



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL (UNL)
Facultad de Ingeniería Química (FIQ)

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del grado académico:

Doctor en Ingeniería Química

Título:

“Catalizadores en base a cobalto para la producción de H₂ a partir de reformado de etanol en reactores no convencionales”

Autor: Ing. **Nicolás Ferreira Borrás**
Director: **Dr. John Fernando Múnera**
Co-director: Ing. **Laura María Cornaglia**

Miembros del jurado:

Cristina Abello
Raúl Comelli
Gerardo Santori

2020



Agradecimientos

Cuando estás en la recta final del desarrollo de un logro de gran magnitud, como lo es una Tesis Doctoral, te das cuenta que el resultado final que vas a obtener ha sido consecuencia de la ayuda y el apoyo de muchas personas durante todo el proceso. Por eso quiero agradecer en primera instancia a mis directores John y Laura por la continua orientación, formación y acompañamiento que recibí durante todo el doctorado, su conocimiento y experiencia han sido muy valiosos para mi crecimiento como profesional. De igual modo agradecer a CONICET por el financiamiento de la beca que me permitió realizar este doctorado. Con respecto al grupo de trabajo, el grupo hidrógeno y la familia de Fisicoquímica en general estuvieron para colaborar en el manejo de equipos, software y problemas académicos, siempre con un buen trato y la mejor actitud. A nivel personal, conocí muchas personas especiales que a través de juntas, salidas, jodas, risas y experiencias de todo tipo me impulsaron y motivaron a llevar a cabo este doctorado y crecer como persona. Aguante la Peña de los Viernes (fútbol, cerveza y asado con amigos). También quiero agradecer el apoyo incondicional de mi familia que a pesar de la distancia, siempre me expresaron su amor.

¡Gracias a todos!

RESUMEN GENERAL

La creciente demanda energética global ha generado una considerable dependencia de los combustibles fósiles, los cuales presentan importantes problemáticas de carácter ambiental. Ante esta situación, se ha estudiado el hidrógeno como vector energético, teniendo en cuenta el menor impacto ambiental y la alta eficiencia que posee en la generación de energía en celdas de combustible.

En este sentido, la reacción de reformado de bio-etanol con vapor resulta ser una buena alternativa para la producción de hidrógeno, debido a que parte de una fuente renovable y presenta un elevado rendimiento a este gas. No obstante, esta ruta de producción presenta algunos desafíos para su apropiada implementación, como lo es el uso de catalizadores de bajo costo que sean activos, estables y selectivos a H₂. Adicionalmente, al emplear una celda de combustible de baja temperatura, se debe alimentar H₂ de alta pureza (CO < 10 ppm). Por tanto, en esta Tesis se plantea el estudio de catalizadores de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor, para ser empleados en reactores de membrana que permitan obtener H₂ con un elevado grado de pureza.

Para este fin, se sintetizaron catalizadores de Co soportados en óxidos binarios de La₂O₃-SiO₂ y CeO₂-SiO₂, con diferentes composiciones de lantana y ceria, respectivamente, para ser evaluados en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C en un reactor de flujo convencional, con el fin de observar la influencia del lantano y el cerio en las propiedades catalíticas de los materiales.

Con el objetivo de relacionar las propiedades físico-químicas de los catalizadores con sus propiedades catalíticas, los sólidos frescos, reducidos y usados en reacción fueron caracterizados mediante diversas técnicas: DRX, Superficie BET, TPR, espectroscopia Raman, XPS, TEM y TPO. Adicionalmente, se realizaron medidas de Raman *in situ* durante la reducción de los catalizadores calcinados, y la oxidación de los materiales usados, así como evaluaciones en reacción de Raman *operando*, siguiendo las especies gaseosas mediante un espectrómetro de masas.

De las evaluaciones catalíticas se determinó que los catalizadores soportados en el sistema binario La₂O₃-SiO₂ mostraron una buena estabilidad, dando cuenta de los beneficios del agregado de La. Sin embargo, composiciones de lantana por encima del 20 %p/p favorecieron la selectividad a acetaldehído, disminuyendo el rendimiento a

hidrógeno. Por otro lado, los sistemas catalíticos soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ exhibieron también un buen comportamiento catalítico, sin verse diferencias significativas al emplear composiciones mayores al 10 % p/p de CeO_2 . Por tanto, se eligieron los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si como los mejores de cada serie.

Adicionalmente, se estudió el efecto del agregado de O_2 y CO_2 en el desempeño catalítico de los mejores materiales, encontrándose una leve disminución en la selectividad a H_2 pero una mejor estabilidad catalítica. Esto se podría atribuir a la eliminación de los depósitos carbonosos mediante la oxidación de los mismos (en presencia de O_2), y el favorecimiento de la reacción inversa de Boudouard o la adsorción competitiva del etanol y el CO_2 por los sitios activos del catalizador que desfavorece los precursores del coque (para el caso del CO_2).

Finalmente, para obtener una corriente de hidrógeno con un alto nivel de pureza, los mejores catalizadores fueron evaluados en un reactor de membrana, empleando membranas selectivas a H_2 de aleaciones de Pd. En estos sistemas, se realizó un estudio de las variables de operación del reactor de membrana, donde aumentando el área de permeación y el flujo de gas de arrastre, y operando en la configuración contra-corriente se logró aumentar la producción total de H_2 , en comparación al reactor de flujo convencional, y se obtuvieron recuperaciones de hidrógeno mayores al 65% en una corriente libre de subproductos.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo I: INTRODUCCIÓN

I.1 RESUMEN.....	2
I.2 PANORAMA ENERGÉTICO.....	3
I.2.1 Consumo energético global.....	3
I.2.2 Consumo energético en Argentina.....	4
I.3 PROBLEMÁTICAS DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.....	5
I.3.1 Agotamiento de los recursos.....	5
I.3.2 Emisiones de gases de efecto invernadero.....	7
I.3.3 Contaminación del aire.....	9
I.4 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.....	10
I.4.1 Celdas de combustible de hidrógeno.....	12
I.4.2 Demanda de hidrógeno mundial.....	14
I.4.3 Procesos de producción de hidrógeno.....	15
I.5 REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR COMO ALTERNATIVA DE PRODUCCIÓN DE H ₂	17
I.5.1 Producción de bio-etanol.....	17
I.5.2 Catalizadores basados en metales nobles.....	19
I.5.3 Catalizadores basados en metales no nobles.....	21
I.5.4 Oxi-reformado de etanol con vapor.....	25
I.5.5 Reactores de membrana.....	27
I.6 OBJETIVOS.....	30
I.6.1 Objetivo general.....	30
I.6.2 Objetivos específicos.....	31
I.7 REFERENCIAS.....	31

Capítulo II: MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 RESUMEN	37
II.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	38
II.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	40
II.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	40
II.3.2 Superficie específica (BET).....	41
II.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	42
II.3.4 Espectroscopia Raman	43
II.3.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	46
II.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	48
II.3.7 Oxidación a temperatura programada (TPO).....	49
II.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA	50
II.4.1 Definiciones	50
II.4.2 Sistema de flujo	53
II.4.3 Condiciones de reacción	54
II.4.4 Sistema de detección.....	57
II.4.5 Medidas de los blancos de las membranas en reacción	58
II.4.6 Regeneración de la membrana	59
II. 5 REFERENCIAS.....	60

Capítulo III: EFECTO DEL LANTANO SOBRE EL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES Co/La₂O₃-SiO₂

III.1 RESUMEN	62
III.2 INTRODUCCIÓN.....	63
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	64
III.3.1 Superficie específica BET	64
III.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	65

III.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS	66
III.4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	66
III.4.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	69
III.4.3 Espectroscopia Raman.....	72
III.4.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	74
III.4.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	79
III.5 REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR.....	85
III.5.1 Evaluación catalítica.....	85
III.5.2 Variación del W/F en la reacción de reformado de etanol con vapor	92
III.6 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS	98
III.6.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	98
III.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	101
III.6.3 Espectroscopia Raman.....	104
III.6.4 Oxidación a temperatura programada (TPO)	107
III.7 CONCLUSIONES.....	110
III.8 REFERENCIAS	111

Capítulo IV: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE CERIO EN LAS PROPIEDADES DE CATALIZADORES Co/CeO₂-SiO₂

IV.1 RESUMEN.....	118
IV.2 INTRODUCCIÓN	119
IV.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	120
IV.3.1 Superficie específica BET	120
IV.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	121
IV.3.3 Espectroscopia Raman	123
IV.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	124

IV.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS	126
IV.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	126
IV.4.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	128
IV.4.3 Espectroscopia Raman	130
IV.4.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	131
IV.4.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	133
IV.5 REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR.....	140
IV.5.1 Evaluación catalítica con W/F: $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$	140
IV.5.2 Variación del W/F	145
IV.6 CARACERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS	149
IV.6.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	149
IV.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	152
IV.6.3 Espectroscopia Raman	156
IV.6.4 Oxidación a temperatura programada (TPO).....	157
IV.7 CONCLUSIONES	159
IV.8 REFERENCIAS	160

Capítulo V: REACCIONES ACOPLADAS AL REFORMADO DE ETANOL

V.1 RESUMEN	165
V.2 INTRODUCCIÓN.....	166
V.3 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL	167
V.3.1 Efecto de la relación molar O_2/Etanol	168
V.3.2 Influencia del tiempo de contacto (W/F).....	173
V.4 REFORMADO DE ETANOL ASISTIDO CON CO_2	176
V.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS	181
V.5.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	181

V.5.2 Oxidación a temperatura programada (TPO)	183
V.5.2.1 Reformado oxidativo de etanol con vapor	183
V.5.2.2 Reformado de etanol con vapor asistido con CO ₂	187
V.6 CONCLUSIONES	190
V.7 REFERENCIAS	190

**Capítulo VI: ESTUDIO DE CATALIZADORES MEDIANTE
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN *IN SITU* Y *OPERANDO***

VI.1 RESUMEN	194
VI.2 INTRODUCCIÓN	195
VI.3 REDUCCIÓN SEGUIDA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>IN SITU</i>	196
VI.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>OPERANDO</i>	199
VI.4.1 Reformado de etanol con vapor	199
VI.4.2 Reformado oxidativo de etanol con vapor	204
VI.4.3 Reformado de etanol con vapor asistido con CO ₂	208
VI.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>IN SITU</i> DE LOS CATALIZADORES USADOS	211
VI.5.1 Catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor	211
VI.5.2 Catalizadores usados en el reformado oxidativo de etanol con vapor	213
VI.5.3 Catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor asistido con CO ₂	215
VI.6 CONCLUSIONES	218
VI.7 REFERENCIAS	219

**Capítulo VII: REACTORES DE MEMBRANA PARA LA
OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO DE ALTA PUREZA**

VII.1 RESUMEN	223
VII.2 INTRODUCCIÓN	224
VII.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS	225

VII.3.1 Membrana Pd-Au.....	226
VII.3.2 Membrana Pd-Ag.....	227
VII.4 EVALUACIONES CATALÍTICAS EN REACTORES DE MEMBRANA.....	229
VII.4.1 Membrana Pd-Au.....	229
VII.4.2 Membrana Pd-Ag.....	233
VII.4.2.1 Efecto del área de permeación.....	233
VII.4.2.2 Efecto de la configuración de los flujos.....	237
VII.4.2.3 Comparación entre catalizadores.....	239
VII.4.2.4 Evaluación con menor tiempo de contacto (W/F).....	240
VII.5 REGENERACIÓN DE LA MEMBRANA Pd-Ag.....	245
VII.6 CONCLUSIONES.....	246
VII.7 REFERENCIAS.....	247
<u>Capítulo VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS</u>	
VIII.1 CONCLUSIONES GENERALES.....	251
VIII.2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	254

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I.1 RESUMEN

A modo introductorio, se presenta en este capítulo un panorama general sobre el consumo energético global y nacional, los principales recursos empleados para tal fin, y la necesidad de seguir investigando en fuentes alternativas, dadas algunas desventajas económicas, ambientales y sociales que pueden llegar a presentar las fuentes energéticas actuales a largo plazo.

Dentro de las alternativas para generar energía más eficientemente y de forma amigable con el ambiente, se resalta la producción de hidrógeno como vector energético, mediante la reacción de reformado de etanol con vapor. Por tanto, se realiza un estudio bibliográfico sobre el tema, que permite visualizar de manera clara los descubrimientos, avances y desafíos que se tienen actualmente en este proceso de producción de hidrógeno.

Finalmente, después de tener un panorama de la situación actual, se definen los objetivos que se pretenden lograr con esta tesis.

I.2 PANORAMA ENERGÉTICO

La energía se ha convertido en un servicio indispensable para la sociedad actual, siendo utilizada en ámbitos rutinarios de la vivienda y procesos industriales. No obstante, es importante tener en cuenta la relación entre la demanda energética, las fuentes disponibles para abastecerla, y su repercusión sobre el ambiente.

I.2.1 Consumo energético global

Al presente, los combustibles fósiles constituyen la principal fuente de energía en el mundo. La **Figura I.1** ilustra la evolución del consumo energético mundial (en TEP, toneladas equivalentes de petróleo) proveniente de diversas fuentes, dentro de las cuales el petróleo, gas natural y carbón son los recursos de mayor uso a través de los últimos 50 años. Puntualmente, puede observarse que en el año 2018 los combustibles fósiles representaron más del 85% de la demanda energética mundial, notándose claramente la fuerte dependencia que se tiene por el petróleo crudo, siendo el mayor combustible empleado, abarcando aproximadamente 1/3 del consumo energético global.

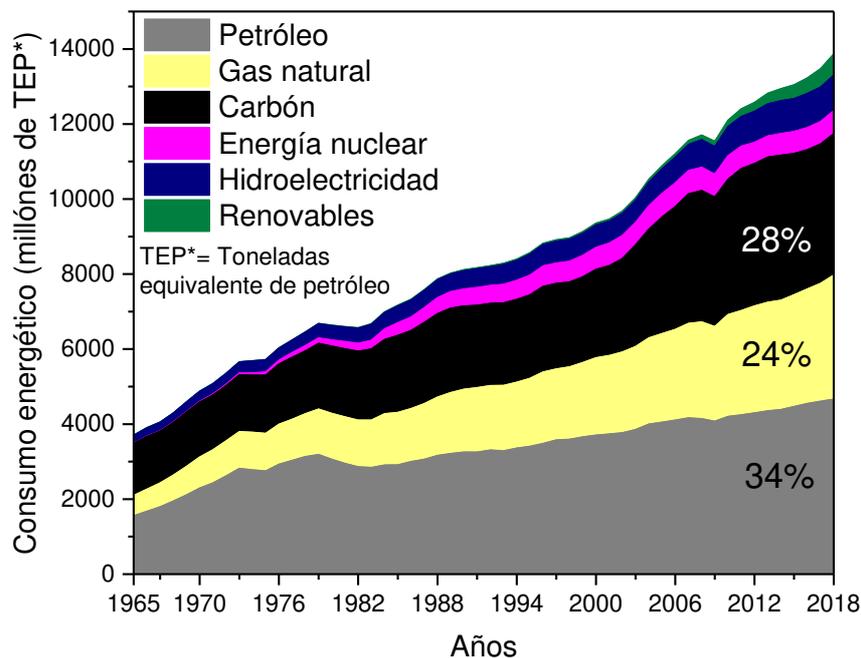


Figura I.1 Consumo energético mundial por combustible [1]

Notar que las energías renovables cuentan con la menor participación en el consumo energético total, muy por debajo del consumo proveniente de combustibles fósiles. Las energías eólica, geotérmica, solar, provenientes de biomasa y desechos fueron las

contempladas en el grupo de energías renovables mostradas en la **Figura I.1**. Dentro de este conjunto, la energía eólica tiene un papel representativo (**Figura I.2**), llegando a abarcar el 52% del total de este tipo de energías en el 2018. Es de resaltar que si bien las energías renovables representan un muy bajo porcentaje, frente al total de las fuentes empleadas (4% en el 2018), la implementación de estas energías ha venido aumentando considerablemente en los últimos 10 años, viéndose un incremento cercano al 300% desde el 2008 al 2018 [1] (**Figura I.2**).

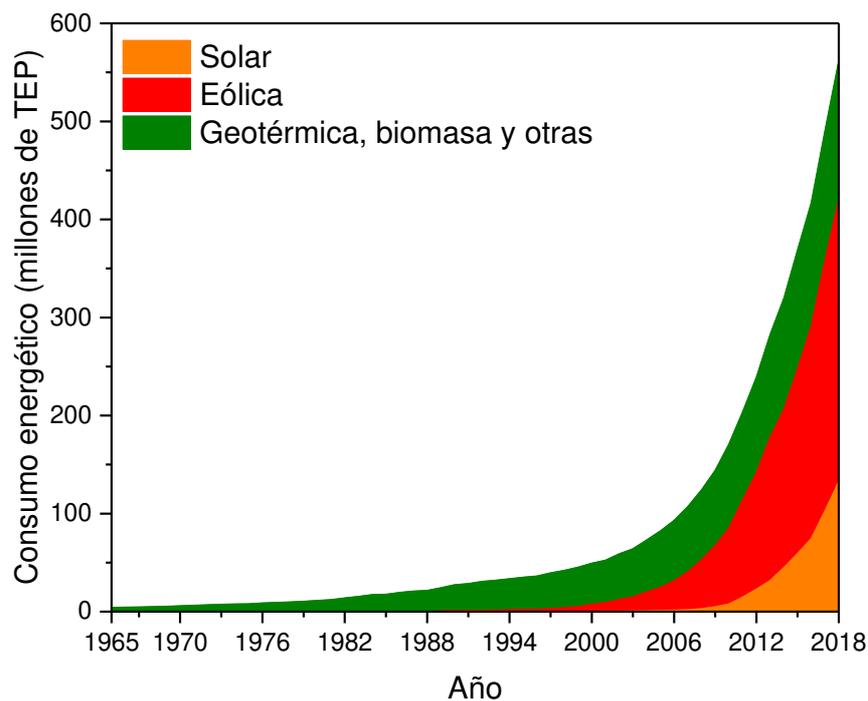


Figura I.2 Consumo energético mundial proveniente de fuentes renovables [1]

I.2.2 Consumo energético en Argentina

En lo referente a la dependencia de combustibles fósiles, Argentina no difiere del resto del mundo (**Figura I.3**), representando aproximadamente el 85% del consumo de energía nacional. El gas natural en particular constituye la mitad de la demanda energética total, lo cual concuerda con la producción de este combustible en el país, siendo el mayor productor en América del Sur y Central durante el 2018 ($33,9 \cdot 10^6$ TEP) [1]. Adicionalmente, se puede observar la baja contribución que tienen las energías renovables en la matriz energética nacional, representando el 1% del total de las energías en el último año del gráfico.

