



Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

En el campo de: Catálisis Heterogénea.

Unidad de investigación donde se realizó: INCAPE.

REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN UNA ETAPA EMPLEANDO REACTORES DE MEMBRANA.

Tesista: Leandro Coronel

Directora: Laura M. Cornaglia

Co-Director: John F. Múnera

Miembros del Jurado:

Norma Amadeo

Teresita Garetto

Eduardo López

2015



Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

En el campo de: Catálisis Heterogénea.

Unidad de investigación donde se realizó: INCAPE.

REFORMADO DE ETANOL PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO EN UNA ETAPA EMPLEANDO REACTORES DE MEMBRANA.

Tesista: Leandro Coronel

Directora: Laura M. Cornaglia

Co-Director: John F. Múnera

Miembros del Jurado:

Norma Amadeo

Teresita Garetto

Eduardo López

© Ingeniero Químico Leandro Coronel, 2015.
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Nacional del Litoral
Tesis impresa en la ciudad de Santa Fe, Argentina.

Agradecimientos

“Las inmensas montañas son continuamente moldeadas por la acción del viento y del agua, su superficie florece en coloridas lavandas o en ásperos cardones e incluso en más de una ocasión tiemblan con la tierra y hasta se quiebran. Al igual que las montañas, más allá de nuestro origen, las personas somos lo que la experiencia de vida moldea, los sentimientos que afloran a la superficie y hasta aquellas pequeñas tragedias que nos hacen temblar y nos pueden llegar a quebrar. Cada persona que interactúa con nosotros nos deja una marca (de distinta magnitud), las que en suma nos terminan definiendo... Soy yo, soy todos los demás.”

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, por todo el apoyo y contención brindados desde siempre. Principalmente quiero agradecer a mis padres, Ricardo y Alicia, por haberme dado TODO, en particular cariño, consejos, lecciones de vida, esperanzas y, lo que pondero por sobre todo lo demás, que es el ejemplo de su vida como reflejo de la conciencia. A mis hermanos, Mariano y Alejandra, por estar y acompañar siempre. Al resto de la familia, abuelos, tíos, padrinos y primos muchísimas gracias, en especial para Belkys, Chichina, Daniel y Emilio que fueron quienes más me apoyaron. No quiero dejar de agradecer a mi familia política, que como lo hiciera mi propia familia, siempre me alentaron en los aciertos y me ayudaron en los momentos de mayor desazón.

Imposible no mencionar aquí al amor de mi vida, Cris. Compañera ideal de este tramo tan importante de nuestras vidas, que estamos transitando juntos. Sin su alegría, comprensión, apoyo y cariño este trabajo no hubiese sido posible.

En el plano académico, quiero agradecer a mis directores, Laura y John, por haber dedicado mucho tiempo y esfuerzos a mi formación de posgrado. Así mismo quiero agradecer a los jurados de la presente tesis por el arduo trabajo de revisión y corrección. Al Conicet por la beca para realizar el doctorado. A la licenciada Fernanda Mori por las medidas de XPS, al Dr. Sergio Moreno por las medidas de TEM y al Dr. Fabio Noronha por haberme recibido tan cálidamente junto a su grupo de trabajo en Rio de Janeiro. Quiero expresar mi gratitud a distintos profesores que me marcaron en diferentes momentos de la vida, Silvia Alvaro, Catalina Chemes, Leonor Milia, Luis Bianculli, Svonko Spekjulak, Andrés Trasarti, Gustavo Pérez, Carlos Querini, Gerardo Torres y Carlos “el Pájaro” Valcecchi.

Finalmente, pero no menos importante, quiero agradecer a mis amigos de la vida Mauro, Pablo, Iván, Emanuel, Mario, Lucas, Gustavo, Nicolás, Carlos, Cristian, Laura, Agustina y Matías. A mis grandes amigos del laboratorio Leticia, Carolina y Fernando, así como al resto de mis amigos Nadia, Mauricio, Leonardo, Hernán, Paula, Juan Pablo, Ezequiel, Nicolás, Flaca, Flaco, Ramiro, Soledad, Fernanda, Fernandinha, Yohana, Betina, Brenda, Diana y a toda la gran familia de Fisicoquímica.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos.....	3
Índice general	5
Resumen General	11

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Índice.....	15
I-1. Resumen	16
I-2. Panorama Energético	17
I-2.1 Evolución histórica del consumo energético	17
I-2.2 Matriz energética mundial en la actualidad	18
I-2.3 Panorama energético nacional y regional	19
I-3. Aspectos ambientales y sociales.....	21
I-3.1. Energía y desarrollo social.....	21
I-3.2. Ambiente y Energía	22
I-4. Desarrollo sustentable.....	25
I-4.1. Disponibilidad de los recursos.....	26
I-4.2. Consumo eficiente	27
I-4.3. Diversificación.....	28
I-5. Hidrógeno como vector de energía.....	29
I-5.1. Producción de hidrógeno	29
I-5.3. Celdas de combustible	30
I-5.4. Purificación de hidrógeno.....	31
I-6. Síntesis de procesos: Reactor de membrana.....	34
I-6.1. Catalizadores para el reformado de etanol.....	35
I-6.2. Reformado de etanol en reactores de membrana.....	44
I-7. Objetivos.....	47
I-7.1 Objetivos generales.....	47
I-7.2. Objetivos específicos	47
I-8. Bibliografía.....	48

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

Índice.....	59
-------------	----

II-1. Resumen	60
II-2. Preparación de catalizadores	61
II-3. Técnicas de Caracterización.....	61
II-3.1. Difracción de rayos X (DRX)	62
II-3.2. Superficie específica (BET)	62
II-3.3. Dispersión metálica	63
II-3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	65
II-3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	65
II-3.6. Espectroscopia Laser Raman (LRS)	68
II-3.7. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT).....	71
II-3.8. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	71
II-3.9. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	72
II-3.10. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	72
II-4. Medidas en reacción.....	72
II-4.1. Sistema de flujo	72
II-4.2. Configuraciones del reactor de membrana.....	74
II-4.3. Sistema de detección	74
II-4.4. Condiciones de reacción.....	76
II-4.5. Regeneración de la membrana	76
II-4.6. Definiciones	77
II-5. Simulación.....	80
II-6. Bibliografía.....	81

CAPÍTULO III: CATALIZADORES DE RODIO

Índice.....	85
III-1. Resumen.....	86
III-2. Introducción	87
III-3. Caracterización de los soportes.....	88
III-3.1. Superficie específica	88
III-3.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	88
III-4. Caracterización de catalizadores frescos y reducidos	89
III-4.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	90
III-4.2. Quimisorción de monóxido de carbono	91

III-4.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	92
III-4.5. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	94
III-4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)	95
III-5. Reformado de etanol con vapor	96
III-5.1. Equilibrio Termodinámico	96
III-5.2. Reacción en fase homogénea	97
III-5.3. Estudio de la influencia de la relación de reactivos	98
III-5.4. Comparación con los resultados de bibliografía	105
III-6. Caracterización de catalizadores usados	109
III-6.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	109
III-6.2. Espectroscopia Laser Raman (LRS)	111
III-6.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	116
III-6.4. Oxidación a temperatura programada (TPO)	118
III-6.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	119
III-6.6. Discusión del mecanismo de reacción	121
III-7. Conclusiones	123
III-8. Bibliografía	123

CAPÍTULO IV: REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL

Índice	129
IV-1. Resumen	130
IV-2. Introducción	131
IV-3. Análisis termodinámico del sistema de reacción	132
IV-4. Reformado oxidativo de etanol	133
IV-4.1. Relación molar agua/etanol 3	133
IV-4.2. Aumento de la relación molar agua/etanol ($R = 5$)	138
IV-4.3. Efecto de la relación molar O_2 /Etanol	140
IV-5. Caracterización de los catalizadores usados	143
IV-5.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	143
IV-5.2. Espectroscopia Laser Raman	145
IV-5.3. Discusión de la bibliografía	149
IV-6. Conclusiones	151
IV-7. Bibliografía	153

CAPÍTULO V: CATALIZADORES DE COBALTO

Índice.....	159
V-1. Resumen.....	160
V-2. Introducción	161
V-3. Propiedades del soporte	162
V-4. Caracterización de catalizadores calcinados y reducidos	162
V-4.1. Superficie específica (BET)	163
V-4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	164
V-4.3. Espectroscopia Laser Raman	166
V-4.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	170
V-4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	174
V-4.6. Dispersión metálica.....	177
V-4.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	180
V-4.8. Consideraciones generales sobre los catalizadores de Co	183
V-5. Reacción de reformado de etanol con vapor.....	185
V-5.1. Catalizadores sin pretratamiento de reducción	185
V-5.2. Catalizadores con pretratamiento de reducción	188
V-5.3. Efecto del tiempo de contacto	193
V-5.4. Consideraciones generales del desempeño catalítico de los catalizadores de Co...	196
V-5.5. Comparación con la bibliografía.....	198
V-6. Caracterización de catalizadores usados	201
V-6.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	201
V-6.2. Oxidación a temperatura programada (TPO).....	203
V-6.3. Espectroscopia Laser Raman	207
V-6.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	210
V-6.5. Consideraciones finales sobre los catalizadores de Co.....	213
V-7. Conclusiones	214
V-8. Bibliografía	215

CAPÍTULO VI: REACTOR DE MEMBRANA

Índice.....	223
VI-1. Resumen	224
VI-2. Introducción.....	225

VI-3. Caracterización de la membrana.....	226
VI-4. Reactor de membrana vs reactor y purificador.....	230
VI-5. Variables Estudiadas del reactor de membrana.....	233
VI-5.1. Influencia de la relación agua/etanol.....	234
VI-5.2. Influencia de la temperatura de reacción.....	238
VI-5.3. Influencia del pretratamiento de reducción.....	240
VI-5.4. Catalizador de cobalto.....	242
VI-5.5. Comparación con la bibliografía.....	245
VI-6. Caracterización de la membrana usada.....	248
VI-7. Conclusiones.....	250
VI-8. Bibliografía.....	250

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

VII-1. Conclusiones generales.....	255
VII-2. Perspectivas futuras.....	257
VII-2.1. Optimización del catalizador de cobalto.....	257
VII-2.2. Estudio de la reacción de reformado oxidativo de etanol.....	258
VII-2.3. Reactores de membrana.....	258

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Índice de Tablas.....	261
Índice de Figuras.....	262

RESUMEN GENERAL

La actual dependencia de recursos fósiles para abastecer nuestras necesidades energéticas, está degradando severamente los ecosistemas. La solución conjunta a estas crisis, ambiental y energética, no provendrá de un único sustituto del petróleo, sino que será necesario diversificar la matriz de producción de energía. La principal limitante que presentan las fuentes renovables de energía es la intermitencia de colección, lo que genera un desfase entre la producción y la demanda.

En este contexto emerge el hidrógeno como vector de energía, debido a que es el elemento más abundante del universo y puede ser obtenido de diversas fuentes, siendo las alternativas más interesantes el biogás y los bioalcoholes. Las celdas tipo PEM son interesantes como fuentes móviles, debido a que permitirían disminuir la contaminación en los centros urbanos. Estas celdas requieren H_2 de elevada pureza ($CO < 10$ ppm).

Frente al esquema tradicional de producción y purificación de H_2 en 4 reactores catalíticos, en el presente trabajo de Tesis se propone producir hidrógeno ultra puro a partir de etanol empleando reactores de membrana, combinando en forma sinérgica la producción y purificación, en un único dispositivo.

En primera instancia se han estudiado catalizadores de rodio soportados en $La_2O_3-SiO_2$, con diferentes contenidos de lantano, en la reacción de reformado de etanol con vapor en reactores de lecho fijo tradicional. En las condiciones estudiadas todos los catalizadores fueron activos, aunque los que contenían 15% de La_2O_3 presentaron una mayor estabilidad y un mayor rendimiento a hidrógeno. Para disminuir el consumo energético se estudió el agregado de oxígeno a la mezcla de reactivos. En estas condiciones, el catalizador $Rh/La_2O_3(40)-SiO_2$, mejoró levemente su comportamiento.

Posteriormente, buscando disminuir el costo del catalizador, se han desarrollado catalizadores de Co soportados en $La_2O_3-SiO_2$. En similares condiciones estos catalizadores presentaron menor actividad y selectividad que los catalizadores de Rh. Sin embargo, al aumentar el tiempo de contacto los sólidos basados en Co mostraron una elevada producción de H_2 y CO_2 , baja proporción de subproductos como CO y CH_4 y nula formación de productos indeseables como acetaldehído y etileno.

Los catalizadores frescos y usados en el reactor de lecho fijo convencional fueron caracterizados empleando diversas técnicas: Adsorción de monóxido de carbono, DRX, LRS, XPS, SEM, TEM, TPO, TPR y Superficie BET. Además, se realizaron medidas de reformado

de etanol *in-situ*, tanto oxidativo como con vapor, empleando la celda de alta temperatura adosada al LRS.

Los catalizadores de Rh presentaron partículas metálicas de tamaño nanométrico (1,7 a 4 nm), siendo las más pequeñas más propensas a oxidarse en reacción. La formación de carbón parecería ser el fenómeno causante de la desactivación, presentando el catalizador con mayor contenido de lantano un mayor grado de cobertura de la superficie. En el reformado oxidativo de etanol, se observó además la presencia de carbonatos superficiales, los cuales podrían ser los causantes de la desactivación.

En los catalizadores de cobalto, la especie activa al reformado de etanol podría ser el Co^0 , mientras que el Co^{2+} se encontraría ligado a la remoción de depósitos carbonosos. La producción de carbón es mayor que en los catalizadores de Rh, las partículas de Co más pequeñas propician la formación de nanotubos de carbón.

Finalmente, el comportamiento de los dos catalizadores más promisorios, Rh y Co soportados en $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, fue estudiado en el reformado de etanol con vapor empleando un reactor de membrana, equipado con una membrana comercial densa de Pd/Ag. Se optimizaron las condiciones operativas dentro de un rango de variables, obteniéndose corrientes de hidrógeno libre de CO comparables a las mejores reportadas en la bibliografía abierta para esta clase de reactores.

*“La utopía está en el horizonte.
Camino dos pasos, ella se aleja dos pasos
y el horizonte se corre diez pasos más allá.
¿Entonces para qué sirve la utopía?
Para eso, sirve para caminar.”
Utopía, Eduardo Galeano.*

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



ÍNDICE

Índice.....	15
I-1. Resumen	16
I-2. Panorama Energético	17
I-2.1 Evolución histórica del consumo energético	17
I-2.2 Matriz energética mundial en la actualidad	18
I-2.3 Panorama energético nacional y regional	19
I-3. Aspectos ambientales y sociales.....	21
I-3.1. Energía y desarrollo social.....	21
I-3.2. Ambiente y Energía	22
I-4. Desarrollo sustentable.....	25
I-4.1. Disponibilidad de los recursos.....	26
I-4.2. Consumo eficiente	27
I-4.3. Diversificación.....	28
I-5. Hidrógeno como vector de energía.....	29
I-5.1. Producción de hidrógeno	29
I-5.3. Celdas de combustible	30
I-5.4. Purificación de hidrógeno.....	31
I-5.4.1 Métodos catalíticos	32
I-5.4.2 Métodos físicos.....	32
I-5.4.3 Métodos difusivos.....	33
I-6. Síntesis de procesos: Reactor de membrana.....	34
I-6.1. Catalizadores para el reformado de etanol.....	35
I-6.2. Reformado de etanol en reactores de membrana.....	44
I-7. Objetivos.....	47
I-7.1 Objetivos generales.....	47
I-7.2. Objetivos específicos	47
I-8. Bibliografía.....	48

I-1. RESUMEN

En el presente capítulo se discutirán los factores sociales, ambientales y económicos que circundan a la generación de energía. Mediante una breve descripción de la influencia que cada uno de estos aspectos ejerce sobre la forma en que se produce la energía, se pretende demostrar la necesidad de investigar y desarrollar nuevas fuentes energéticas.

Una vez se ha establecido la necesidad de contar con fuentes más amigables de producción de energía, se hace imperioso focalizar el estudio dentro del gran abanico de posibilidades de desarrollo que presenta esta área. Siendo la producción de hidrógeno a partir de etanol una alternativa interesante. Posteriormente, se realizará un análisis de la bibliografía más actualizada sobre este tema.

En este punto debería ser posible ubicar al lector dentro del contexto teórico, social, ambiental y geográfico en los cuales se enmarca el trabajo de investigación realizado. Finalmente, se incluyen los objetivos generales y específicos de la presente tesis.

I-2. PANORAMA ENERGÉTICO

Para comprender la necesidad de investigar y desarrollar nuevas fuentes de energía es necesario tener en cuenta factores sociales, económicos y ambientales.

I-2.1 Evolución histórica del consumo energético

Desde el descubrimiento del fuego y sus beneficios para el desarrollo de la especie, el ser humano ha ido incorporando a su ritmo de vida avances tecnológicos que permitieran una mayor comodidad así como una mejor adaptabilidad al ambiente. La inserción de nuevas tecnologías conlleva aumentos en el consumo per cápita de energía, este hecho sumado al crecimiento de la población mundial genera una doble contribución sobre la necesidad energética anual del planeta. Si bien no hay registros de consumo energético en las primeras etapas del desarrollo humano, Cook [1] ha reportado estimaciones del consumo energético promedio de un habitante del planeta en diferentes etapas de la historia en base al conocimiento que se posee sobre la forma de vida. Combinando estos datos con estimaciones de la población mundial [2] para cada una de las etapas se ha construido la curva de consumo en función del año (Figura I-1). Es importante notar que en el período analizado la fuente principal de energía fue la biomasa.

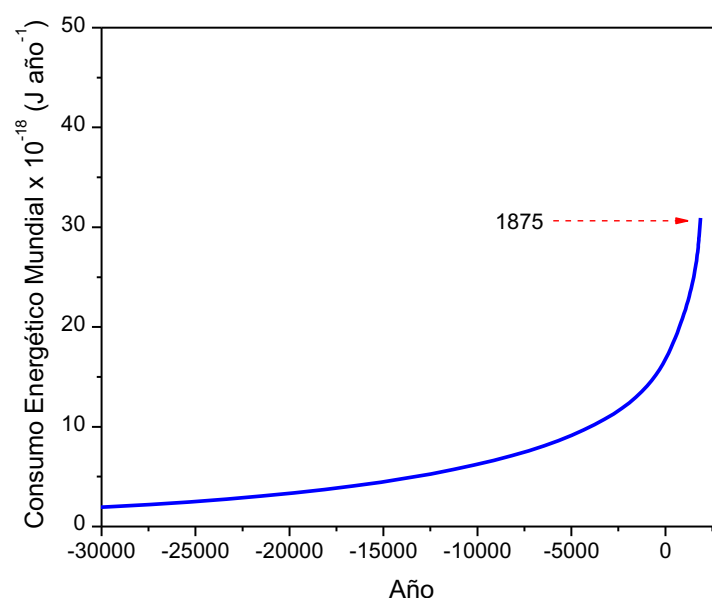


Figura I- 1. Estimación del consumo anual de energía.

El consumo de energía crece en forma lineal, hasta que se produce un incremento exponencial en el siglo XVII, en el cuál se desarrolla la Revolución Industrial. La misma se caracteriza por alterar en forma significativa el estilo de vida y el régimen de consumo de toda

la población. Para analizar mejor esta etapa se han utilizado datos reportados por Smil [3], Figura I-2. En esta etapa se incorpora el carbón como gran fuente de energía, inaugurando la era de las energías no renovables, con un crecimiento exponencial del consumo energético.

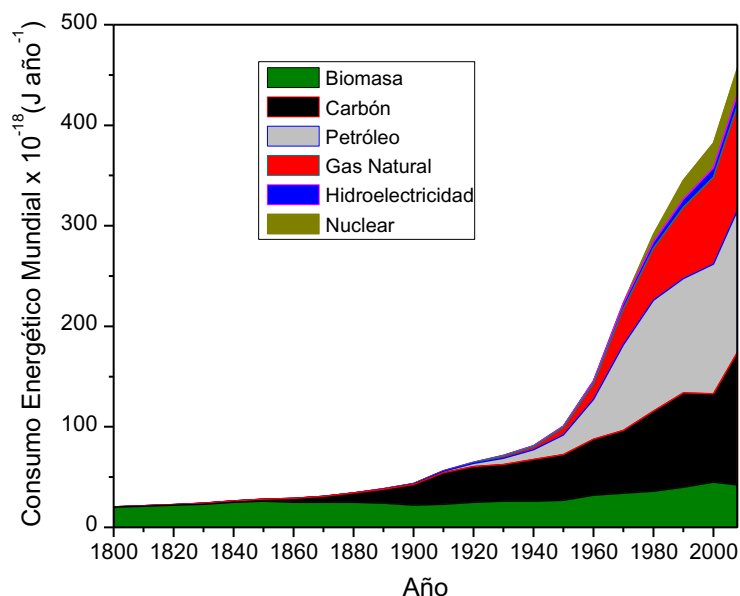


Figura I- 2. Consumo mundial de energía en el período 1800-2008. Extraído de [3].

Posterior a la revolución industrial, se produce un nuevo aumento cuantitativo del consumo energético a partir de la década del 20, en esta década nace el fenómeno conocido como consumismo [4], el cual se encuentra estrechamente ligado a la explotación de los recursos fósiles, principalmente el petróleo y el gas natural.

I-2.2 Matriz energética mundial en la actualidad

En la Figura I-3, se puede apreciar la evolución que experimentó los últimos 20 años la matriz energética mundial en términos absolutos [5], en promedio se puede ver que el consumo de energía crece aproximadamente 11×10^{18} J cada año, lo cual es atribuido al crecimiento de los países asiáticos, principalmente China e India. Actualmente la matriz energética mundial se encuentra basada principalmente en recursos fósiles, el 87% de la energía se obtiene a partir de petróleo, gas natural o carbón.

Es importante resaltar el aumento de la contribución de las energías renovables en la matriz energética conforme trascurren los años, indicando que la tecnología para aprovechar estos recursos está madurando y se encuentra en condiciones de competir con las fuentes tradicionales de generación de energía. En la Figura I-4, se puede ver como evoluciona la energía total consumida proveniente de fuentes renovables en el mundo en los últimos 20 años [5].

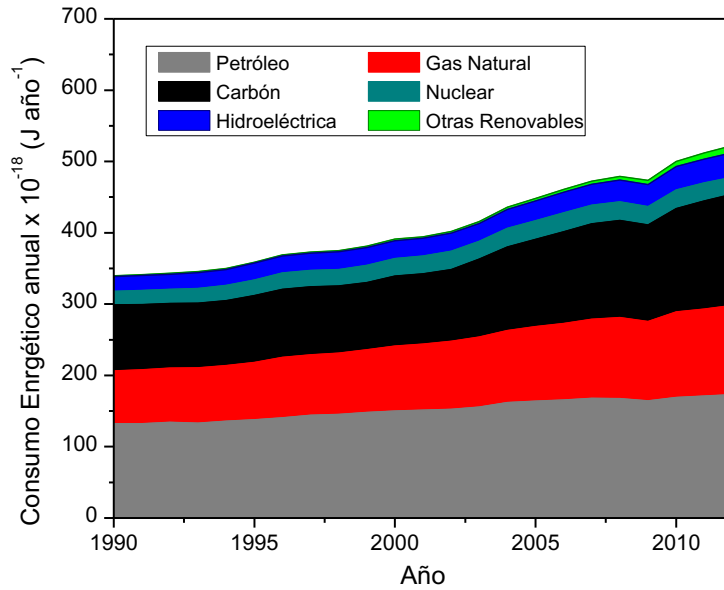


Figura I- 3. Consumo Energético de los últimos 20 años. Extraído de [5],

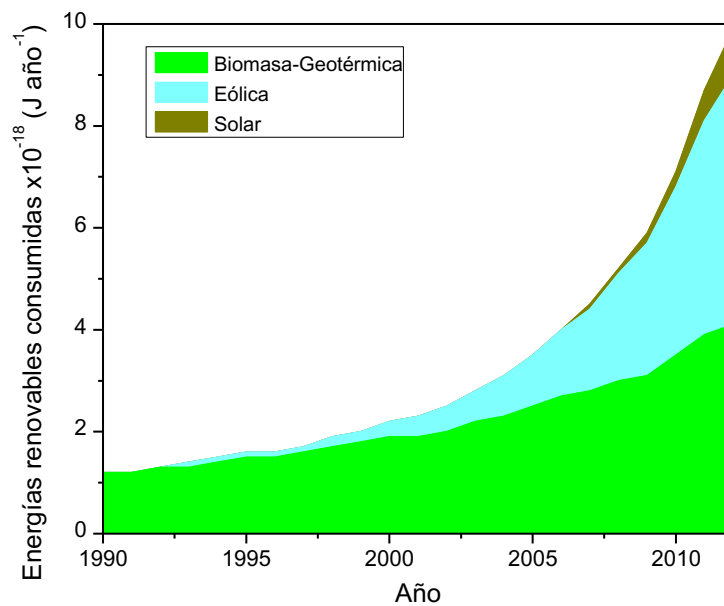


Figura I- 4. Consumo de energías renovables en el mundo. Extraído de [5].

La energía consumida proveniente de fuentes renovables representó en el año 2012 un 8,6% del total de energía consumida [5], incluyendo las centrales hidroeléctricas.

I-2.3 Panorama energético nacional y regional

En el año 2012 el consumo total de energía en Argentina fue de 3,5 EJ [5], es importante notar que este valor es inferior al incremento anual de consumo mundial de energía. La matriz nacional está basada casi exclusivamente en recursos no renovables, al igual que en el resto del mundo y representan un 89% del total. Como se observa en la Figura I-5, se produjo a partir de gas natural (52%), petróleo (34%), nuclear (2%) y carbón (1%).

Mientras que las fuentes renovables representan sólo el 11% de la matriz, siendo la hidroeléctrica la principal con un 10,4%. Las fuentes solares, eólicas y biocombustibles ocupan sólo el 0,6% del total de la energía. Un aspecto a resaltar sobre estas tecnologías es que si bien su implementación es aún baja la potencia instalada en el país está creciendo a una tasa del 3,9% anual.

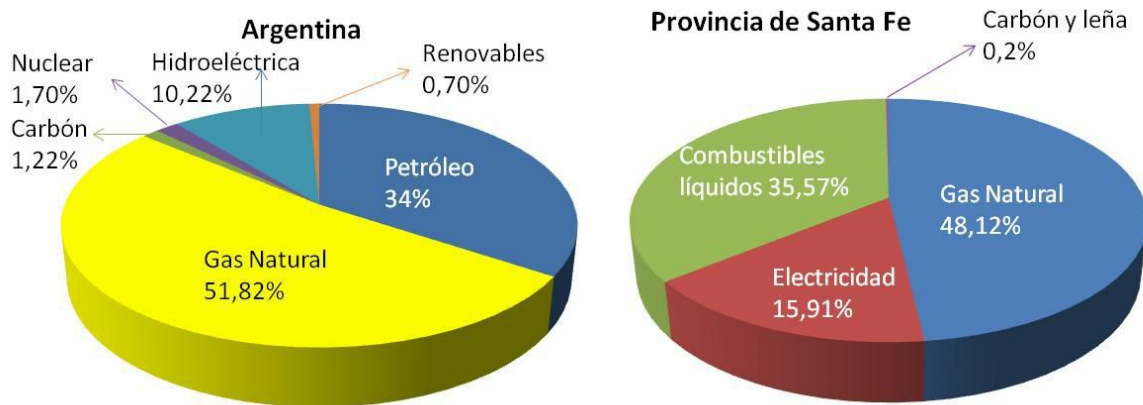


Figura I- 5. Matriz energética de Argentina [5] y la provincia de Santa Fe [6].

La provincia de Santa Fe representa al 7,92% de la población Argentina [7] y consume el 8,0% de los recursos energéticos del país [6]. Sin embargo, la provincia produce sólo el 2,9% del total nacional [6], siendo necesario importar el resto del sistema interconectado nacional. En la actualidad la matriz de producción provincial de energía es exclusivamente no renovable, como se observa en la Figura I-5. Afortunadamente, se han tomado medidas tendientes a mejorar este panorama energético en el territorio provincial. En primera instancia se ha proyectado tres parques de producción a gran escala de energía, uno fotovoltaico, un eólico y el restante utilizando concentradores solares. Se está fomentando la instalación de biodigestores en las zonas rurales con la finalidad de mitigar el impacto ambiental que generan grandes cantidades de residuos orgánicos y a su vez generar biogás. Finalmente y no menos importante, se creó la legislación que permite a los usuarios pequeños y medianos generar su propia energía y vender el excedente a la empresa provincial de la energía (EPE). Con estas acciones se espera que la componente renovable de generación de energía en la provincia se incremente en forma sustancial, sirviendo además de punto de partida para el resto del país.

Ciudad de Santa Fe

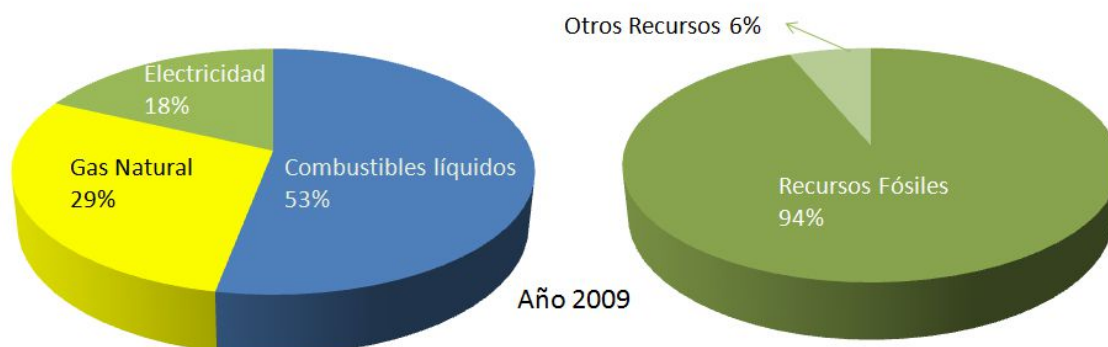


Figura I- 6. Matriz energética de la ciudad de Santa Fe en el año 2009 [8].

La ciudad de Santa Fe es netamente importadora de energía, con un 1% de la población nacional [7] consume un 0,3% del total del país (0,011 EJ) [8]. La energía utilizada tiene como origen casi exclusivo los combustibles fósiles, de acuerdo con un estudio [8] elaborado por la organización Trama Tierra en el año 2010 el 53% de la energía utilizada se obtuvo de combustibles fósiles líquidos, 29% del gas natural y un 18% provino del sistema eléctrico, Figura I-6. Teniendo en cuenta además, que la energía eléctrica se compra al sistema interconectado nacional, es decir que alrededor de un 65% de la misma se produce en usinas termoeléctricas [9], la ciudad de Santa Fe depende en un 94% de recursos fósiles para abastecerse de energía. Al igual que a nivel provincial, se espera que este panorama mejore con las nuevas medidas adoptadas.

I-3. ASPECTOS AMBIENTALES Y SOCIALES

Anteriormente se ha hecho hincapié en la necesidad de crecimiento energético que posee tanto el planeta, como el país y la región. Esta sección hará foco principalmente en cuestiones ambientales y sociales referentes a la producción de energía.

I-3.1. Energía y desarrollo social

Habitualmente se suele relacionar en forma directa los aumentos de la potencia instalada de generación de energía con el crecimiento en términos económicos de la región en cuestión. Esta concepción de energía como bien de consumo implica la necesidad de pensar en fuentes infinitas de producción de energía para satisfacer demandas intrínsecamente asociadas a este crecimiento. Un cambio de concepto, el de energía como promotor del

desarrollo social podría conducir a un uso más racional de los recursos, así como a un mayor grado de satisfacción de los habitantes en general.

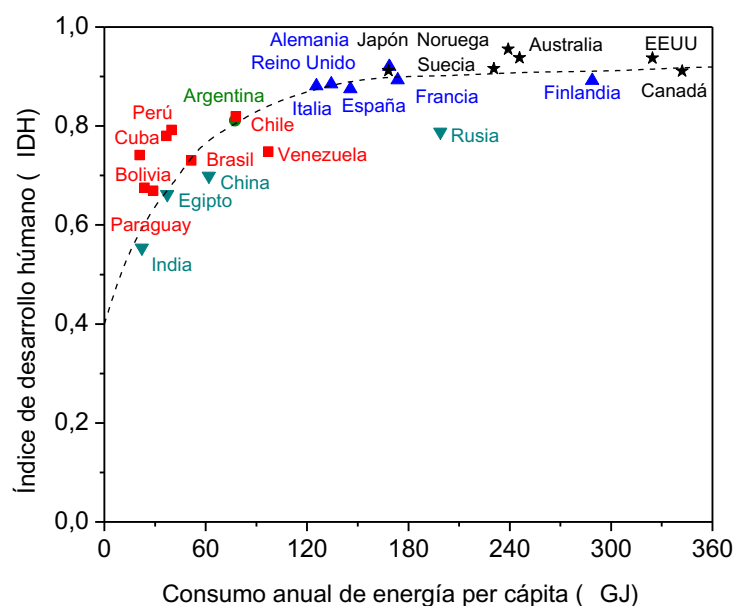


Figura I- 7. Índice de desarrollo humano en función del consumo diario per cápita.

El índice de desarrollo humano (IDH) es un indicador social estadístico desarrollado por el programa de Naciones Unidas para el Desarrollo [10], que permite comparar el nivel de vida en los distintos países basándose en tres factores fundamentales, salud, educación y vida digna. Al graficar el IDH en función del consumo de energía per cápita de cada país (Fig. I-7) se puede ver que en general conforme aumenta el consumo de energía aumenta el índice de desarrollo humano hasta alcanzar una meseta alrededor de 120 GJ per cápita anual, por tanto aumentos de consumo a partir de este valor no redundan en mejoras de la calidad de vida.

A modo de conclusión se puede decir que es necesario aumentar la producción de energía en aquellos países que necesiten mejorar su nivel de vida, mientras que hay otros países en los cuales sería factible reducir drásticamente su nivel de consumo de recursos sin afectar cualitativamente su calidad de vida.

I-3.2. Ambiente y Energía

El empleo de cada una de las fuentes de energía tiene impacto directo sobre el ambiente, aunque el tipo de impacto así como la magnitud varían fuertemente dependiendo del origen de la energía y la tecnología para aprovecharla. A grandes rasgos se pueden mencionar 9 tipos de impacto sobre el ambiente: visual, sonoro, emisiones térmicas, regulación de cauces de agua, radiación, calidad del aire, acidificación, eutrofización y emisión de gases del efecto invernadero [11].

En particular, la emisión de gases que afectan la calidad del aire y que además contribuyen al efecto invernadero ha sido el área de mayor concentración de los estudios en las últimas décadas, debido tanto al volumen de emisión como a la proximidad entre los puntos de emisión y los centros urbanos. Entre los gases que modifican la calidad del aire se pueden mencionar los SO_x que junto con los NO_x son los responsables de las lluvias ácidas, smog fotoquímico, trastornos respiratorios e incluso han sido relacionados con déficit en la fertilidad masculina [12]. Los hidrocarburos aromáticos han sido relacionados con el aumento en la incidencia de cáncer en las poblaciones próximas a los polos petroquímicos, así como también con enfermedades que afectan el sistema nervioso [13].

El efecto invernadero es el fenómeno natural por el cual ciertas moléculas presentes en la atmósfera, como el dióxido de carbono, el agua o el metano reflejan gran parte de la radiación infrarroja nuevamente hacia la Tierra impidiendo que la misma sea enviada nuevamente al espacio, se estima que sin este fenómeno la temperatura promedio de la Tierra sería de -18°C [14]. Cada molécula tiene una capacidad diferente para reflejar la radiación infrarroja, en la Tabla I-1 se puede observar la capacidad de retener energía de diferentes sustancias emitidas durante la producción de energía, referidas al dióxido de carbono.

Tabla I- 1. Potencial de efecto invernadero de cada gas [15] de origen antropogénico.

Gas	Potencial de efecto invernadero	Contribución 2012
CO_2	1 (Referencia)	82
CH_4	21	9
N_2O	310	6
CFC	10.000	3

Debido principalmente al desarrollo de los combustibles fósiles es que se ha incrementado notablemente el contenido de dióxido de carbono y demás gases de efecto invernadero en la atmósfera [16], comparando la concentración de CO_2 en la atmósfera con la temperatura global promedio [14] se elaboró la Figura I-8, en la cual se ve que ambas curvas presentan la misma tendencia. Actualmente a nivel mundial, se están desarrollando políticas tendientes a disminuir la emisión de gases de efecto invernadero para lograr aminorar el fenómeno de calentamiento global.

Para poder comparar entre las diversas fuentes de energía se utiliza el análisis de ciclo de vida, este indicador cuantifica en términos de relativos el impacto de una determinada tecnología desde su origen hasta su disposición final.

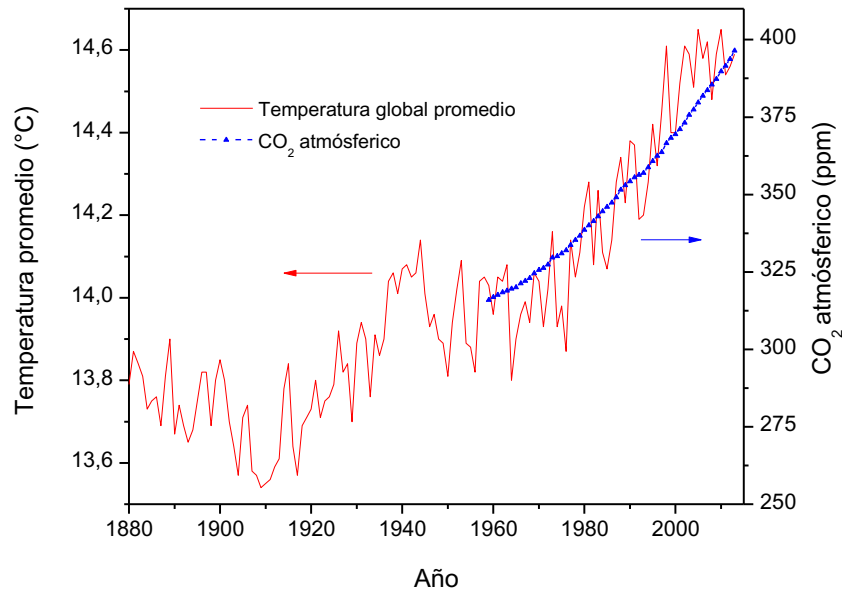


Figura I- 8. Temperatura global promedio y concentración promedio de CO₂ en la atmósfera por año [14, 16].

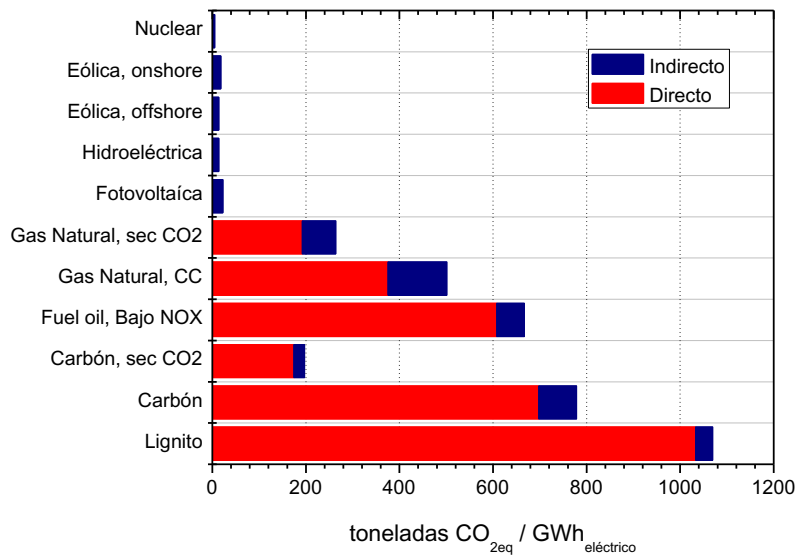


Figura I- 9. Emisiones de CO₂ equivalentes por GWh de electricidad generado [11].

Como base para la comparación se han adoptado las toneladas de CO₂ equivalentes que se emitirían a la atmósfera empleando cada una de las tecnologías mencionadas. Esto no implica que sea la única forma de hacerlo, sólo que como el foco global se encuentra en reducir las emisiones de gases de efecto invernadero se adoptó la molécula que causa ese efecto de mayor escala de producción global, el dióxido de carbono.

En la Figura I-9 se presenta un resumen de las emisiones equivalentes de CO₂ por GW h de electricidad generada según datos reportados por el consejo mundial de energía [11] en su informe del año 2004. Aun considerando las más eficientes de las generadoras de energía que

utilicen combustibles fósiles se puede observar que las emisiones de gases de efecto invernadero son mucho mayores que en el caso de las energías alternativas. Un rasgo interesante además de la diferencia en magnitud de las emisiones es que los combustibles tradicionales emiten tanto en su uso como en otras etapas de su ciclo de vida, mientras que las energías alternativas registran emisiones en las etapas de producción y disposición de los insumos necesarios para las mismas, aerogeneradores, celdas, turbinas, espejos, etc. Un detalle no menor a tener en cuenta es que las centrales nucleares por ejemplo si bien no emiten prácticamente CO_2 a la atmósfera presentan el todavía no resuelto inconveniente de los desechos nucleares, siendo los mismos de muy elevada peligrosidad.

Cuando se compara el comportamiento de los diferentes combustibles en vehículos, Figura I-10, se puede apreciar que las celdas de combustible (CC) emiten menos CO_2 equivalente por km que los motores tradicionales de combustión interna (CI).

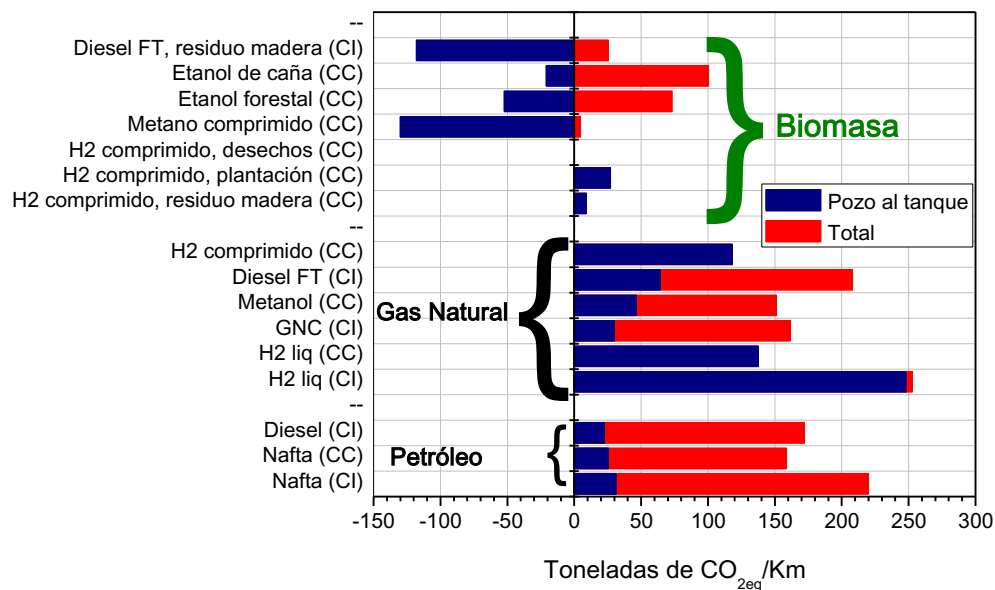


Figura I- 10. Emisiones de CO_2 equivalentes por km recorrido por tipo de auto [11].

En síntesis, el actual paradigma energético, con fuerte componente fósil, tiene un elevado impacto ambiental. Por lo tanto es necesario migrar hacia una matriz de producción de energía sustentable.

I-4. DESARROLLO SUSTENTABLE

Frente a la gran cantidad de problemas que genera mantener el paradigma energético actual surge como concepto superador la diversificación de la matriz energética con un enfoque sustentable (o sostenible), en toda la amplitud de la palabra. El concepto de

sostenibilidad implica el uso equilibrado de recursos para satisfacer nuestras necesidades, de manera tal que se pueda asegurar que la diversidad (biológica, social y cultural) se mantenga en el tiempo, para no comprometer el desarrollo de generaciones futuras.

I-4.1. Disponibilidad de los recursos

Cada fuente de energía tiene un período de regeneración determinado, este período permite clasificar las fuentes como renovables y no renovables. Las fuentes renovables de energía son aquellas que se encuentran disponibles en forma continua y que se regeneran constantemente en forma natural. Es importante remarcar que el hecho de que una fuente de energía sea renovable no implica que la misma no contamine.

En cambio se habla de fuentes no renovables, o temporales, cuando el período de regeneración de la fuente es varios órdenes de magnitud superior a la escala humana, es decir miles, o millones de años. Esta segunda categoría de energías se encuentra disponible en forma de yacimientos, con una capacidad limitada hasta su completo agotamiento. Su concentración en determinados puntos geográficos implica además un problema adicional en cuanto a la logística, y el consumo energético aparejado, desde su extracción hasta su uso final. Por citar un ejemplo, para el petróleo se estima que el transporte junto con el refinamiento insumen un 7% [17] del contenido energético total.

Tabla I- 2. Tiempo consolidado de utilidad [18]

Fuente de energía	Tiempo de utilidad (años)
Solar-Hidrógeno	10 ⁹
Fusión nuclear	100
Carbón	35
Gas	14
Petróleo	14
Fisión Nuclear	5

Un factor crucial para el desarrollo de una matriz sustentable de energía es que se encuentre basada en fuentes que puedan ser regeneradas continuamente para así no comprometer el desarrollo a mediano-largo plazo. En este sentido Abbott [18] comparó los años que cada fuente de energía es capaz de abastecer a todo el planeta al nivel de consumo actual, denominando a este parámetro tiempo consolidado de utilidad. Como se puede observar en la Tabla I-2, en forma independiente la única fuente de energía capaz de abastecer el consumo mundial es la energía solar acoplada al hidrógeno [18], esta fuente implica satisfacer las necesidades térmicas y eléctricas utilizando energía solar con el empleo del

hidrógeno como vector energético. Además de ser la fuente de energía de mayor disponibilidad hay que tener en cuenta que sus competidores directos Fusión nuclear, gas y petróleo consumen en forma permanente recursos naturales que pueden ser utilizados para fabricar materiales y dispositivos de mucha utilidad para la sociedad en su conjunto, como por ejemplo plásticos, resinas, baterías, etc. Por tanto agotarlos completamente para producir energía no es una opción conveniente.

En conclusión, pensar en un desarrollo sostenido requiere de fuentes de energía de gran disponibilidad en forma continua, por tanto es interesante desarrollar el potencial Solar acoplado al hidrógeno.

I-4.2. Consumo eficiente

El consumo eficiente de energía es uno de los pilares fundamentales del desarrollo energético sustentable. A modo de definición, implica usar la menor cantidad de recursos para lograr el mismo desempeño y nivel de confort.

Para dimensionar el impacto que la eficiencia tiene sobre el consumo de recursos energéticos se utilizarán los estudios realizados por ENARSA e INTI [19, 20] sobre la energía empleada para calefaccionar en Argentina, ya sea agua o ambientes. Según lo reportado una casa promedio consume $2,556 \text{ GJ m}^{-2} \text{ año}^{-1}$ para calefaccionar (ambientes y agua). Este consumo puede verse sustancialmente reducido mejorando la aislación de las casas, utilizando calefones solares, migrando hacia una tecnología sin piloto en los calefactores, calefones y termotanques y empleando tecnología DVH en las aberturas, en estas nuevas condiciones el consumo promedio de un hogar rondaría $0,478 \text{ GJ m}^{-2} \text{ año}^{-1}$, lo cual representaría un ahorro de alrededor del 80% de la energía. Sin embargo, los autores preveen un cambio menos drástico en la eficiencia de los hogares, suponiendo condiciones más realistas como un aumento en la eficiencia térmica de los muros, sobretodo en el sur del país, eliminación del piloto en los artefactos a gas y una implementación del 50% del calentamiento de agua híbrido gas-solar se produciría en el corto plazo una reducción del 30% del consumo de gas a nivel nacional. Este es sólo un ejemplo de eficiencia energética en el uso de un recurso, ampliar este análisis a todo el esquema de consumo de energía podría disminuir sensiblemente la demanda energética nacional, facilitando el abastecimiento por fuentes renovables.

Como colorario de esta sección, se puede decir que la energía más limpia y barata es aquella que no se consume.

I-4.3. Diversificación

Tanto el petróleo como los combustibles derivados poseen una elevada densidad de energía, por unidad de volumen y de masa. Esta característica hace que sea muy difícil encontrar un único sustituto. En la Tabla I-3 se resumen los valores para los principales combustibles derivados de fuentes renovables y fósiles.

Tabla I- 3. Densidad energética de los combustibles [21].

Combustible	Densidad volumétrica (MJ L ⁻¹)	Densidad másica (MJ kg ⁻¹)
Petróleo	36,84	43,05
Nafta	32,70	44,15
Diesel	35,94	42,91
Fuel Oil	39,21	40,87
Gas licuado de petróleo	24,67	46,28
Kerosene	35,24	43,69
Carbón	--	25,75
Gas Natural	0,04	45,86
Etanol	21,28	26,80
Metanol	15,78	19,90
Biodiesel	32,75	36,80
H ₂ (1 atm)	0,01	119,95
H ₂ (345 atm)	2,84	119,95
H ₂ (690 atm)	4,76	119,95
H ₂ líquido	8,69	119,95

Sólo el hidrógeno posee mayor densidad másica de energía, aunque la tecnología de almacenamiento que aprovecha esta característica (hidruros) aún no ha alcanzado un grado de madurez aceptable. Por lo tanto, la solución a la crisis actual no va a provenir de un único sustituto del petróleo sino que será necesario incorporar un amplio espectro de fuentes de energía cuya explotación genere el menor impacto ambiental posible, debiendo ser además compatible con el desarrollo cultural y social de la comunidad.

El uso de fuentes renovables de energía tiene dos desventajas fundamentales, en primer lugar, se necesitan grandes áreas de captación para poder obtener un flujo energético acorde al consumo requerido por las actividades humanas y en segundo lugar, se encuentra sujeto a la variabilidad del recurso a explotar, vientos, luz solar o mareas. Es por ello que surge la necesidad de contar con un vector de energía que permita acumular en los momentos de sobreproducción de energía y luego aportar la energía cuando se produzca la merma en la producción.

I-5. HIDRÓGENO COMO VECTOR DE ENERGÍA

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, sin embargo no se encuentra libre sino que por el contrario se lo encuentra ligado a otros componentes. Por esta razón el hidrógeno es considerado un vector de energía, porque se necesita insumir energía para separarlo y purificarlo hasta condiciones aptas para su uso. El desarrollo de la tecnología del hidrógeno permitiría hacer frente al desfase entre producción (o colección) de energía y la demanda, debido a que se puede usar la energía excedente durante los picos de colección para producir hidrógeno, que luego puede ser utilizado en celdas de combustibles durante los picos de consumo para de esta manera asegurar un suministro eléctrico de alta calidad. Más aún, las celdas de combustible pueden ser utilizadas además como fuentes móviles, para reemplazar al motor de combustión interna en los vehículos de transporte tanto públicos como privados.

I-5.1. Producción de hidrógeno

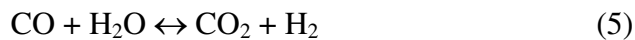
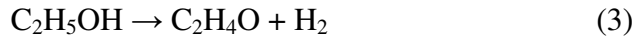
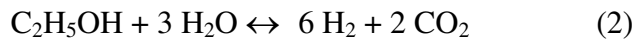
Las tecnologías de producción de hidrógeno se pueden agrupar en tres categorías: electrólisis, biológicas y por reformado. El proceso de electrólisis aprovecha en forma directa la energía eléctrica para generar H₂ utilizando agua como reactivo, sin embargo el costo final del hidrógeno producido es alto y por lo tanto su aplicación a gran escala es muy limitada. Los métodos biológicos poseen actualmente rendimientos muy bajos y la producción de hidrógeno por esta vía alcanza escala piloto en el mejor de los casos.

El reformado de hidrocarburos es la vía que se usa actualmente para producir la mayor cantidad de hidrógeno, particularmente la materia prima de mayor difusión en la actualidad es el gas natural. Este hidrocarburo liviano es reformado con vapor para producir gas de síntesis según la reacción 1. La mezcla obtenida es un producto en si mismo que se emplea en la síntesis de metanol, amoníaco y en la síntesis de Fischer-Tropsh (FT).



Si bien el conocimiento actual del reformado de hidrocarburos es muy útil para una etapa de transición hacia tecnologías más limpias, es necesario ampliar el espectro de reactivos que pueden ser utilizados, sobre todo hacia materias primas de origen renovable. En este sentido el etanol y el glicerol son alternativas muy interesantes, debido a que el alcohol etílico puede ser producido a partir de la fermentación de diversos cultivos y desechos industriales, mientras que el glicerol es el principal subproducto de la producción de biodiesel.

El reformado de etanol con vapor es una reacción global (2) que involucra 4 reacciones más simples, la descomposición de etanol (3), la descomposición de acetaldehído (4), el reformado con vapor de metano (1) y la reacción de gas de agua (5).



En las condiciones de reacción se pueden producir reacciones indeseables como deshidratación de etanol (6), polimerización de etileno (7) y la reacción de Boudouard (8).



Debido a la gran variedad de productos posibles se emplearán diferentes denominaciones: productos primarios, secundarios, indeseables y principales. Los productos primarios son producidos directamente a partir del etanol, esta categoría incluye etileno, acetaldehído e hidrógeno. Los productos secundarios son los que se forman cuando se continúa con el ciclo de reacciones, incluyen metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Además, se denominarán productos indeseables al acetaldehído y etileno; y finalmente, los productos principales incluirán a los compuestos objetivos de la reacción de reformado de etanol con vapor, el hidrógeno y el dióxido de carbono.

La distribución final de productos obtenida depende tanto de las condiciones de reacción (relación agua/etanol, temperatura, presión y tiempo de contacto) como de la naturaleza química del catalizador empleado.

I-5.3. Celdas de combustible

La celda de combustible es un dispositivo en donde se produce una reacción electroquímica empleando diferentes combustibles, este tipo de reacción tiene una eficiencia real en torno del 70% si se emplean sistemas de cogeneración, es decir si se aprovecha parte del calor. Este rendimiento es alto comparado con el 40% máximo teórico que se obtiene en motores de combustión interna tradicionales. Se están desarrollando cinco tipos de celdas de combustible que emplean hidrógeno como combustible (Figura I-11), dependiendo de los materiales con los cuales son fabricadas varía la temperatura óptima de operación. Aquellas celdas que operan a temperaturas elevadas, más de 200°C, son más apropiadas como fuentes fijas de generación, es decir para usinas eléctricas. Esto se debe a que es necesario emplear grandes equipos que permitan recuperar la mayor parte del calor generado por las mismas,

para obtener una elevada eficiencia global del proceso. Mientras que aquellas celdas que operan por debajo de 200°C son apropiadas como fuentes móviles de generación de energía, siendo la aplicación de mayor difusión el reemplazo del motor de combustión interna en los vehículos de transporte.

Conforme disminuye la temperatura de operación de la celda de combustible decrece la tolerancia al principal veneno, el monóxido de carbono. Las celdas MCFC y SOFC no se ven afectadas por la presencia de CO en la corriente de hidrógeno que ingresa a la celda, mientras que las pilas PEM, al poseer un ánodo de Pt y una temperatura de operación baja, son especialmente sensibles al CO, resultando severamente afectadas por corrientes con un contenido mayor a 10 ppm del contaminante.

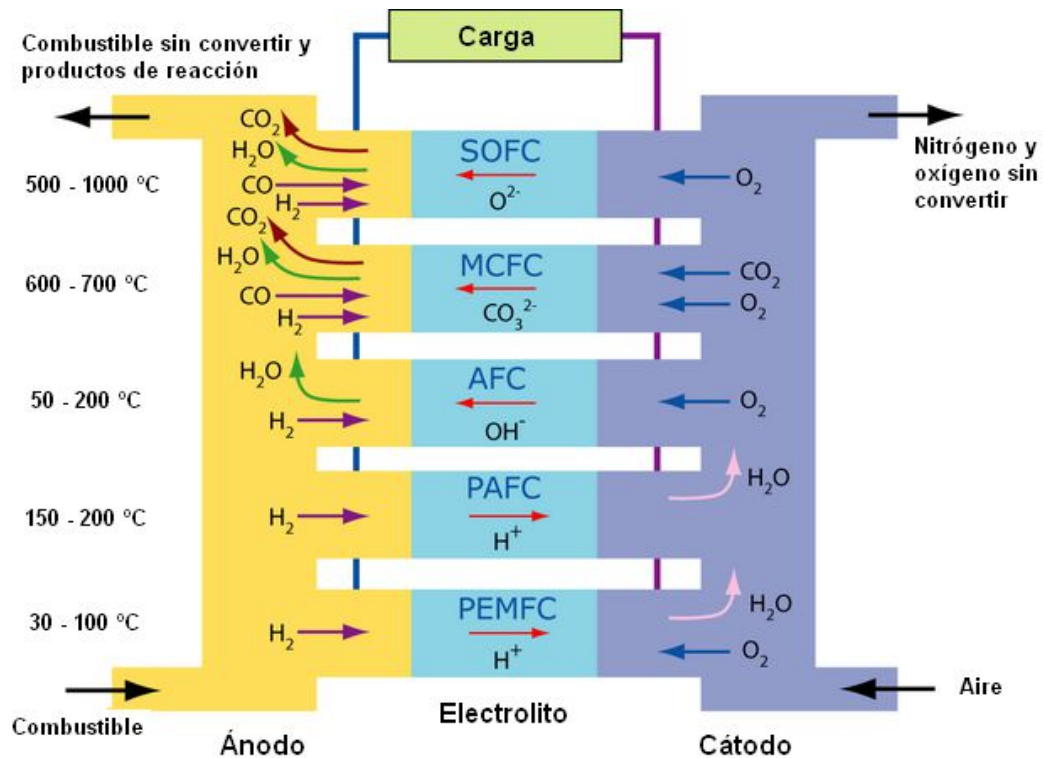


Figura I- 11. Resumen esquemático de celdas de combustible para hidrógeno. Extraída de [22].

I-5.4. Purificación de hidrógeno

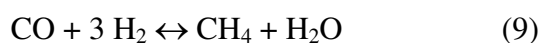
En las reacciones de reformado se obtienen corrientes gaseosas con alto contenido de H₂ y productos carbonosos (CO, CO₂, CH₄, etc.). Dependiendo de cuál sea la aplicación del hidrógeno podría ser necesario emplear etapas posteriores de purificación. La purificación de la corriente rica en hidrógeno para su utilización en celdas de combustible se puede realizar utilizando diferentes tecnologías, todas se concentran en la eliminación del CO y se encuentran agrupadas en tres categorías: catalíticas, físicas y difusivas [23].

I-5.4.1 Métodos catalíticos

Actualmente se están investigando varias reacciones químicas en reactores catalíticos para eliminar el CO. En este grupo se encuentran la metanación de CO, la reacción de gas de agua y la oxidación preferencial de CO.

Metanación de CO

Esta reacción se utiliza para purificar corrientes de hidrógeno con muy bajo nivel de monóxido de carbono, debiendo además eliminar previamente el dióxido de carbono de la corriente porque también reacciona consumiendo hidrógeno. Para aplicaciones en celdas de combustible no es recomendable este método porque consume 3 moles de hidrógeno por mol de CO que reacciona.



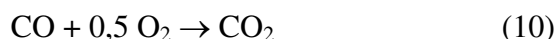
Reacción de desplazamiento del gas de agua (RGA)

Esta reacción (5) es moderadamente exotérmica ($-41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) y por ello se lleva a cabo en dos etapas consecutivas. En primer lugar se produce a altas temperaturas (RGA AT), en el rango de 300 a 450°C, a la salida de este reactor la concentración de CO se encuentra en torno al 3% molar.

En un segundo reactor se produce la reacción a menor temperatura (RGA BT), entre 200 y 250°C, para aumentar la conversión de CO. A la salida de este reactor el contenido de CO ronda el 1% molar.

Oxidación preferencial de CO (COPROX)

Este proceso consiste en agregar pequeñas cantidades de O_2 a la mezcla para oxidar en forma selectiva el monóxido de carbono (10), evitando la combustión del H_2 (11).



I-5.4.2 Métodos físicos

Se aprovecha la diferencia entre las propiedades físicas de los distintos gases para poder realizar la separación. Se incluye en este grupo la adsorción por cambio de presión (PSA), la separación criogénica y la absorción.

Adsorción por cambio de presión (PSA)

Permite obtener corrientes de productos con menos de 10 ppm de CO. El proceso se basa en la capacidad de ciertos materiales, para adsorber (y desorber) a temperatura ambiente ciertos gases selectivamente a alta (y baja presión), respectivamente. La aplicación para

purificar corrientes de reformado sólo es rentable para grandes escalas de producción de hidrógeno [24], alrededor de 10^4 - 10^5 Nm³ h⁻¹.

Separación criogénica

Se basa en la diferencia en los puntos de ebullición de los compuestos químicos. Es un proceso muy costoso debido a las bajas temperaturas a las cuáles se debe operar.

Absorción de CO₂

Se utiliza a escala industrial y se realiza haciendo circular en contracorriente una corriente líquida con una solución acuosa de etanol-aminas (Monoetanol, dietanol o trietanol-aminas) al 10% molar, en una torre empacada.

I-5.4.3 Métodos difusivos

Se emplean materiales permeables con selectividad al hidrógeno para realizar la separación del mismo del resto de los compuestos. En este grupo se encuentran las membranas, dependiendo del material del cual estén fabricadas se obtendrán características diferentes en la corriente permeada. Las membranas poliméricas poseen alta permeabilidad pero baja selectividad, mientras que las membranas densas de aleaciones de Pd permiten obtener permeabilidades bajas pero selectividades casi infinitas, esto se debe a un cambio en el mecanismo de difusión. En las primeras membranas el mecanismo de difusión es tipo Knudsen y la selectividad se encuentra signada por el tamaño del poro, por el contrario en las membranas basadas en Pd el mecanismo es de solución-difusión del H₂ a través de la película de paladio. Esta diferencia se puede apreciar en la Figura I-12.

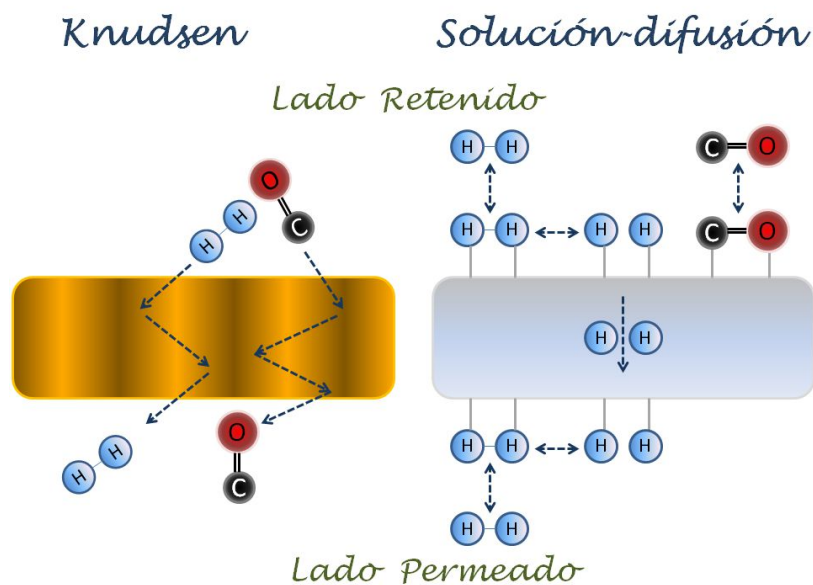


Figura I- 12. Mecanismos de difusión a través de las membranas.

A modo de resumen, se presenta la Figura I-13, adaptada de la bibliografía [23], en la cual se detallan en forma gráfica cada uno de los métodos de purificación de hidrógeno dentro del rango de concentración de hidrógeno y monóxido de carbono donde tienen una aplicación potencial como purificadores. Como se puede apreciar, sólo los reactores de membrana y Adsorción por cambio de presión (PSA) son potencialmente aplicables en la región de mayor concentración de hidrógeno y menor concentración de monóxido de carbono.

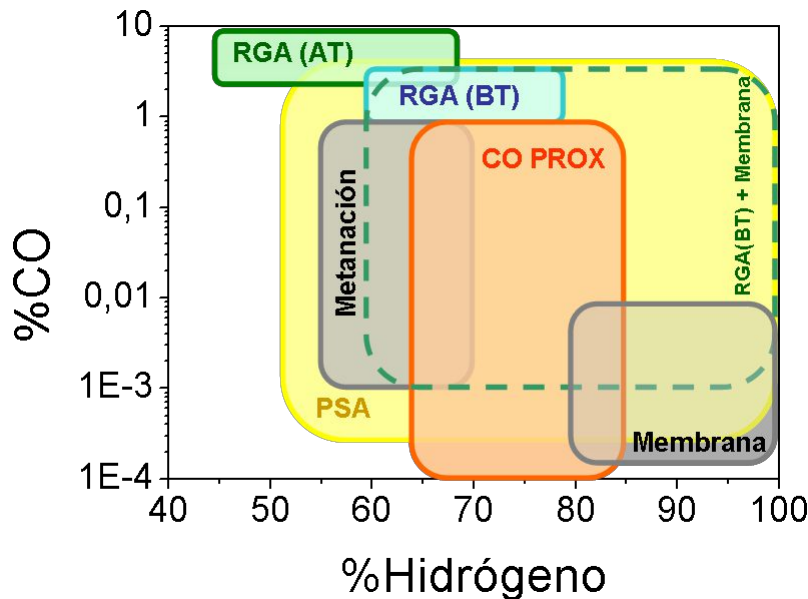


Figura I- 13. Resumen esquemático de los diferentes métodos de purificación de hidrógeno [23].

I-6. SÍNTESIS DE PROCESOS: REACTOR DE MEMBRANA

Uno de los desafíos de la Ingeniería Química en la actualidad es la intensificación de procesos, es decir combinar sinérgicamente operaciones para de esta forma disminuir la inversión fija en equipos y los costos de operación. En este contexto, se pueden nombrar la destilación reactiva, la extrusión reactiva, los micro reactores, los reactores de lecho adsorbtivo, los reactores de membrana, los adsorbedores de membrana y los destiladores con membranas, entre otros.

Los procesos que utilizan membranas, en particular los reactores, están considerados muy promisorios para la producción de hidrógeno de alta pureza. En este sentido, se ha reportado [25, 26] la producción de H₂ para celdas tipo PEM en dos etapas, reformado y purificación en membranas de Pd (Figura I-14) en un mismo dispositivo, como una buena alternativa al sistema tradicional de 4 reactores catalíticos.

El creciente interés en los reactores de membrana (RM) se debe a la habilidad de combinar dos operaciones (reacción y separación), permitiendo obtener hidrógeno de elevada

pureza en una sola etapa. Más aún, la ventaja de los RM se hace más evidente en las reacciones de reformado con vapor que requieren elevadas temperaturas para alcanzar altas conversiones y en donde se pueden producir múltiples reacciones. Esto se ha demostrado [26-30] para diversas reacciones productoras de hidrógeno como la oxidación parcial de metano, reformado de metanol y metano con vapor y dióxido de carbono.

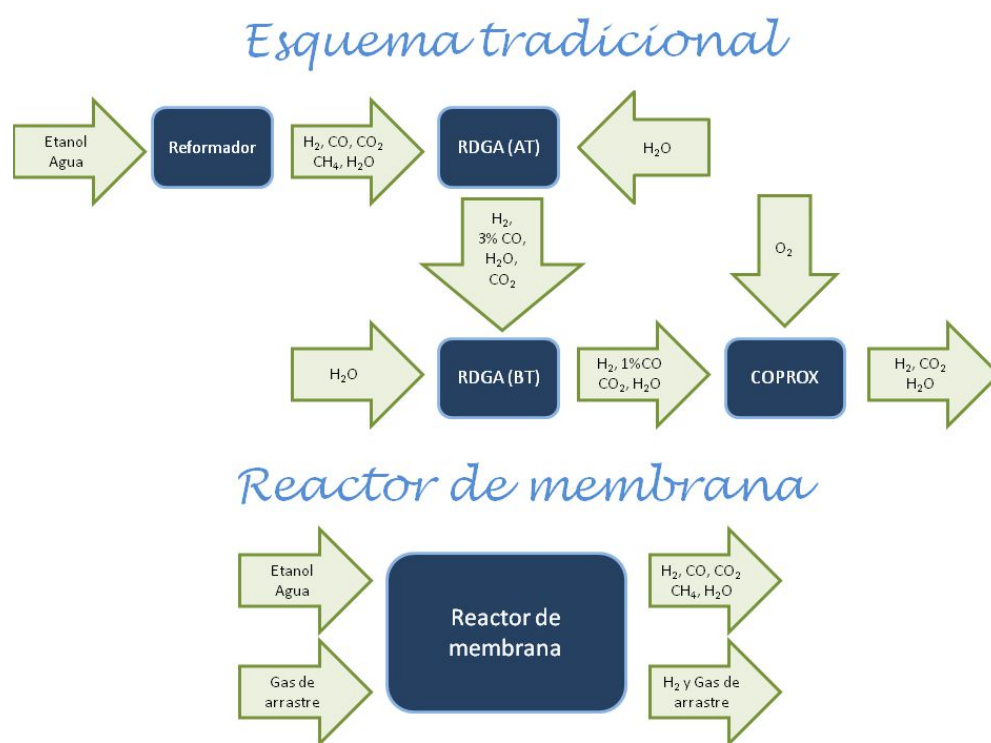


Figura I- 14. Comparación esquema de reacción tradicional con el de un reactor de membrana.

I-6.1. Catalizadores para el reformado de etanol

En lo que respecta a catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de reformado de etanol con vapor, los estudios se han centrado en el desarrollo de sólidos para su empleo en reactores de lecho fijo convencionales. Los catalizadores utilizados se basan en metales del grupo VIII, como Rh, Ru, Pd, Pt, Ni, Co y Cu [31-40] debido a su habilidad para romper el enlace C-C. Del análisis de la bibliografía se desprende que la conversión de etanol y la selectividad al hidrógeno dependen de una gran cantidad de variables, que pueden agruparse en dos categorías, por un lado variables de síntesis (tipo de metal, tipo de precursor, método de preparación, tipo de soporte, presencia de aditivos y temperatura de calcinación) y por el otro las variables operativas (temperatura de reacción, presión del reactor, pretratamiento de la muestra, tiempo de contacto, concentración de etanol y relación molar agua/etanol).

En forma general, el aumento de las variables temperatura de reacción, relación agua/etanol y tiempo de contacto, conduce a una mayor estabilidad en reacción, así como

también a mayor producción de hidrógeno. Sin embargo, todas ellas presentan desventajas para la economía del proceso global de reformado, el aumento del tiempo de contacto implica una mayor inversión en catalizador, el aumento de la temperatura de reacción genera un incremento en el consumo de energía para alcanzar, y mantener, el mayor nivel térmico. Finalmente, el aumento de la relación agua/etanol tiene implícito mayores costos operativos, relacionados con el mayor consumo de energía, requerida tanto para vaporizar la mezcla de reacción, como para bombear y manipular los fluidos. Por lo tanto es necesario optimizar estas variables para cada catalizador de manera de asegurar tanto un tiempo de operación prolongado, como un uso eficiente de los recursos (energía y capital). Las demás variables operativas y de síntesis tienen estricta relación con el tipo de catalizador utilizado y su influencia se mencionará en las subsecciones siguientes.

I-6.1.1. Catalizadores basados en metales de transición.

Dentro de esta categoría los estudios reportados en la bibliografía se han centrado principalmente en dos metales como fases activas, el níquel y el cobalto. Los catalizadores basados en Ni han sido estudiados empleando como soportes Al_2O_3 , MgO , La_2O_3 , SiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 y $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ con el agregado de Cu, Cr, Ce, Pr, Zn, Na o K [41-45]. Generalmente se acepta que el Ni promueve la ruptura del enlace C–C, mientras que los aditivos como Cr, Cu son los agentes activos para la siguiente oxidación de los grupos metoxi produciendo CO e H_2 . El efecto del agregado de metales alcalinos (Li, Na, K) se ha estudiado sobre soportes básicos tales como MgO en oposición a los soportes ácidos. El Li y el K aumentan la estabilidad del Ni/MgO principalmente al suprimir el sinterizado de Ni. La formación de carbón sobre estos catalizadores presentan valores menores en varios órdenes de magnitud con respecto a los sólidos de Ni soportados sobre soportes ácidos. El uso de un promotor básico modifica positivamente las propiedades electrónicas del Ni [46].

El cobalto ha mostrado ser activo para el reformado de etanol con vapor en un amplio rango de temperaturas, desde 300 hasta 700°C, sin embargo pese a la gran variedad de soportes estudiados (ZnO , ZnO-CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnAl_2O_4 , ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , TiO_2 , V_2O_5 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nanofibras de carbón) [47-59] muy pocos catalizadores resultaron estables por elevados tiempos en reacción. Llorca y colaboradores, realizaron un estudio sistematizado de los catalizadores basados en Co, empleando nueve soportes diferentes [47] e incluso el óxido de cobalto másico [60], en la reacción de reformado de etanol con vapor. Comparando la actividad, y estabilidad, catalítica a diferentes temperaturas de cada catalizador, los autores han seleccionado el óxido ZnO como el soporte más adecuado en las condiciones en que se realizó el estudio. Mediante la

caracterización de los catalizadores frescos y usados los autores llegaron a la conclusión de que este soporte tiene una interacción intermedia con la fase activa permitiendo que el cobalto se reduzca casi completamente mediante un tratamiento térmico en hidrógeno a 450°C y además manteniendo estables las partículas metálicas durante la reacción, evitando la oxidación y sinterización. En estudios posteriores, se ha reportado [49] la optimización del catalizador mediante la incorporación de 1% p/p de Na como promotor en el soporte y seleccionando el precursor del metal más adecuado, con las modificaciones realizadas los autores aseguran que se ha suprimido la formación de carbón durante la reacción. Debido al buen desempeño en reacción, el catalizador Co/Na-ZnO ha sido utilizado por otros autores, aunque se ha demostrado que la estabilidad del catalizador se encuentra fuertemente ligada a las condiciones de reacción. En este sentido, Lim y colaboradores reportaron [61] que cuando se disminuye la relación molar agua/etanol desde el valor empleado por Llorca ($R = 13$) hasta 3, es necesario triplicar el tiempo de contacto para que el sólido permanezca estable por 30 horas en reacción.

Da Silva *et al* [56] reportaron el uso de catalizadores de cobalto soportados en nanofibras de carbón en el reformado de etanol con vapor, estudiando el efecto del tamaño de partícula metálica en el desempeño del catalizador. De acuerdo a los resultados obtenidos por los autores, cuanto menor es el tamaño de partícula de Co mayor es la velocidad de reacción del reformado de etanol con vapor y menor es la desactivación que experimentan los sólidos. Sin embargo, es necesario aclarar que el nivel de actividad de los catalizadores que presentaron la mayor velocidad inicial de reacción, así como el menor grado de desactivación al final del ensayo catalítico, fue muy bajo comparado con otros catalizadores de cobalto reportados por los mismos autores [62] en las mismas condiciones, presentando sólo un 40% de conversión de etanol.

Lovón *et al* [55], estudiaron el comportamiento de los catalizadores Co/CeO₂ en el reformado de etanol con vapor, empleando cargas metálicas en el rango 5-20% p/p de cobalto, temperaturas de reacción en el rango 400-600°C y la relación de reactivos estequiométrica. Los resultados a los que arriban los autores es que mayores valores de ambas variables (carga metálica y temperatura) conducen a mayores valores de estabilidad y selectividad a hidrógeno. Sin embargo, incluso en las mejores condiciones se evidencia la desactivación del catalizador a partir de las 16 horas en reacción. En condiciones similares de reacción (tiempo de contacto, relación agua/etanol y $T = 500^{\circ}\text{C}$) de Lima y colaboradores [62], obtienen iguales resultados con el catalizador Co(10)/CeO₂. La desactivación del catalizador es atribuida a la formación de carbón, estudiando la naturaleza de los depósitos formados por

diversas técnicas. Además, en el trabajo se reportan tres estrategias de minimización de formación de carbón: aumentar la relación molar agua/etanol desde 3 hasta 10, aumentar la temperatura de reacción desde 500 hasta 800°C ó adicionar oxígeno, con una relación oxígeno/etanol 0,5. Con cualquiera de estas tres opciones se obtiene un aumento considerable de la estabilidad, hasta 50 horas sin cambios en la conversión de etanol y en la composición de hidrógeno en los productos.

La deposición de carbón ha sido reportada como la causa principal de desactivación de estos catalizadores basados en Co [49, 53, 55, 61]. Como alternativa se ha estudiado [54] el agregado de pequeñas cantidades de oxígeno a la mezcla reaccionante, sobre catalizadores de Co soportados en $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, para controlar la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$. Los autores reportan que esta relación influye en las velocidades de formación y de combustión de carbón, resultando el agregado de oxígeno en un aumento de la estabilidad de los sólidos en reacción.

I-6.1.2. Catalizadores basados en metales nobles.

La actividad de los metales nobles soportados se ha estudiado en un rango de temperatura entre 400–850°C analizando la naturaleza de la fase metálica activa (Rh, Ru, Pt, Pd), la naturaleza del soporte (SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , TiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, MgAl_2O_4 , $\text{Y}_{0,1}\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,7}\text{O}_2$) y la carga de metal (0–5% en peso) [32, 51, 63-66]. Cuando se utilizó baja carga de metal el Rh fue significativamente más activo y selectivo a la formación de H_2 comparado a Ru, Pt, Pd, que tienen comportamiento similar [67]. El empleo de lantánidos como soporte, en particular el Ce que presenta características redox muy interesantes, fue estudiado por da Silva y colaboradores [66], los autores reportaron un incremento en la actividad y estabilidad de los catalizadores al incrementar el área específica del soporte. Chen *et al* [68, 69] reportaron que el Fe_xO_y es un excelente promotor de los catalizadores de Rh/Ca- Al_2O_3 , siendo el óxido de hierro el responsable del aumento en la actividad del catalizador hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua, lo que según los autores limpia la superficie del metal de especies CO adsorbidas, mejorando considerablemente la estabilidad y la actividad del catalizador. El efecto sinérgico entre el Rh y el Pd fue estudiado por Idriss y colaboradores [70], mediante la comparación entre un catalizador bimetálico Rh-Pd/ CeO_2 con los correspondientes monometálicos. El desempeño del catalizador bimetálico motivó a López y colaboradores [71, 72] a estudiar la deposición de Rh-Pd/ CeO_2 sobre monolitos de cordierita para ser empleados en el reformado de etanol con vapor a escala laboratorio y en pequeños dispositivos portátiles [73, 74].

El rol del soporte no se circunscribe sólo a determinar el camino de reacción, sino que también puede influir en la dispersión del metal e inhibir el sinterizado del mismo, siendo esta característica fundamental en la operación de reactores catalíticos durante largos períodos. El MgO, ZnO, CeO₂, son soportes eficientes para el reformado con vapor de etanol. En términos de estabilidad, el MgO presenta el mejor comportamiento, siendo el La₂O₃ una alternativa interesante ya que promueve la deshidrogenación y no induce formación de carbón. Por otra parte, Grashinsky y colaboradores [65] han reportado excelentes resultados con un catalizador de Rh soportado sobre MgAl₂O₄/Al₂O₃, en un amplio rango de condiciones de reacción. La influencia del área superficial del soporte ha sido demostrada por da Silva y colaboradores [66] en el sistema Rh/CeO₂ empleando soportes con alta y baja área específica. Los catalizadores soportados en ceria de alta área fueron significativamente más estables y formaron menos carbón.

I-6.1.3. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción del reformado de etanol con vapor ha sido estudiado empleando la técnica DRIFT. Noronha y colaboradores [63, 66, 75-79] estudiaron la adsorción, la descomposición, el reformado con vapor, la oxidación parcial y el reformado oxidativo de etanol sobre catalizadores Co/CeO₂, Rh/CeO₂, Pt/CeO₂, Pt/ZrO₂, Pt/CeZrO₂ y Ni/La₂O₃. El mecanismo propuesto por los autores (Figura I-15) es del tipo bifuncional, en primer lugar el etanol se adsorbe disociativamente sobre el catión metálico del soporte, en forma mono- o bidentada, formando un alcóxido.

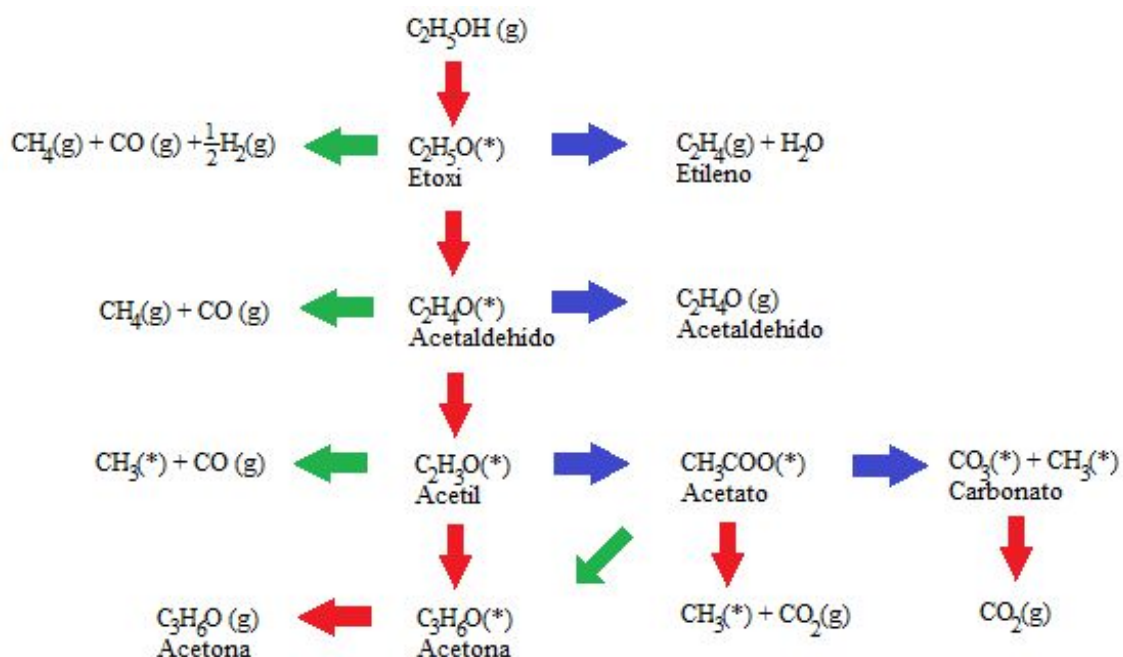


Figura I- 15. Mecanismo de reacción para el reformado de etanol. Extraído de [79].

