetato de valerilato de amilo. Los resultados obtenidos muestran que la actividad catalítica de P. P. Y. R. depende de la temperatura y del tiempo de reacción. Se ha observado que a mayor temperatura, mayor es la velocidad de reacción y el rendimiento final. Asimismo, se ha encontrado que el tiempo de reacción necesario para alcanzar un determinado grado de conversión depende de la temperatura. Los datos experimentales indican que la reacción de esterificación catalizada por P. P. Y. R. es de primer orden con respecto al ácido valérico y de orden cero con respecto al alcohol amílico. La energía de activación de esta reacción ha sido determinada y resulta ser de 12.500 cal/mole. Los resultados obtenidos en este trabajo confirman que P. P. Y. R. es un catalizador eficaz para la síntesis de acetato de valerilato de amilo.