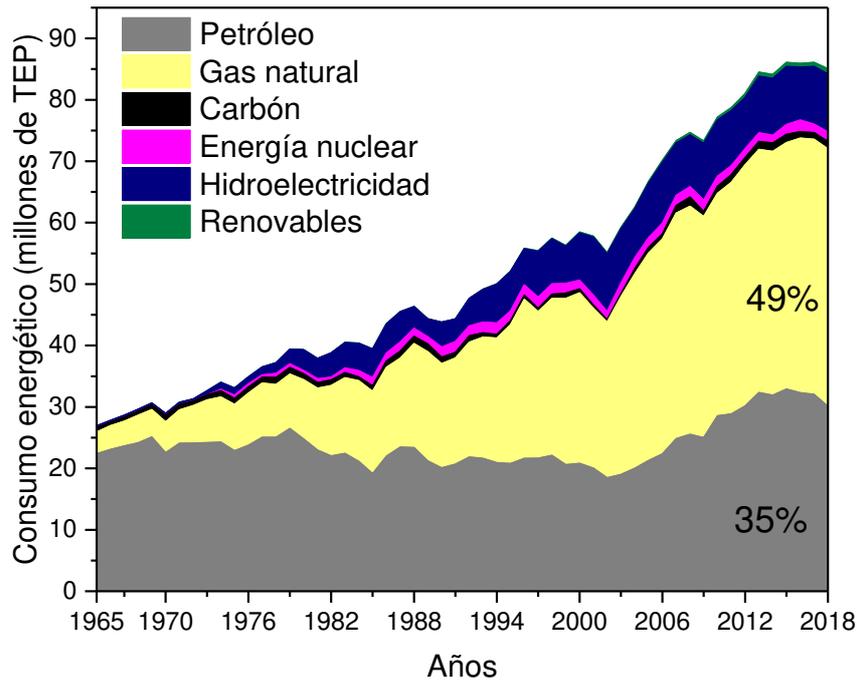


Figura I.3 Consumo energético por combustible en Argentina [1]

I.3 PROBLEMÁTICAS DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

Desafortunadamente, el uso de combustibles fósiles como principal fuente energética involucra una serie de problemáticas ambientales, que perjudican severamente la disponibilidad de recursos y la preservación de la naturaleza. Razón por la cual, en la actualidad estos problemas son objeto de continuo estudio.

I.3.1 Agotamiento de los recursos

Uno de los problemas ambientales asociado a los combustibles fósiles está relacionado con el agotamiento de los recursos, ya que los combustibles fósiles no representan una fuente ilimitada en la naturaleza, generando la incertidumbre de hasta cuando existirá en el mundo suficientes reservas para abastecer nuestras necesidades energéticas. Los drásticos cambios en el precio que ha tenido el barril de petróleo, pueden relacionarse con el agotamiento de este recurso. Como ejemplo, se pudo ver un aumento del 200% en el precio del barril de petróleo crudo de 1999 a 2003 [2].

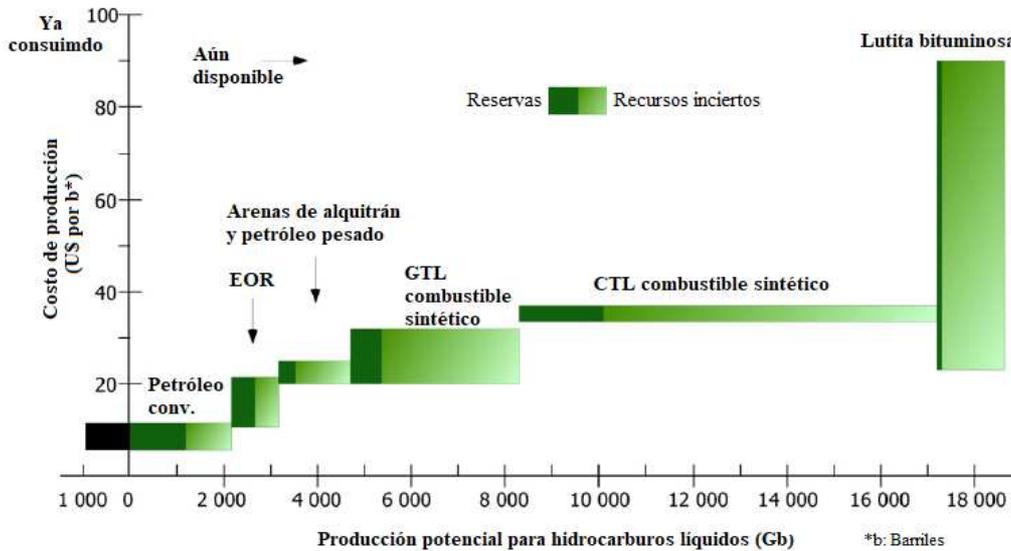


Figura I.4. Disponibilidad global de hidrocarburos líquidos en dólares. EOR (“Enhanced oil recovery”): Recuperación mejorada del petróleo, GTL (“Gas-to-liquid”): Combustibles líquidos a partir de gases, CTL (“Coal-to-liquid”): Combustibles líquidos a partir de carbón. Adaptado de [3]

No obstante, el agotamiento de combustibles fósiles no hace alusión a la desaparición total y definitiva de éstos, pero si a la disminución de los combustibles fácilmente extraíbles [4]. Actualmente, el planeta ha usado menos de la mitad del petróleo crudo convencional y la cantidad de recursos no convencionales (Recuperación mejorada del petróleo, arenas de alquitrán, petróleo pesado, lutita bituminosa) es aún mayor a la convencional [5]. Por lo tanto, la disponibilidad de hidrocarburos no es la preocupación más importante que se tiene en cuanto al futuro del suministro de energía mundial. En la **Figura I.4** se muestra la cantidad de reservas de potenciales hidrocarburos líquidos y su costo de producción. Se observa claramente las altas reservas confirmadas de combustibles fósiles (marcadas en color oscuro) y el tamaño de los recursos de los que se tiene menos certeza (marcados en color claro). Por tanto, la cantidad de combustible que se puede producir no representa un riesgo a futuro para la demanda energética, la real problemática radica en el precio, la calidad y la dificultad para poder obtener dicho combustible.

Algunos aspectos significativos a considerar en la problemática del agotamiento de recursos fósiles son [4]:

- Las fuentes de hidrocarburos no convencionales representan un gasto mayor para poder ser encontradas, extraídas, transportadas y tratadas para su posterior uso. Lo que implica que el precio de estos nuevos combustibles será mayor al producido por fuentes convencionales.
- La explotación de muchos de estos recursos tiene consecuencias ambientales severas, como lo son la destrucción de bosques y zonas protegidas, y extracción y contaminación de aguas.
- El aprovechamiento de las fuentes no convencionales generalmente requiere mayor consumo de energía en cada una de las etapas del proceso, lo que genera una disminución en la disponibilidad de energía neta producida.
- La velocidad de producción de los recursos actualmente disponibles puede ser relativamente baja, debido a las propiedades físico-químicas y ubicación de estos recursos, así como la alta inversión que debe hacerse para su explotación.

Un parámetro que evidencia los aspectos previamente mencionados es la tasa de retorno energético (TRE). Este valor indica la energía que se gana de la producción de petróleo y otros recursos, cuando se ha restado la energía empleada en los procesos de extracción, transporte, transformación y adecuación. Otro claro ejemplo del agotamiento de combustibles fósiles está relacionado con la disminución de la TRE en Estados Unidos, el cual pasó en 1930 de un valor de 100:1 a 20:1 en el 2000 [6].

I.3.2 Emisiones de gases de efecto invernadero

Otra problemática importante de impacto ambiental está relacionada con la emisión de gases provenientes de la combustión de combustibles fósiles. Uno de los principales productos de combustión es el CO₂, el cual no solo afecta la calidad del aire, sino también juega un papel importante en el cambio climático debido al *efecto invernadero*. Dada la intervención del hombre, las emisiones de gases de efecto invernadero han incrementado excesivamente haciendo que la temperatura media del planeta siga aumentando. Entre estos gases el CO₂ es el más representativo (**Figura I.5**), por lo que las emisiones de CO₂ son objeto de análisis en modelos predictivos del aumento de la temperatura, confirmando la preocupante relación entre este gas y el calentamiento global [7].

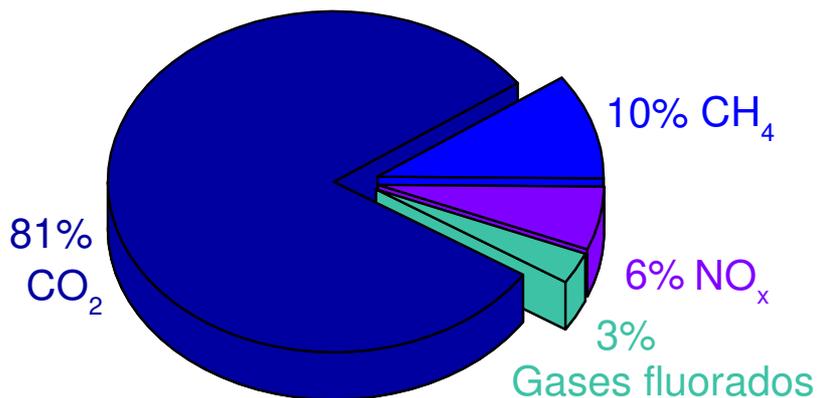


Figura I.5 Gases de efecto invernadero [8]

Aproximadamente, el aumento de temperatura promedio en la superficie del planeta desde el inicio de la industrialización hasta la actualidad ha sido de 1,1°C y se asocia principalmente a la emisión masiva de CO₂ antropogénica al ambiente [9]. Este incremento en la temperatura global puede llegar a ser de 2°C si las emisiones de CO₂ llegan al trillón de toneladas (10¹²), de las cuales más de la mitad ya han sido emitidas [10]. En la **Figura I.6** se puede notar históricamente cómo han evolucionado las emisiones globales de CO₂, dando cuenta de su preocupante incremento. En el año 2018 se presentó un aumento del 2%, siendo el mayor incremento experimentado en los últimos 7 años, elevando la concentración de este gas a 411 partes por millón [9]. La gran emisión de este gas de efecto invernadero es el responsable de muchos fenómenos que se observan en la actualidad, como es el caso del calentamiento de océanos, derretimiento de polos, glaciares y capas de nieve, aumento del nivel de mares, acidificación de océanos (debido al aumento del CO₂ absorbido por el agua) y aumento de eventos climáticos extremos como lluvias intensas e incrementos de temperatura [9].

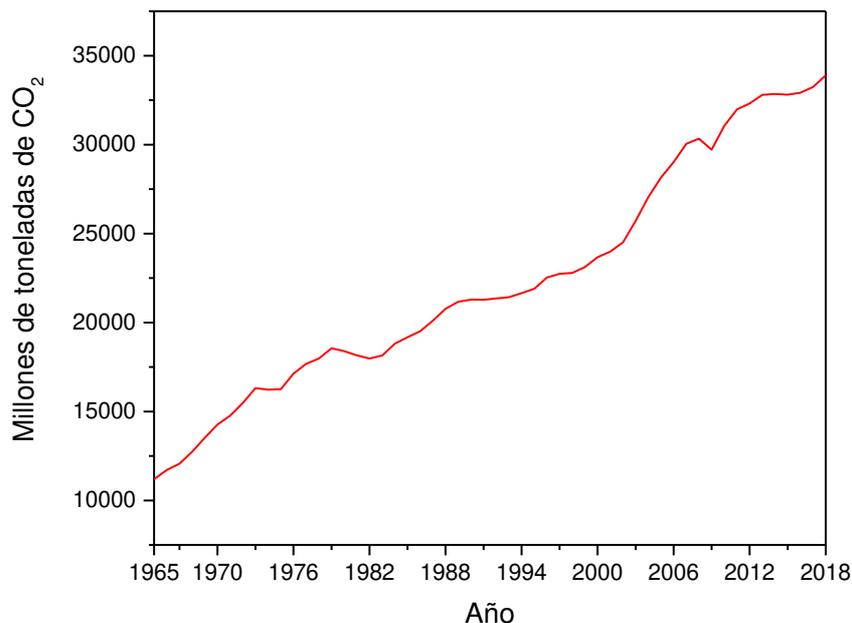


Figura I.6 Evolución de las emisiones de CO₂ en el tiempo [1]

I.3.3 Contaminación del aire

Analizando los productos de combustión, también se puede notar la presencia de NO_x, SO_x, material particulado, entre otros compuestos que conllevan al deterioro de la calidad del aire. La **Tabla I.1** muestra los efluentes que normalmente se tienen en una planta de generación de energía, y sus concentraciones típicas de salida, empleando diferentes combustibles. Algunos de los perjuicios que conllevan estas emisiones en el ambiente y nuestra salud, se enuncian a continuación:

- Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son la fuente de severos problemas ambientales tales como la lluvia ácida, la formación de smog, calentamiento global y el debilitamiento de la capa de ozono. Estos compuestos son producidos por la oxidación de átomos de nitrógeno enlazados a las moléculas de hidrocarburos, o por la oxidación del nitrógeno molecular presente en el aire de combustión debido a las altas temperaturas [11].
- Por su parte, los óxidos de azufre (SO_x) se les considera componentes claves en la formación de lluvia ácida, debido a que forman ácido sulfúrico (H₂SO₄) en la atmósfera. Adicionalmente, causan irritación en las vías respiratorias, deterioran los cultivos y ocasionan problemas de visibilidad, además de corrosión en pinturas de autos y estructuras que se encuentran cerca de los focos de emisión [12].

- El material particulado se ha clasificado según su diámetro aerodinámico, *Ultra fina* < 0.1 μm , *Fina* < 1 μm y *Grueso* > 1 μm . El tamaño de las partículas determina el lugar en el que se depositan en el sistema respiratorio, las gruesas llegan a la zona superior del tracto respiratorio, mientras que las finas y ultra finas llegan hasta los alveolos pulmonares. La composición del material particulado es variado y está constituido por varios contaminantes, como lo son sulfatos, nitratos, cloruros, amoníaco, carbón, polvo mineral, metales, iones y otros gases reactivos [13]. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) 3 millones de muertes prematuras en el 2012 fueron ocasionadas por el material particulado menor a 10 μm , el cual es responsable de cáncer y enfermedades cardiovasculares y respiratorias. Además, se tiene evidencias que las partículas de menor tamaño (finas y ultra finas) son aún más peligrosas [13,14].

Tabla I.1 Concentración de emisiones en plantas de generación de energía

[11]

Compuesto	Gas Natural	Fueloil*	Carbón
NO _x (ppm)	25-160	100-600	150-1000
SO _x (ppm)	<0,5 - 20	200-2000	200-2000
CO ₂ (%)	5-12	12-14	10-15
O ₂ (%)	3-18	2-5	3-5
H ₂ O (%)	8-19	9-12	7-10
N ₂	Balance	Balance	Balance

*Depende del Fueloil utilizado.

I.4 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

Ante las problemáticas planteadas, se hace necesario la implementación de combustibles alternativos que reemplacen gradualmente el importante papel que tienen los combustibles fósiles. El nuevo combustible debe producir menos contaminantes para favorecer al medio ambiente y promover el desarrollo sostenible. En este contexto, el hidrógeno puede ser una posible solución como combustible limpio, dadas las características que exhibe como vector energético. Algunas de ellas se muestran a continuación:

- Como se ilustra en la **Tabla I.2**, la energía específica que tiene el hidrógeno es más de tres veces superior al de la gasolina y el diésel convencional. Lo que significa que la energía que se libera en la combustión del H₂ por unidad de masa es significativamente mayor.
- El único producto de combustión del hidrógeno es el agua, por lo que no se tendrían problemas de emisiones ni control de subproductos.
- El uso de celdas de combustible de hidrógeno pueden llegar a ser dos veces más eficientes que las tecnologías de combustión tradicionales, tanto para la producción de energía eléctrica como para la generación de movimiento [15].
- El hidrógeno puede promover el desarrollo sostenible al ser usado como combustible, dado que la energía producida es de alta calidad y benigna para el ambiente al ser un vector energético que no produce contaminantes [16].
- Comparando con la electricidad, el hidrógeno puede ser almacenado por largos periodos de tiempo, representando una fuente energética sustentable.
- La producción de hidrógeno favorece la descentralización del sistema y una solución local a la red energética nacional, teniendo en cuenta que los equipos que se requieren para abastecer este combustible son de baja escala y pueden beneficiar poblaciones más aisladas. Además, el tamaño de estos equipos permite un rápido avance desde el diseño hasta la puesta en marcha, mostrando gran adaptabilidad ante cambios inesperados en la demanda energética [16].
- Desde el punto de vista de la exergía (máximo trabajo obtenible a partir de una determinada cantidad de energía que se obtiene por la interacción con el ambiente de referencia), el hidrógeno como combustible representa un sistema de generación de potencia mucho más eficiente (incluyendo celdas de combustible), disminuyendo a su vez el coeficiente de irreversibilidades producidas por los combustibles fósiles [16].