El etóxido formado puede seguir tres caminos: la deshidratación en presencia de sitios ácidos para producir etileno, la descomposición a productos gaseosos (CH_4 , CO ó H_2) ó la deshidrogenación para producir acetaldehído adsorbido en la superficie. Este último proceso se ve favorecido por la presencia de oxígeno u oxidrilos en la superficie del catalizador. El acetaldehído adsorbido en la superficie evolucionaría de cuatro formas distintas: puede ser desorbido como acetaldehído gaseoso, descompuesto en metano y monóxido de carbono, deshidrogenado formando una especie acetilo en la superficie u oxidado para producir especies acetatos superficiales. Por otro lado, la especie acetilo puede descomponerse en $\text{CO}_{(\text{g})}$ y CH_3 adsorbido en la superficie, oxidarse a especies acetato ó reaccionar para producir acetona.

El acetato puede ser descompuesto en metilo superficial y carbonatos o dióxido de carbono. De acuerdo a lo reportado por los autores, las reacciones que involucran la ruptura del enlace C-C se producen en la interface metal-soporte. Las especies superficiales que intervienen en la reacción dependen fuertemente de la naturaleza química del catalizador empleado (fase activa + soporte). Panagiotopoulou y Verykios [80], estudiaron el mecanismo de la reacción de reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Pt soportados en Al_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2 , reportando que la ruta principal es similar a la reportada previamente por Noronha, aunque la composición de la fase gas y las especies superficiales observadas varían fuertemente con el soporte empleado.

Graschinsky y colaboradores [65], realizaron un estudio cinético del reformado de etanol empleando $\text{Rh}(1\%)/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, en un amplio rango de condiciones experimentales. Los autores proponen un mecanismo de reacción similar al reportado por Noronha, aunque en este caso el etanol se adsorbe sobre el metal y las especies que se forman por la escisión del enlace C-C son formiatos y metilos, en lugar de acetatos y carbonatos. Reportando además que el agua se adsorbe en forma disociativa, preferentemente en el soporte. En un trabajo posterior [81], los autores extienden el mecanismo de reacción para el reformado oxidativo de etanol sobre el mismo catalizador adicionando 5 etapas al mecanismo anterior. Las nuevas etapas son la adsorción disociativa del oxígeno sobre el soporte y cuatro reacciones químicas entre el oxígeno adsorbido y especies intermediarias de la reacción.

Por otro lado, también mediante DRIFT, Cai y colaboradores [82-85] estudiaron los catalizadores $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ir/CeO_2 , en el reformado con vapor y oxidativo de etanol. Los autores proponen que sobre los catalizadores $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$ el reformado procede mediante un mecanismo monofuncional en donde la especie activa es la partícula metálica. En

este mecanismo el etanol se adsorbe en forma de etóxido sobre el Ni, el alcóxido se deshidrogena para producir acetaldehído y luego se produce la reacción con oxígeno superficial proveniente de óxidos ó hidróxidos del Ni, produciendo carbonatos y acetatos superficiales, mediante una serie de reacciones redox promovidas por el Cu.

Para los catalizadores basados en metales nobles (Ir y Rh) los autores reportan un mecanismo bifuncional similar al reportado por Noronha, con una particularidad para el catalizador Ir/CeO₂, el cual produce acetona por condensación aldólica del acetaldehído, reacción que según los autores ocurre principalmente sobre el soporte. Sun *et al* [58], observaron un mecanismo similar de formación de acetona a partir de etanol sobre catalizadores Co/ZrO₂, atribuyendo a la especie CoO y a la basicidad del soporte la actividad del catalizador hacia la reacción de condensación aldólica. El estudio de los productos gaseosos obtenidos durante las experiencias de DRIFT permitió proponer el esquema de reacción presentado en la Figura I-16, el cual se encuentra de acuerdo con lo reportado por otros autores [35, 79, 86].

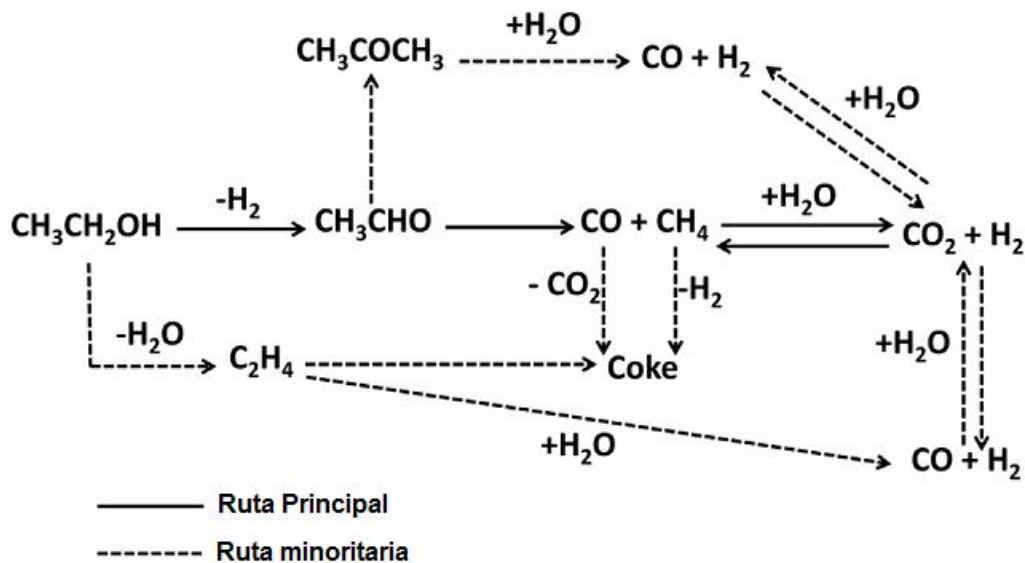


Figura I- 16. Esquema de reacción propuesto en la bibliografía. Extraído de [85].

I-6.1.4. Desactivación de los catalizadores

Las causas de desactivación reportadas en la bibliografía [35, 79, 87] son la sinterización del metal, la oxidación del metal y la formación de carbón en la superficie. Cavallaro y colaboradores [46], estudiaron la actividad de catalizadores de Rh, Pd, Ni y Co soportados en MgO en la reacción de reformado de etanol con vapor. Los autores correlacionaron la estabilidad del catalizador en reacción con cambios en el tamaño de partícula metálica, midiéndolo antes y después de la reacción mediante dos técnicas,

microscopía electrónica de transmisión y desorción a temperatura programada de hidrógeno, reportando mayor estabilidad en los catalizadores que registraron un menor cambio de tamaño durante la reacción. Pereira et al [88], estudiaron el efecto del cambio en el estado de oxidación del metal durante la reacción de reformado oxidativo de etanol, reportando que para catalizadores de Co, Co-Rh y Co-Ru soportados en SiO₂, la oxidación del metal produce un descenso de la actividad, así como cambios en la distribución de productos, favoreciéndose la producción de acetaldehído y disminuyendo la producción de hidrógeno. Concluyendo que para evitar la sinterización y oxidación de las partículas metálicas durante la reacción es necesaria una elevada interacción metal-soporte.

Los dos fenómenos comentados previamente (sinterización y oxidación del metal) producen no sólo la pérdida de actividad del catalizador sino también un aumento en la velocidad de formación de carbón, es por ello que este último fenómeno ha sido determinado como la causa principal de desactivación [79].

En forma general, se han reportado [79] dos clases de depósitos carbonosos en el reformado de etanol con vapor, tipo amorfo y tipo filamentosos. El tipo amorfo se deposita cubriendo las partículas metálicas y se distribuye hacia el soporte. Mientras que los filamentosos se forman en torno a la partícula metálica y luego crecen eyectándola del soporte. La formación de un tipo u otro de depósitos dependerá tanto de la temperatura como de la naturaleza del catalizador empleado. El efecto de la temperatura sobre el tipo de depósito formado fue estudiado en forma teórica por Díaz Alvarado y García [89] y en forma experimental por Llorca y colaboradores [47], entre otros, ambos trabajos sugieren que al aumentar la temperatura de reacción aumenta el orden de los depósitos carbonosos, es decir que el aumento de temperatura favorece la producción de filamentos, principalmente por la polimerización de etileno. La deshidratación de etanol para producir etileno se encuentra favorecida sobre sitios ácidos fuertes tanto Bronsted y como Lewis [90]. La presencia de sitios básicos fuertes promueve la formación de acetona; la posterior condensación aldólica y deshidratación producen especies que derivan en la formación de coke [79]. La naturaleza del metal tiene influencia en el tipo de depósito carbonoso, la deposición de carbón amorfo se produce tanto sobre catalizadores basados en metales nobles [90] como metales de transición de elevada abundancia [91], mientras que el carbón tipo filamentosos es más común sobre metales como el níquel y el cobalto [79, 92]. Karim *et al* [51] estudiaron la naturaleza de los depósitos carbonosos formados sobre Co/ZnO, concluyendo que pueden ser eliminados con tratamientos en oxígeno a temperaturas moderadas, alrededor de 450°C. Los autores reportan que debido al bajo costo del catalizador y a la posibilidad de regeneración mediante un

tratamiento térmico leve en oxígeno, es preferible emplear este tipo de catalizadores frente a otros sistemas basados en metales nobles.

Se han reportado varias estrategias para minimizar la formación de carbón [79], las más usuales son aumentar la temperatura de reacción, aumentar la relación agua/etanol, aumentar el tiempo de contacto o adicionar oxígeno a la mezcla de reacción. El efecto del aumento de la temperatura de reacción sobre la formación de carbón fue estudiado por de Lima y colaboradores [62] para catalizadores de Co/CeO₂. Los autores reportan que al aumentar la temperatura de reacción desde 500 hasta 800°C el catalizador experimentó un aumento de la estabilidad, así como la disminución drástica de la cantidad de carbón formada durante la reacción, no pudiendo ser detectada por TGA. Birot *et al* [39] reportan que los catalizadores Rh/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ se desactivan fuertemente a 500°C en los primeros minutos de reacción. Sin embargo, cuando los autores aumentan la temperatura de reacción hasta 600°C, no se observa desactivación durante las 7 horas que dura el ensayo catalítico. Es aceptado en la bibliografía que el aumento de la temperatura de reacción promueve las reacciones de gasificación de carbón [79]. Sin embargo, desde el punto de vista energético es deseable operar a la menor temperatura posible para disminuir el consumo.

El aumento de la relación agua/etanol ha sido extensamente reportado [62, 66] como una forma de disminuir la desactivación de los catalizadores. El agua actúa por dos vías, en primer lugar un exceso de agua facilita la gasificación de los depósitos carbonosos que se forman sobre el catalizador. Por otro lado, disminuye la proporción de los productos primarios (C₂H₄ y C₂H₄O), etileno por inhibición de la reacción de formación del mismo (deshidratación de etanol) y acetaldehído porque consume los productos de su descomposición (CH₄ y CO), a través de las reacciones de reformado de metano con vapor y desplazamiento de gas de agua. Estas reacciones permiten además aumentar la proporción de los productos principales, hidrógeno y dióxido de carbono. Sin embargo, aumentar la relación agua/etanol tiene como contrapartida un aumento de los costos operativos del reformador, así como una disminución en la eficiencia energética del mismo.

Varios autores [54, 93-95] plantean como alternativa el agregado de oxígeno a la mezcla de reacción, debido a que no implica mayores inversiones, así como tampoco un mayor consumo de energía, por el contrario, se produce una reducción de la demanda de energía global del sistema debido a que dentro del reactor se producen reacciones de oxidación parcial, que son exotérmicas.

Mediante la adición de oxígeno se promueven las reacciones de gasificación de depósitos carbonosos, permitiendo de esta manera mantener la superficie de los catalizadores

limpias, con el consiguiente aumento de la estabilidad de los sólidos en reacción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en estas condiciones el rendimiento a hidrógeno calculado termodinámicamente [89, 93, 96] es menor que en el reformado con vapor. Este fenómeno fue observado también en las medidas catalíticas [62, 81] y se debe a que junto con las reacciones de oxidación parcial de CO y CH₄, se producen las reacciones de combustión tanto de reactivos como productos, incluyendo el H₂. Otro aspecto a tener en cuenta, es la interacción del oxígeno con la superficie del catalizador, el cual puede producir la oxidación de la fase metálica o incluso sinterización debido a puntos calientes locales dentro del reactor [79].

I-6.2. Reformado de etanol en reactores de membrana

El estudio de la reacción de reformado de etanol con vapor empleando reactores de membrana es un tópico interesante, publicándose el primer trabajo en el año 1997 [97]. Desde esta fecha hasta la actualidad se han publicado trabajos focalizados en diversos aspectos: el empleo de membranas porosas, simulación de reactores basados en membranas densas, el uso de membranas densas como etapa posterior de purificación, estudio de las condiciones de operación y desarrollo de catalizadores para ser empleados en reactores de membrana equipados con membranas densas.

Las membranas porosas presentan un mecanismo de transporte del tipo Poiseuille o del tipo Knudsen [27], en donde la separación depende de las interacciones entre la superficie de la membrana y las moléculas, así como también de la diferencia entre el diámetro promedio de poro y el camino libre de los distintos fluidos. En estos reactores la corriente de permeado tiene una elevada concentración de H₂ pero no se encuentra libre de contaminantes, siendo las membranas también permeables al monóxido de carbono. Para purificar aún más la corriente de permeado, Yu *et al* [64, 98] investigaron la adición de un nuevo lecho catalítico esta vez del lado permeado, con catalizadores comerciales de Pt activos a la reacción del gas de agua.

Los trabajos de simulación de reactores de membrana [99-105] basados en membranas de Pd emplean la ley de Sievert [106] y ecuaciones cinéticas, para modelar el comportamiento de la membrana y el catalizador, con la finalidad de estudiar en forma teórica la influencia de distintas variables en el desempeño del reactor. Tosti y colaboradores [102, 104], demostraron en forma teórica que en el rango de 1-8 atm de presión y 400-600°C de temperatura, el reactor de membrana presenta mayores conversiones de etanol que el reactor de flujo convencional para todos los tiempos de contacto estudiados. Manzolini y Tosti [100] han realizado un estudio teórico de la eficiencia del sistema global empleando reactores de membrana. Según lo reportado por los autores, cuando se emplea un reactor de membrana en lugar del sistema

de 4 reactores de lecho fijo convencional, la eficiencia global del sistema de reformado aumenta desde 32 hasta 41%. Papadias *et al* [99], estudiaron la influencia de distintas variables sobre la eficiencia de los reactores de membrana para producir hidrógeno operando a presiones elevadas (69 atm). Los autores realizan medidas experimentales con catalizadores de Rh y Ni para validar su modelo matemático y calculan el flujo de hidrógeno mínimo que permitiría una eficiencia del proceso del 72%, el cuál es un objetivo determinado por la Agencia de Energía de Estados Unidos.

Tosti y colaboradores [25, 101, 107, 108], han desarrollado un permeador escala piloto compuesto por 19 membranas de Pd, el cual ha sido utilizado principalmente como etapa de purificación posterior al reformado de etanol. Los autores realizan el reformado de etanol en un primer reactor y luego alimentan la corriente de salida del reformador al permeador, el cual a su vez contiene un catalizador de Pt activo a la reacción de desplazamiento de gas de agua, para de esta manera aumentar el rendimiento a hidrógeno.

El reformado de etanol en reactores de membrana ha sido principalmente estudiado sobre catalizadores comerciales [98, 104, 109-116] de Ru(5)/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Pt(0,5)/Al₂O₃, NiO(25)/SiO₂, Zn-Cu/Al₂O₃. Basile y colaboradores [110, 111], estudiaron la influencia de distintas variables de reacción en el desempeño de catalizadores comerciales basados en Pt, Ni y Ru en el reformado de etanol con vapor a 400-450°C. Los autores reportan que para estos catalizadores se obtienen los mejores rendimientos a hidrógeno cuando se trabaja con los mayores valores de relación molar agua/etanol (13), diferencia de presión (200 kPa), temperatura de reacción (450°C), tiempo de contacto (1,13 g h L⁻¹) y con una configuración cocorriente del reactor de membrana. En estas condiciones el orden de actividad de los catalizadores es Ru > Ni = Pt. En estudios posteriores [112, 113], los autores reportan el comportamiento de los catalizadores basados en Co, obteniendo resultados similares, aunque en este caso la configuración contracorriente permitió obtener mejores rendimientos a hidrógeno en todo el rango de operación estudiado. También sobre catalizadores comerciales (Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Zn-Cu/Al₂O₃) se ha estudiado el reformado oxidativo de etanol en reactores de membrana [94, 117-119], en general se reporta que el agregado de oxígeno a la mezcla de reacción tiene un efecto positivo, aunque sobre el catalizador basado en Ru [119] el aumento de la relación oxígeno/etanol tiene un impacto negativo sobre la recuperación de hidrógeno. En general, para todos los catalizadores estudiados en el reformado oxidativo de etanol en reactores de membrana, el rendimiento a hidrógeno y la conversión de etanol muestran la misma tendencia que la observada para el reformado con vapor de etanol con la

temperatura, la presión, el tiempo de contacto, la relación agua/etanol y la configuración de la membrana.

Sin embargo, pese a la gran variedad de trabajos publicados sólo uno pocos estudios reportan [61, 64, 73, 99, 120-123] el desarrollo de catalizadores para el reformado de etanol en reactores de membrana. Oyama y colaboradores [61, 120] estudiaron el desempeño del catalizador Co/Na-ZnO, desarrollado por Llorca [49], en reactores de membrana equipados con membranas cerámicas de silica-alumina o metálicas densas de Pd-Cu. En el reactor de membrana metálica (Pd-Cu) se obtuvo un aumento del 22% en la conversión de etanol y de un 37% en el caudal total de hidrógeno producido con respecto al reactor de flujo convencional operado en las mismas condiciones. Papadias *et al* [99], compararon el desempeño de un catalizador comercial de Ni con el Rh(4)/La-Al₂O₃, obteniendo rendimientos a hidrógeno considerablemente superiores con el catalizador basado en metal noble. Los autores emplean el catalizador de Rh en el reactor de membrana a presiones elevadas (6,9 y 69 atm) reportando un efecto benéfico del uso de membranas en la producción total de hidrógeno. Mironova y colaboradores [122], reportaron el empleo de catalizadores Pt-Ru y Pt-Ni soportados en nanodiamantes producidos por detonación (DND), en el reformado de etanol con vapor en un reactor equipado con una membrana de Pd-Ru, obteniendo rendimientos a hidrógeno mayores que para el reactor tradicional de lecho fijo.

Llorca *et al* [73, 121], estudiaron el desempeño de catalizadores desarrollados en sus laboratorios basados en Co y Pd-Rh depositados en monolitos de cordierita. Mediante el uso de catalizadores estructurados los autores proponen una alternativa de producción de hidrógeno a escala laboratorio que es fácilmente escalable. El catalizador Pd-Rh/CeO₂ depositado en un monolito de cordierita fue estudiado [73] en un equipo compacto compuesto por el lecho catalítico y una membrana de Pd-Ag como etapa posterior de purificación, obteniendo elevados flujos de hidrógeno permeado, recuperaciones de un 20% y hasta un 70% de rendimiento a hidrógeno. Los catalizadores de Co soportados en monolitos de cordierita fueron estudiados [121, 123] en dos configuraciones, reactor-separador (similar a la anterior) y en el reactor de membrana propiamente dicho, para el cual fue necesario moler los monolitos. En ambas configuraciones se observó un aumento de la recuperación de hidrógeno y del rendimiento a hidrógeno al aumentar la temperatura y la presión del reactor, sin utilizar gas de arrastre. Sin embargo, en el reactor de membrana el rendimiento a hidrógeno y la recuperación fueron mayores en todas las condiciones estudiadas, mostrando el efecto benéfico de este tipo de reactor por sobre la operación en dos etapas. El aumento de la relación agua/etanol tuvo un efecto benéfico en el rendimiento total a hidrógeno obtenido en

el reactor de membrana, sin embargo, produce un descenso de la recuperación de hidrógeno debido a un efecto de dilución de la corriente de retenido.

Debido a que los catalizadores desarrollados hasta el momento para el reformado de etanol con vapor en reactores de membrana aún no reúnen las propiedades requeridas, es necesario estudiar nuevos sistemas catalíticos diseñados específicamente para este tipo de reactores.

I-7. OBJETIVOS

I-7.1 Objetivos generales

El desarrollo de catalizadores que sean activos y estables para el reformado de etanol con vapor es un objetivo que aún no ha sido logrado, por lo tanto en el presente trabajo de Tesis se realizará el estudio de sistemas metálicos soportados en óxidos mixtos para la producción de hidrógeno. Los catalizadores deben ser económicamente viables, esta característica encuentra su primer limitante en el elevado costo de los metales nobles en el mercado internacional. Es por ello que se abordarán dos alternativas para disminuir el costo final de los catalizadores; reducir el contenido de metales nobles, particularmente Rh por debajo del 1% en peso y estudiar catalizadores basados en Co, debido a que este metal presenta buena actividad para la reacción de reformado de etanol y además su costo es significativamente menor que el del Rh.

Para la producción de hidrógeno de alta pureza se estudiará la aplicación de reactores de membrana para esta reacción. Se analizará el impacto de las diferentes variables de operación en la producción de hidrógeno empleando membranas comerciales de Pd-Ag.

I-7.2. Objetivos específicos

Desarrollar catalizadores de Rh y de Co soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Aplicar técnicas de caracterización para identificar las propiedades fisicoquímicas de los metales y su interacción con el soporte empleado.

Estudiar el desempeño de los catalizadores sintetizados en el reformado con vapor y oxidativo de etanol en reactores convencionales de lecho fijo.

Caracterización de las especies carbonosas formadas en condiciones de reacción aplicando técnicas in-situ.

Establecer una correlación entre el comportamiento catalítico y sus características fisicoquímicas con el fin de optimizar la producción de hidrógeno.

Emplear los catalizadores en reactores de membrana para el reformado de etanol con vapor estudiando el efecto de las variables de operación sobre la producción y recuperación de hidrógeno.

I-8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E.L. Cook, Scientific American 225 (1971) 35-42.
- [2] Datos de población mundial, Oficina de censos de estados unidos - Departamento de comercio, <http://www.census.gov/data.html>, 2014.
- [3] V. Smil, Energy Transitions: History, Requirements, Prospects, Praeger, 2010.
- [4] A. Leonard, A. Conrad, L. Mosconi, La Historia de las cosas: de cómo nuestra obsesión por las cosas está destruyendo el planeta, nuestras comunidades y nuestra salud, y una visión del cambio, Fondo de Cultura Económica, 2010.
- [5] B. Petroleum, BP Statistical Review of World Energy. June 2014, Junio 2014 ed., www.bp.com, 2014, p. 48.
- [6] J.E. Lapeña, La Energía en la Provincia de Santa Fe. Un análisis estructural de las fortalezas y debilidades, Colegio de Graduados en Ciencias Económicas, Consejo Profesional de Ciencias Económicas Cámara II, Fundación de Banco Municipal de Rosario, www.iae.org.ar/santafe/informe_energia.pdf, 2007.
- [7] Censo Nacional de Población, in: I.N.d.E.y. Censos (Ed.), Argentina, <http://www.censo2010.indec.gov.ar/>, 2010.
- [8] B. Moreno, F. Latosinski, Matriz Energetica de la ciudad de Santa Fe: Análisis y recomendaciones, TramaTierra, 2010, p. 16.
- [9] Informe anual, Cammesa, <http://www.cammesa.com/>, 2012.
- [10] Reporte del Índice de desarrollo humano, Naciones Unidas para el Desarrollo, <http://hdr.undp.org/en/2014-report/download>, 2014.
- [11] W.E. Council, COMPARISON OF ENERGY SYSTEMS USING LIFE CYCLE ASSESSMENT. A Special Report of the World Energy Council., World Energy Council, <http://www.worldenergy.org/publications/2004/comparison-of-energy-systems-using-life-cycle-assessment/>, 2004.
- [12] Organización Mundial de la Salud, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets>.
- [13] Agencia de registro de sustancias tóxicas y disenos de los Estados Unidos, <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
- [14] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, K. Lo, Reviews of Geophysics 48 (2010).
- [15] Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, <http://www.epa.gov>.

- [16] Administración Nacional de atmósfera y océanos, dependiente del departamento de comercio de los Estados Unidos, <http://www.esrl.noaa.gov/>.
- [17] J.M. Cullen, J.M. Allwood, *Energy* 35 (2010) 2059-2069.
- [18] D. Abbott, *Proceedings of the IEEE* 98 (2010) 42-66.
- [19] V.L. Volantino, P.A. Bilbao, P.E. Azqueta, P.U. Bittner, A. Englebort, M. Schopflocher, USO RACIONAL DE LA ENERGÍA. Ahorros mediante Aislamiento Térmico en la Construcción, in: C.d.T.U.e.E. Unidad Técnica Habitabilidad Higrotérmica (Ed.), INTI, INTI Construcciones, 2007.
- [20] S. Gil, E. Bezzo, M.A. Maubro, J.M. Miotto, R. Prieto, Etiquetado de artefactos de gas. Hacia un uso más eficiente, *Petrotécnica*, Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, 2011, pp. 104-111.
- [21] I. Staffell, *The Energy and Fuel datasheet*, University of Birmingham, UK, University of Birmingham, UK, 2011.
- [22] *Teaching and Learning Packages: Fuel Cells*, University of Cambridge, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/index.php>, 2006.
- [23] M.A. Laborde, P.I.d.C.y.T.p.e. Desarrollo, Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible, *CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, 2006.
- [24] D.T. Kearns, P.A. Webley, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 3537-3557.
- [25] F. Borgognoni, S. Tosti, M. Vadrucchi, A. Santucci, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 1430-1438.
- [26] A.G. Dixon, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 1 (2003) 37.
- [27] A. Iulianelli, A. Basile, *Catalysis Science & Technology* 1 (2011) 366.
- [28] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 147-158.
- [29] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 38-46.
- [30] L. Coronel, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 185-194.
- [31] R.I. Carrera Cerritos, R. Fuentes Ramírez, A.F. Aguilera Alvarado, J.M. Martínez Rosales, T.s. Viveros García, I.R. Galindo Esquivel, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 2576-2584.
- [32] D.K. Liguras., D.I. Kondarides., X.E. Verykios., *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 345-354.

- [33] P.K. Cheekatamarla, C.M. Finnerty, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 490-499.
- [34] G. Jacobs, R.A. Keogh, B.H. Davis, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 326-337.
- [35] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247.
- [36] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 116-123.
- [37] V. Mas, M.L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Topics in Catalysis* 51 (2008) 39-48.
- [38] V. Mas, M.L. Dieuzeide, M. Jobbágy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 319-323.
- [39] A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 17-25.
- [40] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, J.M. Assaf, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 181-190.
- [41] F. Mariño, G. Baronetti, M.a. Jobbágy, M. Laborde, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 41-54.
- [42] Y. Yang, J. Ma, F. Wu, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 877-882.
- [43] M.H. Youn, J.G. Seo, I.K. Song, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3490-3498.
- [44] A. Galetti, M. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, A. Monzón, M.C. Abello, *Catal Lett* 142 (2012) 1461-1469.
- [45] M.N. Barroso, A.E. Galetti, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chemical Engineering Journal* 222 (2013) 142-149.
- [46] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catalysis Communications* 5 (2004) 611-615.
- [47] J. Llorca, N. Homs., J. Sales., P.R.d.l. Piscina., *Journal of Catalysis* 209 (2002) 306-317.
- [48] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, *Catalysis Communications* 5 (2004) 339-345.
- [49] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.-L.G. Fierro, P.R.d.l. Piscina, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470-480.
- [50] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 225-232.
- [51] A.M. Karim, Y. Su, J. Sun, C. Yang, J.J. Strohm, D.L. King, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 441-448.

- [52] B. Banach, A. Machocki, P. Rybak, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, *Catalysis Today* 176 (2011) 28-35.
- [53] A.F. Lucrecio, J.D.A. Bellido, A. Zawadzki, E.M. Assaf, *Fuel* 90 (2011) 1424-1430.
- [54] C.N. Ávila-Neto, J.W.C. Liberatori, A.M. da Silva, D. Zanchet, C.E. Hori, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, *Journal of Catalysis* 287 (2012) 124-137.
- [55] A.S.P. Lovón., J.J. Lovón-Quintana., G.I. Almerindo., G.P. Valença., M.I.B. Bernardi., V.D. Araújo., T.S. Rodrigues., P.A. Robles-Dutenhefner., H.V. Fajardo., *Journal of Power Sources* 216 (2012) 281-289.
- [56] A.L.M. da Silva, J.P. den Breejen, L.V. Mattos, J.H. Bitter, K.P. de Jong, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 318 (2014) 67-74.
- [57] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8712-8719.
- [58] J. Sun, A.M. Karim, D. Mei, M. Engelhard, X. Bao, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 141-148.
- [59] S. Davidson, J. Sun, Y. Wang, *Topics in Catalysis* 56 (2013) 1651-1659.
- [60] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J.-A. Dalmon, N. Homs, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 3573-3578.
- [61] H. Lim, Y. Gu, S.T. Oyama, *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 149-159.
- [62] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268-281.
- [63] S.M. de Lima, A.M. Silva, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catalysis Today* 138 (2008) 162-168.
- [64] C.-Y. Yu, D.-W. Lee, S.-J. Park, K.-Y. Lee, K.-H. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 121-126.
- [65] C. Grashinsky, M. Laborde, N. Amadeo, A.L. Valant, N. Bion, F. Epron, D. Duprez, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 12383-12389.
- [66] A.M.d. Silva, K.R.d. Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 94-109.
- [67] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 119-128.
- [68] C.K.S. Choong, L. Chen, Y. Du, Z. Wang, L. Hong, A. Borgna, *Topics in Catalysis* 57 (2014) 627-636.
- [69] L. Chen, C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, T.P. Ang, L. Hong, J. Lin, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 197-200.

- [70] H. Idriss, M. Scott, J. Llorca, S.C. Chan, W. Chiu, P.-Y. Sheng, A. Yee, M.A. Blackford, S.J. Pas, A.J. Hill, F.M. Alamgir, R. Rettew, C. Petersburg, S.D. Senanayake, M.A. Barteau, *ChemSusChem* 1 (2008) 905-910.
- [71] E. López., N.J. Divins., A. Anzola., S. Schbib., D. Borio., J. Llorca., *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4418-444428.
- [72] N.J. Divins, E. López, Á. Rodríguez, D. Vega, J. Llorca, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 64 (2013) 31-37.
- [73] E. López, N.J. Divins, J. Llorca, *Catalysis Today* 193 (2012) 145-150.
- [74] R. Koch, E. López, N.J. Divins, M. Allué, A. Jossen, J. Riera, J. Llorca, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 5605-5615.
- [75] A.M. da Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Catalysis Today* 164 (2011) 234-239.
- [76] S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 95-113.
- [77] L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Power Sources* 152 (2005) 50-59.
- [78] S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 356-368.
- [79] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Chemical reviews* 112 (2012) 4094-4123.
- [80] P. Panagiotopoulou, X.E. Verykios, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 16333-16345.
- [81] C. Graschinsky, J. Lupiano Contreras, N. Amadeo, M. Laborde, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 15348-15356.
- [82] F. Wang, W. Cai, C. Descorme, H. Provendier, W. Shen, C. Mirodatos, Y. Schuurman, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 18005-18015.
- [83] O. Akdim, W. Cai, V. Fierro, H. Provendier, A. van Veen, W. Shen, C. Mirodatos, *Topics in Catalysis* 51 (2008) 22-38.
- [84] W. Cai, F. Wang, C. Daniel, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Descorme, H. Provendier, W. Shen, C. Mirodatos, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 137-152.
- [85] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44 (2015) 132-148.
- [86] J.L. Contreras, J. Salmenes, J.A. Colín-Luna, L. Nuño, B. Quintana, I. Córdova, B. Zeifert, C. Tapia, G.A. Fuentes, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 18835-18853.

- [87] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy and Fuels* 19 (2005) 2098-2106.
- [88] E.B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 206-214.
- [89] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 649-657.
- [90] H.-S. Roh, Y. Wang, D. King, A. Platon, Y.-H. Chin, *Catal Lett* 108 (2006) 15-19.
- [91] H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y.N. Qin, *Chemical Engineering Journal* 145 (2008) 25-31.
- [92] A.E. Galetti, M.F. Gomez, L.A. Arrua, A.J. Marchi, M.C. Abello, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1201-1208.
- [93] C. Grashinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10118-10124.
- [94] A. Santucci, M.C. Annesini, F. Borgognoni, L. Marrelli, M. Rega, S. Tosti, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 1503-1511.
- [95] F. Gallucci, M.V.S. Annaland, J.A.M. Kuipers, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1659-1668.
- [96] G. Rabenstein, V. Hacker, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1293-1304.
- [97] S.A. Birdsell, R.S. Willms, R.C. Dye, Pure hydrogen production from octane, ethanol, methanol and methane reforming using a palladium membrane reactor, *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety, 1997*, pp. 1942-1946 vol.1943.
- [98] C.-Y. Yu, D.-W. Lee, S.-J. Park, K.-Y. Lee, K.-H. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2947-2954.
- [99] D.D. Papadias, S.H.D. Lee, M. Ferrandon, S. Ahmed, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2004-2017.
- [100] G. Manzolini, S. Tosti, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5571-5582.
- [101] S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, F. Borgognoni, F. Gallucci, C. Rizzello, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5098-5105.
- [102] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti, L. Marrelli, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 644-651.
- [103] S. Tosti, A. Basile, R. Borelli, F. Borgognoni, S. Castelli, M. Fabbicino, F. Gallucci, C. Licusati, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4747-4754.

- [104] S. Tosti, M. Fabbicino, A. Moriani, G. Agatiello, C. Scudieri, F. Borgognoni, A. Santucci, *Journal of Membrane Science* 377 (2011) 65-74.
- [105] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, J. Llorca, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 3574-3581.
- [106] M. Vadrucchi, F. Borgognoni, A. Moriani, A. Santucci, S. Tosti, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4144-4152.
- [107] S. Tosti, F. Borgognoni, A. Santucci, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010).
- [108] S. Tosti, R. Borelli, A. Santucci, L. Scuppa, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5 (2010) 207-212.
- [109] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1201-1210.
- [110] S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. DiCave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, E. Traversa, *Journal of Membrane Science* 308 (2008) 250-257.
- [111] S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, E. Traversa, *Journal of Membrane Science* 308 (2008) 258-263.
- [112] A. Iulianelli, S. Liguori, T. Longo, S. Tosti, P. Pinacci, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3159-3164.
- [113] A. Iulianelli, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3170-3177.
- [114] A. Basile, P. Pinacci, A. Iulianelli, M. Broglia, F. Drago, S. Liguori, T. Longo, V. Calabrò, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2029-2037.
- [115] W.-H. Lin, Y.-C. Liu, H.-F. Chang, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39 (2008) 435-440.
- [116] W.-H. Lin, C.-S. Hsiao, H.-F. Chang, *Journal of Membrane Science* 322 (2008) 360-367.
- [117] S. Tosti, M. Zerbo, A. Basile, V. Calabrò, F. Borgognoni, A. Santucci, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 701-707.
- [118] W.-H. Lin, Y.-C. Liu, H.-F. Chang, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12961-12969.
- [119] A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, P.K. Seelam, R.L. Keiski, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8558-8565.
- [120] S. Yun, H. Lim, S. Ted Oyama, *Journal of Membrane Science* 409-410 (2012) 222-231.

- [121] R. Espinal, A. Anzola, E. Adrover, M. Roig, R. Chimentao, F. Medina, E.Lopez, D. Borio, J. Llorca, International journal of hydrogen energy 39 (2014) 10902-10910.
- [122] E.Y. Mironova, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, D.N. Muraviev, A.B. Yaroslavtsev, Catalysis Today 236, Part A (2014) 64-69.
- [123] M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca, Catalysis Today 193 (2012) 101-106.

*“La imaginación y la experiencia
van de la mano. Solas no andan”.*
José Ingenieros.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS



ÍNDICE

Índice.....	59
II-1. Resumen.....	60
II-2. Preparación de catalizadores.....	61
II-3. Técnicas de Caracterización.....	61
II-3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	62
II-3.2. Superficie específica (BET).....	62
II-3.3. Dispersión metálica.....	63
II-3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	65
II-3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	65
II-3.6. Espectroscopia Laser Raman (LRS).....	68
II-3.7. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT).....	71
II-3.8. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	71
II-3.9. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	72
II-3.10. Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	72
II-4. Medidas en reacción.....	72
II-4.1. Sistema de flujo.....	72
II-4.2. Configuraciones del reactor de membrana.....	74
II-4.3. Sistema de detección.....	74
II-4.4. Condiciones de reacción.....	76
II-4.5. Regeneración de la membrana.....	76
II-4.6. Definiciones.....	77
II-5. Simulación.....	80
II-6. Bibliografía.....	81

II-1. RESUMEN

Con el fin de validar las experiencias que sustentan el presente trabajo de tesis en este capítulo se detalla todo el conjunto de materiales, reactivos químicos, equipos de reacción y caracterización empleados.

En cada una de las técnicas de caracterización se presenta en forma breve el fundamento, una descripción del equipo utilizado, la forma en que se procesan los datos y los parámetros experimentales empleados.

II-2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los soportes y catalizadores han sido preparados mediante impregnación a humedad incipiente. Esta técnica de preparación consiste en agregar el volumen de solución necesario para el llenado de los poros del sólido sobre el cual se realiza la impregnación.

Para determinar cuál es el volumen de agua exacto a agregar previo a la impregnación se hace un blanco. El blanco consiste en pesar 200 mg de SiO_2 (o soporte, en el caso de los catalizadores) y medir el volumen de agua necesario para que se alcance la consistencia deseada. Posteriormente se calcula el volumen de agua a emplear para realizar la impregnación. La masa, previamente calculada, de sal que permita alcanzar la composición nominal se disuelve en el volumen de agua, se homogeniza la solución y posteriormente se mezcla con el SiO_2 (o el soporte) manteniendo agitado el medio con una espátula para lograr homogeneidad en todo el sólido.

Los soportes se prepararon mediante la impregnación de una solución de nitrato de lantano sobre sílice de alta área, mientras que en el caso de los catalizadores se utilizaron soluciones de cloruro de rodio y nitrato de cobalto como precursor de los metales. En la Tabla II-1 se listan los reactivos utilizados como precursores de cada uno de los elementos incorporados.

Tabla II- 1. Precursores empleados en las síntesis.

Elemento	Precursor	Pureza	Marca
Rodio	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,50%	Alfa Aesar
Lantano	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,90%	Sigma Aldrich
Silicio	SiO_2	99,99%	Aerosil 200
Cerio	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,0%	Sigma Aldrich
Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0%	Sigma Aldrich

Previo a su utilización el SiO_2 fue calcinado por 9 horas a 900°C en mufla. Luego de realizar la impregnación los diferentes sólidos se mantuvieron a temperatura ambiente por dos horas para permitir la maduración, posteriormente se realizó un secado en estufa a 80°C durante la noche y finalmente, fueron calcinados a 550°C por seis horas en flujo de aire utilizando una rampa de calentamiento de 2°C min^{-1} .

II-3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se detalla el conjunto de técnicas empleadas para caracterizar soportes y catalizadores, listadas según fueran utilizadas para estudiar los sólidos en forma previa,

durante o posterior a la reacción química. En cada una de las técnicas se describe en forma breve el fundamento y luego se detallan las condiciones en que fueron realizadas las experiencias.

II-3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en la interacción de los rayos X con los electrones presentes en el material siguiendo un proceso de dispersión “elástica” (sin cambio de energía). En el caso de tener un agregado de átomos, la radiación será dispersada en todas las direcciones, pero debe considerarse el efecto de los desfases introducidos por las distintas posiciones que ocupan los distintos átomos. A medida que aumenta el orden (la cristalinidad), se van observando efectos de interferencias constructivas y destructivas, que terminan generando picos en el caso de difracción de un cristal. Cuando se comparan los patrones de difracción de un sólido amorfo (que es similar al de un líquido) y de un sólido cristalino, se observa en el segundo caso la presencia de picos bien definidos, a ángulos de dispersión particulares, mientras que en el caso del amorfo resulta una difusión extendida en 2θ .

Para la caracterización se ha empleado un difractor Shimadzu XD-D1, usando radiación Cu K α a 30 kV y 40 mA, la velocidad de barrido fue de 2° min^{-1} para ángulos $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. En el caso de los catalizadores de Co se ha estimado el tamaño de cristal (d) mediante la ecuación de Scherrer, en donde la longitud de onda (λ) de la fuente utilizada fue de 0,154 nm y la constante K se adoptó 0,9. Los valores correspondientes al ángulo de difracción (θ) y al ancho a la altura media (β) de los picos de reflexión, ambos en radianes, se determinaron empleando el programa Origin®.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

II-3.2. Superficie específica (BET)

La determinación de superficie específica se realiza calculando el número de moléculas fisisorbidas en una monocapa sobre el sólido. Para ello se emplea el método desarrollado por Brunauer-Emet-Teller (BET), el cual se basa en una extensión de la teoría de Langmuir. La teoría de Langmuir es aplicable a una monocapa de moléculas en la superficie, la misma fue extendida a la adsorción en multicapas realizando 5 hipótesis. Estas son las siguientes: la adsorción puede ocurrir sólo sobre sitios bien definidos de la superficie del material; las moléculas sólo pueden actuar como sitio de adsorción simple para una molécula

de la capa superior y esta es la única interacción considerada entre moléculas; la capa de moléculas más externa se encuentra en equilibrio con la fase gas; el proceso de desorción está limitado por la cinética y que a la presión de saturación, el número de capas de moléculas tiende a infinito. Con estas consideraciones se realiza una linealización de la isoterma de adsorción en el rango de presiones $0,05 < P/P^0 < 0,35$ y empleando dicha expresión se calcula la superficie.

$$\frac{1}{v \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{1}{v_m \cdot c}$$

$$S_{Total} = \frac{v_m \cdot N \cdot s}{V}$$

$$S_{BET} = \frac{S_{Total}}{a}$$

En donde, v es el volumen de gas adsorbido, v_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa, c es la constante de BET, N es el número de Avogadro, s es la sección transversal de adsorción de la especie empleada como adsorbato (en general N_2), V es el volumen molar del adsorbato en fase gas, S_{Total} es el área superficial total, a es la masa de muestra sólida analizada y S_{BET} es el área específica del sólido estudiado.

Las determinaciones de área específica fueron realizadas en un equipo Autosorb-1 QuantaChrome.

II-3.3. Dispersión metálica

La dispersión de un metal soportado se define como la fracción de átomos metálicos que se encuentran expuestos en su superficie, la cual se puede relacionar con el número de átomos accesibles a los reactivos químicos. El empleo de moléculas sonda se basa en la capacidad que posee un determinado adsorbato para interaccionar en forma exclusiva con la superficie expuesta de las partículas metálicas, de esta manera determinando el número de especies adsorbidas y conociendo la estequiometría de adsorción se puede conocer la fracción de partículas expuestas. Posteriormente, es posible realizar una estimación del tamaño medio de partícula utilizando el valor de dispersión.

Para realizar el estudio de la dispersión metálica se han realizado medidas de quimisorción estática de CO o H_2 sobre los catalizadores de Rh y Co, respectivamente. Los catalizadores fueron reducidos previamente por una hora a 500°C en flujo de hidrógeno.

La adsorción volumétrica fue llevada a cabo en un equipo tradicional de vacío. Aproximadamente 200 mg de catalizador fueron cargados en la celda de cuarzo, la misma fue desgasada durante una hora a 500°C y luego reducida por una hora y evacuada a la misma temperatura. Las isotermas de adsorción fueron medidas a 25°C para el monóxido de carbono y 100°C para el hidrógeno, con tiempos de exposición que variaron entre 10 y 360 minutos, dependiendo del tiempo de estabilización. Luego de realizar la primera isoterma, la celda fue evacuada por una hora a la misma temperatura, para posteriormente realizar la segunda isoterma. El rango de presión de trabajo fue 0,13 a 2 kPa. Cuando se utilizó monóxido de carbono como molécula sonda se calculó la dispersión con la cantidad de CO adsorbido irreversiblemente, obtenido como la diferencia entre ambas isotermas. En cambio, cuando se realizaron las medidas con H₂ se utilizó la cantidad total adsorbida para poder estimar la dispersión.

$$D_{Rh}(\%) = \frac{100 \cdot N_{CO \text{ Ads. Irrev.}}}{m_{Rh}}$$

$$D_{Co}(\%) = \frac{100 \cdot N_{H_2 \text{ Ads. Total}}}{m_{Co} \cdot f_{Co}}$$

En las ecuaciones anteriores, D representa la dispersión metálica, N es el número de moles adsorbidos, m es la masa de metal cargada y f_{Co} es la fracción de cobalto reducida determinada por TPR.

En bibliografía se ha reportado [1] una expresión que permite estimar el tamaño medio de partícula metálica empleando valores de dispersión. Esta expresión supone partículas esféricas e iguales proporciones de los tres planos de bajo índice de Miller (100), (110) y (111) en la superficie de la estructura policristalina fcc.

$$d_p[nm] = \frac{v_m \cdot 6}{a_m \cdot D}$$

En donde, d_p es el tamaño medio de partícula metálica en nanómetros, D es la dispersión metálica, v_m es el volumen ocupado por un átomo en el seno del metal en nm³ y a_m es el área ocupada por un átomo metálico de la superficie en nm². Para el rodio estos parámetros [1] poseen un valor de 1,378 10⁻² nm³ y 7,58 10⁻² nm², respectivamente. En tanto que para el cobalto estos valores son 1,1 10⁻² nm³ y 6,59 10⁻² nm², respectivamente.

II-3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica consiste en exponer al catalizador a una corriente reductora, generalmente H₂ (5%)/Ar, con una rampa de temperatura linealmente creciente. Mediante el registro del consumo del agente reductor (hidrógeno) se obtienen perfiles de reducción, los cuales dan información sobre el estado de oxidación, variedad de estados y grado de interacción metal soporte. La temperatura de reducción de los diferentes compuestos en forma aislada es conocida, por lo tanto corrimientos en la posición de los picos de reducción indicarán el grado de interacción entre los compuestos.

Para obtener buena definición en los perfiles de TPR se han estudiado en la bibliografía [1] la influencia de los distintos parámetros, obteniéndose las siguientes relaciones.

$$K = \frac{n_0}{F \cdot C_0}$$

$$P = \beta \cdot K \leq 20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

En donde, β es la velocidad de calentamiento expresada en $^\circ\text{C s}^{-1}$, K es un parámetro empírico que debe tomar valores entre 70 y 140 s para velocidades de calentamiento entre 0,1 y 3 $^\circ\text{C s}^{-1}$, F es el caudal total de la corriente reductora expresado en $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$, C_0 es la concentración del agente reductor en la corriente reductora en mol m^{-3} y n_0 es la cantidad de especies reducibles en el catalizador en mol.

Los catalizadores de Co, han sido estudiados en un equipo Micromeritics AutoChem II. Se empleó una velocidad de calentamiento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta 900 $^\circ\text{C}$, manteniendo esta temperatura por 10 minutos, un caudal de corriente reductora H₂ (5%)-Ar de 30 ml min^{-1} y se cargaron 31, 59 y 118 mg de los catalizadores con 15, 10 y 5% p/p de Co para mantener el número de especies reducibles constantes. Estos parámetros cumplen con las expresiones antes reportadas.

II-3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, es una técnica de análisis de la región cercana a la superficie de los catalizadores, entre 1 a 10 nm de la superficie. La misma se basa en que al ser bombardeada con rayos X una molécula absorbe fotones y es capaz de emitir electrones. La energía cinética (EC) de los electrones emitidos dependerá de la energía del fotón ($h\nu$) y de la energía de enlace del electrón (EE), es decir de la energía requerida para

remover un electrón de la superficie. Las mismas se relacionan de acuerdo a la siguiente expresión.

$$h\nu = EE + EC$$

Midiendo la energía cinética es posible determinar qué elementos se encuentran cerca de la superficie, el estado químico de los mismos y la energía de enlace del electrón. Este último parámetro depende del elemento, el nivel interno y el ambiente químico del átomo desde el cuál es emitido el electrón.

El cálculo de las concentraciones relativas entre dos elementos se obtiene a partir de la integración de las señales de XPS. El área correspondiente para un determinado átomo (i), es igual a la intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EC_i , cuya expresión se muestra en la siguiente ecuación:

$$I_i = J(h\nu) \cdot N_i \cdot \sigma_i^x(h\nu, \Theta, x) \cdot \lambda(EC_i) \cdot T(EC_i)$$

Donde:

I_i = intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EC_i .

J = flujo incidente de rayos X en la muestra a una energía característica ($h\nu$).

N_i = densidad de átomos de la especie i .

σ_i^x = sección de fotoionización del nivel x de la especie i .

Θ = ángulo de eyección del electrón [radianes].

$\lambda(EC_i)$ = camino libre medio inelástico del fotoelectrón de energía cinética EC_i .

$T(EC_i)$ = transmisión del analizador de energía cinética EC_i .

Esta expresión es válida para superficies planas y materiales homogéneos. Si se realiza el cociente entre dos clases de átomos, y se despeja la relación de sus densidades atómicas (concentración relativa), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B^x \cdot \lambda(EC_B) \cdot T(EC_B)}{I_B \cdot \sigma_A^x \cdot \lambda(EC_A) \cdot T(EC_A)}$$

Para el procesamiento de los espectros de XPS se empleó el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK), que utiliza la ecuación anterior para el cálculo de las concentraciones relativas. Las secciones de fotoionización fueron extraídas de los datos publicados por

Scotfield. La función empleada para determinar el camino libre medio inelástico (λ) se muestra a continuación.

$$\lambda(EC_i) = a \cdot EC_i^p$$

Se observa una dependencia con la energía cinética, aunque esta función no posee una justificación física, describe la dependencia con la energía en forma razonable. El valor p es un exponente promedio para todos los materiales y es igual a 0,7414.

La función de transmisión del analizador varía con la apertura seleccionada y el modo de las lentes. El programa de adquisición del espectrómetro calcula este parámetro a partir de la siguiente ecuación, fijando los valores de a y b .

$$T(EC_i) \propto a \cdot EC_i^b$$

El área de cada pico del nivel interno se determinó por integración empleando un background tipo Shirley. Los picos se consideraron como una mezcla de funciones Gaussianas y Lorentzianas en una relación 70/30. Para determinar la energía de enlace, se tomó como referencia la señal del C 1s en 284,6 eV.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). El espectro fue obtenido con una energía de paso de 30 eV, la fuente Mg K α fue operada a 200W y 12 kV. Las regiones espectrales correspondientes a los niveles internos C 1s, Rh 3d, Co 2p, O 1s, Si 2p, Si 2s, La 4s y La 3d, se registraron para cada muestra. El procesamiento de los datos se realizó con el programa CasaXPS.

Previo al análisis de los catalizadores reducidos, los mismos fueron tratados a 500°C en H₂ por dos horas en un reactor de flujo y luego en la cámara de reacción del instrumento a 400°C en flujo de H₂/Ar durante 10 min. En el caso de los catalizadores usados, se realizó un tratamiento en vacío a 200°C por 10 minutos antes de analizarlos.

Para el ajuste de los espectros del Rh 3d, Co 2p y La 3d se tuvieron en cuenta los parámetros de los dobletes correspondientes al acoplamiento espín-orbital (j-j). En cada caso se consideró la relación de áreas entre cada tipo de doblete, igual a 3/2 para los niveles internos d y 1/2 para el nivel p. Por otra parte, la diferencia de energía entre los dos estados refleja la naturaleza paralela y antiparalela de los vectores de los momentos angular orbital y

de espín. Esta diferencia se consideró igual a 4 eV para el Rh 3d y para el Co 2p presenta valores entre 15 y 15,6 eV, dependiendo del estado de oxidación del Co.

Para estimar el tamaño de partícula metálica de los catalizadores de Rh se ha aplicado el modelo de Davis [2]. El método se basa en el cociente de intensidades de dos picos de la misma especie dispersa que provengan de dos niveles de energía diferentes, los cuales a su vez se encuentren lo suficientemente separados en energía. Los dos niveles de energía empleados fueron el Rh 3d_{5/2} que posee una energía de enlace de aproximadamente 307,0 eV y el Auger Rh M₄₅VV con una energía cinética de 301 eV. Los parámetros necesarios para aplicar el modelo son las áreas de los picos y el camino libre medio inelástico (IMFP, λ), el cuál fue determinado empleando el programa Tougaard Quases-IMFP-TPP2M. Asumiendo una morfología de fase cúbica dispersa el sistema de ecuaciones a resolver por iteración es:

$$\frac{I_1(d)}{I_2(d)} = \frac{\sigma_1 \cdot T_1 \cdot \lambda_1 \cdot \beta(d, \lambda_1)}{\sigma_2 \cdot T_2 \cdot \lambda_2 \cdot \beta(d, \lambda_2)}$$

$$\beta(d, \lambda) = 1 - \left(\frac{\lambda}{\sqrt{2} \cdot d} \right) \cdot \left[1 - e^{-\frac{\sqrt{2} \cdot d}{\lambda}} \right]$$

En donde, I es la intensidad de cada uno de los picos, σ es la sección transversal de fotoemisión, d es el tamaño de partícula, λ es el camino libre medio inelástico, T es el factor de transmisión instrumental que refleja la eficiencia de detección básica, β es el factor de atenuación que depende de la morfología de la partícula. Se ha utilizado polvo de Rh metálico como referencia.

II-3.6. Espectroscopia Laser Raman (LRS)

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

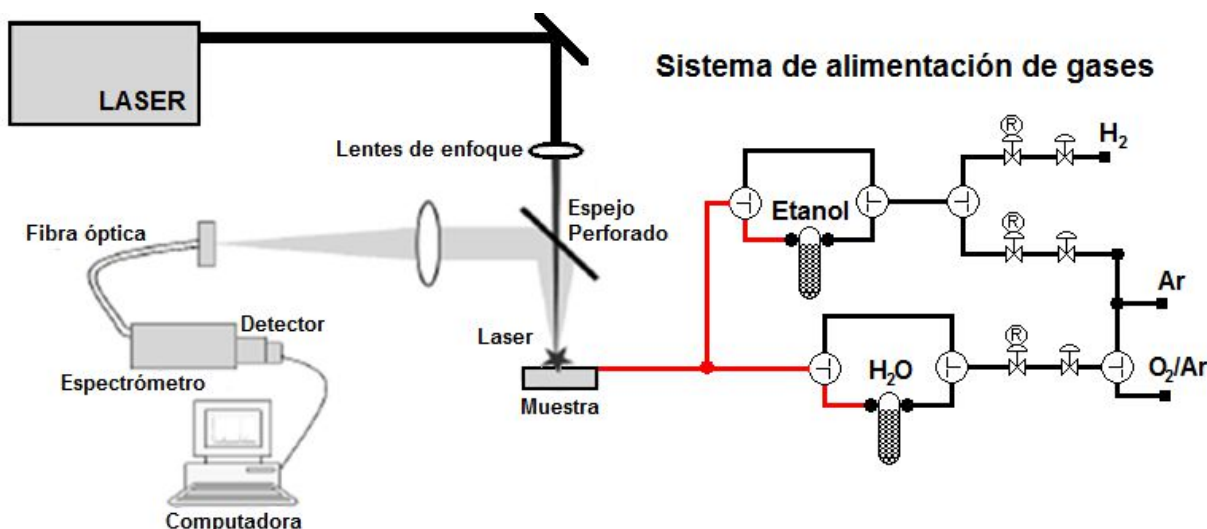


Figura II- 1. Esquema del equipo utilizado para realizar medidas Raman *in-situ*.

Los catalizadores frescos y usados fueron analizados por espectroscopia Laser Raman en un espectrómetro LabRam (Horiba- Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (50X), equipado con un detector CCD enfriado a -70°C utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics. La potencia del láser se fijó en 30 mW.

Se realizaron medidas de espectroscopia laser Raman *in-situ*, empleando una celda Linkam de alta temperatura acoplada al espectrómetro. La mezcla de reacción, con relación agua/etanol 5, fue preparada utilizando saturadores y posteriormente, fue alimentada sobre el catalizador (30 mg) en forma de polvo cargado en la celda (Figura II-1). El programa de temperatura empleado para realizar las medidas de reacción *in-situ* se muestra en la Figura II-2, mientras que para los tratamientos de reducción u oxidación seguidos por Raman se utilizó el programa de temperatura correspondiente a la Figura II-3.

Para realizar la reducción seguida por LRS:

- El catalizador fresco fue expuesto a una mezcla $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$, con una rampa de temperatura escalonada, desde temperatura ambiente hasta 500°C , tomando espectros cada 50°C .

Los pasos empleados para la reacción *in-situ* fueron:

- Calentamiento: En inerte (Ar) hasta 500°C .
- Reducción: Por dos horas en una mezcla $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ a 500°C .
- Reacción de reformado de etanol (con vapor u oxidativo): A 500°C , con relación molar agua/etanol 5 durante tres horas. Se tomaron espectros Raman cada 20 minutos.

- Enfriamiento: En flujo de inerte (Ar) hasta temperatura ambiente.

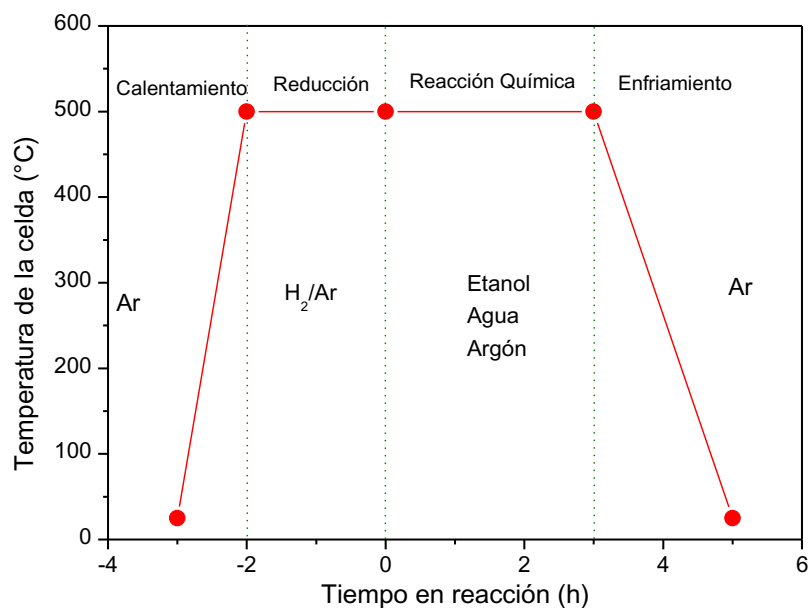


Figura II- 2. Programa de temperatura empleado en las medidas de reacción *in-situ* en la celda adosada al espectrómetro Raman.

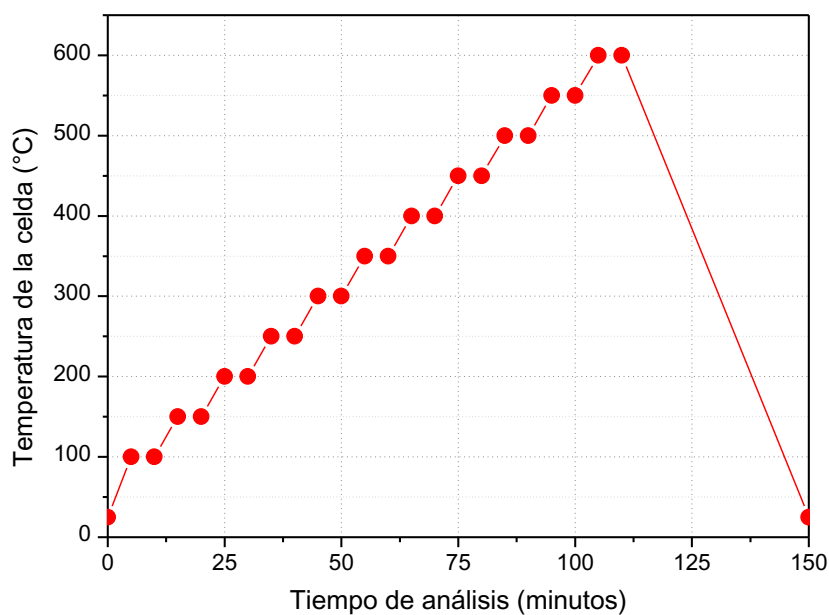


Figura II- 3. Programa de temperatura de los ensayos de reducción y oxidación, LRS *in-situ*.

En los tratamientos de oxidación seguidos por espectroscopia laser Raman:

- El catalizador usado fue expuesto a una mezcla O₂(3%)/Ar, con una rampa de temperatura creciente en forma escalonada, desde temperatura ambiente hasta 600°C, tomando espectros cada 50°C.

Los tratamientos de oxidación se realizaron tanto para los catalizadores usados in-situ, como para los empleados por 25 horas en el reactor de lecho fijo tradicional.

II-3.7. Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT)

Al enfocar un haz infrarrojo sobre una muestra en polvo, se obtienen distintas interacciones entre ambos. Por un lado, el haz incidente puede sufrir múltiples reflexiones, sin penetrar la partícula. Por otra parte, puede penetrar una o más partículas y posteriormente ser reflectado en todas las direcciones. En este último caso se habla de reflectancia difusa.

Los espectros fueron adquiridos utilizando un espectrómetro Smiths Illuminator II JY acoplado a la celda de alta temperatura confocal con el espectrómetro Raman, con una resolución de 4 cm^{-1} y 128 escaneos. El espectro de referencia corresponde al mismo catalizador en flujo de He, adquirido en forma posterior a su reducción y previo a la alimentación de la mezcla reaccionante.

II-3.8. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos utilizan un haz concentrado de electrones de alta energía que al incidir sobre la superficie de la muestra generan una serie de señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones retrodispersados difractados, fotones, luz visible y calor) que permiten obtener información de la morfología, composición química y estructura cristalina de la superficie en análisis. Los electrones secundarios y los retrodispersados son los utilizados para generar las imágenes, mientras que los primeros se utilizan para mostrar la morfología y topología de la superficie, los electrones retrodispersados son útiles para mostrar contraste de composición en muestras con más de una fase. Los electrones retrodispersados refractados son utilizados para determinar estructuras cristalinas. Los fotones (emisiones de rayos X) se utilizan para determinar la composición de la muestra dando lugar a la técnica Espectroscopia dispersiva en energía (EDS). Un microanalizador permite detectar las diversas longitudes de onda y determinar en forma precisa la composición de la muestra.

Las imágenes de SEM fueron obtenidas utilizando un Microscopio Electrónico Zeiss SUPRA 40, disponible en el Centro de Microscopías Avanzadas (CMA) de la Universidad de Buenos Aires (UBA). Las muestras fueron adheridas a cinta de carbono y no fueron recubiertas para poder realizar EDS, la energía empleada fue de 3,0 kV y la máxima amplificación fue de 500.000 X.

II-3.9. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión es similar al SEM sólo que se analizan los electrones y señales transmitidas por la muestra, es decir aquellas que la atraviesan. Esto permite obtener información tanto de la superficie como del interior de las mismas.

Las imágenes de TEM fueron obtenidas utilizando un microscopio Philips CM200 UT operado a 200 kV y temperatura ambiente. Las muestras fueron dispersadas en una malla de carbón Lacey sin usar ultrasonido.

II-3.10. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

La técnica consiste en calentar el catalizador usado en reacción, con una rampa de 10°C min⁻¹ hasta 800°C, empleando una corriente de O₂(5%)/Ar sobre la muestra. Las temperaturas a las cuales aparecen las señales de oxidación brindan distinto tipo de información, en este caso tipo de depósitos carbonosos.

Las medidas para los catalizadores de Rh fueron realizadas empleando un reactor de flujo tradicional acoplado a un espectrómetro de masas Balzers ThermoStar, siguiendo las señales m/e = 44 (CO₂), 28 (CO₂ y CO), 32 (Ar). La señal correspondiente sólo a CO₂ fue utilizada para realizar la cuantificación, mientras que las otras dos señales se siguieron para controlar el buen funcionamiento del equipo. La calibración del espectrómetro masas fue realizada por inyección de pulsos con diferentes concentraciones de CO₂/Ar.

En el caso de los catalizadores de Co se empleó un reactor de lecho fijo tradicional acoplado a un metanador, empleando un detector de ionización de llama (FID).

II-4. MEDIDAS EN REACCIÓN

Para realizar las medidas de reformado de etanol con vapor, tanto en reactores de lecho fijo como en reactores de membrana se ha montado un sistema de flujo que permita alimentar los diferentes reactivos, así como otros compuestos necesarios para realizar pretratamientos o acondicionamiento de la muestra. El sistema de flujo se encuentra conectado a un sistema de detección por cromatografía, para poder cuantificar reactivos y productos.

II-4.1. Sistema de flujo

El sistema de flujo ha sido construido completamente en acero inoxidable, tanto las cañerías como las válvulas y accesorios. En la Figura II-4 se puede observar el diagrama de flujo del sistema, las líneas rojas representan los tramos calefaccionados del sistema. Estos

tramos se mantienen a temperaturas mayores a 200°C para evitar la eventual condensación de los vapores (reactivos y productos).

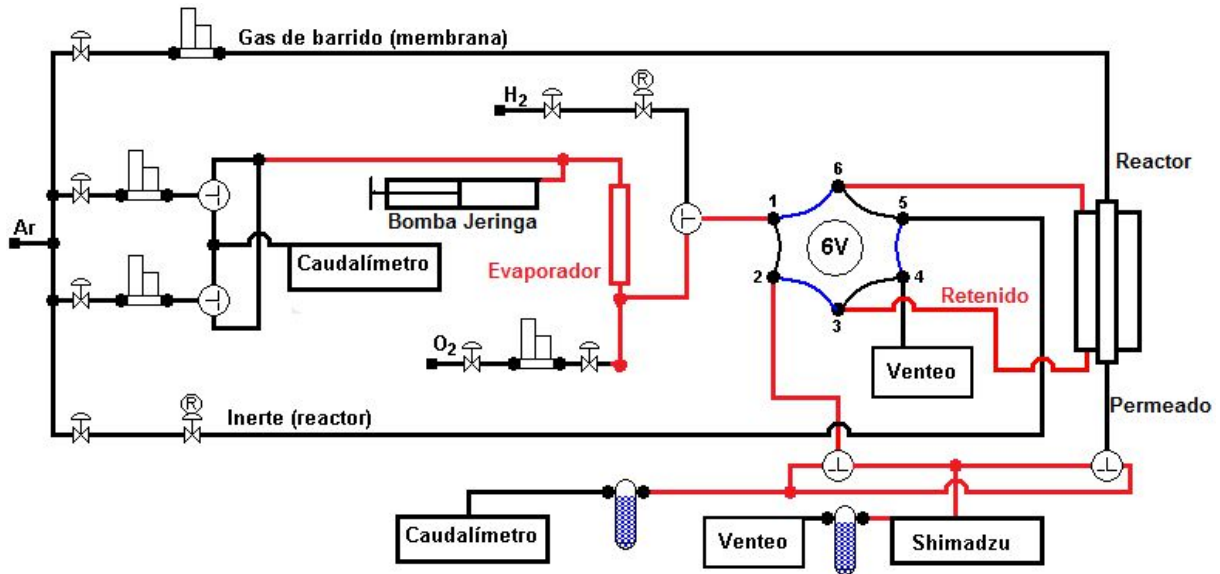


Figura II- 4. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

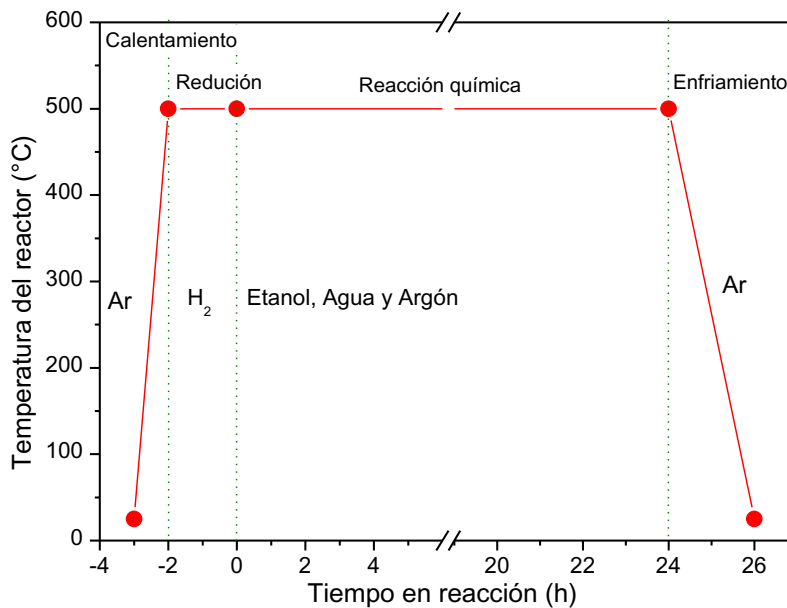


Figura II- 5. Programa de temperatura empleado en el reactor de lecho fijo.

La mezcla de reacción es preparada por gravimetría y es alimentada al sistema utilizando una bomba jeringa (APEMA), previo a su ingreso al evaporador la corriente líquida se mezcla con un gas inerte (Ar). El evaporador es un dispositivo tubular que se encuentra a 220°C, relleno con esferas inertes para aumentar el área de contacto.

El sistema cuenta con alimentación de hidrógeno para realizar los tratamientos de reducción y con alimentación de O₂ para realizar las medidas de reformado oxidativo de

etanol. En el diagrama de flujo se representa el esquema completo del equipo considerando incluso un reactor de membrana. El sistema puede operar con un reactor de lecho fijo tradicional en lugar del reactor de membrana simplemente anulando la zona de alimentación de gas de arrastre y la zona de colección de permeado.

En la Figura II-5 se presenta esquemáticamente el programa de temperatura típico empleado en reactor de lecho fijo convencional, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y pretratamiento de reducción en hidrógeno a la misma temperatura.

II-4.2. Configuraciones del reactor de membrana

Se han estudiado dos configuraciones de flujo en el reactor de membrana, como reactor propiamente dicho y como un reactor seguido de una etapa de purificación (Figura II-6). Se puede observar el esquema constructivo del reactor con membrana tubular, la membrana es concéntrica con el reactor de cuarzo. Del lado retenido se encuentra el lecho catalítico, que dependiendo de la configuración que se haya adoptado se encuentra en contacto con la membrana (reactor de membrana) ó ubicado por encima de la membrana (reactor permeador), de izquierda a derecha respectivamente. El gas de arrastre (Ar) circula en co-corriente con el lado retenido, que es por donde se alimenta la mezcla reaccionante.

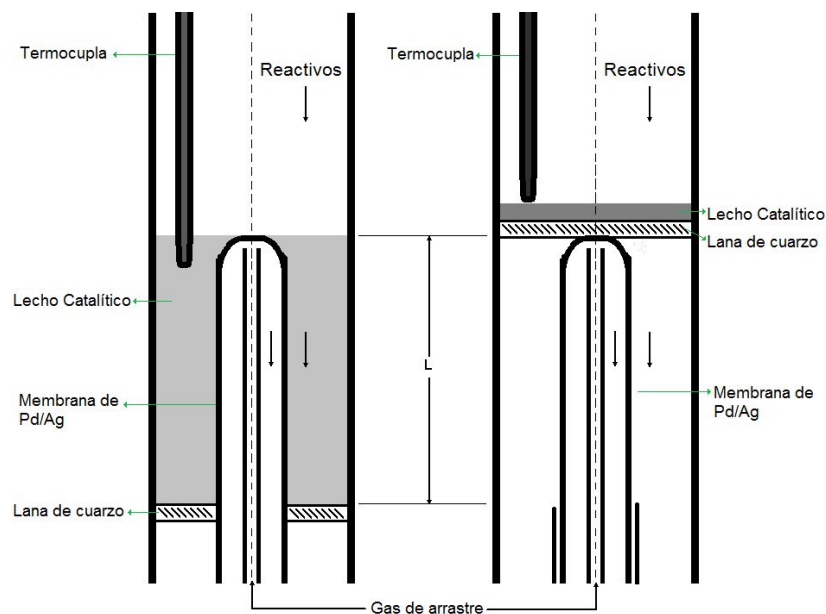


Figura II- 6. Esquemas: reactor de membrana (izquierda), reactor y permeador (derecha).

II-4.3. Sistema de detección

La detección y cuantificación tanto de reactivos como de productos fue realizada mediante cromatografía de gases empleando un equipo Shimadzu GC-2014, equipado con una

columna rellena Hayesep D® de 10 metros de longitud y un detector de conductividad térmica con Ar como gas carrier.

Se lograron optimizar los parámetros operativos del equipo para poder determinar todos los compuestos en un cromatograma de aproximadamente una hora de duración. Se emplea un caudal de carrier de 20 ml min^{-1} , inicialmente se mantiene la columna a 60°C por 15 minutos para poder resolver la mezcla de gases, luego se realiza una rampa de temperatura hasta 130°C (Figura II-7) para poder separar los vapores condensables que presentan un mayor tiempo de residencia.

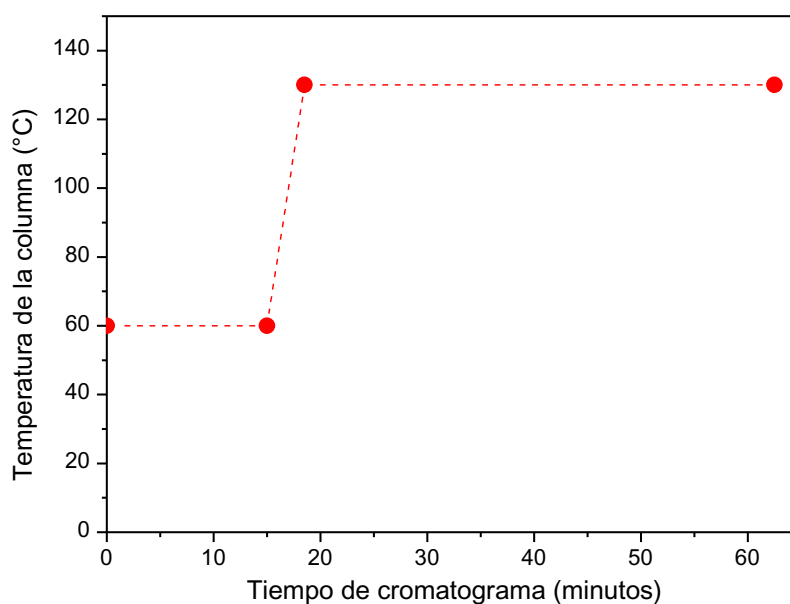


Figura II- 7. Programa de temperatura de la columna del cromatógrafo.

Tabla II- 2. Tiempos de residencia y factores cromatográficos.

Especie	Tiempo de residencia (min)	Factor ($y_i / \text{Área}$)	Error (%)
Hidrógeno	3,18	$2,47 \cdot 10^{-7}$	1,2
Monóxido de Carbono	3,59	$2,98 \cdot 10^{-6}$	3,5
Oxígeno	3,60	$1,07 \cdot 10^{-6}$	2,5
Metano	4,34	$1,05 \cdot 10^{-6}$	2,0
Dióxido de Carbono	6,29	$3,85 \cdot 10^{-6}$	3,6
Etileno	10,20	$8,21 \cdot 10^{-7}$	3,0
Agua	20,12	$9,86 \cdot 10^{-7}$	10
Acetaldehído	31,13	$4,46 \cdot 10^{-6}$	5,0
Ácido Acético	35,40	$7,89 \cdot 10^{-6}$	7,5
Etanol	41,57	$2,73 \cdot 10^{-6}$	5,0
Acetona	60,92	$9,43 \cdot 10^{-6}$	8,3

En la Tabla II-2 se detallan los tiempos de retención en la columna y el factor de calibración. Debe notarse que en todas las calibraciones se utilizaron rangos de composiciones que incluyan los valores en la alimentación y en la salida del reactor.

II-4.4. Condiciones de reacción

La reacción de reformado de etanol es sensible a diferentes parámetros, entre los más importantes se destacan la temperatura del sistema, masa de catalizador, flujo de reactivos, composición de etanol y relación agua/etanol empleada.

A mayores temperaturas de reacción se favorecerá la formación de los productos gaseosos (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y C_2H_4), disminuyéndose también la formación de especies carbonosas.

En la presente Tesis se realizaron los ensayos experimentales empleando valores de variables comprendidos en el rango tabulado en la Tabla II-3.

Tabla II- 3. Variables experimentales.

<i>Variable</i>	<i>Rango</i>	<i>Unidades</i>
Presión	1	Atm
Temperatura	450 a 550	°C
Relación molar agua/etanol	3 a 10	
Masa de catalizador	10 a 140	mg
Composición etanol	0,02 a 0,025	Fracción molar
Flujo total	67,8	mL min ⁻¹

En los ensayos de reacción se empleó cuarzo como diluyente del catalizador, en reactores de flujo convencional se emplearon 60 mg de cuarzo, mientras que en el reactor de membrana se emplearon 4,5 g de cuarzo para poder alcanzar un área de permeación de 4 cm².

II-4.5. Regeneración de la membrana

Debido a problemas de contaminación con especies formadas durante la reacción química es necesario realizar tratamientos de regeneración periódicos de la membrana. El tratamiento realizado (Figura II-8) consiste en un calentamiento suave hasta 400°C en atmósfera inerte, luego un tratamiento en flujo de aire por 10 minutos y finalmente dos horas de reducción en una corriente de hidrógeno puro. Posterior al tratamiento de regeneración se realizaron medidas de permeabilidad para asegurar que la membrana no sufrió cambios en la superficie.

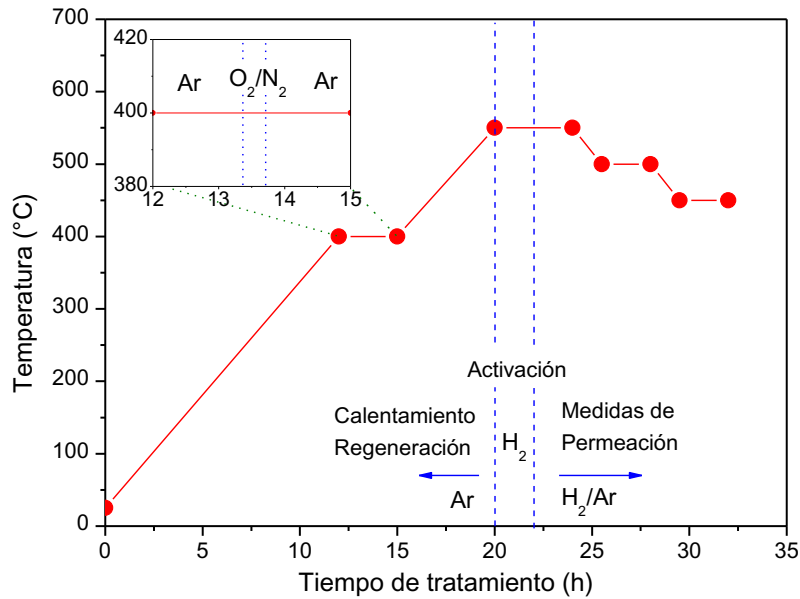


Figura II- 8. Tratamiento de regeneración y activación de la membrana de Pd/Ag.

II-4.6. Definiciones

En la bibliografía existen diversas formas de expresar los resultados, por lo tanto a continuación se detallará la forma de cálculo adoptada en el presente trabajo de Tesis.

II-4.6.1. Flujo de alimentación y de productos

Las corrientes de alimentación y de productos contienen tanto gases como vapores, esta mezcla de compuestos hace que sea complicado determinar en forma exacta el flujo utilizando un caudalímetro de burbuja. Es por ello que se ha utilizado el caudal de argón como referencia y los caudales de alimentación y productos se determinan con la siguiente fórmula:

$$F_T = \frac{F_{Ar}}{1 - \sum y_i}$$

En donde:

F_{Ar} : flujo de argón en ml min^{-1} medido al comienzo en condiciones normales, utilizando un caudalímetro de burbuja.

y_i : fracción molar de cada uno de los reactivos o productos, según corresponda, determinada por cromatografía.

Al emplear un flujo de Ar elevado como diluyente de la corriente, los errores en la determinación cromatografica tienen menos impacto sobre el flujo total. A modo de ejemplo se realizará el cálculo del flujo suponiendo la condición más desfavorable desde el punto de vista de la propagación de errores, que es cuando se emplea una relación molar agua/etanol 5 y se produce únicamente el reformado de etanol con vapor. Esto se debe a que todas las

reacciones que componen el reformado de etanol son con aumento del número de moles, a excepción de la reacción de desplazamiento de gas de agua que procede sin aumento del número de moles.

$$F_T^0 = F_{Ar} + F_{Etanol}^0 + F_{Agua}^0; y_{Etanol}^0 = 0,02$$

$$50 \cdot F_{Etanol}^0 = F_{Ar} + F_{Etanol}^0 + 5 \cdot F_{Etanol}^0 \rightarrow F_{Ar} = 44 \cdot F_{Etanol}^0$$

$$F_{H_2} = 6 \cdot F_{Etanol}^0; F_{CO_2} = 2 \cdot F_{Etanol}^0; F_{Agua} = (5 - 3) \cdot F_{Etanol}^0$$

$$F_T = 44 \cdot F_{Etanol}^0 + \{6 \cdot F_{Etanol}^0 + 2 \cdot F_{Etanol}^0 + 2 \cdot F_{Etanol}^0\}$$

$$F_T = 44 \cdot F_{Etanol}^0 + \{10 \cdot F_{Etanol}^0\}$$

Debido a que el flujo de Ar es medido al comienzo del estudio con un caudalímetro de burbuja y la fracción molar de etanol en la corriente de alimentación (medida por triplicado) se ajusta para que sea la reportada ($y_{Etanol}^0 = 0,02$), se supone que la fuente de error en la determinación son las composiciones de la corriente de salida del reformador (valor entre llaves). Por lo tanto para el cálculo del error se tomará esta parte de la ecuación y se la afectará por el mayor valor de dispersión en las medidas cromatográficas (10%), obtenido para el agua.

$$F_T^{+10\%} = 55 \cdot F_{Etanol}^0; F_T^{-10\%} = 53 \cdot F_{Etanol}^0$$

Por lo tanto, se puede observar que, aún en el caso más desfavorable el error en el flujo total fue de 1,85%.