Vale aclarar que el hidrógeno no es una fuente de energía sino un portador o vector energético, presentando ciertas similitudes con la electricidad. Entre las cuales están que requieren de una fuente de energía para ser producidos, no generan gases de efecto invernadero, particulados ni otros contaminantes. No obstante, dependiendo de cómo se

originen, pueden emitir CO₂ en su proceso de producción. A pesar de las semejanzas, existen también claras diferencias entre el hidrógeno y la electricidad. La principal diferencia radica en que el hidrógeno está compuesto de moléculas y no solo electrones, facilitando así su almacenaje y transporte de manera estable [18].

Tabla I.2 Energía específica de algunos combustibles [17]

Combustible	Energía específica (MJ kg⁻¹)
Hidrógeno	143
Metano	55,6
Gas natural	53,6
Propano (GLP)	49,6
Gasolina (Petróleo)	46,4
Diésel	45,4
Biodiesel	42,2

I.4.1 Celdas de combustible de hidrógeno

Con el objetivo de emplear de manera eficiente el H₂ para la generación de energía, se ha implementado desde el siglo XXI la tecnología de las celdas de combustible [19]. Mediante el uso de estos equipos se evita el proceso de combustión (cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot), se genera potencia minimizando la emisión de contaminantes, y es posible alcanzar eficiencias entre 50 y 85% [19–21]. En la **Figura I.7** se representa el esquema general de una celda de combustible individual, la cual consiste en un electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo, dándose el flujo de iones y corriente eléctrica debido a la reacción electroquímica. A pesar que el principio de funcionamiento es muy similar al de una batería, existe una marcada diferencia entre estos dos dispositivos, dado que la batería libera una cantidad limitada de energía almacenada hasta que los reactivos son consumidos en su totalidad. La celda de combustible en cambio, es un dispositivo que opera continuamente, suministrando potencia mientras se alimentan el combustible (H₂) y el oxidante (O₂).

Dentro de las celdas de combustible, existe una clasificación según las especificaciones de su diseño y condiciones de operación. En la **Tabla I.3** se ilustran algunas características de los tipos de celdas de combustibles. Notar que si bien las celdas

pueden operar a baja temperatura (donde sobresalen las celdas tipo PEM) necesitan un tratamiento de purificación para el hidrógeno alimentado, dado que pequeñas trazas de CO pueden envenenar el equipo afectando la vida útil de los electrodos.

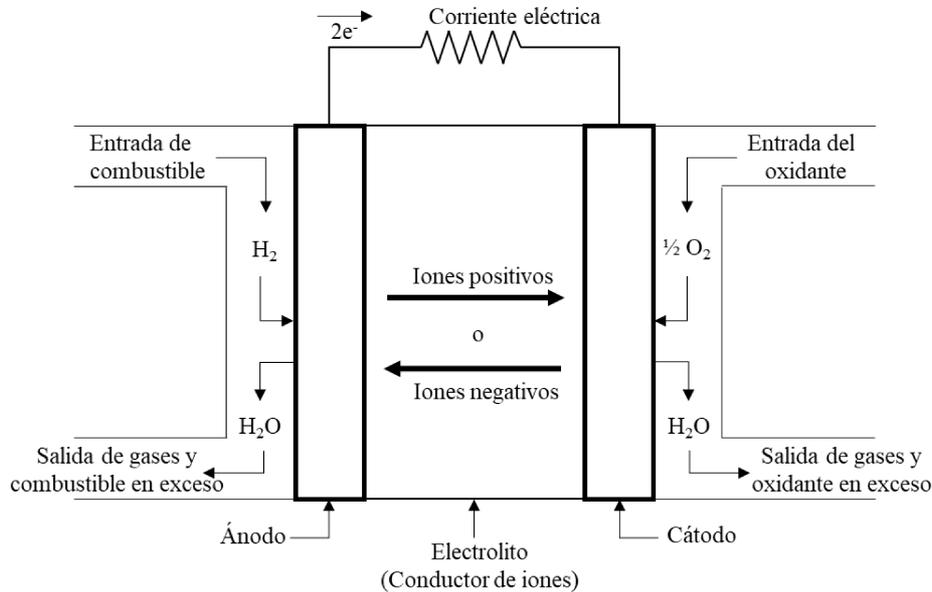


Figura I.7 Esquema general de una celda de combustible individual. Adaptado de [21]

Tabla I.3 Características de los tipos de celdas de combustible

Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Purificación externa de H ₂ ^a	Electrolito/ Catalizador	Flujo de iones
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	40 – 80	Si	Membranas poliméricas / Pt	H ⁺
Ácido fosfórico (PAFC)	150 – 220	Si	H ₃ PO ₄ - SiC / Pt	H ⁺
Alcalina (AFC)	50 – 200	Si	KOH / Pt	OH ⁻
Carbonato fundido (MCFC)	600 – 700	No	Carbonatos - LiAlO ₂ / Ni, NiO	CO ₃ ⁼
Óxido sólido (SOFC)	600 – 1000	No	Perovskitas/ Perovskitas	O ⁼

^a El hidrógeno alimentado debe ser de alta pureza, sin trazas de CO (concentración menor a 10 ppm)

Puntualmente, la industria automotriz ha empleado celdas de combustible (principalmente tipo PEM) en vehículos que funcionan con H₂ como combustible, alcanzando autonomías mayores a 500 km y presentando la ventaja de no generar emisiones [22–24]. En el 2016 [25], Nissan desarrolló el primer prototipo de vehículo eléctrico movido por etanol, el cual consta de un reformador (el cual produce el hidrógeno que funciona como combustible) seguido de una celda de combustible de óxido sólido de alta temperatura (SOFC), presentando una autonomía superior a los 600 km. Esto demuestra la importancia de las celdas de combustible en la actualidad y del hidrógeno como vector energético.

I.4.2 Demanda de hidrógeno mundial

En términos energéticos, la demanda mundial de hidrógeno está alrededor de 330 millones de toneladas equivalentes de petróleo (TEP), siendo incluso mayor al suministro de energía de toda Alemania [18]. La **Figura I.8** muestra la demanda anual de hidrógeno a nivel mundial, estableciendo el proceso para el cual es requerido, además, se diferencia entre los procesos que necesitan de hidrógeno libre de contaminantes o sub-productos, y otros en los que se alimenta H₂ sin ser separado de otros gases. Teniendo en cuenta la demanda total de hidrógeno (puro y en mezcla), el 33% se emplea en refinerías de petróleo para remover impurezas del crudo (principalmente azufre mediante hidrotratamientos), agregar valor a productos pesados (hidrocracking) y mejorar la calidad y remover oxígeno de biocombustibles. En las empresas de producción de compuestos químicos, se destina un 27% a la síntesis de amoníaco para la producción de fertilizantes, y un 11% para la generación de metanol. Un 3% del hidrógeno se utiliza en la producción de hierro y acero, principalmente en la ruta de reducción directa del mineral de hierro, mientras que el porcentaje restante se emplea en industrias (principalmente en cementeras y empresas para la producción de metales y productos químicos) que requieren transferencia de calor a alta temperatura (mayor a 400 °C) para diferentes propósitos (derretir, gasificar, secar y llevar a cabo reacciones químicas).

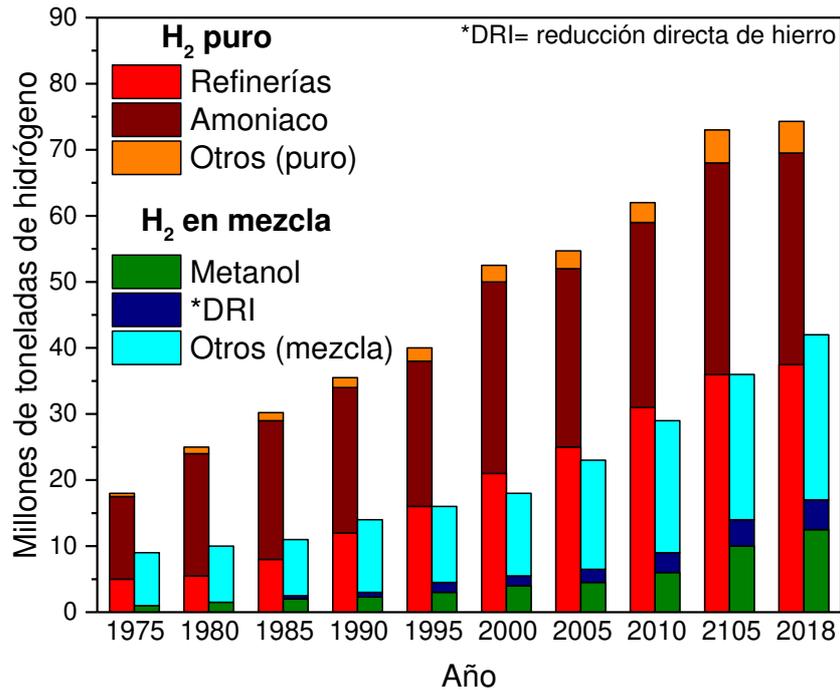
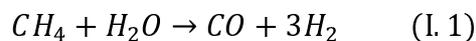


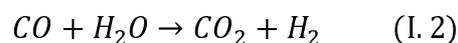
Figura I.8 Demanda anual global de hidrógeno.

I.4.3 Procesos de producción de hidrógeno

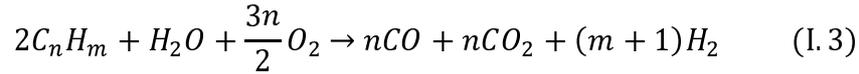
Desafortunadamente en la actualidad, la producción de hidrógeno a nivel global se lleva a cabo principalmente a partir de combustibles fósiles (96%), siendo responsable de la emisión de aproximadamente 830 millones de toneladas de CO₂ anuales, lo que es equivalente a las emisiones de Indonesia y el Reino Unido [18]. Se puede observar en la **Figura I.9** que la mayor producción de H₂ se obtiene a partir del gas natural, el cual está constituido mayoritariamente por metano [26]. De esta forma, la principal reacción de producción es el reformado de metano (I.1).



La cantidad de vapor de agua empleada en el reformado siempre está en exceso, con el fin de disminuir la deposición de carbón (dado que el agua es oxidante) y aumentar el rendimiento a hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento del gas de agua (I.2) que se conoce como WGS por su sigla en inglés “Water Gas Shift”.



En el caso de la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos (30%), se emplea la oxidación parcial de estos combustibles (I.3). Siendo una reacción exotérmica en la que se incluyen una mezcla de hidrocarburos livianos y pesados.



Por su parte, la gasificación de carbón (18%) posee un mecanismo similar a la oxidación parcial de combustibles pesados. La temperatura que se emplea está entre 800 y 900 °C, obteniendo principalmente CO₂, CO y H₂, con una leve producción de metano [27].

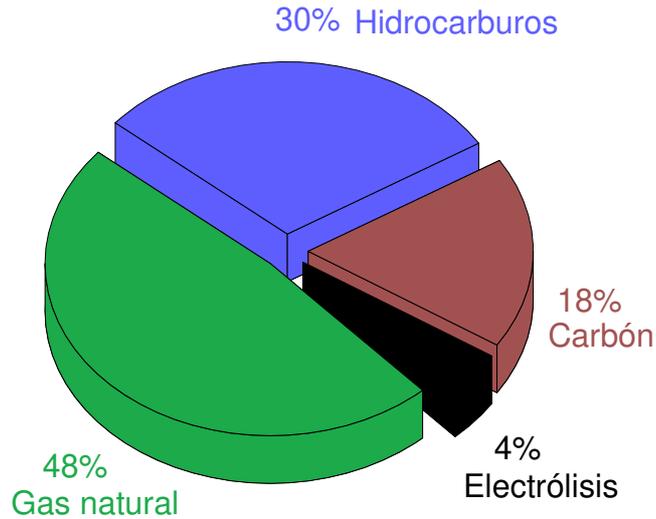
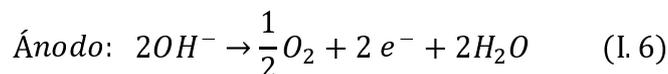
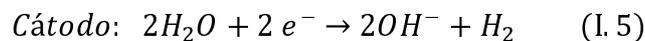
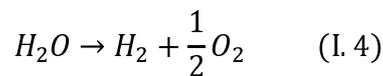


Figura I.9 Producción de H₂ a nivel mundial a partir de diferentes materias primas [27]

El empleo de las materias primas anteriormente nombradas (CH₄, otros hidrocarburos y carbón) tiene consecuencias perjudiciales sobre el medio ambiente. Lo que indica la necesidad de buscar otras alternativas de producción de este vector energético que no involucren daños significativos al ambiente.

A partir de la electrólisis del agua se produce un 4% del H₂. En este proceso, se divide la molécula de agua al someterla a una corriente eléctrica, causando su descomposición en H₂ y O₂ (I.4). Esta reacción se da mediante una reducción (I.5) y una oxidación (I.6) en los diferentes electrodos del sistema, generándose el producto de interés (hidrógeno) en la reacción de reducción en el cátodo.



Este proceso es bastante limpio, no genera emisiones ni subproductos y la materia prima es el agua, siendo uno de los compuestos más abundantes en el mundo. Sin embargo, como se observó previamente en la **Figura I.9**, la electrólisis del agua no se utiliza a gran escala a nivel mundial en la generación de hidrógeno. Esto se puede explicar dado el elevado costo de producción debido a las bajas conversiones y el alto consumo de potencia eléctrica. Normalmente, un electrolizador común requiere cerca de 50kWh para producir 1 kg de H₂ [17]. En el caso que se realizara toda la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua, la demanda eléctrica anual sería de 3600 TWh, resultando mayor a la generación eléctrica de toda la Unión Europea [18].

Al examinar el panorama energético planteado, no quedan dudas que se requiere de un proceso de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, que promueva la conservación del medio ambiente y el desarrollo sostenible, con un costo de operación rentable que pueda ser llevado a gran escala.

I.5 REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR COMO ALTERNATIVA DE PRODUCCIÓN DE H₂

Una alternativa interesante para la producción de hidrógeno es el reformado de bio-etanol con vapor (I.7) ($\Delta H = 173 \text{ kJ mol}^{-1}$), teniendo en cuenta que parte de un recurso renovable y su proceso de producción es amigable con el medio ambiente. Si bien la reacción de reformado produce CO₂, la materia prima proviene de la fermentación de biomasa, por tanto el proceso global no tendría efecto sobre la huella de carbono. Por este motivo, este proceso es objeto de constante estudio en los últimos años.

I.5.1 Producción de bio-etanol

Analizando el bio-etanol como materia prima, se puede notar que la producción de este alcohol ha aumentado en los últimos años (**Tabla I.4**). Una de las razones es su papel como aditivo de combustible o incluso como combustible alternativo; desafortunadamente, su baja densidad energética es una de las principales desventajas que presenta para ser usado directamente como combustible [28]. Por tanto, se presenta como un candidato apropiado para ser materia prima en el proceso de producción de hidrógeno.

Estados Unidos lidera la producción de etanol a nivel mundial (56% del total producido en el mundo), superando al segundo mayor productor por más del doble. Para

la producción de este alcohol, se destina cerca del 35% de su cosecha de maíz, siendo este grano la principal materia prima empleada [29,30]. Argentina por su parte se consolida como el octavo mayor productor mundial de bio-etanol, contando con 18 plantas industriales de producción, en las que se emplean caña de azúcar y maíz como fuente de azúcares fermentables. Estas empresas se dividen en 13 refinerías en base a azúcar en las provincias de Tucumán, Salta y Jujuy y cinco plantas a partir de maíz en Córdoba, San Luis y Santa Fe, siendo mayor la producción de bio-etanol a partir de maíz (53% del total), según la Secretaría de Gobierno de Energía [31].

Tabla I.4 Producción de etanol anual de diferentes regiones (millones de galones)

[32]

Región	Año				
	2014	2015	2016	2017	2018
Estados Unidos	14313	14807	15413	15936	16061
Brasil	6760	7200	6760	6860	7920
Unión Europea	1445	1387	1377	1400	1430
China	635	813	845	860	1050
Canadá	510	436	436	470	480
India	85	195	275	210	400
Tailandia	310	334	322	370	390
Argentina	160	211	264	290	290
Resto del mundo	865	391	490	414	549
Total	25083	25774	26182	26810	28570

Observando la creciente producción mundial de bio-etanol, no quedan dudas que es una interesante fuente para producir H₂. Una de las vías para producir H₂ a partir de bio-etanol es mediante el reformado con vapor (I.7), produciendo seis moles de hidrógeno por cada mol de etanol alimentado, representando una elevada productividad y un alto rendimiento a hidrógeno. Sin embargo, en este proceso pueden ocurrir otras reacciones que disminuyen la selectividad a H₂. En la **Tabla I.5** se muestran las principales reacciones que podrían producirse en paralelo.

Tabla I.5 Reacciones en el reformado de etanol con vapor [33]

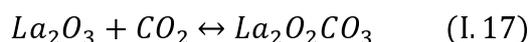
Reacción	Descripción
$CH_3CH_2OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$ (I. 7)	Reformado de etanol con vapor
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (I. 8)	Reacción de gas de agua
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$ (I. 9)	Deshidrogenación de etanol
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$ (I. 10)	Deshidratación de etanol
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$ (I. 11)	Descomposición de etanol
$CH_3CHO \leftrightarrow CH_4 + CO$ (I. 12)	Descomposición de acetaldehído
$CH_3CHO + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2 + H_2$ (I. 13)	Reformado de acetaldehído con vapor
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$ (I. 14)	Reformado de metano con vapor
$2 CH_4 \leftrightarrow C_2H_4 + 2 H_2$ (I. 15)	Deshidrogenación de metano
$C_2H_4 \rightarrow \text{polimerización} \rightarrow \text{coque}$ (I. 16)	Polimerización de etileno

Dadas las diversas reacciones posibles, la búsqueda de catalizadores adecuados juega un papel muy importante, no sólo para mejorar la reactividad del etanol asegurando conversión completa, sino también para influir en el mecanismo de reacción, buscando maximizar la cantidad de H_2 producido, así como minimizar la deposición de coque que puede llevar a la contaminación, obstrucción y desactivación del catalizador. Es decir, se necesita un catalizador que sea activo, estable y selectivo a hidrógeno.

I.5.2 Catalizadores basados en metales nobles

La actividad catalítica de los metales nobles como fase activa se ha estudiado extensamente en el reformado de etanol [34,35]. Liguras et al. [36] estudiaron la influencia de diferentes metales nobles (Rh, Ru, Pt, Pd) en catalizadores soportados en alúmina a temperaturas entre 600-850 °C, encontrando que el Rh exhibe el mejor comportamiento catalítico, en términos de conversión y selectividad a hidrógeno cuando se usa baja carga metálica (1 %p/p). El buen desempeño del Rh puede ser atribuido a su alta actividad en la ruptura del enlace C-C y C-H [37] favoreciendo la conversión de etanol y la formación de moléculas más pequeñas como el H_2 . En relación a lo anterior, Cavallaro et al. [38] sintetizaron catalizadores de Rh con mayor contenido metálico (5 %p/p) utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte, obteniendo rendimientos a hidrógeno cercanos al estequiométrico (5.5 mol de H_2 por mol de EtOH alimentado) (ver Ecuación I.7) operando a 650 °C a una velocidad espacial de GHSV= 5000 h^{-1} (por su sigla en inglés “gas hour space velocity”).

Por su parte, Osorio Vargas et al. [39,40] confirmaron la buena actividad del Rh usando catalizadores con 1 %p/p de este metal como fase activa. Adicionalmente, estudiaron el efecto que tiene el soporte en la actividad y estabilidad del catalizador. Los autores emplearon como soporte γ -Al₂O₃ dopado con La₂O₃ y CeO₂, estableciendo la sinergia entre estos dos últimos óxidos. La acidez asociada a la γ -Al₂O₃ hace que el etanol se deshidrate produciendo etileno (I.10) el cual se podría depositar en el catalizador en forma de coque al polimerizarse (I.16). La adición de lantano al soporte aumenta considerablemente la estabilidad del catalizador, lo cual puede ser explicado debido a que funciona como intermediario (I.17, I.18) favoreciendo la eliminación de especies de carbón interaccionando con el metal soportado (C-M_n), evitando la desactivación del catalizador. Del mismo modo, los autores estudiaron la influencia de soportes mixtos de CeO₂ y La₂O₃, encontrando que la oxidación y descomposición de intermediarios se ve favorecida dadas las vacancias de oxígeno que la ceria presenta, disminuyendo así la selectividad a compuestos con dos y tres átomos de carbono (C2 y C3).



Por tanto, es de resaltar que el soporte juega un rol importante en la estabilidad y el mecanismo de reacción, lo que permite utilizar catalizadores con bajas cargas metálicas (menor a 1 %p/p) que exhiban buenas propiedades catalíticas, al emplear un soporte adecuado. Coronel et al. [41] sintetizaron catalizadores de Rh con una carga metálica de 0,6 %p/p utilizando como soporte óxidos mixtos de La₂O₃-SiO₂, obteniendo los mejores resultados para el catalizador con 15 %p/p de lantana, siendo estable por más de 24 horas a 500 °C con una relación agua/etanol (mol/mol) de 5 y un W/F de 4.9 10⁻³ g h L⁻¹. La producción de hidrógeno encontrada fue comparable con otros sólidos reportados en la literatura con mayor porcentaje de Rh [40,42].

Además del Rh, se ha reportado en la literatura, el desempeño catalítico de catalizadores en base a Ru evaluados con mayor carga metálica (5 %p/p); con los cuales fue posible obtener resultados muy similares a los alcanzados con una menor carga de Rh (1 %p/p) [36], presentando una mejor opción debido a su menor costo. Carbajal Ramos et al. [43] confirmaron la importante actividad catalítica del Ru soportado en CeO₂/YSZ al compararlo con el Pd y el Ag. Los autores encontraron que el catalizador con Ru presentó el mejor rendimiento catalítico debido a la mayor selectividad a H₂, en

comparación a los materiales con Pd y Ag. Además, resaltaron que el soporte promovió la estabilización de la dispersión del Ru y previno su desactivación por coque.

I.5.3 Catalizadores basados en metales no nobles

A pesar de su buena actividad y estabilidad en la reacción de reformado de etanol, los metales nobles tienen la desventaja de su alto costo, lo que representa un posible problema pensando en su aplicación a mayor escala. Por esta razón, los metales no nobles, como el Ni y el Co, son objeto de continuo estudio debido a su relativo bajo costo y alta actividad en la ruptura del enlace C-C [44]. Sin embargo, la principal desventaja de estos catalizadores es la desactivación en condiciones de reacción [45,46]. Esta desactivación ha sido estudiada por diversos autores, atribuyéndola a la sinterización del metal y/o la deposición de carbón. Montero et al. [47] estudiaron el mecanismo de desactivación de catalizadores de Ni soportado (Ni/La₂O₃-Al₂O₃) evidenciando principalmente tres etapas, la primera consta de alta conversión y selectividad a hidrógeno por lo que la concentración de etanol y acetaldehído es baja; seguidamente, viene un descenso drástico de la conversión asociado al bloqueo de los sitios activos por deposición de carbón no filamentoso que obstruye el Ni; finalmente, la actividad residual del catalizador permanece casi constante mientras la concentración de etanol es elevada, continuando la progresiva deposición del carbón tanto filamentoso como no filamentoso. Los autores resaltaron que el carbón filamentoso no afecta significativamente la desactivación del catalizador, dado que en la punta del filamento se ubica el Ni, permaneciendo disponible a los reactivos.

Por otro lado, el cobalto es un metal no noble que exhibe también propiedades interesantes en el reformado de etanol, dada su alta actividad en la ruptura de enlaces C-C y C-H [48]. Bueno y colaboradores [49] presentaron un trabajo de revisión acerca de la influencia de algunos catalizadores en el reformado de etanol, donde se resaltó el buen papel del Co y el Ni en dicha reacción. El estudio mencionó la habilidad del Ni para hidrogenar especies CH_x que se forman de la ruptura del enlace C-C, favoreciendo así la formación de metano a baja temperatura. De forma contraria, el Co propicia la deshidrogenación y formación de acetaldehído, presentando una relación (CO+CO₂)/CH₄ mayor a 1 en su distribución de productos. En estudios más recientes, Ogo y Sekine [50] presentaron un trabajo de revisión sobre catalizadores basados en metales no nobles para el reformado de etanol, concordando que la selectividad a metano en los catalizadores de

Ni es mayor a la exhibida por los materiales basados en Co. Es de resaltar que la formación de metano no es deseada, debido a que el reformado de metano requiere temperaturas mayores a 600 °C [51,52], lo que disminuye la selectividad a H₂, destacando así al cobalto como fase activa en el reformado de etanol.

Sin embargo, es de suma importancia conocer cuál es la principal fase activa del Co en la reacción de reformado de etanol, con el objetivo de optimizar el pretratamiento a realizar y seleccionar soportes que favorezcan la estabilidad de la fase activa. En este aspecto, algunos autores [53] reportan que únicamente el cobalto metálico es activo en esta reacción. Otros [54,55] han reportado que debe existir un equilibrio entre los estados de oxidación Co⁰ y Co²⁺ buscando obtener materiales que presenten un buen desempeño catalítico en condiciones de reacción. Bueno y colaboradores [56] estudiaron la estabilidad de catalizadores de cobalto soportados en γ -Al₂O₃ modificados con CeO₂ y La₂O₃ en la reacción de reformado de etanol, encontrando que al controlar la relación Co²⁺/Co⁰ se obtienen catalizadores activos y estables. Los autores afirmaron que esta relación de estados de oxidación es altamente sensible a la temperatura de reacción, la composición de reactivos y al tratamiento de la muestra, previo a su uso en condiciones de reacción. Resultados similares fueron encontrados por Ozkan y colaboradores [57], concluyendo que la espinela Co₃O₄ no era activa en la reacción de reformado. Adicionalmente, Passos et al. [48] encontraron que una relación molar de Co²⁺/Co⁰ cercana a 1/3 presenta el mejor equilibrio entre conversión de etanol y deposición de carbón, garantizando una mejor estabilidad. En este sentido, Ogo y Sekine [50] analizaron en su trabajo de revisión la bibliografía reportada recientemente acerca del efecto de los estados de oxidación del cobalto sobre la actividad y estabilidad catalítica. Los autores reportaron que la presencia de ambas especies es conveniente para el desempeño en reacción, debido a que la especie Co⁰ es activa en el rompimiento de enlaces C-C, mientras que el Co²⁺ favorece la adsorción del agua y la formación de especies acetato.

Es importante tener en cuenta que en comparación con los metales nobles, la carga metálica que se emplea en catalizadores basados en metales no nobles suele ser significativamente más alta. Fajardo y colaboradores [58] estudiaron el contenido de cobalto en catalizadores soportados en CeO₂ encontrando que el catalizador con mayor carga metálica (20 %p/p) presentó el mejor comportamiento catalítico al evaluarlo a 600°C, con conversiones del 100%, mostrando alta selectividad a hidrógeno y estabilidad durante 16 horas en reacción. El buen desempeño del catalizador fue atribuido a la

interacción metal-soporte que incrementa con el aumento del contenido de Co. Este comportamiento coincide con el estudio realizado por Assaf y colaboradores [59] en catalizadores de Co soportados sobre ceria evaluados a menor temperatura (500 °C), donde encontraron los mejores resultados para una carga de cobalto 20 %p/p, relacionando dicha estabilidad con una mejor interacción con el cerio. El estudio concluyó además que las variables de síntesis (método de preparación, sal precursora, solventes usados, temperaturas de secado y calcinación, entre otras) afectan considerablemente las propiedades del catalizador. Esta afirmación concuerda con los resultados obtenidos por Noronha y colaboradores [60], donde además aseguraron que el tamaño de partícula de la fase activa influye en la actividad catalítica. Los autores emplearon catalizadores de Co soportado en nanofibras de carbono con diferentes tamaños de partícula (2.6 – 16 nm), encontrando que las partículas más pequeñas presentaron mayor actividad y estabilidad. Este fenómeno lo atribuyen a que la reacción de reformado es sensible a la estructura, explicando que las partículas más pequeñas ubicadas en las esquinas y bordes del catalizador son las más activas. Adicionalmente, Bueno y colaboradores [49] realizaron un análisis del tamaño de partícula en su trabajo de revisión, afirmando que no solo influye en la actividad y selectividad, sino también en la reducibilidad y el tipo de deposición de carbón del catalizador. Las partículas más pequeñas suelen ser menos estables y por tanto tienden a oxidarse/reducirse más fácilmente, afectando las propiedades redox del catalizador. Cuando están en reacción la deposición de carbón en estas partículas suele ser menor y de tipo amorfo dándose la encapsulación del metal, mientras que las partículas grandes propician la formación de carbón filamentoso. Los autores concluyeron que un estudio en modo *operando* es la mejor forma de caracterizar el catalizador, con el fin de obtener información estructural y electrónica en simultáneo con medidas de actividad y selectividad. Por lo tanto, se puede concluir que no solo la carga metálica de la fase activa influye en el desempeño catalítico, sino también la dispersión y el tamaño de partícula de la misma.

La distribución de productos de reacción está directamente relacionada con la selectividad a hidrógeno y la estabilidad, debido a que la formación de algunos compuestos disminuye el rendimiento a H₂, y favorece la deposición de carbón y desactivación del catalizador. Sun et al. [61] analizaron el mecanismo de reacción a 450 °C, empleando catalizadores de cobalto soportados en ZrO₂, encontrando que en estos sistemas, la producción de hidrógeno se da principalmente mediante el reformado de

acetona, el cual se genera por condensación/cetonización de acetaldehído; mientras que Passos et al. [48] empleando catalizadores Co/Al₂O₃ a 450 °C evidenció una clara tendencia por la deshidratación de etanol debido a la acidez que el soporte le otorgaba a la muestra, obteniendo etileno en la distribución de productos. Adicionalmente, Assaf y colaboradores [62] encontraron que la basicidad de los sólidos Co₃O₄/La₂O₃ evaluados en reacción a 500 °C favorecía la deshidrogenación de etanol observándose acetaldehído en los productos de reacción. Por esta razón, algunos autores [53,63] han estudiado la influencia de soportes en la actividad selectividad y estabilidad del catalizador, entre ellos, Llorca et al. [63] analizaron el desempeño catalítico de sólidos en base a Co soportados sobre MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂ y Sm₂O₃ a temperaturas entre 300 y 450 °C. Los autores encontraron diferentes resultados en actividad y selectividad, a pesar de emplear la misma fase activa, lo cual fue atribuido a las propiedades de cada soporte (acidez, superficie específica, interacción con el metal, entre otras) y a la formación de diferentes especies de Co. En este sentido, Batista et al. [53] evaluaron catalizadores de Co soportados sobre SiO₂, MgO y Al₂O₃ en reacción a 400 y 550 °C, encontrando que el material soportado en Al₂O₃ presentó una mayor cantidad de etileno en su distribución de productos y una mayor deposición de carbón. Lo cual se asocia a la acidez del sólido, que favorece la deshidratación de etanol a etileno, polimerizándose después para producir coque. Por tanto, se puede destacar que el soporte interviene significativamente en el desempeño catalítico de los catalizadores, direccionando el mecanismo de reacción y por tanto su estabilidad en condiciones de reacción.

Teniendo en cuenta la importancia del soporte, algunos autores han incorporado la fase activa en catalizadores estructurados. Este tipo de catalizadores representa una opción para el posterior escalado, además de disminuir significativamente la caída de presión comparado con catalizadores en polvo. Casanovas et al. [64] estudiaron el comportamiento catalítico de monolitos de cordierita recubiertos por Co/ZnO a 450 °C, encontrando excelente rendimiento a hidrógeno. Dentro de las técnicas de impregnación de la fase activa, reportaron que los métodos de co-precipitación con urea y sol-gel exhibieron la mejor adherencia; además, evidenciaron que la cordierita del monolito fue activa en la reacción de WGS, lo que incrementó la selectividad global a H₂. Por su parte, López et al. [65] realizaron la evaluación catalítica en micro-monolitos de silicio funcionalizado con cobalto como fase activa. Este reactor a escala se plantea como un

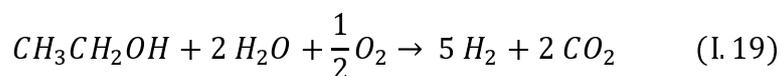
diseño portátil de alimentación a una celda de combustible. Los autores reportaron mejores resultados en este micro-monolito que en micro-reactores comunes o monolitos convencionales, en términos de producción de hidrógeno por unidad de volumen y tiempo de residencia.

Del mismo modo, se ha estudiado la incorporación de dopantes y promotores que mejoran el rendimiento catalítico de los sólidos. Barroso et al. [66] encontraron que la adición de tierras raras (La, Ce y Pr) como dopantes en catalizadores de Co/MgAl₂O₄ tiene un efecto beneficioso en la estabilidad del catalizador, disminuyendo la deposición de carbón. Llorca y colaboradores [67] emplearon diferentes dopantes (Fe, Ni, Cu, Cr y Na) en catalizadores estructurados de Co/ZnO en las reacciones de WGS y reformado de etanol, donde encontraron que el Fe y Cr mejoran la actividad en la reacción de reformado, dado que las aleaciones formadas entre estos promotores y la fase activa exhiben un mejor intercambio redox entre las especies de cobalto oxidado y metálico.

Es de resaltar que las condiciones de operación, influyen notoriamente el rendimiento a hidrógeno. Las situaciones más favorables son utilizar una alta temperatura de reacción (dada la endotermicidad de la reacción de reformado), mantener una relación agua/etanol elevada (para disminuir la deposición de carbón) y disminuir velocidad espacial (aumentando el tiempo de contacto entre reactivos y sitios activos). No obstante, estas condiciones deben ser optimizadas para cada catalizador, con el fin de mejorar a su vez el gasto asociado al consumo energético.

I.5.4 Oxi-reformado de etanol con vapor

Una alternativa que se ha estudiado para mejorar la estabilidad de los catalizadores, es la adición de oxígeno en la corriente de alimentación, dando lugar al reformado oxidativo (oxi-reformado) de etanol (I.19), el cual tiene la ventaja de disminuir los depósitos carbonosos, al oxidarlos conforme avanza la reacción [68], permitiendo que la superficie de la fase activa permanezca accesible a los reactivos. Adicionalmente, se ve un beneficio termodinámico al disminuir la endotermicidad de la reacción, dado que se da la combustión parcial del etanol, disminuyendo de esta forma el consumo energético [69].