II-4.6.2. Conversión de etanol

Como se mencionó anteriormente el sistema de detección permite detectar y cuantificar todas las posibles especies que intervienen en la reacción. Es por ello que la conversión de etanol puede ser calcula en forma directa con la siguiente ecuación:

$$X_{Etanol} = \frac{100 \cdot (F_{Etanol}^0 - F_{Etanol})}{F_{Etanol}^0}$$

En donde:

X_{Etanol} : conversión de etanol.

F_{Etanol}^0 : flujo de etanol en moles por minuto en la corriente de alimentación. Calculada como la fracción molar de etanol al ingreso por el flujo total de alimentación.

F_{Etanol} : flujo de etanol en la corriente de salida (productos) del reactor. Calculada como la fracción molar determinada por cromatografía por el flujo total de salida.

II-4.6.3. Tiempo de contacto

Para el cálculo se realiza el cociente directo entre la masa cargada de catalizador y el flujo total alimentado en condiciones normales de temperatura y presión:

$$W/F = \frac{m_c}{F_T^0}$$

En donde:

W/F : tiempo de contacto en unidades de $g\ h\ L^{-1}$.

m_c : masa de catalizador.

F_T^0 : flujo total de alimentación en condiciones normales.

II-4.6.4. Distribución de productos.

La distribución de productos se expresa excluyendo reactivos (H_2O y C_2H_5OH) e inerte (Ar). La misma se calcula según la fórmula:

$$y_i^P = \frac{F_i}{\sum F_j}$$

En donde:

y_i^P : composición del producto i (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_4O , $C_2H_4O_2$ o C_3H_6O).

F_i : flujo molar del producto considerado i .

F_j : flujo molar de cada uno de los productos.

II-4.6.5. Rendimiento a hidrógeno.

Para expresar el rendimiento de los catalizadores a hidrógeno se adoptó el cociente entre el flujo molar de hidrógeno producido y el flujo molar de etanol alimentado:

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{Etanol}^0}$$

En donde:

R_{H_2} : rendimiento a hidrógeno

F_{H_2} : flujo de hidrógeno producido en base molar ($mol\ min^{-1}$).

F^0_{Etanol} : flujo molar de etanol en la alimentación (mol min⁻¹).

II-4.6.4. Relación de gas de arrastre

En los reactores de membrana se debe definir una variable que tenga en cuenta la relación entre el caudal de gas de arrastre empleado con el caudal de etanol alimentado en base molar.

$$R_{GA} = \frac{F_{GA}}{F^0_{Etanol}}$$

En donde:

R_{GA} : relación de gas de arrastre.

F_{GA} : caudal molar de inerte utilizado como gas de arrastre (mol min⁻¹)

F^0_{Etanol} : es el flujo molar de etanol en la alimentación (mol min⁻¹). Este valor será cambiado por el flujo de hidrógeno en la alimentación cuando se realicen los estudios de permeabilidad de la membrana con mezclas H₂/Ar.

II-4.6.5. Recuperación de hidrógeno

Para el análisis de resultados en el reactor de membrana se define la recuperación de hidrógeno, esta variable representa la cantidad de hidrógeno permeado sobre el total de hidrógeno producido. Es una cuantificación directa de la cantidad de hidrógeno de elevada pureza producido.

$$Recuperación_{H_2}(\%) = \frac{H_2 \text{ permeado} \cdot 100}{H_2 \text{ Total producido}}$$

II-5. SIMULACIÓN

El reactor de lecho fijo ha sido simulado utilizando el programa libre Coco Simulator, disponible en línea para ser descargado [3]. El paquete de propiedades termodinámicas empleado fue Peng Robinson. Los cálculos se realizaron por minimización de energía libre de Gibbs, empleando el reactor de Gibbs disponible en el programa.

Previo a su empleo, la confiabilidad del programa de cálculo fue verificada mediante la comparación con otros dos programas de cálculos termodinámicos, uno desarrollado por la Universidad de Colorado [4] y el otro desarrollado por la NASA [5], empleando las condiciones de reacción reportadas por Díaz Alvarado y García [6] para el reformado de etanol con vapor, relación molar agua/etanol 4, sin diluir en argón, presión 1 atmósfera y temperatura en el rango 400-500°C. Como se puede ver en la Tabla II-4 las desviaciones con

respecto a los valores previamente reportados y a los simulados con el otro programa fueron siempre menores al 2%.

Tabla II- 4. Comparación de la simulación

Fuente	Temperatura (°C)	Composiciones					
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
[4]	400	31,05	0,51	24,62	43,82	0,00	0,00
	450	42,10	1,37	23,97	32,52	0,00	0,00
	500	51,90	3,17	22,62	22,30	0,00	0,00
[5]	400	31,17	0,51	24,61	43,70	0,00	0,00
	450	42,24	1,39	23,96	32,42	0,00	0,00
	500	53,56	3,31	23,26	22,85	0,00	0,00
Esta Tesis	400	31,24	0,52	24,61	43,64	0,00	0,00
	450	42,32	1,40	23,95	32,33	0,00	0,00
	500	52,11	3,23	22,58	22,08	0,00	0,00

II-6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, HandBook of Heterogeneous Catalysis, 2 ed., Wiley-VCH, 2008.
- [2] S.M. Davis, Journal of Catalysis 117 (1989) 432-446.
- [3] J.v. Baten, Coco Simulator v. 2.07, AmsterCHEM, <http://www.cocosimulator.org/>, 2014.
- [4] D. Dandy, Chemical Equilibrium Calculation, 2014.
- [5] M.J. Zehe, B.J. McBride, S. Gordon, Chemical Equilibrium with Applications, Nasa, <http://cearun.grc.nasa.gov/>, 2010.
- [6] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, Chemical Engineering Journal 165 (2010) 649-657.

*“Lo que con mucho trabajo se adquiere, más se ama.”
Aristóteles.*

CAPÍTULO III

CATALIZADORES DE RODIO



ÍNDICE

Índice.....	85
III-1. Resumen.....	86
III-2. Introducción.....	87
III-3. Caracterización de los soportes.....	88
III-3.1. Superficie específica.....	88
III-3.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	88
III-4. Caracterización de catalizadores frescos y reducidos.....	89
III-4.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	90
III-4.2. Quimisorción de monóxido de carbono.....	91
III-4.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	92
III-4.5. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	94
III-4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	95
III-5. Reformado de etanol con vapor.....	96
III-5.1. Equilibrio Termodinámico.....	96
III-5.2. Reacción en fase homogénea.....	97
III-5.3. Estudio de la influencia de la relación de reactivos.....	98
III-5.4. Comparación con los resultados de bibliografía.....	105
III-6. Caracterización de catalizadores usados.....	109
III-6.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	109
III-6.2. Espectroscopia Laser Raman (LRS).....	111
III-6.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	116
III-6.4. Oxidación a temperatura programada (TPO).....	118
III-6.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	119
III-6.6. Discusión del mecanismo de reacción.....	121
III-7. Conclusiones.....	123
III-8. Bibliografía.....	123

III-1. RESUMEN

En el presente capítulo se detalla el estudio de catalizadores de Rh soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en la reacción de reformado de etanol con vapor. El capítulo fue organizado como una presentación secuencial de las etapas de caracterización de soportes y de catalizadores frescos, evaluación catalítica y caracterización de catalizadores usados. Aunque todos los catalizadores resultaron activos para el reformado de etanol con vapor, el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ fue el más estable en todas las condiciones de reacción y por tanto ha sido seleccionado para su posterior uso en el reactor de membrana.

Para caracterizar los soportes y catalizadores se emplearon diversas técnicas: Difracción de rayos X (DRX), espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS), adsorción de N_2 (BET- N_2), adsorción de CO, espectroscopia laser Raman (LRS) tradicional e in-situ, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y oxidación a temperatura programada (TPO). Mediante la caracterización de los catalizadores usados se estudiaron las causas de la desactivación observada.

III-2. INTRODUCCIÓN

El reformado de etanol con vapor es un sistema complejo que involucra siete reacciones linealmente independientes, por tanto la distribución de productos obtenida tiene una gran dependencia con las condiciones de reacción empleadas [1]. Debido a la gran variedad de reacciones, es posible obtener varios subproductos (CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ y $\text{C}_{(s)}$), siendo los depósitos carbonosos los principales responsables de la desactivación de los catalizadores [2, 3].

Se ha reportado [1, 2] que los metales del grupo VIII son muy activos para la reacción de reformado de etanol debido a su habilidad para romper el enlace C-C, particularmente se ha reportado al Rh como más activo de todos ellos. La principal limitación práctica para la aplicación de catalizadores basados en metales nobles es su elevado costo, por lo tanto en el presente trabajo de tesis se ha intentado desarrollar un catalizador con bajo contenido de metal, menor al 1% en peso. La baja carga de metal podría ayudar a obtener una mayor dispersión de la fase activa y por lo tanto menor tamaño de partícula metálica, lo cual podría resultar beneficioso ya que según lo reportado en bibliografía [1] las reacciones de formación de carbón requieren de partículas metálicas de mayor tamaño que la reacción de reformado de etanol.

El soporte empleado juega un rol fundamental en la estabilidad del catalizador durante la reacción, principalmente en la resistencia a la formación de carbón. En forma ideal debe poseer elevada área superficial para obtener partículas metálicas pequeñas, comportamiento levemente básico para inhibir la deshidratación del etanol y poseer una fuerte interacción con el metal para evitar el sinterizado y la oxidación. Los sistemas binarios La_2O_3 - SiO_2 combinan las características levemente básicas del lantano con la elevada superficie específica del SiO_2 hidrofílico (Aerosil®). En bibliografía se ha reportado [4] la formación de una especie disilicato de lantano ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), que dependiendo de la carga de óxido de lantano puede o no cubrir la partícula esférica de SiO_2 . La presencia de esta nueva especie le confiere al sólido resistencia estructural en presencia de agua.

El Rh soportado en óxidos binarios La_2O_3 - SiO_2 ha sido estudiado [5-7] para reacciones de gas de agua, reformado seco y combinado de metano, mostrando elevada actividad y una gran estabilidad, debida a la fuerte interacción metal soporte.

El agregado de pequeñas cantidades de cerio ha sido reportado [8] como un efectivo promotor del Pd en la reacción de reducción catalítica de NO con metano, razón por la cual se estudiará el efecto promotor del Ce sobre los catalizadores de Rh empleados en el reformado de etanol.

En el presente capítulo se han estudiado catalizadores de Rh soportados en diferentes sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con y sin promover con cerio, en el reformado de etanol con vapor.

III-3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Se han preparado sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para su empleo como soporte. Los mismos fueron sintetizados mediante impregnación a humedad incipiente de nitrato de lantano sobre sílice de alta área, variando la composición másica de óxido de lantano en el rango entre 15 y 40% p/p. Sobre el soporte con 15% p/p de La_2O_3 se preparó una variante de una de las formulaciones adicionando Ce como promotor. Para determinar las propiedades texturales y estructurales se realizaron medidas de superficie específica y difracción de rayos X de los soportes.

III-3.1. Superficie específica

El área específica de los soportes fue determinada mediante isotermas de adsorción con N_2 , empleando el método BET. El valor del mismo se encuentra reportado en la Tabla III-1.

Tabla III- 1. Área específica de los diferentes soportes.

Soporte	Superficie BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SiO_2	200
$\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	188
$\text{La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2$	143
$\text{La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$	88
$\text{CeO}_2(2)\text{-La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	123

Como se puede observar la sílice (SiO_2) posee el mayor valor de área específica, que disminuye al aumentar el contenido de lantano, así como con el agregado de cerio, estos resultados siguen la misma tendencia que los reportados por Vidal y colaboradores [4] para sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

III-3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de los distintos soportes (Figura III-1) muestran un halo amorfo correspondiente a la sílice y dos señales en la región del disilicato de lantano (JCPDS N° 21-1014), un hombro a $2\theta = 29^\circ$ y una reflexión ancha a $2\theta = 45^\circ$. Al aumentar el contenido de lantano, se observa el aumento de intensidad de las señales debidas al $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

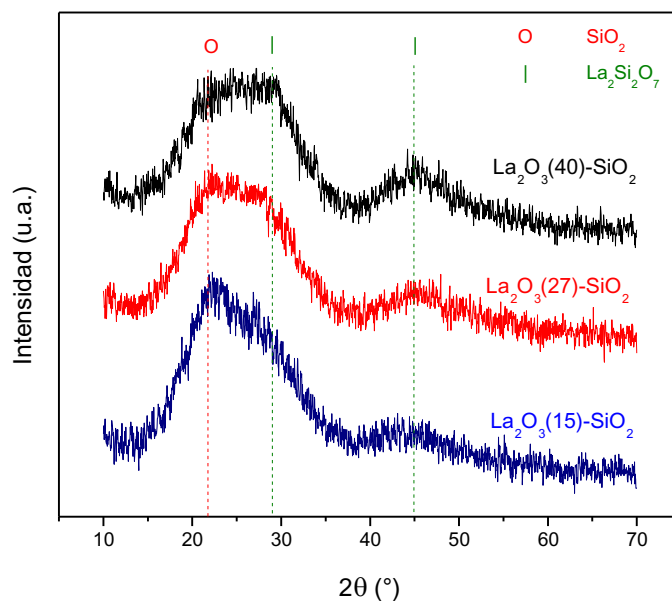


Figura III- 1. Diffractogramas de los soportes calcinados a 550°C.

La influencia del tratamiento de calcinación sobre el grado de cristalinidad de los sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ha sido estudiado por Kępiński y colaboradores [9], los sólidos fueron preparados mediante impregnación a humedad incipiente de nitrato de lantano sobre sílice de alta área (Aerosil®), estudiando dos cargas de óxido de lantano, 35 y 65% p/p. Los autores reportan que es necesario realizar tratamientos de calcinación en aire a temperaturas por encima de 950°C para que se forme la fase cristalina I- $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, por debajo de esta temperatura los difractogramas obtenidos sólo evidencian la presencia de dos fases amorfas, una correspondiente la sílice y la otra correspondiente al disilicato de lantano. Al aumentar la temperatura de calcinación aumenta la cristalinidad del disilicato de lantano, sin embargo el área específica del material sufre una disminución considerable. Vidal *et al* [4], reportaron que en los sólidos SiO_2 , $\text{La}_2\text{O}_3(7,5)\text{-SiO}_2$ y $\text{La}_2\text{O}_3(37,5)\text{-SiO}_2$ se observa la misma tendencia, al aumentar la temperatura de calcinación por encima de 900°C se produce un descenso brusco del área específica del sólido.

La presencia de fases amorfas de SiO_2 y el $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Figura III-1), es consistente con lo reportado por Kępiński [9], debido a la baja temperatura de calcinación empleada (550°C). Esto permitió obtener elevados valores de área específica, determinados por el método BET (Tabla III-1).

III-4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES FRESCOS Y REDUCIDOS

Los catalizadores $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(\text{X})\text{-SiO}_2$ ($\text{X} = 15, 27$ ó 40% p/p) se sintetizaron mediante impregnación a humedad incipiente de la sal $\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre los soportes previamente

descriptos, en todos los catalizadores la carga de rodio fue 0,6% p/p y la temperatura de calcinación empleada fue 550°C. Los catalizadores han sido caracterizados luego de realizar la calcinación (frescos) y luego de realizar un tratamiento de reducción en sistema de flujo a 500°C (reducido).

III-4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En los difractogramas correspondientes a los catalizadores (Figura III-2) se observó el mismo patrón que en los soportes, un halo correspondiente a la sílice y dos señales de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ambas especies amorfas. Por tanto, la impregnación a humedad incipiente de bajas cargas tanto de metal activo, como de cerio, no afectaron significativamente la estructura del soporte.

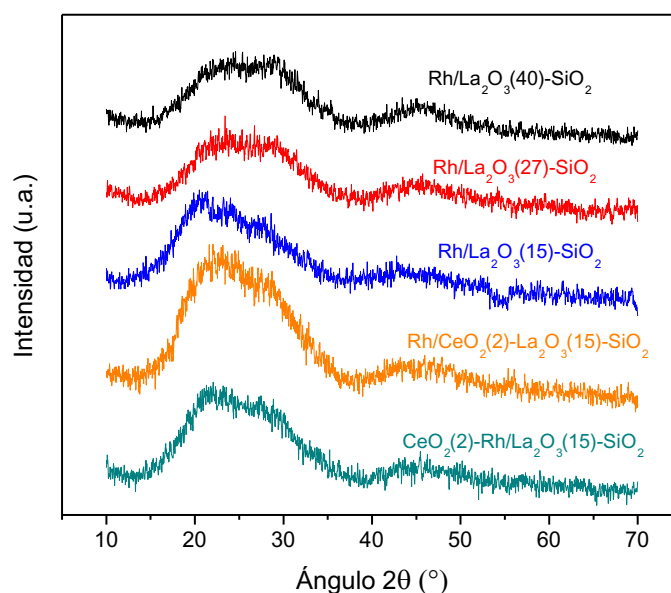


Figura III- 2. Difractogramas de los catalizadores de Rh calcinados.

Se ha reportado [4, 10] que durante la impregnación de la fase activa sobre el soporte puede producirse la redisolución del lantano en la solución de síntesis. Vidal et al [4], estudiaron la estabilidad del sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ frente a mezclas ácidas que simulan las soluciones utilizadas para impregnar metales. Al someter los soportes calcinados a 600°C a una solución de HNO_3 ($\text{pH} = 1$) se observó la completa redisolución del La_2O_3 , el análisis del sólido obtenido del secado de la solución presentaba lantano y silicio en proporción La:Si 1:1, indicando que el disilicato de lantano se redisuelve en medio ácido. Al aumentar la temperatura de calcinación, y por ende la cristalinidad del soporte, los autores detectaron mayor cantidad de lantano remanente en el sólido y menor cantidad en la solución ácida, concluyendo que la cristalinidad aumenta la resistencia a redisolverse del disilicato de

lantano. Kieffer y colaboradores [10], estudiaron la estabilidad del soporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ calcinados a 450°C frente a la impregnación de una solución de la sal RhCl_3 ($\text{pH} = 0,37$), reportando una redisolución del 70% del lantano. Sin embargo, los autores reportan que la redisolución está fuertemente influenciada por el pH de la solución, no detectándose lantano en el residuo de impregnación cuando se emplea una solución con $\text{pH} = 6$. Las soluciones de la sal de $\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleadas en la presente Tesis para preparar los catalizadores presentaron un $\text{pH} \sim 6$, por lo tanto de acuerdo a lo discutido anteriormente no debería observarse redisolución del disilicato de lantano. La similitud entre los difractogramas de los soportes y los catalizadores indicaría que no se ha producido la redisolución del mismo.

III-4.2. Quimisorción de monóxido de carbono

La dispersión metálica de los diferentes catalizadores (Tabla III-2) fue determinada mediante quimisorción de monóxido de carbono, empleando una relación $\text{CO/Rh} = 1$, la cual fuera determinada por espectroscopia infrarroja en estudios previos [6] sobre catalizadores $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2$, se supone un comportamiento similar para los catalizadores con diferentes contenidos de lantano. Previo al estudio de los catalizadores se realizaron medidas de quimisorción de los soportes comprobando que no se produce adsorción de CO sobre los mismos, incluso en el soporte con Ce.

Tabla III- 2. Dispersión y tamaño de partícula metálica determinados por quimisorción.

Catalizador	Dispersión metálica (%)	Tamaño de Partícula (nm) ^a
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	29	3,7
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2$	81	1,3
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$	79	1,4
$\text{Rh/CeO}_2(2)\text{-La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	87	1,2
$\text{CeO}_2(2)\text{-Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	83	1,3

^aDeterminado empleando la relación entre dispersión y tamaño de partícula reportada por Ertl [11].

En la Tabla III-2 se puede observar que a pesar de la diferencia en la dispersión metálica todos los catalizadores presentan partículas de rodio en el orden de los nanómetros, con tamaños entre 1,2 y 4 nm. Esta característica podría ser beneficiosa para los catalizadores debido a que se ha reportado [1] que para que se produzca el reformado de etanol se requieren partículas más pequeñas que para las reacciones de producción de carbón.

Cuando se agregó cerio al catalizador se obtuvo una dispersión metálica mayor que en el caso del catalizador no promovido, eso podría deberse a una redispersión de las partículas metálicas al realizar la calcinación del catalizador final debido a las propiedades redox del

CeO₂, o a errores en la determinación debido a interacciones de la cupla Rh-Ce con el adsorbato (CO).

III-4.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición atómica superficial de todos los elementos que componen el catalizador ha sido estudiada empleando XPS. El estudio se ha centrado además en caracterizar las especies de Rh, estudiando la reducibilidad, tamaño de partícula y composición superficial del metal. Las energías de enlace del Rh y el La 3d, así como las composiciones atómicas superficiales de los catalizadores reducidos se reportan en la Tabla III-3. La energía de enlace del Rh 3d_{5/2} en todos los casos fue de 306,9 ± 0,2 eV. Ha sido reportado [12] que la especie Rh⁺³ presenta energías de enlace en el rango de 308,3 a 310,5 eV, el Rh⁺¹ aparece a 308,1 eV y la especie metálica Rh⁰ debería aparecer en el rango 307,0 - 307,5 eV, por lo tanto, en todos los catalizadores el metal se encuentra completamente reducido. La composición atómica superficial determinada por XPS es similar a la nominal (Tabla III-4), también se puede observar que al aumentar el contenido nominal de lantano aumenta su composición superficial. El catalizador con 15% p/p de La₂O₃ presentó el menor contenido de Rh en la superficie.

Tabla III- 3. Energías de enlace y composiciones determinadas por XPS de los catalizadores reducidos.

Catalizador	Rh 3d ^a	La 3d ^a	%Rh	%La	%Si	%O	%Ce
Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	306,8 (2,8)	835,2 (3,4)	0,11	2,03	33,00	64,86	--
Rh/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	307,1 (3,1)	834,9 (3,5)	0,18	3,10	32,25	64,47	--
Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	306,7 (2,7)	835,0 (3,4)	0,24	4,34	32,93	62,47	--
Rh/CeO ₂ (2)-La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	306,8 (3,4)	835,1 (3,6)	0,17	2,31	32,84	64,03	0,65
CeO ₂ (2)-Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	306,8 (3,1)	835,0 (3,5)	0,13	2,01	32,79	64,56	0,51

^aEfecto de carga corregido con la energía de enlace del C 1s = 284,6 eV.

Faroldi y colaboradores [13], reportaron la caracterización del soporte binario La₂O₃-SiO₂ con diferentes contenidos de óxido de lantano, empleando distintas técnicas, como DRX, espectroscopia de iones dispersados (ISS) y XPS. Cuando comparan el espectro de la región La 3d del soporte, con una muestra de óxido de lantano puro, obtienen similares energías de enlace. Sin embargo, tanto la separación entre el pico principal y el satélite, así como el cociente de intensidades de estos dos picos es diferente. Estas diferencias pueden asignarse a la formación de una fase dispersa de silicato de lantano sobre la superficie del catalizador. Los autores sugieren que para una concentración de 40% p/p de La₂O₃ se forma una capa uniforme de disilicato de lantano (La₂Si₂O₇) sobre el soporte. Cuando el contenido de óxido

de lantano es menor al 40% p/p el disilicato de lantano no cubre toda la superficie, mientras que para mayores concentraciones de La_2O_3 se produce la segregación del óxido de lantano (LaO_x) en la superficie. Al emplear estos soportes para preparar catalizadores basados en Ru, los autores encontraron que la interacción entre el rutenio y el soporte aumenta con el contenido de lantano, hasta el $\text{La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2$.

En los catalizadores de Rh (Tabla III-3), la energía de enlace del pico principal del La $3d_{5/2}$ difiere levemente de la reportada [14] para el óxido La_2O_3 puro (834,6 eV), además para todos los catalizadores se obtuvieron separaciones pico principal-satélite en torno a 3,7 eV, las cuales se encuentran de acuerdo a lo reportado previamente [13] para los catalizadores de $\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. También se observa, que al aumentar la concentración de lantano en el soporte la concentración atómica superficial de La aumenta.

Tabla III- 4. Composiciones nominales másicas y atómicas (%).

Catalizador	Composiciones másicas					Composiciones atómicas				
	Rh	La	Ce	Si	O	Rh	La	Ce	Si	O
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	0,6	12,7	--	39,5	47,2	0,13	2,06	--	31,57	66,24
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2$	0,6	22,9	--	33,9	42,6	0,14	4,08	--	29,88	65,88
$\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$	0,6	33,9	--	27,9	38,2	0,16	6,63	--	26,96	64,83
$\text{Rh/CeO}_2(2)\text{-La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	0,6	12,5	1,6	38,7	46,6	0,13	2,04	0,28	31,32	66,23
$\text{CeO}_2(2)\text{-Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	0,6	12,5	1,6	38,7	46,6	0,13	2,04	0,28	31,32	66,23

Con el objetivo de estimar el tamaño de partícula del Rh se empleó el modelo propuesto por Davis [15], el cual considera dos niveles de energía lo suficientemente separados, en este caso Rh 3d y el pico Auger Rh $M_{45}VV$ (ver Capítulo II). Con los diámetros de partícula calculados se estimó la dispersión utilizando la expresión reportada por Ertl [11]. En la Tabla III-5 se detallan los resultados obtenidos, los cuales siguen la misma tendencia que aquellos determinados mediante quimisorción de monóxido de carbono (Tabla III-2), salvo para el caso del catalizador $\text{CeO}_2\text{-Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. En este catalizador, la cupla Ce-Rh podría presentar una interacción con el monóxido de carbono diferente al Rh metálico, pudiendo generar así errores en la determinación de la cantidad de CO quimisorbido. Debe notarse que las dispersiones obtenidas por XPS empleando el modelo de Davis para los catalizadores $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ y el $\text{CeO}_2\text{-Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ son similares, siendo este resultado más coherente que el obtenido por quimisorción, ya que el cerio se impregnó sobre el sólido $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ calcinado.

Al analizar el espectro XPS de la región Ce 3d (Fig. III-3) del catalizador $\text{Rh/CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, calcinado y reducido, se observa una baja relación señal ruido debido a la

baja carga de este elemento (2% p/p de CeO_2). Esto no permite determinar las concentraciones relativas de especies Ce^{4+} y Ce^{3+} . Sin embargo, se observa que el pico a 916,5 eV, correspondiente a la especie Ce^{4+} [16], desaparece completamente en el sólido reducido. Si bien la especie Ce^{4+} se reduce en forma superficial a temperaturas por encima de 530°C [17], se ha reportado que la presencia de un metal noble, en este caso Rh, disminuye en forma considerable la temperatura de reducción. Esto podría indicar que en ambos catalizadores, el cerio se encontraría completamente reducido a Ce^{+3} en la superficie.

Tabla III- 5. Tamaños de partícula y dispersión metálicas calculadas por XPS.

Catalizador	d_p (nm)	D_{XPS} (%)	D_{CO} (%)
Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	2,5	43	29
Rh/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	1,4	77	81
Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	1,7	63	79
Rh/CeO ₂ -La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	1,2	89	87
CeO ₂ -Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	2,4	45	83

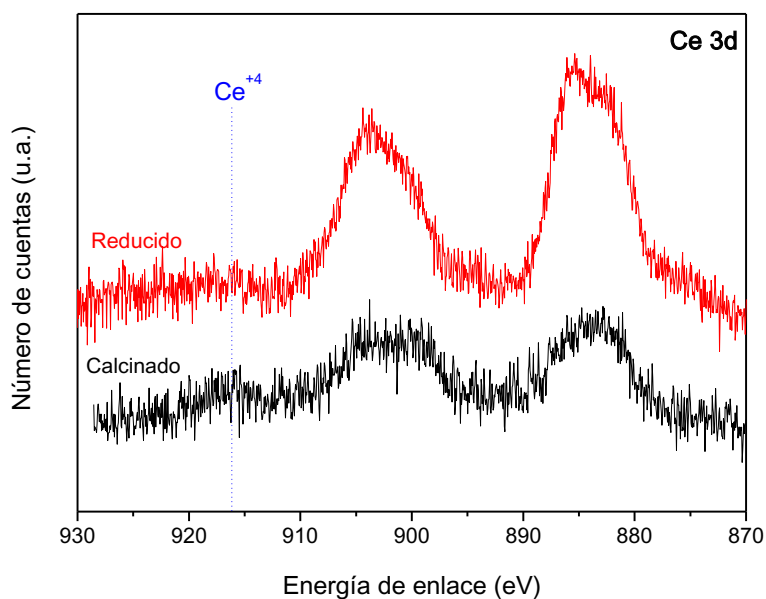


Figura III- 3. Región Ce 3d de los catalizador Rh/CeO₂-La₂O₃(15)-SiO₂, calcinado y reducido.

En resumen, empleando XPS fue posible corroborar que el metal se encuentra reducido y depositado en forma de nanopartículas (1,2 - 3,7 nm) en la superficie del soporte.

III-4.5. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La morfología del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (Figura III-4). En las micrografías se aprecian sólo aglomerados de

partículas esféricas, cada una de aproximadamente 20 nm de diámetro. Estas esferas corresponden a las nanopartículas de la sílice empleada.

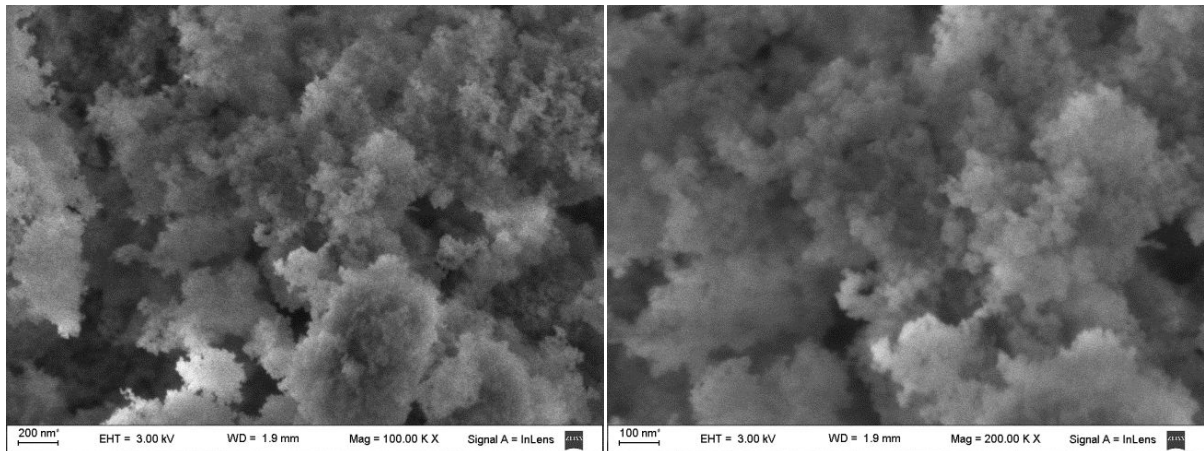


Figura III- 4. Imágenes SEM del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido.

III-4.6. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Con el objetivo de analizar la presencia de fases de lantano y la distribución de las partículas de Rh se empleó Microscopía electrónica de transmisión.

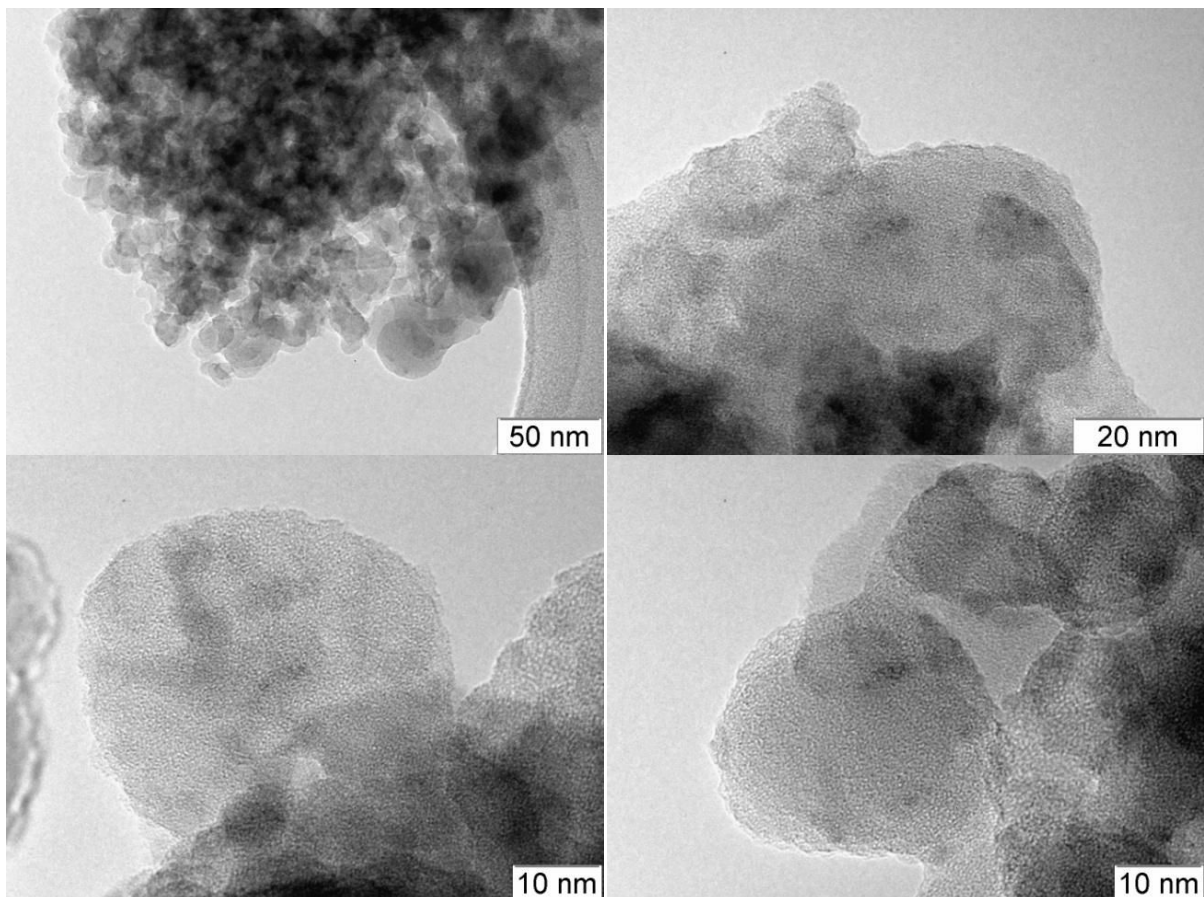


Figura III- 5. Micrografías TEM del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido.

En el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido (Fig. III-5) fue posible observar la presencia de pequeñas partículas depositadas sobre las partículas esféricas de la sílice Aerosil 200, estas partículas podrían corresponder tanto a la especie La₂Si₂O₇ como al Rh metálico. Debido a la baja cristalinidad de las partículas y, a que el instrumento empleado no cuenta con la técnica espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (EDS) no pudo identificarse con certeza a que especies pertenecen. Las manchas más oscuras en el rango de 3 a 6 nm, podrían corresponder al metal, en el caso de las más pequeñas y al disilicato de lantano las de mayor tamaño.

Las micrografías permiten confirmar que la geometría del soporte es esférica y que las especies La₂Si₂O₇ y Rh⁰ se encontrarían depositadas en la superficie en forma de partículas nanométricas distribuidas sobre todo el soporte.

III-5. REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

Los estudios termodinámicos reportados en bibliografía [18-20] sugieren que para relaciones agua/etanol por encima de la estequiométrica ($R = 3$) la conversión de etanol es 100% cuando se emplean temperaturas de reacción mayores a 200°C. Teniendo en cuenta el objetivo final que persigue el presente trabajo de Tesis, que es la obtención de hidrógeno ultra puro empleando reactores de membrana, se han realizado medidas catalíticas en una temperatura intermedia (500°C) en el rango de operación de las membranas densas de Pd/Ag, 400 a 600°C. En estas condiciones, cuando se trabaja con una conversión de etanol menor al 100% se producen grandes cantidades de carbón, que desactivan los catalizadores y que además podrían resultar perjudiciales para la membrana. Por lo tanto los estudios de reacción se realizarán en condiciones tales que los catalizadores presenten 100% de conversión de etanol, pero utilizando la menor masa de catalizador posible y por ende un valor bajo de tiempo de contacto $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. En el presente capítulo se hará uso del término *estabilidad* para referirse al período en que los catalizadores mantienen una conversión de etanol de 100%, aunque en forma estricta no se pueda usar este término.

III-5.1. Equilibrio Termodinámico

Los cálculos fueron realizados empleando el programa Coco Simulator [21], mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, adoptando el paquete de propiedades termodinámicas Peng-Robinson. En el Capítulo II se ha comparado el programa Coco Simulator con otros dos programas de cálculo disponibles en línea (CEArun [22] y StanJan [23]), encontrándose buenos resultados con el programa aquí empleado.

Por otra parte, se han comparado los valores calculados con el programa Coco Simulator con los reportados por Díaz Alvarado y García [20] (Tabla III-6). En este trabajo, los autores tienen en cuenta la formación de diferentes tipos de carbón, amorfo, grafitico y nanotubos. Los cálculos se realizaron empleando las mismas condiciones que el trabajo de referencia, reactivos sin diluir, relación molar agua/etanol de 4 y presión 1 atmósfera. En todos los casos la conversión de etanol fue de 100%. Como se observa en la Tabla III-6, el software utilizado ajusta satisfactoriamente los valores reportados, con diferencias muy bajas en las composiciones calculadas.

Tabla III- 6. Comparación de las composiciones calculadas con bibliografía.

Temperatura (°C)	Díaz Alvarado y García [20]				COCO Simulator				Diferencia (%)		
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO ₂	CH ₄
400	30,8	0,0	24,6	44,6	31,2	0,5	24,6	43,6	1,5	-0,03	-2,3
450	41,0	0,0	25,6	33,3	42,3	1,4	24,0	32,3	3,1	-7,6	-3,11
500	50,5	4,3	22,6	22,6	52,1	3,2	22,6	22,1	3,0	-0,01	-2,25

Los cálculos realizados con Coco Simulator sólo tienen en cuenta una fase gaseosa, no pudiendo incorporarse la formación de depósitos carbonosos en el cálculo. Sin embargo, se ha reportado [19] que en las condiciones en que se realizan las medidas de reacción, la formación de carbón no se encuentra termodinámicamente favorecida. En Tabla III-7 se presentan los valores de equilibrio termodinámico calculados en las condiciones de reacción empleadas experimentalmente, P = 1 atm, T = 500°C, fracción molar de etanol $y_{\text{etanol}} = 0,02$ y $0,025$ para relaciones agua/etanol 5 y 3, respectivamente. La conversión de etanol fue 100% en los dos casos, los resultados se utilizarán como indicadores de la actividad de los catalizadores.

Tabla III- 7. Composiciones de equilibrio en las dos condiciones de reacción.

Relación agua/etanol	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
3	62,5	8,0	19,0	10,5	0,0	0,0
5	68,2	5,7	20,7	5,33	0,0	0,0

III-5.2. Reacción en fase homogénea

Previo al estudio de la actividad catalítica de los distintos sólidos se realizó una prueba de reacción en fase homogénea, el reactor fue armado con todos los elementos salvo el catalizador, pudiéndose constatar que hasta 600°C no se observa reacción química, con una relación molar agua/etanol 5.

Cuando se realizó la reacción sobre el soporte $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, la conversión de etanol se encontró en el orden del 2 al 5%. Los productos detectados fueron principalmente hidrógeno, acetaldehído, etileno, monóxido de carbono, metano y dióxido de carbono, aunque las últimas 4 especies estuvieron prácticamente en el límite de detección del cromatógrafo.

III-5.3. Estudio de la influencia de la relación de reactivos

La relación agua/etanol (R) empleada en reacción tiene influencia directa sobre la estabilidad de los catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor [1], a mayor relación de reactivos mayor estabilidad del catalizador [24]. Como contrapartida, aumentar el caudal de agua en la alimentación tiene implícito un aumento en el consumo de energía del proceso, necesario para evaporar y calentar los reactivos hasta la temperatura de reacción [25-27].

La eficiencia energética del sistema global de reformado de etanol con vapor para alimentar hidrógeno puro a una celda con membrana de intercambio de protones (PEM) fue estudiada por Francesconi y colaboradores [25] en forma teórica. El modelo empleado comprende el sistema tradicional de producción y purificación completo, es decir precalentador, evaporador, calentador, reactor de reformado de etanol con vapor, dos etapas de reacción de desplazamiento de gas de agua, de alta y baja temperatura, reactor de oxidación preferencial de CO y finalmente la celda de combustible tipo PEM. Para el cálculo fueron considerados todos los reactores en equilibrio termodinámico, fijando la potencia deseada en la celda (1 kW) se estudió la influencia de diversas variables sobre la eficiencia. Para todas las temperaturas de reacción estudiadas en el reformador (300 a 900°C), la máxima eficiencia global se obtiene para una relación molar agua/etanol en el rango entre 4 y 5.

En la presente sección se analizarán dos relaciones agua/etanol, el valor estequiométrico (R = 3) y el mayor valor dentro del rango óptimo reportado (R = 5).

III.5.3.1. Relación de reactivos estequiométrica (R = 3)

Los catalizadores fueron evaluados en reacción de reformado de etanol con vapor a 500°C, 1 atm, W/F de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$ y alimentando la relación agua/etanol estequiométrica. En estas condiciones todos los catalizadores presentaron desactivación, como se puede ver en la Figura III-6, aunque el catalizador con 15% de La_2O_3 fue el que mayor actividad presentó luego de 25 horas en reacción, manteniendo una conversión en torno al 90%. El efecto benéfico de agregar óxido de lantano al soporte se pone en evidencia al comparar el desempeño de los catalizadores que poseen lantano con el catalizador soportado sólo en SiO_2 . La menor actividad, y estabilidad, de los catalizadores soportados en sílice podría deberse a

dos factores, por un lado es esperable una menor interacción metal-soporte cuando se emplea SiO_2 sólo como soporte, por lo que las partículas metálicas serán menos estables durante la reacción. Por otra parte, se ha reportado [11] que la estructura de la sílice no es estable cuando se expone a presiones parciales de agua elevadas, debido a la formación de oxidrilos superficiales los cuales interactúan entre sí formando aglomerados de partículas con menor superficie expuesta, en este sentido la formación de disilicato de lantano podría proteger al soporte previniendo la aglomeración.

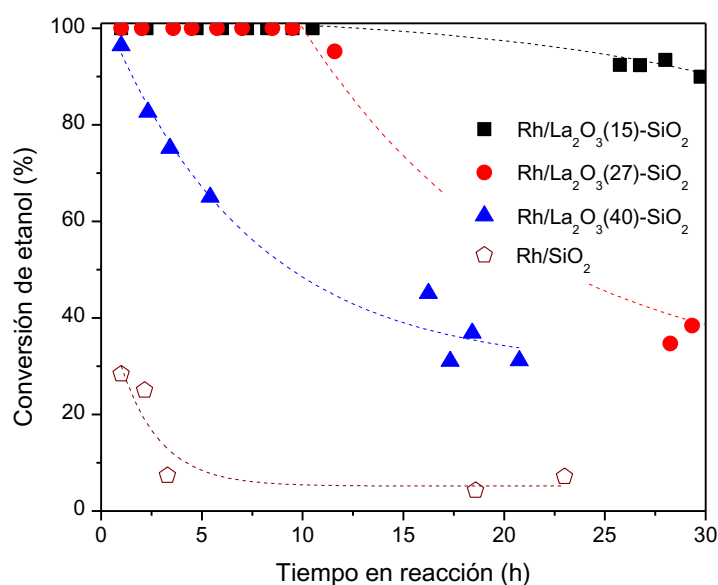


Figura III- 6. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción para los catalizadores con diferentes contenidos de lantano. $T = 500^{\circ}\text{C}$, $R = 3$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

La distribución de productos obtenida en las primeras horas del ensayo catalítico es similar para los diferentes catalizadores y como se puede ver en la Figura III-7 la composición para el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ a 500°C es similar a la de equilibrio (Tabla III-7). Sin embargo, dependiendo del contenido de lantano en el soporte los catalizadores experimentan diferentes velocidades de desactivación. Dicho fenómeno se pone de manifiesto tanto en la disminución de la conversión de etanol (Figura III-6), como en cambios en la corriente de productos, principalmente las composiciones de monóxido y dióxido de carbono, así como la aparición de acetaldehído y etileno en los catalizadores con mayor grado de desactivación. El catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ fue el único que no presentó formación de acetaldehído, ni etileno, al final del ensayo catalítico, Fig. III-7.

Al aumentar el grado de desactivación del catalizador, la diferencia entre las composiciones de CO_2 y CO se hace cada vez menor. En el catalizador que sufrió la mayor

desactivación, Rh/La₂O₃(40)-SiO₂, la composición final de monóxido de carbono fue mayor que la de dióxido (Fig. III-8). Este comportamiento es similar a lo reportado por diversos autores para catalizadores de Rh soportados que sufren desactivación, da Silva y colaboradores [24] lo han reportado para catalizadores Rh/CeO₂ con soporte de baja área, mientras que Choong et al [28] observaron el mismo comportamiento para los catalizadores Rh/Ca-Al₂O₃ y Rh-5%Fe/Ca-Al₂O₃. Los autores relacionan este cambio en la selectividad con una disminución en la actividad del catalizador hacia la reacción global de reformado de etanol con vapor, en la que los únicos productos debieran ser hidrógeno y dióxido de carbono. Si se considera al reformado con vapor de etanol una reacción global compuesta de otras reacciones se podría decir que el catalizador pierde actividad hacia las reacciones de reformado con vapor de metano, descomposición de acetaldehído y desplazamiento del gas de agua.

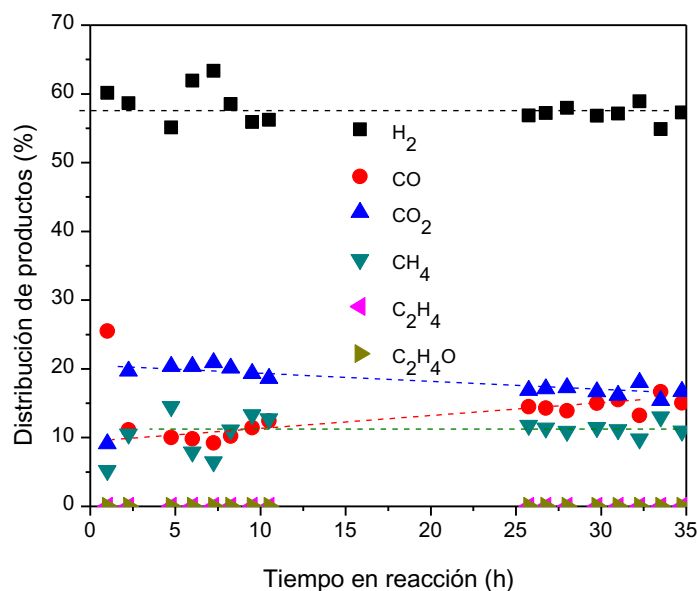
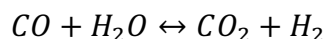
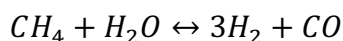
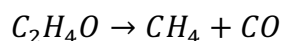


Figura III- 7. Distribución de productos obtenida con el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

De acuerdo a lo publicado en la literatura [1] estas reacciones se producen principalmente sobre sitios metálicos, por lo tanto un descenso en la actividad de las mismas podría indicar la disminución de los sitios metálicos accesibles. Se ha reportado que durante

la reacción de reformado de etanol pueden producirse el sinterizado y la oxidación de las partículas metálicas, así como la deposición de carbón sobre las mismas. Cada uno de estos fenómenos produce la disminución de la superficie metálica expuesta y generalmente se encuentran acoplados.

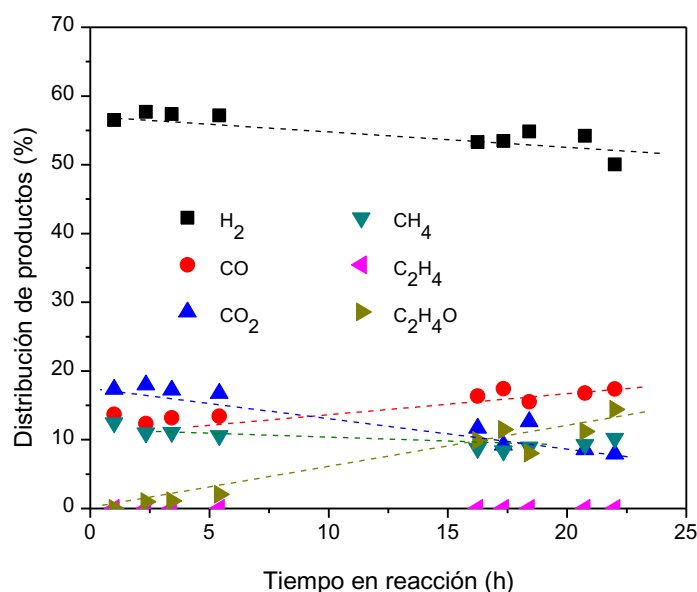


Figura III- 8. Distribución de productos obtenida con el catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂. T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Sobre la base del catalizador que resultó más activo y estable en estas condiciones de reacción se ensayó el agregado de una pequeña cantidad de Ce, 2% p/p, sobre el soporte y sobre el catalizador para intentar mejorar la resistencia a la formación de carbón y con ello la estabilidad de los sólidos en reacción. Si bien, el agregado de cerio al soporte produjo un aumento en la dispersión metálica (Tabla III-2), al comparar el desempeño de los catalizadores a los cuales se les adicionó Ce con el catalizador base Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ (Figura III-9) no se observa una mejora en la estabilidad, muy por el contrario los catalizadores promovidos sufren un mayor grado de desactivación que aquel que no tiene cerio.

Finalmente, a modo de resumen se compara la producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado para todas las formulaciones estudiadas (Figura III-10) en estas condiciones de reacción. Como se puede observar el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ es el que presenta mayor rendimiento a hidrógeno en todo el intervalo de tiempo evaluado, aún más que el catalizador con el agregado de Ce. Sin embargo, el catalizador sufre una leve desactivación durante el ensayo catalítico en estas condiciones de reacción (Figura III-10).

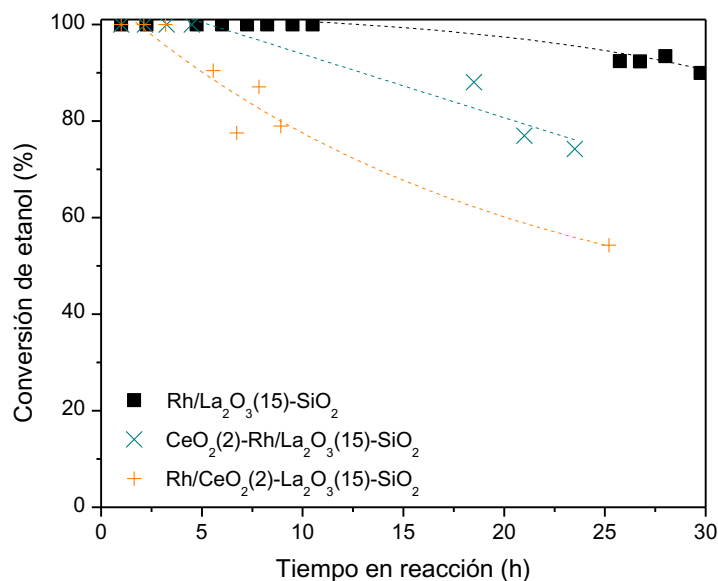


Figura III- 9. Conversión de etanol obtenida con los catalizadores con el agregado de CeO₂. T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

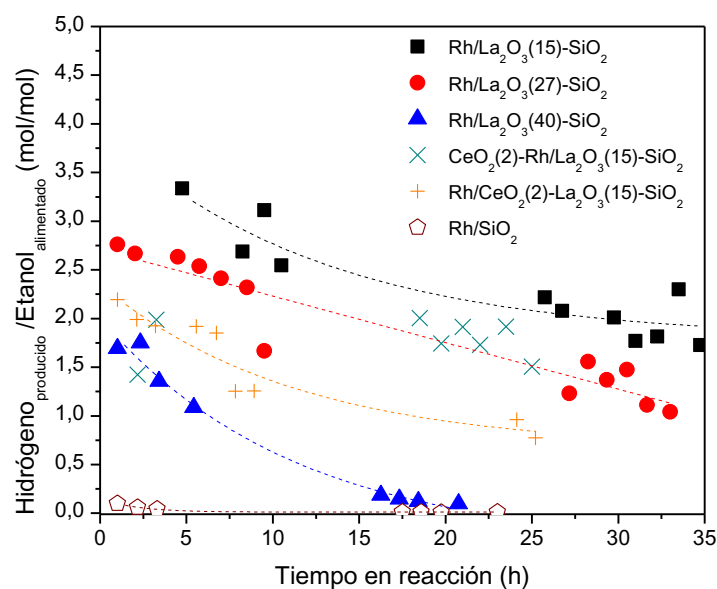


Figura III- 10. Rendimiento a hidrógeno obtenido sobre los distintos catalizadores de Rh. T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

III-5.3.2. Aumento de la relación de reactivos (R = 5)

Al aumentar la relación agua/etanol alimentada (Figura III-11) se observa que todos los catalizadores, salvo el soportado en SiO₂, presentaron una conversión de etanol de 100% por al menos 18 horas en reacción. Este aumento del tiempo que permanece al 100% la conversión de etanol es consistente con lo discutido previamente sobre el aumento de la estabilidad de los catalizadores al aumentar la relación R. Al igual que cuando se realizó el

estudio con menor relación agua/etanol el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ ha resultado ser el más estable, aunque en estas condiciones la diferencia obtenida en términos de estabilidad es menor.

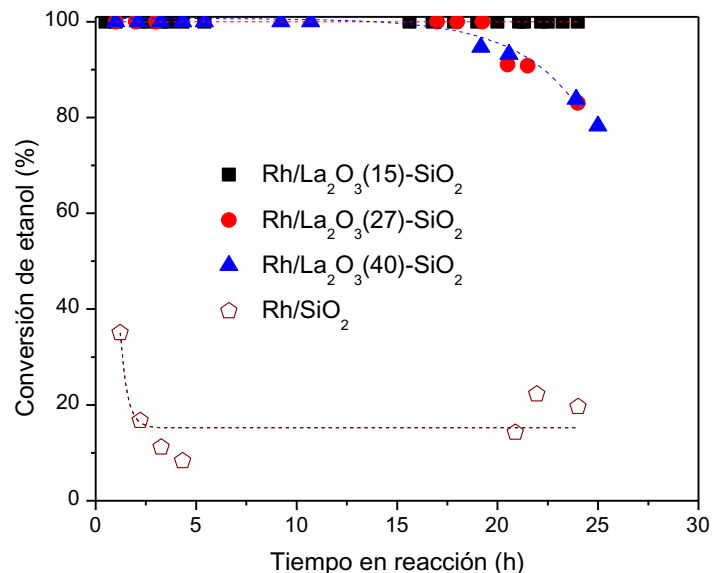


Figura III- 11. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción para los catalizadores con diferentes contenidos de La_2O_3 en el soporte. $T = 500^\circ\text{C}$, $R = 5$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Comparando la conversión de etanol (Figura III-11) obtenida para el catalizador Rh/SiO_2 con la que presentan los catalizadores con óxido de lantano, es posible apreciar el efecto benéfico del agregado de La_2O_3 al soporte de sílice. Estos resultados son similares a los obtenidos con menor relación agua/etanol, en donde el agregado de lantano al soporte produce un aumento sustancial de la conversión de etanol.

En estas condiciones de reacción la distribución de productos se mantiene estable durante todo el ensayo de reacción para el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (Figura III-12). Los productos principales son hidrógeno y dióxido de carbono, aunque también se producen metano y monóxido de carbono. Si se los compara con los calculados para el equilibrio termodinámico (Tabla III-7), se observa que se ha producido más metano y monóxido de carbono que el calculado para el equilibrio, esto influye en forma directa sobre la composición de hidrógeno, haciendo que disminuya. Esto podría indicar que el catalizador no es lo suficientemente activo a la reacción de reformado de metano con vapor y/o en la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Al agregar CeO_2 al soporte el comportamiento fue similar al obtenido con el catalizador sin cerio, tanto en términos de conversión (Fig. III-13) como la distribución de productos (no

mostrado). Sin embargo, cuando se agregó cerio sobre el catalizador la actividad fue menor que la correspondiente al catalizador sin cerio (Figura III-13). A modo de resumen se presenta la producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado (Fig. III-14) para todos los catalizadores estudiados.

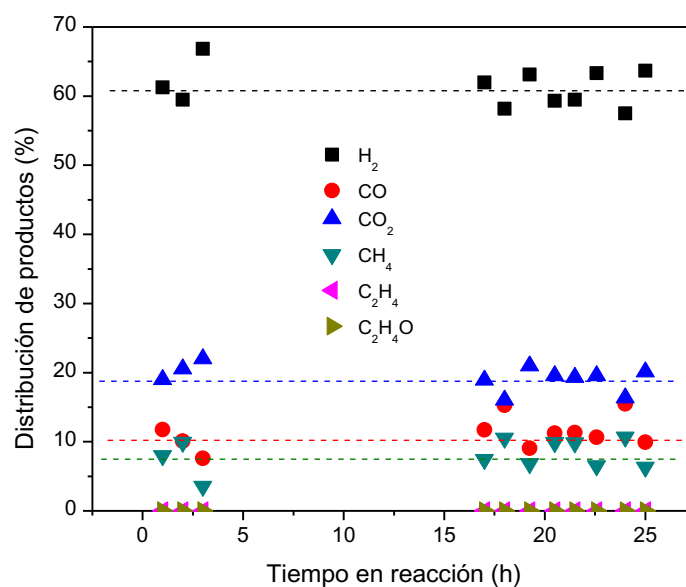


Figura III- 12. Distribución de productos obtenida con el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂. T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

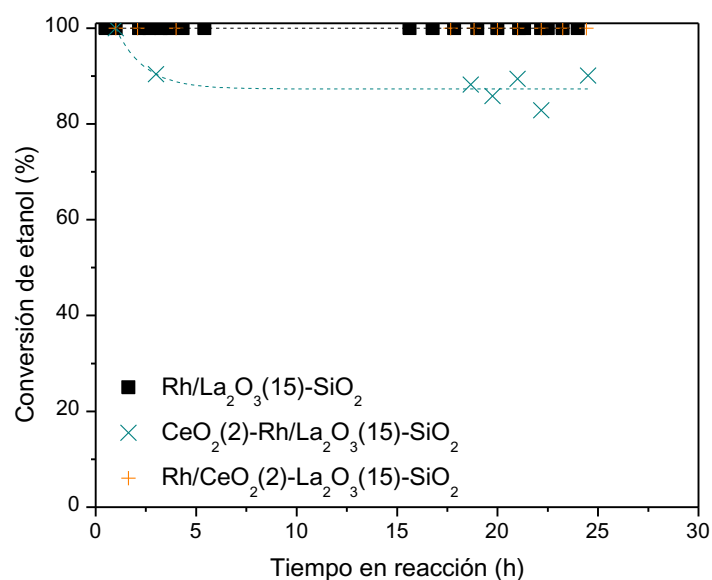


Figura III- 13. Conversión de etanol para los catalizadores con agregado de CeO₂. T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

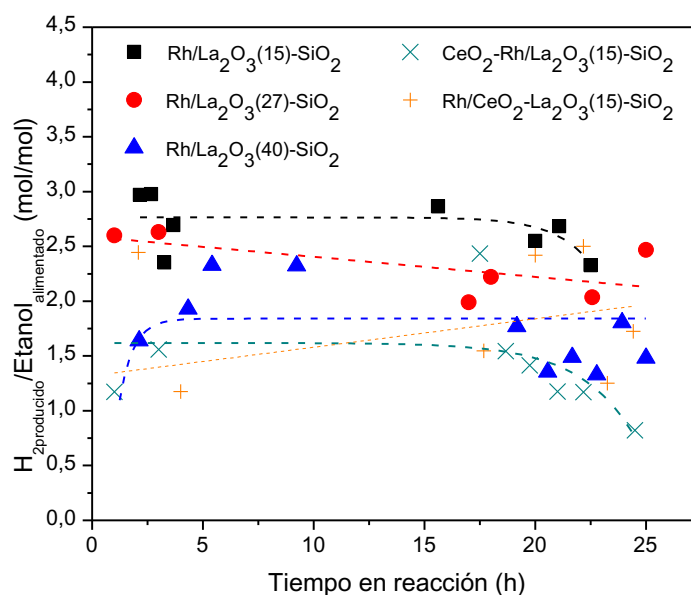


Figura III- 14. Rendimiento a H₂ para los catalizadores de Rh. T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En la Figura III-14 se puede apreciar que al aumentar el contenido de lantano en el soporte disminuye la producción de hidrógeno, aunque esta tendencia se encuentra menos definida que para la relación molar agua/etanol estequiométrica. También en este caso se puede apreciar que el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fue el más activo y estable.

III-5.4. Comparación con los resultados de bibliografía

En la Tabla III-8 se resumen las principales características de los diferentes catalizadores de rodio reportados en la bibliografía para el reformado de etanol con vapor, es importante notar que el catalizador estudiado en esta Tesis tiene menor carga metálica. Si bien es difícil realizar la comparación directa por la elevada dependencia de los resultados con las condiciones de reacción empleada, la siguiente tabla permite analizar el comportamiento del catalizador en forma comparativa.

Es importante tener en cuenta la temperatura de reacción, el tiempo de contacto y la relación agua/etanol empleada al momento de comparar resultados de actividad y estabilidad; un mayor valor de cada una de estas variables conduce a un mayor nivel de actividad y de estabilidad, estas variables fueron muy bien estudiadas por Karim y colaboradores [29]. Cuando se analiza la composición de hidrógeno de la corriente de productos, la variable más importante a tener en cuenta es la relación agua/etanol, a mayor relación agua etanol mayor debería ser la composición final de hidrógeno. Este comportamiento se puede observar en los resultados presentados por da Silva y colaboradores [24] para el catalizador Rh/CeO₂, en donde aumentando la relación molar agua/etanol de 3 a 10 obtuvieron un aumento del 5% en la composición de H₂.

Tabla III- 8. Tabla comparativa con la bibliografía.

Catalizador	W/F ^a	R	T (°C)	X _{etanol} (%) ^b	H ₂ (%) ^c	Estabilidad ^d	Referencia
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	4,9 10 ⁻³	5	500	100	62	25 h	Esta Tesis
Rh(1)/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	1,8 10 ⁻²	4	500	98,7	67	--	[30]
			600	99,9	66	3,5 h	
Rh(1)/ZrO ₂	1,7 10 ⁻²	10	300	95	--	10 h	[31]
			400	100	--	60 h	
Rh(4)/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,6 10 ⁻²	12	600	100	66	5 h	[27]
Rh(1)/SiO ₂	0,17	5	450	90	31	--	[32]
			500	100	35	--	
Rh(1)MgAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	1,2 10 ⁻⁴	11	600	--	69	8 h	[33]
	4,5 10 ⁻⁴				72		
Rh(1)/Ca-Al ₂ O ₃	4,1 10 ⁻²	10	400	100	70	10 h	[34]
Rh(1)-Fe/Ca-Al ₂ O ₃					68	300 h	
Rh(2,3)/Y _{0,1} Pr _{0,2} Ce _{0,7} O ₂	1,3 10 ⁻²	10	450	100	--	200 h	[29]
Rh(1)/CeO ₂	4,0 10 ⁻³	3	500	100	60	30 h	[24]
		10			65		
Rh(1)/CeO ₂	5,6 10 ⁻²	10	400	100	44	6 h	[35]
Rh(1)-Co(3)/CeO ₂					45		

^a Tiempo de contacto calculado como masa de catalizador sobre flujo total g h L⁻¹.

^b Conversión de etanol (%).

^c Porcentaje de hidrógeno en la distribución de productos.

^d Tiempo que los catalizadores logran mantener una conversión de etanol del 100%.

En términos de composición de hidrógeno, para valores similares de relación agua/etanol el desempeño del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fue muy bueno, sólo superado por el catalizador reportado por Birot (Rh/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂) [30], e incluso obteniendo composiciones de hidrógeno mayores que los catalizadores reportados por Huang et al (Rh/CeO₂ y Rh-Co/CeO₂) [35] que emplean una relación agua/etanol mayor.

La comparación de la estabilidad de los catalizadores es más complicada debido a que en este caso son tres variables las que se deben tener en cuenta y además cada autor fija la duración del ensayo catalítico, por tanto no hay uniformidad en el tiempo de evaluación que se emplea en la mayoría de los casos. Así catalizadores que presentaron resultados muy

interesantes fueron evaluados por períodos relativamente cortos, Rh/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ y Rh(1)MgAl₂O₄/Al₂O₃ [30, 33] 3,5 y 8 h respectivamente, por citar dos ejemplos. Los resultados de estabilidad obtenidos con el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ son similares a los mejores resultados reportados por da Silva [24] para catalizadores de Rh/CeO₂ en condiciones similares de reacción. Los autores atribuyen la estabilidad del catalizador a dos características, por un lado la movilidad de oxígeno debido a las propiedades redox del cerio y a la elevada área superficial del soporte, la cual fue lograda variando el método de síntesis. De acuerdo a lo reportado por Mariño y colaboradores [36] tanto el La₂O₃, como el SiO₂ no presentan movilidad superficial de oxígeno si se los compara con el CeO₂. El catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ presenta una de las características que da Silva y colaboradores reportan como deseables, una elevada área superficial 188 m² g⁻¹ (Tabla III-1).

En todos los trabajos [28, 29, 31, 34] que han obtenido un mayor nivel de estabilidad se han empleado condiciones de reacción menos severas que en el presente trabajo de Tesis, alimentaron una relación molar agua/etanol de 10, es decir el doble de la usada en este trabajo. Mientras que el tiempo de contacto fue un orden de magnitud mayor, por lo tanto no es posible hacer una comparación directa de los resultados.

Un nivel mayor de estabilidad fue obtenido empleando el catalizador Rh/ZrO₂ [31], los autores atribuyen la elevada estabilidad a la presencia de dos tipos de sitios ácidos Lewis fuertes que permiten adsorber el etanol y las especies acetyl en forma fuerte, permitiendo que el metal interactúe con los mismos. En la literatura [31, 37] se ha estudiado el rol de los diferentes tipos de sitios en el reformado de etanol con vapor. Los sitios ácidos débiles de Lewis, al igual que los sitios básicos, promueven la deshidrogenación de etanol, estos sitios al poseer una débil interacción dan lugar a la formación de carbonatos superficiales que desactivan el catalizador. Mientras que los sitios tipo ácidos de Brønsted favorecen la deshidratación del etanol y la polimerización del etileno.

Se ha reportado [29] que el catalizador Rh(2,3)/Y_{0,1}Pr_{0,2}Ce_{0,7}O₂ ha permanecido estable por 200 horas en reacción, principalmente debido a que el soporte empleado tiene una elevada movilidad de oxígeno. Esta característica le permite eliminar las especies acetatos que se acumulan en la superficie y que pueden continuar reaccionando sobre sitios básicos para formar acetona o depósitos carbonosos. El agregado de praseodimio aumenta la movilidad y capacidad de acumulación de oxígeno en el soporte, mejorando de esta manera el desempeño del mismo. Los autores reportan además una elevada actividad del catalizador a la reacción desplazamiento de gas de agua. El óxido de lantano no presenta una elevada movilidad de oxígeno, a diferencia del soporte empleado por Karim [29] que está basado en otros

lantánidos, sin embargo presenta una elevada interacción con el CO y el CO₂ mediante la formación de oxicarbonatos superficiales [38], los cuales podrían resultar beneficiosos en la reacción de reformado de etanol con vapor.

Chen y colaboradores [34] reportaron que el catalizador Rh(1)-Fe/Ca-Al₂O₃ es capaz de permanecer estable por 300 horas en reformado de etanol con vapor a 400°C, un tiempo de contacto de $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y una relación agua etanol 10. Posteriormente los autores realizaron un estudio más completo [28] del catalizador, donde se optimizó la carga de hierro y se logró aumentar la estabilidad a 400 horas incluso disminuyendo la temperatura de reacción hasta 350°C. Los autores modificaron el soporte, γ -Al₂O₃, con Ca para neutralizar la acidez característica de la alúmina. Sin embargo, es la incorporación del hierro al catalizador lo que genera un incremento sustancial de la estabilidad en reacción del sólido catalítico. Este incremento es atribuido a la habilidad del Fe_xO_y para promover la reacción de desplazamiento de gas de agua, la cual consume el monóxido de carbono y permite ir limpiando la superficie metálica de especies de CO adsorbidas, de esta manera se encuentran disponibles para continuar con la reacción y se reducen las posibilidades de que se produzca la reacción de Boudouard, la cual es indeseable. En la Figura III-15 se presenta la conversión de CO y la distribución de productos obtenida para la reacción de desplazamiento de gas de agua sobre el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂.

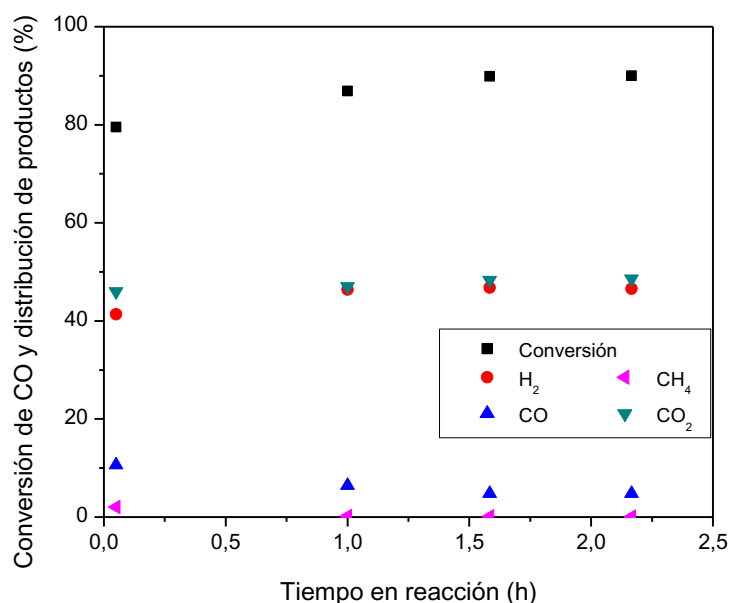


Figura III- 15. Reacción de desplazamiento de gas de agua estudiada en el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂.

$$T = 500^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 4, y_{\text{CO}} = 0,05 \text{ y } W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}.$$

En los catalizadores que han permanecido estables por mayor tiempo se ha reportado [28, 29, 34] la actividad a la reacción de desplazamiento de gas de agua como una de las causas principales de la estabilidad. Se realizó un estudio de dicha reacción sobre el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, las condiciones empleadas fueron T = 500°C, W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹, H₂O/CO = 4 y una fracción molar de CO (y_{CO}) = 0,05. En la Figura III-15 se puede observar que el catalizador fue muy activo a la reacción de desplazamiento de gas de agua, con formación de metano sólo en los primeros instantes de reacción.

En síntesis, el comportamiento del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ se encuentra dentro de los mejores reportados en la bibliografía para el reformado de etanol con vapor, tanto en estabilidad como en actividad. El sólido además posee algunas características que diversos autores [24, 28, 29, 34] reportaron como beneficiosas para los catalizadores, como ser elevada superficie específica, elevada actividad a la reacción de desplazamiento del gas de agua y un comportamiento levemente básico debido al La₂O₃.

III-6. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS

Los catalizadores usados han sido caracterizados mediante XPS, Raman, TPO, SEM, TEM y DRIFT, con el objetivo de determinar las causas de desactivación de los sólidos.

III-6.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Cuando se realizó XPS sobre los catalizadores utilizados por 24 horas en reacción no fue posible detectar el Rh en la superficie debido a que el mismo aparece en la zona de pérdida de energía del C 1s. Se ha empleado la energía de enlace del La 3d_{5/2} de los catalizadores reducidos (835,0 ± 0,2 eV) para realizar la corrección de los espectros. Las energías de enlace correspondientes a las especies Si 2p, O 1s, y Ce 3d, permanecen sin cambios (no mostradas) con respecto al catalizador reducido.

La relación entre la intensidad de la señal de C 1s con energía de enlace 283,5 eV, asignada a depósitos carbonosos aislados [39] y la correspondiente a La 3d_{5/2} (C₂₈₃/La) se encuentra reportada en la Tabla III-9. Se puede observar que, con excepción de los catalizadores con soporte La₂O₃(15)-SiO₂, todos los catalizadores presentaron una disminución de la relación C₂₈₃/La al aumentar la relación agua/etanol, esto permitiría explicar el aumento en la estabilidad que fuera observado en los catalizadores al aumentar R. La relación superficial O/Si de estos catalizadores sigue la misma tendencia con la relación agua/etanol, mientras que la relación superficial Si/La aumenta con R. Por otra parte, los catalizadores con el soporte La₂O₃(15)-SiO₂ presentaron el comportamiento opuesto en las tres relaciones analizadas. Las variaciones de las relaciones Si/La y O/Si en los catalizadores

usados pueden deberse a la contribución de pequeñas partículas de cuarzo (empleado como diluyente del lecho catalítico) que no hayan podido ser separadas por tamizado previo al estudio por XPS. El catalizador más estable (Rh/La₂O₃(15)-SiO₂) presenta en estas condiciones el mayor valor de la relación C₂₈₃/La, lo cual podría sugerir que esta medida no es indicativa de la real deposición de carbón sobre los catalizadores ó que en este caso el carbón se formaría sobre el soporte, ocluyendo al lantano en la superficie, pero no al metal y por esa razón no desactiva al catalizador.

Tabla III- 9. Energías de enlace de los elementos en los catalizadores usados por 25 y 2 horas en reacción.

Catalizador	R	Rh 3d _{5/2}	Rh/La	C ₂₈₃ /La	Si/La	O/Si
Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	3	ND	--	20	24,0	2,3
	5	ND	--	102	20,8	3,2
	5 ^a	307,3	0,07	6	24,2	2,3
Rh/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	3	ND	--	98	18,7	3,2
	5	ND	--	49	33,1	2,4
Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	3	ND	--	55	17,1	2,9
	5	ND	--	46	20,4	2,6
	5 ^a	308,4	0,07	5	7,0	2,9
Rh/CeO ₂ -La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	3	ND	--	71	23,8	2,9
	5	ND	--	61	41,6	2,5
	5 ^a	308,5	0,05	15	18,7	2,6
CeO ₂ -Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	3	ND	--	98	46,7	2,5
	5	ND	--	22	13,9	2,4

^a Usados por dos horas en reacción.

^b Energías de enlace corregidas con el La 3d_{5/2} (835,0 ± 0,2 eV) de cada catalizador reducido.

Para determinar el estado de oxidación del metal en los catalizadores con 15 y 40% p/p de óxido de lantano se realizaron ensayos catalíticos en reacción por sólo dos horas, posteriormente los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico en vacío, en la cámara de pretratamiento del instrumento, para eliminar contaminantes. En estas condiciones fue posible medir el espectro correspondiente al Rh 3d, el cual se muestra en la Figura III-16. La principal diferencia entre ambos catalizadores es la energía de enlace del Rh 3d_{5/2} (Tabla III-9); en el catalizador con menor contenido de La el pico se encuentra a una energía de 307,3 eV, la cual corresponde a Rh⁰, mientras que para el catalizador con mayor contenido de La₂O₃, se observa un desplazamiento hacia mayores energías de enlace (308,6 eV), indicando que la especie presente en la superficie es Rhⁿ⁺ [16].

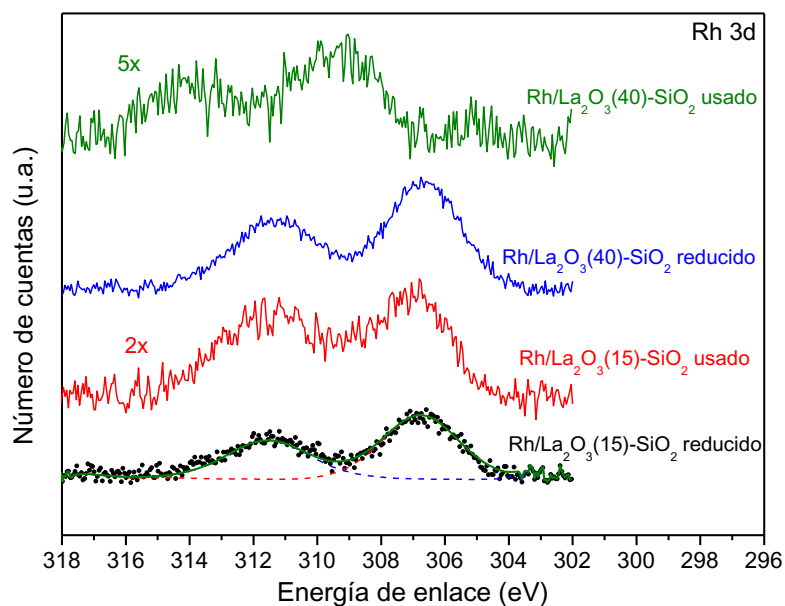


Figura III- 16. Región Rh 3d, de los catalizadores con 15 y 40 % p/p de La₂O₃ reducidos y usados por dos horas en reacción.

Hensen y colaboradores [40], estudiaron nanopartículas de Rh sobre diferentes soportes para el reformado de metano con vapor, reportando la oxidación del metal como la principal causa de la pérdida de actividad. Los autores observan una mayor desactivación en los catalizadores con menor tamaño de partícula metálica, indicando que las mismas son fácilmente oxidables. Esto podría explicar la oxidación de las partículas de Rh observada en el catalizador con 40 % p/p de óxido de lantano, debido a que el mismo presentó el menor tamaño de partícula metálica, determinado tanto por quimisorción (Tabla III-2) como por XPS (Tabla III-5).

III-6.2. Espectroscopia Laser Raman (LRS)

La espectroscopia Laser Raman es una técnica de caracterización especialmente sensible a las especies carbonosas, por tanto ha sido ampliamente utilizada para detectar depósitos carbonosos y para comparar el grado de ordenamiento de la estructura del carbón depositado [41-44]. Los estudios de los depósitos carbonosos empleando LRS se basan en la aparición de dos bandas características del carbón gráfico, D y G, la cuales aparecen a 1.380 y 1.590 cm⁻¹, respectivamente. Conforme aumenta el orden del depósito carbonoso disminuye la relación entre la intensidad de la banda D sobre la intensidad de la banda G, es decir disminuye el cociente I_D/I_G. A medida que aumenta el desorden se evidencia la aparición de señales adicionales llamadas D' en la región de 1.620 cm⁻¹ [45, 46].

Para analizar la evolución de las especies carbonosas sobre los catalizadores se han realizado experiencias de reformado de etanol seguidas por espectroscopia laser Raman *in-*

situ, en donde se buscó mantener las mismas condiciones experimentales que en el reactor de lecho fijo, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $R = 5$, en el caso del tiempo de contacto, se utilizó $W/F = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ en reemplazo de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$, debido a limitaciones instrumentales.

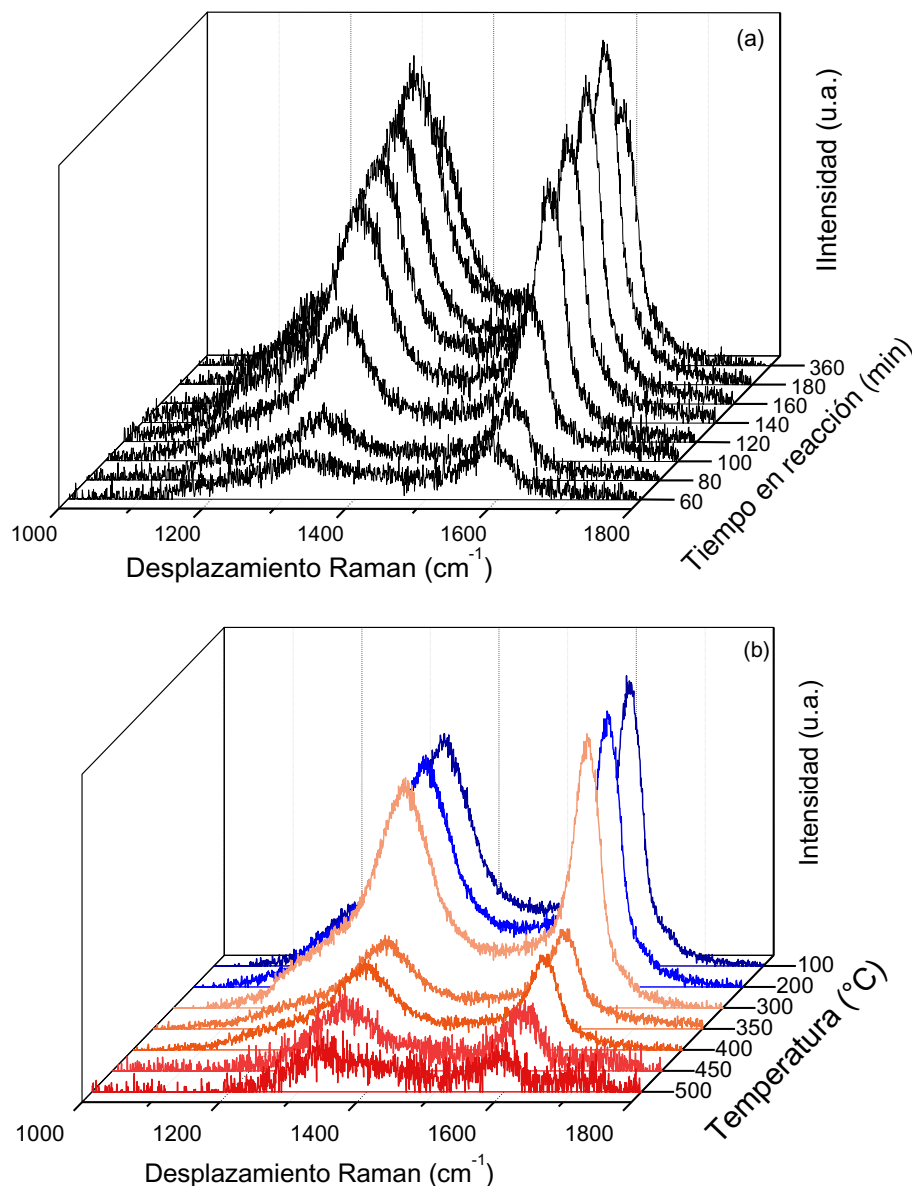


Figura III- 17. LRS *in-situ* (a) reformado de etanol por 6 h a $T = 500^{\circ}\text{C}$, $R = 5$ y $W/F = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y (b) oxidación de los depósitos formados en reacción. Catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$.

Al realizar la reacción *in-situ* sobre el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (Figura III-17 a) se observó la aparición de las bandas D y G (1.620 y 1.380 cm^{-1}), indicadoras de formación de depósitos carbonosos, desde los 60 minutos en reacción. El catalizador con mayor contenido de lantano (40% p/p) presentó el mismo comportamiento (Figura III-18 a). Si bien no es posible utilizar la técnica para cuantificar, se observan bandas correspondientes al carbón

mejor definidas en el catalizador con 40% de La_2O_3 , lo cual podría indicar una mayor cantidad de depósitos carbonosos.

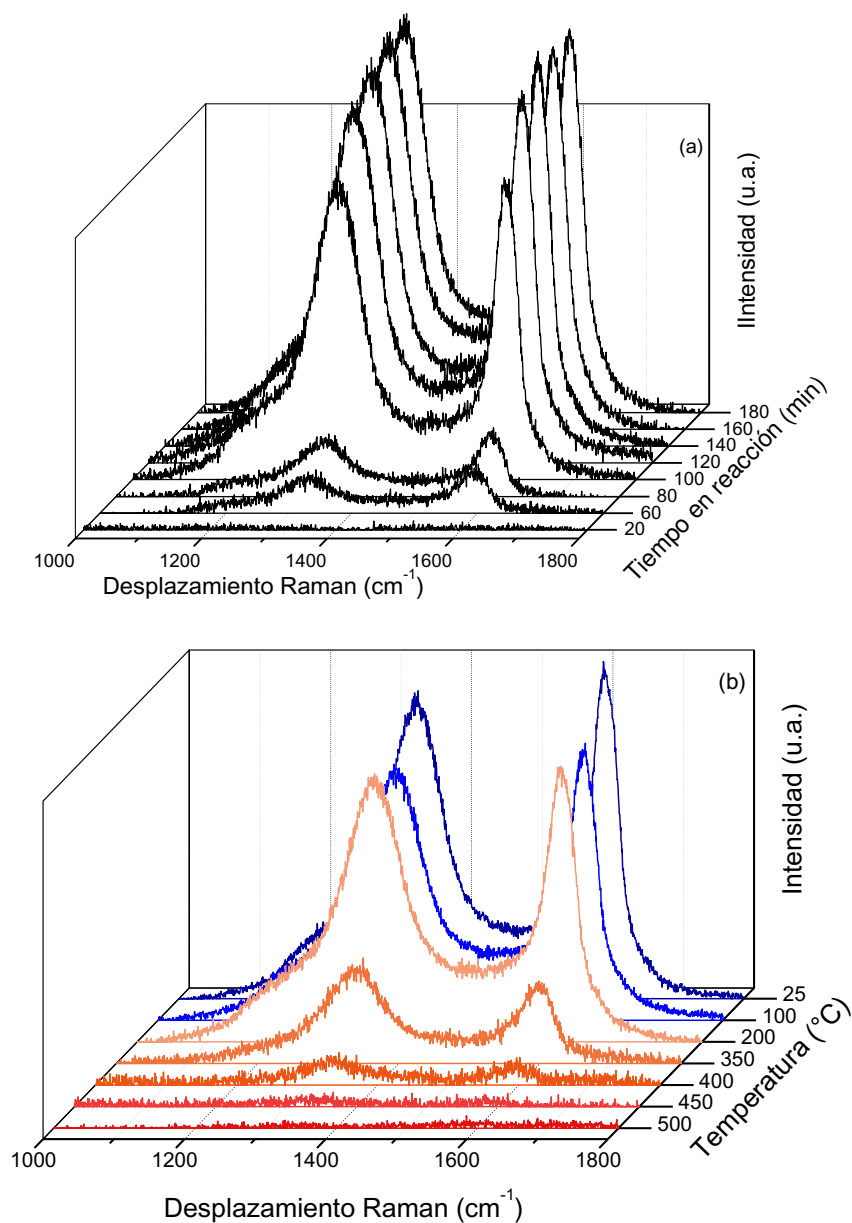


Figura III- 18. LRS *in-situ* (a) reformado de etanol por 3 h a $T = 500^\circ\text{C}$, $R = 5$ y $W/F = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y (b) oxidación de los depósitos formados en reacción. Catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$.

En un tratamiento posterior realizado en atmósfera oxidante ($\text{O}_2(5\%)/\text{He}$) dentro de la celda de alta temperatura del espectrómetro Raman, se estudió la temperatura de eliminación de los depósitos carbonosos que se formaron durante la reacción *in situ*. Nuevamente no fue posible determinar diferencias en el comportamiento de los catalizadores expuestos durante un corto tiempo a la mezcla reaccionante, tanto para el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (Figura

III-17 b), como para el catalizador con 40% p/p (Figura III-18 b) de óxido de lantano los depósitos fueron completamente eliminados a temperaturas alrededor de 500°C.

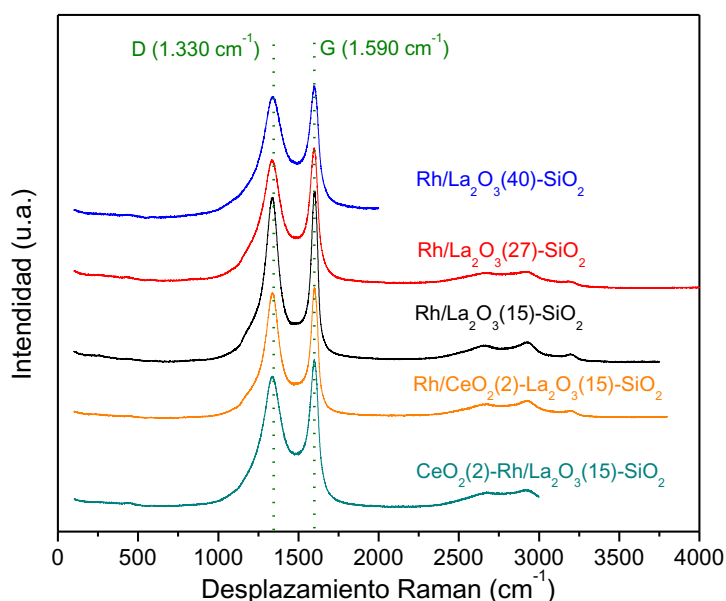


Figura III- 19. Espectros Raman de los catalizadores utilizados por 24 horas en reacción, T = 500°C, R = 5.

Todos los catalizadores usados por 24 horas en reacción a 500°C, con relación molar agua/etanol 5 fueron analizados por espectroscopia laser Raman (Figura III-19), en el espectro se puede observar la presencia de dos bandas a 1.380 y 1.590 cm^{-1} correspondientes a las señales D y G características de los depósitos carbonosos.

Al estudiar la relación entre la intensidad de las señales correspondientes al carbón, I_D/I_G , no fue posible obtener un resultado concluyente con respecto a diferencias en el grado de cristalinidad de los depósitos formados. En todos los catalizadores el cociente se encontró en torno a $I_D/I_G \approx 2,6$.

Sin embargo, cuando se realizó un estudio de oxidación de los depósitos carbonosos seguido por LRS en los catalizadores utilizados por 24 horas en reacción en el sistema de flujo convencional se observó que en el catalizador con 15% p/p de óxido de lantano (Figura III-20 a) los depósitos carbonosos fueron completamente eliminados a 400°C mientras que en el catalizador con mayor contenido de La_2O_3 (Figura III-20 b) las especies carbonosas permanecen aún a temperaturas de 500°C. Esta mayor temperatura de oxidación podría indicar un mayor orden de los depósitos formados o una mayor cobertura de la superficie del catalizador.

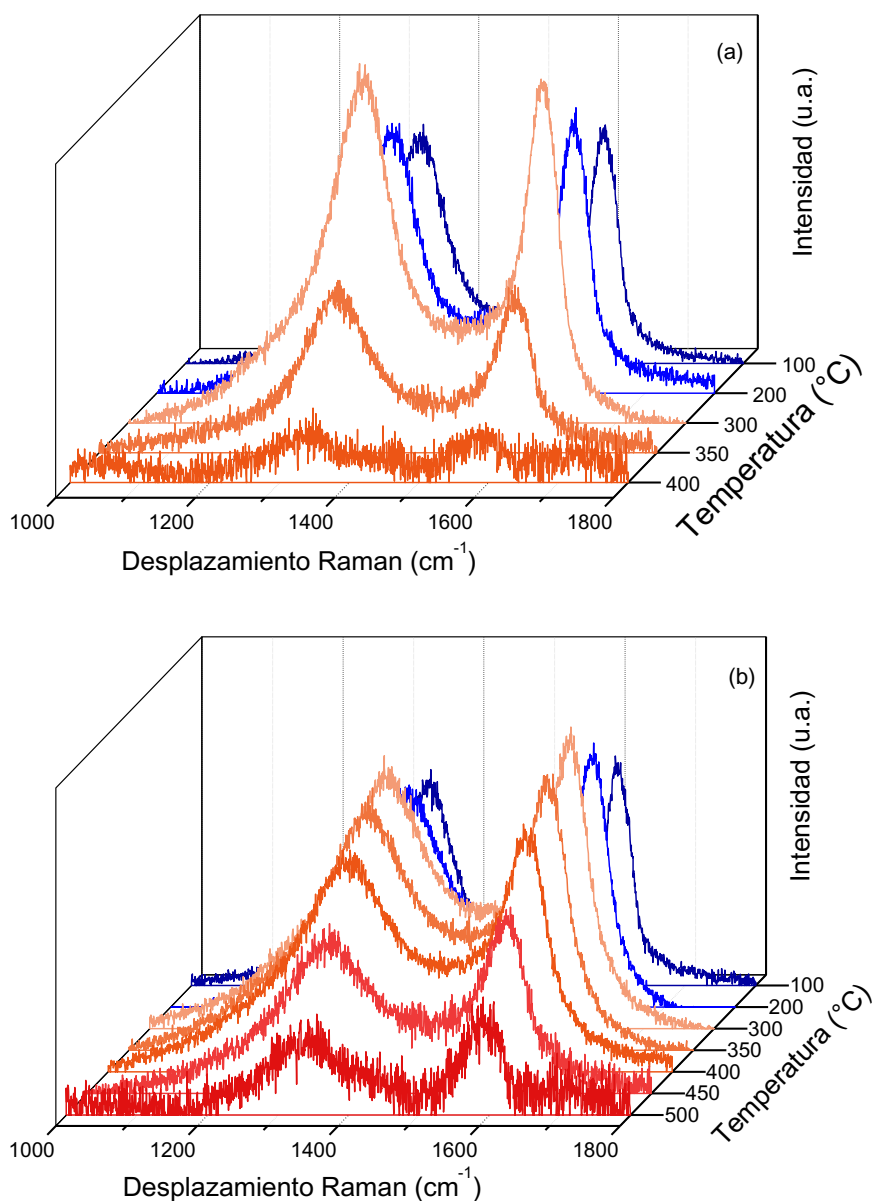


Figura III- 20. . Oxidación de carbón *in-situ* seguida por LRS sobre los catalizadores usados 24 h (a) Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ y (b) Rh/La₂O₃(40)-SiO₂ . T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Estudios realizados por Wang y colaboradores [47], empleando oxidación a temperatura programada (TPO) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para caracterizar depósitos carbonosos formados sobre Ir/CeO₂ en el reformado de etanol con vapor, determinaron que mientras menor sea la temperatura de quemado de los depósitos carbonosos los mismos se encontrarán más próximos a partículas metálicas, lo que facilita su quemado. Por tanto, una mayor temperatura de quemado de carbón implicaría un mayor grado de cubrimiento de los catalizadores, en donde el depósito que se formó, además de estar en contacto próximo con el metal, creció y se expandió hacia el soporte, haciendo más difícil su

combustión. Este mayor grado de cubrimiento podría ser la explicación de la desactivación observada en el catalizador con 40% p/p de La_2O_3 .

En síntesis, el catalizador que resultará más estable en condiciones de reacción (con 15% p/p de La_2O_3) parecería presentar formación de carbón localizada en zonas próximas a las partículas metálicas, lo cual se evidencia en la menor temperatura de quemado de los depósitos carbonosos. Mientras que en el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ el carbón parecería estar cubriendo completamente la partícula de catalizador.

III-6.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Al analizar el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ usado por 24 horas a 500°C , con relación molar agua/etanol 5 mediante SEM (Figura III-21) no fue posible detectar la formación de depósitos carbonosos, así como tampoco cambios en la morfología del catalizador.

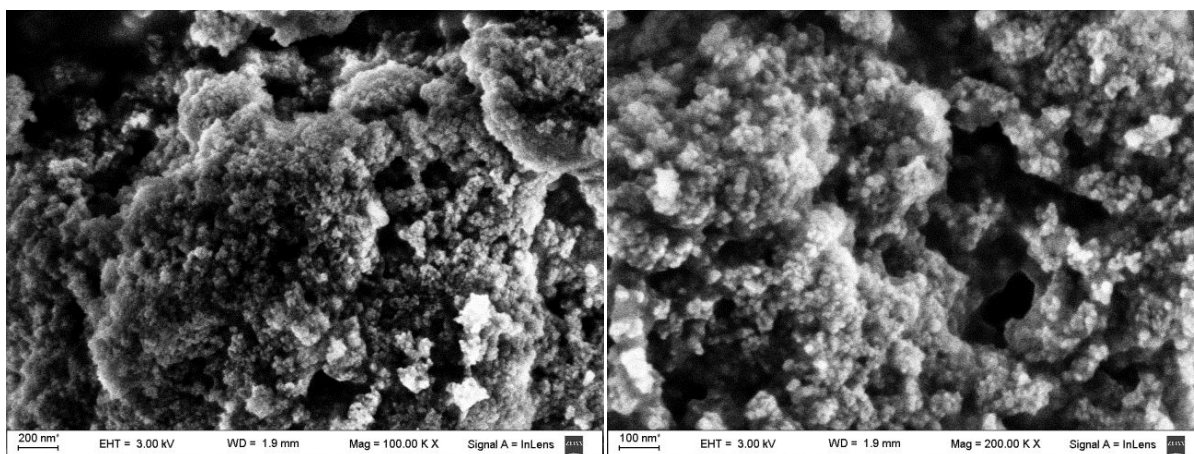
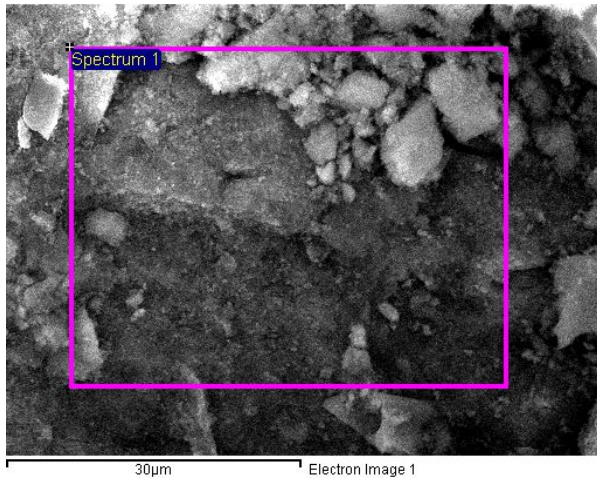


Figura III- 21. Micrografías SEM del catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ usado en reacción, $T = 500^\circ\text{C}$, $R = 5$.

Sin embargo, cuando se realizó EDS sobre la superficie del catalizador (Figura III-22) se detectó la presencia de carbón, aunque en proporción muy baja. La composición elemental del catalizador determinada por EDS (Fig. III-22) coincide con la nominal Tabla III-5. El catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ fue observado por SEM luego de ser usado a 500°C con relación molar agua/etanol de 3, en este caso tampoco hay cambios apreciables en la morfología del sólido (Figura III-23). No fue posible observar en forma directa el carbón en la superficie del catalizador, aunque el mismo es detectado en proporciones muy bajas cuando se realizan medidas de EDS (Fig. III-24) en una región amplia de la superficie.

La cantidad de carbono detectado por EDS (Figuras III-22 y III-24) en ambos catalizadores es similar (5% p/p). Sin embargo, se debe notar que el análisis fue realizado únicamente en una región.



Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C K	4,2	8,9
O K	39,1	62,6
Si K	24,8	22,6
Rh L	0,6	0,2
La L	31,3	5,8

Figura III- 22. EDS del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂ usado en reacción T = 500°C y R = 5.

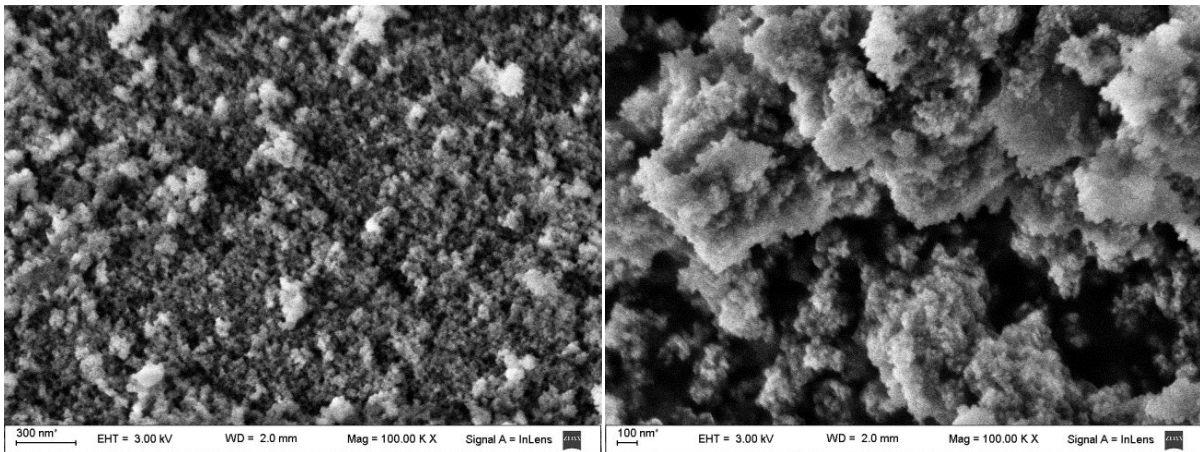
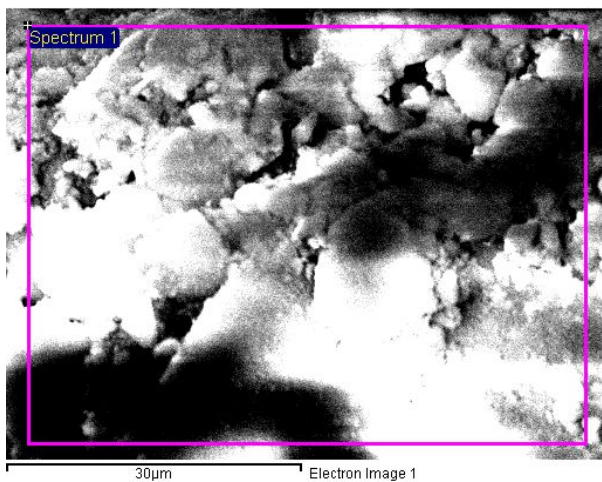


Figura III- 23. Micrografías SEM del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ usado en reacción T = 500°C y R = 3.



Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C K	5,41	9,05
O K	53,48	67,17
Si K	31,18	22,31
Rh L	0,87	0,17
La L	9,06	1,31

Figura III- 24. EDS del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ usado en reacción T = 500°C y R = 3.

Si bien no fue posible observar cambios en la morfología de los catalizadores usados mediante microscopía electrónica de barrido, cuando se realizó EDS se confirmó la presencia de depósitos carbonosos.

III-6.4 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Los catalizadores Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ y Rh/La₂O₃(40)-SiO₂ fueron estudiados por oxidación a temperatura programada posteriormente a su uso en reacción por 24 horas, con relación molar agua/etanol 5. En la Figura III-25 se puede observar la señal de la fracción m/e 44, correspondiente al CO₂, en función de la temperatura para ambos catalizadores.

En el catalizador con 40% p/p de óxido de lantano en su soporte se detectó una señal de quemado en el rango entre 400 a 550°C centrada aproximadamente a 450°C, lo cual coincide con los resultados obtenidos por LRS, la temperatura de quemado del carbón parece indicar que los depósitos se forman tanto en zonas próximas como alejadas de las partículas metálicas.

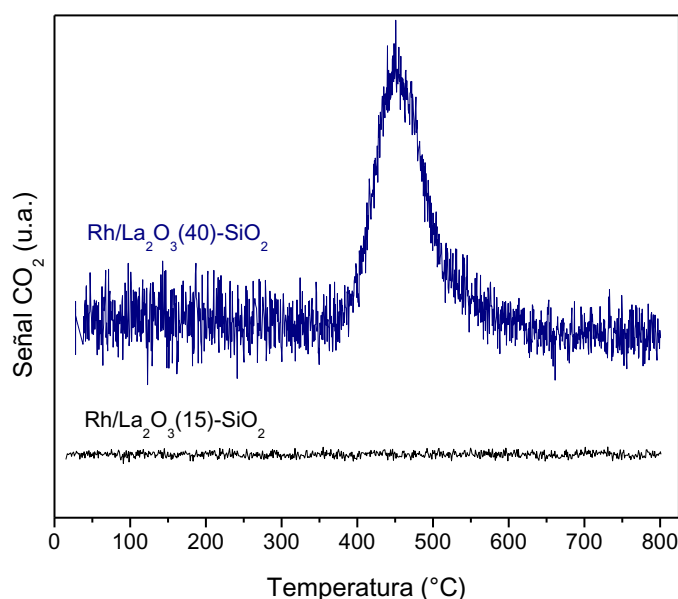


Figura III- 25. Oxidación a temperatura programada, catalizadores usados en reacción por 24 horas.

La cantidad de carbón formado sobre el catalizador fue $2 \cdot 10^{-4} \text{ g}_c (\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})^{-1}$, este valor es bajo si se compara con los escasos datos reportados en bibliografía para otros catalizadores basados en metales nobles, Tabla III-10. Un aspecto importante es que además de ser menor la formación de carbón sobre el catalizador, las condiciones empleadas en el presente estudio fueron iguales o más severas que las reportadas, menor temperatura o menor relación agua/etanol. Posterior a los estudios de oxidación a temperatura programada, se verificó que los depósitos carbonosos fueran completamente eliminados mediante espectroscopia laser

Raman. En el caso del catalizador con menor contenido de lantano la cantidad de dióxido de carbono formado fue menor al límite de detección del espectrómetro de masas empleado, por lo tanto no fue posible cuantificar los depósitos carbonosos que fueran observados por espectroscopia Raman, reforzando la hipótesis de que la formación de carbón sobre este sólido fue baja.

Tabla III- 10. Formación de carbón sobre catalizadores de metales nobles.

Catalizador	Carbón (g _c /(g _{cat} h))	Temperatura (°C)	R (molar)	Referencia
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	< 3,75 10 ⁻⁵	500	5	Esta Tesis
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	2,00 10 ⁻⁴	500	5	Esta Tesis
Rh(1)/CeO ₂	2,20 10 ⁻²	300	10	[35]
Rh(1)-Co(1)/CeO ₂	6,90 10 ⁻²	300	10	[35]
Rh(2,3)/Y _{0,1} Pr _{0,2} Ce _{0,7} O ₂	1,88 10 ⁻³	550	10	[29]
Ru(5)/Al ₂ O ₃	6,80 10 ⁻¹	500	4,5	[48]
Pt(0,5)/Al ₂ O ₃	8,65 10 ⁻⁴	750	3	[49]
Pt(0,5)/CeO ₂	4,31 10 ⁻⁴	750	3	[49]
Pt(0,5)/ZrO ₂	2,28 10 ⁻⁴	750	3	[49]

En síntesis, la cantidad de carbón formado sobre el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fue significativamente menor que la formada sobre el catalizador con mayor contenido de lantano, lo cual es consistente con la diferencia en intensidad de las señales D y G observadas por LRS. Además, la temperatura de quemado de las especies carbonosas formadas sobre el sólido con 40% de La₂O₃ coincide con lo observado por LRS y permitiría reforzar la idea de mayor grado de cobertura.

III-6.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El catalizador más estable, Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, fue estudiado luego de 24 horas en reacción, a 500°C con relación molar agua/etanol de 5, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura III-26). En la micrografía de menor magnificación no es posible observar ningún tipo de depósito carbonoso. Sin embargo, cuando se aumenta la magnificación aparecen pequeñas estructuras desorganizadas. En la micrografía inferior izquierda se ha realizado una ampliación sobre una de estas estructuras, la cuál puede ser asignada a carbono del tipo gráfico desordenado debido a que presenta un valor de distancia entre planos cristalinos de aproximadamente 3,4 Å. Estas especies presentan una distribución no uniforme sobre la superficie, evidenciándose zonas con pequeños depósitos (círculos rojos) y zonas completamente libres de carbón.

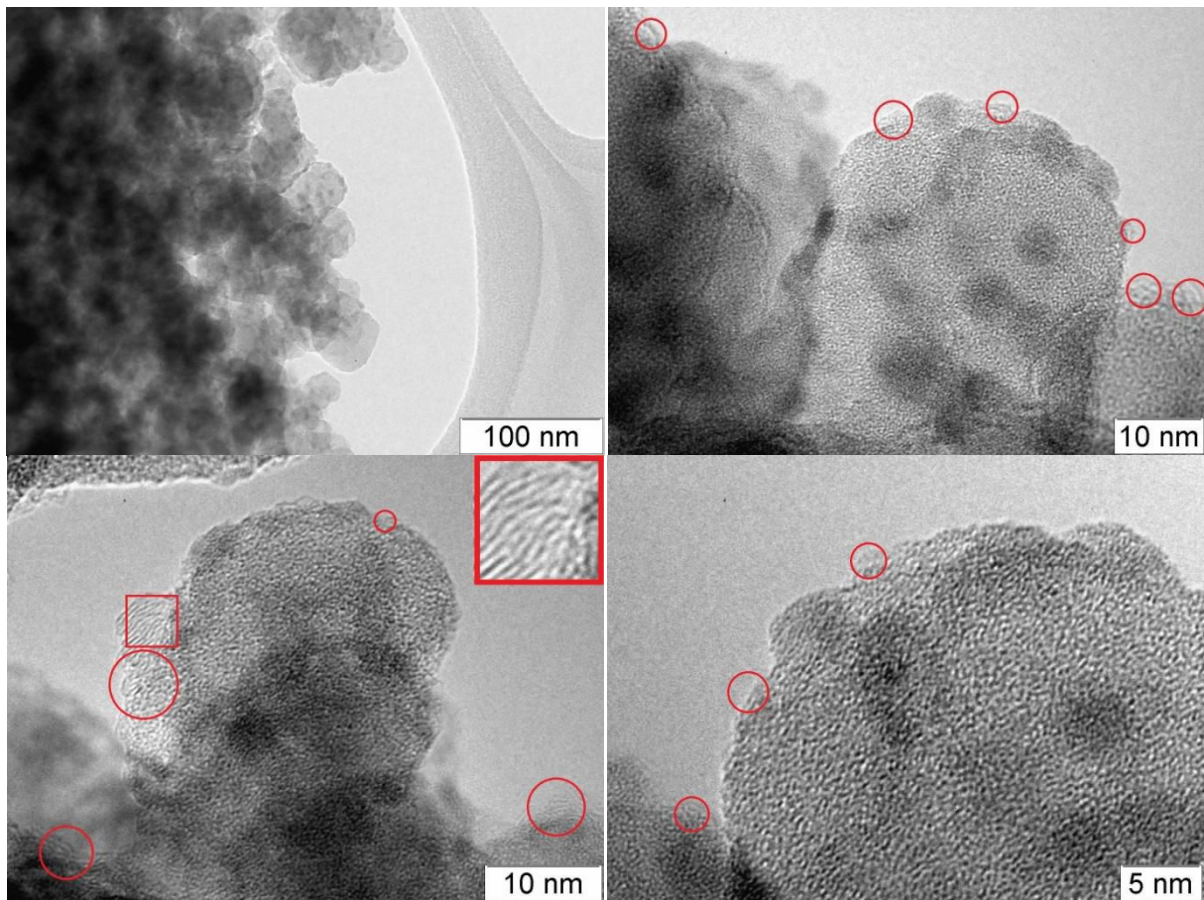


Figura III- 26. Microscopía TEM del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, usado 24 horas T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

La formación de pequeños depósitos desordenados de carbón, los cuales no pueden ser observados con baja magnificación refuerza lo observado por TPO, en donde no fue posible cuantificar la cantidad de depósitos formados sobre el catalizador, mientras que la distribución no homogénea sobre la superficie se encuentra en concordancia con lo observado para este catalizador en el ensayo de oxidación seguido por LRS.

Cuando se analiza el catalizador con 40% p/p de La₂O₃ en su soporte (Figura III-27) usado en idénticas condiciones al catalizador anterior, se puede observar que la cantidad de carbón formado sobre la superficie es apreciablemente mayor que en el caso anterior, en concordancia con lo observado previamente por TPO. A diferencia de los depósitos aislados que fueron observados en el catalizador con 15% p/p de óxido de lantano (Figura III-26), en este caso (Figura III-27) se puede observar que el carbón encapsula toda la partícula con un espesor no uniforme, lo cual es consistente con la mayor temperatura requerida para eliminar los depósitos carbonosos. Esta diferencia en el cubrimiento de las partículas de los

catalizadores explica el menor nivel de actividad al final del ensayo catalítico observado para el catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂.

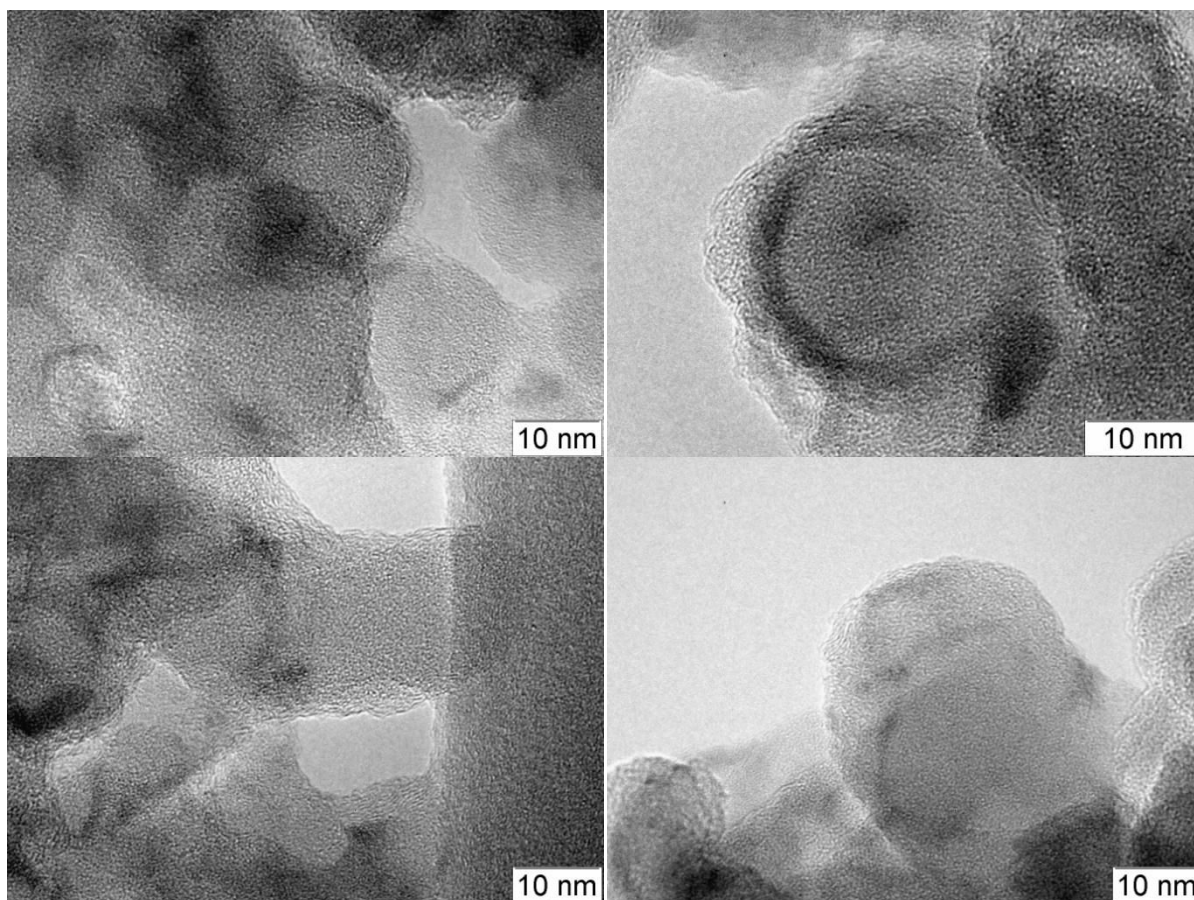


Figura III- 27. Microscopía TEM del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂, usado 24 horas T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

A modo de conclusión, los resultados de TEM refuerzan lo observado por TPO y LRS, por lo tanto se podría afirmar que la diferencia en la estabilidad de ambos sólidos se debe a una diferencia en el grado de cubrimiento de la superficie con depósitos carbonosos.

III-6.6. Discusión del mecanismo de reacción

Para aportar más información sobre el rol del soporte en la estabilidad de los sólidos se realizaron experimentos DRIFT, en el IR acoplado a la celda de alta temperatura (confocal con el LRS) en condiciones de reacción T = 500°C y R = 5, por dos horas. En la Figura III-28 se observan los espectros tomados para el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, el cuál presentó el mismo comportamiento que el catalizador con mayor contenido de lantano (no mostrado). Se aprecia una banda a 2020 cm⁻¹, la cuál es asignada al monóxido de carbono linealmente adsorbido sobre el Rh [50], y bandas en la región 2900-2980 cm⁻¹ debidas a las especies CH_x. Estas especies pueden estar relacionadas a la formación de CO a partir de la descomposición

directa de las especies etoxi o por la descomposición indirecta de intermediarios tipo acetaldehído y/o acetilo.

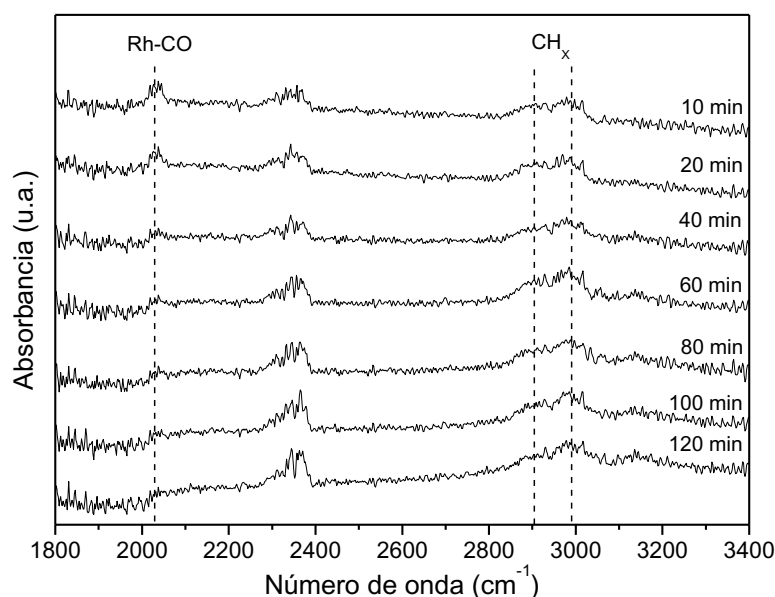


Figura III- 28. Experimento DRIFT sobre el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂. T = 500°C y R = 5.

Noronha y colaboradores [24, 50], estudiaron el mecanismo de desactivación de los catalizadores Pt/CeZrO₂ y Rh/CeO₂ en el reformado de etanol con vapor empleando experimentos DRIFT en condiciones de reacción. Los autores proponen un mecanismo de reacción en donde el alcohol se adsorbe disociativamente formando especies etóxido sobre la superficie del soporte. Estas especies superficiales son deshidrogenadas a acetaldehído y acetilo superficiales, el cuál es posteriormente oxidado para formar acetato. Se debe tener en cuenta que los autores emplean una relación molar agua/etanol de 2, en nuestro caso esta relación es mayor (R = 5), lo cual podría explicar porque no se observan bandas correspondientes a carbonatos o acetatos adsorbidas en la superficie (Figura III-28) porque su descomposición se encuentra promovida por el exceso de agua [50]. Por lo tanto se supone que la descomposición directa de las especies etoxi superficiales producen hidrógeno, monóxido de carbono y especies CH_x, las cuales pueden generar depósitos carbonosos.

En este sentido, da Silva et al [24], reportaron la acumulación de especies debido a un desbalance entre la velocidad de producción de estos compuestos (H₂, CO y CH_x) y la velocidad de desorción de las especies CH_x como CH₄. Los autores afirman que las especies CH_x pueden ser deshidrogenadas, generando la acumulación de especies carbonosas que obstruyen el acceso a la interface entre el Rh y el soporte, resultando en la desactivación del catalizador.

En resumen, mediante el empleo de DRIFT sólo fue posible discutir brevemente el mecanismo de formación de carbón, sin poder dar más detalles sobre las diferencias observadas en los catalizadores con distinto contenido de lantano en el soporte.

III-7. CONCLUSIONES

Todos los catalizadores preparados presentaron tamaños promedio de partícula metálica de orden nanométrico. El agregado de lantano mejora sustancialmente tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores de Rh soportados en SiO₂, esto se debe a la formación de especies La₂Si₂O₇ que protegen al soporte de los efectos negativos del agua y aumenta además la interacción entre las partículas metálicas y el soporte.

El agregado de pequeñas cantidades de cerio como promotor aumenta la dispersión metálica, con la consecuente disminución del tamaño medio de partícula metálica. Sin embargo, no mejora el desempeño del catalizador en la reacción de reformado de etanol con vapor, en las condiciones experimentales empleadas.

Mediante XPS se determinó que el catalizador con 40% p/p de óxido de lantano sufre una oxidación del rodio en la superficie desde las primeras horas en reacción, a diferencia del Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ que permanece reducido. El catalizador con mayor contenido de lantano posee un tamaño de partícula menor indicando que la resistencia a la oxidación aumenta con el tamaño de partícula. Esta oxidación de las partículas metálicas en la superficie podría ser una de las causas de desactivación del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂. Otra de las causas podría ser la encapsulación del catalizador con depósitos carbonosos. Este fenómeno se vio principalmente en el catalizador con 40% p/p de óxido de lantano, en donde las partículas del soporte están completamente cubiertas, mientras que en el catalizador más estable se observaron depósitos en forma aislada. En este último caso no fue posible cuantificar los depósitos formados mediante oxidación a temperatura programada, lo cual fue un indicio de una baja formación de carbón.

Si bien todos los catalizadores soportados en sistemas binarios La₂O₃-SiO₂ fueron activos para la reacción de reformado con vapor; el sólido Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fue el más estable y activo en todas las condiciones de reacción, siendo el catalizador seleccionado para su empleo en el reactor de membrana.

III-8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, Chemical reviews 112 (2012) 4094-4123.

- [2] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247.
- [3] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy and Fuels* 19 (2005) 2098-2106.
- [4] H. Vidal, S. Bernal, R.T. Baker, D. Finol, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, J.M. Rodríguez-Izquierdo, *Journal of Catalysis* 183 (1999) 53-62.
- [5] C.A. Cornaglia, J.F. Múnera, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, P. Ruiz, A. Karelovic, *Applied Catalysis A: General* 435-436 (2012) 99-106.
- [6] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 147-158.
- [7] J.F. Múnera, L.M. Cornaglia, D.V. Cesar, M. Schmal, E.A. Lombardo, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 7543-7549.
- [8] I.O. Costilla, M.D. Sanchez, M.A. Volpe, C.E. Gigola, *Catalysis Today* 172 (2011) 84-89.
- [9] L. Kępiński, W. Miśta, J. Okal, M. Drozd, M. Mączka, *Solid State Sciences* 7 (2005) 1300-1311.
- [10] R. Kieffer, A. Kiennemann, M. Rodriguez, S. Bernal, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *Applied Catalysis* 42 (1988) 77-89.
- [11] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *HandBook of Heterogeneous Catalysis*, 2 ed., Wiley-VCH, 2008.
- [12] A. Bueno-Lopez, I. Such-Basanez, C. Salinas-Martinez de Lecea, *Journal of Catalysis* 244 (2006) 102-112.
- [13] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 369 (2009) 15-26.
- [14] Y. Uwamino, T. Ishizuka, H. Yamatera, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 34 (1984) 67-78.
- [15] S.M. Davis, *Journal of Catalysis* 117 (1989) 432-446.
- [16] A.M. Efstathiou, B.J. Tan, S.L. Suib, *Journal of Catalysis* 140 (1993) 564-574.
- [17] J.P. Holgado, G. Munuera, *Catalysis and Automotive Pollution Control III Studies in Surface Science and Catalysis* 96 (1995) 109-122.
- [18] C. Graschinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10118-10124.
- [19] G. Rabenstein, V. Hacker, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1293-1304.
- [20] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 649-657.

- [21] J.v. Baten, Coco Simulator v. 2.07, AmsterCHEM, <http://www.cocosimulator.org/>, 2014.
- [22] M.J. Zehe, B.J. McBride, S. Gordon, Chemical Equilibrium with Applications, Nasa, <http://cearun.grc.nasa.gov/>, 2010.
- [23] D. Dandy, Chemical Equilibrium Calculation, 2014.
- [24] A.M.d. Silva, K.R.d. Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 94-109.
- [25] J.A. Francesconi, M.C. Mussati, R.O. Mato, P.A. Aguirre, Journal of Power Sources 167 (2007) 151-161.
- [26] J.A. Francesconi, D.G. Oliva, M.C. Mussati, P.A. Aguirre, Simultaneous Flowsheet Optimization and Heat Integration of a Bioethanol Processor for PEM Fuel Cell System, in: R.M.d.B. Alves, C.A.O.d. Nascimento, E.C.B. Jr. (Eds.), 10th International Symposium on Process Systems Engineering, El Sevier, 2009.
- [27] D.D. Papadias, S.H.D. Lee, M. Ferrandon, S. Ahmed, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 2004-2017.
- [28] C.K.S. Choong, L. Chen, Y. Du, Z. Wang, L. Hong, A. Borgna, Topics in Catalysis 57 (2014) 627-636.
- [29] A.M. Karim, Y. Su, J. Sun, C. Yang, J.J. Strohm, D.L. King, Y. Wang, Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010) 441-448.
- [30] A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Duprez, Applied Catalysis B: Environmental 79 (2008) 17-25.
- [31] Z. Zhong, H. Ang, C. Choong, L. Chen, L. Huang, J. Lin, Physical chemistry chemical physics : PCCP 11 (2009) 872-880.
- [32] C.-Y. Yu, D.-W. Lee, S.-J. Park, K.-Y. Lee, K.-H. Lee, Applied Catalysis B: Environmental 86 (2009) 121-126.
- [33] C. Graschinsky, M. Laborde, N. Amadeo, A.L. Valant, N. Bion, F. Epron, D. Duprez, Industrial & Engineering Chemistry Research 49 (2010) 12383–12389.
- [34] L. Chen, C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, T.P. Ang, L. Hong, J. Lin, Journal of Catalysis 276 (2010) 197-200.
- [35] L. Huang, C. Choong, L. Chen, Z. Wang, Z. Zhong, C. Campos-Cuerva, J. Lin, CHEMCATCHEM 5 (2013) 220-234.
- [36] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 59-66.

- [37] A. Le Valant, A. Garron, N. Bion, D. Duprez, F. Epron, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 311-318.
- [38] V.V. Thyssen, T.A. Maia, E.M. Assaf, *Fuel* 105 (2013) 358-363.
- [39] N.M. Rodriguez, P.E. Anderson, A. Wootsch, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *Journal of Catalysis* 197 (2001) 365-377.
- [40] D.A.J.M. Ligthart, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *Journal of Catalysis* 280 (2011) 206-220.
- [41] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquecoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, *Carbon* 44 (2006) 3005-3013.
- [42] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970) 1126.
- [43] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 91-101.
- [44] J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild, K.R. Hallam, *Diamond and related materials* 12 (2003) 974-978.
- [45] P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi, *Carbon* 33 (1995) 959-972.
- [46] P. Landois, M. Pinault, M. Huard, V. Reita, S. Rouzière, P. Launois, M. Mayne-L'Hermite, N. Bendiab, *Thin Solid Films* 568 (2014) 102-110.
- [47] F. Wang, W. Cai, Tana, H. Provendier, Y. Schuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, W. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 546-555.
- [48] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1201-1210.
- [49] P. Panagiotopoulou, X.E. Verykios, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 16333-16345.
- [50] S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 95-113.

*“Puede que lo que hacemos no traiga siempre la felicidad,
pero si no hacemos nada, no habrá felicidad.”
Albert Camús.*

CAPÍTULO IV

REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL



ÍNDICE

Índice.....	129
IV-1. Resumen	130
IV-2. Introducción.....	131
IV-3. Análisis termodinámico del sistema de reacción.....	132
IV-4. Reformado oxidativo de etanol.....	133
IV-4.1. Relación molar agua/etanol 3	133
IV-4.2. Aumento de la relación molar agua/etanol ($R = 5$).....	138
IV-4.3. Efecto de la relación molar O_2 /Etanol	140
IV-5. Caracterización de los catalizadores usados	143
IV-5.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	143
IV-5.2. Espectroscopia Laser Raman	145
IV-5.3. Discusión de la bibliografía	149
IV-6. Conclusiones.....	151
IV-7. Bibliografía	153

IV-1. RESUMEN

Con el objetivo de disminuir el requerimiento energético del reactor y aumentar la estabilidad de los catalizadores en reacción, se ha estudiado el reformado oxidativo de etanol empleando sistemas Rh/La₂O₃(X)-SiO₂ (X = 15 ó 40% p/p) para la producción de hidrógeno en reactores convencionales de lecho fijo. Las variables estudiadas fueron el contenido de lantano en el soporte, la relación agua/etanol y la relación oxígeno/etanol.

Al agregar oxígeno a la mezcla de reacción se observaron diferentes comportamientos en los catalizadores estudiados. El catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ presentó un mayor grado de desactivación y menor rendimiento a hidrógeno comparado con el reformado con vapor, así como también la formación de etileno y acetaldehído. El catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂ evaluado con relación molar oxígeno/etanol 0,25 presentó una mejora de la estabilidad y un aumento del rendimiento a hidrógeno.

Los catalizadores usados fueron caracterizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia laser Raman convencional e *in-situ*.

IV-2. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de reformado con vapor de alcoholes e hidrocarburos presentan como desventaja una alta endotermicidad [1], lo cual implica un elevado consumo de energía durante la operación (isotérmica) del reactor de reformado. Además, al aumentar el número de átomos de carbono en las moléculas a reformar las reacciones de producción de carbón se encuentran más favorecidas [2, 3], siendo la oclusión con carbón la principal causa de desactivación de los catalizadores [4].

Noronha y colaboradores han estudiado [5] el agregado de oxígeno a la mezcla reaccionante para aumentar la estabilidad de los catalizadores durante el reformado de etanol, en estas condiciones la mezcla reaccionante se vuelve levemente oxidante, con el potencial beneficio de generar una remoción continua de los depósitos carbonosos que se puedan llegar a formar sobre la superficie del catalizador. Gracinsky *et al* estudiaron [6] en forma teórica el reformado oxidativo de etanol. Mediante minimización de la energía libre de Gibbs los autores definieron dos regiones de condiciones de reacción, en una de ellas la deposición de carbón se encuentra termodinámicamente favorecida, mientras que en la otra región la formación de carbón está desfavorecida, llamando frontera de formación de carbón a la curva que divide ambas regiones. Con la adición de pequeñas cantidades de oxígeno a la mezcla de reacción la frontera de formación de carbón se desplaza hacia menores valores de temperatura y relación agua/etanol (condiciones más severas). Este resultado fue corroborado por Rabenstein y Hacker [7], quienes también mediante cálculos termodinámicos predijeron valores similares de la frontera de formación de carbón. Los autores reportan como beneficio adicional la disminución del consumo energético por el aporte calórico de las reacciones de oxidación preferencial.

Sin embargo, al agregar oxígeno a la mezcla de reacción existen también algunas dificultades [8]. En primer lugar, se pueden producir reacciones de combustión, disminuyendo la producción de hidrógeno y en segundo lugar, dependiendo de la interacción con el soporte, el metal puede sufrir una reoxidación superficial, la cual podría ser responsable de un cambio en la selectividad y distribución de productos, favoreciendo la formación de compuestos como el acetaldehído, el etileno y la reacción de combustión. Además, también es necesario evitar la presencia de puntos calientes que puedan favorecer el sinterizado de las partículas.

En el presente capítulo se estudiará el comportamiento de los catalizadores Rh/La₂O₃(X)-SiO₂ (X = 15 ó 40) en el reformado oxidativo de etanol con diferentes relaciones agua/etanol.

IV-3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA DE REACCIÓN

Al agregar oxígeno al sistema de reacción se producirán reacciones tanto de oxidación preferencial (deseables) como reacciones de combustión, las cuales generan la disminución de la producción de hidrógeno. Se realizaron cálculos termodinámicos empleando el programa Coco-Simulator para conocer la distribución de productos y el consumo de energía del reactor cuando se alimentan relaciones molares O_2 /Etanol (R_O) de 0,25 y 0,50.

La composición de equilibrio fue calculada mediante la minimización de la energía libre de Gibbs empleando el paquete de propiedades termodinámicas Peng-Robinson. Las corrientes de entrada utilizadas en el programa son las mismas que en el reactor de laboratorio, $F_T = 68 \text{ ml min}^{-1}$, $y_{\text{Etanol}} = 0,02$, los demás compuestos se obtienen con las relaciones R y R_O , balance Ar. Los resultados se presentan en la Tabla IV-1, en donde son comparados con las condiciones de equilibrio del reformado de etanol con vapor ($R_O = 0$).

Tabla IV- 1. Distribución de productos en el equilibrio y calor de reacción, P = 1 atm y T = 500°C.

Relación agua/etanol	R_O	H_2	CO	CO_2	CH_4	$\Delta H \text{ (kJ mol}_{\text{Etanol}}^{-1})$
3	0,00	62,5	8,0	19,0	10,5	112,8
	0,50	61,8	8,7	23,2	6,2	-87,4

5	0,00	68,2	5,7	20,7	5,3	182,8
	0,25	67,2	6,7	22,0	4,1	48,3
	0,50	66,1	6,4	24,3	3,1	-63,5

Como se puede observar el agregado de oxígeno genera una leve disminución en la composición de hidrógeno y de metano, produciéndose un marcado incremento de la fracción de dióxido de carbono, así como un leve aumento del monóxido de carbono. Este comportamiento sigue la tendencia que ha sido reportada por Graschinsky y colaboradores [6], quienes estudiaron la influencia de la relación molar oxígeno/etanol en las composiciones de productos, variando R_O en el rango entre 0,0 y 1,5. La influencia de esta variable, R_O , en la distribución de productos se hace más evidente cuanto mayor es la temperatura. En las gráficas reportadas por los autores se puede observar que cuando se trabaja con relación molar agua/etanol 5 y a 500°C el aumento de la relación molar oxígeno/etanol tiene un impacto muy bajo en la producción de hidrógeno, siendo más afectadas las composiciones de metano y dióxido de carbono. Mondal *et al* [9], realizaron cálculos termodinámicos para el reformado oxidativo con relación molar agua/etanol 6, reportando tendencias similares y superposición de las curvas de distribución de productos, paramétricas en R_O , a temperaturas por debajo de 500°C.

En la Tabla IV-1 se reporta el calor de reacción para las diferentes condiciones de reacción empleando para una misma relación agua/etanol. Se observa un cambio importante al modificar la relación R_O , se transforma de un reactor endotérmico ($R_O = 0,00$ ó $0,25$) en uno exotérmico ($R_O = 0,50$) con una diferencia máxima en el calor de reacción de aproximadamente $240 \text{ kJ/mol}_{\text{Etanol}}$ para la relación molar agua/etanol de 5. Dalai y colaboradores [9], estudiaron en forma teórica la influencia de la relación oxígeno/etanol en el calor de reacción para el reformado oxidativo de etanol a 600°C , y con relación agua/etanol 6, encontrando que el mismo disminuye al aumentar el contenido de oxígeno en la mezcla de reacción pasando por $\Delta H = 0$, es decir reformado autotérmico, para un $R_O = 0,36$.

IV-4. REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL

Inicialmente se ha estudiado el comportamiento de los catalizadores en el reformado oxidativo de etanol, empleando la relación molar agua/etanol de 3, debido a que en estas condiciones se observó la mayor diferencia en actividad en los catalizadores en el reformado de etanol con vapor (Capítulo III) y una relación molar O_2 /etanol (R_O) de 0,5. Posteriormente, se reporta el comportamiento del sistema cuando se incrementa el contenido de agua en la corriente con oxígeno. Finalmente, el catalizador con mayor contenido de lantano en su soporte fue ensayado con $R = 5$ y una relación molar oxígeno/etanol intermedia, $R_O = 0,25$. Todos los ensayos se realizaron a $P = 1 \text{ atm}$, $T = 500^\circ\text{C}$, $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$ y con los catalizadores previamente reducidos en flujo de hidrógeno.

IV-4.1. Relación molar agua/etanol 3

Al estudiar el reformado con vapor de etanol alimentando la relación estequiométrica de reactivos ($R = 3$) se observó una gran diferencia tanto en la actividad como en la estabilidad de los diferentes catalizadores. Al agregar oxígeno (Figura IV-1) se observa que la conversión de etanol obtenida fue similar para ambos catalizadores.

Debido a la complejidad del sistema de reacciones no es suficiente analizar la conversión de etanol para poder realizar una comparación de los diferentes catalizadores sino que además es necesario realizar el análisis de los productos de reacción obtenidos.

En la Figura IV-2, se observa la distribución de productos obtenida con el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. Inicialmente se producen hidrógeno y dióxido de carbono en forma mayoritaria, con aproximadamente 10% de monóxido de carbono y metano. Sin embargo, cuando disminuye la conversión de etanol se observa que la composición de hidrógeno y metano disminuyen, con el consiguiente aumento de la correspondiente a dióxido de carbono y la aparición de acetaldehído. Este cambio en los productos, indicaría que además de una

progresiva desactivación del catalizador, la selectividad también se ve modificada, pudiendo estar favorecidas la combustión de metano e hidrógeno.

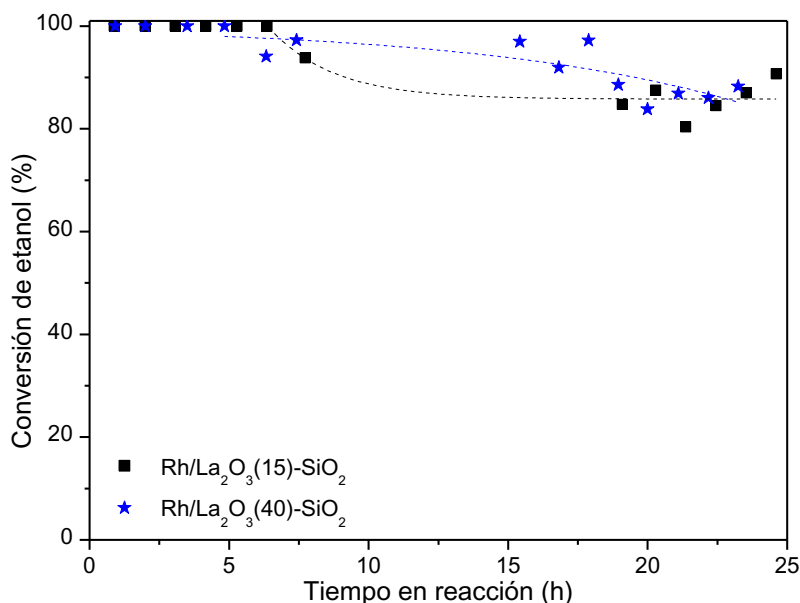


Figura IV- 1. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción, empleando $R = 3$, $R_0 = 0,5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

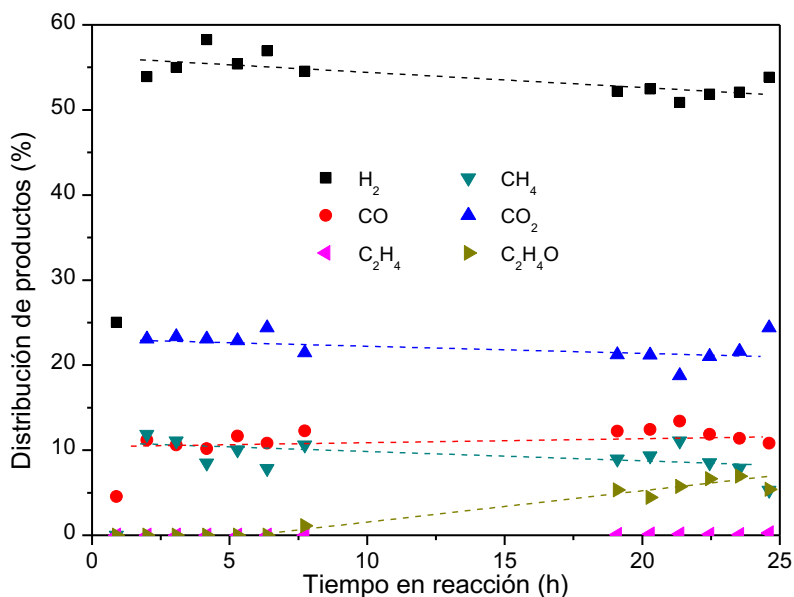


Figura IV- 2. Distribución de productos del catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. $R = 3$, $R_0 = 0,5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

En el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ (Figura IV-3) la disminución de la composición de los productos principales (H_2 y CO_2) se ve acompañada por un leve incremento de la composición de monóxido de carbono, indicando una menor actividad a la reacción de

desplazamiento de gas de agua, así como la aparición de acetaldehído en la corriente de productos. Esta evolución de la distribución de productos con el tiempo en reacción evidencia la progresiva desactivación que sufre el catalizador, si bien hay que tener en cuenta que la composiciones de hidrógeno y dióxido de carbono iniciales son mayores que en el catalizador con 15% p/p de La_2O_3 .

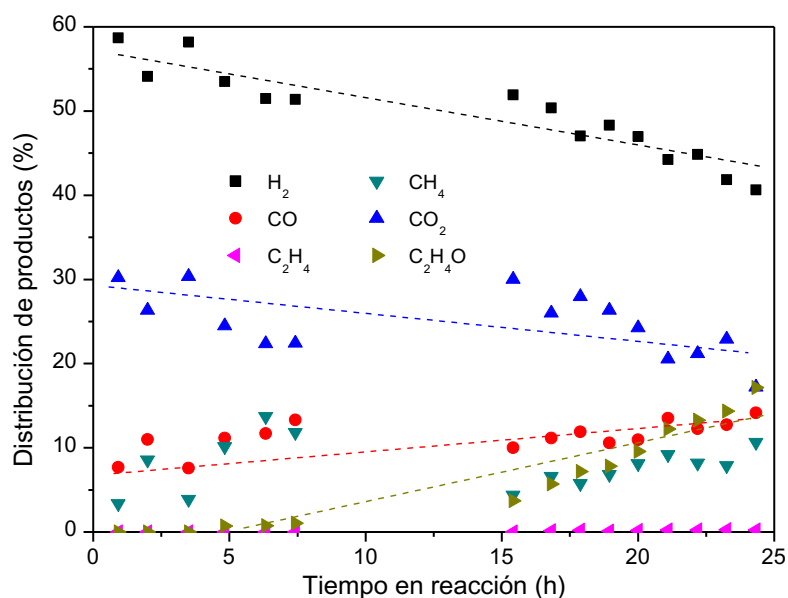


Figura IV- 3. Distribución de productos del catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$, $R = 3$, $R_0 = 0,5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

La composición de hidrógeno obtenida con todos los catalizadores es levemente menor que la calculada para el equilibrio (Tabla IV-1), observándose además un mayor contenido de metano que el predicho con los cálculos termodinámicos, esto podría indicar que los catalizadores no son lo suficientemente activos al reformado con vapor de metano. Al aparecer acetaldehído como producto indeseable se produce la disminución de la composición de hidrógeno, así como un cambio gradual en la relación CO_2/CO , valor que tiende a disminuir conforme aumenta el tiempo en reacción y la proporción de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, este es un claro indicador de la desactivación de los catalizadores.

Este comportamiento es similar al observado por Piscina y colaboradores [10] en estudios de reformado oxidativo de etanol con $T = 400^\circ\text{C}$, $R = 6$, $R_0 = 0,5$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$, sobre catalizadores con cargas metálicas (% p/p) de $\text{Co}(8,3)$, $\text{Co}(4,5)\text{-Ru}(2,4)$ y $\text{Co}(4,8)\text{-Rh}(2,8)$, todos ellos soportados en SiO_2 . Los autores afirman que al disminuir la conversión de etanol se produce un descenso en la selectividad a hidrógeno y un aumento en la producción de acetaldehído, así como una evidente disminución de la relación CO_2/CO ;

este fenómeno puede ser revertido mediante un tratamiento de regeneración en oxígeno por dos horas a temperatura de reacción.

En una primera etapa, Mattos y Noronha [11] estudiaron el comportamiento de la superficie del catalizador Pt/CeO₂ mediante la desorción a temperatura programada de etanol y durante la reacción de oxidación preferencial de etanol. El mecanismo de reacción propuesto se detalla en la Figura IV-4.

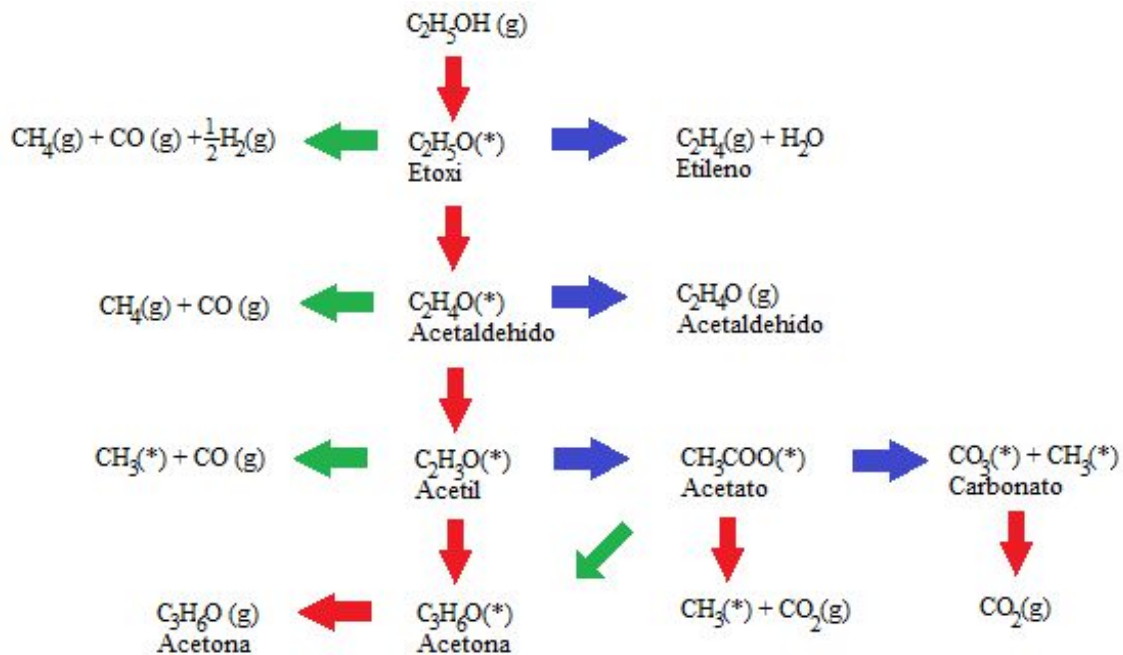


Figura IV- 4. Mecanismo del reformado oxidativo y con vapor de etanol. Extraído de [4].

Los autores reportaron que el alcohol se adsorbe en forma de etóxido en la superficie del soporte, el alcóxido se descompone completamente a 200°C pudiendo seguir dos rutas, por un lado la generación de monóxido de carbono, hidrógeno y metano; y por el otro la deshidrogenación para producir acetaldehído adsorbido en la superficie. Al adicionar oxígeno el etóxido superficial sufre principalmente la deshidrogenación oxidativa generando acetaldehído. En trabajos posteriores [12-15] los autores extienden el mecanismo de reacción propuesto a catalizadores basados en Co y Pt soportados en CeO₂ y en CeZrO₂ para las reacciones de reformado con vapor y reformado oxidativo de etanol. El agregado de agua promueve la formación de especies oxidrilo en la superficie, las cuales participan en la descomposición del alcóxido, así como del acetaldehído y la transformación de las especies acetato en carbonatos. Alimentar oxígeno, promueve la oxidación deshidrogenativa del alcóxido, generando acetaldehído, el cuál continua deshidrogenandose hasta producir especies acetilos superficiales que posteriormente se oxidan a especies acetatos. Estos intermediarios

deben reaccionar con grupos oxhidrilos para formar carbonatos superficiales que luego producirán CO_2 . Por lo tanto, según lo reportado por los autores el agregado de oxígeno a la mezcla de reacción favorecería la producción de acetaldehído, de hecho la deshidrogenación oxidativa de etanol sobre catalizadores de Cu es la vía más antigua de producción de acetaldehído a escala laboratorio [16], con algunas patentes de su aplicación industrial [17-19].

Para realizar una comparación completa de los catalizadores se analizará el rendimiento a hidrógeno por mol de etanol alimentado (Figura IV-5) tanto en reformado oxidativo ($R_O = 0,5$) como en reformado con vapor de etanol ($R_O = 0$). Esta variable es la forma más directa de comparar catalizadores porque tiene implícitas todos los otros resultados (conversión de etanol, actividad, selectividad, etc). Se puede observar que ambos catalizadores presentan comportamiento similar durante el reformado oxidativo de etanol en términos de rendimiento a hidrógeno, independientemente de la distribución de productos obtenida en forma particular para cada uno. Esto puede deberse a que además de las diferencias observadas en la distribución de productos se puede dar la reacción de combustión de hidrógeno, la cual no podría ser directamente apreciada cuando se analizan los productos excluyendo al agua.

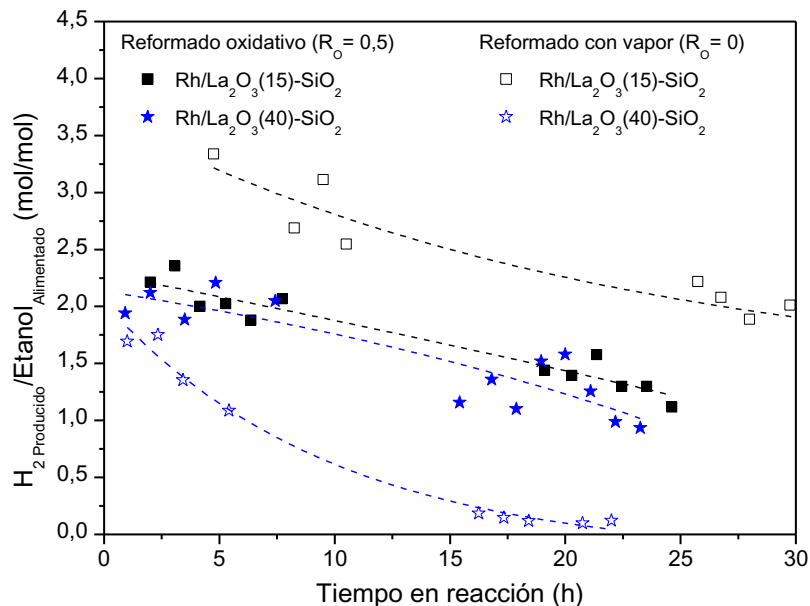


Figura IV- 5. Rendimiento a hidrógeno sobre sistemas con 15 y 40% p/p de La_2O_3 con $R = 3$, $R_O = 0,5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Comparando el rendimiento a hidrógeno obtenido con cada catalizador (Figura IV-5) en reformado de etanol con vapor con diferentes contenidos de oxígeno ($R_O = 0,0$ ó $0,5$) se puede observar que el catalizador con menor contenido de lantano presentó una disminución en el

rendimiento a hidrógeno, mientras que el agregado de oxígeno pareciera ser beneficioso para el catalizador con mayor contenido de lantano, el cuál incrementó su rendimiento a hidrógeno.

En términos comparativos, se podría decir que a $P = 1$ atm, $T = 500^{\circ}\text{C}$, $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L^{-1} , $R = 3$ y $R_O = 0,5$ el contenido de lantano en el soporte es una variable que no tiene mayor influencia en términos de rendimiento a hidrógeno.

IV-4.2. Aumento de la relación molar agua/etanol ($R = 5$)

Con el objetivo de aumentar la estabilidad de los catalizadores en reacción se estudió el efecto de la relación agua/etanol en el reformado oxidativo de etanol ($R_O = 0,5$). En la Figura IV-6 se compara la evolución de la conversión de etanol con el tiempo de reacción para los catalizadores con 15 y 40 % p/p de La_2O_3 , en reformado con vapor y en reformado oxidativo ($R_O = 0,5$), empleando una relación molar agua/etanol de 5. En estas condiciones el catalizador con mayor contenido de lantano no presentó diferencias significativas en términos de conversión de etanol. Sin embargo, el catalizador con menor contenido de lantano experimenta un marcado descenso de la actividad al agregar oxígeno.

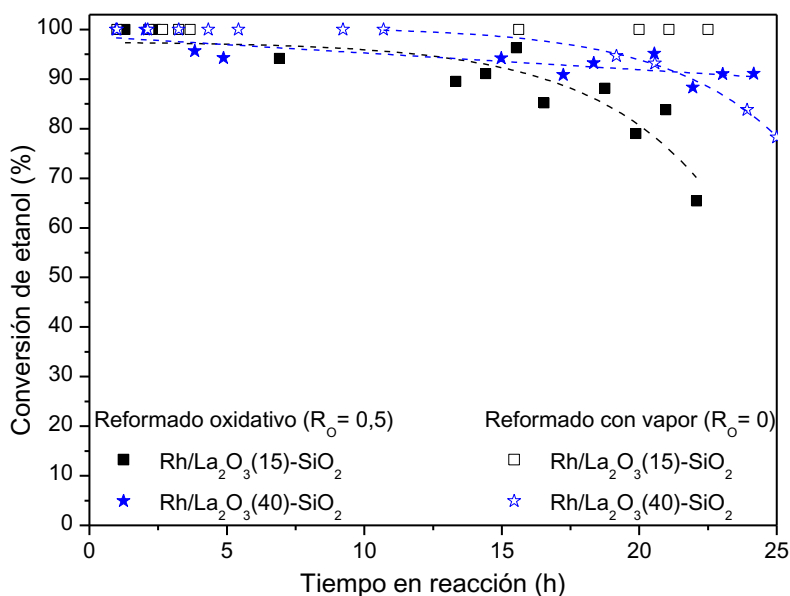


Figura IV- 6. Conversión de etanol para los catalizadores con 15 y 40 %p/p de La_2O_3 . $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L^{-1} .

La marcada desactivación del catalizador con menor contenido de lantano queda en evidencia cuando se analiza la distribución de productos (Figura IV-7) por la aparición de acetaldehído, el cual aumenta su composición con el tiempo en reacción. Junto con la pérdida de actividad se produce un descenso en la composición de hidrógeno y un cambio en la

relación CO_2/CO que evoluciona desde aproximadamente 3 al comienzo, hasta ~ 1 al final del ensayo catalítico.

En el catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ la composición de hidrógeno (Figura IV-8) experimenta un descenso menos marcado con el tiempo en reacción, esto se debe a que tanto la proporción de acetaldehído, como el descenso en la conversión de etanol (Figura IV-6) es sustancialmente menor que para el catalizador con 15% p/p de La_2O_3 . Las composiciones de los óxidos de carbono permanecen sin mayores alteraciones durante todo el ensayo manteniendo una relación CO_2/CO en torno a 2,5. Nuevamente, ninguno de los dos catalizadores alcanzó la composición de hidrógeno de equilibrio (Tabla IV-1) detectándose mayores composiciones de monóxido de carbono y metano que las calculadas para el equilibrio.

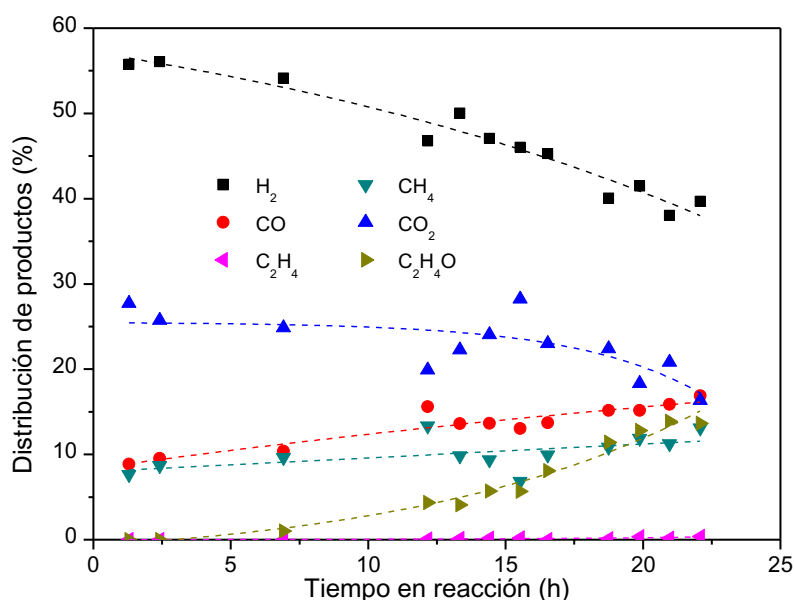


Figura IV- 7. Distribución de productos del catalizador $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, $R = 5$, $R_o = 0,5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Las diferencias observadas en la conversión de etanol y en la distribución de productos se reflejan en el rendimiento a hidrógeno (Figura IV-9). En el caso del catalizador con menor contenido de lantano la actividad y estabilidad se vió drásticamente afectada con el agregado de oxígeno en la mezcla reaccionante, mientras que el catalizador con 40% p/p mantuvo el mismo nivel de rendimiento a hidrógeno que en el caso del reformado de etanol con vapor durante todo el ensayo catalítico. Las diferencias entre los dos catalizadores en reformado oxidativo de etanol se acentuaron a mayor tiempo de reacción.

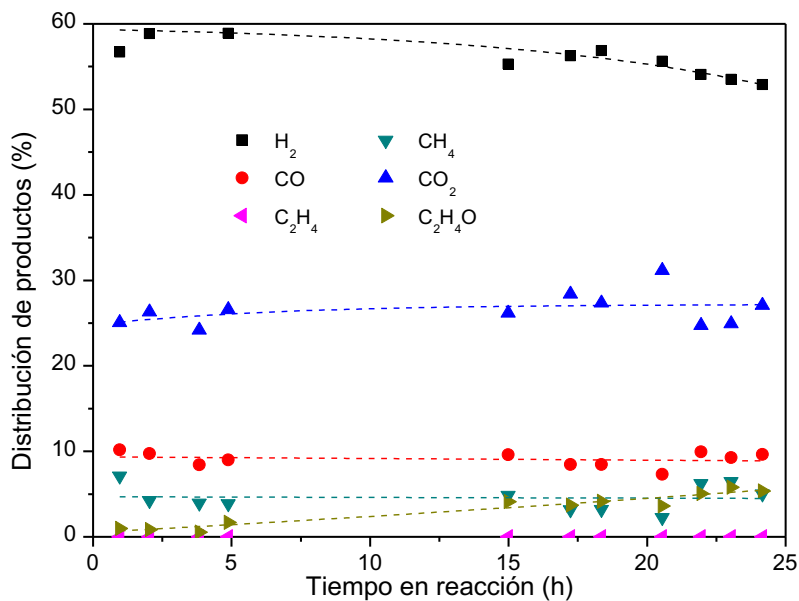


Figura IV- 8. Distribución de productos del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂, R = 5, R₀ = 0,5 , T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

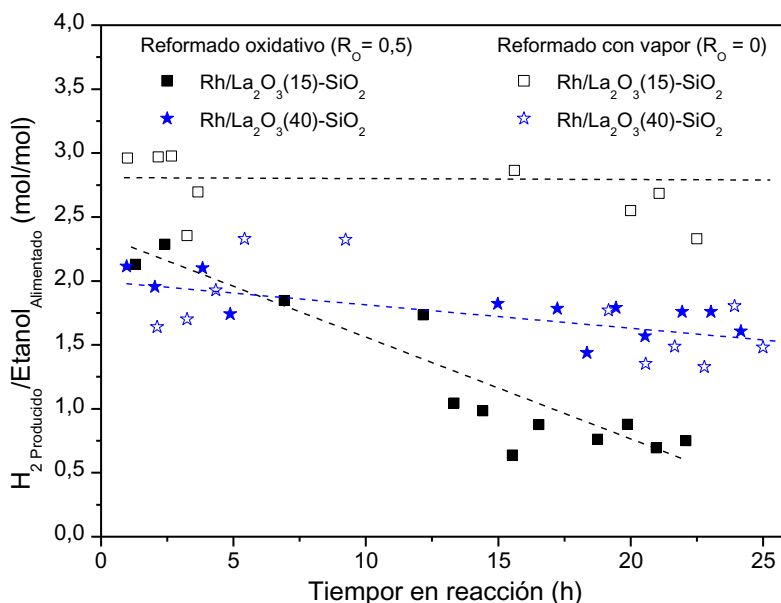


Figura IV- 9. Rendimiento a hidrógeno, R = 5, R₀ = 0,5, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En síntesis, en las condiciones estudiadas al aumentar la relación molar agua/etanol ninguno de los catalizadores mejoró su desempeño con respecto al reformado de etanol con vapor. Siendo además, el catalizador con 15% p/p de La₂O₃ menos activo y estable en estas condiciones.

IV-4.3. Efecto de la relación molar O₂/Etanol

Para estudiar la influencia de la cantidad de oxígeno adicionada sobre el desempeño del catalizador, se eligió el sólido Rh/La₂O₃(40)-SiO₂ ya que, fue el único que mejoró su

rendimiento a hidrógeno al agregar oxígeno a la mezcla reaccionante. Para ello la reacción de reformado oxidativo se llevo a cabo alimentando una relación O_2 /Etanol menor ($R_O = 0,25$). En la Figura IV-10 se puede observar que en términos de conversión de etanol los resultados obtenidos son muy similares entre los tres valores de R_O estudiados.

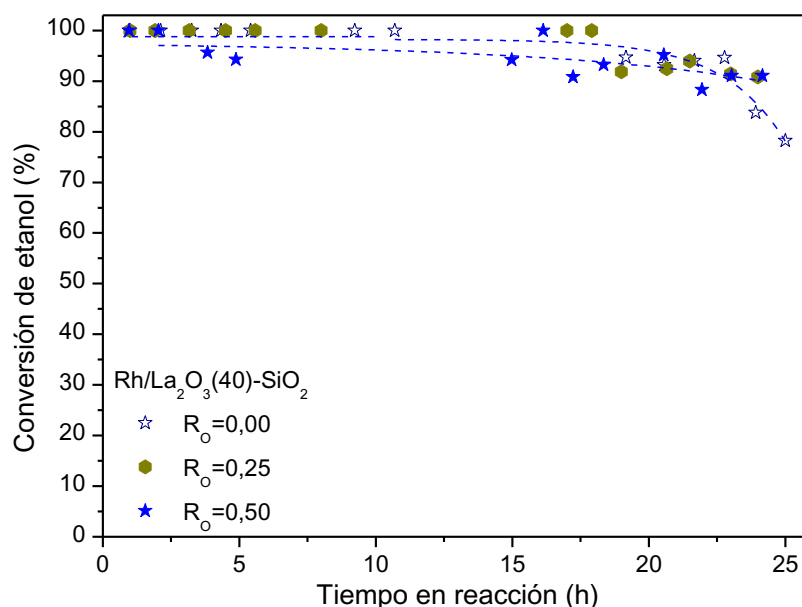


Figura IV- 10. Efecto de la relación molar O_2 /Etanol en la estabilidad del catalizador $Rh/La_2O_3(40)-SiO_2$. Empleando $T = 500^\circ C$, $R = 5$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

La distribución de productos (Figura IV-11) presenta valores iniciales similares a los calculados para el equilibrio en estas condiciones (Tabla IV-1). Sin embargo, la composición de H_2 decrece hasta estabilizarse en torno al 60% después de las 8 horas en reacción. La composición de CO_2 permanece aproximadamente constante, mientras que las composiciones de CO y CH_4 experimentan un ligero aumento, el cuál podría ser responsable de la disminución en la composición de hidrógeno por la disminución en la actividad de las reacciones de desplazamiento de gas de agua y reformado de metano con vapor.

El rendimiento a hidrógeno (Figura IV-12) es mayor durante todo el ensayo cuando se utiliza una relación molar $R_O = 0,25$. En estas condiciones además de obtener el mayor valor de rendimiento, se puede ver que permanece estable con el tiempo en reacción. Este resultado podría indicar la presencia de un máximo en el rendimiento a hidrógeno dentro del rango de relaciones oxígeno/etanol estudiado, $0 < R_O < 0,5$. En este valor de R_O es probable que se produzca un balance entre las reacciones de oxidación con las de formación de carbón, una concentración menor de oxígeno no alcanza a eliminar los depósitos carbonosos y el catalizador se desactiva, mientras que mayores concentraciones de oxígeno producirían la

combustión de los productos, así como también la oxidación y sinterización del catalizador. En ambos casos, con relaciones oxígeno/etanol por encima y por debajo del óptimo, se produce una disminución del rendimiento a hidrógeno así como la desactivación del catalizador.