Palma et al. [70] sintetizaron catalizadores bi-metálicos Pt-Ni/CeO₂-SiO₂ con el fin de evaluar la estabilidad del sólido en reformado y oxi-reformado de etanol, evidenciando conversión completa durante más de 40 horas con la adición de oxígeno, incluso a bajas temperaturas (300 °C). En publicaciones más recientes [71], los autores aumentaron el tiempo de evaluación a más de 300 horas para el mismo catalizador con el fin de analizar la estabilidad a largo plazo. La temperatura de reacción fue de 500 °C con una relación O₂/EtOH de 0,5 (mol/mol), observando actividad catalítica en todo el tiempo evaluado. Sin embargo, se evidenció una caída de la conversión hasta 80 % incluso a las condiciones más favorables (mayor tiempo de contacto).

Noronha y colaboradores [72] estudiaron el efecto de la adición de oxígeno en catalizadores Co/CeO₂, encontrando una mejora en la estabilidad del catalizador, la cual fue atribuida a la menor cantidad de coque depositada en los catalizadores usados. En otros estudios [73] sobre el mismo catalizador encontraron resultados similares, asociando la presencia del oxígeno alimentado, y las vacancias de oxígeno del soporte, al continuo mecanismo de remoción de coque. No obstante, los autores afirmaron que la adición de oxígeno debe ser en pequeñas cantidades (relación molar O₂/EtOH ≤ 0,5) para evitar la oxidación del hidrógeno, disminuyendo así la selectividad al producto de interés. Por su parte, Bueno y colaboradores [56] obtuvieron el mismo efecto positivo en la deposición de carbón al compararlo con la reacción de reformado sin oxígeno, en catalizadores de Co soportado en óxidos mixtos de La-Al y Ce-Al. Además confirmaron la influencia del soporte en el mecanismo de reacción del reformado oxidativo, ya que el soporte con lantano produjo mayoritariamente acetaldehído con baja conversión de etanol (50 %), mientras que el soporte con cerio tuvo una alta conversión (95 %) obteniendo principalmente CO₂, acetaldehído y CO. Los autores atribuyen la alta actividad para la oxidación de etanol a las vacancias de oxígeno de la ceria.

Los beneficios de la adición de oxígeno al reformado de etanol se ven claramente asociadas al aumento de la estabilidad catalítica y disminución del consumo energético. No obstante, el desafío del reformado oxidativo está en buscar un equilibrio entre la estabilidad del material y el rendimiento a H₂. Por tanto, se sigue estudiando la relación en la cual se deben alimentar los reactivos (agua/etanol/oxígeno) para obtener catalizadores estables y altamente selectivos a hidrógeno.

La presencia de sub-productos en el reformado de etanol muestra la necesidad de una etapa posterior de separación de hidrógeno, si se requiere obtener una corriente de H_2 con un alto grado de pureza, como es el caso de las celdas de combustible a baja temperatura [15]. El uso eficiente de estas celdas necesita extrema pureza del combustible, debido a que contaminantes que ingresen a la celda pueden perjudicar notoriamente la vida útil de la misma. En particular, para el caso de las celdas de combustibles PEM (por su sigla en inglés “proton-exchange or polymer electrolyte membrane”) la concentración del CO (que es uno de los subproductos del reformado de etanol) debe mantenerse por debajo de 10 ppm [74]. Por estos motivos, se ha estudiado la posibilidad de implementar membranas altamente selectivas a hidrógeno con el fin de simplificar el proceso de separación y purificación. De esta forma se puede obtener una corriente rica en H_2 para alimentar la celda de combustible.

I.5.5 Reactores de membrana

La separación de corrientes gaseosas para recuperar o remover componentes específicos, como es el caso del hidrógeno, se ha investigado usando la tecnología de membranas, teniendo en cuenta su alta eficiencia de separación, simplicidad de operación, bajo consumo energético e impacto amigable con el medio ambiente [75]. Las membranas separan los productos de reacción en dos corrientes, una que no pasa a través de la membrana que se llama retenido, y otra que si atraviesa a la que se le denomina permeado. En particular, para el caso de este estudio, el permeado representaría la corriente de interés, ya que se busca una membrana que sea permeable selectivamente al hidrógeno (ver **Figura I.10**).

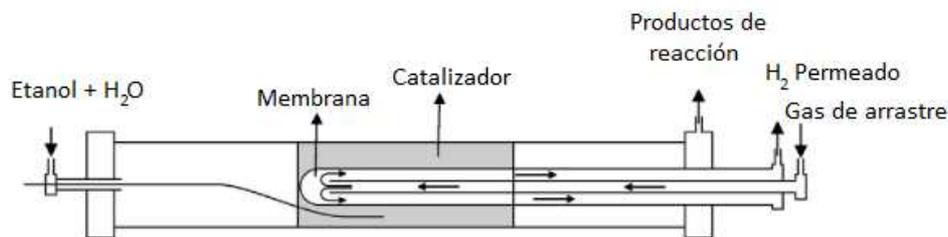


Figura I.10 Esquema de un reactor de membrana. Adaptado de [76]

Las membranas inorgánicas que se utilizan para separar hidrógeno pueden ser clasificadas en densas y porosas. Estas últimas (sílice, zeolitas y carbón) separan

dependiendo de las diferencias en tamaño, forma y afinidad de las moléculas con la membrana. Por otro lado, las membranas densas separan moléculas basándose en diferencias de solubilidad, difusión y afinidad con el material, como es el caso de membranas basadas en Pd o aleaciones de Pd, que se destacan debido a su alta selectividad hacia el H₂ [75,77]. La aleación con otros metales permite mejorar la permeación de la membrana e impedir el envenenamiento por contaminantes como el CO y el H₂S [77].

En la actualidad, una alternativa interesante es el acoplamiento del proceso de producción con la purificación del producto de interés. En este caso, se podría implementar un reactor de membrana que contenga un catalizador activo, estable y selectivo a H₂, junto con una membrana que sea permeable únicamente al hidrógeno, de esta forma se podría tener la reacción química y la separación del gas de interés en una sola etapa. Además, se tiene la ventaja de que la membrana desplaza el equilibrio termodinámico de la reacción, debido a la selectiva remoción de un producto (en este caso H₂), generando una mejora en la conversión y generación de productos [78]. No obstante, las condiciones de operación de la membrana limitan directamente la reacción de reformado, ya que esta reacción al ser endotérmica se ve favorecida a altas temperaturas, mientras que la temperatura de operación de membranas de Pd no debería exceder los 600 °C [79]. Por este motivo, el estudio de reactores de membrana se debería realizar a menor temperatura (menor a 550 °C) para evitar el posible deterioro o agrietamiento de la membrana que modifique la permeancia o selectividad de la misma [80]. Es de resaltar que la continua remoción de hidrógeno hacia el permeado en los reactores de membrana, favorece la deposición de carbón. La cual afecta tanto la estabilidad y selectividad del catalizador, como la permeación de la membrana. Este fenómeno se debe a que el carbón generado puede depositarse en la superficie de la membrana, disminuyendo así los sitios para la disociación del H₂ y por tanto su flujo permeado [81]. Además el carbón puede causar daños estructurales en la membrana al reaccionar con el Pd, formando carburos de paladio, deteriorando la superficie de la membrana de forma permanente [82].

En la literatura se ha reportado [81,83,84] que la fuerza impulsora de la permeación de hidrógeno se puede aumentar mediante el incremento de la presión de operación del reactor (aumentando la presión parcial de H₂ en el retenido) o con el uso de un gas de arrastre en el lado permeado (diluyendo la presión parcial de H₂ en el permeado). Adicionalmente, se debe tener en cuenta que la presión parcial de hidrógeno cambia del

seno del fluido a la que se tiene en la superficie de la membrana, debido a limitaciones en la transferencia de masa. Este fenómeno es conocido como polarización de concentración, el cual está presente tanto en membranas delgadas (1-5 μm) como de mayor espesor (100 μm), dependiendo de las condiciones de operación [85–87].

Cornaglia y colaboradores [76] realizaron el estudio comparativo entre los soportes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y CeO_2 utilizando Rh como fase activa (carga 1 %p/p) acoplados a una membrana Pd-Ag selectiva a H_2 , logrando resultados levemente mejores para el soporte con CeO_2 , recuperando con el uso de la membrana un 70 % del hidrógeno producido, operando a 550 °C y el mayor flujo de gas de arrastre (120 mL min^{-1}). Por otra parte, Llorca y colaboradores [88] realizaron el diseño experimental del reactor de membrana sin utilizar gas de arrastre en el permeado con un catalizador Pd-Rh/ CeO_2 , obteniendo hidrógeno puro operando a presiones entre 4 y 12 bar. Los autores efectuaron un análisis exergético del sistema, llegando a la conclusión que para una presión de 12 bar y una relación agua/etanol de 3 se presentó la mejor eficiencia exergética, además de una recuperación del 90 % de hidrógeno. Sin embargo, Domínguez et al. [89] en un reactor de membrana sin gas de arrastre, empleando un catalizador de $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$, encontraron que el incremento de la presión presenta dos efectos adversos. Por un lado, el flujo de hidrógeno que permea a través de la membrana aumenta; mientras que la producción total de hidrógeno disminuye, dada la termodinámica de la reacción de reformado.

Iulianelli et al. [80,84] trabajaron a bajas temperaturas (400 °C) con catalizadores basados en metales no nobles, reportando recuperaciones de hidrógeno de hasta 70 % con una alta pureza (superior al 99%) empleando un área de permeación de 18.8 cm^2 . Los autores enfatizaron las ventajas de la operación con membrana, en donde sobresale la producción de hidrógeno de alta pureza para siguientes procesos, y el mejoramiento de la actividad catalítica dada la mayor producción total de hidrógeno. Llorca y colaboradores [81] evidenciaron un fenómeno positivo al implementar dos configuraciones de reactor de membrana. En una disposición se tenía el lecho catalítico seguido de la membrana (reactor-permeador), mientras que en la otra el lecho rodeaba a la membrana; encontrando que en esta última configuración, la recuperación fue hasta tres veces mayor. Continuando con el estudio de configuraciones de reactores de membrana, Gallucci et al. [90] compararon de forma teórica la influencia de la orientación del flujo del permeado y los reactivos (co-corriente o contra-corriente). El estudio concluyó que la configuración

contra-corriente incrementa la recuperación de hidrógeno, mientras que la disposición en co-corriente beneficia la conversión de etanol.

Los avances que se han reportado en el reformado de etanol con vapor y el acoplamiento a reactores de membrana, se muestran como factibles y prometedoras alternativas para la producción de hidrógeno de alta pureza. Sin embargo, la búsqueda de materiales que cumplan con una alta actividad, selectividad, estabilidad y bajo costo sigue siendo objeto de estudio; del mismo modo, el manejo de variables de proceso debe ser investigado para un mejor entendimiento y optimización del proceso de producción y purificación de H₂.

I.6 OBJETIVOS

Analizando la bibliografía encontrada y teniendo en cuenta el factor económico que es de vital importancia en cualquier proceso productivo, los catalizadores con cobalto como fase activa representan una alternativa importante en el reformado de etanol con vapor; dadas sus buenas propiedades catalíticas en la ruptura de enlaces C-C y C-H, fundamentales para el reformado, y el relativo bajo costo en comparación a los metales nobles. Sin embargo, la desactivación de este metal debido a la deposición por coque es uno de los problemas más importantes. Por esta razón, en la literatura se reporta el uso de soportes o dopantes que puedan darle estabilidad catalítica a la fase activa en condiciones de reacción, siendo indispensable para el escalado del proceso. De esta forma se podría realizar el acoplamiento del catalizador con el proceso de purificación en un reactor de membrana, con el fin de obtener hidrógeno libre de sub-productos. Muy pocos trabajos muestran pruebas de estabilidad de larga duración (más de 10 horas) en reactores de membrana con catalizadores de cobalto [81], lo que demuestra la importancia de encontrar soportes adecuados, que le den al catalizador estabilidad y selectividad a hidrógeno.

I.6.1 Objetivo general

Por estas razones, se plantea como objetivo principal de esta tesis producir energía limpia, abordando el estudio de dos aspectos interrelacionados: la producción de un combustible limpio como es el hidrógeno mediante el reformado de bio-etanol acoplado a un reactor de membrana, a fin de obtener hidrógeno con un alto grado de pureza (99,99%).

I.6.2 Objetivos específicos

- Optimizar y buscar nuevos métodos de incorporación del metal activo en los soportes para obtener catalizadores estables, de menor costo y con alta selectividad al hidrógeno.
- Desarrollar catalizadores en polvo en base a Co soportados sobre óxidos mixtos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$.
- Evaluar los sólidos en la reacción de reformado de etanol con vapor, empleando reactores de flujo convencional y reactores de membrana.
- Aplicar diversas técnicas de caracterización sobre los catalizadores, antes y después de su uso en reacción, para identificar las propiedades fisicoquímicas de los metales y su interacción con el soporte empleado.
- Modificar la composición de reactivos (agua/etanol/oxígeno) buscando maximizar la estabilidad y el rendimiento a H_2 .
- Establecer una correlación entre el comportamiento catalítico en el reactor de membrana y sus variables de operación con el fin de optimizar la producción de hidrógeno.

I.7 REFERENCIAS

- [1] BP Statistical Review of World Energy (2019), <http://www.bp.com/>.
- [2] K. Aleklett (2016), <http://www.peakoil.net>.
- [3] A.R. Brandt, A.E. Farrell, *Clim. Change* 84 (2007) 241–263.
- [4] S. Sorrell, J. Speirs, R. Bentley, A. Brandt, R. Miller, *Global Oil Depletion* (2009).
- [5] A.E. Farrell, A.R. Brandt, *Environ. Res. Lett.* 1 (2006) 014004.
- [6] C.J. Cleveland, *Energy* 30 (2005) 769–782.
- [7] T.R. Anderson, E. Hawkins, P.D. Jones, *Endeavour* 40 (2016) 178–187.
- [8] United States Environmental Protection Agency, *Epa* (2013) 1.
- [9] H. Shaftel, R. Jackson, S. Callery (2017), <http://climate.nasa.gov/>.
- [10] M.R. Allen, D.J. Frame, C. Huntingford, C.D. Jones, J.A. Lowe, M. Meinshausen, N. Meinshausen, *Nature* 458 (2009) 1163–1166.
- [11] M.A. Gómez-García, V. Pitchon, A. Kiennemann, *Environ. Int.* 31 (2005) 445–467.

- [12] D. Vallero, *Fundam. Air Pollut.* (2014) 197–214.
- [13] M. Kampa, E. Castanas, *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362–367.
- [14] World Health Organization, WHO (2016), <http://www.who.int>.
- [15] US Department of Energy Hydrogen Program Department of energy hydrogen fuel cell factsheet, (2006) 2.
- [16] A. Midilli, I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4209–4222.
- [17] K. Mazloomi, C. Gomes, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3024–3033.
- [18] International Energy Agency, IEA, <http://www.iea.org>.
- [19] M.K. Singla, A.S. Oberoi, P. Nijhawan, *Int. J. Adv. Trends Comput. Sci. Eng.* 8 (2019) 1146–1155.
- [20] U. Cano, *Boletín IIE* (1999) 208–215.
- [21] E.& T. services G, *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., West Virginia, 2004.
- [22] Honda, *Honda Clarity Fuel Cell* (2020), <http://es.automobiles.honda.com>.
- [23] Toyota, *Toyota Mirai*, <http://www.toyota.es>.
- [24] BMW, *Fundamentos de los coches de hidrógeno*, <http://www.bmw.com>.
- [25] Nissan, *e-Bio Fuel-Cell*, <http://www.nissan-global.com>.
- [26] S. Faramawy, T. Zaki, A.A.E. Sakr, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 34 (2016) 34–54.
- [27] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 553–563.
- [28] S. Alavarez, P. Evelson, A. Boveris, *Encrucijadas* (2008).
- [29] Bolsa de Comercio de Rosario, <http://www.bcr.com.ar>.
- [30] Maizar, <http://www.maizar.org.ar>.
- [31] Presidencia de la Nación Argentina, *Estadísticas de biodiesel y bioetanol*, <http://datos.gob.ar>.
- [32] Renewable Fuels Association, <http://www.ethanolrfa.org>.
- [33] B. Cifuentes, M. Hernández, S. Monsalve, M. Cobo, *Appl. Catal. A Gen.* 523 (2016) 283–293.
- [34] J.L. Contreras, J. Salmones, J.A. Colín-Luna, L. Nuño, B. Quintana, I. Córdova, B. Zeifert, C. Tapia, G.A. Fuentes, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 18835–18853.
- [35] L. Guerrero, S. Castilla, M. Cobo, *Quim. Nova* 37 (2014) 850–856.
- [36] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 345–354.

- [37] Z. Zhong, H. Ang, C. Choong, L. Chen, L. Huang, J. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 872–880.
- [38] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Appl. Catal. A Gen.* 249 (2003) 119–128.
- [39] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Appl. Catal. A Gen.* 505 (2015) 159–172.
- [40] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 407 (2015) 169–181.
- [41] L. Coronel, J.F. Múnera, A.M. Tarditi, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 254–266.
- [42] A.M. da Silva, K.R. de Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 94–109.
- [43] I.A.C. Ramos, T. Montini, B. Lorenzut, H. Troiani, F.C. Gennari, M. Graziani, P. Fornasiero, *Catal. Today* 180 (2012) 96–104.
- [44] A.D. Shejale, G.D. Yadav, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 11321–11332.
- [45] S. Gündüz, T. Dogu, "Applied Catal. B, Environ. 168–169 (2015) 497–508.
- [46] G.T. Wurzler, R.C. Rabelo-Neto, L. V. Mattos, M.A. Fraga, F.B. Noronha, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 115–128.
- [47] C. Montero, A. Ochoa, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *J. Catal.* 331 (2015) 181–192.
- [48] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *Catal. Today* 229 (2014) 88–94.
- [49] D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841–3863.
- [50] S. Ogo, Y. Sekine, *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106238.
- [51] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, 48 (1997) 223–227.
- [52] G. Jones, J.G. Jakobsen, S.S. Shim, J. Kleis, M.P. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J.R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 259 (2008) 147–160.
- [53] M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* 124 (2003) 99–103.
- [54] J. Llorca, J.A. Dalmon, P. Ramírez De la Piscina, N. Homs, *Appl. Catal. A Gen.* 243 (2003) 261–269.

- [55] S.S.Y. Lin, D.H. Kim, M.H. Engelhard, S.Y. Ha, *J. Catal.* 273 (2010) 229–235.
- [56] C.N. Ávila-Neto, J.W.C. Liberatori, A.M. Da Silva, D. Zanchet, C.E. Hori, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, *J. Catal.* 287 (2012) 124–137.
- [57] B. Bayram, I.I. Soykal, D. Von Deak, J.T. Miller, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 284 (2011) 77–89.
- [58] 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, *J. Power Sources* 216 (2012) 281–289.
- [59] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 182–191.
- [60] A.L.M. Da Silva, J.P. Den Breejen, L. V. Mattos, J.H. Bitter, K.P. De Jong, F.B. Noronha, *J. Catal.* 318 (2014) 67–74.
- [61] J. Sun, A.M. Karim, D. Mei, M. Engelhard, X. Bao, Y. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 141–148.
- [62] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, A.M.B. Rego, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A Gen.* 483 (2014) 52–62.
- [63] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 209 (2002) 306–317.
- [64] A. Casanovas, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Catal. Today* 138 (2008) 187–192.
- [65] E. López, A. Irigoyen, T. Trifonov, A. Rodríguez, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3472–3479.
- [66] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 8712–8719.
- [67] A. Casanovas, M. Roig, C. De Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7690–7698.
- [68] T.A. Maia, J.M. Assaf, E.M. Assaf, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 134–145.
- [69] C. Graschinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10118–10124.
- [70] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Chem. Eng. Trans.* 52 (2016) 4–5.
- [71] V. Palma, C. Ruocco, A. Ricca, *Renew. Energy* 125 (2018) 356–364.
- [72] 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, *J. Catal.* 268 (2009) 268–281.

- [73] A.M. Da Silva, K.R. De Souza, L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Catal. Today* 164 (2011) 234–239.
- [74] A. Mishra, R. Prasad, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 6 (2011) 1–14.
- [75] S.P. Cardoso, I.S. Azenha, Z. Lin, I. Portugal, A.E. Rodrigues, C.M. Silva, *Sep. Purif. Rev.* 0 (2017) 1–38.
- [76] A.M. Da Silva, L. V. Mattos, J. Múnera, E. Lombardo, F.B. Noronha, L. Cornaglia, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 4154–4166.
- [77] D. Alique, D. Martinez-Diaz, R. Sanz, J.A. Calles, *Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen Production*, 2018.
- [78] A. Iulianelli, F. Dalena, A. Basile, *H₂production from Bioalcohols and Biomethane Steam Reforming in Membrane Reactors*, Elsevier Ltd., 2017.
- [79] M.R. Rahimpour, F. Samimi, A. Babapoor, T. Tohidian, S. Mohebi, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 121 (2017) 24–49.
- [80] A. Iulianelli, V. Palma, G. Bagnato, C. Ruocco, Y. Huang, N.T. Veziroğlu, A. Basile, *Renew. Energy* 119 (2018) 834–843.
- [81] R. Espinal, A. Anzola, E. Adrover, M. Roig, R. Chimentao, F. Medina, E. López, D. Borio, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 10902–10910.
- [82] H. Li, A. Goldbach, W. Li, H. Xu, *J. Memb. Sci.* 299 (2007) 130–137.
- [83] X. Li, A. Li, C.J. Lim, J.R. Grace, *J. Memb. Sci.* 499 (2016) 143–155.
- [84] A. Iulianelli, S. Liguori, A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, Y. Huang, A. Basile, *Catal. Today* 259 (2016) 368–375.
- [85] M. Nordio, S. Soresi, G. Manzolini, J. Melendez, M. Van Sint Annaland, D.A. Pacheco Tanaka, F. Gallucci, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 4228–4239.
- [86] L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, *Catal. Letters* 148 (2018) 1015–1026.
- [87] A. Helmi, R.J.W. Voncken, A.J. Raijmakers, I. Roghair, F. Gallucci, M. van Sint Annaland, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 464–478.
- [88] A. Hedayati, O. Le Corre, B. Lacarrière, J. Llorca, *Catal. Today* 268 (2016) 68–78.
- [89] M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca, *Catal. Today* 193 (2012) 101–106.
- [90] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti, L. Marrelli, A. Basile, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6165–6171.

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 RESUMEN

En este capítulo se presentarán todos los materiales, reactivos, equipos, montajes, procedimientos y técnicas necesarias para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los sólidos utilizados en esta tesis. Además, se definirán algunos términos de importancia para la comprensión del presente trabajo.

II.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La síntesis de soportes y catalizadores se llevó a cabo mediante impregnación a humedad incipiente. Esta técnica de preparación consiste en agregar el volumen de solución necesario para llenar los poros del material sobre el cual se realiza la impregnación.

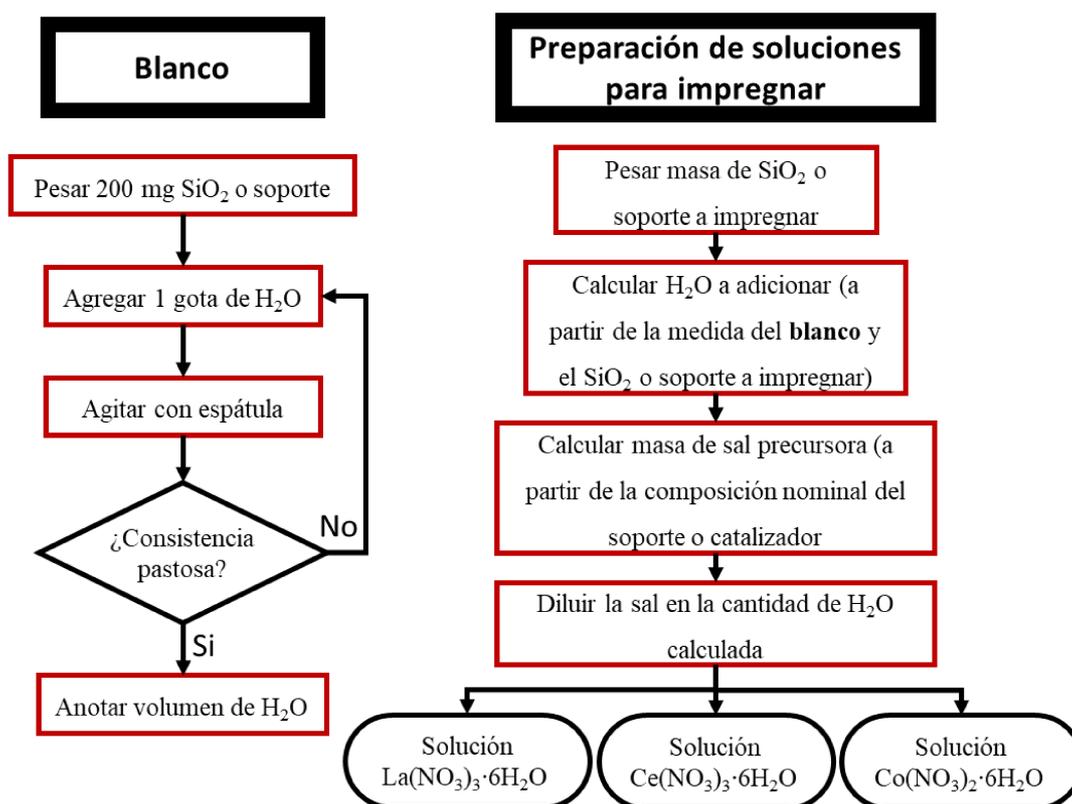


Figura II.1 Esquema de medida de blanco y preparación de soluciones para impregnación a humedad incipiente

En esta tesis se emplearon sistemas binarios como soportes, usando en todos los casos SiO_2 como material base para la impregnación de los mismos. Para la preparación de catalizadores, se efectuó la impregnación de la fase activa sobre estos soportes. Inicialmente, se determinó el volumen de solución a adicionar, realizando un blanco. El blanco consistió en pesar 200 mg del material base calcinado (SiO_2 para la síntesis del soporte, o soporte en el caso de la preparación del catalizador) y determinar el volumen de agua necesario para que alcance la consistencia deseada (pastosa) (**Figura II.1**). Seguidamente, se calcula el volumen de agua requerido para realizar la impregnación de la totalidad de la masa de material base (SiO_2 o soporte) deseada. La masa de sal precursora, necesaria para alcanzar la composición nominal del soporte o catalizador, se disuelve en el volumen de agua y se homogeniza (**Figura II.1**). Posteriormente, se agrega

esta solución al material base (SiO_2 o soporte) y se mantiene constantemente agitado con espátula para conseguir homogeneidad de la impregnación en todo el sólido.

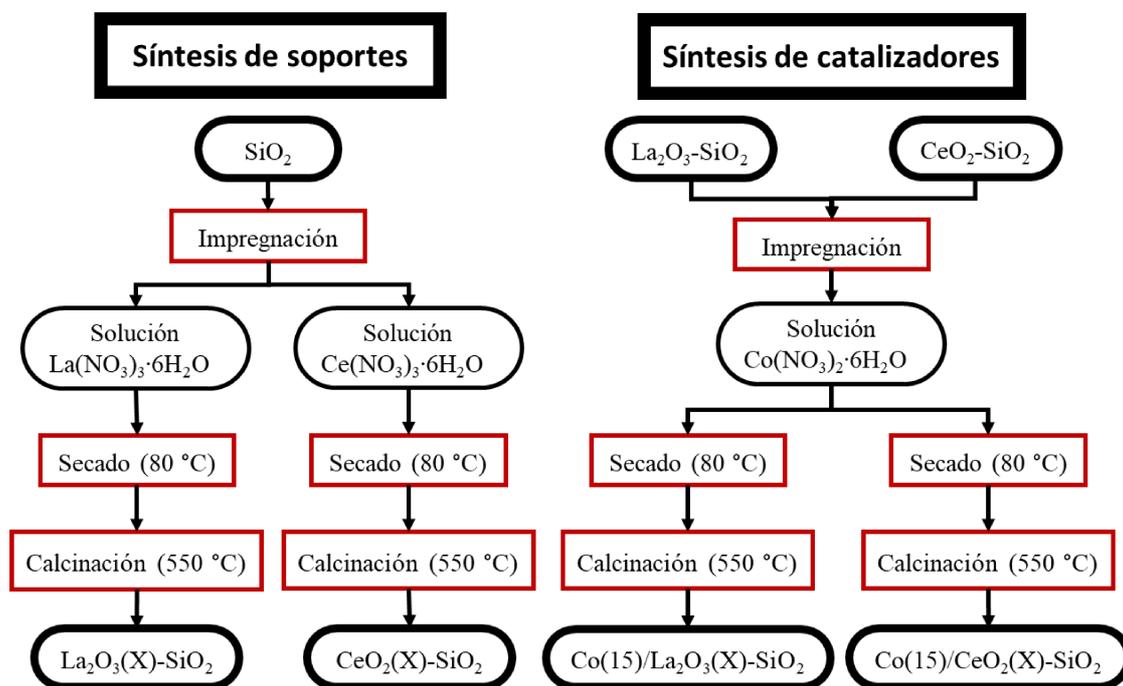


Figura II.2 Esquema del proceso de síntesis de soportes y catalizadores

La fuente de silicio empleada fue sílice de alta superficie ($200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Las sales precursoras empleadas para los soportes fueron nitrato de lantano y nitrato de cerio, con el fin de conseguir los soportes binarios $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, respectivamente. Mientras que para la fase activa del catalizador se empleó siempre nitrato de cobalto. En la **Tabla II.1** se listan los reactivos empleados con sus respectivos proveedores.

Tabla II.1 Reactivos empleados en la síntesis de catalizadores

Elemento	Precursor	Pureza	Proveedor
Silicio	SiO_2 (Aerosil 200)	> 99,8%	Degussa
Lantano	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,90%	Sigma Aldrich
Cerio	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,0%	Sigma Aldrich
Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0%	Sigma Aldrich

El SiO_2 fue calcinado durante cuatro horas a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ antes de ser empleado en la síntesis. Después de realizar cada impregnación, los sólidos se mantuvieron durante dos horas a temperatura ambiente y seguidamente fueron secados

en estufa a 80 °C durante 12 horas. Finalmente, fueron calcinados en flujo de aire a 550 °C por seis horas empleando una rampa de 2 °C min⁻¹ (**Figura II.2**).

II.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se describirán las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de soportes y catalizadores. Se describirán los fundamentos de cada técnica, seguido de las condiciones de operación en la que se realizaron las medidas y el estado de los sólidos (calcinado, reducido, *in situ* o usado después de reacción).

II.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en la interacción de rayos X con las estructuras cristalinas presentes en la muestra analizada. Los haces emitidos son reflejados o no dependiendo de la dirección en la que inciden, debido a que los rayos interactúan tanto con la superficie como con el interior del cristal. De esta forma se da interferencia entre los rayos reflejados que puede ser destructiva (anulándose) o constructiva al aumentar su intensidad a ángulos de refracción específicos, permitiendo así obtener una representación de las intensidades de radiación mediante un detector. Estos picos son característicos de cada especie cristalina, permitiendo su identificación comparando con muestras patrón.

Mediante esta técnica es posible obtener información acerca de la geometría de las direcciones de difracción, la cual depende únicamente del tamaño y la forma de la celdilla unidad del cristal, permitiendo averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla. Por otro lado, las intensidades de los rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y sus posiciones en la red cristalina, brindan información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal [1].

La estructura cristalina de los sólidos calcinados fue caracterizada mediante un difractómetro Shimadzu XD-D1, usando radiación CuK α a 30 kV y 40 mA. La velocidad de barrido fue de 2° min⁻¹ para ángulos de 2 θ entre 10 y 70°; exceptuando los sólidos con cerio, los cuales fueron analizados entre 10 y 80° (debido a señales de la CeO₂ presentes en este rango de 2 θ). Además de la identificación de estructuras cristalinas mediante comparación con tarjetas de referencia, se estimó el tamaño de cristalita (*d*) del Co y el Ce mediante la ecuación de Scherrer:

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

En donde la longitud de onda (λ) de la fuente fue de 0,154 nm y el factor de forma del cristal promedio (K) se fijó en 0,9. Los valores del ángulo de difracción (θ) y el ancho a la altura media (β), se determinaron ajustando los picos de reflexión a gaussianas, empleando el programa Origin®. No obstante, para asegurar que el ensanchamiento del pico analizado del difractograma sea únicamente asociado al tamaño de cristalita, se realiza una corrección del β [2]:

$$\beta = \sqrt{FWHM^2 - b^2}$$

Donde $FWHM$ es el ancho a la altura media medido (por su sigla en inglés *Full Width at Half Maximum*) y b es el ensanchamiento instrumental. Este último se realiza con una muestra patrón de Si cristalino, para determinar el ancho mínimo que el equipo puede resolver.

II.3.2 Superficie específica (BET)

El cálculo de la superficie específica se realizó a partir de isothermas de adsorción, hallando el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Para dicho cálculo, se considera la superficie del sólido como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbato, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados [3]. Dicho comportamiento se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V \cdot (p^0 - p)} = \frac{(c - 1)}{V_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p^0} + \frac{1}{V_m \cdot c}$$

En donde V_m es la capacidad de la monocapa, c es una constante de la ecuación, p es la presión de equilibrio y p^0 es la presión de saturación de vapor. El volumen adsorbido y la constante BET pueden ser obtenidas mediante la linealización de la expresión anterior. Seguidamente se emplean la siguiente ecuación para el cálculo de la superficie específica.

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot S}{a \cdot V}$$

Donde N es el número de Avogadro, S es la sección transversal de adsorción del compuesto empleado como adsorbato, a es la masa de la muestra analizada, V es el volumen molar del adsorbato en fase gas y S_{BET} es el área específica de la muestra.

No obstante, esta ecuación es una simplificación de la realidad, debido a que parte de las siguientes suposiciones:

- Homogeneidad entre los lugares de adsorción del sólido.
- La teoría está restringida a las fuerzas entre el adsorbente y las moléculas de adsorbato, despreciando las fuerzas entre moléculas de adsorbato vecinas.
- Todas las moléculas, en todas las capas después de la primera se tratan como equivalentes.
- La condensación para formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato.

El equipo empleado para determinar el área específica de los soportes fue un sortómetro Autosorb-1 QuantaChrome que mide en el rango 0 – 950 mm Hg. El equipo cuenta con una bomba mecánica, de dos etapas, para realizar vacío hasta $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, y una bomba de ultra alto vacío que alcanza presiones por debajo de $3,8 \cdot 10^{-9}$ mm Hg. Adicionalmente, cuenta con dos puertos para la preparación de la muestra, donde se tiene un sistema de desgasado, que puede operar hasta 450 °C.