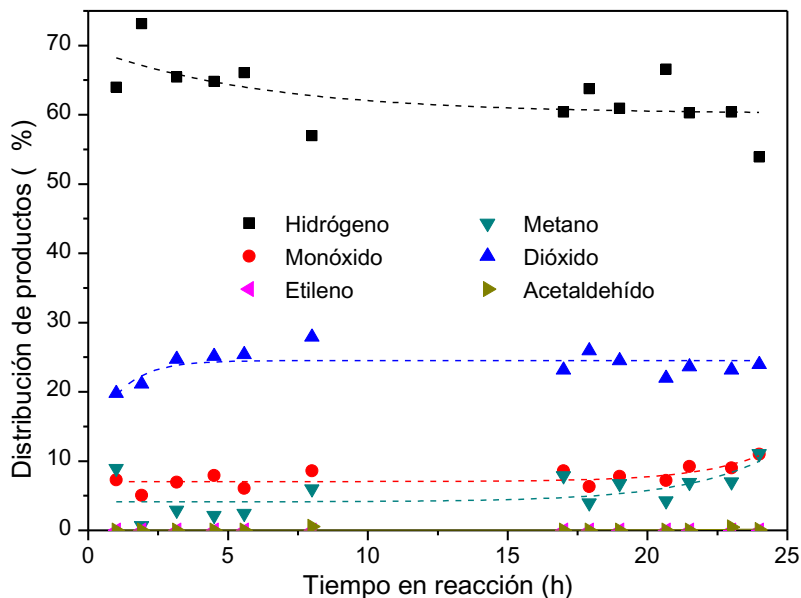


Figura IV- 11. Distribución de productos del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂, R = 5, R₀ = 0,25, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

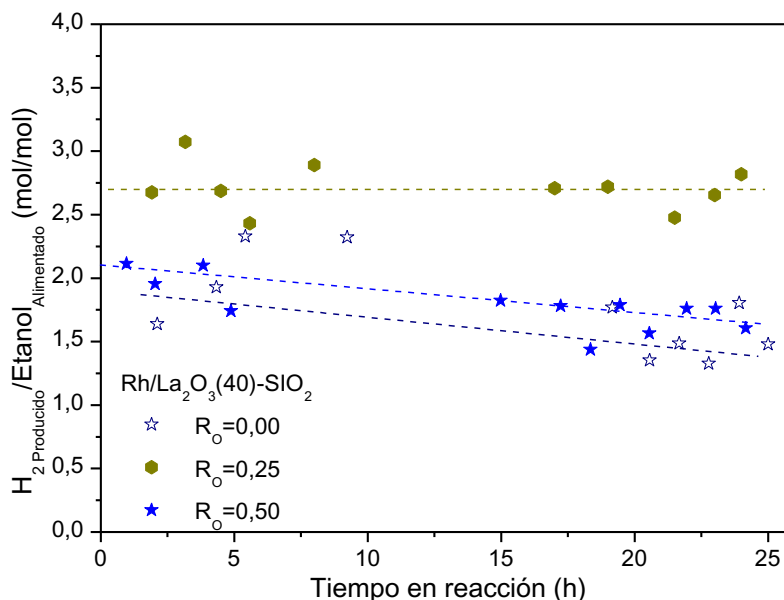


Figura IV- 12. Rendimiento a hidrógeno en función del tiempo en reacción para diferentes relaciones molares O₂/Etanol (R₀), R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En resumen, para el catalizador con 40% p/p de La₂O₃ las condiciones de reacción más favorables fueron las relaciones molares agua/etanol de 5 y oxígeno/etanol de 0,25. En estas

condiciones además de un aumento en el rendimiento a hidrógeno del catalizador se produce un descenso en el requerimiento térmico del reactor con respecto al reformado con vapor sin agregado de oxígeno.

IV-5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES USADOS

Se han caracterizado los catalizadores usados empleando dos técnicas, por un lado espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que permite estudiar el estado de la superficie del catalizador y en particular el estado de oxidación del metal al finalizar la reacción química. Además se ha utilizado espectroscopia laser Raman convencional e *in-situ* para intentar determinar la naturaleza de los depósitos carbonosos que se forman en el catalizador.

IV-5.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se han estudiado los catalizadores con 15 y 40% p/p de La_2O_3 usados por 24 horas en reacción de reformado oxidativo de etanol, empleando dos relaciones molares agua/etanol (3 y 5) y la relación oxígeno/etanol de 0,5. En la Figura IV-13 se observa los espectros del nivel interno Rh 3d para los catalizadores usados con relación molar agua/etanol de 3, los ajustes realizados con el programa CasaXPS®, se muestran como líneas llenas.

Los resultados se listan en la Tabla IV-2. Cuando se alimentó la relación molar agua/etanol de 3 el metal sufrió la oxidación parcial en la superficie, presentando dos picos en la región Rh $3d_{5/2}$ cuyas energías de enlace corresponden a las especies superficiales Rh^0 ($307,0 \pm 0,1$ eV) y Rh^{n+} ($309,5 \pm 0,4$ eV) [20]. La proporción de metal reducido con respecto al total de Rh en la superficie fue de 73 y 53% para los catalizadores con 15 y 40% p/p de La_2O_3 , respectivamente. En estas condiciones ambos catalizadores presentaron comportamiento catalítico similar (Figura IV-5).

Similar a lo observado en los catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor (Capítulo III), al aumentar la relación agua/etanol (con $R_O = 0,5$) el catalizador con mayor contenido de lantano sufrió la oxidación completa del Rh en la superficie, mientras que el catalizador con menor contenido de La_2O_3 presentó un valor de energía de enlace del Rh $3d_{5/2}$ característico del metal reducido. A pesar de la similitud en los estados de oxidación del metal en los catalizadores usados en las dos reacciones (reformado con vapor y reformado oxidativo), el desempeño catalítico fue diferente en el reformado oxidativo de etanol con $R = 5$ y $R_O = 0,5$, el catalizador Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3(40)$ - SiO_2 (que fuera el menos estable en el reformado de etanol con vapor) fue el más estable, mientras que el catalizador con 15% p/p de La_2O_3

(que fuera el más estable en el reformado de etanol con vapor) experimentó una marcada desactivación en estas condiciones, presentando un menor rendimiento a hidrógeno. Al disminuir la relación oxígeno/etanol hasta un valor intermedio ($R_O = 0,25$) se observa que el Rh se oxida superficialmente sólo en forma parcial, lo cual podría indicar en este caso el mayor rendimiento a hidrógeno obtenido.

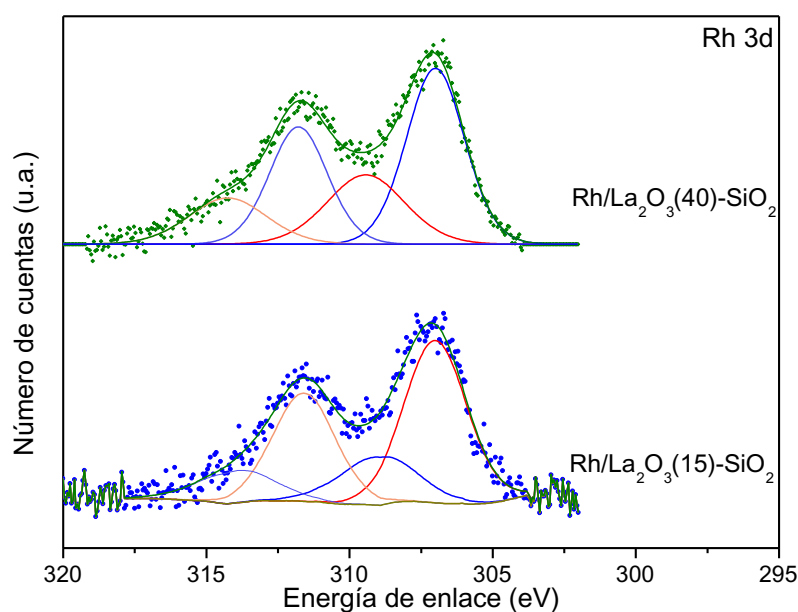


Figura IV- 13. Región Rh 3d para los catalizadores $Rh/La_2O_3(15)-SiO_2$ y $Rh/La_2O_3(40)-SiO_2$ usados 24 h con $R = 3$, $T = 500^\circ C$, $R_O = 0,5$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Tabla IV- 2. XPS de los catalizadores usados por 24 horas en reacción.

Catalizador	R	R_O	Rh 3d ^a (β)	Rh^0/Rh_T^b	%Rh ^c	La/Rh ^b	C_{283}/La^b	C_{289}/La^b
$Rh/La_2O_3(15)-SiO_2$	3	0,5	307,0 (2,6)	0,73	0,1	10,6	10,2	0,80
			309,9 (3,1)					
$Rh/La_2O_3(40)-SiO_2$	5	0,5	307,0 (4,6)	1,0	0,1	10,3	10,6	0,83
			309,0 (3,2)					
$Rh/La_2O_3(40)-SiO_2$	5	0,5	308,8 (4,3)	0,00	0,3	13,4	3,1	0,25
			306,9 (2,5)					
		0,25	308,4 (4,3)	0,23	0,1	38,5	3,2	0,27

^aEnergías de enlace corregidas con $La\ 3d_{5/2}$ del catalizador reducido ($835,1 \pm 0,1 \text{ eV}$).

^bCociente de concentraciones atómicas superficiales.

^cConcentración atómica sin incluir el carbón.

Los espectros del C 1s (no mostrado) de los catalizadores usados en el reformado oxidativo de etanol, presentan la señal que fuera observada en los mismos catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor a 283,6 eV, la cuál es asignada a la deposición de carbón en los catalizadores [21] y una señal adicional de menor intensidad a mayores energías de enlace ($289,2 \pm 0,3$ eV) en la región reportada del enlace C-O, pudiendo ser asignada a especies carbonatos superficiales [21]. Para el catalizador con menor contenido de lantano se observa que al aumentar la relación agua/etanol las relaciones La/Rh, C_{283}/La y C_{289}/La (Tabla IV-2) permanecen constantes. En cambio en el sólido con mayor contenido de lantano se observan menores valores de la relación C_{283}/La , esto puede ser debido al mayor contenido de lantano en este catalizador. Sin embargo, esta relación decrece al aumentar la relación agua/etanol, esto podría indicar que en estas condiciones el catalizador acumula una menor cantidad de especies carbonosas superficiales, pudiendo ser una explicación de la mayor estabilidad. En el catalizador con mayor contenido de lantano, en las condiciones que resultó más activo y estable ($R_O = 0,25$), se registró presencia de Rh metálico en la superficie. Esto sugiere que tanto la oxidación, como la formación de carbón podrían ser las causas de la pérdida de actividad y estabilidad observada en los catalizadores.

IV-5.2. Espectroscopia Laser Raman

Con el objetivo de estudiar la evolución de las especies carbonosas sobre el catalizador durante el reformado oxidativo de etanol, se ha empleado espectroscopia laser Raman.

Para estudiar la evolución de las especies carbonosas en las primeras horas de reacción sobre los catalizadores previamente reducidos los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformado oxidativo de etanol *in-situ* en la celda de alta temperatura acoplada al espectrómetro laser Raman, empleando condiciones de reacción similares a las del reactor de lecho fijo, $R = 5$, $R_O = 0,5$, $W/F = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y $T = 500^\circ\text{C}$. Los espectros obtenidos empleando el catalizador con mayor contenido de lantano (Figura IV-14 a) presentan las señales correspondientes a los depósitos carbonosos, D (1.380 cm^{-1}) y G (1.590 cm^{-1}), en forma poco definida durante las primeras horas de reacción, experimentando un crecimiento brusco a partir de las 3 horas.

En el catalizador con 15% de óxido de lantano se observa una tendencia similar (Figura IV-15 a). Las señales, aunque poco intensas, aparecen mejor definidas desde el comienzo del ensayo y experimentan un brusco crecimiento, nuevamente, alrededor de las 3 horas en reacción. Esto podría indicar que durante las primeras horas en reacción, en estas condiciones, se encuentra desfavorecida la formación de carbón.

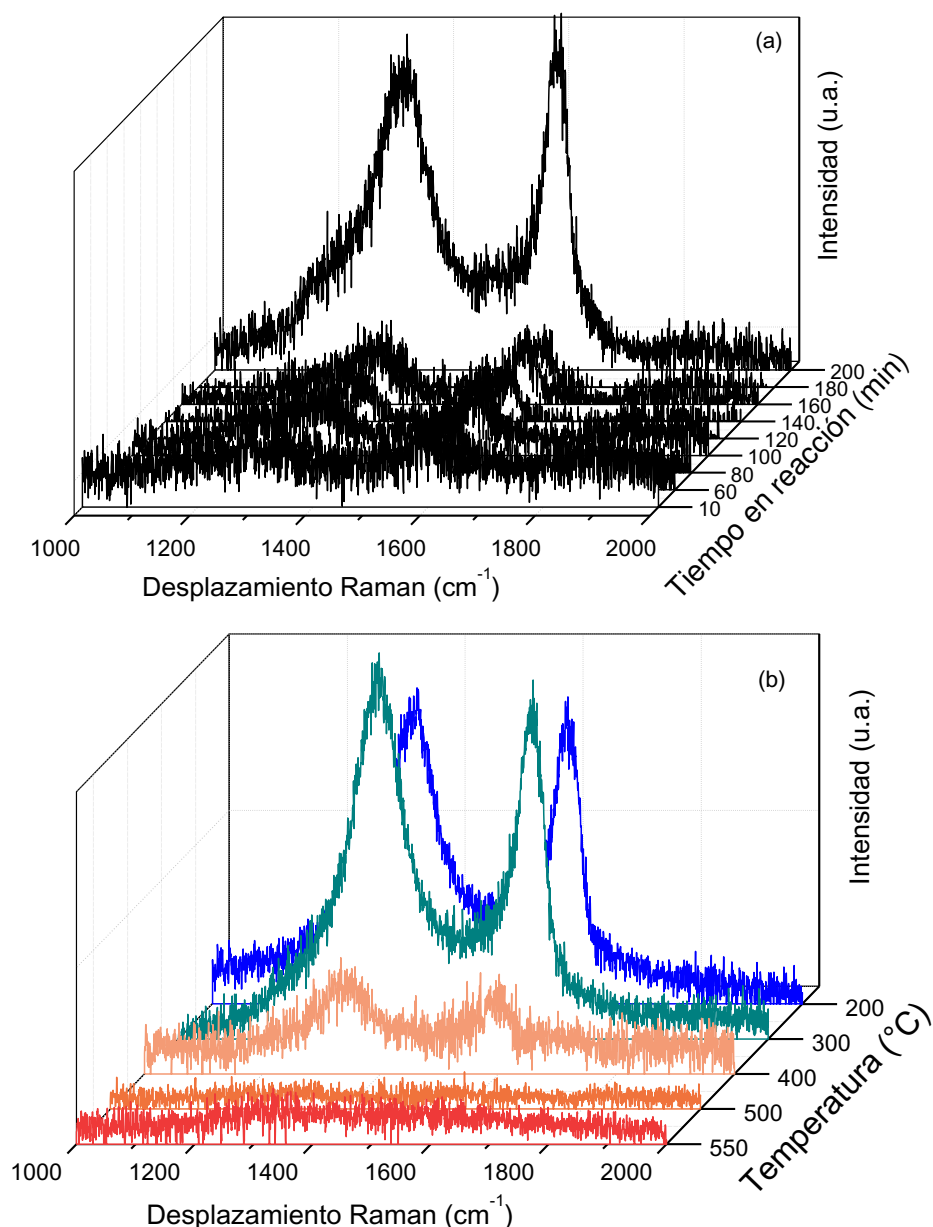


Figura IV- 14. Experiencias LRS *in-situ* (a) Reacción a $T = 500^{\circ}\text{C}$, $R = 5$, $R_0 = 0,5$ y $W/F = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y (b) Oxidación del catalizador usado 3 horas. Catalizador: $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$.

Luego de transcurridas 3 horas en reacción, se interrumpió el flujo de la mezcla reaccionante. En flujo de inerte (Ar) se enfrió el catalizador hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se realizaron estudios de oxidación de los depósitos carbonosos formados en la reacción *in-situ*, para ello se alimentó una mezcla $\text{O}_2(5\%)/\text{Ar}$ y se aumentó la temperatura ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) tomando espectros cada 50 ó 100°C . Tanto para el catalizador con 40% p/p de La_2O_3 (Figura IV-14 b), como para el catalizador con menor contenido de óxido (Figura IV-15 b), los residuos carbonosos se eliminan completamente a una temperatura entre 400 y 500°C . Esta temperatura es la misma a la cuál desaparecían las señales correspondientes a carbón de los mismos catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor *in-situ* por el

mismo período de tiempo (Capítulo III). Esto podría indicar que durante las primeras horas de reacción se formaría el mismo tipo de depósito en el reformado oxidativo y en el reformado con vapor de etanol.

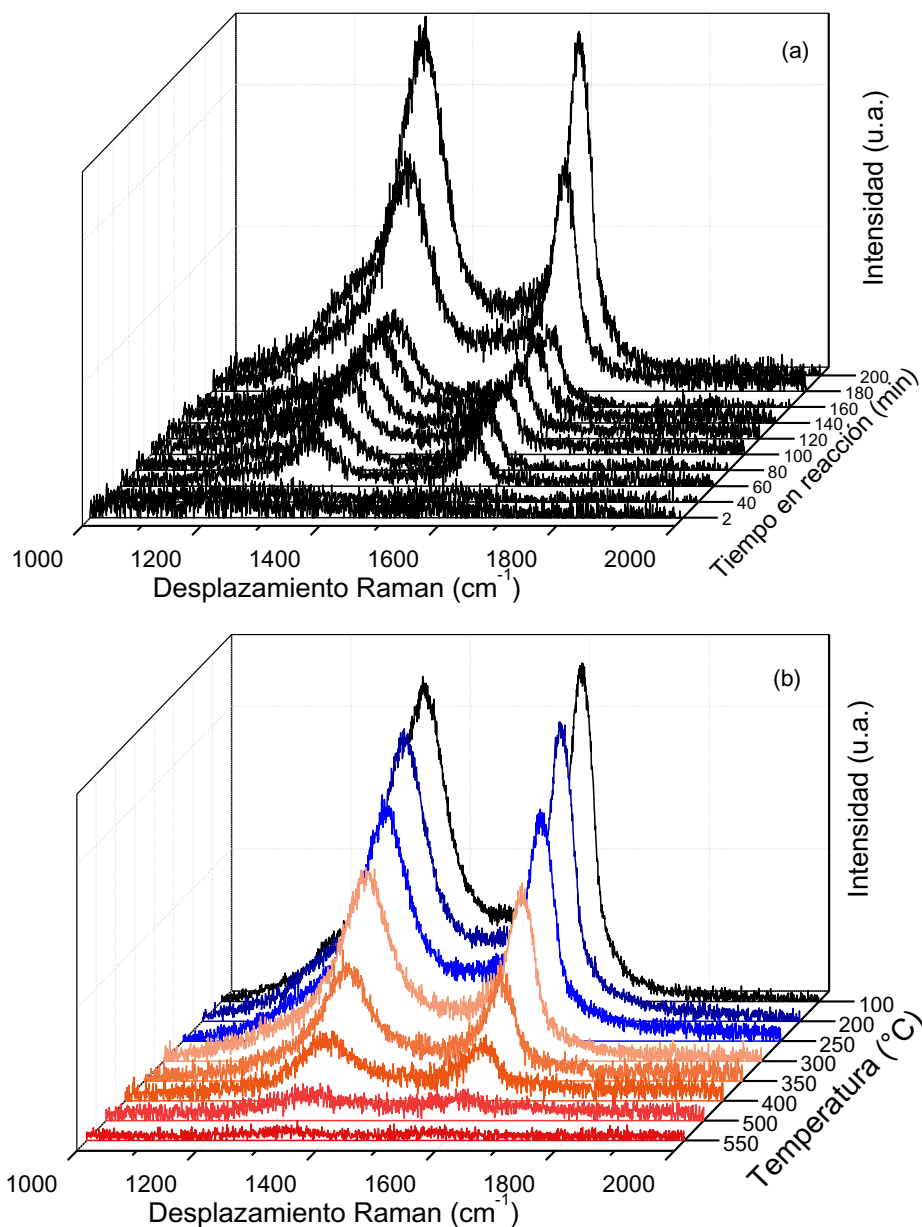


Figura IV- 15. Experiencias LRS *in-situ* (a) Reacción a $T = 500^{\circ}\text{C}$, $R = 5$, $R_0 = 0,5$ y $W/F = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y (b) Oxidación del catalizador usado 3 horas. Catalizador: $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$.

Por el contrario, al realizar estudios de oxidación seguidos por LRS sobre los catalizadores $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ y $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ usados por 24 horas en reformado oxidativo de etanol con relación $\text{O}_2/\text{etanol} = 0,5$ y $\text{agua/etanol} = 5$, se observan diferencias marcadas entre ellos. En el catalizador con menor contenido de lantano los depósitos se encuentran presentes aún a temperaturas del orden de los 600°C (Figura IV-16 a). Mientras

que en el catalizador con 40% de La_2O_3 los depósitos carbonosos presentan muy baja intensidad a 500°C y se eliminan completamente alrededor de 550°C (Figura IV-16 b).

Comparando las temperaturas a las cuales se eliminan en forma completa los depósitos carbonosos en los catalizadores cuando fueron utilizados en el reformado de etanol con vapor y en el reformado oxidativo se puede observar un desplazamiento hacia mayores valores cuando se agrega oxígeno, siendo más importante el aumento (200°C) para el catalizador con 15% p/p de La_2O_3 . Kitiyanan *et al* [22], estudiaron la reactividad de distintas estructuras de carbón en ensayos de oxidación a temperatura programada, reportando que al crecer el orden de la muestra de carbón analizada se observa un aumento de la temperatura de quemado.

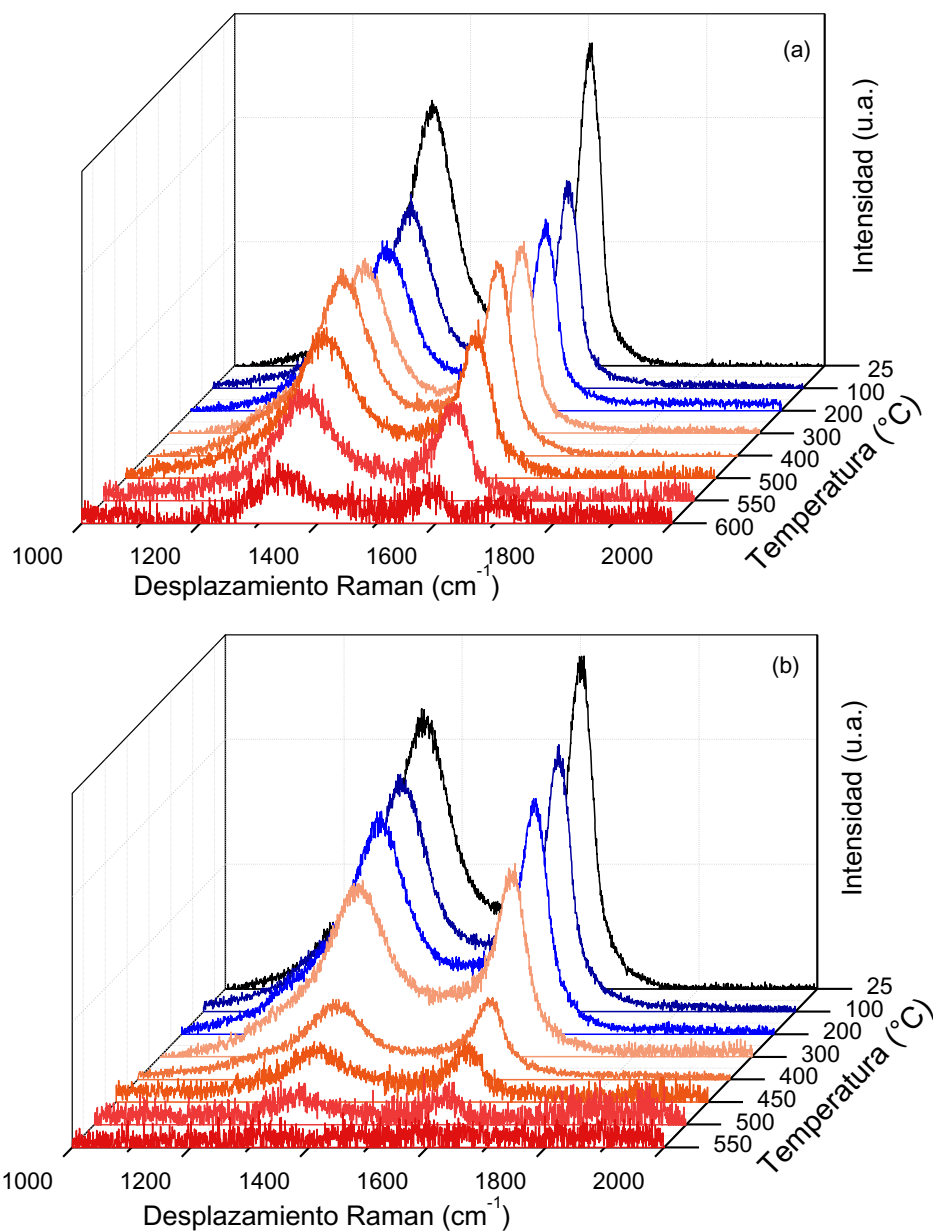


Figura IV- 16. Oxidación seguida por LRS, de los catalizadores (a) $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ y (b) $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$, usados 24 horas, $T = 500^\circ\text{C}$, $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$, $R_0 = 0,5$ y $R = 5$.

Por otra parte, Mirodatos y colaboradores [23] estudiaron la formación de depósitos carbonosos sobre catalizadores de Ir/CeO₂ en el reformado de etanol con vapor, reportando que al crecer el grado de cubrimiento de la superficie con carbón se experimenta un aumento de la temperatura de eliminación de los depósitos carbonosos. Por lo tanto, la diferencia observada en la temperatura de quemado de los depósitos carbonosos en los catalizadores usados por 24 horas en reformado oxidativo de etanol podría deberse tanto a un mayor orden de los depósitos, como a un mayor grado de cobertura con carbón de la superficie del catalizador con menor contenido de lantano.

Empleando funciones del tipo lorentzianas se han ajustado los picos correspondientes a las bandas D y G del carbón en LRS, ya que mediante la comparación del cociente de intensidades I_D/I_G o del tamaño del plano microcristalino (LA) (Tabla IV-3) se puede analizar el mayor o menor orden en las estructuras del carbón formado [24].

Tabla IV- 3. Relación de intensidades de las bandas D y G, del carbón.

Catalizador	R	R _O	I _D /I _G	LA (nm)
Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	3	0,50	2,43	1,81
Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	3	0,50	2,39	1,84
Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	5	0,50	2,29	1,92
Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	5	0,50	2,60	1,69
Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	5	0,25	2,64	1,66

En la Tabla IV-3 se puede observar que cuando los catalizadores presentaron comportamiento similar, $R = 3$ y $R_O = 0,5$, los valores de LA obtenidos son similares para ambos catalizadores. En cambio al aumentar la relación agua/etanol el catalizador con menor contenido de lantano presenta un leve aumento del valor de LA, mientras que el catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂ presenta la disminución del grado de orden, estos resultados son coincidentes con los obtenidos en la oxidación-LRS. En ambos casos indicarían un menor orden de los depósitos carbonosos en el catalizador con mayor contenido de lantano, así como una disminución del orden de los depósitos al aumentar la relación agua/etanol, pudiendo ser esta la causa de la mayor estabilidad observada para el catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂. No se han observado diferencias entre el catalizador con 40% p/p de La₂O₃ usado con diferentes R_O, lo cuál podría indicar que los depósitos formados presentan el mismo orden.

IV-5.3. Discusión de la bibliografía

Debido a las características especiales que posee el cerio, principalmente su comportamiento redox y la movilidad de oxígeno en su estructura [25], ha sido ampliamente

estudiado como soporte en los catalizadores para el reformado oxidativo de etanol, Pt/CeO₂ [11], Pt/CeZrO₂ [15], Co/CeO₂ [11, 26], Co/CeO₂-Al₂O₃, Pd/CeO₂ [11, 27], Ni/CeO₂-ZrO₂ [9], La₂Ce_{2-x}Ru_xO₇ [28], Ir/CeO₂ [29-31], Rh/CeO₂-La₂O₃ [32]. En general, se acepta el mecanismo propuesto por Mattos y Noronha [11] para catalizadores de Pt/CeO₂, el cual se puede observar en forma gráfica en la Figura IV-16. En el mismo, el etanol se adsorbe en forma de etóxido en la superficie de la ceria y luego dependiendo de la proporción de agua y oxígeno en la mezcla de reacción puede seguir varios caminos. En presencia de elevadas proporciones de oxígeno, el alcóxido sufre en etapas sucesivas la deshidrogenación oxidativa hacia acetaldehído adsorbido, luego acetilo y finalmente acetato. Al adicionar agua el mecanismo es similar, aunque el acetaldehído formado reacciona con oxidrilos para formar acetatos superficiales, sin la presencia de especies acetilos. Luego, estas especies superficiales acetatos migran hasta la interfase metal soporte en donde se produce la escisión del enlace C-C para producir metano y especies carbonatos adsorbidas, los carbonatos reaccionan con el oxígeno móvil del soporte para generar CO₂ gaseoso.

Graschinsky y colaboradores [33, 34], estudiaron el mecanismo de reacción de reformado oxidativo de etanol sobre catalizadores Rh/MgAl₂O₄/Al₂O₃, los autores reportan que el etanol se adsorbe disociativamente en forma de alcóxido y que es posteriormente deshidrogenado para producir acetaldehído. A diferencia del mecanismo discutido previamente, en este estudio se postula que la escisión del enlace C-C se produce sobre el acetaldehído formado en la superficie, produciendo especies superficiales metilo y formiato, la diferencia observada puede deberse al distinto tipo de soporte empleado por los autores. Sobre el catalizador Ni/La₂O₃ el mecanismo propuesto por de Lima *et al* [35] es similar al reportado para Pt/CeO₂ [12], aunque debido a las diferencias en el soporte se postula que en lugar de especies etoxi y acetato, ligadas al Ce, se encontrarían especies acetilo y carbonatos, debido al empleo de La como soporte.

Se ha postulado además la formación de acetona, en forma paralela, mediante un mecanismo de condensación aldólica sobre catalizadores Rh/CeO₂ [32], Ir/CeO₂ [30, 31, 36]. Cai y colaboradores [31], reportan que el reformado oxidativo de etanol es una reacción sensible a la estructura, tanto del metal como del soporte, obteniéndose mayores velocidades de reacción y selectividades cuando se emplean partículas pequeñas, las cuales a su vez deben permanecer estables durante la reacción química.

Akdim *et al* [30], reportaron que la transformación de especies acetato en especies carbonatos adsorbidas en la superficie es una etapa lenta sobre catalizadores Rh/Al₂O₃ estudiados en el reformado oxidativo de etanol. Según los autores esto podría llevar a la

acumulación de especies acetato en la superficie, las cuales con tiempos prolongados de exposición podrían formar depósitos carbonosos.

En base a los resultados obtenidos en reacción, LRS y XPS de los catalizadores usados se presenta una breve explicación de lo que podría ocurrir en los catalizadores soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ durante el reformado oxidativo de etanol. El incremento de la proporción de dióxido de carbono en la corriente de productos, así como la formación de especies carbonatos detectadas por XPS, sugieren que sobre la superficie podrían acumularse especies acetato/carbonato. Este fenómeno tendría su origen en un desbalance entre la velocidad de producción de carbonatos, muy favorecida en estas condiciones, y la velocidad de desorción de dichas especies. El soporte con menor cantidad de lantano formaría especies de carbonatos más estables, formando estructuras más ordenadas de carbón en estas condiciones, lo cual explicaría la mayor temperatura de quemado de los depósitos y el mayor valor del LA, observados por LRS en el catalizador usado por 24 h, así como la mayor cantidad de especies carbonosas superficiales (C_{283}/La y C_{289}/La) detectada por XPS sobre este catalizador.

En el catalizador con mayor contenido de La_2O_3 , se supone que se forman especies acetato/carbonato más activas sobre la superficie, permitiendo que las mismas reaccionen antes de que se formen estructuras más complejas de carbón, esto podría explicar tanto la menor temperatura de quemado y el menor valor de LA observado por espectroscopía Raman en este catalizador usado por 24 h, así como la disminución del tamaño de plano microcristalino del grafito (LA) y de las relaciones C_{283}/La y C_{289}/La (XPS) observadas al aumentar la relación agua/etanol. La elevada dispersión observada para este catalizador (Capítulo III) permitiría pensar que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía el reformado oxidativo de etanol es una reacción sensible a la estructura [31]. Cuando se disminuye la relación oxígeno/etanol el rendimiento a hidrógeno aumenta y además permanece estable durante todo el ensayo catalítico, indicando que dentro del rango de R_{O} estudiado hay una relación óptima en donde se produciría un balance entre la formación y la eliminación de los depósitos carbonosos, consumiendo todo el oxígeno y evitando de esta manera tanto la desactivación por oclusión como la merma en la selectividad por las reacciones de combustión de reactivos y productos.

IV-6. CONCLUSIONES

A diferencia de lo observado en el reformado de etanol con vapor, cuando se alimenta una relación molar agua/etanol 3, relación oxígeno/etanol 0,5, $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$ y $T =$

500°C, el contenido de lantano en el soporte parecería no tener influencia en la actividad y estabilidad del catalizador.

Cuando se emplea una relación oxígeno/etanol 0,5 el catalizador con mayor contenido de lantano fue el único que presentó una leve mejora en la actividad y estabilidad. Este efecto se acentúa cuando se alimenta la relación molar agua/etanol de 3.

La relación oxígeno/etanol tiene una gran influencia sobre el comportamiento del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂, los resultados obtenidos en el rango 0,0-0,5 parecerían indicar la presencia de un rendimiento a hidrógeno máximo en torno a $R_O = 0,25$. En estas condiciones el catalizador presentó una distribución de productos más estable y además un mayor rendimiento a hidrógeno que en las otras relaciones oxígeno/etanol.

En los catalizadores usados en reformado oxidativo con relación molar agua/etanol 5 y $R_O = 0,5$ se observó, mediante XPS, la presencia de los mismos estados de oxidación del Rh en la superficie que en el catalizador usado en el reformado de etanol con vapor. Además, en el espectro correspondiente al C 1s aparecen señales en la región de los carbonatos, las cuales no aparecen durante el reformado con vapor de etanol.

Mediante el empleo de espectroscopía laser Raman de los catalizadores *in-situ* se pudo determinar que los depósitos carbonosos se forman desde el comienzo de la reacción de reformado oxidativo de etanol, aunque las señales de estas primeras horas aparecen menos definidas que en el reformado de etanol con vapor. En los catalizadores usados *in-situ* no se detectaron diferencias en las temperaturas de quemado de los depósitos formados independientemente de la carga de La₂O₃ del soporte, indicando que las especies carbonosas que se forman al comienzo del ensayo son similares en ambos catalizadores.

Sin embargo, cuando se analiza la temperatura de quemado del carbón formado en los catalizadores usados por 24 horas, se puede observar que es mayor que la obtenida para los mismos catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor, 200 y 50°C mayor para los catalizadores con 15 y 40% p/p de La₂O₃, respectivamente. Esto podría indicar una diferencia en la naturaleza del carbón formado o un distinto grado de cubrimiento de las partículas del catalizador. Los resultados obtenidos mediante LRS y XPS para los catalizadores usados sugieren que en estas condiciones, $R = 5$ y $R_O = 0,5$, se produce un desbalance entre la velocidad de formación de carbonatos y su eliminación como dióxido de carbono, este hecho genera la acumulación de una determinada cantidad de especies carbonatos sobre los catalizadores. En el caso del catalizador con menor contenido de La podría producirse la saturación de especies carbonosas, las cuales migrarían hacia el resto del catalizador

formando especies más ordenadas, las cuales conducirían a un mayor grado de desactivación, y además se quemarían a mayor temperatura.

El mecanismo de reacción y de formación de especies intermediarias no se ha estudiado en esta Tesis, siendo necesarios más estudios para poder arribar a conclusiones más determinantes sobre el efectivo comportamiento en reacción de los catalizadores de Rh soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Si bien, el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2$ presenta una leve mejoría cuando se emplea una relación molar agua/etanol de 5 y oxígeno/etanol de 0,25 no se evaluará en el reactor de membrana ya que la exposición de la membrana de Pd/Ag a mezclas de reacción que contengan oxígeno podría dañar la superficie de la misma.

IV-7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, *Chemical Engineering Journal* 117 (2006) 39-49.
- [2] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1201-1210.
- [3] M. Ferrandon, T. Krause, *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 135-145.
- [4] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Chemical reviews* 112 (2012) 4094-4123.
- [5] C.N. Ávila-Neto, J.W.C. Liberatori, A.M. da Silva, D. Zanchet, C.E. Hori, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, *Journal of Catalysis* 287 (2012) 124-137.
- [6] C. Grashinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 10118-10124.
- [7] G. Rabenstein, V. Hacker, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1293-1304.
- [8] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul, *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 180-188.
- [9] T. Mondal, K.K. Pant, A.K. Dalai, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 2529-2544.
- [10] E.B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J.L.G. Fierro, P. Ramírez de la Piscina, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 206-214.
- [11] L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Power Sources* 152 (2005) 50-59.
- [12] S.M. de Lima, A.M. Silva, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catalysis Today* 138 (2008) 162-168.
- [13] S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 95-113.

- [14] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268-281.
- [15] S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 356-368.
- [16] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H.M. Bolt, K. Golka, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [17] B. Willem, Process for the preparation of aldehydes and ketones, Google Patents, 1959.
- [18] S.D. Neely, Conversion of ethyl alcohol to acetaldehyde, Google Patents, 1963.
- [19] A.E. Marcinkowsky, J.P. Henry, Catalytic dehydrogenation of ethanol for the production of acetaldehyde and acetic acid, Google Patents, 1980.
- [20] A.M. Efstathiou, B.J. Tan, S.L. Suib, *Journal of Catalysis* 140 (1993) 564-574.
- [21] N.M. Rodriguez, P.E. Anderson, A. Wootsch, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *Journal of Catalysis* 197 (2001) 365-377.
- [22] B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Chemical Physics Letters* 317 (2000) 497-503.
- [23] F. Wang, W. Cai, Tana, H. Provendier, Y. Schuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, W. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 546-555.
- [24] S.K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escibano, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 561-568.
- [25] M. Li, Z. Wu, S.H. Overbury, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 164-176.
- [26] A.M. da Silva, K.R. de Souza, L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Catalysis Today* 164 (2011) 234-239.
- [27] L.O.O. Costa, A.M. Silva, L.E.P. Borges, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catalysis Today* 138 (2008) 147-151.
- [28] S.-F. Weng, Y.-H. Wang, C.-S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 134-135 (2013) 359-366.
- [29] T. Hou, S. Zhang, T. Xu, W. Cai, *Chemical Engineering Journal* 255 (2014) 149-155.
- [30] O. Akdim, W. Cai, V. Fierro, H. Provendier, A. van Veen, W. Shen, C. Mirodatos, *Topics in Catalysis* 51 (2008) 22-38.
- [31] W. Cai, F. Wang, C. Daniel, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Descorme, H. Provendier, W. Shen, C. Mirodatos, *Journal of Catalysis* 286 (2012) 137-152.
- [32] X. Han, Y. Yu, H. He, J. Zhao, Y. Wang, *Journal of Power Sources* 238 (2013) 57-64.

- [33] C. Gräschinsky, M. Laborde, N. Amadeo, A.L. Valant, N. Bion, F. Epron, D. Duprez, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 12383–12389.
- [34] C. Gräschinsky, J. Lupiano Contreras, N. Amadeo, M. Laborde, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 15348-15356.
- [35] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, J.M. Assaf, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 377 (2010) 181-190.
- [36] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44 (2015) 132-148.

*“Los hombres mediocres repiten que es mejor
malo conocido que bueno por conocer.”
José Ingenieros.*

CAPÍTULO V

CATALIZADORES DE COBALTO



ÍNDICE

Índice.....	159
V-1. Resumen.....	160
V-2. Introducción	161
V-3. Propiedades del soporte	162
V-4. Caracterización de catalizadores calcinados y reducidos	162
V-4.1. Superficie específica (BET)	163
V-4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	164
V-4.3. Espectroscopia Laser Raman	166
V-4.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	170
V-4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	174
V-4.6. Dispersión metálica.....	177
V-4.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	180
V-4.8. Consideraciones generales sobre los catalizadores de Co	183
V-5. Reacción de reformado de etanol con vapor	185
V-5.1. Catalizadores sin pretratamiento de reducción	185
V-5.2. Catalizadores con pretratamiento de reducción	188
V-5.3. Efecto del tiempo de contacto	193
V-5.4. Consideraciones generales del desempeño catalítico de los catalizadores de Co... 196	
V-5.5. Comparación con la bibliografía.....	198
V-6. Caracterización de catalizadores usados	201
V-6.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	201
V-6.2. Oxidación a temperatura programada (TPO).....	203
V-6.3. Espectroscopia Laser Raman	207
V-6.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	210
V-6.5. Consideraciones finales sobre los catalizadores de Co.....	213
V-7. Conclusiones	214
V-8. Bibliografía	215

V-1. RESUMEN

En el presente capítulo se realiza el estudio de catalizadores de cobalto, soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. El empleo de este metal como fase activa tiene como objetivo obtener un catalizador activo y estable en el reformado de etanol, y de menor costo.

Se estudió la influencia de distintas variables (carga de metal, temperatura de calcinación, pretratamiento de la muestra y tiempo de contacto) en el rendimiento a hidrógeno para la reacción de reformado de etanol con vapor.

Empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), quimisorción de hidrógeno, reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia laser Raman (LRS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y oxidación a temperatura programada (TPO) se caracterizaron los catalizadores frescos y usados con el objetivo de correlacionar su comportamiento catalítico con las propiedades químicas, fisicoquímicas y texturales.

Con el uso del catalizador $\text{Co(15)/La}_2\text{O}_3\text{(15)-SiO}_2$ en la reacción de reformado de etanol a 500°C , $R = 5$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ fue posible obtener rendimientos a hidrógeno similares a los presentados por los catalizadores de Rh en el Capítulo III.

V-2. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de catalizadores basados en metales del grupo VIII de elevada abundancia relativa (Ni, Co y Cu) es un tópico interesante, debido a que presentan un menor costo con respecto a los metales nobles [1]. Diversos autores [2-9] han trabajado en el diseño de catalizadores basados en los metales de transición para el reformado de etanol con vapor, principalmente en Ni. Este metal presenta gran capacidad de ruptura del enlace C-C y elevada actividad a la reacción de reformado de metano con vapor, por lo que es utilizado actualmente en la producción de hidrógeno a escala industrial. Sin embargo, el empleo de níquel como catalizador en el reformado de etanol con vapor acarrea una serie de desventajas, la más importante de ellas es que presenta elevadas velocidades de formación de carbón, lo cual conduce a una desactivación severa en pocas horas de operación. Otro de los problemas que presentan estos catalizadores es la sinterización en condiciones de reacción, disminuyendo la proporción de fase activa durante el transcurso del ensayo catalítico. Finalmente, la corriente de productos del reformador presenta una gran proporción de subproductos, principalmente monóxido de carbono debido a la baja actividad hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua de este metal [10, 11].

Una alternativa interesante es el cobalto, este metal ha sido estudiado con mayor intensidad en los últimos años [12-17] encontrándose una buena actividad en la reacción de reformado de etanol, debido a que presenta buena capacidad de ruptura del enlace C-C y además una elevada actividad a la reacción de desplazamiento de gas de agua, lo que ha permitido obtener corrientes de producto con baja proporción de monóxido de carbono [11, 13]. Para obtener rendimientos a hidrógeno elevados es necesario controlar los estados de oxidación del cobalto en el catalizador durante la reacción de reformado, en general hay un amplio consenso sobre la actividad de las especies Co^{3+} y Co^0 , aunque el rol del Co^{2+} aún no está del todo claro. La especie más estable termodinámicamente, la espinela Co_3O_4 , ha sido reportada [18] como un buen catalizador para la deshidrogenación de etanol para producir acetaldehído, presentando muy bajos rendimientos a hidrógeno y una marcada desactivación. El Co^0 es en general [11, 13, 19] la especie a la cual se atribuye la actividad de los catalizadores hacia la reacción de reformado de etanol con vapor. Sin embargo, hay trabajos [16, 20] que proponen que es necesario contar con una pequeña proporción de Co^{2+} para minimizar la formación de carbón, mientras que otros autores [21, 22] proponen directamente que la especie Co^{2+} es la activa para las reacciones productoras de hidrógeno. El estudio de los óxidos de cobalto, así como la estabilización en condiciones de reacción de un estado de oxidación determinado es una tarea interesante y desafiante por la elevada interconversión

que presentan estas especies entre sí, sobre todo a elevadas temperaturas y en presencia de agentes reductores [23-26].

Con la finalidad de producir hidrógeno empleando un catalizador de bajo costo, que además sea estable en el reformado de etanol con vapor, se desarrollaron catalizadores de Co soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$.

V-3. PROPIEDADES DEL SOPORTE

Para el desarrollo de catalizadores basados en cobalto se ha seleccionado el soporte $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. La concentración de La_2O_3 de 15% p/p se seleccionó teniendo en cuenta que presentó el mejor desempeño en los catalizadores de Rh soportados. Por otra parte, Faroldi y colaboradores reportaron [27] que en los sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para concentraciones de óxido de lantano por encima de 40% p/p se produce la segregación del óxido de lantano en la superficie, esta fase segregada podría interactuar fuertemente con el Co, principalmente a altas cargas del metal, pudiendo afectar en forma negativa el grado de reducibilidad de los catalizadores.

El soporte ha sido caracterizado en el Capítulo III, a continuación se detallan las características texturales del mismo resumidas en la Tabla V-1.

Tabla V- 1. Resumen de propiedades del soporte.

Propiedad	Valor
Área específica	188 m ² g ⁻¹
Estructura (DRX)	Halo amorfo y dos señales leves (29° y 41°) correspondientes a $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Especies de La (LRS)	No presenta señales correspondientes a $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Como se ha discutido en el Capítulo III, el soporte $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presenta la formación de disilicato de lantano ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), hecho que se manifiesta en las señales de DRX. Por espectroscopia Laser Raman no se observaron señales correspondientes a la formación de oxicarbonatos de lantano y las composiciones atómicas determinadas por XPS coinciden con las nominales.

V-4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS

En la bibliografía [28] se ha reportado que la especie de cobalto más estable termodinámicamente en condiciones ambiente es la espinela Co_3O_4 . Mediante el empleo de cristales de óxidos modelo CoO (1 0 0), Co_3O_4 (1 1 0) y Co_3O_4 (1 1 1), Petitto *et al* [28] estudiaron la estabilidad del óxido cobaltoso en condiciones ambiente, determinando que se

produce la transformación de CoO hacia Co_3O_4 por efecto de la temperatura, humedad y concentración de oxígeno de la atmósfera. Es por ello que se caracterizaron las muestras frescas, recién preparadas y las muestras después de 6 meses de su preparación, que se denominarán pasivadas.

V-4.1. Superficie específica (BET)

Mediante la fisisorción de N_2 se ha determinado el área específica de los catalizadores de Co, en la Figura V-1 se ha graficado la superficie de los catalizadores en función de la carga nominal de metal.

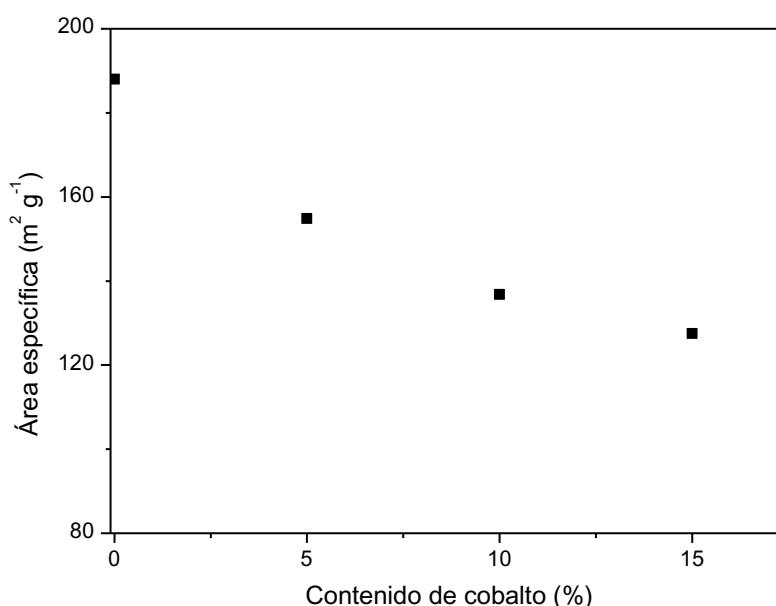


Figura V- 1. Superficie específica de los catalizadores en función del contenido nominal de Co.

Cuando aumenta el contenido de cobalto en los catalizadores el área específica experimenta una leve disminución. Sun y colaboradores [29], observaron una tendencia similar en el área específica cuando aumentaron la carga de Co impregnada sobre ZrO_2 . Las técnicas de preparación por impregnación aunque sencillas tienen como desventaja que no permiten preparar materiales con mayor área específica que el soporte de partida, porque el elemento a impregnar se deposita en la superficie expuesta del soporte. Este comportamiento fue descrito por Kaddouri y Mazzocchia [30], los autores estudiaron el efecto del método de preparación sobre las propiedades texturales de los catalizadores de Co/SiO_2 y $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, reportando que para un mismo catalizador se obtiene un mayor valor de área específica si el sólido se prepara empleando la técnica sol-gel en lugar de la impregnación a humedad incipiente.

V-4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

En la Figura V-2 se presentan los difractogramas de los catalizadores calcinados 550°C, el catalizador Co(10)/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido y el catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ calcinado también a 400°C. Todos los perfiles pertenecen a muestras frescas, además, se incluye la posición de los picos de reflexión principales de las especies Co, CoO, Co₃O₄ y Co(OH)₂ (JCPDS-ICDD 5-727, 43-1300, 78-1970, 45-31, respectivamente).

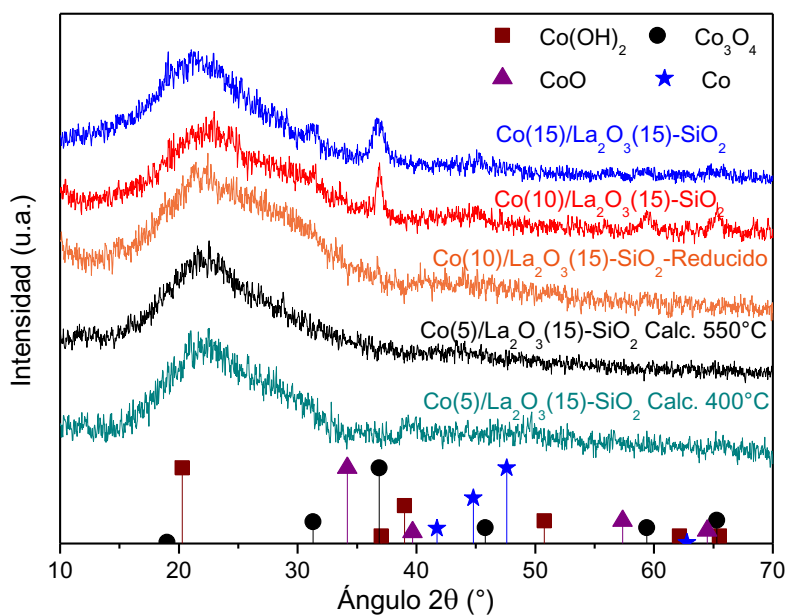


Figura V- 2. Difractogramas de los catalizadores frescos con 5, 10 y 15% p/p de Co calcinados a 550°C, Co(10) reducido a 500°C y el Co(5) calcinado a 400°C.

En todos los catalizadores se observan señales correspondientes al soporte, un halo centrado a $2\theta = 20^\circ$ perteneciente al SiO₂ amorfo y dos señales a $2\theta = 29$ y 45° , en la región característica del La₂Si₂O₇. En los catalizadores de mayor carga de Co, 10 y 15% p/p, aparecen señales a $2\theta = 32^\circ$, 37° , 45° , 59° y 65° , correspondientes a la especie Co₃O₄.

En los catalizadores con baja carga de cobalto (5% p/p) no se observa la aparición de señales de difracción correspondientes al cobalto, independientemente de la temperatura (400 o 550°C) a la cuál haya sido realizado el tratamiento de calcinación. Esta diferencia podría indicar que hay una carga de Co entre 5 y 10% p/p por encima de la cual se produce la aparición de la fase cristalina espinela Co₃O₄. Al realizar un tratamiento de reducción por dos horas en H₂ a 500°C en el catalizador Co(10)/La₂O₃(15)-SiO₂ se observa que las señales correspondientes a la espinela Co₃O₄ desaparecen, sin embargo, no aparecen las correspondientes al Co⁰ o al CoO cristalinos.

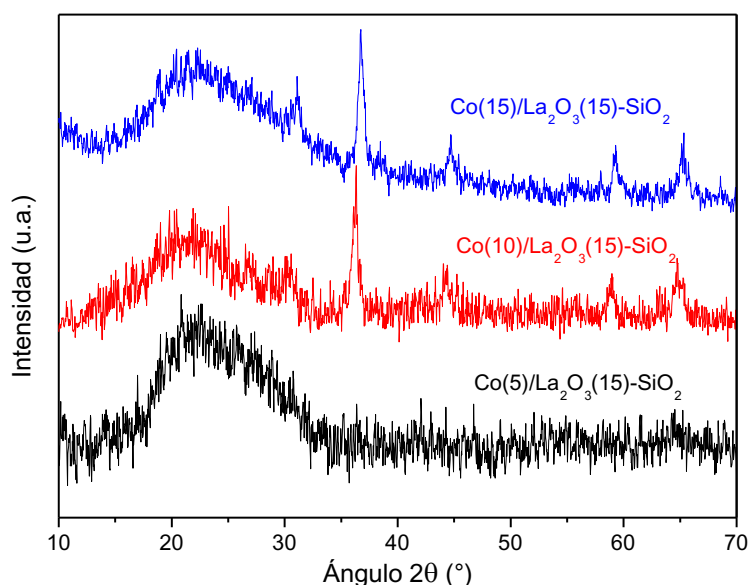


Figura V- 3. Difractogramas de los catalizadores pasivados calcinados a 550°C.

En los difractogramas (Figura V-3) de los catalizadores luego de transcurrido un período mayor a 6 meses de la preparación se observa la presencia de señales más intensas correspondientes al Co_3O_4 en los catalizadores con mayor contenido de Co. Esta diferencia en intensidad podría indicar que los catalizadores sufren una modificación al ser expuestos a condiciones atmosféricas normales [28].

En la Tabla V-2 se reportan los tamaños de cristalita de Co_3O_4 para los catalizadores con mayor contenido de Co, calculados mediante la ecuación de Scherrer (Capítulo II). En ambos catalizadores se observa que cuando la muestra se pasiva se produce un incremento del tamaño de cristal, es posible observar también que el catalizador con 10% p/p de cobalto presentó el mayor tamaño de cristalita en ambas condiciones. En el catalizador con 5% p/p de Co no fue posible detectar la presencia de la espinela Co_3O_4 .

Tabla V- 2. Tamaño de cristalita de Co_3O_4 determinado con la ecuación de Scherrer.

Catalizador	Estado	Tamaño de cristal (nm)
Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	Fresco	12,6
	Pasivado	16,2
Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	Fresco	7,1
	Pasivado	13,5

En resumen, para concentraciones de Co mayores a 10% aparecen señales debidas al Co_3O_4 en el catalizador calcinado. Al realizar un tratamiento térmico en hidrógeno la señal de la espinela desaparece, indicando la reducción de esta especie y sugiriendo la formación de

especies CoO y/o Co^0 amorfas o bien con tamaño de cristal menor al límite de detección de DRX (4 nm).

V-4.3. Espectroscopia Laser Raman

La espinela Co_3O_4 presenta un estructura cúbica con Co^{2+} (3d7) y Co^{3+} (3d6) localizados en sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente, pertenecientes al grupo espacial (Fd3m). La teoría de los grupos predice los siguientes modos en la espinela: $\Gamma = A_{1g}$ (R) + E_g (R) + F_{1g} (IN) + 3 F_{2g} (R) + 2 A_{2u} (IN) + 2 E_u (IN) + 4 F_{1u} (IR) + 2 F_{2u} (IN), en donde (R), (IR) e (IN), representan vibraciones activas en Raman, activas en infrarrojo o inactivas, respectivamente [31]. Las posiciones de las simetrías que corresponden a cada uno de los cinco modos activos por espectroscopia laser Raman [17, 31-34] son los siguientes A_{1g} (693 cm^{-1}), E_g (484 cm^{-1}) y F_{2g} ($199, 524$ y 622 cm^{-1}). Estas señales fueron detectadas (Figura V-4) en los catalizadores con mayor contenido de Co, 10 y 15% p/p. Además, todos los catalizadores presentan señales poco definidas centradas a $263, 927$ y 1180 cm^{-1} , así como una banda ancha en el rango $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Es posible observar que al aumentar el contenido de cobalto en el catalizador la intensidad de las señales correspondientes a la espinela Co_3O_4 también crece, mientras que las señales poco definidas y la banda ancha disminuyen su intensidad.

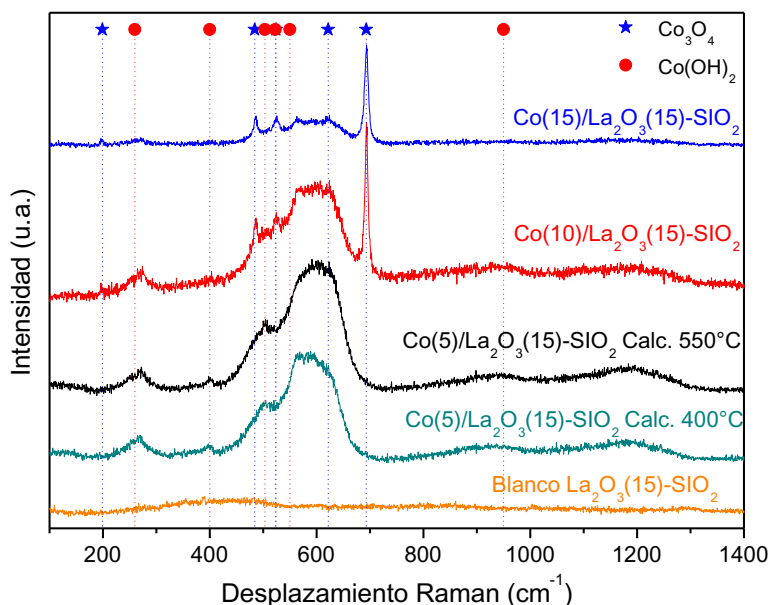


Figura V- 4. Espectros Raman de los catalizadores frescos. Referencias [31, 35, 36].

El espectro correspondiente al catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (Figura V-4) presenta únicamente la señal a 260 cm^{-1} y la banda ancha del rango de 400 a 700 cm^{-1} , centrada a 600

cm^{-1} , independientemente de la temperatura de calcinación empleada. El espectro denominado blanco $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ corresponde al soporte sobre el cual se simuló el proceso de impregnación a humedad incipiente pero sin incorporar una nueva fase activa, de esta manera se puede descartar la redisolución y segregación de especies de lantano durante el proceso de síntesis. Más aún, mediante la comparación de este espectro con los de cada catalizador es posible asignar todas estas señales a especies de Co. Estos resultados son coincidentes con los obtenidos por DRX, en donde los catalizadores con mayores cargas de Co presentaron señales debidas a la espinela Co_3O_4 , mientras que el catalizador con 5% p/p de cobalto no presentó dichas señales, mostrando difractogramas muy similares para las dos temperaturas de calcinación empleadas.

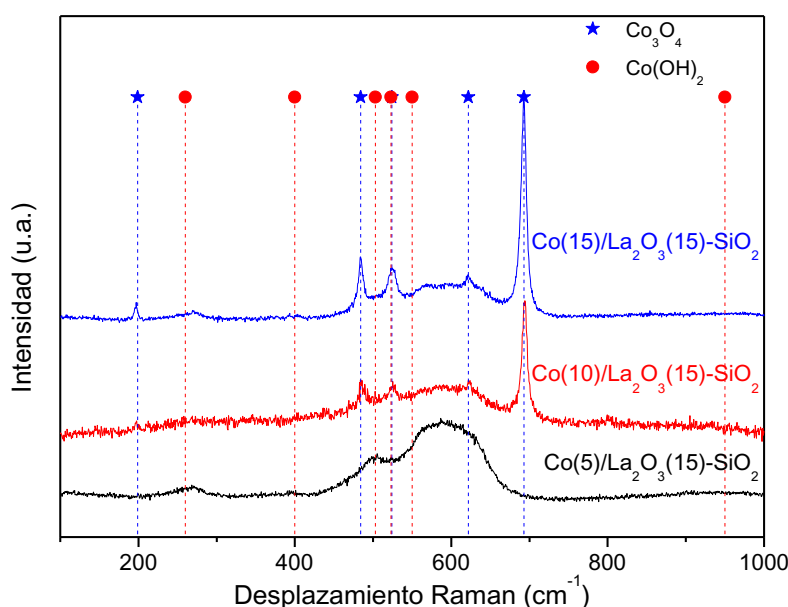


Figura V- 5. Espectros Raman de los catalizadores pasivados calcinados a 550°C. Referencias [31, 35, 36].

Al estudiar los catalizadores pasivados (Figura V-5) se obtuvieron resultados similares a los obtenidos en difracción de rayos X. En los catalizadores de mayor contenido metálico se observa el aumento de las intensidades de las señales correspondientes a la espinela Co_3O_4 , mientras que en el catalizador con 5% p/p de Co se observan las mismas señales que en el catalizador fresco. El proceso de pasivación, que experimentan los catalizadores con mayor contenido de cobalto, podría deberse a diversos fenómenos. Uno de ellos, sería la presencia de especies de cobalto amorfas que posean un estado de oxidación menor, las cuales en condiciones atmosféricas se transformarían gradualmente en la espinela. Otra opción contemplada, es la probable formación de agregados de Co_3O_4 en los catalizadores con altas cargas de Co que migran y se aglomeran, generando el crecimiento del tamaño de cristalita.

Ha sido previamente reportado que la especie CoO no presenta señales esbeltas en LRS. Llorca y colaboradores [13], estudiaron catalizadores Co/ZnO y reportaron la aparición de una banda ancha en el rango entre 450 y 600 cm^{-1} asignada al óxido cobaltoso (CoO). Por otra parte, Tang *et al* [24], caracterizaron mediante espectroscopia laser Raman los óxidos de cobalto máxicos obtenidos por descomposición de sales de nitrato de Co, reportando dos señales anchas centradas a 455 y 675 cm^{-1} correspondientes al CoO cúbico. Sin embargo, tanto las formas de los espectros como el rango en el cuál aparecen las señales, reportadas en ambos trabajos, no coinciden con lo observado en los catalizadores soportados sobre sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ que presentan una banda ancha centrada a 600 cm^{-1} .

Para identificar las especies de Co presentes en los catalizadores se realizaron estudios de reducción *in-situ*, en la celda de alta temperatura acoplada al espectrómetro Raman, del catalizador Co(10)/ $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. Se observa (Figura V-6) que todas las señales de baja intensidad y la banda ancha entre 400-700 cm^{-1} desaparecen a 300°C, mientras que el Co_3O_4 comienza a reducirse a partir de los 350°C completando su reducción a 450°C. Esto podría indicar que las señales de baja intensidad y la banda ancha a 400-700 cm^{-1} se deben a especies que se reducen a temperaturas menores que la espinela, es decir especies con mayor estado de oxidación Co^{3+} [37] o a especies hidróxido u oxi-hidróxido, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{CoO}(\text{OH})$ o $\text{Co}(\text{OH})_2$, que son térmicamente inestables [23].

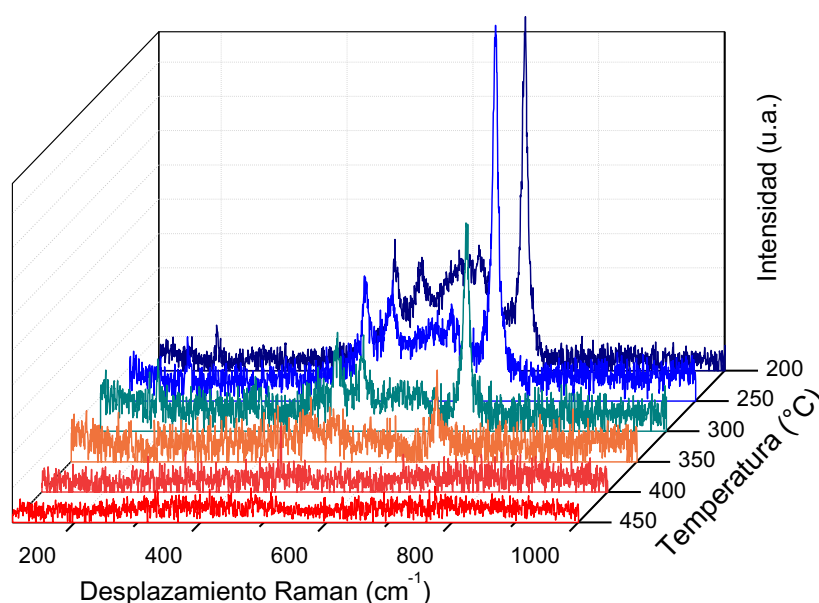


Figura V- 6. Reducción *in situ* seguida por LRS del catalizador Co(10)/ $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ fresco calcinado.

Los hidróxidos y oxi-hidróxidos de cobalto han sido estudiados para diversas aplicaciones [36, 38, 39], como electrodos, protectores de electrodos, sensores de gases,

refrigerantes magnéticos, capacitores, etc. Esto es debido a sus propiedades magnéticas, magnetocalóricas, su interacción con el oxígeno y con el hidrógeno. Chivot y colaboradores [39] estudiaron mediante LRS y DRX la cristalinidad de la especie CoO(OH) depositada en forma de película sobre electrodos de Ni. Los autores reportan que el CoO(OH) cristalino tiene señales Raman definidas en 503 y 635 cm^{-1} , sin embargo estas señales se ensanchan conforme el oxi-hidróxido es menos cristalino. Finalmente, el espectro Raman de la especie CoO(OH) amorfa presenta una banda ancha en el rango $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ similar a los obtenidos para los catalizadores de Co (Figura V-4).

Switzer y colaboradores [36, 40] estudiaron el uso de películas de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ para la reacción de evolución de oxígeno, reportando que durante el transcurso de la reacción se produce la oxidación del hidróxido hacia el oxi-hidróxido. En el espectro Raman del catalizador usado presentado por los autores, se observa la aparición de una banda en el rango $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ similar a la que presentan los catalizadores $\text{Co/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, la cuál es asignada a la especie CoO(OH) . Por otra parte, en la transformación de Co(OH)_2 a CoO(OH) desaparece la señal a 260 cm^{-1} correspondiente al modo E_g del Co(OH)_2 . Esto podría indicar que la especie presente en los catalizadores $\text{Co/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ es el Co(OH)_2 ya que en todos los casos se observa la banda a 260 cm^{-1} .

Yang *et al* [23] sintetizaron y caracterizaron nanodiscos de Co(OH)_2 , CoO(OH) y Co_3O_4 mediante diferentes técnicas. El espectro Raman del hidróxido de cobalto cristalino con morfología hexagonal presenta una señal bien definida a 523 cm^{-1} debida al estiramiento simétrico del Co-O (A_g), junto con otros tres conjuntos de señales menores, el primero en el rango 100 a 300 cm^{-1} , luego otro más intenso en el rango $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y finalmente un grupo en torno a 1000 cm^{-1} . Shieh y Duffy [35], estudiaron la especie Co(OH)_2 mediante espectroscopia laser Raman a elevadas presiones. Los autores reportan que al aumentar la presión de Ar en la celda de estudio, el sólido sufre un proceso de amorfización que se hace evidente en el ensanchamiento de sus señales en el espectro Raman, tomando mayor preponderancia las bandas E_g a 550 cm^{-1} y la A_{2u} 503 cm^{-1} .

Bøckman y colaboradores [41], determinaron que el hidróxido de cobalto es sensible a la temperatura, descomponiéndose en sus experimentos por el calentamiento sufrido por la exposición al laser. Los catalizadores soportados en $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ no fueron alterados por la exposición al laser, sin embargo cuando se realiza un tratamiento térmico, en $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ (Figura V-6) sobre el catalizador $\text{Co}(10)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ las señales de la banda 400 a 700 cm^{-1} desaparecen completamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, cuando el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (no mostrado) se calentó en flujo de Ar, las señales del hidróxido

desaparecieron completamente a 500°C, esta temperatura es mayor que la reportada [23] para la descomposición de los nanodiscos de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en atmósfera inerte (130°C). Esto podría deberse a que las especies de cobalto interactúan con el soporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

El análisis de los resultados de espectroscopia Raman y de DRX sugiere que la especie presente en el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ es mayoritariamente el $\text{Co}(\text{OH})_2$ amorfo, mientras que al aumentar la carga de Co (10 y 15% p/p) además está presente, la fase cristalina Co_3O_4 .

V-4.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los perfiles de reducción a temperatura programada (Figura V-7 y V-8) de los catalizadores frescos muestran señales de consumo de hidrógeno en el rango 200-500 °C y a temperaturas mayores a 750°C. Al aumentar el contenido de cobalto las intensidades de las señales de baja temperatura crecen, indicando mayor cantidad de especies fácilmente reducibles. Mientras que en la región de alta temperatura se observa el comportamiento inverso, es decir el consumo de hidrógeno disminuye al crecer el contenido de cobalto, e incluso se observa el desplazamiento de estas señales hacia menores temperaturas de reducción. Para su comparación, se incluye el perfil de reducción del blanco-soporte (Figura V-7), es el mismo compuesto descrito previamente en la sección Raman, donde se observa que no hubo consumo de hidrógeno.

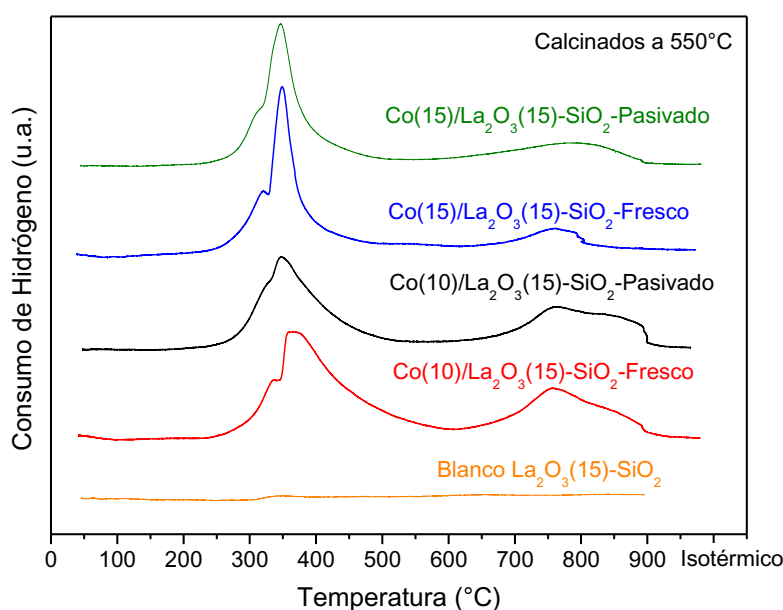


Figura V- 7. Perfiles de reducción de los catalizadores con mayor contenido de cobalto, calcinados a 550°C. Frescos y pasivados.

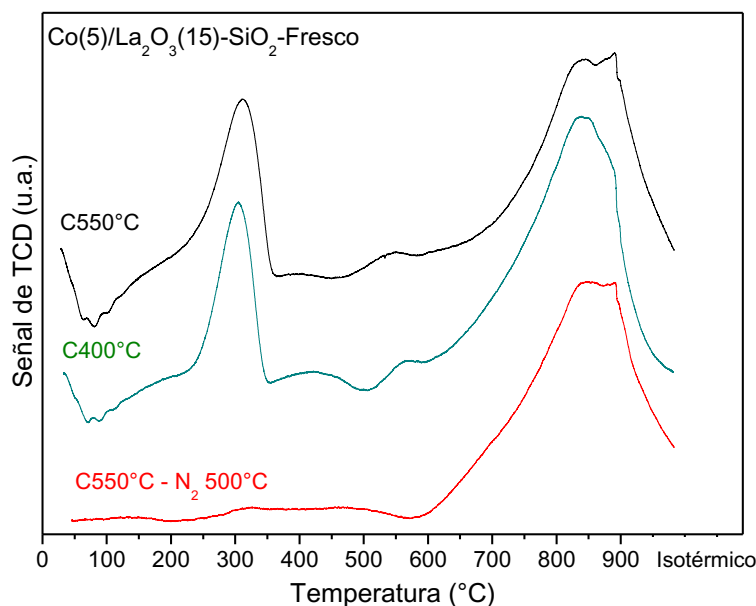


Figura V- 8. Perfiles de reducción de los catalizadores con 5% p/p de Co, en donde C indica temperatura de calcinación y N₂500°C, el tratamiento previo.

Al realizar las medidas en las muestras pasivadas (Figura V-7) se observa que el catalizador con 10 p/p de Co presentó un perfil de reducción más esbelto que el fresco y que las temperaturas de los máximos se asemejan más a las obtenidas para el catalizador con mayor carga de Co. Este comportamiento podría deberse a una distribución de tamaños de partícula de Co_3O_4 más estrecha [42]. En ambos catalizadores, la reducción en dos etapas de la espinela Co_3O_4 en la región de baja temperatura aparece menos definida luego del proceso de pasivación, produciéndose el solapamiento de los picos.

En los perfiles de TPR del catalizador con 5% p/p de cobalto (Figura V-8) se observa que disminuir la temperatura de calcinación del catalizador desde 550 hasta 400°C no genera cambios en el perfil de reducción obtenido. Cuando se realiza un pretratamiento en N_2 a 500°C por 10 minutos, el perfil de reducción cambia. En este caso sólo se detecta un pico de reducción alrededor de 850°C y no aparecen señales en la región de baja temperatura, las cuales según los resultados de LRS se podrían asignar a $\text{Co}(\text{OH})_2$.

En la Tabla V-3, se listan las temperaturas del máximo de cada uno de los picos, así como los consumos de hidrógeno por mol de cobalto en la muestra (H_2/Co), tanto de la región de baja temperatura como el consumo total, para cada catalizador. El consumo de hidrógeno se encontró siempre en el rango comprendido entre la reducción de CoO y Co_3O_4 (1 a 1,3), salvo para el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ calcinado a 550°C en el cuál fue considerablemente menor a la unidad. Esto podría indicar que la reducción de las especies de

Co no fue completa. Al aumentar el contenido de cobalto se observa un incremento en el consumo de hidrógeno de la región de baja temperatura.

Tabla V- 3. Posiciones de los picos de reducción y consumo de hidrógeno de los catalizadores de Co.

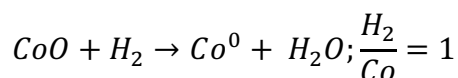
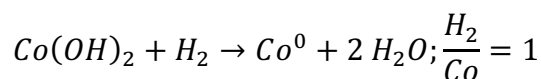
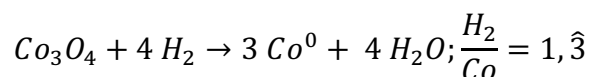
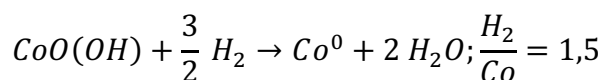
Catalizador	T _{calcínación}	Estado	T _{MAX1}	T _{MAX2}	T _{MAX3}	(H ₂ /Co) ₁ ^b	(H ₂ /Co) _T ^c
Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	550°C	Fresca	309	537	833	0,14	0,78
		Fresca ^a	850	--	--	--	1,02
	400°C	Fresca	303	550	838	0,23	1,26
Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	550°C	Fresca	336	370	761	0,80	1,24
		Pasivada	325	347	764	0,65	1,16
Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	550°C	Fresca	319	350	760	0,80	1,06
		Pasivada	308	346	788	0,81	1,17

^a Muestra tratada en N₂ a 500°C por 10 minutos antes de realizar el TPR.

^b Relación entre el consumo de hidrógeno y el cobalto en la muestra para la región baja temperatura.

^c Relación entre el consumo de hidrógeno total y el cobalto en la muestra.

A continuación se presentan las reacciones de reducción de las distintas especies de cobalto y los consumos teóricos de hidrógeno:

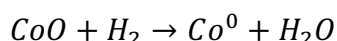
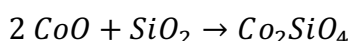
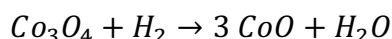


Lin *et al* [37] realizaron estudios de reducción a temperatura programada en óxidos de cobalto másicos, reportando que la espinela Co₃O₄ comienza a reducirse a 260°C en un mecanismo que consta de dos etapas, una primera reducción a óxido cobaltoso y posterior reducción a cobalto metálico, alrededor de 430°C. Sin embargo, cuando se estudian catalizadores de cobalto soportados la temperatura de reducción sufre un desplazamiento hacia mayores valores debido a la interacción entre el metal y el soporte.

Passos y colaboradores [16] estudiaron catalizadores de Co soportados en Al₂O₃, reportando un aumento en la temperatura de reducción de las diferentes especies con respecto a los óxidos másicos, así como la aparición de compuestos derivados de la interacción entre el

metal y el soporte. Los autores obtuvieron perfiles de reducción diferentes cuando aumentaron la temperatura de calcinación desde 450 hasta 600°C, a mayor temperatura de calcinación se evidenció mayor proporción de CoAl_2O_4 tanto en el catalizador calcinado como en el catalizador reducido, lo que produjo un desplazamiento del pico de reducción hacia temperaturas mayores. En los catalizadores estudiados en el presente trabajo de Tesis no se observó diferencia en los perfiles de reducción de los catalizadores $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ calcinados a 400 y 550°C (Figura V-8), lo cual permitiría suponer que en el rango estudiado la temperatura de calcinación no tiene una influencia marcada sobre la reducibilidad de las especies de cobalto.

Ernst *et al* [26], estudiaron la reducción del cobalto en catalizadores de Co/SiO_2 con diferentes contenidos de metal y diferentes formas de preparación. Los autores reportan que empleando cargas de cobalto de aproximadamente 25% p/p es muy difícil lograr que las especies de Co se reduzcan completamente con un tratamiento en hidrógeno a 500°C. Según los autores, esto se debe a que el mecanismo de reducción de la espinela Co_3O_4 consta de dos etapas, con la generación de óxido cobaltoso como intermediario, parte del CoO reacciona con SiO_2 del soporte para generar silicato de cobalto durante el tratamiento de reducción. Esta especie requiere de temperaturas del orden de 800°C para reducirse. A continuación se detalla el esquema de reducción de la espinela propuesto por dichos autores:



Lo reportado por Ernst [26] fue confirmado por Santos y colaboradores [33], quienes realizaron estudios de de compositos de Co-sílice preparados por sol-gel empleando tetraortosilicato como precursor. Los autores reportan que la presencia de pequeñas partículas de Co_3O_4 muy dispersas en la matriz de la sílice, confinadas en la estructura tridimensional del composito, propician la formación de compuestos tipo silicato de cobalto durante el tratamiento de reducción.

Por otra parte, Rodríguez y Bueno [43] estudiaron el efecto de la interacción entre el Co y la sílice en catalizadores preparados por impregnación. Ellos encontraron que en la muestra de menor contenido de Co (8,6% p/p), la especie principal de Co se reduce a temperaturas mayores a 550 °C, mostrando en el perfil de TPR dos picos con máximos a 770 y 850 °C que podrían corresponder a especies tipo hidroxisilicato de Co o a especies de

silicato de Co superficiales. Los resultados mostraron que a baja carga de Co y a temperaturas de calcinación de 400 °C se favorece la interacción entre especies de CoO_x y la sílice.

Teniendo en cuenta que el soporte $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ está constituido por esferas de SiO_2 del orden de 20 nm, decoradas con pequeñas partículas de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, el pico de reducción de alta temperatura ($T_{\text{MAX}} > 750^\circ\text{C}$) podría estar relacionado con la formación de especies tipo silicatos de Co y/o especies de cobalto con fuerte interacción con el lantano.

V-4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las especies superficiales presentes en los catalizadores Co, calcinados a 550°C y reducidos se caracterizaron mediante XPS. Los catalizadores reducidos fueron tratados *ex-situ* a 500°C en flujo de hidrógeno por dos horas y luego en la cámara de pretratamiento del instrumento a 400°C en una corriente $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ por 10 minutos.

La región del espectro correspondiente al Co 2p se muestra en la Figura V-9. Los ajustes realizados con el programa CasaXPS® se muestran para el catalizador con 5% p/p de Co calcinado y el catalizador reducido con mayor contenido de cobalto.

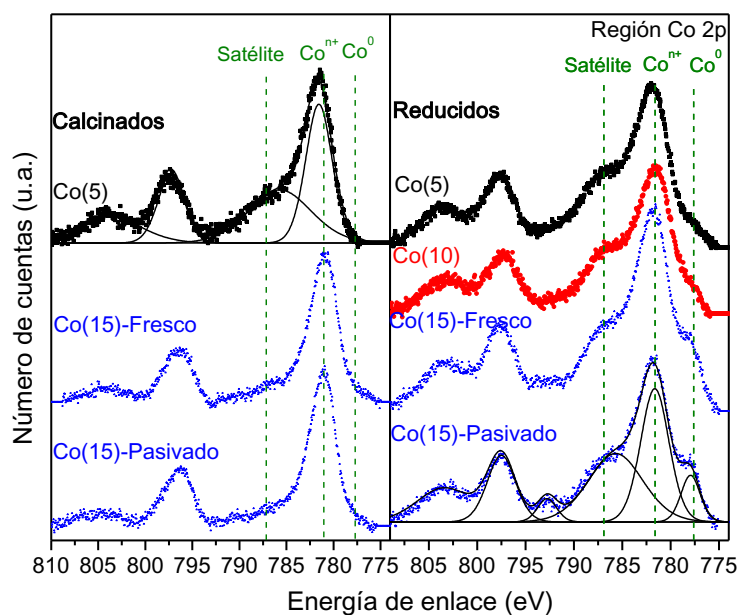


Figura V- 9. Espectros Co 2p de los catalizadores frescos y pasivados con diferentes contenidos de Co(% p/p) calcinados y reducidos.