II.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica se realiza tratando el catalizador en una corriente reductora, generalmente hidrógeno diluido, con una rampa de calentamiento linealmente creciente. El agente reductor (H_2) es cuantificado con el fin de estimar la variación en su consumo en función de la temperatura (obteniéndose así el perfil de reducción del material), así como el consumo total del mismo. Esta técnica brinda información de la reducibilidad del sólido, así como de los estados de oxidación de las especies presentes en el catalizador y su evolución al aumentar la temperatura en la atmósfera reductora. Adicionalmente, al comparar con los perfiles obtenidos para los compuestos aislados, se puede conocer el grado de interacción entre las especies presentes en el sólido. Este fenómeno se puede evidenciar al observar corrimientos de la temperatura máxima de los picos de reducción,

tanto a mayores como a menores temperaturas. De esta forma se puede tener una idea de la interacción metal-soporte del catalizador.

Con el fin de conseguir una buena definición de los picos de reducción, los parámetros del operación del equipo que se utilice deben cumplir con las siguientes ecuaciones [3]:

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

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

En donde P es un número característico propuesto por *Malet y Caballero*, β es la velocidad de calentamiento ($^\circ\text{C s}^{-1}$), K es un parámetro experimental que depende de la cantidad de especies reducibles en el catalizador en mol (n_0), el caudal total de la corriente reductora en $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ (F) y la concentración del agente reductor en la corriente reductora en mol m^{-3} (C_0).

Los catalizadores fueron estudiados en un equipo Micromeritics Autochem II equipado con un TCD (detector de conductividad térmica). Inicialmente, se realizó un pre-tratamiento en el cual los sólidos fueron calentados hasta $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ en flujo de N_2 , se mantuvieron a esta temperatura durante una hora y después fueron enfriados, también en flujo de inerte. Seguidamente, los catalizadores fueron reducidos en una corriente de 5 % H_2/Ar de 60 mL min^{-1} utilizando una rampa de calentamiento de $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$. La masa de catalizador empleada en las experiencias fue de 40 mg, con lo cual se cumplen las expresiones anteriormente mostradas.

II.3.4 Espectroscopia Raman

El principio de análisis de esta técnica se basa en el efecto Raman, descubierto por Sir Chandrasehra Venkata Raman y Kariamannickam Srinivasa Krishnan, el cual consiste en la interacción entre una radiación incidente y la molécula de estudio. Cuando se da lugar a la excitación de la molécula, la mayoría de veces ésta puede relajarse volviendo al estado energético inicial, liberando toda la energía absorbida (dispersión elástica o de Rayleigh). Sin embargo, puede suceder que la molécula no regrese al estado inicial, dándose la dispersión inelástica que caracteriza el fenómeno Raman. De esta forma la molécula puede terminar en un estado energético mayor, liberando menos energía que la absorbida a una longitud de onda mayor (dispersión Raman Stokes). En el caso contrario,

siendo menos probable, la molécula puede acabar en un estado energético menor, liberando más energía a una longitud de onda menor (dispersión Raman anti-Stokes) [1]. El uso de esta técnica por ende permite obtener información sobre las transiciones vibracionales del sólido.

La espectroscopia Raman fue empleada para caracterizar los soportes y catalizadores calcinados y usados en reacción, empleando un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus (50X), equipado con un detector CCD enfriado a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics, en el cual la potencia se fijó en 30 mW . La potencia del láser que llega al sólido que se quiere analizar es de $2 - 5\text{ mW}$.

Adicionalmente, se realizaron medidas de Raman *in situ* para la reducción de los catalizadores frescos y la oxidación de los sólidos usados en reacción, empleando una celda Linkam de alta temperatura acoplada al espectrómetro de láser Raman. En esta celda se efectuaron también experiencias de Raman *operando* para las diferentes reacciones estudiadas en esta Tesis, en las cuales se tomaron espectros Raman del catalizador durante la reacción, y simultáneamente se siguió la evolución de los productos de reacción en un espectrómetro de masas.

- Las medidas de reducción seguida por Raman se efectuaron exponiendo el catalizador calcinado a una corriente de H_2 (5 %)/Ar, empleando una rampa de calentamiento escalonada, desde temperatura ambiente hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con el fin de tomar espectros cada $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- En las medidas de reacción seguidas por Raman *operando* se emplearon dos saturadores, uno con agua y otro con etanol, cintas calefactoras a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ que evitan condensaciones de reactivos y productos, y se dispuso de un espectrómetro de masas a la salida de la celda del espectrómetro Raman con el objetivo de seguir las especies producidas en reacción (Véase **Figura II.3**). Con el objetivo de asegurar una relación agua/etanol de 5, se estimaron las temperaturas a las cuales las presiones de vapor del agua y el etanol cumplían con la relación de reactivos deseada. Por tanto, se fijó la temperatura de los saturadores de agua y etanol en 75 y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Inicialmente, se calentó el catalizador hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de Ar ($8\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), para después realizar la reducción en flujo de H_2 (5 %)/Ar a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas.

Posteriormente, se hizo pasar una corriente de Ar para barrer el hidrógeno del sistema y estabilizar la señal del espectrómetro de masas. A continuación se hace pasar la mezcla reaccionante agua-etanol diluida en Ar a la celda, tomando espectros cada 20 minutos hasta completar tres horas en reacción. Finalmente, se enfría el sistema en flujo de Ar. El proceso realizado se esquematiza en la **Figura II.4**. Adicionalmente, el sistema cuenta con alimentaciones de $O_2(20)/Ar$ y $CO_2(50)/Ar$ para las experiencias *operando* en las reacciones de reformado oxidativo de etanol con vapor y reformado de etanol con vapor asistido con CO_2 .

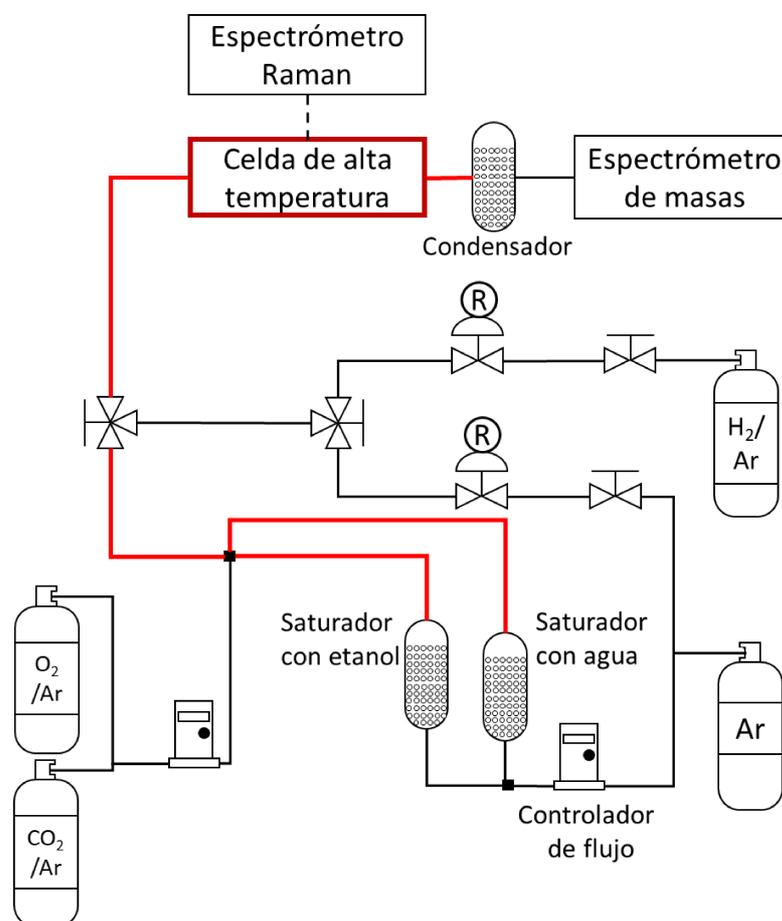


Figura II.3 Esquema del sistema de medición de Raman *in situ* y *operando*

- Se realizó un proceso de oxidación a los catalizadores usados en reacción, alimentando a la celda una corriente de $O_2(20\%)/Ar$. Se empleó una rampa de calentamiento escalonada hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, donde se tomaron espectros cada $100\text{ }^\circ\text{C}$. En el caso de los sólidos usados en reformado de etanol con vapor asistido con CO_2 , la oxidación se realizó en flujo de CO_2 .

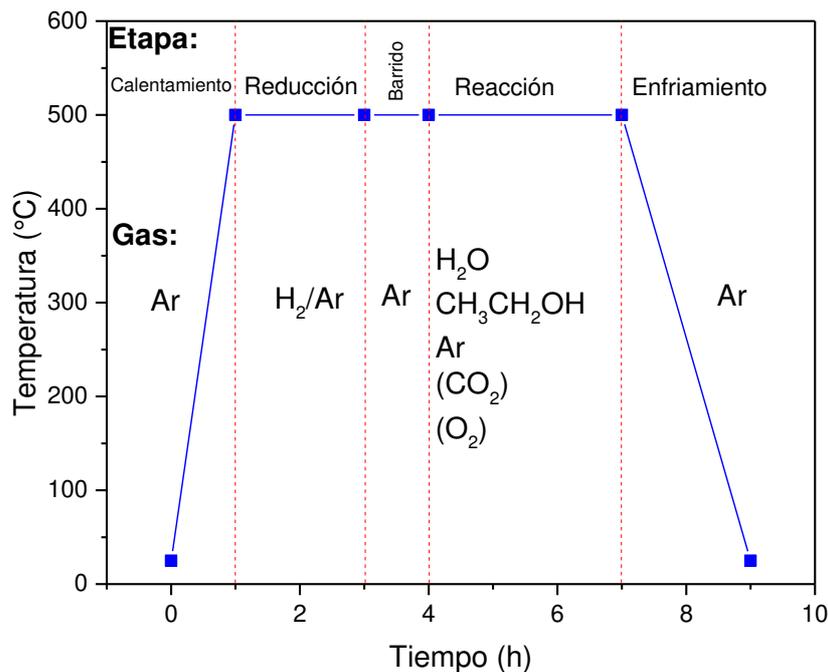


Figura II.4 Programa de temperatura empleado para las medidas de Raman operando.

II.3.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta espectroscopia se basa en la interacción entre la materia y los fotones mediante el efecto fotoeléctrico. En este sentido, se deben analizar los tres fenómenos que pueden ocurrir cuando un fotón entra en contacto con un átomo: 1) no interacciona, 2) interacciona perdiendo parcialmente su energía (*scattering*), conocido también como efecto Compton o 3) transfiere toda su energía a un electrón de un orbital atómico, dando lugar a la emisión del fotoelectrón; este último proceso es la base de la técnica de XPS [4]. Se irradia la muestra con fotones de alta energía ($h\nu$), produciendo la fotoemisión del electrón que posee una determinada energía de enlace (EE) en el átomo con una energía cinética (EC) al vacío.

$$EC = h\nu - EE$$

Mediante esta técnica se obtiene información de los átomos de la superficie de la muestra (hasta 10 nm), permitiendo la identificación de los elementos presentes, su composición superficial y su entorno molecular (estado de oxidación e interacción con átomos vecinos) [3].

El cálculo de la concentración superficial relativa entre dos elementos presentes en un material se obtiene a partir de la integración de los picos del espectro de XPS [5]. El

área correspondiente para un determinado átomo (i) está determinado por la intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EC_i , cuya ecuación se muestra a continuación:

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

En 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^x : sección de fotoionización del nivel x de la especie i.

Θ : ángulo de eyección del electrón, en radianes.

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

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

Vale aclarar que la expresión anterior es válida para superficies planas y materiales homogéneos. Al realizar el cociente entre dos clases de átomos y despejar 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 datos de XPS se empleó el programa CasaXPS, que utiliza la ecuación anterior para el cálculo de las concentraciones relativas. Las secciones fotoionización fueron extraídas de los datos publicados por Scotfield. El camino libre medio inelástico (λ) fue determinado mediante la siguiente función:

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

En donde el valor de 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 a y b:

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

Las medidas de XPS de soportes y catalizadores calcinados y usados en reacción 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 de transmisión analizador fijo (FAT). El espectro fue obtenido con una energía de paso de 30 eV, la fuente de Mg K α fue operada a 200 W y 12 kV. Las regiones espectrales correspondientes a los niveles internos C 1s, O 1s, Si 2s, Si 2p, La 3d, Ce 3d, Co 2p y Co 3p se registraron para cada muestra. En el procesamiento de los espectros, mediante el programa CasaXPS, se integraron los picos empleando un *background* tipo Shirley. Las energías de enlace fueron determinadas después de calibrar el espectro, tomando como referencia el C 1s en 284,6 eV en los catalizadores calcinados y reducidos, mientras que en los materiales usados se empleó el Si 2s en 154,5 eV [6].

Previo a las medidas de los catalizadores reducidos, se efectuó un tratamiento *ex situ* en flujo de H₂ a 500 °C durante dos horas y luego se trataron *in situ* en la cámara de reacción del instrumento en flujo de H₂ (5 %)/Ar a 400 °C durante 10 minutos. Posteriormente, las muestras fueron evacuadas en ultra alto vacío durante una hora antes de la medida.

El ajuste de los espectros del La 3d, Ce 3d y Co 2p se realizó teniendo en cuenta la relación de área que se presenta en cada doblete, correspondiente al acoplamiento espín-orbital (j-j), siendo 3/2 y 1/2 para los niveles internos d y p, respectivamente.

II.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los microscopios electrónicos de transmisión cuentan con un cañón de haz de electrones, el cual emplean para iluminar la muestra. El resultado de esta interacción genera procesos elásticos en que los electrones son dispersados sin pérdida de energía, e inelásticos donde los electrones ceden parte de su energía a los electrones internos del material. Un lente objetivo, situado debajo y alrededor de la muestra, focaliza estos haces dispersados formando así la primera imagen, la cual es aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en la pantalla fluorescente, que permite recolectar los electrones sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital. Puntualmente, mediante imágenes TEM, conocidas también como de *campo claro* (*Bright field*) se puede obtener información tanto de la superficie de la muestra, como del interior de la misma al analizar el espaciado de los planos de red que se obtienen por la difracción de los haces [7].

El equipo empleado para obtener las imágenes TEM fue un microscopio electrónico de transmisión Tecnai F20 G², operado a temperatura ambiente y 200 kV. Se utilizó el software Gatan Digital Micrograph para el procesamiento de las imágenes, mediante el cual fue posible obtener los tamaños de partícula. Adicionalmente, se analizaron los planos cristalinos de las especies presentes en los sólidos y sus reflexiones características mediante transformadas de Fourier (FFT). La identificación de especies cristalinas se realizó mediante la comparación de las distancias interplanares (espaciamento entre planos de la imagen TEM en el espacio real, o la distancia del centro a la reflexión en el espacio recíproco tras realizar la transformada de Fourier) observadas en el procesamiento, con tarjetas patrones de las posibles estructuras presentes en el material. Es de resaltar que la distancia interplanar se puede estimar en la imagen TEM, midiendo el espaciamento entre los planos en el espacio real, o bien al realizar la transformada de Fourier (FFT) se toma la distancia del centro a la reflexión, siendo esta última la distancia en el espacio recíproco. En el caso que existan especies con distancias interplanares similares que dificulten su diferenciación, se calcula el ángulo entre las reflexiones (en el espacio recíproco) y se compara con el ángulo de los planos de las muestras patrones. Este último se estima ingresando el tipo de estructura cristalina y los planos (h k l) en el complemento *Diffraction tools*, incluido en el software Gatan Digital Micrograph.

Se analizaron catalizadores reducidos y usados mediante esta técnica. Los sólidos reducidos fueron tratados previamente a 500 °C en flujo de hidrógeno durante dos horas, mientras que los usados fueron expuestos en condiciones de reacción de reformado de etanol (R=5, T=500 °C, W/F=1,63 10⁻² g h L⁻¹) durante 14 horas, previo a la medida.

II.3.7 Oxidación a temperatura programada (TPO)

La técnica consiste en calentar el sólido a analizar con una rampa de temperatura linealmente creciente, en una corriente de un gas oxidante. En este caso, el objetivo es obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de los depósitos carbonosos que se generaron en reacción, por tanto la temperatura e intensidad de los picos de oxidación se puede relacionar con el tipo de depósito carbonoso y la cantidad total presente en el catalizador.

Para realizar las medidas de TPO de los catalizadores usados se empleó un reactor de lecho fijo, en el cual se cargaron 5 mg del sólido a analizar y se calentó hasta 700 °C con una rampa de 10 °C min⁻¹, en una corriente de O₂ (5 %)/Ar con un flujo de 60 mL

min⁻¹. El CO₂ producido se alimenta a un metanador que opera a 400 °C con una alimentación de 20 mL min⁻¹ de H₂, y posteriormente mediante un detector de ionización de llama (FID) es cuantificado.

II.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Con el objetivo de estudiar la actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor, se utilizó un sistema de flujo que permite la alimentación de reactivos y gases necesarios para tratamientos o acondicionamientos de las muestras. Adicionalmente, se cuenta con un equipo de detección por cromatografía gaseosa para cuantificar reactivos y productos. El sistema de flujo puede ser usado para las evaluaciones tanto en reactor de flujo convencional, como en reactores de membrana.

II.4.1 Definiciones

Teniendo en cuenta las diversas formas de expresar resultados y variables de operación en la literatura, se detallarán a continuación algunas definiciones necesarias para el mejor entendimiento de esta tesis.

II.4.1.1 Flujo total de reactivos y productos

El flujo total de las corrientes de reactivos alimentados y de productos de reacción se estimaron mediante la siguiente ecuación:

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

En donde:

F_T : flujo total de reactivos o productos, según corresponda, en mL min⁻¹.