El análisis de las energías de enlace de la región Co $2p_{3/2}$ no permite distinguir entre las diferentes especies oxidadas de Co, sólo es posible discriminar entre cobalto metálico que aparece en torno a 778 eV y especies Co^{n+} , ya que las especies Co^{2+} y Co^{3+} presentan energías de enlace en el mismo rango, entre 780 y 782 eV [21, 44, 45]. Sin embargo, el Co^{2+} es la

única especie de cobalto que presenta un satélite en la región 2p separado $\sim 6,0$ eV del pico principal, el cual se debe a la interacción del electrón fotoemitido desde la capa K con los electrones de valencia, brindándole un comportamiento paramagnético [46]. Para el óxido cobaltoso, la relación de intensidades entre el satélite y el pico principal (I_{SAT}/I_{PP}) es de aproximadamente 0,9 [45]. El cobalto metálico no presenta satélite [47] debido a que no tiene electrones de valencia y la especie Co^{3+} no lo presenta porque es diamagnético [46]. Por otra parte, la espinela Co_3O_4 por tratarse de una mezcla de estados de oxidación Co^{2+} y Co^{3+} presentará un satélite de muy baja intensidad con una separación con el satélite de aproximadamente 9 eV. Por lo tanto, ha sido reportado [48] que mediante la comparación de la relación de intensidades entre el satélite y el pico principal del Co 2p_{3/2} (I_{SAT}/I_{PP}) se puede determinar la mayor o menor proporción de la especie Co^{2+} en la superficie. Otra información adicional, es la separación entre los picos 2p_{3/2} y 2p_{1/2}, habiéndose [22, 45, 47] reportado valores de 15,9 eV para el Co^{2+} y valores en torno a 15,0 para el Co^0 y el Co_3O_4 .

Los espectros del nivel interno La 3d (no mostrados) obtenidos para los catalizadores de cobalto fueron iguales a los observados para el soporte $La_2O_3(15)-SiO_2$ y para los catalizadores de Rh soportados (Capítulo III). En los mismos se observa el pico principal centrado a $835,4 \pm 0,1$ eV, el desdoblamiento spin-orbital 3d_{5/2}-3d_{3/2} separados $16,5 \pm 0,3$ eV, así como la presencia de un satélite shake-up para cada uno separado $3,5 \pm 0,1$ eV. Los espectros O 1s (no mostrados) de los catalizadores de cobalto, presentan diferencias con respecto al soporte calcinado y a los catalizadores de Rh (Capítulo III). En los sistemas $Co/La_2O_3(15)-SiO_2$ además del oxígeno ubicado a $532,1 \pm 0,1$ eV asignado al SiO_2 , se observa la aparición de un hombro de menor intensidad a menores energías de enlace, en torno a $529,9 \pm 0,1$ eV, el cual según lo reportado [28, 49] se debe al O^- de las especies CoO_x .

Los espectros de la región Co 2p de los catalizadores calcinados (Figura V-9) son diferentes dependiendo de la carga metálica. En el catalizador $Co(5)/La_2O_3(15)-SiO_2$ se observa la presencia de un pico en la zona del Co^{n+} (781,6 eV) y la presencia clara de un satélite con una relación de intensidades I_{SAT}/I_{PP} de 0,91. Estas características permiten suponer que este catalizador calcinado presenta principalmente especies Co^{2+} . Mientras que en el catalizador con mayor contenido de Co aparece un pico en la zona del Co^{n+} ($\sim 781,1$ eV) y un satélite menos definido, presentando una relación I_{SAT}/I_{PP} de $\sim 0,49 \pm 0,02$. Por lo tanto, el catalizador con mayor contenido de cobalto presentaría principalmente la especie Co_3O_4 en la superficie del catalizador calcinado.

En los catalizadores reducidos se observaron dos picos (Tabla V-4) para el Co 2p_{3/2}, el primero posee una energía de enlace de 778,1 ± 0,1 eV, correspondiente al metal reducido [21], el segundo que aparece a 781,5 ± 0,3 eV puede asignarse a especies Coⁿ⁺. El cobalto metálico representa el 12% del total del cobalto superficial en los catalizadores con 5 y 10% p/p de Co, mientras que para el catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂, tanto pasivado como fresco, el Co⁰ representa el 20% del total en la superficie. El cociente de intensidades entre el satélite y el pico principal obtenido para todos los catalizadores reducidos fue cercano a 0,9, esto indicaría la presencia de especies Co²⁺, debido a la similitud con el valor reportado para la especie CoO [45]. El menor valor de I_{Sat}/I_{PP} obtenido para el catalizador con mayor contenido de cobalto podría deberse al mayor grado de reducción metálica que presentó este catalizador, porque el Co⁰ tampoco presenta satélite.

Tabla V- 4. Resumen XPS de los catalizadores de Co calcinados y reducidos.

Co (% p/p)	Tratamiento	Co 2p ^a	I _{Sat} /I _{PP} ^b	La 3d ^a	%Co ^c	Co/La	Co ⁰ /Co _T	O ₅₃₀ /O ₅₃₂
	Calcinado	781,6 (3,3)	0,91	835,8 (3,3)	3,1	1,15	0,0	0,17
5-Pasivado	Reducido	778,1 (3,5) 781,8 (3,6)	0,92	835,7 (3,5)	3,2	1,11	0,12	0,09
10-Pasivado	Reducido	778,2 (2,7) 781,5 (3,6)	0,94	835,3 (3,6)	2,7	1,09	0,11	0,12
	Calcinado	781,0 (3,0)	0,51	835,6 (3,1)	2,9	1,13	0,0	0,21
15-Fresco	Reducido	778,0 (2,8) 781,7 (3,5)	0,84	835,6 (3,3)	3,5	1,28	0,20	0,18
	Calcinado	781,1 (3,1)	0,48	835,6 (3,1)	2,9	1,19	0	0,19
15-Pasivado	Reducido	778,0 (2,3) 781,6 (3,5)	0,80	835,5 (3,1)	2,7	1,02	0,20	0,13

^a Energía de enlace corregida con el C 1s = 284,6 eV. Entre paréntesis se muestra el ancho a la altura media.

^b Cociente de intensidades entre el pico principal y el satélite del Co 2p_{3/2}.

^c Composición atómica determinada con las intensidades corregidas de cada elemento.

En los catalizadores reducidos (Tabla V-4) la energía de enlace para el La 3d_{5/2} no se modifica, y se observa una disminución del contenido total de oxígeno en la superficie y de la relación O₅₃₀/O₅₃₂. El O 1s con energía de enlace de 529,9 ± 0,1 eV se asigna [28, 49] a las especies CoO_x, por lo tanto al realizar el tratamiento de reducción en hidrógeno es esperable que el cociente O₅₃₀/O₅₃₂ disminuya, como así también el número total de átomos de oxígeno

en la superficie. En el catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ se observa que al realizar el tratamiento de reducción la relación de intensidades I_{SAT}/I_{PP} para el Co 2p_{3/2} crece desde 0,49 hasta 0,82, indicando la reducción del Co³⁺, el aumento de la proporción de Co²⁺ y la aparición de a especie cobalto metálico.

Como se mencionó anteriormente, el espectro del catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ calcinado (Figura V-9) presenta un único pico a 781,6 eV con su correspondiente satélite, tanto la energía de enlace como la relación $I_{SAT}/I_{PP} = 0,9$ indicarían la presencia de Co²⁺ [45]. Al realizar el tratamiento de reducción se evidencia sólo la aparición de una nueva especie, Co metálico, a menores energías de enlace (778,1 eV), permaneciendo el contenido de cobalto en la superficie, la relación Co/La, la posición del pico correspondiente al Co²⁺ y la relación I_{Sat}/I_{PP} prácticamente sin sufrir alteraciones.

Tabla V- 5. Composiciones nominales de los catalizadores.

Catalizadores	Composiciones máxicas				Composiciones atómicas			
	Co	La	Si	O	Co	La	Si	O
Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	5,0	12,2	37,7	45,1	1,96	2,02	31,00	65,02
Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	10,0	11,5	35,8	42,7	4,05	1,98	30,35	63,62
Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	15,0	10,9	33,8	40,3	6,28	1,93	29,67	62,12

Comparando las composiciones atómicas superficiales determinadas por XPS (Tabla V-4) con las correspondientes a la composición nominal (Tabla V-5) se puede observar que las mismas no coinciden para ninguno de los catalizadores. El catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂, tanto calcinado como reducido, presenta mayores valores superficiales de Co, La y O que las nominales, indicando que estas especies se encuentran preferencialmente ubicadas en la superficie, mientras que el Si se distribuye mayoritariamente en el volumen. Al aumentar el contenido de cobalto en los catalizadores se produce una mayor distribución del metal en el volumen que en la superficie, obteniéndose únicamente concentraciones superficiales de La y O por encima de las nominales.

V-4.6. Dispersión metálica

Para determinar la dispersión metálica de los catalizadores de Co se realizaron isotermas de adsorción de hidrógeno a 100°C. Se empleó esta temperatura porque se ha reportado [50] que la adsorción de hidrógeno sobre los catalizadores es un proceso activado por la temperatura, por lo tanto las medidas no pueden ser realizadas a temperatura ambiente.

Reuel y Bartholomew [50] estudiaron la quimisorción de dos adsorbatos diferentes, H₂ y CO, para la determinación de dispersión metálica en catalizadores de Co utilizando

diferentes soportes. Los autores reportan un cambio significativo de la estequiometría de adsorción de monóxido de carbono al variar el soporte del catalizador, indicando que la interacción con el soporte afecta fuertemente la forma de adsorción del adsorbato, la adsorción predominante cambia desde el tipo puente hasta lineal conforme aumenta el grado de dispersión. En cambio, cuando se emplea hidrógeno como molécula sonda la estequiometría permanece sin alteraciones al cambiar de soporte. Sin embargo, la cantidad de especies adsorbidas irreversiblemente varía fuertemente, por lo tanto es conveniente emplear un equipo de quimisorción estático y para realizar los cálculos se debe tener en cuenta el número total de moléculas adsorbidas. Otra característica de los catalizadores de Co es que no se reducen completamente a temperaturas del orden de 500°C, es por ello que se debe incluir un parámetro adicional en el cálculo de la dispersión que contemple el grado de reducción del catalizador.

$$D_{Co} = \frac{N_{H_2 Ads.Total} \cdot 100}{N_{Co} \cdot f}$$

$$d_p(nm) = \frac{6 \cdot v_m}{a_m \cdot D_{Co}}$$

En donde, D_{Co} es la dispersión de cobalto (%), $N_{H_2 Ads Total}$ son los átomos totales de hidrógeno adsorbidos en la monocapa (átomos), N_{Co} son los átomos de Co presentes en el catalizador (átomos) y f es el grado de reducibilidad del catalizador a 500°C, determinado por TPR. En bibliografía se calcula el grado de reducibilidad de los catalizadores como el consumo de oxígeno, suponiendo la evolución $Co^0 \rightarrow Co_3O_4$, en un estudio de oxidación a temperatura programada del catalizador previamente reducido en las condiciones en que se desee evaluar la dispersión [24, 50]. Utilizando el valor de dispersión metálica se empleó la ecuación reportada por Ertl [51] para determinar el tamaño medio de partícula de los catalizadores de Co, la misma considera partículas esféricas y que el metal tiene una estructura tipo fcc, se han empleado los valores v_m de $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ y a_m de $6,59 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ reportados para el cobalto [51].

En la Tabla V-6 se observa que todos los catalizadores presentaron bajas dispersiones de Co, en el caso del catalizador con 5% p/p de Co el tamaño promedio de partícula fue mayor que el de los demás catalizadores. Los valores de dispersión dependen del grado de reducibilidad f de las muestras, en este caso fueron determinados a partir de los perfiles de TPR por integración de la zona de baja temperatura de reducción. Estos valores dependen

fuertemente de los límites elegidos lo que puede llevar a incertezas en la determinación de f que se ven reflejados en los valores de dispersión y de tamaño de partícula.

Tabla V- 6. Dispersión y tamaño de partícula metálica de los catalizadores de Co reducidos.

Catalizador	f	N_{Co} (μmol)	N_{H_2Total} (μmol)	Dispersión (%)	d_p (nm)
Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	17	97,01	0,26	2	60
Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	61	194,2	13,20	11	9
Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	68	291,0	14,30	7	14

En general, la dispersión metálica reportada para catalizadores con elevadas cargas de Co preparados por impregnación a humedad incipiente es baja. Empleando esta técnica, Tang y colaboradores [52] prepararon catalizadores Co/Al₂O₃ obteniendo dispersiones metálicas de 12%. Pansanga *et al* [53] estudiaron el efecto de la mezcla de fases cristalinas, gama (γ -) y chi (χ -), de la alúmina en las propiedades texturales de catalizadores de Co/Al₂O₃, reportando dispersiones del orden del 2% para un amplio rango de cargas metálicas, 5 a 20% p/p. Zhang y colaboradores [54] estudiaron el efecto del solvente en la preparación de catalizadores de Co soportados en sílica gel, obteniendo en todos los casos dispersiones metálicas del orden del 5%. Grelluk *et al* [55] impregnaron 9% p/p de Co sobre ZrO₂ como soporte, con una dispersión metálica de 3,2%. Reuel y Bartholomew [50] estudiaron la dispersión metálica de catalizadores de Co con diferentes contenidos de metal (1-15% p/p), diferentes soportes (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO y C) y diferentes técnicas de preparación (impregnación a humedad incipiente, precipitación a pH controlado y deposición evaporativa), reportando que independientemente del soporte los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente presentan la menor dispersión metálica (máximo 17%) a igual carga metálica. Por lo tanto la baja dispersión obtenida en los catalizadores podría deberse a la técnica de preparación empleada.

Da Silva y colaboradores [56], estudiaron el efecto del tamaño de partícula (2 a 16 nm) en el comportamiento catalítico de los catalizadores de Co soportados en nanofibras de carbón. Los autores reportan que al disminuir el tamaño de partícula de Co se produce un efecto benéfico sobre todos los indicadores de desempeño del catalizador, aumenta la velocidad de la reacción de reformado de etanol, aumenta el TOF (turnover frequency) y mejora la estabilidad debido a una menor tasa de formación de carbón. Por tanto según lo reportado por los autores sería deseable obtener catalizadores con tamaño de partícula pequeño. Por otro lado, Jourdain y Bichara [57] publicaron una revisión de la bibliografía sobre la producción de nanotubos de carbón empleando diferentes catalizadores y técnicas de

preparación. Los autores recopilaron información de diversas fuentes que indican que las partículas metálicas, particularmente de Ni, Fe o Co, de menor tamaño son más activas para la producción de nanotubos de pared simple y pared múltiple por descomposición de alcoholes e hidrocarburos. Estos resultados parecerían indicar que no sería conveniente que las partículas de Co sean muy pequeñas.

V-4.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se estudiaron los catalizadores con 5 y 15% p/p de Co reducidos empleando un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

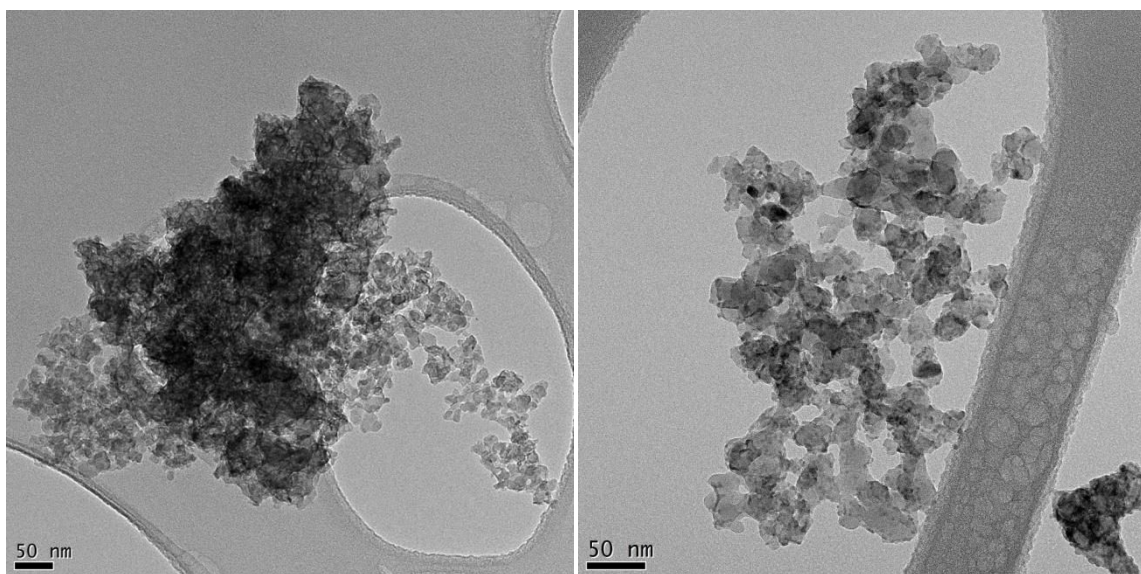


Figura V- 10. Imágenes TEM del catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido en diferentes regiones.

En la Figura V-10 se observan dos regiones del catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ con la misma magnificación, permitiendo apreciar que hay regiones en donde las esferas de SiO₂ presentan un mayor grado de cobertura con cobalto, indicando una distribución no homogénea de la especie activa. En la Figura V-11 se presenta el catalizador con 5% p/p de Co con mayor magnificación y una ampliación de la región marcada con el cuadrado. En la ampliación se observa claramente la presencia de planos cristalinos correspondientes al Co en una partícula del orden de 6 nm, ubicada sobre lo que suponemos es disilicato de lantano amorfo.

La exposición al haz de electrones generó cambios en la muestra, como se puede observar en la Figura V-12, en donde se presenta la misma región al comienzo del estudio (a) y luego de algunos minutos de ser expuesta al haz (b). Este fenómeno podría deberse a la sensibilidad de las especies Co²⁺, la cual es generalmente inestable en vacío y es susceptible a

ser dañadas por el haz de electrones de alta energía. Para minimizar las alteraciones de la muestra al ser estudiadas con el instrumento se realizaron estudios de difracción y luego se adquirieron las imágenes utilizando una menor potencia del haz de electrones.

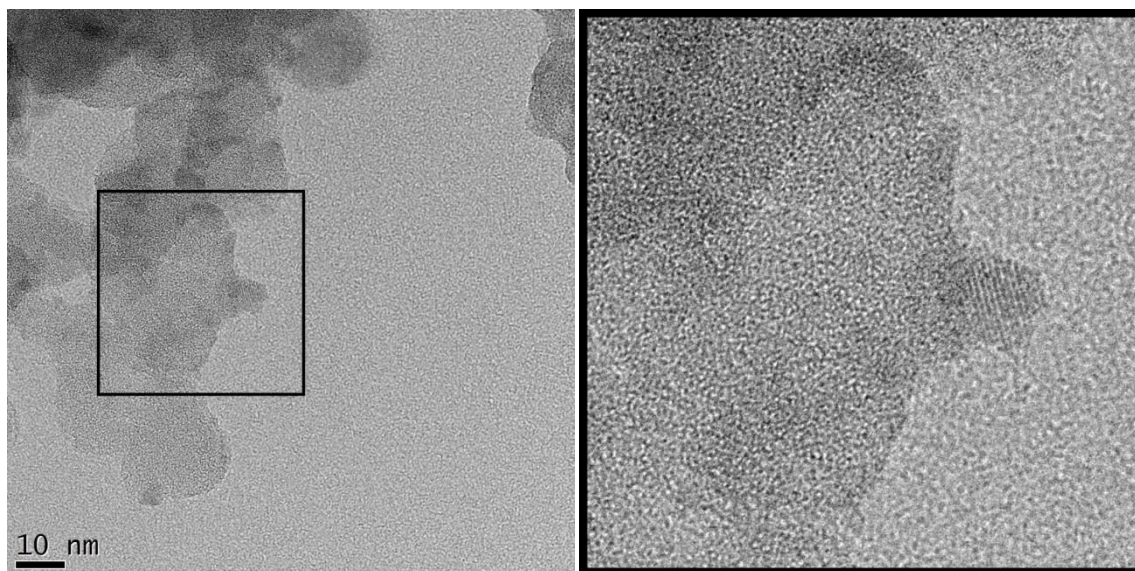


Figura V- 11. Imágenes TEM con mayor magnificación del catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido.

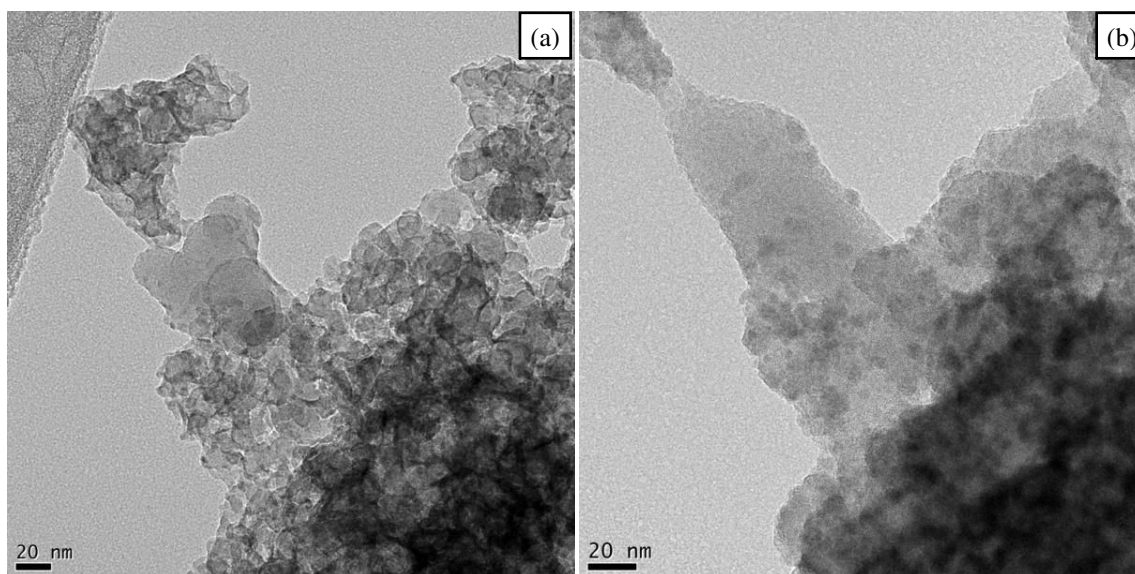


Figura V- 12. Imágenes TEM de la misma región del catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂, (a) al comienzo y (b) luego de un tiempo de ser sometido al haz de electrones.

En el catalizador con mayor contenido de Co se aprecia (Figura V-13) una distribución más uniforme de las especies de Co que en caso del catalizador con 5% p/p de Co (Figura V-

10). Sin embargo, aún es posible observar zonas más oscuras en las cuales pareciera haber un mayor grado de cobertura del soporte, en estas zonas se evidencia contornos de partícula más rectos que los correspondientes al SiO_2 , el cuál es de geometría esférica.

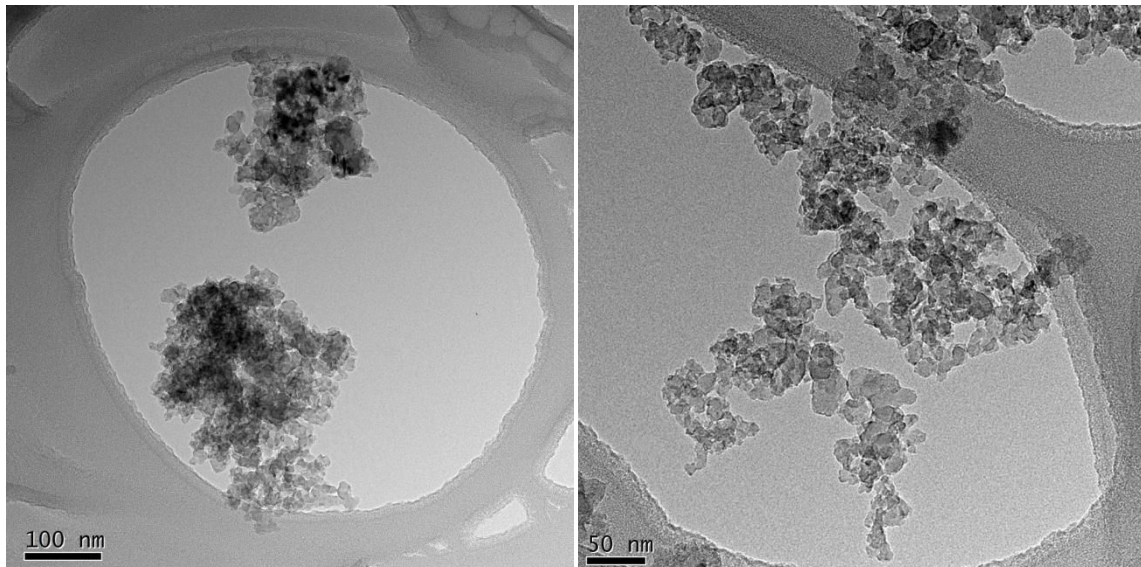


Figura V- 13. Imágenes TEM, con diferentes magnificaciones, del catalizador $\text{Co(15)/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ reducido.

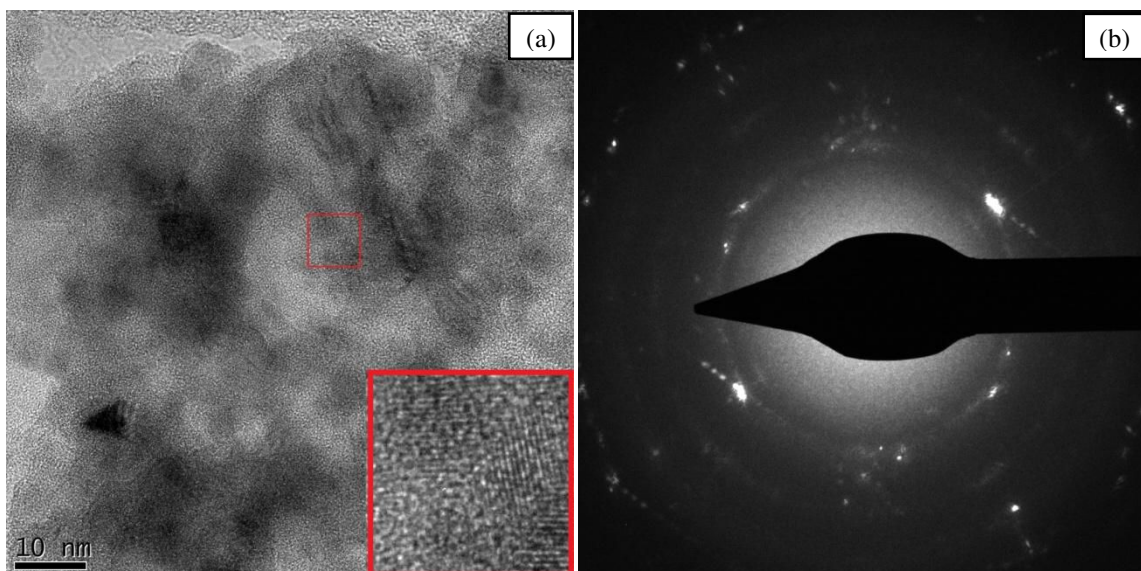


Figura V- 14. (a) Imagen TEM y (b) difracción en la misma región del catalizador $\text{Co(15)/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ reducido.

Al aumentar la magnificación sobre una región determinada del catalizador $\text{Co(15)/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (Figura V-14 a) se puede observar que el Co se encuentra como pequeñas partículas que presentan los planos cristalinos bien definidos, aunque orientados en

distintas direcciones. Realizando difracción en la misma región (Figura V-14 b) se observa que la muestra es policristalina.

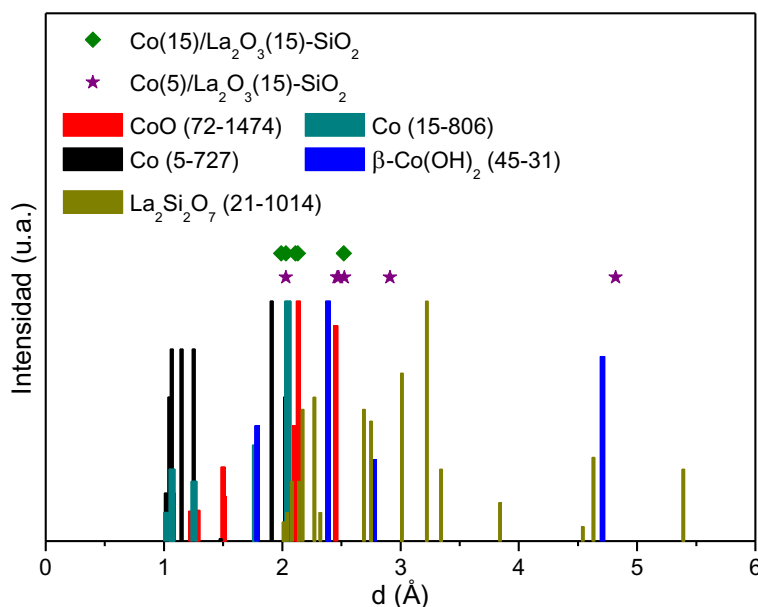


Figura V- 15. Espaciados determinados por difracción en TEM, de los catalizadores con 5 y 15% p/p de Co reducidos junto con los patrones de Co, CoO, β -Co(OH) $_2$ y $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

En la Figura V-15 se observan las distancias interplanares determinadas por microscopía electrónica de transmisión para los catalizadores con 5 y 15% p/p de Co reducidos. El catalizador con mayor contenido de metal presenta señales debidas a Co^0 (1 0 1) y (1 1 1), correspondientes a las tarjetas JCPDS-ICDD 5-727 y 15-806, respectivamente y al óxido CoO JCPDS-ICDD 72-1474, considerando en todos los casos las señales con más de 90% de intensidad. Estos resultados coinciden con lo determinado por TPR y XPS, en donde posterior al tratamiento en hidrógeno a 500°C se observan señales de cobalto metálico, así como señales correspondientes a especies Co^{2+} . El catalizador con 5% p/p de cobalto, presenta espaciados en la región del hidróxido de cobalto, particularmente próximos al β - Co(OH)_2 , y una pequeña proporción de cobalto metálico JCPDS-ICDD 45-31 y 15-806, respectivamente. Estos resultados coinciden con lo obtenido por XPS y TPR en donde se ve preponderancia de especies Co^{2+} y pocas señales debidas a Co^0 .

V-4.8. Consideraciones generales sobre los catalizadores de Co

El proceso aquí denominado pasivación, que ocurre en los catalizadores con mayor contenido de cobalto, consiste en la transformación del óxido cobaltoso, el cuál es inestable, en la forma más estable termodinámicamente que es la espinela Co_3O_4 . Este proceso ocurre en

general a temperaturas del orden de 300°C [58], pero se han reportado estudios [28] en donde en condiciones ambiente se produce la transformación de las capas superficiales debido a la presencia de oxígeno y de agua. Este hecho sólo se produce en los catalizadores con mayor carga metálica porque es necesaria la presencia de la fase Co_3O_4 segregada en contacto con el hidróxido de cobalto.

El catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ calcinado presenta preponderancia de especies Co^{2+} , el cuál en contacto con la atmósfera forma especies $\text{Co}(\text{OH})_2$ en la superficie de las partículas. El hidróxido de cobalto, así como las especies Co^{2+} formadas en la calcinación, no presentan señales en difracción de rayos X (Figura V-2) porque son amorfas o bien porque aquellas partículas que son cristalinas presentan tamaños en el límite de detección de la técnica DRX (4 nm). La espectroscopia Raman aporta mayores indicios sobre la presencia del hidróxido, en la Figura V-4 se observan señales correspondientes al $\text{Co}(\text{OH})_2$ con bajo grado de cristalinidad, más aún al realizar un tratamiento a 500°C en inerte las señales debidas a este compuesto desaparecen lo cual es consistente con la baja estabilidad térmica reportada en la literatura [23].

Los perfiles de reducción a temperatura programada del catalizador (Figura V-8) presentan dos regiones de reducción, una de baja temperatura (260°C) y otra de alta temperatura (>750°C). Similar a lo observado mediante espectroscopia Raman, cuando se realiza un pretratamiento en N_2 a 500°C las señales de reducción a baja temperatura desaparecen, indicando que las mismas son debidas a la eliminación del hidróxido. La preponderancia de especies con alta interacción con el soporte, que se reducen a temperaturas elevadas (>750°C), se ve reflejada en los resultados obtenidos mediante XPS y quimisorción de hidrógeno. A pesar de que por XPS se determinó que el Co se encuentra preferencialmente en la superficie, el mismo presenta una proporción de Co^0 del orden del 10%, siendo el resto Co^{2+} . El bajo valor de reducibilidad superficial a 500°C es similar al volumétrico estimado a partir de los perfiles de TPR (17%); esto dificulta la determinación de la dispersión metálica (Tabla V-6) mediante la técnica de quimisorción. Empleando un microscopio electrónico es posible observar (Figura V-11) una partícula de Co^{2+} cristalina de aproximadamente 6 nm sobre el disilicato de lantano amorfo en el catalizador reducido. En el resto de las imágenes TEM no se aprecian partículas de Co cristalinas de mayor tamaño (Figura V-15).

Al aumentar la carga de cobalto (10 y 15% p/p), se observa la aparición de la fase cristalina Co_3O_4 en los catalizadores calcinados. Esta especie presenta señales bien definidas en DRX, LRS y XPS. Además, se encontraría también presente el $\text{Co}(\text{OH})_2$, identificado en el catalizador con menor contenido de Co, esto sugiere que a altas cargas de Co se ve

favorecida la segregación de la fase Co_3O_4 . La espinela presentaría una interacción media con el soporte ya que la temperatura de reducción (Figura V-7) no es tan baja como la reportada para óxidos de cobalto máxicos ni tan elevada como la necesaria para reducir los silicatos o lantano-silicatos de cobalto.

V-5. REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

Se ha estudiado el comportamiento de los catalizadores con diferentes contenidos de cobalto en el reformado de etanol con vapor a 500°C , $y_{\text{Etanol}} = 0,02$ y con relación molar agua/etanol de 5. Se ha seleccionado este valor de R debido a que en estas condiciones los catalizadores de Rh estudiados en el Capítulo III presentaron los mejores resultados. Se estudió el reformado de etanol sin realizar pretratamiento de reducción, realizando el pretratamiento de reducción y aumentando el tiempo de contacto (W/F) desde $4,9 \cdot 10^{-3}$ hasta $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

V-5.1. Catalizadores sin pretratamiento de reducción

Con el objetivo de disminuir el consumo de hidrógeno de la etapa de pretratamiento del catalizador y desfavorecer la posible sinterización de la fase activa, se ha llevado a cabo la evaluación catalítica en el reformado de etanol sobre los catalizadores de Co sin reducir. Como se mencionó en el Capítulo III (página 98), cuando se lleva a cabo la reacción de reformado de etanol con vapor sobre el soporte $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, se obtiene una conversión de etanol inferior al 5%. El hidrógeno producido en estas condiciones podría ser el responsable de la reducción de las especies de Co cuando no se realiza pretratamiento en H_2 . En estas condiciones, los catalizadores con 5 y 15% p/p de cobalto presentan un comportamiento similar en cuanto a conversión de etanol (Figura V-16).

En la distribución de productos obtenida para el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, Figura V-17, se puede observar que se ha producido principalmente la reacción de deshidrogenación de etanol a acetaldehído. Sólo fue posible detectar un único producto secundario, un máximo de 5% de CO, el resto de los productos secundarios (CH_4 y CO_2) no han podido ser detectados.

El catalizador con 15% p/p de Co presentó una mayor proporción de hidrógeno en la corriente de productos, así como también productos secundarios como el dióxido y el monóxido de carbono, Figura V-18. Sin embargo, al aumentar el tiempo en reacción se evidencia la desactivación del catalizador, expresada principalmente en un aumento de la proporción de acetaldehído producido, así como una disminución del porcentaje de hidrógeno.

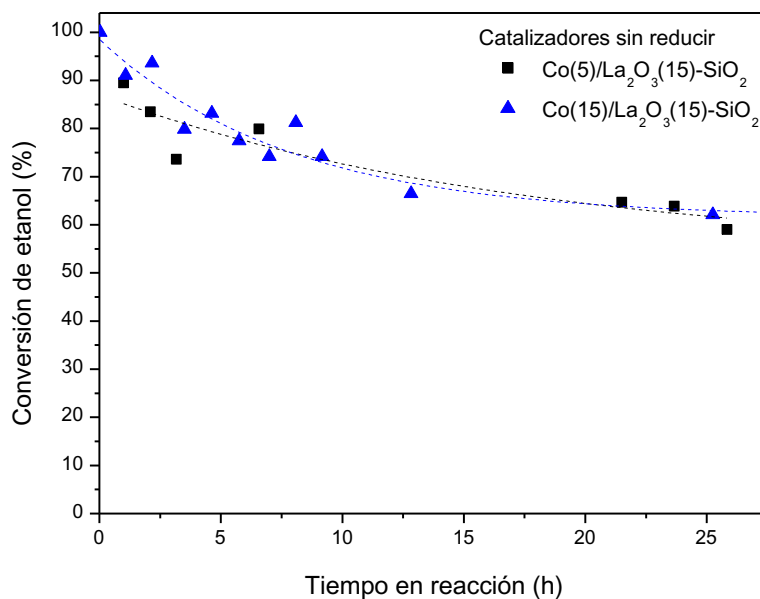


Figura V- 16. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción de los catalizadores calcinados a 550°C , empleando $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

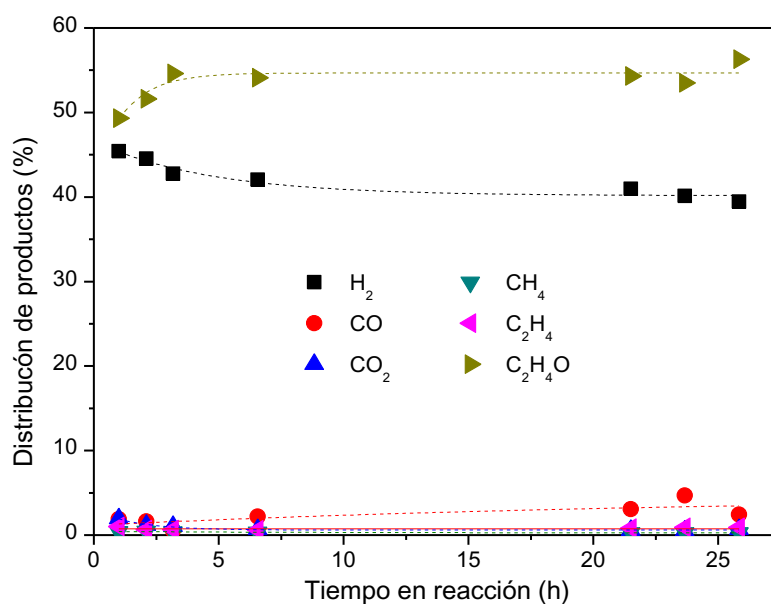


Figura V- 17. Distribución de productos sobre $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, calcinado a 550°C , sin reducir, empleando $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Llorca *et al* [18] estudiaron el reformado de etanol empleando catalizadores básicos de Co_3O_4 sin realizar tratamientos previos de reducción. Los autores reportaron que los catalizadores producen principalmente la deshidrogenación de etanol a acetaldehído cuando el catalizador se encuentra compuesto mayoritariamente por óxidos. Cuando el hidrógeno

generado logra reducir más del 50% de las partículas, generando la especie Co^0 , se producen todas las reacciones secundarias. Comparando la distribución de productos obtenida para el catalizador con 15% p/p de Co se puede observar que el comportamiento inicial del catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ es similar al reportado por Llorca [18]. Por lo tanto, se propone que el catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presenta un grado de reducción elevado al comienzo de la reacción, sin embargo el Co podría oxidarse paulatinamente generando un descenso de la actividad y la selectividad a la producción de hidrógeno.

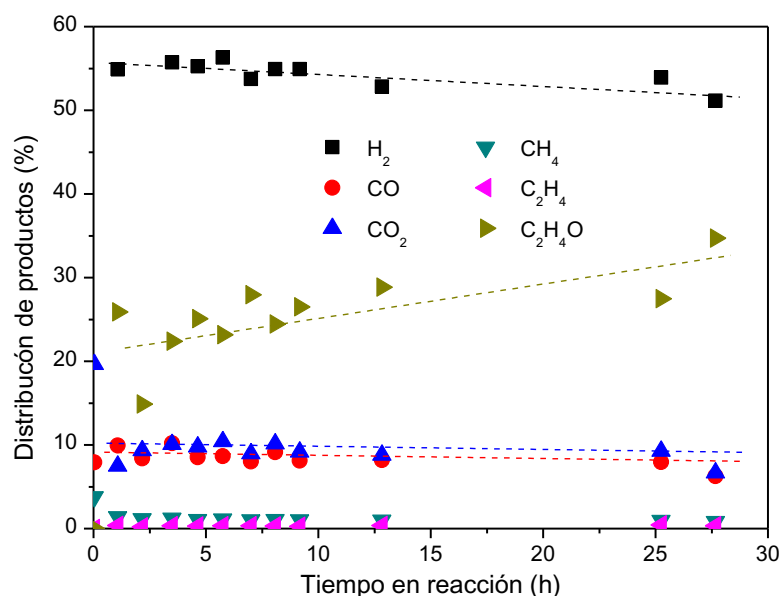


Figura V- 18. Distribución de productos del catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, calcinado 550°C , sin reducir, empleando $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Las similares conversiones de etanol y las distribuciones de productos obtenidas para cada uno de los catalizadores permiten inferir que el desempeño en términos de rendimiento a hidrógeno (Figura V-19) fue mejor para el catalizador con 15% p/p de Co. Sin embargo, si se realiza el cociente entre la producción inicial de hidrógeno y las moles de cobalto cargadas en el reactor se obtiene un orden de actividad similar para ambos catalizadores $\text{Co}(5) \sim \text{Co}(15)$.

Llorca *et al* reportaron [13] un comportamiento similar para catalizadores de Co/ZnO preparados a partir de sales de nitrato, evaluados en el reformado de etanol sin realizar tratamiento previo de reducción. Aunque los autores emplearon un tiempo de contacto mayor, $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$, los resultados que obtuvieron fueron similares, el catalizador presentó hidrógeno y acetaldehído como productos principales, con muy poca cantidad de productos secundarios como metano, monóxido y dióxido de carbono, con una producción de hidrógeno máxima de $1,62 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Etanol}}$. De acuerdo a lo reportado por los autores este

comportamiento se puede deber a una reducción insuficiente de la superficie del catalizador, obteniéndose como resultado la combinación de CoO y Co_3O_4 los cuales no son lo suficientemente activos al reformado de etanol con vapor.

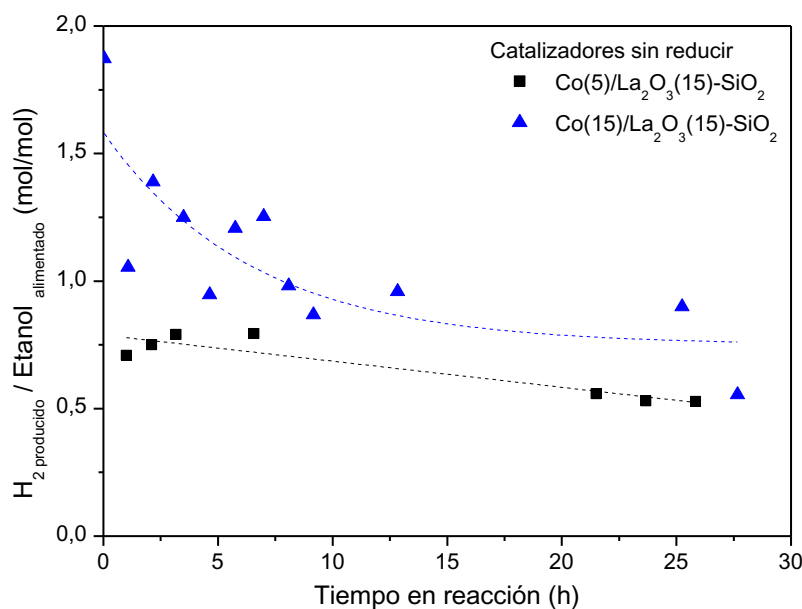


Figura V- 19. Rendimiento a hidrógeno en catalizadores calcinados a 550°C, sin reducir, empleando $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

En las condiciones estudiadas el rendimiento a hidrógeno fue muy pobre, encontrándose que al final del ensayo catalítico los catalizadores con alta y baja carga de cobalto presentan rendimientos similares al producto deseado. Por lo tanto, es evidente la necesidad de mejorar la actividad del catalizador hacia las reacciones de producción de hidrógeno así como la estabilidad de los catalizadores durante la reacción.

V-5.2. Catalizadores con pretratamiento de reducción

Buscando mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores se realizó un pretratamiento de reducción en hidrógeno a los catalizadores soportados en el sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. Llorca y colaboradores estudiaron [13] la influencia del pretratamiento de reducción para catalizadores de Co soportados en ZnO, reportando mejoras tanto en la conversión de etanol, como en la producción de hidrógeno.

En términos de conversión de etanol el desempeño de los catalizadores, tanto frescos (símbolos llenos) como pasivados (símbolos vacíos), con diferentes cargas metálicas fue muy similar (Figura V-20) observándose 100% de conversión al inicio del ensayo y una desactivación progresiva hasta valores en torno al 60-70% al cabo de 24 horas en reacción.

Sin embargo, la distribución de productos obtenida con cada una de las cargas metálicas es diferente.

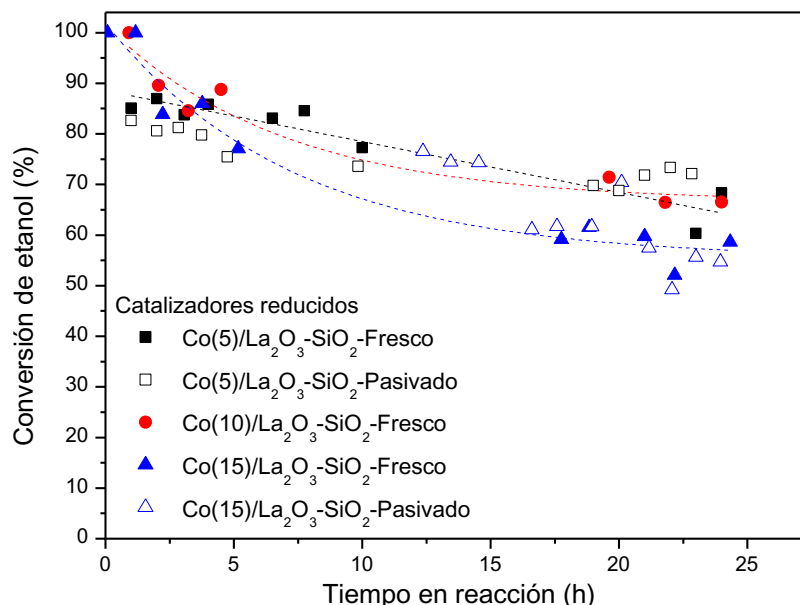


Figura V- 20. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción sobre los catalizadores calcinados a 550°C, empleando $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

En la Figura V-21 se observa la distribución de productos obtenida con el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$. Similar a lo observado para este catalizador cuando no se realizara pretratamiento de reducción, la elevada proporción de acetaldehído en la corriente de productos sugiere que el catalizador fue activo para la reacción de descomposición de etanol, presentando baja proporción de hidrógeno y CO como único producto secundario, aunque en muy baja composición (<5%).

Passos *et al* [16] reportaron que disminuyendo la temperatura de calcinación del catalizador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ desde 600 hasta 450°C produce una mejora en la actividad y estabilidad del catalizador en la reacción de reformado de etanol con vapor. Los autores aseguran que al realizar tratamientos de calcinación más severos aumenta la proporción de especies aluminato de cobalto en el catalizador, las cuales no participan de la reacción de reformado de etanol con vapor. Los autores afirman que en los catalizadores con elevada proporción de cobalto reducido, el control de la relación $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ es crucial porque permite equilibrar las reacciones de producción de hidrógeno y las de eliminación de depósitos carbonosos. Sin embargo, los catalizadores $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ que fueron calcinados a 400 y a 550°C estudiados en esta Tesis, presentaron difractogramas, espectros Raman y perfiles de TPR idénticos. Más aún, el comportamiento catalítico del catalizador calcinado a 400°C (no mostrado) fue el mismo que

el del calcinado a mayor temperatura (Figuras V-20 y V-21). Por lo tanto en los catalizadores de Co soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ la variación de la temperatura de calcinación en el rango 400-550°C, no presenta un efecto apreciable sobre el desempeño de los sólidos en reacción.

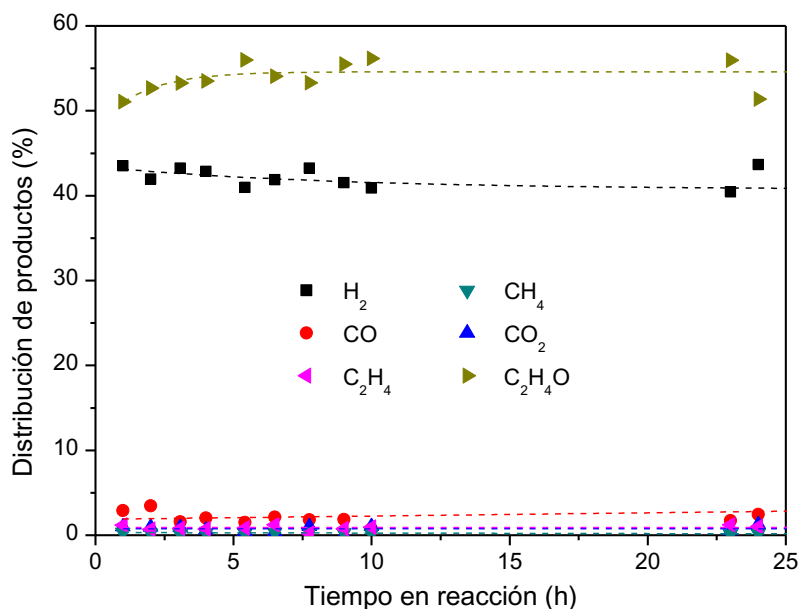


Figura V- 21. Distribución de productos para el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, calcinado a 550°C, fresco, reducido, empleando $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Al aumentar el contenido de cobalto en el catalizador (10% p/p) se puede observar (Figura V-22) la reducción de la cantidad de acetaldehído en la corriente de productos, desde un 55 hasta un 30%. Esto genera un aumento de la proporción de hidrógeno, así como en la proporción del dióxido de carbono. El incremento de la proporción de los productos principales (H_2 y CO_2) se ve más acentuado en el catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ (Figura V-23), en donde la composición de acetaldehído es sólo del 20%. Esto podría indicar que al aumentar el contenido de cobalto, el catalizador es más selectivo, ya que permite continuar con el ciclo de reacciones, descomponer el acetaldehído en metano y monóxido de carbono y posteriormente reformar el metano con vapor. No hay diferencias en el comportamiento del catalizador con 15% p/p de Co frescos y pasivados. La aparición de una mayor proporción de productos principales al realizar el pretratamiento de reducción estaría de acuerdo con lo reportado por Llorca y colaboradores [13].

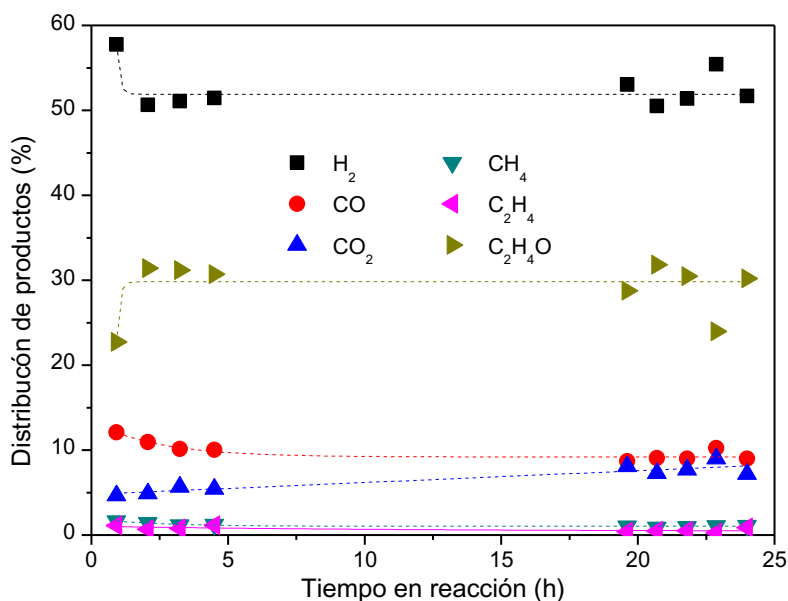


Figura V- 22. Distribución de productos catalizador Co(10)/La₂O₃(15)-SiO₂, calcinado a 550°C, fresco, reducido, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Es interesante notar que si bien el catalizador presentó un descenso en la conversión de etanol con el tiempo en reacción, la distribución de productos permanece prácticamente constante, lo cual podría indicar que el catalizador sufre una pequeña pérdida de actividad con respecto al valor inicial pero logra mantener la selectividad hacia la producción de hidrógeno. Un comportamiento similar ha sido reportado [20] para el catalizador Co/Al₂O₃ empleado en el reformado de etanol con vapor, T = 500°C, R= 3 y W/F = 4,3 10⁻³ g h L⁻¹. En este caso la conversión disminuye desde 100 hasta 80% en un período de 6 horas, aunque la distribución de productos permanece prácticamente constante, sólo se evidencia un leve aumento de la proporción de acetaldehído y una disminución de la proporción de metano. Los autores reportan que en estas condiciones se produce una gran cantidad de depósitos carbonosos que son los responsables de la pérdida de actividad de los catalizadores, sin embargo los mismos no afectan en forma significativa la selectividad.

Comparando las distribuciones de productos obtenidas para los catalizadores con 10 y 15% p/p de Co (Figura V-22 y Figura V-23) se podría inferir que al aumentar el contenido de cobalto el catalizador es más selectivo a la producción de hidrógeno, comportamiento que se manifiesta en el aumento de la proporción de CO y CO₂ y en la disminución del acetaldehído. Para comparar el desempeño de los diferentes catalizadores en forma más directa se presenta el rendimiento a hidrógeno (Figura V-24).

Similar a lo observado en la distribución de productos para el catalizador con 15% p/p de Co (Fig. V-23), el rendimiento a hidrógeno (Fig. V-24) no sufrió mayores cambios durante

todo el ensayo. Este comportamiento es similar para el catalizador con 10% p/p de Co, mientras que en el catalizador con el menor contenido de cobalto se evidencia una pérdida progresiva de la selectividad.

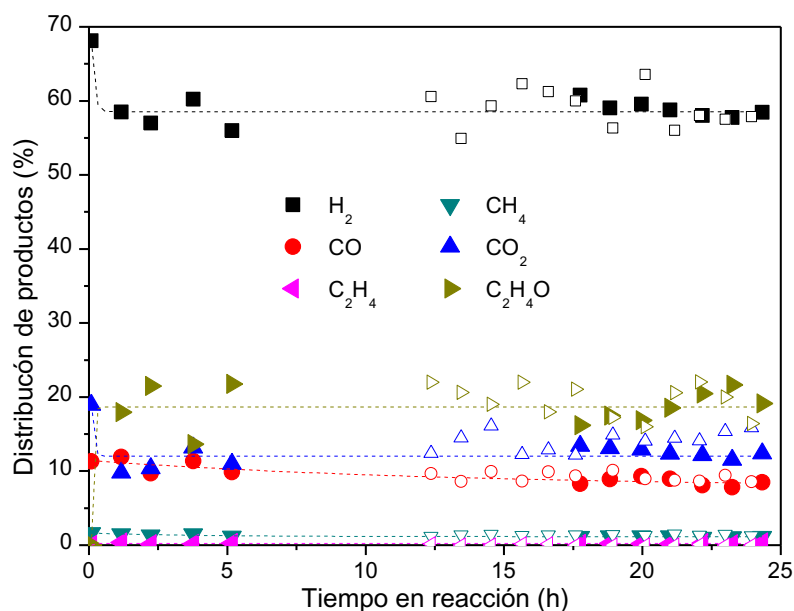


Figura V- 23. Distribución de productos del catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ calcinado a 550°C, fresco (símbolos llenos) y pasivado (símbolos vacíos), reducido, R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

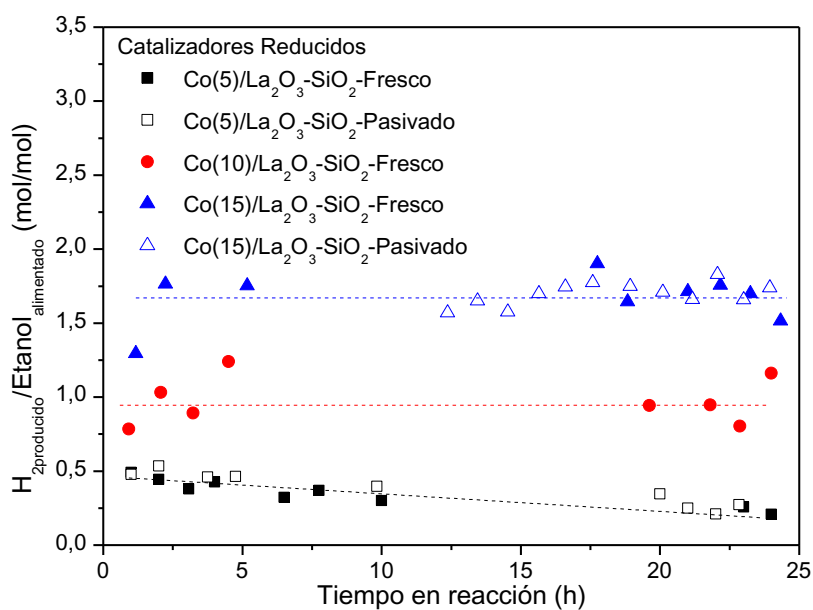


Figura V- 24. Producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado, catalizadores calcinados a 550°C, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En síntesis, [13] el pretratamiento en hidrógeno mejora la actividad de los catalizadores en reacción. Para comparar la producción de hidrógeno inicial teniendo en cuenta el contenido de cobalto, se calculó la relación rendimiento a hidrógeno sobre el contenido de Co en el catalizador, obteniéndose los siguientes valores $2,8 \cdot 10^{-2}$, $2,9 \cdot 10^{-2}$ y $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_{\text{H}_2} (\text{mol}_{\text{Etanol}} \mu\text{mol}_{\text{Co}})^{-1}$ para los catalizadores con 5, 10 y 15% p/p de Co, respectivamente. Por tanto el orden de actividad es $\text{Co}(15) > \text{Co}(10) \sim \text{Co}(5)$. Notar que, el catalizador Co(5) presenta prácticamente la misma disminución del rendimiento a hidrógeno cuando se compara con y sin pretratamiento de reducción en hidrógeno (Figura V-19 y V-24).

V-5.3. Efecto del tiempo de contacto

Debido a la baja producción de hidrógeno que presentaron los catalizadores basados en cobalto empleando el mismo tiempo de contacto en el cual fueron evaluados los sólidos en base a Rh (Capítulo III), se decidió aumentar el W/F hasta $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$, el cuál es similar al utilizado por Llorca y colaboradores [12-14, 59] para catalizadores de Co/ZnO. Este estudio se realizó sólo en los casos extremos, de mayor y menor composición de Co, Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ y Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂.

En estas nuevas condiciones, la conversión de etanol en función del tiempo en reacción (Figura IV-25) presenta diferencias significativas entre los catalizadores con diferente carga metálica. En el catalizador con menor contenido de cobalto, la conversión de etanol comienza en 100% y sufre un leve descenso hasta valores en torno a 90% sobre el final del ensayo catalítico. Mientras que, en el catalizador con 15% p/p de Co, se observó un período de aproximadamente 10 horas en las cuales la conversión permaneció en 100%. Al cabo de 19 horas la conversión disminuye hasta aproximadamente 74% y permanece en torno a este valor hasta el final del ensayo catalítico, tanto para el catalizador fresco (símbolos llenos), como para el pasivado (símbolos vacíos).

Con respecto a los resultados con menor tiempo de contacto el cambio más significativo para ambos catalizadores se produce en la distribución de productos (Figuras V-26 y V-27). Al aumentar el tiempo de contacto se ven favorecidas las reacciones de descomposición de acetaldehído, desplazamiento de gas de agua y reformado de metano con vapor. En el catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ se produce un aumento sustancial del porcentaje de hidrógeno en la corriente de productos acompañado de un descenso marcado del acetaldehído, desde 55% (Figura V-21) hasta un 20% (Figura V-26), así como la aparición de productos secundarios como el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y pequeñas proporciones de metano. Similar al comportamiento que presentó en la conversión de etanol se observa una leve desactivación marcada principalmente por la disminución de la

proporción de hidrógeno y el aumento de la composición de acetaldehído en la corriente de productos con el tiempo en reacción.

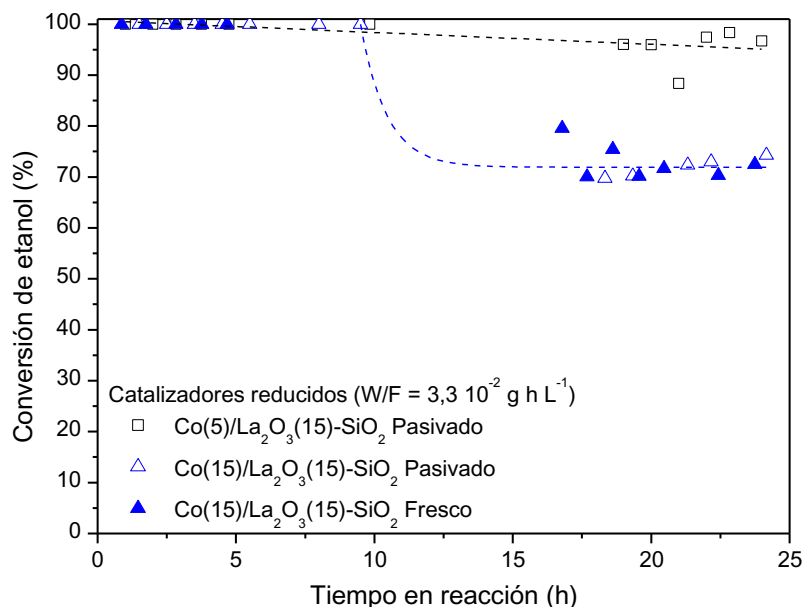


Figura V- 25. Conversión de etanol para los catalizadores Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ (pasivado) y Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ (fresco y pasivado), $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

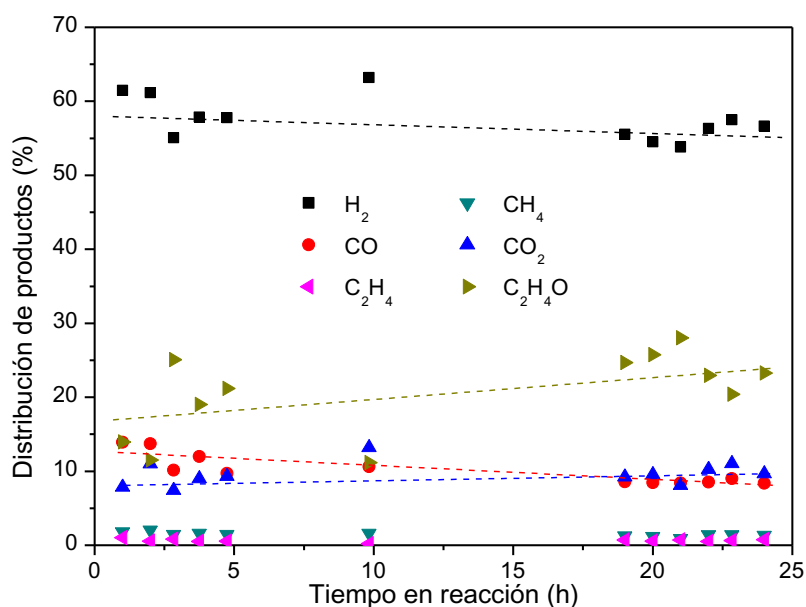


Figura V- 26. Distribución de productos del catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ pasivado y reducido, empleando $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

En el catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ (Figura V-27) se evidencia una mejora sustancial de la selectividad con respecto al ensayo con menor tiempo de contacto y con

respecto también al catalizador con 5% p/p de Co en estas mismas condiciones. Esta mejora en la selectividad se manifiesta en la mayor proporción de hidrógeno obtenida en la corriente de productos, en torno al 67% y en el incremento en la composición de productos secundarios, principalmente dióxido de carbono, menor cantidad de monóxido de carbono y muy poca formación de metano. Así como la disminución sustancial de la composición de acetaldehído en la corriente de productos (0,7%) durante todo el ensayo. Es evidente además que la selectividad del catalizador permanece inalterada a pesar de la pérdida de actividad observada en la conversión de etanol (Figura V-25).

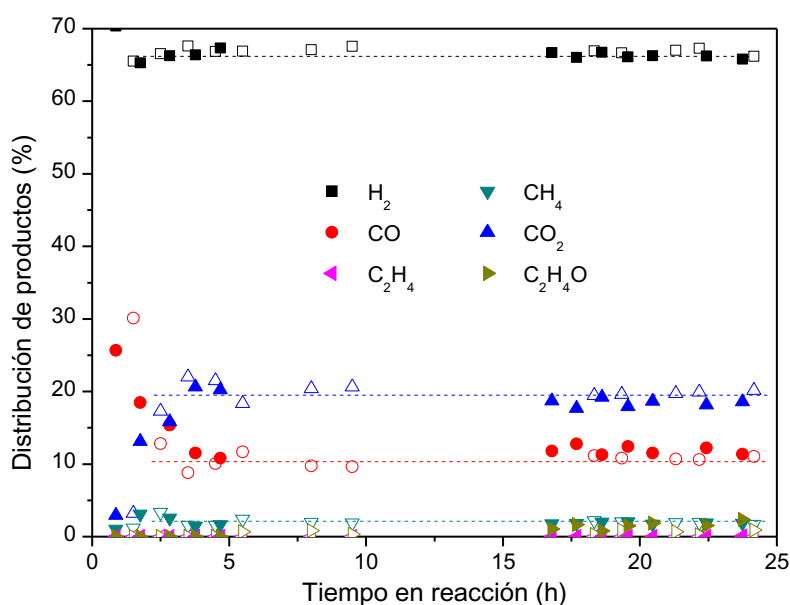


Figura V- 27. Distribución de productos del catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido, fresco (símbolos llenos) y pasivado (símbolos vacíos), empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10⁻² g h L⁻¹.

El aumento del tiempo de contacto produjo un cambio en la selectividad de cada uno de los catalizadores y esto impacta en forma directa sobre el rendimiento a hidrógeno, Figura V-28. En estas condiciones, como se ha obtenido una menor proporción de acetaldehído es lógico que se haya producido un incremento en el rendimiento a hidrógeno, desde 0,5 hasta 1,2 y desde 1,7 hasta 3,25 moles de H₂ por mol de etanol alimentado, para los catalizadores con 5 y 15% p/p de cobalto, respectivamente. Más aún, en ambos casos se aprecia que el rendimiento a hidrógeno permanece prácticamente constante con el tiempo en reacción. El rendimiento intensivo de ambos catalizadores es similar 9,9 10⁻³ y 9,4 10⁻³ mol_{H₂} (mol_{Etanol} μmol_{Co})⁻¹, para el catalizador con 5 y 15% p/p de Co, respectivamente.

Similar a lo observado para menores tiempos de contacto, el desempeño del sólido Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ fue idéntico en términos de conversión de etanol (Figura V-25),

distribución de productos (Figura V-27) y rendimiento a hidrógeno (Figura V-28), para los diferentes estados del catalizador, fresco (símbolos llenos) y pasivado (símbolos vacíos).

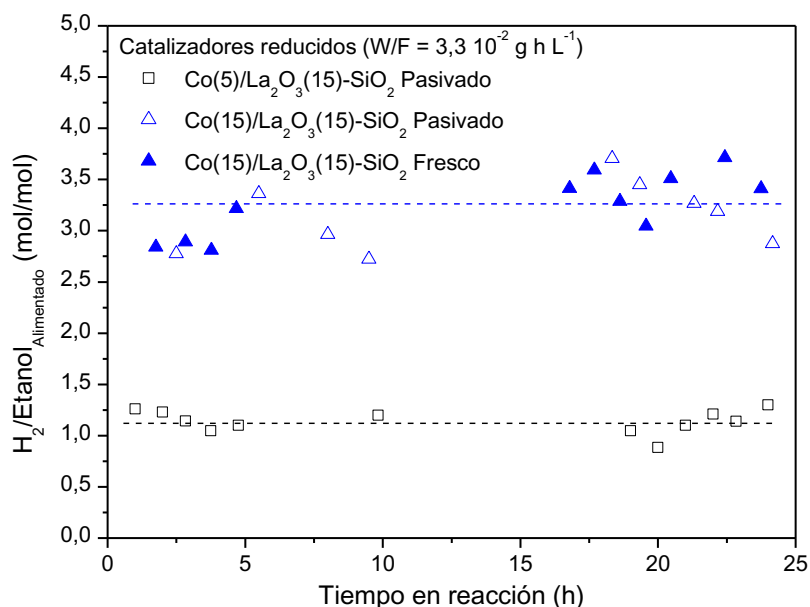


Figura V- 28. Rendimiento a hidrógeno en función del tiempo en reacción, empleando $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

V-5.4. Consideraciones generales del desempeño catalítico de los catalizadores de Co

En la literatura no existe un consenso sobre cuál o cuáles son las especies de cobalto activas y selectivas para el reformado de etanol con vapor. Se ha establecido que la espinela Co_3O_4 presenta actividad hacia la reacción de deshidrogenación de etanol para producir acetaldehído [18] y que el cobalto metálico sería el principal promotor de las reacciones de descomposición de acetaldehído, desplazamiento de agua y reformado de metano [11, 19]. Sin embargo, aún no se ha alcanzado el consenso sobre el rol del Co^{2+} en el desempeño de los catalizadores tanto en términos de actividad como de estabilidad. Hay quienes [21, 22] postulan que es la especie activa en el reformado de etanol con vapor, mientras que otros autores proponen que se encontraría ligado a la remoción de depósitos carbonosos, por tanto jugaría un rol fundamental en la estabilidad. Otros autores han propuesto [16, 20] que es necesaria su presencia sólo en pequeñas proporciones y en interacción con el cobalto metálico, siendo la cupla $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ la responsable de la actividad y estabilidad del catalizador en el reformado de etanol con vapor. Mientras que, algunos sostienen [11, 60, 61] que la especie activa es exclusivamente el cobalto metálico siendo deseables catalizadores que permanezcan completamente reducidos durante todo el ensayo catalítico.

En los catalizadores Co/La₂O₃(15)-SiO₂ con mayor carga de metal (10 y 15% p/p), se obtuvieron los mayores rendimientos a hidrógeno cuando se realizó el tratamiento de reducción previo a la reacción, además estos valores permanecieron constantes durante aproximadamente 24 horas en reacción. La mejora en el desempeño catalítico al realizar el pretratamiento de reducción podría sugerir que las especies activas al reformado de etanol son las de menor estado de oxidación, particularmente el cobalto metálico. Esta hipótesis, se ve reforzada porque en el catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ no se observaron cambios al realizar el pretratamiento de reducción con el tiempo de contacto más bajo. Este sólido presenta en forma casi exclusiva especies Co²⁺ en el catalizador calcinado, con un grado muy bajo de reducibilidad a Co⁰ a 500°C, observado tanto por TPR como por XPS. En la Tabla V-7 se resumen los resultados catalíticos de los catalizadores aquí estudiados que presentaron un rendimiento a hidrógeno constante durante las 24 horas del ensayo de reacción.

Tabla V- 7. Resumen de catalizadores de cobalto con rendimiento a hidrógeno estable.

%Co p/p	W/F (g h L ⁻¹)	Masa catalizador (mg)	Co ⁰ /Etanol (h ⁻¹) ^a	H ₂ /Etanol (mol/mol)	X _{Etanol} ^b
5	3,3 10 ⁻²	136,1	0,0053	1,2	100-90
10	4,9 10 ⁻³	20,0	0,0051	1,0	100-70
15	4,9 10 ⁻³	20,0	0,0093	1,8	100-65
15	3,3 10 ⁻²	136,1	0,0618	3,2	100-74

^a Moles de Co⁰ calculadas con la reducibilidad observada en TPR, el % p/p de Co y la masa de catalizador cargada, dividido el caudal de etanol alimentado.

^b Valor Inicial-Final de conversión de etanol (%).

Teniendo en cuenta el grado de reducibilidad observado por TPR, el % en peso de Co y la masa de cada catalizador, se ha estimado la relación entre los moles de cobalto metálico y los moles de etanol alimentado al reactor (Co⁰/Etanol h⁻¹), los resultados (Tabla V-7) muestran una clara tendencia para todos los catalizadores, en donde al aumentar la relación se produce el incremento del rendimiento a hidrógeno obtenido, indicando la importancia de la presencia del Co⁰. Esta tendencia se encuentra de acuerdo a lo reportado por Barroso [19] y Garbarino [11]. A pesar de que todos los catalizadores presentaron la misma tendencia se pueden observar comportamientos particulares, por un lado para los catalizadores de mayor carga de Co y por el otro para el catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂. En los catalizadores con 10 y 15% p/p de Co se puede apreciar que cuando el rendimiento a hidrógeno permaneció estable la conversión de etanol comenzó en 100% y terminó en torno a 70 ± 5% al cabo de 24 horas. A pesar de la pérdida de actividad, estos catalizadores presentaron distribuciones de producto prácticamente constantes durante todo el ensayo catalítico. El catalizador con 5%

p/p, presentó una menor caída en la conversión de etanol, la cual se mantiene en torno al 90% al cabo de 24 horas. Sin embargo, la selectividad del catalizador se ve afectada, evidenciando cambios en las composiciones de hidrógeno, dióxido de carbono y el aumento de la proporción de acetaldehído. Estas diferencias de comportamiento catalítico, observadas en la actividad y selectividad con el tiempo en reacción, podrían indicar que los dos grupos de catalizadores experimentan distintos fenómenos de desactivación.

V-5.5. Comparación con la bibliografía

En la Tabla V-8 se listan los resultados reportados para otros catalizadores de Co en el reformado de etanol con vapor, en condiciones similares a las utilizadas en esta Tesis.

La influencia de la carga de Co en catalizadores soportados en CeO_2 ha sido estudiada por Lovón y colaboradores [62], los autores estudiaron cargas de cobalto en el rango 5-20% p/p, encontrando que para elevadas cargas se excede el límite de solubilidad de Co en CeO_2 y se produce la segregación de partículas de la espinela Co_3O_4 en la superficie. Los mejores resultados catalíticos fueron obtenidos para el catalizador con mayor contenido de Co, habiendo reportado que el catalizador $\text{Co}(20)/\text{CeO}_2$ mantiene una conversión de 100% de etanol por 16 h, empleando $T = 600^\circ\text{C}$, $R = 3$ y un tiempo de contacto de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. Cuando el catalizador experimenta un descenso en la actividad, a partir de las 17 h, se produce además un cambio severo en la selectividad que repercute en la distribución de productos, evidenciándose un descenso de la composición de hidrógeno y un aumento de la composición de acetaldehído.

Tabla V- 8. Comparación con resultados de Co, reportados en bibliografía.

Catalizador	W/F (g h L^{-1})	T ($^\circ\text{C}$)	R	X_{Etanol}	R_{H_2} (mol/mol)	Estabilidad	Ref.
$\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	500	5	100	3,2	10 h	Esta Tesis
$\text{Co}(12,5)/\text{ZnO}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	350	13	100	5,5	75 h	[13]
$\text{Co}(12,5)/\text{Na-ZnO}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	450	13	100	5,8	20 h	[61]
$\text{Co}(20)/\text{CeO}_2$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	600	3	100	NR	16 h	[62]
CeZrCoRh	$1,2 \cdot 10^{-1}$	550	6	100	NR	150 h	[63]
$\text{Pr-Co}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$	NR	650	4,8	100	5,2	8 h	[19]
		500	3	100		1 h	
$\text{Co}(10)/\text{CeO}_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	500	10	100	NR	50 h	[64]
		800	3	100		30 h	
$\text{Co}/\text{V}_2\text{O}_5$				100	1,4	20 h	
Co/CeO_2	$3,3 \cdot 10^{-2}$	450	13	100	3,0	NR	[12]
$\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$				85	1,7	20 h	
$\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$				86	2,5	NR	

La distribución de productos reportada [62] para el catalizador Co(20)/CeO₂ evaluado a T = 500°C, R = 3, con pretratamiento de reducción en H₂ y W/F = 5,5 10⁻³ g h L⁻¹, no presentó ningún cambio durante todo el ensayo catalítico a pesar del descenso en la conversión que experimenta el catalizador (70 a 35%). En estas condiciones se ha reportado que el catalizador produce 50% H₂, 28% acetaldehído, 8% de CO, 8% de CO₂ y fracciones menores de CH₄, C₂H₄ y acetona. Es posible observar que en condiciones similares, y empleando una relación molar agua/etanol levemente mayor (5) el catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ presentó mayor conversión de etanol (Figura V-20), así como (Figura V-23) mayor proporción de hidrógeno (60%) y dióxido de carbono (15%) y una menor proporción de acetaldehído (22%). Este comportamiento indica que el catalizador estudiado en esta Tesis fue más activo en términos de conversión de etanol y más selectivo a la producción de hidrógeno, empleando una relación agua/etanol ligeramente superior (6).

Barroso *et al* [19], reportaron que la adición de una baja carga (5% p/p) de tierras raras tiene un efecto promotor en la actividad del catalizador en el reformado de etanol con vapor a 650°C con relación molar agua/etanol 4,8, sin embargo de los tres promotores estudiados (La, Ce y Pr) sólo el cerio produjo un aumento de la estabilidad de los catalizadores Co/MgAl₂O₄, lamentablemente los catalizadores fueron evaluados sólo por 8 horas en condiciones de reacción. De acuerdo a los autores, la mayor actividad así como la mayor estabilidad se debió principalmente a la mayor dispersión y al mayor grado de reducción que presentaron los catalizadores promovidos con Ce.

De Lima *et al* [64], estudiaron catalizadores de Co(10)/CeO₂ en el reformado de etanol con vapor a T = 500°C y con R = 3, reportando una marcada desactivación desde el comienzo del ensayo. Debido a que los autores no reportan rendimientos a hidrógeno, el análisis debe realizarse con la distribución de productos. La misma presenta variaciones significativas en las primeras horas de reacción, que es cuando se observa la mayor desactivación. A pesar del descenso en la actividad, el catalizador exhibe una elevada selectividad a los productos principales, presentando 70% de hidrógeno y 15% de CO₂, con composiciones de CO, CH₄, C₂H₄ y C₂H₄O en el rango 0-5%. La severa desactivación experimentada por el catalizador fue atribuida a una elevada formación de depósitos carbonosos. Para aumentar la estabilidad en reacción, los autores realizaron el estudio catalítico a temperaturas mayores (800°C) o empleando una relación molar agua/etanol considerablemente mayor (R = 10), en ambos casos reportaron un aumento de la estabilidad de 30 y 50 horas, respectivamente. El aumento de la temperatura produjo un aumento en la composición de CO y CH₄ (15%), mientras que se produjo un descenso de la proporción de hidrógeno y dióxido de carbono hasta 60 y 10%,

respectivamente. En estas condiciones los autores observan depósitos carbonosos por TEM, aunque no pueden cuantificar los mismos por TGA. Cuando se aumentó la relación agua/etanol, los autores reportan la producción los productos principales H_2 (~78%) y CO_2 (21%) en forma casi exclusiva, con una formación de carbón considerablemente menor que la que obtuvieron con $R = 3$, indicando de esta manera la marcada influencia que tiene esta variable en el reformado de etanol con vapor.

Llorca y colaboradores [12] realizaron un estudio sistematizado de diferentes óxidos para ser empleados como soportes de los catalizadores de Co en el reformado de etanol con vapor. Dentro de la gran variedad de compuestos estudiados, los siguientes óxidos: ZnO , La_2O_3 , Sm_2O_3 y CeO_2 , resultaron más interesantes desde el punto de vista de actividad y estabilidad en reacción. Los catalizadores con CeO_2 y Sm_2O_3 como soportes presentaron elevada producción de hidrógeno a $450^\circ C$, sin embargo los mismos no fueron estables en reacción evidenciando una desactivación del 15% en la conversión de etanol y en la producción de hidrógeno. Por otra parte los catalizadores soportados en V_2O_5 y La_2O_3 presentaron una estabilidad de 20 horas en reacción a $450^\circ C$ pero la producción de hidrógeno no fue lo suficientemente alta, alrededor de 1,5 moles de hidrógeno por mol de etanol alimentado en ambos casos. Por lo tanto, si se comparan con el catalizador estudiado en el presente trabajo de Tesis, se observa que este presentó un desempeño superior en términos de producción de hidrógeno y de estabilidad en reacción.

De la serie de soportes que Llorca y colaboradores emplearon [12], los mejores resultados se obtuvieron con el Co/ ZnO . Los trabajos posteriores [13, 61] se enfocaron en la optimización de este promisorio sistema, estudiando la influencia del precursor de Co empleado [13] y el agregado de Na como promotor [61]. Como resultado han obtenido un catalizador muy activo hacia la producción de hidrógeno, con elevados rendimientos a hidrógeno, hasta 5,8 moles por cada mol de etanol alimentado y una elevada estabilidad en reacción, hasta 75 horas sin cambio en la conversión de etanol, ni en la producción de hidrógeno. Estos catalizadores han sido empleados por otros autores [59] en el reformado de etanol con vapor en reactores de membrana, obteniéndose buenos resultados.

El catalizador preparado por Llorca y colaboradores ha presentado un comportamiento levemente superior al presentado en este capítulo en términos de actividad y estabilidad, aunque se debe tener en cuenta que los autores emplean una relación agua/etanol aproximadamente tres veces mayor, variable que se ha demostrado previamente tiene influencia tanto en la actividad como en la estabilidad. En las condiciones estudiadas los autores aseguran que los catalizadores sufren cambios durante su exposición al reformado de

etanol con vapor, siendo el de mayor importancia el cambio en el estado de oxidación del Co. Los autores reportan que es necesario mantener un grado de reducción muy elevado, prácticamente todo Co^0 , para lograr reformar el etanol con vapor y obtener producciones elevadas de hidrógeno. En el caso del catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presenta un descenso en la conversión de etanol desde 100 hasta 75% (Figura V-25), sin embargo el rendimiento a hidrógeno no se ve afectada por esta disminución (Figura V-28), observándose también que la distribución de productos permanece constante con el tiempo en reacción (Figura V-27).

En resumen, el catalizador estudiado en la presente sección presenta actividad y selectividad promisorias para el reformado de etanol con vapor. Del análisis de los catalizadores que resultaron más interesantes surgen posibilidades de mejorar tanto las condiciones operativas como la composición química de manera de optimizar el sistema global de reacción para lograr obtener mayores rendimientos a hidrógeno.

V-6. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS

Con el objetivo de determinar posibles cambios en el estado de oxidación del cobalto y la formación de carbón durante el reformado de etanol en vapor, los catalizadores usados en reacción, se han caracterizado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), oxidación a temperatura programada (TPO), espectroscopia Laser Raman (LRS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

V-6.1. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante XPS se han caracterizado los catalizadores con 5 y 15 % p/p de Co después de su empleo en reacción. En todos los casos los espectros se presentan menos definidos que en el caso de los catalizadores reducidos, esto puede deberse a las especies adsorbidas en la superficie, ya que no se realizaron tratamientos previos a la medida para no modificar la superficie de los catalizadores usados.

En la Tabla V-9 se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores reducidos, evaluados con $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. Para el catalizador con mayor contenido de cobalto, se incluyen además los resultados sin pretratamiento de reducción y con reducción evaluado con mayor tiempo de contacto ($3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$).

El catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ usado durante 24 h presenta dos especies de Co en la superficie, el Co^0 cuya energía de enlace es 777,4 eV, y el Co^{2+} que aparece a 781,4 eV y presenta una relación $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}} = 0,96$ [45]. Si se comparan estos resultados con respecto al catalizador fresco y reducido, se puede observar que el porcentaje de cobalto metálico en la

superficie disminuye desde 11 hasta 5%, aumentando las relaciones O_{530}/O_{532} e I_{SAT}/I_{PP} del Co $2p_{3/2}$ desde 0,09 a 0,11 y de 0,92 hasta 0,96, respectivamente. La relación Co/La superficial disminuyó desde 1,15 hasta 0,99. En estas condiciones el catalizador registró muy poca formación de carbón en la superficie ($C_{283}/La = 44$), aunque también fue bajo el rendimiento a hidrógeno, formando acetaldehído como el producto principal. Varga y colaboradores [60], reportaron que la especie Co^{2+} tiene actividad hacia la reacción de deshidrogenación de etanol y que la especie cobalto metálica es la responsable de continuar con las reacciones que componen el reformado, eso podría explicar la baja producción de productos secundarios así como la elevada proporción de acetaldehído en este catalizador que presentó principalmente especies Co^{2+} con muy bajo grado de reducción.

Tabla V- 9. Resultados XPS de los catalizadores usados por 24 h a T = 500°C y R = 5.

Co (% p/p)	Pretratamiento	Co $2p^a$	I_{SAT}/I_{PP}^c	La $3d^a$	Co/La	C_{283}/La	O_{530}/O_{532}	%Co 0,c
5	Reducido	777,4 (1,7)	0,96	835,4 (3,1)	0,99	44	0,11	5,0
		781,4 (3,0)						
5	Sin Reducir	778,2 (2,3)	0,57	835,3 (3,3)	1,03	113	0,12	16,9
		781,2 (3,5)						
15	Reducido (W/F = $4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L $^{-1}$)	778,0 (2,2)	0,87	835,3 (3,2)	0,90	51	0,07	14,9
		781,0 (3,3)						
15	Reducido (W/F = $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L $^{-1}$)	778,2 (2,2)	1,02	835,3 (3,0)	0,97	51	0,09	14,8
		780,8 (3,2)						

^a Energía de enlace corregida con Si 2s = 154,5 eV, ancho a la altura media entre paréntesis eV.

^b Relación de intensidades entre el satélite y el pico principal de la región Co $2p_{3/2}$.

^c Porcentaje de cobalto reducido en la superficie referido al cobalto total en la superficie.

Los espectros de XPS del catalizador Co(15)/La $_2$ O $_3$ (15)-SiO $_2$ reducido no mostraron diferencias significativas cuando se usó en reacción con diferentes tiempos de contacto. En ambos casos la región Co $2p_{3/2}$ presentó las mismas señales, $778,1 \pm 0,1$ y $780,9 \pm 0,1$ eV, con un satélite a $784,0 \pm 0,3$ eV cuya intensidad respecto del pico principal fue de 0,87 y 1,02, para los catalizadores usados con menor y mayor tiempo de contacto, respectivamente. Estos resultados indicarían [45, 60] que las especies presentes en el catalizador usado son Co 0 y Co $^{2+}$. Comparando los catalizadores reducidos antes y después de la reacción se puede

observar que la relación Co/La, el porcentaje de cobalto metálico superficial y la relación O_{530}/O_{532} presentan una disminución desde 1,28, 20 y 0,18 (Tabla V-4) hacia 0,9, 14,9 y 0,07, respectivamente. La disminución de estas variables podría deberse a la deposición de pequeñas cantidades de carbón preferentemente sobre la superficie de las partículas de Co^{2+} y Co^0 . A pesar de la diferencia observada en la actividad al reformado de etanol empleando dos tiempos de contacto diferentes, los sólidos presentan características superficiales muy similares luego de la reacción, incluso en la formación de carbón (C_{283}/La). Esto podría indicar que, de acuerdo a lo reportado en bibliografía [11, 19] y a los resultados obtenidos para esta serie de catalizadores (Sección V-5.4) la actividad a la reacción de reformado de etanol con vapor depende de la proporción de especies Co^0 total por mol de etanol alimentado.

Cuando se analiza la región Co $2p_{3/2}$ del catalizador usado sin reducción previa se observan señales a 778,2 y 781,0 eV, y teniendo en cuenta el valor de I_{SAT}/I_{PP} , las mismas pueden asignarse a Co^0 , Co^{2+} y Co^{3+} . En este caso, el cociente de intensidades entre el satélite y el pico principal (I_{SAT}/I_{PP}) fue igual a 0,57. El porcentaje de cobalto metálico en la superficie al final del ensayo catalítico fue similar para los catalizadores reducidos con la mezcla de reacción o con pretratamiento en hidrógeno, indicando una menor proporción de Co^{2+} . La mayor proporción de carbón superficial detectado, así como la menor estabilidad en estas condiciones de reacción sugieren que la especie Co^{2+} en la superficie, tendría un papel fundamental en la remoción de los depósitos carbonosos y por ende en la estabilidad del catalizador, lo cual se encuentra de acuerdo con lo reportado por diversos autores [16, 20].

V-6.2. Oxidación a temperatura programada (TPO)

Se analizaron los catalizadores con 5 y 15 % p/p de cobalto usados por 24 horas en la reacción a 500°C, relación molar agua/etanol 5 y tiempo de contacto de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. Los perfiles de oxidación para cada uno de los catalizadores se pueden observar en la Figura V-29. En ambos casos se observan dos picos, indicando la contribución de al menos dos especies carbonosas, aunque en el catalizador con mayor contenido de cobalto las señales aparecen mejor definidas. Este resultado estaría en concordancia a lo observado por XPS en donde el catalizador con menor contenido de Co presentó una menor relación C_{283}/La superficial.

En el catalizador $Co(15)/La_2O_3(15)-SiO_2$ el quemado de los depósitos carbonosos comienza en torno a los 300°C, presentando dos señales a 450 y 560°C, completando la oxidación a 650°C, además no se detectaron depósitos carbonosos mediante espectroscopia Raman del catalizador luego del TPO. En el caso del catalizador con menor contenido de lantano la oxidación comienza a temperaturas un tanto mayores, alrededor de 400°C. El perfil

presenta dos señales, la mayor de ellas se encuentra centrada a 465°C, mientras que el hombro de menor intensidad se encuentra centrado a 550°C, completando la reducción a 650°C. Es evidente que la naturaleza del carbón formado es diferente en los dos catalizadores porque las intensidades relativas de los picos centrados alrededor de 450 y 550°C se encuentran invertidas.

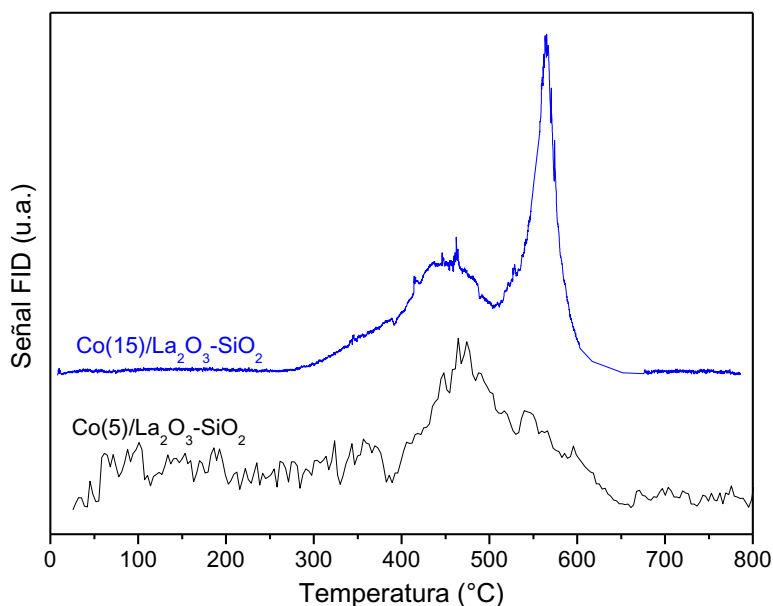


Figura V- 29. TPO de los catalizadores con 5 y 15 % p/p de Co usados 24 h en reacción con $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Kitiyanan y colaboradores [65], estudiaron la producción de nanotubos de carbón de pared simple sobre catalizadores de Co-Mo, utilizando la técnica oxidación a temperatura programada para distinguir entre las diferentes especies de carbón formadas y a su vez cuantificarlas. Los autores reportan que el carbón amorfo se quema a partir de 300°C, los nanotubos de pared simple a 520°C, los nanotubos de pared múltiple en el rango 600-700°C y el carbón grafitico a temperaturas por encima de 700°C. Saib *et al* [66], realizaron un estudio de las causas de desactivación de los catalizadores durante la reacción de Fischer Tropsch, reportando que durante la reacción se producía la sinterización de las partículas de Co y esto a su vez generaba un ambiente propicio para la deposición de carbón sobre el catalizador. Estudiando mecanismos de regeneración de los catalizadores los autores arribaron a un orden de reactividad de la oxidación de carbón igual al propuesto por Kitiyanan [65]. Choong y colaboradores [67], reportaron resultados similares para los depósitos carbonosos formados durante el reformado de etanol con vapor sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃. Estableciendo que

el orden de eliminación de los depósitos carbonosos con la temperatura es carbón amorfo < nanotubos de pared simple < nanotubos de pared múltiple < grafito.

Sin embargo, a pesar del acuerdo que se ha alcanzado en la bibliografía sobre el orden de reactividad de las especies carbonosas en el trabajo publicado por Kitiyanan [65] se hace especial hincapié en la necesidad de conocer completamente el sistema catalítico antes de utilizar TPO como única técnica de caracterización de los depósitos carbonosos, esto es porque la oxidación en estas condiciones es un proceso catalítico y los desplazamientos a mayores o menores temperaturas podrían estar influenciados también por cambios en la superficie de los catalizadores, sobre todo por cambios en el metal. En este sentido Wang *et al* [68], mediante la combinación de TPO y TEM de catalizadores Ir/CeO₂ usados en el reformado de etanol demostraron que la distancia entre las partículas de carbón formadas y las partículas metálicas influenciaba en gran medida la temperatura de quemado del depósito, porque los metales son buenos catalizadores de la combustión. Por lo tanto las dos señales detectadas en los ensayos de TPO podrían indicar tanto una diferencia en el tipo de carbón, así como una diferencia en el entorno del depósito quemado, no siendo posible determinar a qué clase de carbón es posible asignar cada señal.

Como se puede apreciar en la Tabla V-10 la cantidad de carbón formada por los catalizadores no es elevada si se la compara con los valores reportados en la bibliografía para otros catalizadores de cobalto. Esto es importante porque en general en bibliografía se emplean condiciones de reacción menos severas, es decir mayores temperaturas de reacción, mayores relaciones agua/etanol o mayores tiempos de contacto, en las cuales la formación de carbón se encontraría más desfavorecida. Sin embargo, se ha observado que además de la cantidad de carbón formado es importante analizar la naturaleza del mismo y el sitio en donde se forma, para poder determinar su impacto en el desempeño catalítico.

Varga *et al* [60], estudiaron catalizadores de Co/CeO₂ mediante XPS y TPO, reportando que en condiciones de reacción una baja formación de carbón genera una pérdida progresiva de la actividad. Al agregar Rh como promotor la cantidad de carbón formada por el catalizador se triplica, sin embargo permanece estable y se ve favorecido el rendimiento a hidrógeno, según los autores esto se debe a que el Rh además de ayudar a romper el enlace C-C promueve la reducción del cobalto hasta su estado metálico, siendo el Co⁰ el sitio activo en donde se desarrollan las reacciones de reformado de etanol por encima de 450°C.

Quin y colaboradores [69], estudiaron la deposición de carbón en catalizadores de Co soportados en CeO₂ durante el reformado de etanol en el rango 350-700°C, reportando una baja formación de carbón por debajo de 500°C con una baja actividad del catalizador hacia la

reacción de reformado de etanol, registrándose principalmente la formación de acetona. A partir de 500°C el catalizador presentó una mejora en su producción de hidrógeno y de productos secundarios, sin embargo en el rango 500-550°C se detectó la máxima producción de carbón. Luego al aumentar la temperatura, la formación de carbón disminuye, como se puede observar en la Tabla V-10 donde la producción de carbón baja dos órdenes de magnitud al aumentar la temperatura de reacción desde 500 hasta 700°C. Este comportamiento es similar al reportado por de Lima *et al* [64] para el mismo tipo de catalizadores, en donde la producción de carbón disminuye considerablemente al aumentar la temperatura desde 500 hasta 800°C, presentando la temperatura de reacción una mayor influencia que la relación molar agua/etanol en la formación de carbón. Esto se puede apreciar en la Tabla V-10 en donde al aumentar la relación agua/etanol el carbón formado prácticamente no varió, mientras que el aumento de la temperatura de reacción produjo que la cantidad de carbón se encuentre por debajo del límite de detección del instrumento empleado. Según ambos trabajos el aumento de la temperatura de reacción genera un aumento considerable de la actividad de los catalizadores hacia las reacciones de gasificación de carbón, generando de esta manera una disminución en la cantidad de depósitos así como un aumento en la proporción de productos gaseosos.

Tabla V- 10. Cuantificación de los depósitos carbonosos en catalizadores de cobalto.

Catalizador	R (molar)	Temperatura (°C)	W/F (g h L ⁻¹)	Carbón (g _C /(g _{cat} h))	Referencia
Co(15)/La ₂ O ₃ -SiO ₂	5	500	4,9 10 ⁻³	1,39 10 ⁻³	Esta Tesis
Co(5)/La ₂ O ₃ -SiO ₂	5	500	4,9 10 ⁻³	1,29 10 ⁻⁴	
Co(2)/CeO ₂	3	550	1,3 10 ⁻²	2,06 10 ⁻³	[60]
Co/CeO ₂	3	500	2,5 10 ⁻²	2,02 10 ⁻²	[69]
		700		1,03 10 ⁻⁴	
Co(10)/CeO ₂	3	500	5 10 ⁻³	4,3 10 ⁻³	[64]
		800		ND	
	10	500		2,3 10 ⁻³	
Co(20)/Al ₂ O ₃				12,10	
Co(20)/CeO ₂	3	500	^a 7,3 10 ⁻²	4,05	[70]
Co(20)/CeO ₂ -Al ₂ O ₃				6,22	

^a Mezcla etanol-agua sin diluyente.

Maia y colaboradores [70], reportan la formación de mayores cantidades de carbón en sus catalizadores, aunque este fenómeno puede deberse a que emplean una relación

agua/etanol menor y que además la corriente de productos no se encuentra diluida sino que consiste únicamente en la mezcla etanol/agua.

V-6.3. Espectroscopia Laser Raman

Para estudiar las especies de Co presentes en el catalizador, así como la formación de carbón, en condiciones de reacción se llevaron a cabo medidas con espectroscopia Raman *in-situ* empleando una celda que opera a alta temperatura en condiciones similares a las del reactor tradicional. Inicialmente se redujo el catalizador Co(10)/La₂O₃(15)-SiO₂ y luego se alimentó la mezcla reaccionante, siguiendo la evolución de las especies con el tiempo de reacción. No se observaron señales debidas a los óxidos de Co, lo cual permite suponer que el mismo se encuentra en forma reducida o en forma de óxidos con baja sensibilidad en LRS. En la Figura V-30a se observa que desde el comienzo de la reacción se produce la formación de una cantidad apreciable de carbón sobre el catalizador, la cual aumenta levemente la intensidad de sus señales a partir de los 50 minutos en reacción y permanece al mismo nivel hasta completar el ensayo de 3 horas de duración. Al finalizar el ensayo se cambió la alimentación por Ar y luego se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente. Posteriormente se realizó un tratamiento en atmósfera oxidante empleando una corriente de O₂(3%)/Ar, desde temperatura ambiente hasta 500°C (Figura V-30 b). Se puede observar que a partir de 350°C se comienza a producir el quemado de los depósitos carbonosos, los cuales son completamente eliminados a 450°C, observándose a partir de 300°C la reoxidación de las especies de Co a Co₃O₄.

Se ha reportado [34, 71-73] el uso de catalizadores basados en óxidos de Co para realizar la combustión de diferentes especies carbonosas, hidrocarburos, depósitos carbonosos generados como efluentes en chimeneas y caños de escape de los motores diesel. Siendo la espinela Co₃O₄ la especie activa en el proceso de combustión, es por ello que es posible que en el catalizador estudiado *in-situ* (y en el TPO tradicional del catalizador con 15% p/p de Co) esta especie catalice la oxidación de los depósitos a temperaturas relativamente bajas.

Para estudiar las especies formadas después de 24 horas en reacción en el sistema de flujo convencional, se realizó LRS a los catalizadores calcinados a 550°C usados en reacción por 24 horas (Figura V-31) a T = 500°C, con relación molar agua/etanol 5, W/F = 4,9 10⁻³ ó 3,3 10⁻² g h L⁻¹, con y sin reducción previa. En prácticamente todos los espectros de los catalizadores usados las únicas señales detectadas fueron las correspondientes al carbón, no siendo posible detectar las correspondientes a los óxidos de cobalto. Sin embargo, en el catalizador con 15% p/p de Co usado con mayor tiempo de contacto aparece una señal débil a 680 cm⁻¹ la cuál puede ser asignada a la espinela Co₃O₄.

En los catalizadores con mayor contenido de cobalto se puede observar que las señales correspondientes al carbón se definen mejor cuando no se realiza tratamiento previo de reducción, esto se encuentra de acuerdo con los resultados obtenidos por XPS para el catalizador con 15% p/p de Co, en donde al realizar el pretratamiento de reducción se evidencia una disminución del 50% de la relación superficial C_{283}/La .

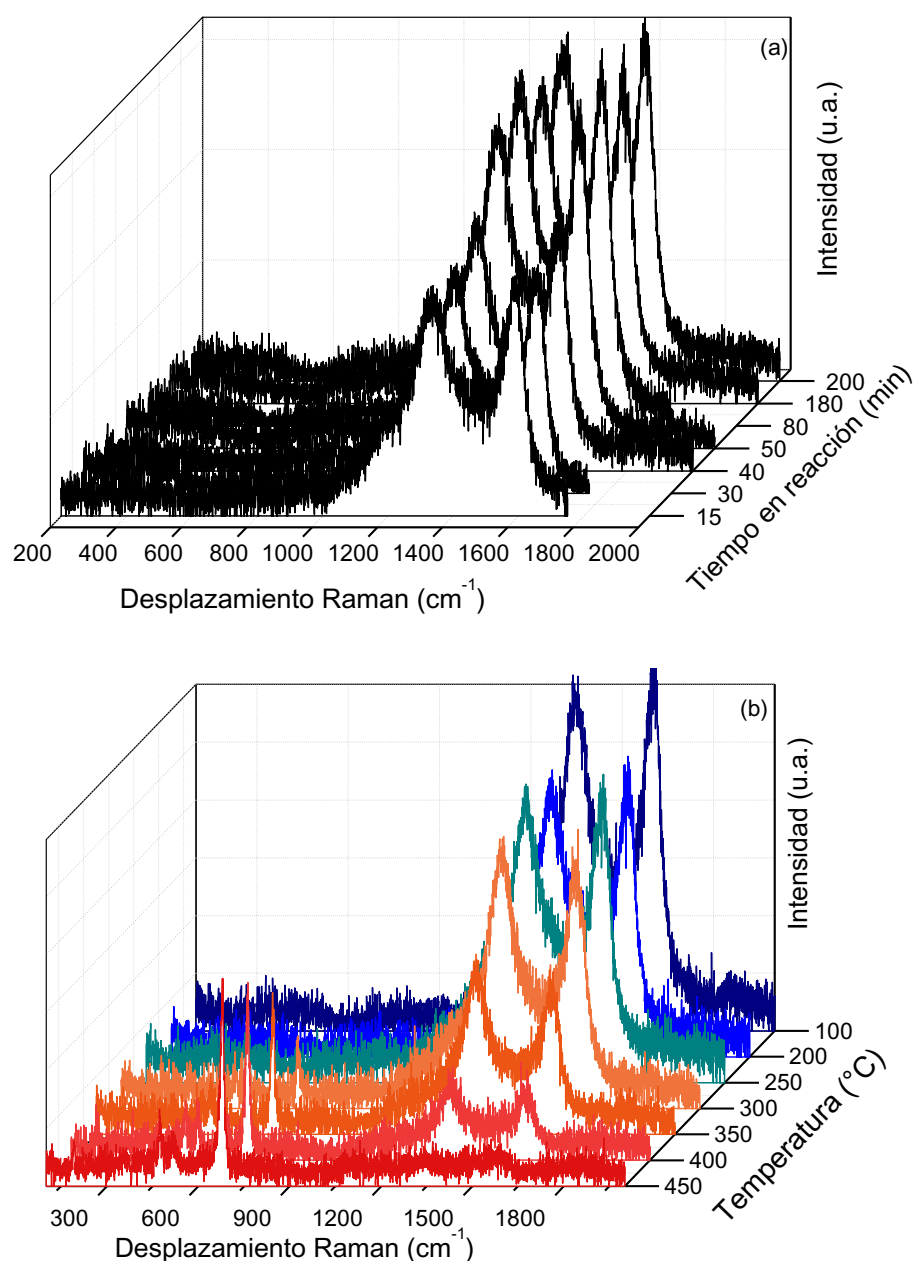


Figura V- 30. Experiencias LRS *in-situ* (a) Reacción a $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ y (b) Oxidación del catalizador usado 3 horas, para el catalizador $\text{Co}(10)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$.

Las bandas D y G observadas en LRS no son sólo indicadoras de la presencia de carbón, sino que además permiten obtener información comparativa entre especies carbonosas

[74]. Es aceptado que la banda G (1.585 cm^{-1}) tiene relación con la presencia de carbón del tipo grafítico, estando relacionada con el tamaño de los cristales de carbón, la banda D (1.380 cm^{-1}) brinda información del grado de desorden de la estructura carbonosa. En la Tabla V-11 se listan los cocientes de intensidad de las dos señales principales (I_D/I_G), obtenidos para los diferentes catalizadores usados en reacción de reformado de etanol con vapor, así como el valor del tamaño del plano microcristalino (LA), calculado según la fórmula reportada en la bibliografía [75].

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4 \text{ nm}}{LA}$$

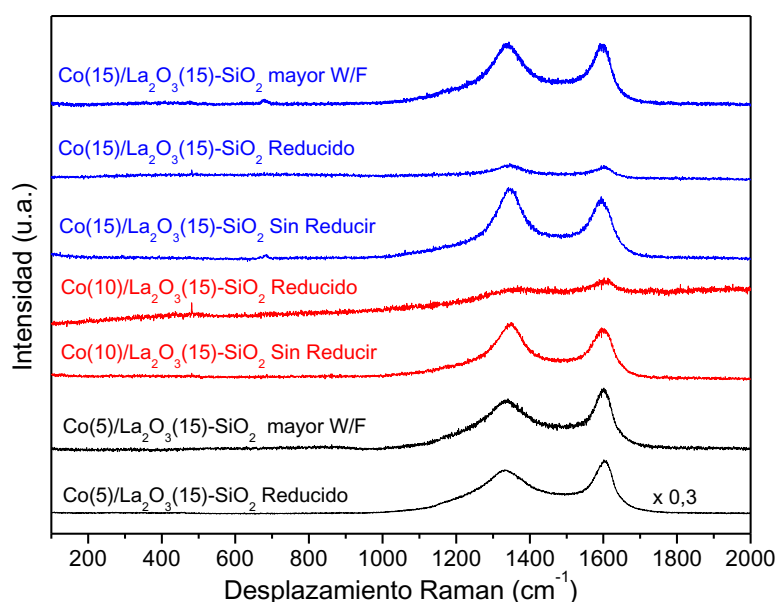


Figura V- 31. Espectros Raman de los catalizadores usados por 24 horas en el reformado de etanol, empleando $R = 5$, $T_R = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}$ ó $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

Los catalizadores a los cuales se le realizó pretratamiento de reducción presentan valores de LA (Tabla V-11) en el rango 1,5-1,7 nm, mientras que cuando no se realiza pretratamiento este valor asciende por encima de 2. El catalizador con 5% p/p de Co usado con un tiempo de contacto de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$ presenta el menor valor de LA. Si bien el tamaño del microplano cristalino del grafito (LA) no es un indicador directo de una mayor deposición de carbón, se puede observar que en este caso los resultados coinciden con los determinados por TPO y XPS, en donde el catalizador que presentará menor producción de carbón y menor relación C_{283}/La también presenta menor valor de LA. Más aún, el catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presenta la misma tendencia para los parámetros LA y C_{283}/La , en

donde el aumento del tiempo de contacto no produce un cambio significativo, mientras que el pretratamiento de reducción reduce considerablemente el valor obtenido.

Tabla V- 11. Cociente de intensidades bandas D y G del carbón.

Contenido de Co	Pretratamiento	W/F (g h L ⁻¹)	I _D /I _G	LA (nm)
15	Si	4,9 10 ⁻³	2,7	1,6
	Si	3,3 10 ⁻²	2,6	1,7
5	Si	4,9 10 ⁻³	2,9	1,5
	Si	3,3 10 ⁻²	2,7	1,7
10	Si	4,9 10 ⁻³	2,5	1,7
10	No	4,9 10 ⁻³	2,2	2,0
15	No	4,9 10 ⁻³	2,0	2,2

En síntesis, la formación de carbón se produce desde las primeras horas en reacción, sin embargo el carbón depositado puede ser eliminado por tratamientos oxidativos a temperaturas relativamente bajas. El estudio de los catalizadores usados por más de 24 horas en reacción sugiere que si bien se formó carbón sobre los catalizadores el mismo podría no ser la causa de desactivación, siendo necesario mejorar el control del estado de oxidación del metal en la superficie.

V-6.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con el objetivo de estudiar, tanto la formación de carbón como la sinterización del Co, se caracterizaron mediante TEM los catalizadores con 5 y 15% p/p de Co usados en reacción empleando el mayor tiempo de contacto ($W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$). En la Figura V-32 se puede apreciar el catalizador Co(5)/La₂O₃(15)-SiO₂ con diferentes magnificaciones, pudiendo corroborarse la formación de pequeñas cantidades de nanotubos de carbón, los cuales presentan el extremo tipo nanofibra y una partícula de Co del orden de los 7 nm. La formación y crecimiento de los nanotubos permitiría explicar tanto la baja selectividad del catalizador a la producción de hidrógeno así como el elevado nivel de estabilidad, expresado como conversión de etanol.

Trimm [76] estudió la formación de diferentes clases de depósitos carbonosos sobre catalizadores de Ni en el reformado con vapor de hidrocarburos livianos, encontrando que la formación de nanotubos no genera pérdida de la actividad debido a que la superficie de la partícula del metal permanece libre de carbón. Sin embargo, este tipo de depósitos produce un aumento considerable de la pérdida de carga del lecho catalítico, así como la posibilidad de que el catalizador se fragmente con la consiguiente pérdida de material activo. De acuerdo al autor, este tipo de carbón se produce inicialmente en la superficie con especies C_α (carbono

altamente reactivo) que pueden polimerizar formando depósitos amorfos o migrar hacia el interior de la red cristalina del metal para formar los nanotubos que eyectan las partículas del metal del catalizador.

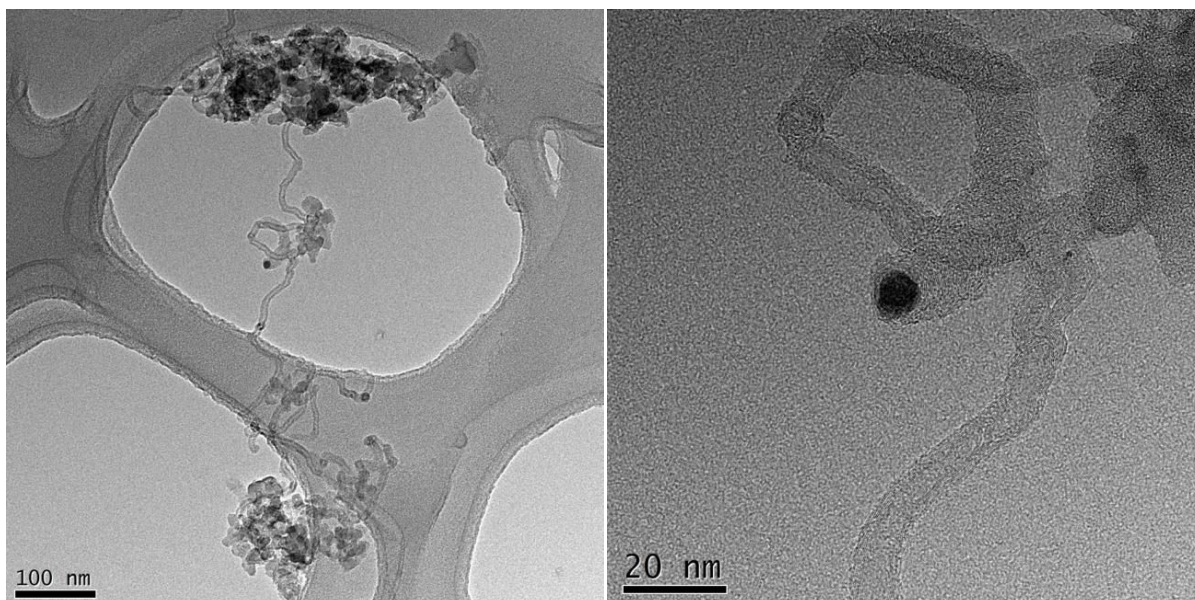


Figura V- 32. Imágenes TEM, con diferentes magnificaciones, del catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ reducido, usado en reacción con $R = 5$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

En el catalizador con mayor contenido de cobalto no se observa la presencia de nanotubos, sino que en este caso las especies carbonosas parecerían ser del tipo amorfas (Figura V-33) y se encontrarían cubriendo tanto las partículas de las especies de Co como el soporte. Esto permitiría inferir que los dos picos de oxidación observados en TPO podrían deberse a depósitos de carbón con diferente entorno químico. A menor temperatura se eliminan aquellos que se encuentran próximos a especies Co, mientras que a mayor temperatura se eliminarían los depósitos formados sobre el soporte. Este comportamiento ha sido reportado por Mirodatos y colaboradores [68] para catalizadores de Ir/CeO_2 en el reformado de etanol con vapor y fue discutido en los capítulos anteriores.

Comparando las imágenes con mayor magnificación obtenidas para los diferentes catalizadores (Figura V-34) se puede observar que sobre el catalizador con menor contenido de cobalto las partículas de Co son de menor tamaño siendo las mismas las precursoras de la formación y crecimiento de los nanotubos de carbón. En el caso del catalizador con mayor contenido de cobalto se obtienen partículas de tamaño considerablemente mayor (30 nm) con planos cristalinos más definidos y con formación de depósitos carbonosos tipo amorfo en torno a la partícula. Esto se encuentra de acuerdo con lo reportado por Jourdain y Bichara

[57], en donde las partículas de cobalto de mayor tamaño catalizan la formación de carbón amorfo y más desordenado, mientras que las partículas de cobalto pequeñas producen nanotubos de pared simple y pared múltiple por descomposición de etanol.

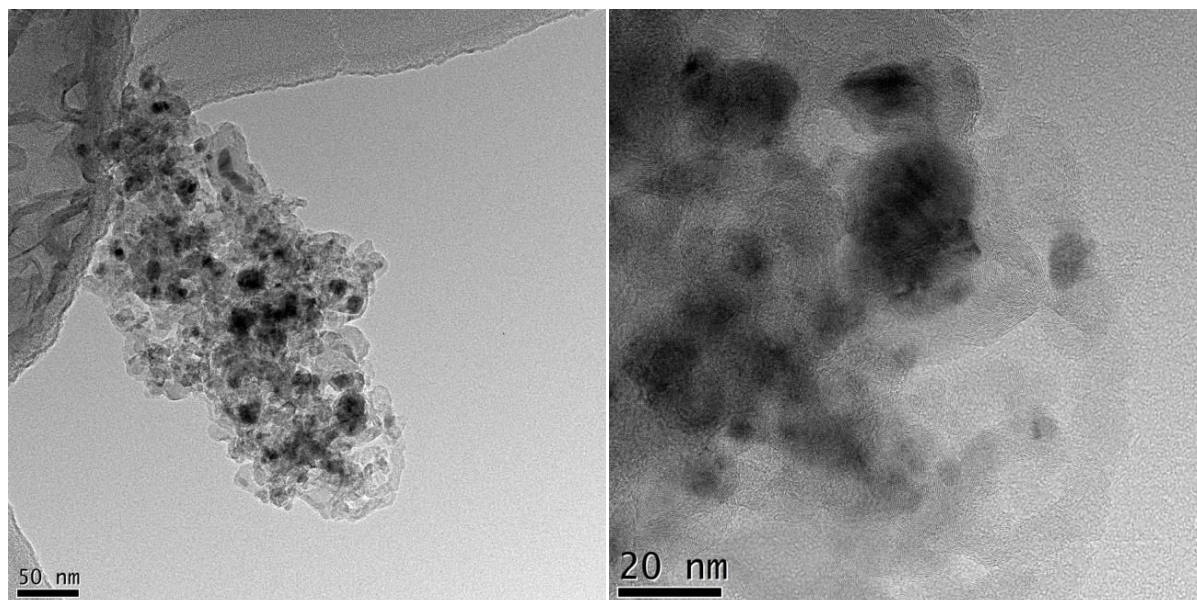


Figura V- 33. Imágenes TEM, con diferentes magnificaciones, del catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂ reducido, usado en reacción con $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

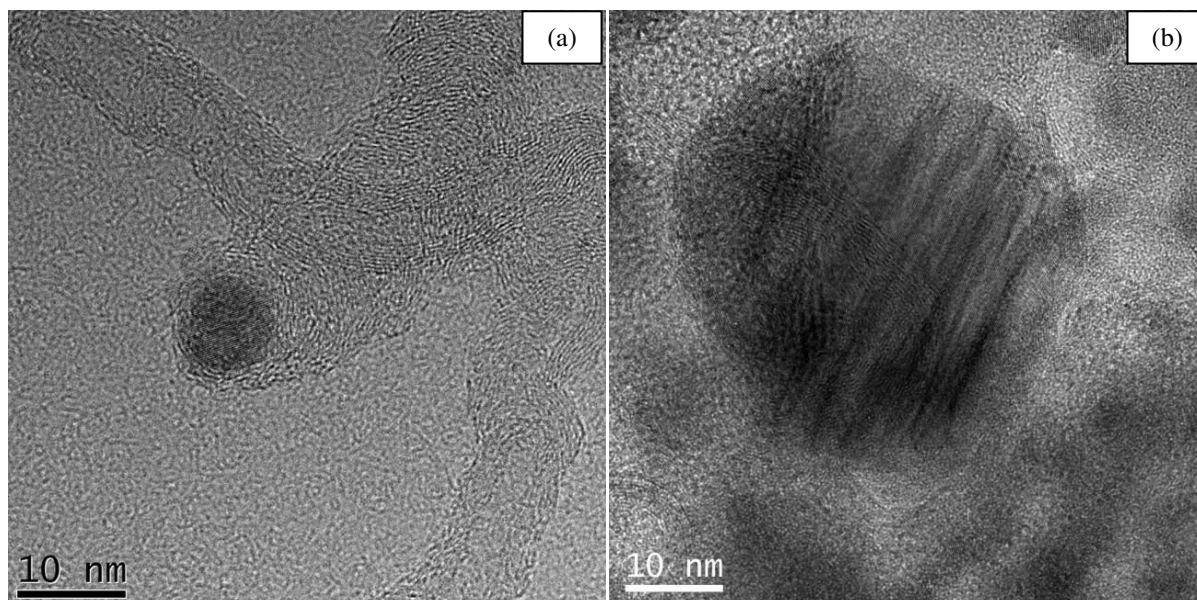


Figura V- 34. Imágenes TEM comparando los principales depósitos carbonosos sobre los catalizadores (a) Co(5)La₂O₃(15)-SiO₂ y (b) Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂, usados con $R = 5$, $T = 500^{\circ}\text{C}$ y $W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

En resumen, el catalizador que presentara un mayor rendimiento a hidrógeno presentó un elevado grado de reducibilidad del cobalto, así como partículas del orden nanométrico, en

torno a 30 nm y formación de carbón del tipo amorfo tanto en las proximidades del cobalto, así como del soporte.

V-6.5. Consideraciones finales sobre los catalizadores de Co

Analizando las especies presentes en los catalizadores antes y después de la reacción química, se puede inferir que la especie activa al reformado de etanol con vapor es el cobalto metálico. Esto se debe a que se ha observado que en los catalizadores que presentan un rendimiento a hidrógeno (R_{H_2}) estable, al aumentar la relación $Co^0/Etanol_{Alimentado}$ (Tabla V-9) aumentó la proporción de productos principales (H_2 y CO_2), indicando que se favorecen las reacciones productoras de hidrógeno y observándose por consiguiente un aumento en el valor obtenido de R_{H_2} . Este comportamiento fue observado por otros autores [11, 13, 19], entre los cuales se puede mencionar a Llorca y colaboradores [13], quienes estudiaron el reformado de etanol con vapor empleando catalizadores de Co/ZnO, evidenciando rendimientos a hidrógeno mayores a 5 para los catalizadores con más del 90% del cobalto en estado metálico.

Similar a lo reportado en la bibliografía [18], la especie Co^{3+} presente en la espinela Co_3O_4 es un buen catalizador de la deshidrogenación de etanol, pero no es eficiente para el resto de las reacciones que componen el reformado de etanol. Este comportamiento puede observarse en el catalizador Co(15)/ La_2O_3 (15)- SiO_2 usado sin reducir, el cuál presentó especies Co^0 y Co_3O_4 por XPS. En condiciones de reacción, a pesar de contener cobalto metálico, el catalizador (Figura V-18) produjo principalmente productos primarios (H_2 y C_2H_4O), con baja proporción de productos secundarios (10% de CO y CO_2). Es evidente además que en estas condiciones el catalizador sufre una desactivación severa observada tanto en la conversión de etanol (Figura V-16), como en el rendimiento a hidrógeno (Figura V-19).

En concordancia con lo reportado por diversos autores [16, 20], el rol de la especie Co^{2+} pareciera estar relacionado con la eliminación de los depósitos carbonosos durante la reacción. Este comportamiento se manifiesta en el catalizador Co(5)/ La_2O_3 (15)- SiO_2 , el cuál de acuerdo con la caracterización del catalizador calcinado, reducido y usado, presenta en su mayoría especies Co^{2+} , con un grado de reducibilidad muy bajo, tanto superficial (12%, Tabla V-4), como volumétrico (17%, Tabla V-6). Este catalizador usado en reacción presentó los menores valores de C_{283}/La (XPS, Tabla V-9), carbón total formado (TPO, Tabla V-10) y distancia entre planos microcristalinos del grafito (LRS, Tabla V-11) de todos los sólidos estudiados en este capítulo, lo cual brinda un indicio de la actividad del Co^{2+} para reducir la formación de carbón en los catalizadores. En el mismo sentido, los espectros XPS del catalizador Co(15)/ La_2O_3 (15)- SiO_2 usado en reacción, con y sin pretratamiento de reducción, muestran que el tratamiento en hidrógeno no aumentó el contenido de Co^0 en la superficie,

aunque si produjo la reducción de la espinela Co_3O_4 a especies Co^{2+} , siendo el rendimiento a hidrógeno considerablemente más estable en estas condiciones. Registrándose además, la disminución de los valores de LA (LRS, Tabla V-11) y C_{283}/La (XPS, Tabla V-9) cuando se realiza pretratamiento de reducción. Este comportamiento refuerza la hipótesis de que la especie Co^{2+} participaría en la remoción de depósitos carbonosos.

Finalmente, los resultados obtenidos por TEM indicarían que el catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presenta diferentes tipos de depósitos carbonosos, aunque propiciaría la formación de nanotubos de carbón, los cuales tienen como particularidad que no disminuyen la conversión de etanol con el tiempo en reacción porque mantienen la superficie del metal libre de depósitos. En estos los catalizadores usados se observó el menor tamaño de partícula de Co (6 nm), los cuales podrían ser los responsables de la formación de los nanotubos. Mientras que en el catalizador con mayor contenido de lantano se observaron partículas de mayor tamaño (30 nm) y la deposición de carbón tipo amorfo. Estos resultados se encuentran en concordancia con lo propuesto por Lucrecio y colaboradores [77] para catalizadores de Co/SiO_2 y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, Llorca y colaboradores [13] sugieren que hay un tamaño de partícula óptimo por encima del cuál la actividad de los catalizadores de Co/ZnO disminuye, por lo tanto es necesario realizar más estudios sobre el tamaño de partícula del Co, antes y después de su uso en reacción, para poder obtener una conclusión certera sobre la influencia de esta variable en el desempeño catalítico.

V-7. CONCLUSIONES

El catalizador $\text{Co}(5)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presenta especies Co^{2+} que al entrar en contacto con la atmósfera generan el hidróxido amorfo en la superficie, el cuál fue detectado por espectroscopia laser Raman. El compuesto $\text{Co}(\text{OH})_2$ puede ser eliminado por un tratamiento térmico en hidrógeno a 300°C o en inerte a 500°C . En las condiciones de reacción el catalizador evidenció un bajo grado de reducción mediante XPS, TPR, quimisorción de H_2 y TEM.

En los catalizadores con mayor contenido de cobalto se evidencia la segregación de la espinela Co_3O_4 , la cual fue visible por DRX, LRS, TPR y XPS. La presencia de esta nueva fase genera un mayor grado de reducibilidad de los catalizadores, hecho que fue posible observar por XPS, TPR, quimisorción de H_2 y TEM.

Los catalizadores de Co no fueron tan activos como los de rodio en la reacción de reformado de etanol con vapor cuando se evaluaron en las mismas condiciones

experimentales (Capítulo III), esto se manifiesta en el menor rendimiento a hidrógeno obtenido.

Realizar un pretratamiento en atmósfera de hidrógeno previo a la reacción mejora la actividad de los catalizadores con mayor contenido de cobalto en el reformado con vapor de etanol. Esto se debe a que dicho pretratamiento genera una mezcla $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$, en donde la especie metálica es la encargada de realizar las reacciones productoras de hidrógeno, mientras que el Co^{2+} podría estar relacionado con la eliminación de los depósitos carbonosos. En el catalizador con menor contenido de Co no se alcanza a lograr un adecuado grado de reducción con el pretratamiento realizado, siendo esta la causa probable de la baja producción de hidrógeno registrada. Cuando no se realiza pretratamiento de reducción la formación de carbón parecería ser la causa principal de desactivación.

En general, se observó que a mayor contenido de especies Co^0 aumenta la actividad del catalizador hacia las reacciones productoras de hidrógeno, al aumentar el tiempo de contacto (W/F) aumenta significativamente el rendimiento a hidrógeno. Por lo tanto, la especie cobalto metálica podría ser la especie activa en la mayoría de las reacciones que componen el reformado de etanol.

Mediante microscopía electrónica de transmisión fue posible observar en forma directa la diferencia en las especies carbonosas formadas sobre los catalizadores con 5 y 15% p/p de cobalto. En los de menor contenido la formación de nanotubos generó un descenso muy leve de la conversión de etanol y un cambio en la selectividad con el paso del tiempo en reacción. Mientras que en el catalizador con mayor contenido de cobalto los depósitos carbonosos son del tipo amorfo y producen una mayor caída de la conversión de etanol, porque ocluyen las partículas metálicas, pero no cambian el entorno electrónico del mismo, lo que permite mantener la selectividad constante con el tiempo en reacción.

V-8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] InfoMine, Base de datos de precios de metales, <http://www.infomine.com/>.
- [2] V. Mas, M.L. Dieuzeide, M. Jobbágy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 319-323.
- [3] F. Mariño, G. Baronetti, M.a. Jobbágy, M. Laborde, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 41-54.
- [4] V. Mas, M.L. Bergamini, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, *Topics in Catalysis* 51 (2008) 39-48.

- [5] M.H. Youn, J.G. Seo, I.K. Song, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3490-3498.
- [6] M.A. Ebiad, D.R. Abd El-Hafiz, R.A. Elsalamony, L.S. Mohamed, *RSC Advances* 2 (2012) 8145.
- [7] A. Galetti, M. Barroso, M. Gomez, L. Arrua, A. Monzón, M.C. Abello, *Catal Lett* 142 (2012) 1461-1469.
- [8] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 116-123.
- [9] M.N. Barroso, A.E. Galetti, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chemical Engineering Journal* 222 (2013) 142-149.
- [10] T. Hou, S. Zhang, Y. Chen, D. Wang, W. Cai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44 (2015) 132-148.
- [11] G. Garbarino, P. Riani, M.A. Lucchini, F. Canepa, S. Kawale, G. Busca, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 82-91.
- [12] J. Llorca, N. Homs., J. Sales., P.R.d.l. Piscina., *Journal of Catalysis* 209 (2002) 306-317.
- [13] J. Llorca, P.R.r. de la Piscina, J.-A. Dalmon, J. Sales, N.s. Homs, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 355-369.
- [14] H. Song, L. Zhang, R.B. Watson, D. Braden, U.S. Ozkan, *Catalysis Today* 129 (2007) 346-354.
- [15] J.S. Moura, M.O.G. Souza, J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, M. Opportus, P. Reyes, M.d.C. Rangel, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 3213-3224.
- [16] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, V.e. Briois, *Catalysis Today* 229 (2014) 88-94.
- [17] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 225-232.
- [18] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J.-A. Dalmon, N. Homs, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 3573-3578.
- [19] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 8712-8719.
- [20] C.N. Ávila-Neto, J.W.C. Liberatori, A.M. da Silva, D. Zanchet, C.E. Hori, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, *Journal of Catalysis* 287 (2012) 124-137.
- [21] R. Espinal., E. Taboada., E. Molins., R.J. Chimentao., F. Medina., J. Llorca., *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 59-67.

- [22] R. Espinal, E. Taboada, E. Molins, R.J. Chimentao, F. Medina, J. Llorca, *RSC Advances* 2 (2012) 2946–2956.
- [23] J. Yang, H. Liu, W.N. Martens, R.L. Frost, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2009) 111-119.
- [24] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, *Thermochimica Acta* 473 (2008) 68-73.
- [25] C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-W. Tang, *Catal Lett* 94 (2004) 69-74.
- [26] B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 145-168.
- [27] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 38-46.
- [28] S.C. Petitto, E.M. Marsh, G.A. Carson, M.A. Langell, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008) 49-58.
- [29] J. Sun, A.M. Karim, D. Mei, M. Engelhard, X. Bao, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 141-148.
- [30] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, *Catalysis Communications* 5 (2004) 339-345.
- [31] J. Jiang, L. Li, *Materials Letters* 61 (2007) 4894-4896.
- [32] B. Banach, A. Machocki, P. Rybak, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, *Catalysis Today* 176 (2011) 28-35.
- [33] G.A. Santos, C.M.B. Santos, S.W. da Silva, E.A. Urquieta-González, P.P.C. Sartoratto, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 395 (2012) 217-224.
- [34] P.J. Jodlowski, R.J. Jedrzejczyk, A. Rogulska, A. Wach, P. Kustrowski, M. Sitarz, T. Lojewski, A. Kolodziej, J. Lojewska, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 131 (2014) 696-701.
- [35] S.R. Shieh, T.S. Duffy, *Physical Review B* 66 (2002) 134301.
- [36] J.A. Koza, C.M. Hull, Y.-C. Liu, J.A. Switzer, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 1922-1926.
- [37] H.-K. Lin, H.-C. Chiu, H.-C. Tsai, S.-H. Chien, C.-B. Wang, *Catal Lett* 88 (2003) 169-174.
- [38] Y.-C. Liu, J.A. Koza, J.A. Switzer, *Electrochimica Acta* 140 (2014) 359-365.
- [39] T. Pauporté, L. Mendoza, M. Cassir, M.C. Bernard, J. Chivot, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005) C49.
- [40] Y.-C. Liu, J.A. Koza, J.A. Switzer, *Electrochimica Acta* 140 (2014) 359–365.

- [41] O. Bøckman, T. Østvold, G.A. Voyiatzis, G.N. Papatheodorou, *Hydrometallurgy* 55 (2000) 93-105.
- [42] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. James G. Goodwin, *Journal of Catalysis* 204 (2001) 98-109.
- [43] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 147-158.
- [44] D. Pietrogiaconi, M.C. Campa, S. Tuti, V. Indovina, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 301-312.
- [45] D. Pietrogiaconi, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 43-54.
- [46] I.G. Casella, M.R. Guascito, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 476 (1999) 54-63.
- [47] A.A. Khassin, T.M. Yurieva, V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, V.N. Parmon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 175 (2001) 189-204.
- [48] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, *Surface Science* 59 (1976) 413-429.
- [49] H.A.E. Hagelin-Weaver, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, G.N. Salaita, *Applied Surface Science* 235 (2004) 420-448.
- [50] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *Journal of Catalysis* 85 (1984) 63-77.
- [51] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *HandBook of Heterogeneous Catalysis*, 2 ed., Wiley-VCH, 2008.
- [52] L.G. Tang, D. Yamaguchi, B. Leita, V. Sage, N. Burke, K. Chiang, *Catalysis Communications* (2014).
- [53] K. Pansanga, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, C. Satayaprasert, J.G. Goodwin, P. Praserthdam, *Catalysis Communications* 9 (2008) 207-212.
- [54] Y. Zhang, Y. Liu, G. Yang, Y. Endo, N. Tsubaki, *Catalysis Today* 142 (2009) 85-89.
- [55] M. Greluk, P. Rybak, G. Słowik, M. Rotko, A. Machocki, *Catalysis Today* 242, Part A (2015) 50-59.
- [56] A.L.M. da Silva, J.P. den Breejen, L.V. Mattos, J.H. Bitter, K.P. de Jong, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 318 (2014) 67-74.
- [57] V. Jourdain, C. Bichara, *Carbon* 58 (2013) 2-39.
- [58] M.A. Langell, M.D. Anderson, G.A. Carson, L. Peng, S. Smith, *Physical Review B* 59 (1999) 4791-4798.
- [59] H. Lim, Y. Gu, S.T. Oyama, *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 149-159.
- [60] E. Varga, Z. Ferencz, A. Oszkó, A. Erdöhelyi, J. Kiss, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 397 (2015) 127-133.

- [61] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J.-L.G. Fierro, P.R.d.l. Piscina, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470-480.
- [62] A.S.P. Lovón., J.J. Lovón-Quintana., G.I. Almerindo., G.P. Valença., M.I.B. Bernardi., V.D. Araújo., T.S. Rodrigues., P.A. Robles-Dutenhefner., H.V. Fajardo., *Journal of Power Sources* 216 (2012) 281-289.
- [63] M. Araque, J.C. Vargas, Y. Zimmermann, A.-C.c. Roger, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 1491-1502.
- [64] S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268-281.
- [65] B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Chemical Physics Letters* 317 (2000) 497-503.
- [66] A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobîcă, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, *Catalysis Today* 154 (2010) 271-282.
- [67] C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang, T.P. Ang, A. Borgna, J. Lin, L. Hong, L. Chen, *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 145-154.
- [68] F. Wang, W. Cai, Tana, H. Provendier, Y. Schuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, W. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 546-555.
- [69] H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y.N. Qin, *Chemical Engineering Journal* 145 (2008) 25-31.
- [70] T.A. Maia, J.M. Assaf, E.M. Assaf, *Fuel Processing Technology* 128 (2014) 134-145.
- [71] A. Kołodziej, J. Łojewska, J. Tyczkowski, P. Jodłowski, W. Redzyna, M. Iwaniszyn, S. Zapotoczny, P. Kuśtrowski, *Chemical Engineering Journal* 200–202 (2012) 329-337.
- [72] M. Zawadzki, W. Walerczyk, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1238-1241.
- [73] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 287-298.
- [74] S.K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escibano, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 561-568.
- [75] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, *Applied Catalysis A: General* 263 (2004) 91-101.
- [76] D.L. Trimm, *Catalysis Today* 37 (1997) 233-238.
- [77] A.F. Lucreidio, J.D.A. Bellido, A. Zawadzki, E.M. Assaf, *Fuel* 90 (2011) 1424-1430.

*“No te rindas, por favor no cedas,
aunque el frío queme, aunque el miedo muerda,
aunque el sol se esconda, y se calle el viento,
aún hay fuego en tu alma, aún hay vida en tus sueños.
Porque la vida es tuya y tuyo también el deseo,
porque cada día es un comienzo nuevo,
porque esta es la hora y el mejor momento.”
Fragmento de “No te rindas” de Mario Benedetti*

CAPÍTULO VI

REACTOR DE MEMBRANA



ÍNDICE

Índice.....	223
VI-1. Resumen	224
VI-2. Introducción.....	225
VI-3. Caracterización de la membrana.....	226
VI-4. Reactor de membrana vs reactor y purificador.....	230
VI-5. Variables Estudiadas del reactor de membrana	233
VI-5.1. Influencia de la relación agua/etanol	234
VI-5.2. Influencia de la temperatura de reacción	238
VI-5.3. Influencia del pretratamiento de reducción	240
VI-5.4. Catalizador de cobalto	242
VI-5.5. Comparación con la bibliografía	245
VI-6. Caracterización de la membrana usada.....	248
VI-7. Conclusiones.....	250
VI-8. Bibliografía	250

VI-1. RESUMEN

Los catalizadores que presentaran un comportamiento promisorio en el reactor de lecho fijo tradicional, Rh(0,6)/La₂O₃(15)-SiO₂ y Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂, fueron estudiados en el reactor de membrana.

En primera instancia, se ha justificado el uso de los reactores de membrana, mediante la comparación con el proceso de dos etapas consecutivas, reacción y purificación. Posteriormente, se presenta el estudio de la influencia de tres variables de operación (relación agua/etanol, temperatura y pretratamiento en hidrógeno) en la producción de hidrógeno y en el flujo de hidrógeno permeado. En las condiciones de operación que resultaran más favorables en el reactor de membrana se ha comparado la actividad de los catalizadores de Rh y de Co soportados en La₂O₃(15)-SiO₂.

Finalmente, se han estudiado las propiedades permosselectivas de la membrana usada en reacción, para determinar si la misma fue afectada por la mezcla reaccionante, proponiéndose un tratamiento para regenerar la permeabilidad de las mismas.

VI-2. INTRODUCCIÓN

Uno de los campos de la Ingeniería Química de mayor desarrollo en la actualidad es la integración de procesos. Esta forma de abordar el diseño pretende combinar en forma sinérgica reactores, operaciones y diferentes corrientes de proceso para lograr disminuir los costos fijos y operativos de un determinado tren de producción. En este sentido, los reactores de membrana combinan un reactor químico heterogéneo y una membrana de purificación en un único dispositivo, reduciendo el número de equipos necesarios para producir hidrógeno ultra puro y como consecuencia también la energía necesaria para llevar a cabo todo el proceso [1].

El efecto sinérgico de los reactores de membrana ha sido ampliamente estudiado en reacciones productoras de hidrógeno partiendo de hidrocarburos livianos, en particular metano [2-6]. En las reacciones de reformado (seco y con vapor) de metano el efecto de la membrana en el desplazamiento de la reacción son muy evidentes porque a temperaturas intermedias, entre 300 - 600°C, estas reacciones se encuentran limitadas por el equilibrio. Sin embargo, para reacciones que empleen alcoholes como reactivos el desarrollo de esta tecnología es aún incipiente. Esto obedece a diversas razones, por un lado las reacciones de reformado de alcohol (metílico o etílico) [7] no presentan limitantes termodinámicas, por tanto el efecto de la membrana sería evidente no en la conversión de reactivos sino en aumentos de la selectividad y producción de hidrógeno. Además, la formación de carbón es la principal causa de desactivación reportada [8] para los catalizadores empleados en el reformado de alcoholes, los depósitos carbonosos formados podrían dañar en forma irreversible la superficie de la membrana.

Los estudios realizados en reactores de membrana con reformado de etanol se pueden agrupar en forma arbitraria en dos categorías. En primer lugar se encuentran los trabajos que emplean membranas con selectividades de hidrógeno menores al 100% [3, 9, 10], en las mismas el mecanismo de transporte es tipo Knudsen y la corriente de permeado obtenida es rica en hidrógeno pero contiene también concentraciones bajas de contaminantes indeseables.

La otra categoría agrupa todos los trabajos que emplean membranas de Pd 100% selectivas al hidrógeno. En esta categoría hay estudios de simulación y experimentales, los trabajos enfocados en la simulación de reactores de membrana [11-13] tienen como objetivo principal determinar las condiciones óptimas de operación.

Dentro de los trabajos experimentales que emplean membranas 100% selectivas al hidrógeno se diferencian dos clases de trabajos. En primer lugar, aquellos trabajos que estudian el desempeño de catalizadores comerciales (Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Co/Al₂O₃,

NiO/SiO₂) [14-18] buscando optimizar las condiciones de operación del reactor de membrana y un último grupo de trabajos [19-23] que diseñan, desarrollan y ensayan catalizadores para esta clase de reactores.

En el presente capítulo se estudiará el desempeño de los catalizadores que resultaran más apropiados desde el punto de vista de actividad y estabilidad en los capítulos anteriores, concretamente Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ y Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂, en la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor en un reactor de membrana.

VI-3. CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA

Para realizar el estudio del reactor de membrana se ha utilizado una membrana tubular comercial densa Pd/Ag de 50 μm de espesor. En primera instancia, se determinó la permeancia de la membrana a diferentes temperaturas, utilizando una mezcla de gases H₂(10%)/Ar y variando la relación de gas de arrastre, Figura VI-1.

$$F_{H_2} = K_{H_2} \cdot (P_{H_2}^{0,5} \text{ retenido} - P_{H_2}^{0,5} \text{ permeado})$$

$$K_{H_2} = \frac{P_e}{\varepsilon}$$

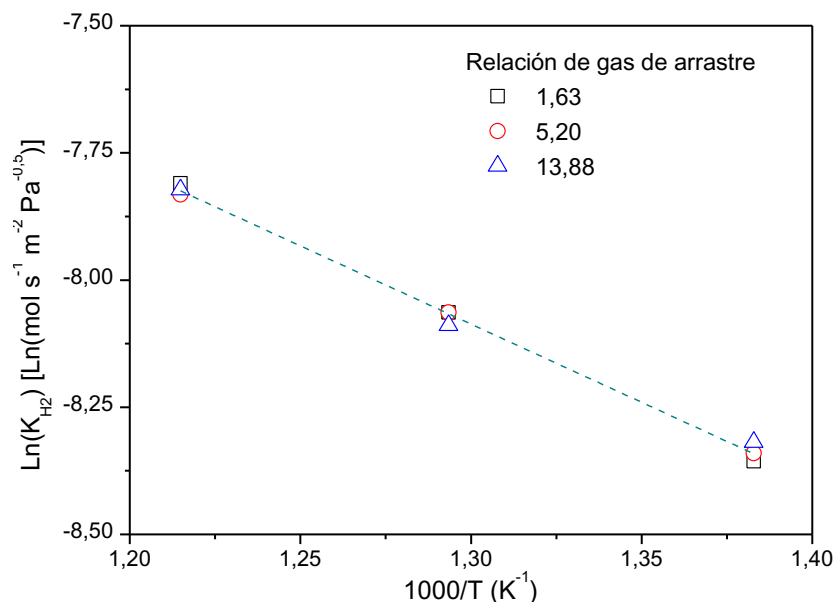


Figura VI- 1. Logaritmo natural de la permeancia en función de la temperatura para diferentes relaciones de gas de arrastre.

En donde, F_{H_2} es el flujo de hidrógeno en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ que atraviesa la membrana, K_{H_2} es la permeancia en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-0,5}$, P_e es la permeabilidad en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ y ε es el espesor de la

película de Pd/Ag en m. Para los estudios de permeación de la membrana se utilizó el flujo de hidrógeno alimentado al reactor como referencia para definir la relación de gas de arrastre.

$$R_{GA} = \frac{\text{Flujo gas de arrastre (ml min}^{-1}\text{)}}{\text{Flujo de hidrógeno (ml min}^{-1}\text{)}} = \frac{F_{GA}}{F_{H_2}}$$

Al aumentar la temperatura se produce el aumento de la permeancia (K_{H_2}) (Figura VI-1). La pendiente de la recta que ajusta ($R^2 = 0,9992$) los puntos experimentales permite calcular la energía de activación de la membrana, mientras que la ordenada al origen nos brinda información del cociente entre la permeabilidad y el espesor de la película de Pd/Ag. En este caso los valores obtenidos fueron $E_A R^{-1} = (3,08 \pm 0,06) 10^{-3} \text{ K}$ y $\ln(Pe^0 \varepsilon^{-1}) = -4,09 \pm 0,08$. Por tanto la energía de activación obtenida para la presente membrana es de $E_A = 27,37 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor de energía de activación obtenida se encuentra dentro del rango reportado por Tosti y colaboradores [24, 25] para membranas de Pd producidas por enrollado en frío (25 a 50 kJ mol^{-1}). En la Figura IV-2 se ha graficado el flujo de H_2 medido con una mezcla $H_2(10\%)/\text{Inerte}$ en las membranas disponibles en el INT y en el INCAPE.

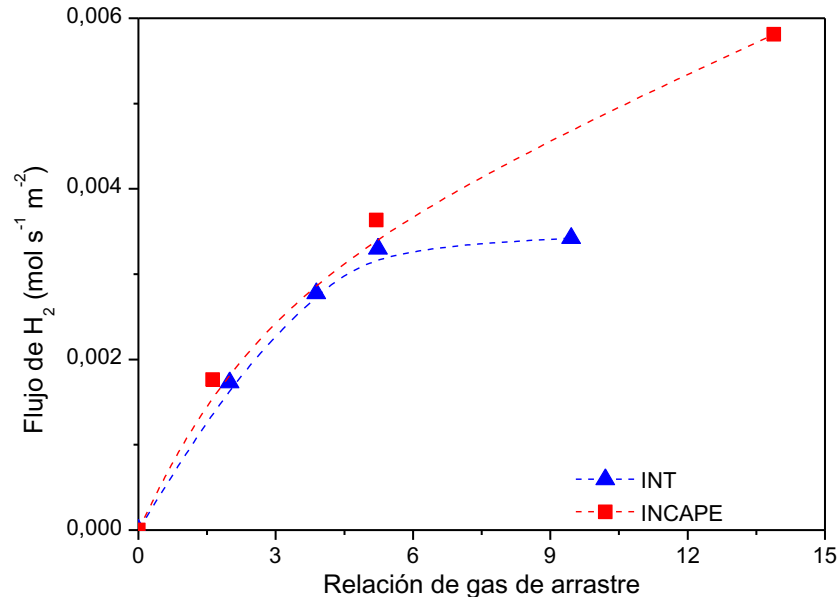


Figura VI- 2. Comparación del flujo de hidrógeno de las membranas utilizadas en cada laboratorio.

Para realizar los estudios se utilizaron dos reactores de membrana tubulares con idéntica geometría, mismo tipo y proveedor de membrana, pero emplazados en dos laboratorios diferentes, uno en instalaciones del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) en Santa Fe y el otro en el Instituto de Nacional de Tecnología (INT) en Rio de

Janeiro, Brasil. En este último caso, las medidas se llevaron a cabo durante una estadía en el INT. En la Figura VI-2 se puede apreciar que hay una diferencia entre ambas para relaciones de gas de arrastre por encima de 6, valor a partir del cual el flujo de hidrógeno pareciera alcanzar un plateau para la membrana disponible en el INT. Para estudiar si esta diferencia detectada en las membranas tiene impacto en los resultados obtenidos durante la reacción de reformado de etanol en el reactor de membrana se compararon estudios realizados en idénticas condiciones en los dos laboratorios. En ambos casos 20 mg de catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fueron cargados en el sistema, reducidos a 500°C y evaluados a la misma temperatura con una relación molar agua/etanol 5 y un tiempo de contacto (W/F) de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. En todas las medidas realizadas en reacción la relación de gas de arrastre se define en función del flujo de etanol alimentado.

$$R_{GA} = \frac{\text{Flujo de gas de arrastre (ml min}^{-1}\text{)}}{\text{Flujo de etanol gas en alimentación (ml min}^{-1}\text{)}} = \frac{F_{GA}}{F_{Etanol}^0}$$

En ambos casos la conversión de etanol fue 100% durante todo el ensayo catalítico, la recuperación de hidrógeno (Figura VI-3), es decir el cociente entre el hidrógeno permeado y el hidrógeno total producido, fue igual para valores bajos de gas de arrastre, presentando una pequeña dispersión para relaciones de gas de arrastre por encima de 44, aunque la tendencia que presenta la recuperación es la misma.

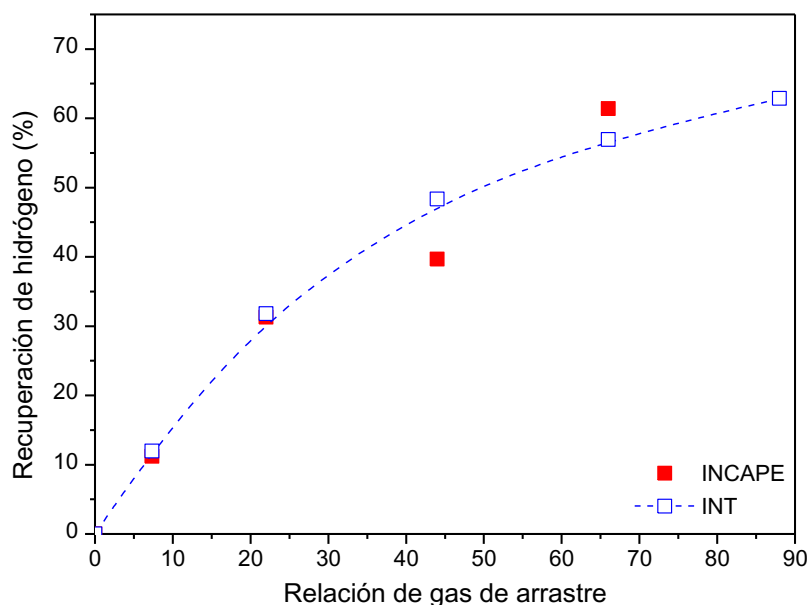


Figura VI- 3. Comparación de la recuperación de hidrógeno obtenida en reactores de membrana similares, en dos laboratorios diferentes.

Sin embargo, cuando se compara el rendimiento a hidrógeno (Figura VI-4) se puede observar que en los resultados obtenidos en el INT el valor es prácticamente constante durante todo el ensayo catalítico, aproximadamente 2,7, mientras que en Santa Fe se obtuvo un aumento desde 3 hasta 3,5. Comparando el flujo de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado se puede ver que la principal diferencia se encuentra en la permeación a través de la membrana, sobre todo para valores elevados de relación de gas de arrastre, lo cual es similar a lo observado en los estudios realizados con hidrógeno diluido en He (Figura VI-2). Por lo tanto, los reactores estudiados en los dos laboratorios presentan valores puntuales diferentes de recuperación de hidrógeno aunque la tendencia observada en ambos casos es la misma.

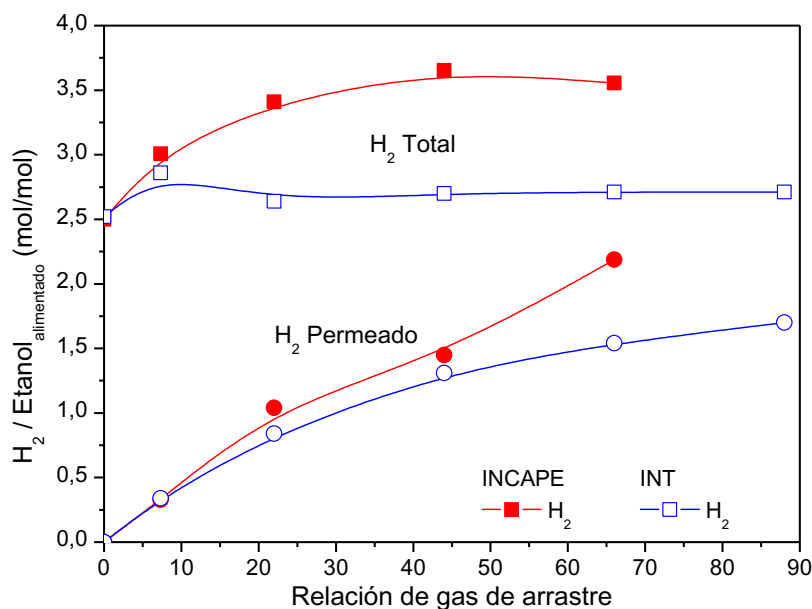


Figura VI- 4. Comparación del H₂ permeado y el total producido por etanol alimentado en los dos sistemas.

Para intentar determinar si la membrana presenta actividad en la reacción de reformado de etanol con vapor se alimentó una mezcla con relación molar agua/etanol de 5, al reactor cargado sólo con la membrana a 500°C, con una relación de gas de arrastre de 66. En estas condiciones fue posible detectar una conversión de etanol de aproximadamente 30%, mientras que en la corriente de producto se detectó principalmente hidrógeno y acetaldehído. También fue posible cuantificar hidrógeno en la corriente de permeado, con una recuperación de hidrógeno en torno al 9%. Los balances elementales se encontraron en torno al 70% y posterior al ensayo se constató la formación de carbón sobre la membrana, los mismos fueron eliminados completamente con el tratamiento de regeneración.

VI-4. REACTOR DE MEMBRANA VS REACTOR Y PURIFICADOR

Para demostrar que el reactor de membrana constituye una verdadera sinergia se han realizado ensayos manteniendo las mismas condiciones de reacción pero variando la configuración de la membrana. Por un lado se estudió el reactor de membrana propiamente dicho y por el otro el proceso con dos etapas separadas, una primera etapa de reacción, seguida de una etapa de purificación empleando la membrana densa selectiva al hidrógeno. El esquema de las dos configuraciones se puede ver en la Figura VI-5, a la izquierda el reactor de membrana y a la derecha la configuración reactor seguido de permeador.

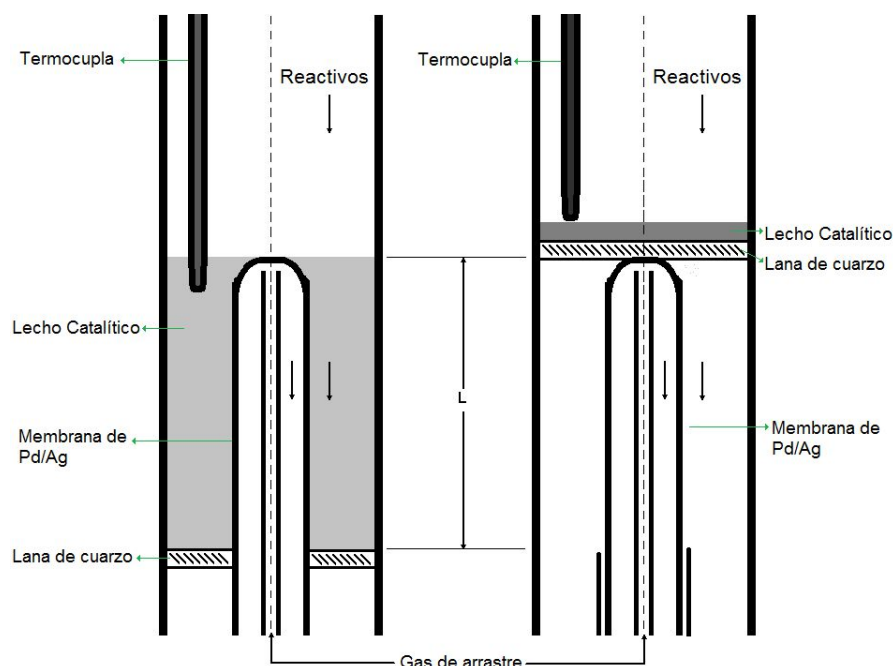


Figura VI- 5. Esquema de las dos configuraciones de reactores con membranas.

La reacción fue llevada a cabo en ambos casos empleando una membrana tubular comercial densa de Pd/Ag, temperatura de reacción 500°C, con pretratamiento de reducción a la misma temperatura, relación molar agua/etanol 5, $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$ y 4 cm^2 de área de permeación. En ambos sistemas se cargó la misma masa de catalizador, variándose la dilución en cuarzo para alcanzar las diferentes alturas de lecho. Comparando la recuperación de hidrógeno obtenida empleando ambas configuraciones (Figura VI-6) no se observaron grandes diferencias. Este resultado es esperable porque la recuperación de hidrógeno se encuentra directamente vinculada al flujo de hidrógeno que atraviesa la membrana, por lo tanto si empleamos las mismas condiciones, es decir temperatura, presión total, relación de gas de arrastre y relación agua/etanol que impacta en la presión parcial de hidrógeno, obtendremos la misma recuperación.

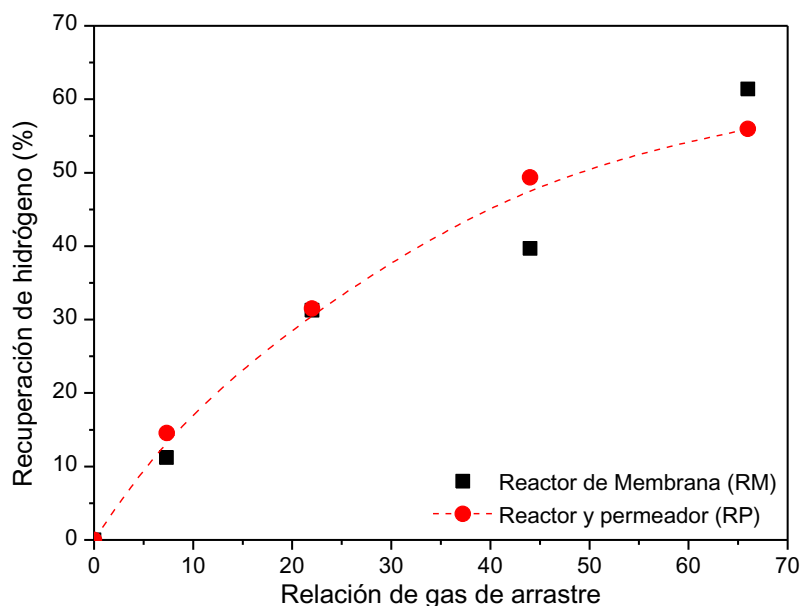


Figura VI- 6. Recuperación de hidrógeno para dos configuraciones de reactor de membrana, empleando el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, $R = 5$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

La diferencia fundamental entre ambas configuraciones se encuentra en el rendimiento a hidrógeno (Figura VI-7). En el reactor de membrana, al producirse una disminución de la composición de hidrógeno debida a la permeación, las reacciones productoras de hidrógeno se ven desplazadas hacia el lado de los productos por el principio de Le Chatelier, esto genera un aumento de la producción total de hidrógeno y a su vez un aumento local de la presión parcial de H_2 , que permite incrementar a su vez la permeación. Es por ello que la cantidad de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado es mayor en el reactor de membrana, diferencia que se hace más grande para valores más altos de la relación de gas de arrastre.

El efecto promotor de la membrana con respecto a las dos etapas fue observado en estudios teóricos [4] realizados en el reformado de metano con dióxido de carbono, en donde el reactor de membrana produjo mejoras tanto en la conversión de metano como en la producción total de hidrógeno, se debe tener en cuenta que el reformado seco de metano es una reacción limitada por el equilibrio, por lo tanto el efecto de desplazamiento obtenido con la membrana es más evidente.

En el reformado de etanol con vapor, Llorca y colaboradores realizaron estudios experimentales [19] comparando el reactor de membrana y las dos etapas por separado empleando como catalizador hidrotalcitas de cobalto soportadas en cordierita. En este caso los autores no emplearon gas de arrastre sino que la fuerza impulsora para la permeación se logró incrementando la presión total del sistema. Aumentar la presión del sistema tiene como ventaja el aumento en la permeación de hidrógeno a través de la membrana, pero como el

reformado de etanol es una reacción con aumento de número de moles también se produce un efecto negativo, por lo cual existe un punto en donde los efectos se compensan y establecen el límite de operatividad. Los autores reportan que a 1 bar el comportamiento de las dos configuraciones en términos de hidrógeno total producido, es igual e igual al reactor de lecho fijo convencional, sin embargo al aumentar la presión del sistema el reactor de membrana incrementa sustancialmente su producción de hidrógeno, hasta un 64% a 18 bar, mientras que la configuración de las dos etapas permanece sin alteraciones con respecto al reactor de lecho fijo convencional.

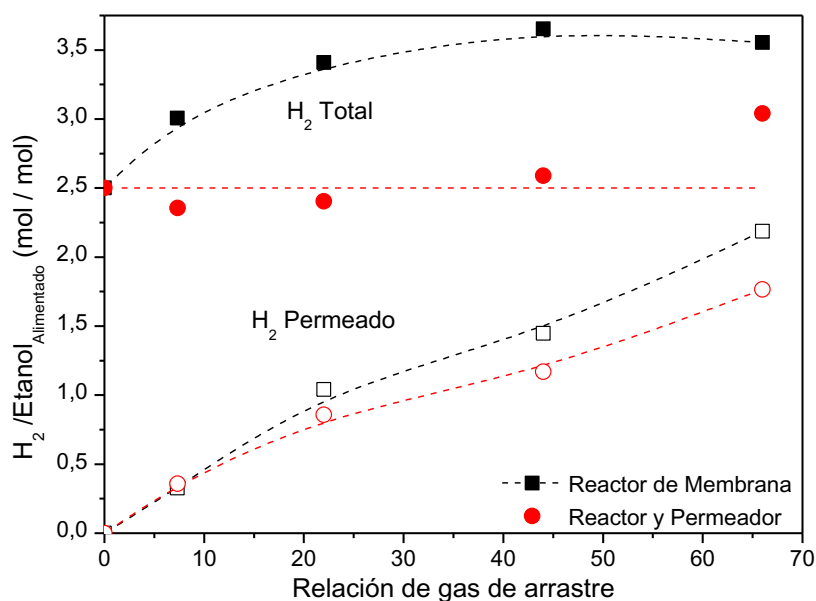


Figura VI- 7. Producción de hidrógeno con diferentes configuraciones del reactor de membrana empleando el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

El flujo de productos por mol de etanol alimentado del lado retenido (Figura VI-8) permite apreciar el efecto promotor del reactor de membrana con respecto a la configuración de las dos etapas por separado. En la configuración de reactor y separador (símbolos vacíos) los otros productos permanecen aproximadamente constantes al aumentar la relación de gas de arrastre, experimentando un leve descenso en el mayor valor de R_{GA} estudiado, mientras que el hidrógeno disminuye su flujo del lado retenido debido a la permeación a través de la membrana.

La disminución de la producción de CO y CH_4 , junto con el aumento de la producción total de hidrógeno (Figura VI-8) a mayor relación de gas de arrastre se podría explicar teniendo en cuenta que se desplazan las reacciones de RGA y reformado de metano. Tosti y colaboradores [26] estudiaron el desempeño de un módulo compuesto por 19 membranas

densas de Pd/Ag para la purificación de una corriente que emerge de un reformador. Cuando la mezcla que ingresaba al permeador presentaba bajas cargas de agua, los autores encontraron que el comportamiento del permeador era el mismo que el que presentaba cuando había un catalizador comercial (FeCrCu- Katalco 71-5) para la reacción de desplazamiento de gas de agua a temperaturas elevadas, siendo la producción total de hidrógeno mayor que la del reformador. Al aumentar el flujo de reactivos que ingresaban al permeador la actividad de la membrana densa de Pd/Ag no continuó aumentando en la misma proporción que lo hizo la actividad del catalizador comercial, por lo tanto los autores afirman que la membrana posee una leve actividad hacia la reacción de desplazamiento de gas de agua a 350°C.

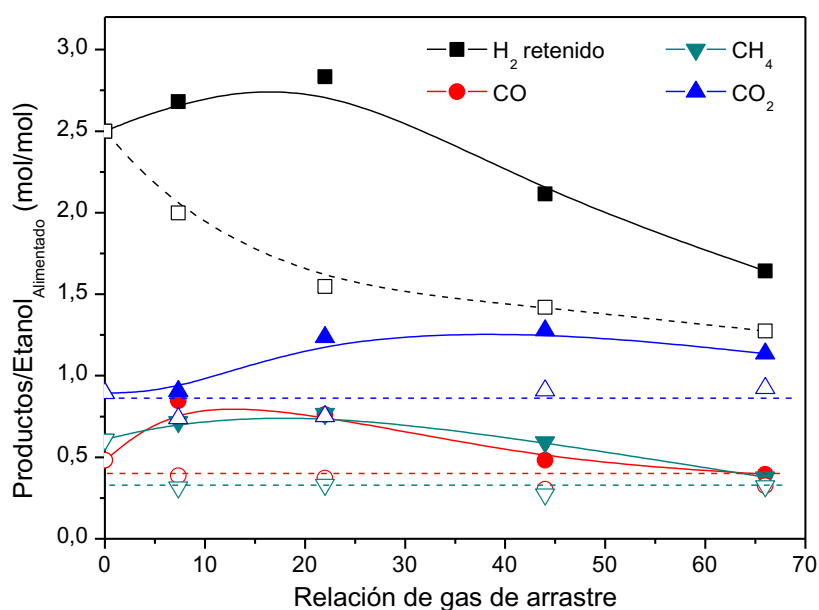


Figura VI- 8. Productos del lado retenido por mol de etanol alimentado. RM símbolos llenos, RP símbolos vacíos. Catalizador: Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Resumiendo, el efecto sinérgico del reactor se manifiesta en una mayor producción total de hidrógeno, así como también un mayor flujo de hidrógeno puro por mol de etanol alimentado, este efecto se hace más evidente a mayores relaciones de gas de arrastre.

VI-5. VARIABLES ESTUDIADAS DEL REACTOR DE MEMBRANA

Habiendo sido mostrado que el reactor de membrana posee un claro efecto benéfico por sobre la configuración de las dos etapas por separado, se utilizará el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ para estudiar la influencia de la relación agua/etanol, la temperatura de reacción y el pretratamiento de reducción. En todos los estudios, se verificó que la conversión de etanol se mantenga en el 100% con el objetivo de disminuir la formación de carbón sobre

la membrana, al finalizar cada uno de los ensayos se volvieron a medir los puntos iniciales para verificar que el catalizador no se haya desactivado, se ha empleado el $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. Finalmente, en las condiciones que fueran más beneficiosas se realizará la comparación entre el comportamiento de los catalizadores de Rh y Co soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$.

VI-5.1. Influencia de la relación agua/etanol

La relación agua/etanol tiene una influencia marcada en la estabilidad de los catalizadores, pero como contrapartida genera un consumo mayor de energía para su vaporización es por ello que se debe encontrar el óptimo en cuanto a consumo de energía y estabilidad de los catalizadores. Como se ha mencionado en capítulos anteriores para el esquema tradicional de producción de hidrógeno partiendo de etanol se ha reportado [27] que el óptimo teórico de eficiencia del sistema se encuentra cuando se alimenta una relación molar agua/etanol comprendida en el rango 4 a 6. Sin embargo, como el reactor de membrana representa en sí mismo un ahorro considerable de energía se ha estudiado aumentar la relación agua/etanol para intentar maximizar la producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado, sobretodo la producción de hidrógeno ultra puro.

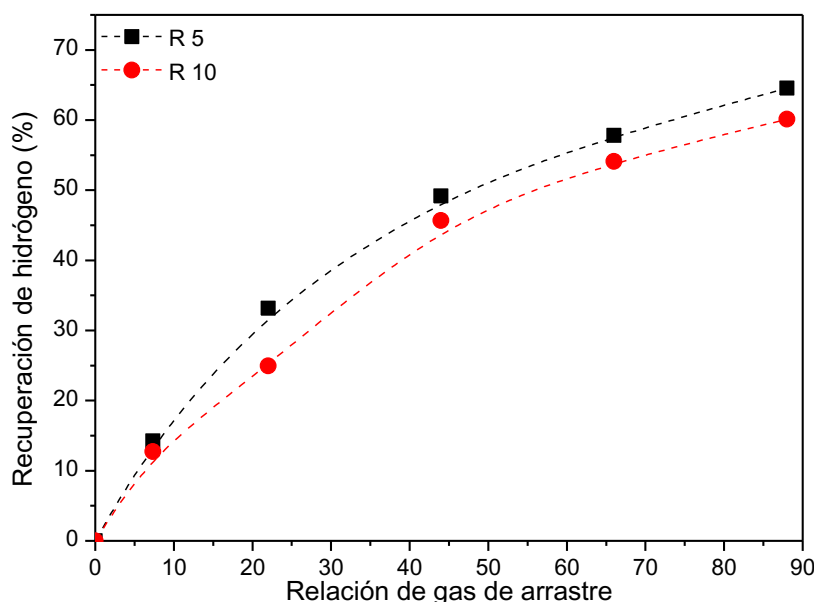


Figura VI- 9. Recuperación de hidrógeno para el catalizador $\text{Rh/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ empleando diferentes relaciones agua/etanol, $T = 500^\circ\text{C}$ y $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Si se analiza la recuperación obtenida con las dos relaciones agua/etanol (Figura VI-9) se puede ver que aumentar R conlleva a una disminución del H_2 recuperado, efecto que es más evidente a mayores flujos de gas de arrastre. Este comportamiento podría indicar que la

diferencia en la recuperación se debe a diferencias en el flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana. Para analizar más en detalle la influencia de esta variable se presenta la producción total de hidrógeno y el hidrógeno permeado por mol de etanol para cada uno de las relaciones agua/etanol empleadas (Figura VI-10).

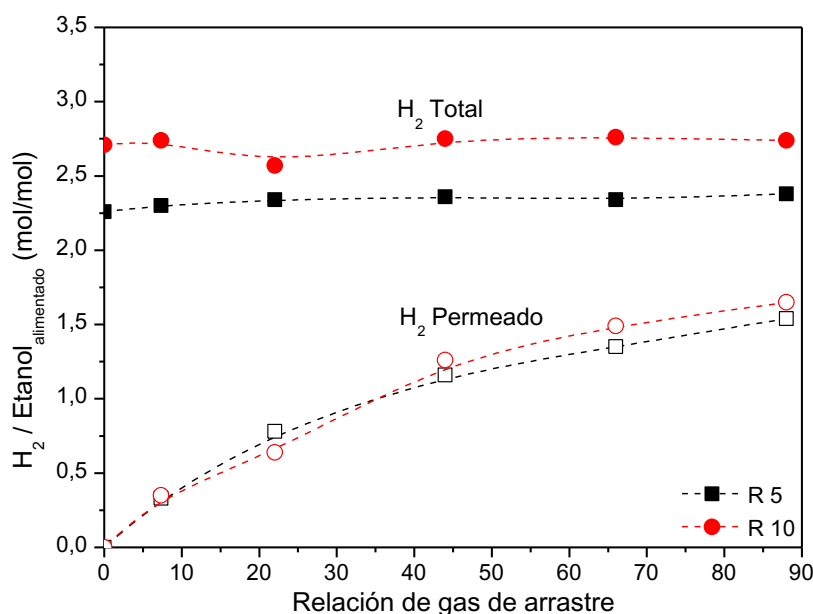
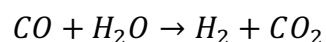
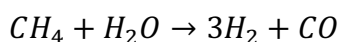


Figura VI- 10. Rendimiento a hidrógeno para el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, empleando diferentes relaciones agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Al duplicar la relación molar agua/etanol se produce un aumento en la cantidad de hidrógeno total producido por mol de etanol alimentado (Figura VI-10). Este comportamiento es similar a lo reportado por da Silva y colaboradores en reactores de lecho fijo [28] y está relacionado con un desplazamiento de las reacciones de reformado de metano con vapor y del gas de agua.



Al aumentar la relación de reactivos alimentada al reactor se produce el aumento de los dos productos principales (Figura VI-11), H₂ y CO₂, indicando que efectivamente las reacciones se desplazan hacia la producción de hidrógeno. Este comportamiento es también evidente cuando se analiza la producción de CH₄ y CO (Figura VI-12), los cuales reaccionan con la mayor cantidad de agua generando una mayor producción de hidrógeno y dióxido de carbono.

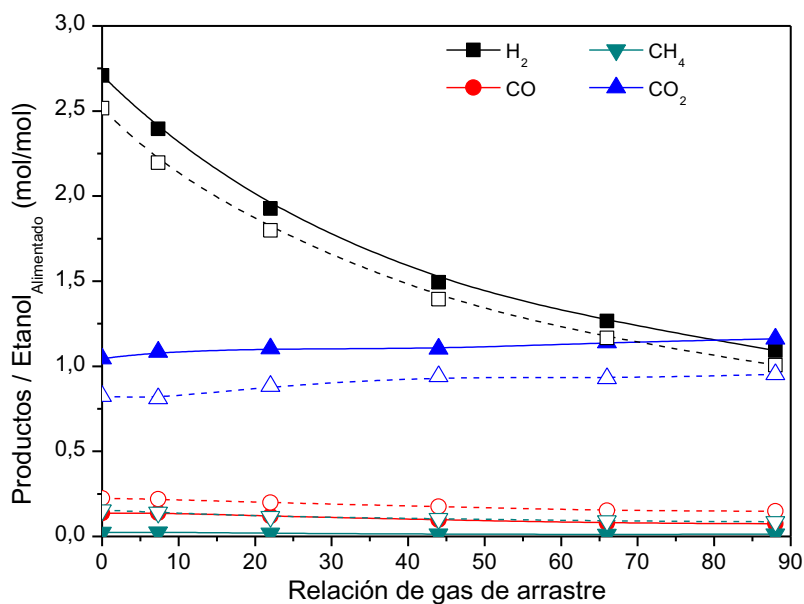


Figura VI- 11. Producción por mol de etanol alimentado en el lado retenido. R = 10 símbolos llenos. R = 5 símbolos vacíos. Catalizador: Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

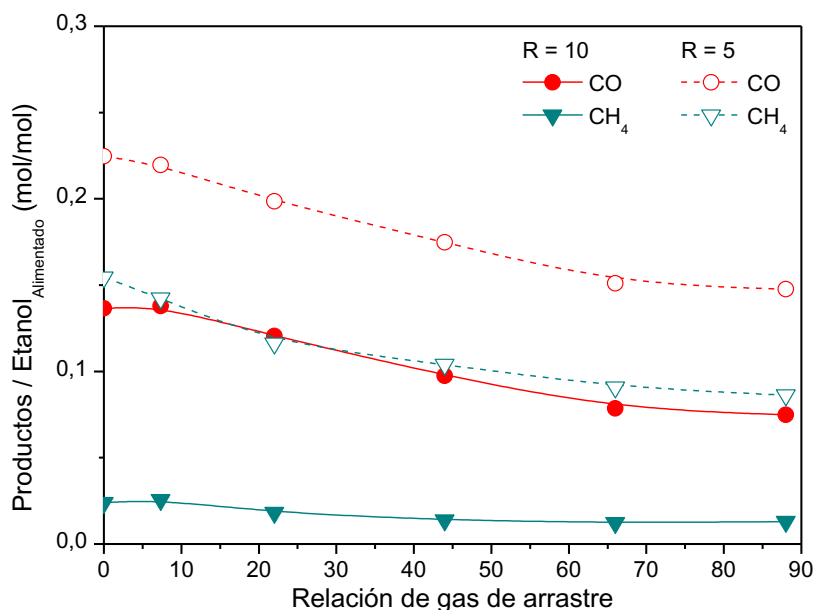


Figura VI- 12. Producción de metano y monóxido de carbono para el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, usado con diferentes relaciones agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Sin embargo, al aumentar la relación agua/etanol la recuperación de hidrógeno es menor (Figura VI-9) aunque la cantidad de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado es prácticamente igual a cuando se utiliza una menor relación de reactivos. Como se menciono anteriormente, el mecanismo de permeación a través de la membrana es del tipo solución difusión y puede ser descrito con una expresión del tipo Sieverts. El flujo de hidrógeno a través de la membrana depende de la presión parcial del H₂ del lado retenido, por lo tanto

duplicar la cantidad de agua podría generar un efecto de dilución de la corriente, en donde el exceso de agua que no reacciona disminuye la presión parcial del resto de los componentes del lado permeado. Más aún, al desplazarse las reacciones hacia los productos la composición cambia, generando cambios en la presión parcial de cada uno de los productos.

Gallucci y colaboradores han estudiado [13] el reformado de etanol con vapor en forma teórica y han arribado a la misma conclusión, según lo propuesto por los autores la recuperación de hidrógeno experimenta un máximo alrededor de una relación molar agua/etanol 2 a 3, valor a partir del cual comienza a decrecer en forma constante hasta que parece alcanzar un plateau alrededor de $R = 11$. Los autores, plantean que cuanto mayor es la relación agua/etanol empleada mayor es el efecto de dilución sobre la presión parcial de hidrógeno, por lo tanto se plantea nuevamente la necesidad de encontrar un óptimo en la relación agua/etanol a emplear, teniendo presente que se obtienen valores altos de recuperación empleando valores bajos de R , mientras que para evitar la desactivación por formación de carbón es necesario operar con relaciones de reactivos elevadas.

Espinal y colaboradores [19] reportaron un comportamiento similar para catalizadores de hidrotalcitas de cobalto en donde al aumentar la relación agua/etanol se produce un aumento de la producción total de hidrógeno con una leve disminución de la recuperación. Nuevamente, se atribuye la merma en la recuperación al efecto diluyente del agua que no reacciona sobre la presión parcial de hidrógeno.

Por otra parte, Tosti y colaboradores han reportado estudios experimentales [14, 15] en donde muestran que al aumentar la relación agua/etanol se produce un aumento del rendimiento a hidrógeno. Esto puede deberse a que los autores trabajan a conversiones de etanol menores al 100%, por lo tanto al agregar una mayor cantidad de agua se promueve la reacción de reformado y el efecto de dilución no es tan evidente como en nuestro caso.

En la Figura VI-13, se puede observar la variación de la distribución de los productos principales al aumentar la relación de gas de arrastre para las dos relaciones agua/etanol estudiadas. Se observa claramente que cuando se duplica la cantidad de agua en la alimentación la composición de hidrógeno relativa al resto de los productos es menor, diferencia que crece al aumentar la relación de gas de arrastre.

En síntesis, aumentar la relación agua/etanol genera un aumento de la producción total de hidrógeno por mol de etanol alimentado, sin embargo, el exceso de agua genera además un efecto de dilución en la corriente de productos que impacta sobre la permeación de H_2 a través de la membrana. Por lo tanto, empleando una relación molar agua/etanol 5 se obtuvieron

mejores resultados en términos de recuperación y resultados similares en flujo de hidrógeno puro por mol de etanol alimentado.

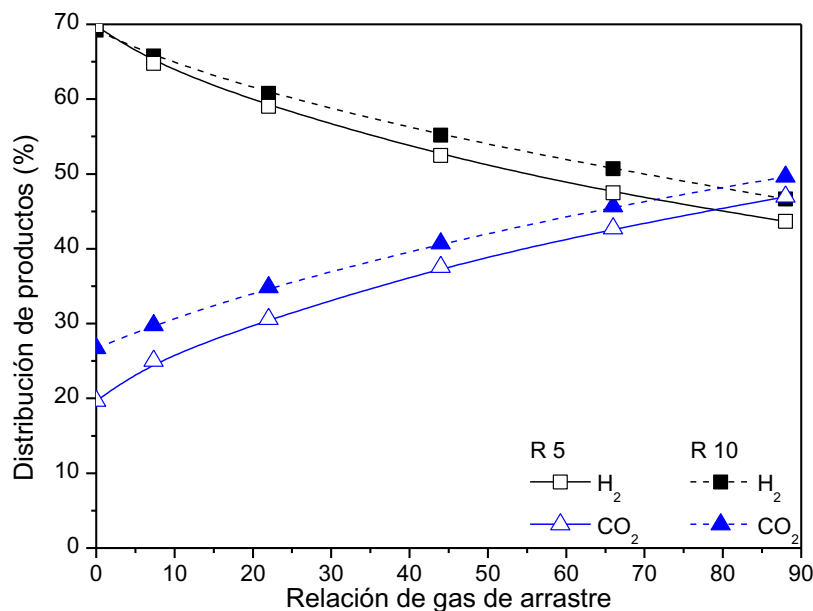


Figura VI- 13. Distribución de los productos principales en el lado retenido sobre el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, variando la relación agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

VI-5.2. Influencia de la temperatura de reacción

La temperatura a la cuál opera el reactor de membrana tiene influencia tanto sobre el catalizador como sobre la membrana. En la sección VI-3 se ha mostrado como al aumentar la temperatura de la membrana se produce un aumento del flujo de hidrógeno a través de la misma.

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción en el reactor de membrana, en el rango de 450 a 550°C. En la Figura VI-14 se puede observar que al aumentar la temperatura desde 450 hasta 500°C se produce un aumento considerable de la recuperación de hidrógeno obtenida, con un salto del máximo desde 50 hacia 65%. Sin embargo, un aumento de temperatura hasta 550°C no produce mejoras significativas en términos de recuperación. Tanto el rendimiento a hidrógeno total, como el rendimiento a hidrógeno permeado, (Figura VI-14) presentan el mismo comportamiento que la recuperación de hidrógeno. Un aumento significativo al pasar de 450 hasta 500°C y luego no se observan cambios al aumentar hasta 550°C. Iulianelli y Basile [20], estudiaron el desempeño de catalizadores comerciales de Co/Al₂O₃ en el reformado de etanol en un reactor de membrana, focalizando el estudio en el rango de temperaturas entre 250 a 400°C. Los autores reportan que al aumentar la temperatura se produce un aumento cada vez menos significativo de la selectividad y el rendimiento a

hidrógeno. Sin embargo, la atenuación observada por los autores no es tan significativa como la observada en las Figuras VI-14 y V-15.

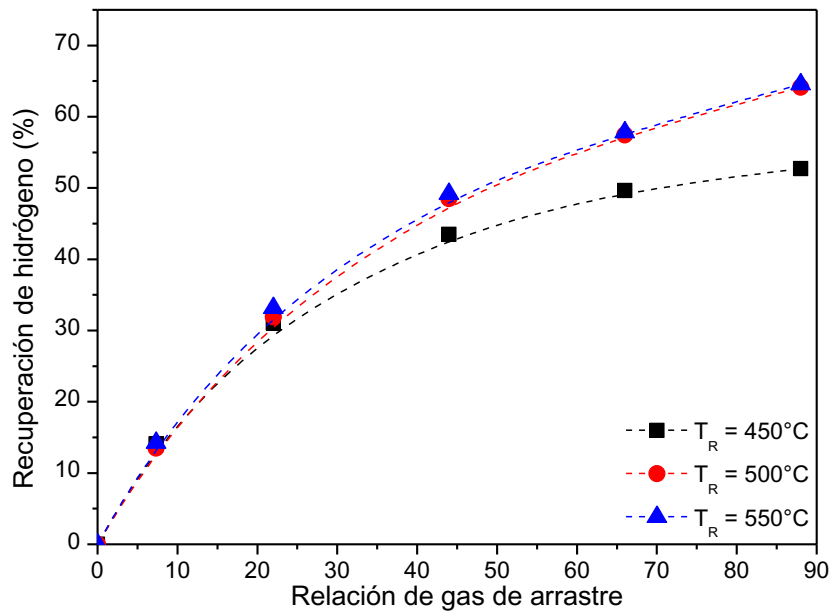


Figura VI- 14. Recuperación de hidrógeno para el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, usado a diferentes temperaturas, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

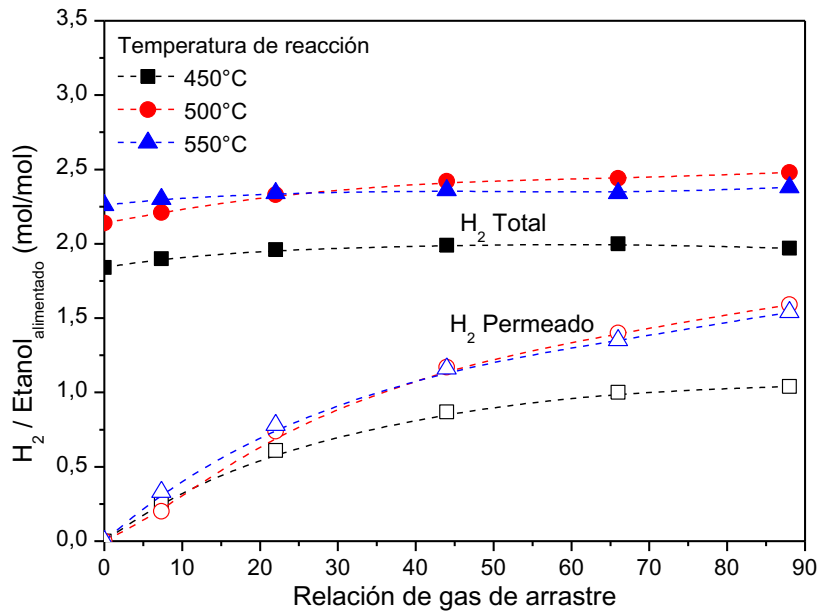


Figura VI- 15. Rendimiento a hidrógeno obtenido con el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, a diferentes temperaturas, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Domínguez y colaboradores [23], estudiaron catalizadores de Co₃[Si₂O₅]₂(OH)₂ depositados en monolitos de cordierita, empleados en el reformado de etanol en reactores de membrana (Pd-Ag). Los autores reportan que cuando se trabaja a conversiones de etanol del

100%, la temperatura tiene un efecto muy pequeño sobre la selectividad y la recuperación de hidrógeno en el rango 325-400°C.

En la Figura VI-16 se puede observar la producción de monóxido de carbono y de metano obtenida a 500 y 550°C. Al aumentar la temperatura, la producción de metano disminuye considerablemente mientras que la producción de monóxido de carbono se incrementa. Esto se debe a que la reacción de reformado con vapor de metano es endotérmica, mientras que la reacción de desplazamiento de agua es levemente exotérmica. Por lo tanto a temperaturas por encima de 500°C se podrían compensar los efectos de ambas reacciones, pudiendo ser la causa por la cual permanezca constante el rendimiento a hidrógeno en el reactor de membrana.

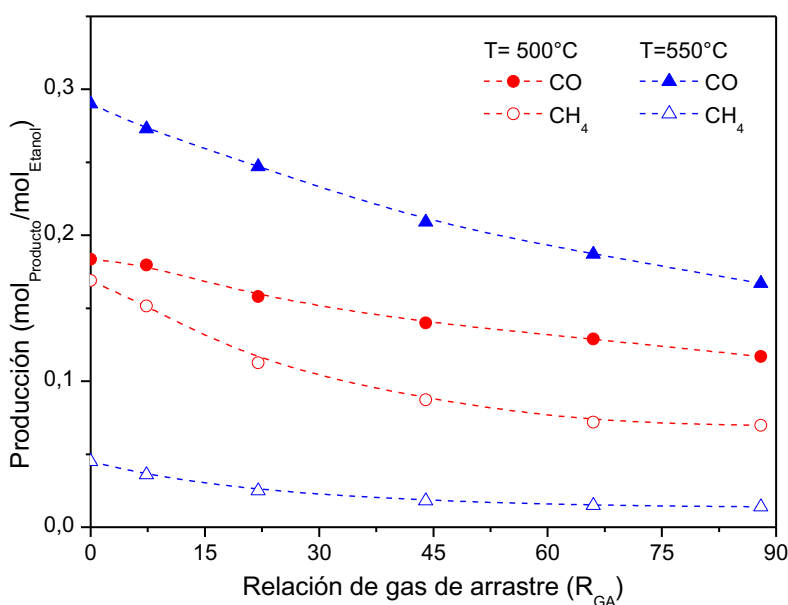


Figura VI- 16. Producciones de CO y CH₄ obtenidas con el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, a 500 y 550°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En resumen, parecería haber un óptimo en la temperatura de reacción en torno a los 500°C, por debajo de la mencionada temperatura la producción y permeación caen significativamente y por encima de esta temperatura no se experimentan aumentos sustanciales en las variables de interés.

VI-5.3. Influencia del pretratamiento de reducción

Con la finalidad de determinar si el pretratamiento de reducción tiene influencia en el comportamiento del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ en el reactor de membrana, se ha estudiado la reacción a 500°C, con relación molar agua/etanol de 5, con dos variantes, realizando y sin realizar pretratamiento de reducción con H₂ a la misma temperatura de

reacción. Evitar el pretratamiento de reducción tendría como ventaja un menor consumo de hidrógeno del sistema. En la Figura VI-17, se puede observar que en términos de recuperación de hidrógeno el desempeño de los catalizadores fue similar.

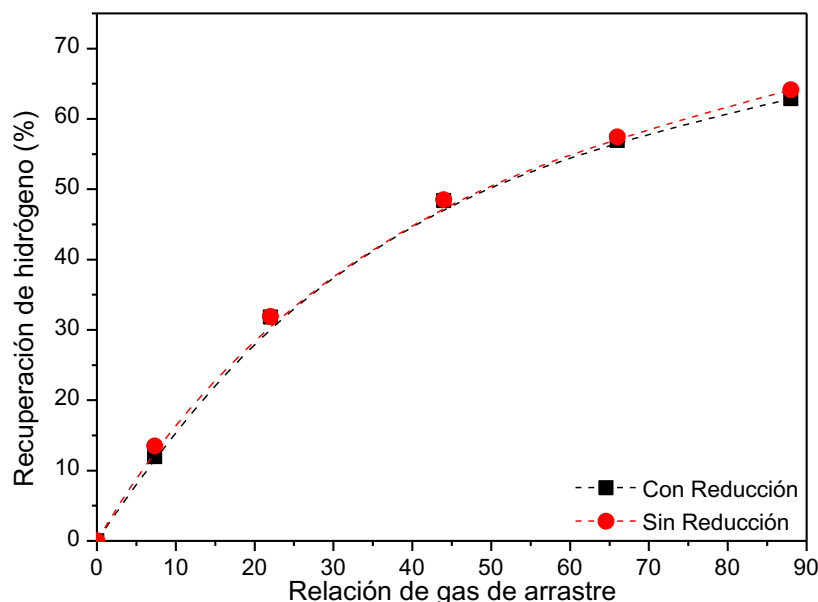


Figura VI- 17. Recuperación de hidrógeno obtenida con el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, con y sin tratamiento de reducción previo, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

El catalizador que fuera reducido previamente fue más activo y selectivo a la producción de hidrógeno (Figura VI-18).

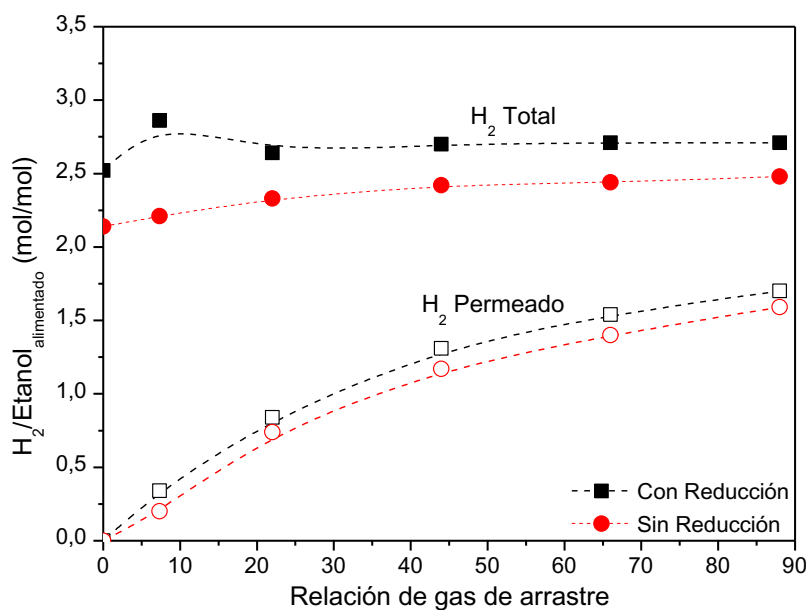


Figura VI- 18. Rendimiento a hidrógeno en función del gas de arrastre empleando el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, con y sin tratamiento de reducción, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

El realizar un pretratamiento de reducción permite obtener mejores resultados en el rendimiento a hidrógeno, tanto total, como permeado (Figura VI-18). Del lado retenido (Figura VI-19) se obtienen producciones de hidrógeno y de dióxido de carbono levemente superiores al realizar el pretratamiento de reducción, mientras que la producción de metano y monóxido de carbono es prácticamente igual en las dos condiciones.

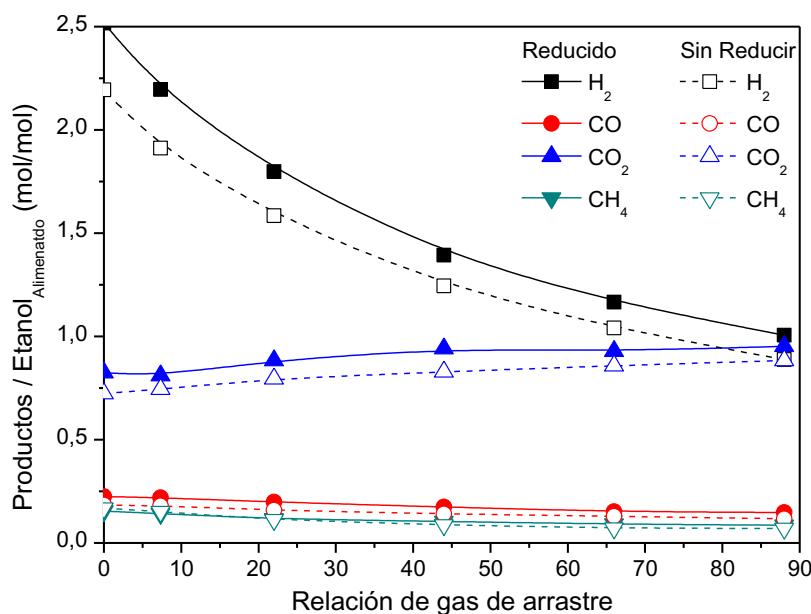


Figura VI- 19. Producción del lado retenido por mol de etanol alimentado para el catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂, con y sin reducción, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En resumen, realizar el pretratamiento de reducción mejora el comportamiento del catalizador Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ en el reformado con vapor en reactores de membrana. Esto se pone de manifiesto tanto con una mayor producción total de hidrógeno, como con una mayor permeación por mol de etanol alimentado.

VI-5.4. Catalizador de cobalto

Como se mencionó previamente, otro candidato para ser estudiado en el reactor de membrana es el catalizador Co(15)/La₂O₃(15)-SiO₂, empleando una temperatura de reacción de 500°C, relación molar agua/etanol 5, realizando un pretratamiento de reducción en flujo de hidrógeno y W/F = 3,3 10⁻² g h L⁻¹, el mismo que fuera empleado en el reactor de flujo convencional con este catalizador. En estas condiciones se comparan los resultados obtenidos con los previamente discutidos para el catalizador de Rh, teniendo presente que el tiempo de contacto empleado con el metal noble fue menor (4,9 10⁻³ g h L⁻¹). En ambos casos la conversión de etanol fue del 100% durante todo el ensayo.

El comportamiento en términos de recuperación de hidrógeno es similar para ambos catalizadores (Figura VI-20). Cuando se analiza el rendimiento a hidrógeno (Figura VI-21) se puede observar que el catalizador de cobalto produce una mayor cantidad total de hidrógeno, sin embargo, el flujo de hidrógeno permeado es el mismo para los dos catalizadores, por lo tanto esto explicaría la ligera diferencia en las recuperaciones obtenidas.

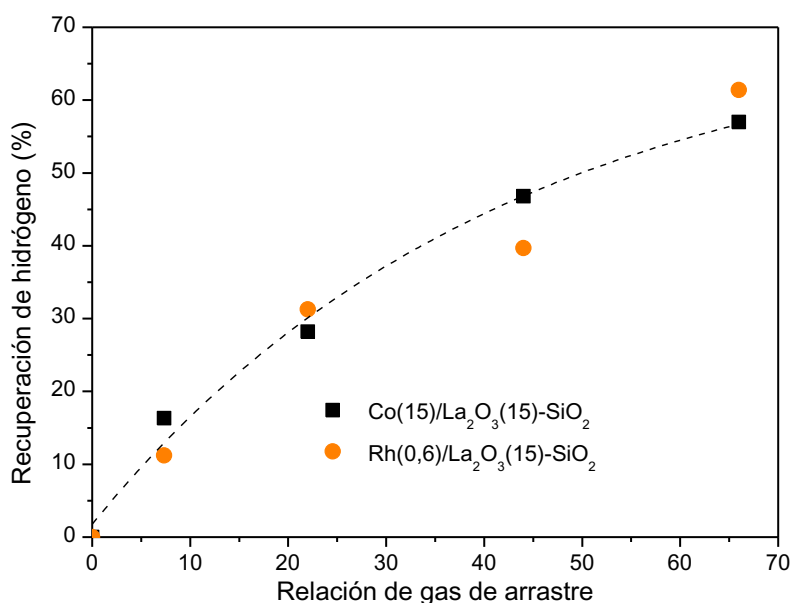


Figura VI- 20. Recuperación de hidrógeno para los catalizadores Co y Rh soportados en La₂O₃(15)-SiO₂. T= 500°C, R=5.

La cantidad de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado fue igual en los dos catalizadores (Figura VI-21). Este resultado es muy importante si se tiene en cuenta la diferencia en los precios internacionales de ambos metales [29], en el caso del Rh el precio es de alrededor de USD 40 el gramo, mientras que el precio del Co es USD 31,50 el kilogramo, por tanto el cociente entre ambos precios (Rh/Co) es aproximadamente 1.260. Como el precio del soporte será aproximadamente el mismo, se debe comparar la masa de metal en cada caso para ver si su cociente es menor a la relación de precios de ambos. La masa de los metales cargada en el reactor de membrana fue:

$$m_{Rh} = 0,12 \text{ mg}$$

$$m_{Co} = 20,43 \text{ mg} \rightarrow \frac{m_{Co}}{m_{Rh}} = 170,25$$

En el caso del catalizador de Rh la masa cargada en el reactor fue de 20 mg, como la carga metálica es del 0,6% p/p la masa de metal cargada es de 0,12 mg. Mientras que en el

caso del cobalto, tanto la masa de catalizador como la composición del metal fueron mayores, 136 mg y 15% p/p, respectivamente, por lo tanto la masa de Co cargada es mayor 20,43 mg. Como se puede inferir de la comparación directa entre el cociente de precios y el cociente de masas, los catalizadores de Co que presentan prestaciones similares a los de Rh son un orden de magnitud más económicos, lo que los transforma en una alternativa más que interesante para la producción de hidrógeno.

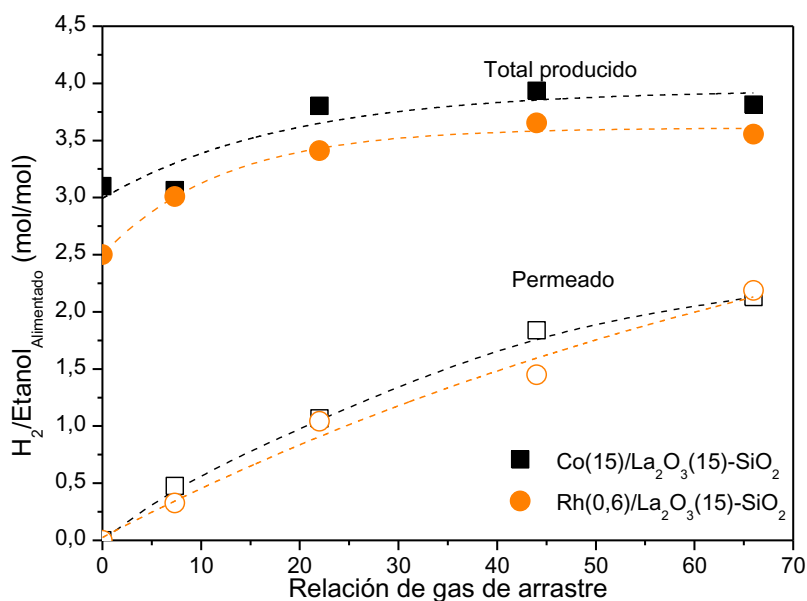


Figura VI- 21. Rendimiento a hidrógeno, total y permeado, para cada uno de los catalizadores, T = 500°C y R = 5.

Cuando se analiza la distribución de productos para el catalizador de cobalto en el reactor de membrana (Figura VI-22) se puede ver que al aumentar la relación de gas de arrastre las composiciones de monóxido de carbono y metano disminuyen levemente, mientras que la composición de dióxido de carbono aumenta considerablemente. Esto se debe a que debido a la permeación hay menos hidrógeno del lado retenido, lo que aumenta la composición de CO₂ de este lado y además que se están desplazando las reacciones hacia los productos principales, es decir que se está favoreciendo la reacción global de reformado con vapor de etanol, cuyos únicos productos son hidrógeno y dióxido de carbono.

En resumen, se ha empleado un catalizador de cobalto en la producción de hidrógeno en reactores de membrana obteniéndose resultados similares al catalizador basado en Rh, con una producción total de hidrógeno que es mayor en el caso del Co. La importancia del catalizador de Co reside en haber obtenido resultados similares a los del metal noble, con un costo final de catalizador considerablemente menor.

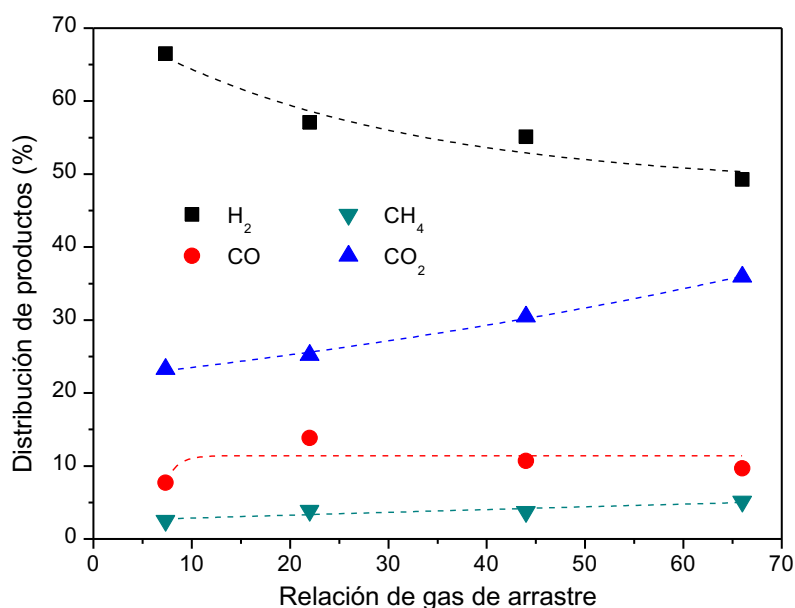


Figura VI- 22. Distribución de productos del lado retenido para el catalizador Co(15)/La₂O₃-SiO₂, T = 500°C, R = 5 y W/F = 3,3 10⁻² g h L⁻¹.

VI-5.5. Comparación con la bibliografía

Se compararán los resultados más relevantes obtenidos en el presente trabajo de tesis con los reportados en la bibliografía para catalizadores que empleen membranas densas basadas en aleaciones de Pd. Se ha seleccionado sólo este tipo de membranas debido a que la comparación con membranas que no sean 100% selectivas es difícil y hasta carente de sentido porque las mismas [9, 10, 30] obtienen corrientes de permeado con presencia de otros contaminantes, en particular monóxido de carbono. Todos los resultados incluidos en la Tabla V-1 fueron obtenidos con una conversión de etanol de 100%, la fuerza impulsora para la permeación utilizada en cada uno de los trabajos se encuentra detallada en el párrafo donde se realiza la discusión.

Tabla VI- 1. Comparación con los resultados más relevantes de la bibliografía^a.

Catalizador	T (°C)	R (mol)	W/F (g h L ⁻¹)	H _{2rec.}	H _{2permeado} /Etanol	Ref.
Co/La ₂ O ₃ -SiO ₂	500	5	3,3 10 ⁻²	57	2,2	Esta Tesis
[Co ₂ Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₆]CO ₃ ·4H ₂ O	500	6	^b 4,3 10 ²	70	2,9	[19]
Rh/La-Al ₂ O ₃	700	12	6 10 ⁻²	54	2,4	[22]
Ru/Al ₂ O ₃	450	13	1,1	--	4,8	[14]
Co/Al ₂ O ₃	400	18,7	3,5 10 ⁻¹	93	3,5	[21]

^a La conversión de etanol fue de 100% en todos los casos.

^b Catalizador depositado sobre monolito de cordierita, mezcla de reactivos sin diluir.

Espinal y colaboradores [19] estudiaron la hidrotalcita derivada del precursor [Co₂Mg₄Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O dopada con potasio y soportada en monolitos de cordierita en

la reacción de reformado de etanol con vapor en reactores de membrana. Para modificar la fuerza impulsora de la permeación los autores no utilizan gas de arrastre sino que incrementan la presión del lado retenido, es decir en el reactor. En estas condiciones la recuperación de hidrógeno obtenida a 500°C aumenta al aumentar la presión, hasta que alrededor de 15 bar parece alcanzar un plateau. A partir de estas presiones el efecto benéfico de la membrana se ve compensado con la merma en la producción de hidrógeno producto del efecto negativo que el aumento de presión tiene sobre el equilibrio de las reacciones que proceden con aumento del número de moles. En estas condiciones los resultados reportados por los autores fueron mejores que los obtenidos con los catalizadores aquí estudiados, la única variable que difiere sustancialmente de las utilizadas en el presente trabajo de Tesis es el tiempo de contacto, los autores utilizan un tiempo de contacto 10^4 veces mayor que el más grande de los aquí empleados, sin embargo no realizan la dilución de la corriente de reactivos por lo tanto la comparación no es directa. Otro aspecto que vale la pena resaltar es que el catalizador permaneció sin cambios por 650 horas en reacción. Además, los autores reportan que al aumentar la temperatura hasta 600°C se produce una mejora tanto en la recuperación de hidrógeno 80%, como en la cantidad de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado, 4,08.

Papadias *et al* [22] estudiaron el comportamiento del catalizador Rh(5)/La-Al₂O₃ en el reformado de etanol con vapor en reactor de membrana en un rango amplio de variables, la relación molar agua/etanol fue estudiada en el rango de 6 a 24, la temperatura de reacción entre 600 y 700°C, el tiempo de contacto en el rango $6 \cdot 10^{-3}$ a $6 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹ y la presión en el rango 6,9 a 69 atm. Los mejores resultados obtenidos fueron a T= 700°C, W/F = $6 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹ y P = 69 atm, obteniendo un valor de hidrógeno por mol de etanol alimentado de 2,4 y una recuperación de 56%. El comportamiento del catalizador Co(15)/La₂O₃-SiO₂ fue muy similar al mejor resultado reportado para Rh(5)/La-Al₂O₃, además de trabajar con un metal no noble, en el presente trabajo de Tesis se emplearon menores valores de relación agua/etanol, temperatura de reacción, presión y tiempo de contacto.

Tosti y colaboradores han estudiado extensamente [14, 16, 17, 31] el uso de catalizadores comerciales de Ru/Al₂O₃ en reactores de membrana, han analizado la influencia de una diversas variables entre las que se puede mencionar, tipo de alcohol reformado (metanol o etanol), tipo de membrana utilizada, configuración de la membrana, temperatura de reacción, presión del reactor, gas de arrastre, relación agua/etanol, tiempo de contacto y velocidad de alimentación de reactivos. El mejor resultado reportado fue de 4,8 moles de

hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado, obtenido a $T_R = 450^\circ\text{C}$, $P = 3$ bar, $R = 13$ molar, $W/F = 1,1$ g h L^{-1} y una relación de gas de arrastre de 145, en cocorriente.

Si bien el resultado reportado [14] por los autores, fue muy bueno, hay que remarcar que emplean condiciones experimentales menos severas que en el presente trabajo de Tesis. En primer lugar, el catalizador está basado en un metal noble con un 5% de carga metálica, por lo tanto el costo del catalizador es una variable a considerar. Además el tiempo de contacto es 32 veces mayor al aquí empleado, esta variable no sólo influye en la economía del reactor en forma directa sino que impacta en el flujo de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado, los autores reportan una disminución desde 4,8 hasta 2,3 cuando el tiempo de contacto disminuye desde 1,1 hasta 0,26 g h L^{-1} . La presión fue 3 veces superior a la usada aquí, nuevamente al disminuir la presión desde 3 hasta 2,5 bar los autores reportan una disminución de 2,3 hasta 1,5 moles de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado. Finalmente la relación de gas de arrastre fue 2,2 veces mayor, esta variable no tiene un efecto lineal sobre la recuperación de hidrógeno, pero en general mayores valores de R_{GA} conducen a mayores recuperaciones. Con estas consideraciones en mente, se puede decir que si bien el resultado obtenido para el catalizador $\text{Co/La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ fue inferior al mejor resultado reportado para el catalizador $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, podría mejorarse su comportamiento modificando las variables de operación.

El catalizador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ empleado en reactores de membrana para el reformado de etanol ha sido extensamente reportado por Basile et al [20, 21, 32], los mejores resultados, recuperación de 93% y 3,5 mol de hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado, para este catalizador se obtuvieron a $T_R = 400^\circ\text{C}$, $P = 3$ bar, $R = 18,7$ molar, $W/F = 0,35$ g h L^{-1} , relación de gas de arrastre 25,2 en contracorriente. Nuevamente para realizar una comparación con los resultados obtenidos con el catalizador $\text{Co}(15)/\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ es necesario tener en cuenta que en la bibliografía la presión y el tiempo de contacto son mayores, aunque en la presente tesis la temperatura y la relación de gas de arrastre son mayores. La variable que mayor peso tiene es el tiempo de contacto, manteniendo las demás condiciones constantes pero variando el W/F desde 0,35 a 0,14 g h L^{-1} la recuperación de hidrógeno cae a 50% y el hidrógeno permeado por mol de etanol alimentado decrece de 3,5 a 1,7. Es decir que aún empleando un tiempo de contacto y una presión 3 veces superiores los resultados reportados para el catalizador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ no fueron tan buenos como los obtenidos en esta tesis, haciendo la salvedad que la temperatura aquí empleada es 100°C mayor y la relación de gas de arrastre es 2,6 veces superior.

VI-6. CARACTERIZACIÓN DE LA MEMBRANA USADA

La formación de carbón y la adsorción de vapor de agua sobre la película de Pd, o sus aleaciones, han sido reportadas [33-35] como las principales causas del descenso de la permeabilidad de las membranas 100% selectivas a hidrógeno. La adsorción de agua en la membrana produce una disminución del flujo de hidrógeno debido a una competencia por el sitio de adsorción [35], este fenómeno es importante a temperaturas menores a 450°C. En la reacción de reformado de etanol con vapor la principal causa de desactivación reportada es la formación de carbón sobre los catalizadores [8, 36], por lo tanto se realizará el estudio de la membrana posterior a su empleo en condiciones de reacción. Debido a la gran cantidad de cuarzo empleado como diluyente es difícil realizar la caracterización de los catalizadores usados, sólo se ha verificado que la conversión de etanol permanezca al 100% y que al final del ensayo catalítico sean capaces de reproducir el primer valor medido.

En la Figura VI-23 se representó la variación del flujo de hidrógeno en la membrana durante la reacción de reformado de etanol con vapor en función de la relación de gas de arrastre, en tres etapas diferentes de la membrana, activada, luego de un ensayo catalítico (desactivada) y posterior al tratamiento de regeneración. El tratamiento de regeneración consiste en un calentamiento lento hasta 400°C en flujo de inerte (Ar), luego 10 minutos de exposición a una mezcla oxidante O₂(21%)/N₂ y posteriormente 30 minutos en flujo de inerte antes de realizar la etapa de enfriamiento hasta temperatura ambiente, también en inerte. Se puede observar (Figura VI-23) que el flujo de hidrógeno experimenta un descenso, posteriormente al primer ciclo de reacción, en donde alcanza un plateau a partir de una relación de gas de arrastre de 20. El tratamiento en una atmósfera levemente oxidante permite recuperar la permeabilidad, tanto en valor absoluto como en el comportamiento con la relación de gas de arrastre.

Oyama y colaboradores estudiaron [33] la estabilidad de membranas ultra delgadas (1 a 1,2 µm) de Pd y Pd-Cu durante su empleo en el reformado de etanol con vapor. Los autores reportan un descenso brusco de la permeancia de la membrana de Pd, la cual al cabo de 20 horas en reacción posee sólo un 40% del valor de permeancia original. Al incorporar Cu a la aleación la permeancia inicial decrece, pero aumenta la resistencia a la formación de depósitos carbonosos, lo cual redundaría en mayores valores de permeancia activa durante la reacción de reformado de etanol.

Mironova y colaboradores [37], reportan que la membrana de Pd-Ru pierde permeancia luego de estar expuesta por 50 horas al reformado de etanol con vapor, en el mismo trabajo los autores reportan que realizar un tratamiento en aire a 450°C permite regenerar la

membrana. Jung *et al* [35] estudiaron la influencia de diversas fuentes de pérdida de permeabilidad en membranas de Pd, los autores reportan que para regenerar membranas que han sufrido deposición de carbón un tratamiento de 15 minutos a 600°C en una corriente oxidante es mucho más efectivo que un tratamiento de una semana en flujo de hidrógeno a la misma temperatura. Li *et al* [38], estudiaron la disminución de la permeabilidad de membranas ultra delgadas de Pd sobre Al₂O₃ como sustrato, cuando son expuestas a mezclas H₂/CO/N₂. Los autores reportan que a temperaturas menores a 350°C la adsorción fuerte de monóxido de carbono sobre la superficie de Pd genera una disminución de la permeabilidad, siendo el proceso reversible. Por encima de 350°C los autores proponen que el Pd promueve la ruptura del enlace C-O, generando la deposición de carbón gráfico sobre la superficie, formando carburo de paladio para presiones de CO elevadas. Ambas especies pueden ser eliminadas con tratamientos térmicos en atmósfera oxidante, aunque la eliminación de las especies PdC produce una disminución de la selectividad de las membranas.

En las membranas estudiadas en el presente trabajo de Tesis es probable que se produzcan depósitos carbonosos que bloqueen la superficie de la membrana, los cuales se eliminan con tratamientos térmicos en O₂/N₂, sin pérdida de selectividad ya que al usarse nuevamente no se detectaron otras especies en el lado permeado.

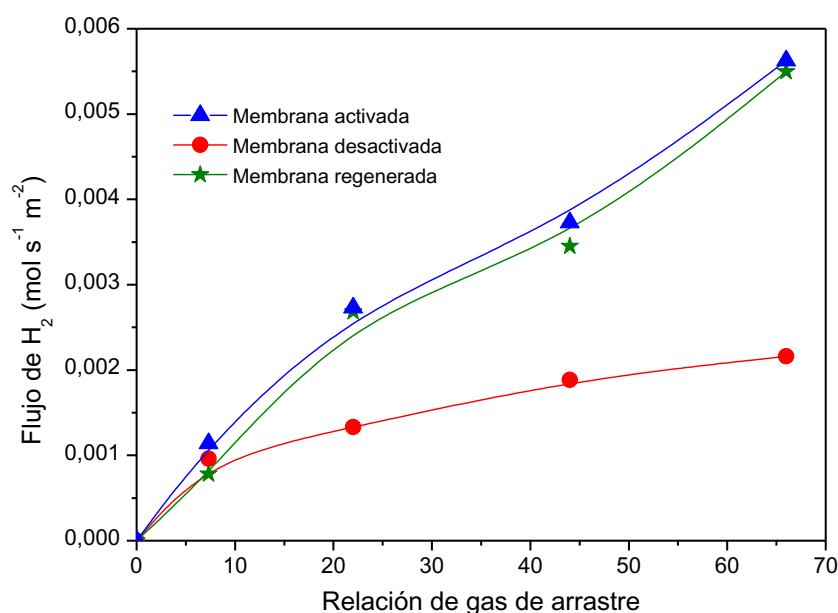


Figura VI- 23. Variación del flujo de H₂ en la membrana a 500°C.

El tratamiento de recuperación empleado en el presente trabajo de Tesis es similar al reportado por los autores, aunque empleando temperatura y tiempo de exposición menores, recuperando en igual forma la permeabilidad de la membrana.

VI-7. CONCLUSIONES

El empleo de reactores de membrana para la producción de hidrógeno puro por reformado de etanol con vapor genera una disminución del número de equipos a emplear, así como del requerimiento energético global del sistema de reacción.

A pesar de las diferencias observadas en los valores puntuales de rendimiento y en las membranas en los dos laboratorios, las tendencias obtenidas concuerdan.

El reactor de membrana tiene un efecto benéfico sobre la producción total de hidrógeno, así como sobre el flujo de hidrógeno ultra-puro obtenido, con respecto a la configuración de dos etapas separadas, reactor y permeador.

El aumento de la relación agua/etanol desde 5 a 10 no genera una mejora significativa en el desempeño catalítico, ni en la producción de hidrógeno. Por lo tanto en condiciones en la cual el catalizador permanece activo no sería deseable aumentar la cantidad de agua en la alimentación.

La temperatura de reacción óptima dentro del rango estudiado se encuentra alrededor de 500°C, operar a temperaturas mayores no conlleva aumentos significativos en la producción de hidrógeno.

El pretratamiento en hidrógeno produce una mejora de la producción y permeación de hidrógeno.

Los catalizadores de Rh y de Co soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presentaron buena actividad y estabilidad durante todo el ensayo catalítico, obteniendo valores de recuperación y rendimiento a hidrógeno dentro del rango reportado en la bibliografía.

VI-8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Manzolini, S. Tosti, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5571-5582.
- [2] S.A. Birdsell, R.S. Willms, R.C. Dye, Pure hydrogen production from octane, ethanol, methanol and methane reforming using a palladium membrane reactor, *Energy Conversion Engineering Conference, 1997. IECEC-97., Proceedings of the 32nd Intersociety, 1997*, pp. 1942-1946 vol.1943.
- [3] S.T. Oyama, H. Lim, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 351-358.
- [4] L. Coronel, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 185-194.

- [5] J.F. Múnera, L. Coronel, B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5 (2010) 35-47.
- [6] A. Iulianelli, A. Basile, *Catalysis Science & Technology* 1 (2011) 366.
- [7] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Chemical Engineering Journal* 165 (2010) 649-657.
- [8] L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Chemical reviews* 112 (2012) 4094-4123.
- [9] C.-Y. Yu, D.-W. Lee, S.-J. Park, K.-Y. Lee, K.-H. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 121-126.
- [10] H. Lim, Y. Gu, S.T. Oyama, *Journal of Membrane Science* 351 (2010) 149-159.
- [11] F. Gallucci, M.V.S. Annaland, J.A.M. Kuipers, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1659-1668.
- [12] D. Montané, E. Bolshak, S. Abelló, *Chemical Engineering Journal* 175 (2011) 519-533.
- [13] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti, L. Marrelli, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 644-651.
- [14] S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. DiCave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, E. Traversa, *Journal of Membrane Science* 308 (2008) 250-257.
- [15] S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, E. Traversa, *Journal of Membrane Science* 308 (2008) 258-263.
- [16] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1201-1210.
- [17] S. Tosti, M. Fabbricino, A. Moriani, G. Agatiello, C. Scudieri, F. Borgognoni, A. Santucci, *Journal of Membrane Science* 377 (2011) 65-74.
- [18] R. Sari, Z. Yaakob, M. Ismail, W.R.W. Daud, L. Hakim, *Ceramics International* 39 (2013) 3211-3219.
- [19] R. Espinal, A. Anzola, E. Adrover, M. Roig, R. Chimentao, F. Medina, E. Lopez, D. Borio, J. Llorca, *International journal of hydrogen energy* 39 (2014) 10902-10910.
- [20] A. Iulianelli, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3170-3177.
- [21] A. Iulianelli, S. Liguori, T. Longo, S. Tosti, P. Pinacci, A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 3159-3164.
- [22] D.D. Papadias, S.H.D. Lee, M. Ferrandon, S. Ahmed, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2004-2017.

- [23] M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca, *Catalysis Today* 193 (2012) 101-106.
- [24] S. Tosti, R. Borelli, A. Santucci, L. Scuppa, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5 (2010) 207-212.
- [25] M. Vadrucchi, F. Borgognoni, A. Moriani, A. Santucci, S. Tosti, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4144-4152.
- [26] S. Tosti, F. Borgognoni, A. Santucci, *International Journal of Hydrogen Energy* (2010).
- [27] J.A. Francesconi, M.C. Mussati, R.O. Mato, P.A. Aguirre, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 151-161.
- [28] A.M.d. Silva, K.R.d. Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (2011) 94-109.
- [29] InfoMine, Base de datos de precios de metales, <http://www.infomine.com/>.
- [30] C.-Y. Yu, D.-W. Lee, S.-J. Park, K.-Y. Lee, K.-H. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2947-2954.
- [31] A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, S. Tosti, *Fuel Cells* 8 (2008) 62-68.
- [32] A. Basile, P. Pinacci, A. Iulianelli, M. Broglia, F. Drago, S. Liguori, T. Longo, V. Calabrò, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2029-2037.
- [33] S. Yun, H. Lim, S. Ted Oyama, *Journal of Membrane Science* 409-410 (2012) 222-231.
- [34] A. Li, W. Liang, R. Hughes, *Journal of Membrane Science* 165 (2000) 135-141.
- [35] S.H. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka, S.-D. Kim, *Journal of Membrane Science* 170 (2000) 53-60.
- [36] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247.
- [37] E.Y. Mironova, M.M. Ermilova, N.V. Orekhova, D.N. Muraviev, A.B. Yaroslavtsev, *Catalysis Today* 236, Part A (2014) 64-69.
- [38] H. Li, A. Goldbach, W. Li, H. Xu, *Journal of Membrane Science* 299 (2007) 130-137.

*“Hay un único lugar donde ayer y hoy se encuentran,
y se reconocen y se abrazan, y ese lugar es mañana.”
Mañana, Eduardo Galeano.*

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS



VII-1. CONCLUSIONES GENERALES

Se estudiaron catalizadores basados en Rh, los cuales presentaron tamaños promedio de partícula metálica en el rango entre 1,2 a 4,0 nm. Cuando se agregaron pequeñas cantidades de cerio como promotor al soporte, aumentó la dispersión del Rh, con la consecuente disminución del tamaño medio de partícula metálica. Esto fue confirmado por quimisorción de CO y XPS, mediante la aplicación del modelo de Davis.

El agregado de lantano mejora sustancialmente tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores de Rh soportados en SiO₂, esto podría deberse a la formación de especies La₂Si₂O₇ que protegen a la sílice de los efectos negativos del agua sobre su estructura, aumentando además la interacción entre las partículas metálicas y el soporte.

Todos los catalizadores de Rh soportados en sistemas binarios La₂O₃-SiO₂ fueron activos para la reacción de reformado con vapor, observándose que el sólido Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ fue el más estable en todas las condiciones de reacción. El agregado de pequeñas cantidades de cerio no mejora el desempeño del catalizador en la reacción de reformado de etanol con vapor en las condiciones experimentales empleadas.

Mediante XPS se determinó que el Rh se reoxida superficialmente en el catalizador con 40% p/p de óxido de lantano desde las primeras horas en reacción, mientras que en el Rh/La₂O₃(15)-SiO₂ el metal permanece reducido. El catalizador con menor contenido de lantano posee un tamaño de partícula mayor indicando que la resistencia a la oxidación aumenta con el tamaño de partícula. Esta oxidación de las partículas metálicas en la superficie podría ser una de las causas de desactivación del catalizador Rh/La₂O₃(40)-SiO₂. Por otra parte, por microscopía electrónica de transmisión se observó que las partículas del soporte estaban completamente cubiertas de depósitos carbonosos, siendo otra de las causas de pérdida de actividad. En el caso del catalizador de Rh más estable se observaron depósitos en forma aislada y además no fue posible cuantificar los depósitos formados mediante oxidación a temperatura programada.

A diferencia de lo observado en reformado de etanol con vapor, al agregar oxígeno a la mezcla de reacción, para una relación molar agua/etanol igual a 3, el contenido de lantano parecería no influenciar en la actividad catalítica de los catalizadores. El catalizador con mayor contenido de lantano en su soporte presentó una leve mejora en la actividad y estabilidad al agregar oxígeno a la mezcla reaccionante.

En los catalizadores usados en reformado oxidativo con relaciones molares agua/etanol 5 y oxígeno/etanol 0,5, se observó la presencia de las mismas especies de Rh superficiales que cuando se realizó el reformado de etanol con vapor. Para el Rh/La₂O₃(40)-SiO₂, cuando se disminuye la relación oxígeno/etanol hasta 0,25, el Rh superficial no se oxida completamente, permaneciendo además el rendimiento a hidrógeno estable con el tiempo en reacción. Los depósitos carbonosos se forman desde el comienzo de la reacción aunque las señales del carbón grafitico en LRS se observan menos definidas que en el reformado de etanol con vapor. Sin embargo, la temperatura de quemado del carbón depositado en los catalizadores usados durante 24 horas, es mayor que la obtenida para los depósitos carbonosos en el reformado de etanol con vapor, observándose además la presencia de especies carbonatos superficiales. Esto podría indicar una diferencia en la naturaleza y el orden del carbón formado y/o un distinto grado de cubrimiento de las partículas de catalizador.

Además, se estudiaron catalizadores basados en cobalto empleando el mismo soporte. En los sólidos calcinados se detectó la presencia de una especie de Co(OH)₂ amorfa y en aquellos con carga de cobalto mayor al 10% p/p se observa además la especie Co₃O₄ cristalina.

Los catalizadores de Co presentaron menor actividad que los de rodio para la reacción de reformado de etanol con vapor, evaluados en las mismas condiciones. La conversión inicial de etanol fue del 100%, aunque la producción de hidrógeno fue baja. Entre los catalizadores de Co, el Co(15)/La₂O₃-SiO₂ fue el que mostró mayor producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado y carga de metal.

El pretratamiento en atmósfera de hidrógeno previo a la reacción mejora la actividad de los catalizadores con mayor contenido de cobalto. Esto se debe a la presencia de una mezcla Co⁰/Co²⁺, en donde la especie metálica cataliza las reacciones productoras de hidrógeno, mientras que el Co²⁺ podría estar relacionado con la eliminación de los depósitos carbonosos. En el catalizador con menor contenido de Co no se alcanza a lograr un adecuado grado de reducción con el pretratamiento realizado, siendo esta la causa probable de la baja producción de hidrógeno.

Al aumentar el tiempo de contacto (W/F) aumenta significativamente el rendimiento a hidrógeno y aumenta el contenido de especies Co⁰. Por lo tanto, el cobalto metálico podría ser la especie activa para la mayoría de las reacciones productoras de hidrógeno, que participan en el reformado de etanol.

El empleo de reactores de membrana para la producción de hidrógeno de alta pureza mediante el reformado de etanol con vapor genera una disminución del número de equipos a emplear, así como del requerimiento energético global del sistema de reacción. Se estudiaron dos configuraciones diferentes; el reactor de membrana mostró un efecto benéfico sobre la producción total de hidrógeno, así como sobre el flujo de hidrógeno obtenido, mientras que la configuración de dos etapas separadas, reactor y permeador, presentó un rendimiento inferior.

Los catalizadores de Rh y Co soportados en sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2$ presentaron buena actividad y estabilidad durante toda la duración del ensayo catalítico.

Se estudiaron distintas variables de operación del reactor de membrana, empleando el catalizador de Rh. El aumento de la relación molar agua/etanol desde 5 a 10 no produjo una mejora significativa en la producción de hidrógeno, debido a un mayor efecto de dilución de la corriente de productos. La temperatura de reacción óptima dentro del rango estudiado se encuentra alrededor de 500°C , al operar por encima de esta temperatura la reacción de desplazamiento de agua se ve afectada, debido a que es levemente exotérmica. Este efecto se compensa con una mejora en la reacción de reformado de metano con vapor, obteniéndose iguales resultados en términos de rendimiento a 500 y 550°C . El pretratamiento de reducción permite mejorar el comportamiento del catalizador en el reactor de membrana, aumentando el rendimiento a hidrógeno.

El catalizador de Co presentó una producción total de hidrógeno superior a la del catalizador de Rh, así como un flujo de hidrógeno de alta pureza por mol de etanol alimentado similar al obtenido con el metal noble, con una diferencia en los costos del catalizador de un orden de magnitud a favor del cobalto.

VII-2. PERSPECTIVAS FUTURAS

El presente trabajo de tesis constituye el punto de partida del estudio del reformado de etanol con vapor en reactores de membrana dentro del grupo de trabajo. En este sentido diversos tópicos que han surgido durante el desarrollo de las experiencias abren distintas posibilidades de estudio, tanto en la optimización del catalizador de cobalto, como en el reformado oxidativo de etanol o incluso en el empleo de membranas con mayor permeabilidad

VII2.1. Optimización del catalizador de cobalto

La formulación que permitiera obtener los mejores resultados en términos de producción de hidrógeno por mol de etanol y por mol de Co en el catalizador fue la de mayor carga metálica,

por lo tanto es necesario estudiar un rango de concentraciones mayor para determinar si hay un valor óptimo de carga metálica para la reacción de reformado de etanol con vapor. El soporte empleado también debe ser optimizado teniendo en cuenta la posible formación de especies entre el cobalto, el silicio y el lantano, las cuales en general presentan bajo grado de reducibilidad a 500°C.

Para la optimización de los catalizadores de Co es particularmente interesante el estudio del reformado de etanol con vapor (y oxidativo) realizado en la celda de alta temperatura del espectrómetro laser Raman. Para mejorar el estudio in-situ de los catalizadores se acoplará un espectrómetro de masas con el cual podrá seguirse en línea la evolución de los reactivos y productos, complementando esta información con la presencia de carbón y óxidos de cobalto en el catalizador, medidos in situ.

V-2.2. Estudio de la reacción de reformado oxidativo de etanol

Al agregar oxígeno se debe estudiar la influencia de la relación O₂/etanol en un rango más amplio para encontrar un óptimo que permita obtener mayor producción de hidrógeno, mayor estabilidad y un menor consumo de energía en la reacción.

Estudiar las condiciones de reacción que permitan su empleo en reactores de membrana, de tal manera de preservar la vida útil de la membrana y obtener como beneficio una disminución de la energía necesaria para operar el sistema.

V-2.3. Reactores de membrana

Emplear membranas compuestas con mayor permeabilidad, tanto tubulares como con geometría plana con los catalizadores estudiados en esta Tesis. Estas experiencias permitirán comparar el desempeño de las membranas diseñadas en el grupo y además estudiar la influencia de la geometría en las ecuaciones de transferencia de masa a través de la membrana.

El uso y caracterización de membranas desarrolladas en el grupo permitirá estudiar con mayor detalle los cambios que sufre la membrana durante la reacción de reformado de etanol, para de esta manera poder avanzar en la síntesis y desarrollo de membranas especiales para esta reacción en particular, o para reacciones productoras de hidrógeno similares.



ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS



ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I- 1. Potencial de efecto invernadero de cada gas de origen antropogénico.	23
Tabla I- 2. Tiempo consolidado de utilidad	26
Tabla I- 3. Densidad energética de los combustibles.	28
Tabla II- 1. Precursores empleados en las síntesis.	61
Tabla II- 2. Tiempos de residencia y factores cromatográficos.	75
Tabla II- 3. Variables experimentales.	76
Tabla II- 4. Comparación de la simulación	81
Tabla III- 1. Área específica de los diferentes soportes.	88
Tabla III- 2. Dispersión y tamaño de partícula metálica determinados por quimisorción.	91
Tabla III- 3. Energías de enlace y composiciones determinadas por XPS de los catalizadores reducidos.	92
Tabla III- 4. Composiciones nominales másicas y atómicas (%).	93
Tabla III- 5. Tamaños de partícula y dispersión metálicas calculadas por XPS.	94
Tabla III- 6. Comparación de las composiciones calculadas con bibliografía.	97
Tabla III- 7. Composiciones de equilibrio en las dos condiciones de reacción.	97
Tabla III- 8. Tabla comparativa con la bibliografía.	106
Tabla III- 9. Energías de enlace de los elementos en los catalizadores usados por 25 y 2 horas en reacción.....	110
Tabla III- 10. Formación de carbón sobre catalizadores de metales nobles.	119
Tabla IV- 1. Distribución de productos en el equilibrio y calor de reacción, $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 500^\circ\text{C}$	132
Tabla IV- 2. XPS de los catalizadores usados por 24 horas en reacción.	144
Tabla IV- 3. Relación de intensidades de las bandas D y G, del carbón.....	149
Tabla V- 1. Resumen de propiedades del soporte.	162
Tabla V- 2. Tamaño de cristalita de Co_3O_4 determinado con la ecuación de Scherrer.....	165
Tabla V- 3. Posiciones de los picos de reducción y consumo de hidrógeno de los catalizadores de Co.	172

Tabla V- 4. Resumen XPS de los catalizadores de Co calcinados y reducidos.	176
Tabla V- 5. Composiciones nominales de los catalizadores.	177
Tabla V- 6. Dispersión y tamaño de partícula metálica de los catalizadores de Co.	179
Tabla V- 7. Resumen de catalizadores de cobalto con rendimiento a hidrógeno estable.	197
Tabla V- 8. Comparación con resultados de Co, reportados en bibliografía.	198
Tabla V- 9. Resultados XPS de los catalizadores usados por 24 h a T = 500°C y R = 5.	202
Tabla V- 10. Cuantificación de los depósitos carbonosos en catalizadores de cobalto.	206
Tabla V- 11. Cociente de intensidades bandas D y G del carbón.	210
Tabla VI- 1. Comparación con los resultados más relevantes de la bibliografía.	245

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I- 1. Estimación del consumo anual de energía.	17
Figura I- 2. Consumo mundial de energía en el período 1800-2008.....	18
Figura I- 3. Consumo Energético de los últimos 20 años.	19
Figura I- 4. Consumo de energías renovables en el mundo..	19
Figura I- 5. Matriz energética de Argentina y la provincia de Santa Fe.	20
Figura I- 6. Matriz energética de la ciudad de Santa Fe en el año 2009.	21
Figura I- 7. Índice de desarrollo humano en función del consumo diario per cápita.	22
Figura I- 8. Temperatura global promedio y concentración promedio de CO ₂ en la atmósfera por año.....	24
Figura I- 9. Emisiones de CO ₂ equivalentes por GWh de electricidad generado	24
Figura I- 10. Emisiones de CO ₂ equivalentes por km recorrido por tipo de auto.	25
Figura I- 11. Resumen esquemático de celdas de combustible para hidrógeno.....	31
Figura I- 12. Mecanismos de difusión a través de las membranas.....	33
Figura I- 13. Resumen esquemático de los diferentes métodos de purificación de hidrógeno.....	34
Figura I- 14. Comparación esquema de reacción tradicional con el de un reactor de membrana.	35
Figura I- 15. Mecanismo de reacción para el reformado de etanol.....	39
Figura I- 16. Esquema de reacción propuesto en la bibliografía.....	41
Figura II- 1. Esquema del equipo utilizado para realizar medidas Raman in-situ.	69
Figura II- 2. Programa de temperatura empleado en las medidas de reacción in-situ en la celda adosada al espectrómetro Raman.	70

Figura II- 3. Programa de temperatura de los ensayos de reducción y oxidación, Espectroscopia Laser Raman in-situ.	70
Figura II- 4. Diagrama de flujo del sistema de reacción.	73
Figura II- 5. Programa de temperatura empleado en el reactor de lecho fijo.	73
Figura II- 6. Esquemas: reactor de membrana, reactor y permeador.	74
Figura II- 7. Programa de temperatura de la columna del cromatógrafo.	75
Figura II- 8. Tratamiento de regeneración y activación de la membrana de Pd/Ag.	77
Figura III- 1. Difractogramas de los soportes calcinados a 550°C.	89
Figura III- 2. Difractogramas de los catalizadores de Rh calcinados.	90
Figura III- 3. Región Ce 3d de los catalizador Rh/CeO ₂ -La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , calcinado y reducido.	94
Figura III- 4. Imágenes SEM del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido.	95
Figura III- 5. Micrografías TEM del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido.	95
Figura III- 6. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción para los catalizadores con diferentes contenidos de lantano. T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	99
Figura III- 7. Distribución de productos obtenida con el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	100
Figura III- 8. Distribución de productos obtenida con el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ . T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	101
Figura III- 9. Conversión de etanol obtenida con los catalizadores con el agregado de CeO ₂ . T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	102
Figura III- 10. Rendimiento a hidrógeno obtenido sobre los distintos catalizadores de Rh. T = 500°C, R = 3 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	102
Figura III- 11. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción para los catalizadores con diferentes contenidos de La ₂ O ₃ . T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	103
Figura III- 12. Distribución de productos obtenida con el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ . T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	104
Figura III- 13. Conversión de etanol para los catalizadores con agregado de CeO ₂ . T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	104
Figura III- 14. Rendimiento a H ₂ para los catalizadores de Rh. T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	105
Figura III- 15. Reacción de desplazamiento de gas de agua estudiada en el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ . T = 500°C, H ₂ O/CO = 4, y _{CO} = 0,05 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	108

Figura III- 16. Región Rh 3d, de los catalizadores con 15 y 40% p/p de La ₂ O ₃ reducidos y usados por dos horas en reacción.	111
Figura III- 17. LRS in-situ (a) reformado de etanol por 6 h a T = 500°C, R = 5 y W/F = 1,9 10 ⁻² g h L ⁻¹ y (b) oxidación de los depósitos formados en reacción. Catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	112
Figura III- 18. LRS in-situ (a) reformado de etanol por 3 h a T = 500°C, R = 5 y W/F = 1,9 10 ⁻² g h L ⁻¹ y (b) oxidación de los depósitos formados en reacción. Catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	113
Figura III- 19. Espectros Raman de los catalizadores utilizados por 24 horas en reacción, T = 500°C, R = 5.	114
Figura III- 20. . Oxidación de carbón in-situ seguida por LRS, catalizadores usados 24 h (a) Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ y (b) Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ .T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹ ...	115
Figura III- 21. Micrografías SEM del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ usado en reacción, T = 500°C, R = 5.	116
Figura III- 22. EDS del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ usado, T = 500°C y R = 5.	117
Figura III- 23. Micrografías SEM del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ usado en reacción T = 500°C y R = 3.	117
Figura III- 24. EDS del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ usado, T = 500°C y R = 3.	117
Figura III- 25. Oxidación a temperatura programada, catalizadores usados en reacción por 24 horas.	118
Figura III- 26. Microscopía TEM del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , usado 24 horas T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	120
Figura III- 27. Microscopía TEM del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ , usado 24 horas T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	121
Figura III- 28. DRIFT sobre el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ . T = 500°C y R = 5.	122
Figura IV- 1. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción, empleando R = 3, R ₀ = 0,5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	134
Figura IV- 2. Distribución de productos del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ . R = 3, R ₀ = 0,5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	134
Figura IV- 3. Distribución de productos del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ , R = 3, R ₀ = 0,5 , T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	135
Figura IV- 4. Mecanismo del reformado oxidativo y con vapor de etanol.	136

Figura IV- 5. Rendimiento a hidrógeno sobre sistemas con 15 y 40% p/p de La ₂ O ₃ con R = 3, R _O = 0,5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	137
Figura IV- 6. Conversión de etanol para los catalizadores con 15 y 40 %p/p de La ₂ O ₃ . R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	138
Figura IV- 7. Distribución de productos del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , R = 5, R _O = 0,5 , T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	139
Figura IV- 8. Distribución de productos del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ , R = 5, R _O = 0,5 , T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	140
Figura IV- 9. Rendimiento a H ₂ , R = 5, R _O = 0,5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	140
Figura IV- 10. Efecto de la relación molar O ₂ /Etanol en la estabilidad del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ . Empleando T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	141
Figura IV- 11. Distribución de productos del catalizador Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ , R = 5, R _O = 0,25, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	142
Figura IV- 12. Rendimiento a hidrógeno en función del tiempo en reacción para diferentes relaciones molares O ₂ /Etanol (R _O), R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	142
Figura IV- 13. Región Rh 3d para los catalizadores Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ y Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ usados 24 h con R = 3, T = 500°C, R _O = 0,5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	144
Figura IV- 14. Experiencias LRS in-situ (a) Reacción a T = 500°C, R = 5, R _O = 0,5 y W/F = 3 10 ⁻² g h L ⁻¹ y (b) Oxidación, catalizador usado 3 horas. Catalizador: Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ ..	146
Figura IV- 15. Experiencias LRS in-situ (a) Reacción a T = 500°C, R = 5, R _O = 0,5 y W/F = 3 10 ⁻² g h L ⁻¹ y (b) Oxidación, catalizador usado 3 horas. Catalizador: Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ ..	147
Figura IV- 16. Oxidación seguida por LRS, de los catalizadores (a) Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ y (b) Rh/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂ ,usados 24 horas, T= 500°C, W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹ , R _O = 0,5 y R = 5. .	148
Figura V- 1. Superficie específica en función del contenido nominal de Co.....	163
Figura V- 2. Difractogramas de los catalizadores frescos con 5, 10 y 15% p/p de Co calcinados a 550°C, Co(10) reducido a 500°C y el Co(5) calcinado a 400°C.	164
Figura V- 3. Difractogramas de los catalizadores pasivados calcinados a 550°C.	165
Figura V- 4. Espectros Raman de los catalizadores frescos.....	166
Figura V- 5. Espectros Raman de los catalizadores pasivados calcinados a 550°C..	167
Figura V- 6. Reducción in situ seguida por LRS del catalizador Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ fresco calcinado.....	168
Figura V- 7. Perfiles de reducción de los catalizadores con mayor contenido de cobalto, calcinados a 550°C. Frescos y pasivados.	170

Figura V- 8. Perfiles de reducción de los catalizadores con 5% p/p de Co, en donde C indica temperatura de calcinación y N ₂ 500°C, el tratamiento previo.	171
Figura V- 9. Espectros Co 2p de los catalizadores frescos y pasivados con diferentes contenidos de Co(% p/p) calcinados y reducidos.....	174
Figura V- 10. Imágenes TEM del catalizador Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido.	180
Figura V- 11. Imágenes TEM con mayor magnificación del catalizador Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido.....	181
Figura V- 12. Imágenes TEM de la misma región del catalizador Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , (a) al comienzo y (b) luego de un tiempo de ser sometido al haz de electrones.	181
Figura V- 13. Imágenes TEM, con diferentes magnificaciones, del catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido.	182
Figura V- 14. (a) Imagen TEM y (b) difracción en la misma región del catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido.	182
Figura V- 15. Espaciados determinados por difracción en TEM, de los catalizadores con 5 y 15% p/p de Co reducidos junto con los patrones de Co, CoO, β-Co(OH) ₂ y La ₂ Si ₂ O ₇	183
Figura V- 16. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción de los catalizadores calcinados a 550°C, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	186
Figura V- 17. Distribución de productos sobre Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , calcinado a 550°C, sin reducir, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	186
Figura V- 18. Distribución de productos del catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , calcinado 550°C, sin reducir, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	187
Figura V- 19. Rendimiento a hidrógeno en catalizadores calcinados a 550°C, sin reducir, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	188
Figura V- 20. Conversión de etanol en función del tiempo en reacción sobre los catalizadores calcinados a 550°C, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	189
Figura V- 21. Distribución de productos para el catalizador Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , calcinado a 550°C, fresco, reducido, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	190
Figura V- 22. Distribución de productos catalizador Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , calcinado a 550°C, fresco, reducido, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	191
Figura V- 23. Distribución de productos del catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ calcinado a 550°C, fresco y pasivado, reducido, R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	192
Figura V- 24. Producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado, catalizadores calcinados a 550°C, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	192

Figura V- 25. Conversión de etanol para los catalizadores Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ (pasivado) y Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ (fresco y pasivado), R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	194
Figura V- 26. Distribución de productos del catalizador Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ pasivado y reducido, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	194
Figura V- 27. Distribución de productos del catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido, fresco y pasivado, R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	195
Figura V- 28. Rendimiento a hidrógeno en función del tiempo en reacción, empleando R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	196
Figura V- 29. TPO de los catalizadores con 5 y 15 % p/p de Co, 24 h en reacción, R = 5, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	204
Figura V- 30. Experiencias LRS in-situ (a) Reacción a T = 500°C y W/F = 3 10 ⁻² g h L ⁻¹ y (b) Oxidación del catalizador usado 3 horas, para el catalizador Co(10)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	208
Figura V- 31. Espectros Raman de los catalizadores usados por 24 horas en el reformado de etanol, empleando R = 5, TR = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ ó 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	209
Figura V- 32. Imágenes TEM, con diferentes magnificaciones, catalizador Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido, usado en reacción R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	211
Figura V- 33. Imágenes TEM, con diferentes magnificaciones, catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ reducido, usado en reacción R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	212
Figura V- 34. Imágenes TEM comparando los principales depósitos carbonosos sobre los catalizadores (a) Co(5)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ y (b) Co(15)/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , usados con R = 5, T = 500°C y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	212
Figura VI- 1. Logaritmo natural de la permeancia en función de la temperatura para diferentes relaciones de gas de arrastre.	226
Figura VI- 2. Comparación del flujo de hidrógeno de las membranas utilizadas en cada laboratorio.	227
Figura VI- 3. Comparación de la recuperación de hidrógeno obtenida en reactores de membrana similares, en dos laboratorios diferentes.	228
Figura VI- 4. Comparación del H ₂ permeado y el total producido por etanol alimentado en los dos sistemas.	229
Figura VI- 5. Esquema de las dos configuraciones de reactores con membranas.	230
Figura VI- 6. Recuperación de hidrógeno para dos configuraciones de reactor de membrana, empleando el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	231

Figura VI- 7. Producción de H ₂ con diferentes configuraciones del reactor de membrana empleando el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	232
Figura VI- 8. Productos del lado retenido por mol de etanol alimentado. RM y RP. Catalizador: Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	233
Figura VI- 9. Recuperación de hidrógeno para el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ empleando diferentes relaciones agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	234
Figura VI- 10. Rendimiento a hidrógeno para el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , empleando diferentes relaciones agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	235
Figura VI- 11. Producción por mol de etanol alimentado en el lado retenido. R = 5 y 10. Catalizador: Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	236
Figura VI- 12. Producción de CH ₄ y CO para el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , usado con diferentes relaciones agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	236
Figura VI- 13. Productos principales en el lado retenido, catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , variando la relación agua/etanol, T = 500°C y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	238
Figura VI- 14. Recuperación de hidrógeno para el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , usado a diferentes temperaturas, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	239
Figura VI- 15. Rendimiento a hidrógeno obtenido con el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , a diferentes temperaturas, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	239
Figura VI- 16. Producciones de CO y CH ₄ obtenidas con el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , a 500 y 550°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	240
Figura VI- 17. Recuperación de hidrógeno obtenida con el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , con y sin tratamiento de reducción previo, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	241
Figura VI- 18. Rendimiento a hidrógeno en función del gas de arrastre empleando el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , con y sin tratamiento de reducción, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	241
Figura VI- 19. Producción del lado retenido por mol de etanol alimentado para el catalizador Rh/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ , con y sin reducción, T = 500°C, R = 5 y W/F = 4,9 10 ⁻³ g h L ⁻¹	242
Figura VI- 20. Recuperación de hidrógeno para los catalizadores Co y Rh soportados en La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂ . T= 500°C, R=5.....	243
Figura VI- 21. Rendimiento a hidrógeno, total y permeado, para cada uno de los catalizadores, T = 500°C y R = 5.....	244
Figura VI- 22. Distribución de productos del lado retenido para el catalizador Co(15)/La ₂ O ₃ -SiO ₂ , T = 500°C, R = 5 y W/F = 3,3 10 ⁻² g h L ⁻¹	245
Figura VI- 23. Variación del flujo de H ₂ en la membrana a 500°C.....	249