F_{Ar} : flujo de Ar (diluyente), alimentado mediante un sistema de control (MKS) y medido en un caudalímetro de burbuja.

y_i : fracción molar de cada reactivo o producto, según corresponda, medido mediante cromatografía.

Se emplea esta fórmula para la determinación del flujo total, dado que esta medida no puede realizarse directamente en un caudalímetro de burbuja debido a la presencia de

vapores condensables. De esta forma, se emplea el caudal de un inerte como el caso del Ar a modo de referencia en la estimación de flujos de reactivos y de productos.

II.4.1.2 *Tiempo de contacto (W/F)*

Esta variable da cuenta del tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador empleado en reacción y se calcula mediante la siguiente expresión:

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

En donde:

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

m_c : masa de catalizador.

F_T^0 : flujo total de alimentación de reactivos.

II.4.1.3 *Conversión de etanol*

Considerando que el sistema de reacción cuenta con un equipo que permite la detección y cuantificación de todas las especies mediante cromatografía, la conversión de etanol se calculará directamente usando la siguiente ecuación:

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

En donde:

X_{Etanol} : conversión de etanol (%).

F_{Etanol}^0 : flujo de etanol alimentado en $mol\ h^{-1}$.

F_{Etanol} : flujo de etanol a la salida del reactor en $mol\ h^{-1}$.

II.4.1.4 *Distribución de productos*

La distribución de los productos de reacción (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_4O , C_3H_6O) excluyendo los reactivos (agua y etanol) e inerte (Ar) se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$Y_i^p = \frac{y_i}{\sum_1^c y_i} \cdot 100$$

En donde:

Y_i^p : composición del producto i.

y_i : fracción molar del producto i, determinado por cromatografía.

c : número de productos obtenidos en reacción.

II.4.1.5 Rendimiento a hidrógeno

Este rendimiento se define como el cociente entre el hidrógeno producido y el 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 mol min⁻¹.

F_{Etanol}^0 : flujo de etanol alimentado en mol min⁻¹.

II.4.1.6 Relación de gas de arrastre

En los reactores de membrana la fuerza impulsora empleada es la diferencia de presiones parciales entre ambos lados de la membrana. Para aumentarla se utilizó una corriente de gas de arrastre (Ar) en el lado permeado, en este caso se definió una relación entre el caudal de este gas de arrastre y la alimentación de etanol, como se muestra en la siguiente fórmula:

$$RGA = \frac{F_{GA}}{F_{Etanol}^0}$$

En donde:

RGA : relación de gas de arrastre.

F_{GA} : flujo de gas de arrastre (Ar) en mL min⁻¹.

F_{Etanol}^0 : flujo de etanol alimentado en mL min⁻¹.

II.4.1.7 Recuperación de hidrógeno

Para el análisis de los resultados en reactores de membrana se define la recuperación de hidrógeno, estableciendo una relación entre el hidrógeno permeado y el total producido en reacción.

$$\text{Recuperación } H_2(\%) = \frac{H_2 \text{ permeado (mL min}^{-1}\text{)}}{H_2 \text{ total producido (mL min}^{-1}\text{)}} \cdot 100$$

II.4.2 Sistema de flujo

En la **Figura II.5** se observa el diagrama de flujo del sistema de reacción, el cual cuenta con cañerías, válvulas y accesorios de acero inoxidable. Las líneas presentadas en color rojo están calefaccionadas por encima de 180 °C para evitar la condensación de reactivos o productos. La mezcla líquida de agua/etanol es alimentada por una bomba jeringa (Apema PC11U) al evaporador, el cual opera a 220 °C y se encuentra empacado con esferas inertes que aumentan el área de contacto.

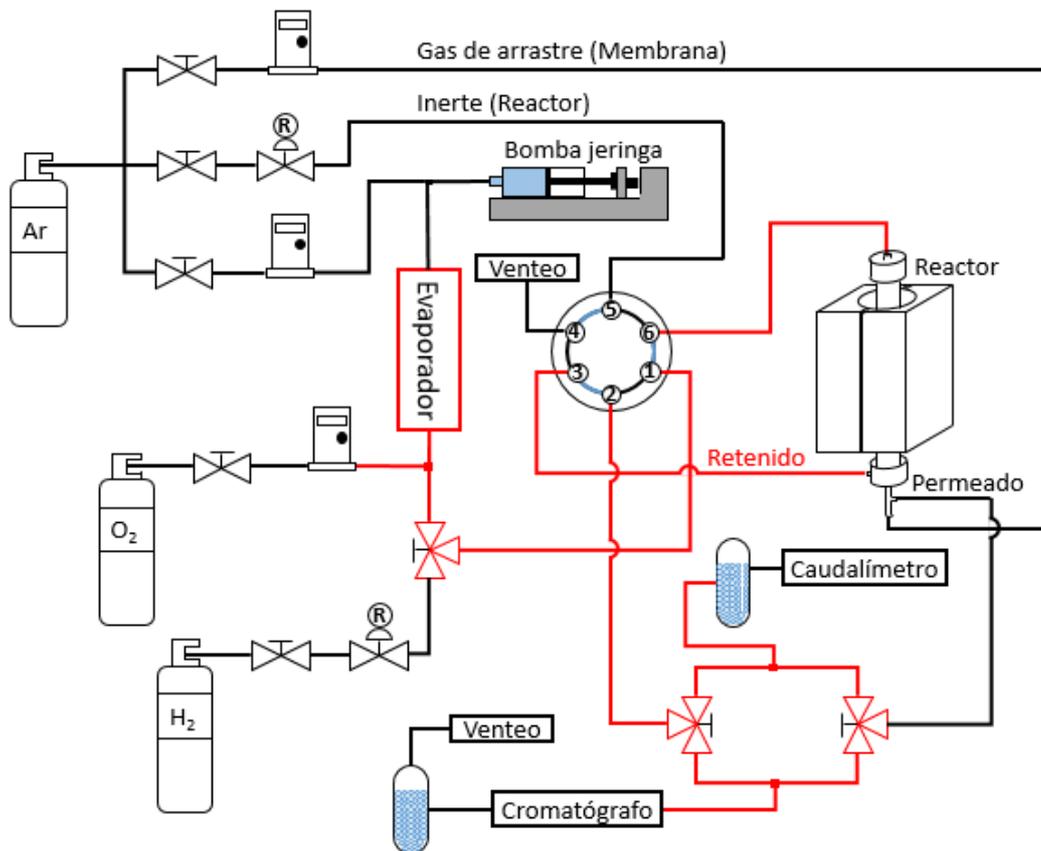


Figura II.5 Diagrama de flujo del sistema de reacción

Los gases empleados en el sistema de reacción son argón, oxígeno e hidrógeno. El Ar funciona como inerte en el calentamiento del reactor hasta la temperatura de reacción,

diluyente de la mezcla reaccionante y gas de arrastre en la operación del reactor de membrana. La alimentación de O₂ se utiliza en las medidas de reformado oxidativo u oxi-reformado, y en los procesos de regeneración de la membrana. El H₂ es usado para tratamientos de reducción de los catalizadores, previo a la evaluación catalítica, al igual que para las medidas de permeación en el reactor de membrana. Los procesos de regeneración y permeación de la membrana serán explicados en una sección posterior (Sección II.4.5).

II.4.3 Condiciones de reacción

Seguidamente se detallarán todas las condiciones de reacción empleadas en las evaluaciones del reactor de flujo convencional y el reactor de membrana, detallando las variables de operación en cada uno de los reactores.

II.4.3.1 Reactor de flujo convencional

Para las evaluaciones en flujo convencional, se utilizó un reactor tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. Se cargaron 20, 66 o 136 mg de catalizador (para obtener diferentes tiempos de contacto, W/F: $4,9 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-2}$ y $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹), diluido en 60 mg de cuarzo molido (Mesh 70). El lecho catalítico fue calentado en flujo de Ar hasta la temperatura de reacción (500 °C) con una rampa de 8 °C min⁻¹, y posteriormente fue reducido en flujo de hidrógeno a la misma temperatura por dos horas. Seguidamente, se alimentó la mezcla reaccionante agua/etanol, mediante la bomba jeringa, diluida en Ar. La **Tabla II.2** resume las variables experimentales con sus respectivos valores para las medidas en flujo convencional. Adicionalmente, la **Figura II.6** muestra el programa de temperatura empleado junto con los compuestos presentes en el reactor.

Tabla II.2 Variables experimentales en el reactor de flujo convencional

Variable	Valor	Unidades
Temperatura	500	°C
Relación molar agua/etanol (R)	5	-
Composición etanol (volumen)	0,39	-
Masa catalizador	20 - 136	mg
Masa cuarzo	60	mg
Flujo inerte (Ar)	60	mL min ⁻¹
Flujo agua/etanol (líquido)	0,5	mL h ⁻¹

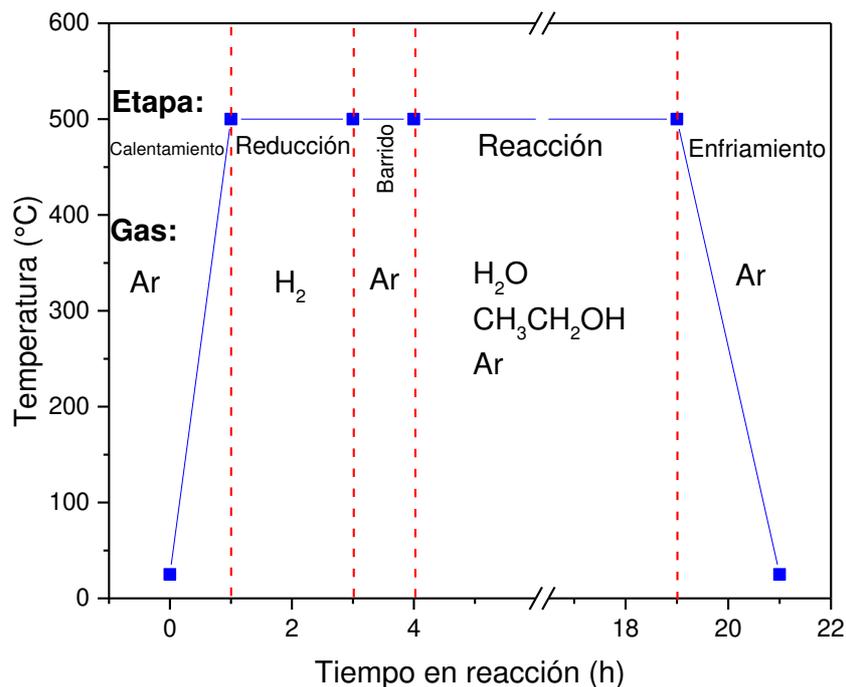


Figura II.6 Programa de calentamiento para las medidas en el reactor de flujo convencional

II.4.3.2 Reactor de membrana

En el caso del reactor de membrana se empleó el mismo sistema de flujo ilustrado en la **Figura II.5** usando esta vez una corriente de Ar como gas de arrastre que aumentó la fuerza impulsora de la permeación. La cantidad de cuarzo molido (70 Mesh) agregado al lecho se modificó en las experiencias, con el fin de lograr diferentes áreas de permeación. La **Tabla II.3** muestra las condiciones a las cuales se hicieron las medidas en el reactor de membrana. El programa de calentamiento empleado es similar al de la **Figura II.6**, con la diferencia que la rampa de calentamiento fue más lenta ($2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), para evitar daños en la membrana.

Se estudiaron dos configuraciones de flujo en el reactor de membrana, contra-corriente y co-corriente, teniendo en cuenta la disposición del flujo de reactivos con respecto al flujo del permerado (**Figura II.7**). Adicionalmente, se cambió la posición del lecho catalítico con respecto a la membrana. Se ubicó el lecho en contacto con la membrana, siendo ésta la configuración de reactor de membrana, y el lecho seguido por la membrana en el mismo sistema de reacción, tratándose de la operación en el modo reactor permeador (**Figura II.8**).

Tabla II.3 Variables experimentales en el reactor de membrana

Variable	Valor	Unidades
Temperatura	500	°C
Presión	1	atm
Relación molar agua/etanol (R)	5	-
Composición etanol (volumen)	0,39	-
Masa catalizador	136	mg
Masa cuarzo	2-6	g
Flujo diluyente reactivos (Ar)	60	mL min ⁻¹
Flujo gas de arrastre (Ar)	10 – 90	mL min ⁻¹
Flujo agua/etanol (líquido)	0,5	mL h ⁻¹

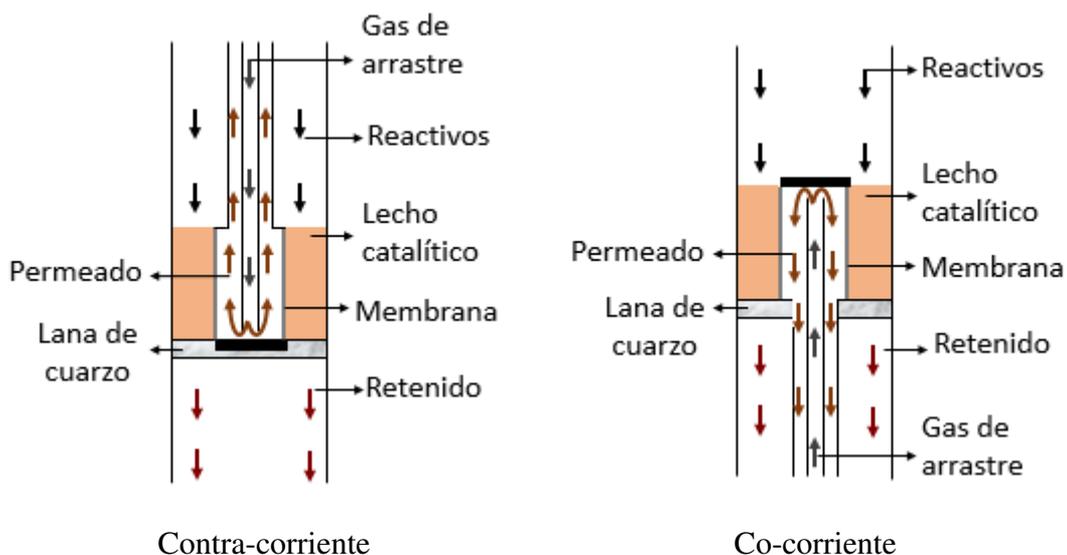


Figura II.7 Configuraciones de flujo empleadas en el reactor de membrana

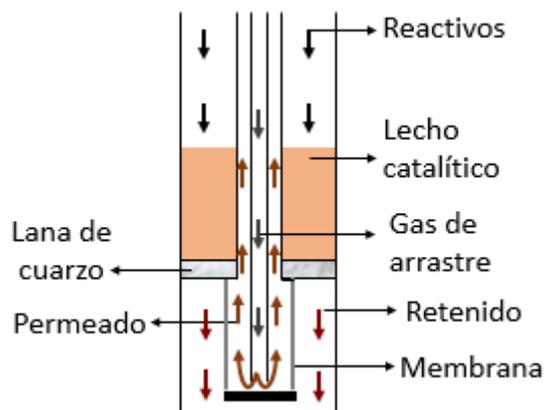


Figura II.8 Modo de operación en contra-corriente del reactor permeador

II.4.4 Sistema de detección

Como se ilustró en el diagrama de flujo (**Figura II.5**) la detección y cuantificación de reactivos y productos se realiza mediante cromatografía gaseosa, empleando un equipo Shimadzu GC-2014 equipado con una columna rellena Hayesep D® de 10 metros de longitud y un detector de conductividad térmica (TCD) con Ar como gas portador.

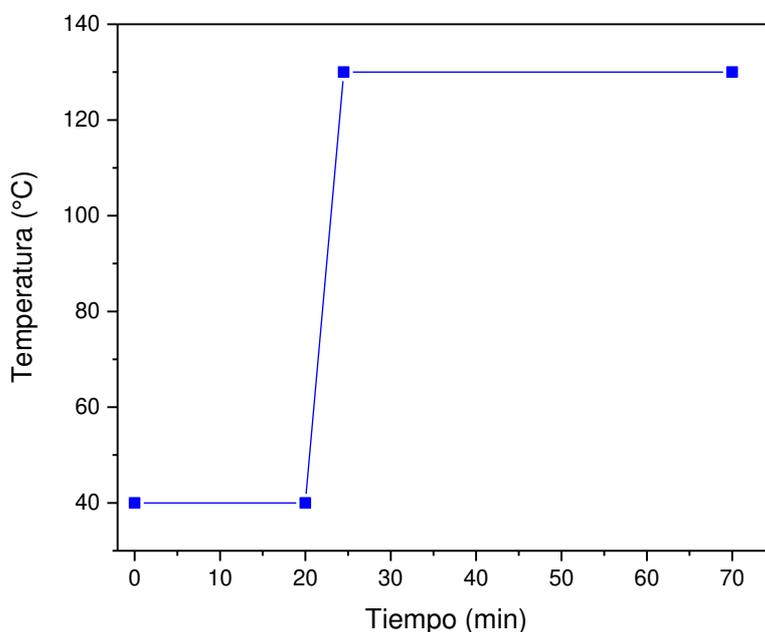


Figura II.9 Rampa de calentamiento de la columna del cromatógrafo

Los parámetros operativos del cromatógrafo se adecuaron para determinar todos los compuestos alimentados y producidos. El caudal del gas de barrido (Ar) fue de 20 mL min⁻¹ y en la columna se empleó una rampa de calentamiento (**Figura II.9**) para poder

separar tanto gases como vapores condensables. La temperatura inicial de 40 °C permite la separación de gases y el aumento de temperatura hasta 130 °C resuelve los compuestos condensables que presentan un mayor tiempo de retención.

Tabla II.4 Tiempos de residencia y factores cromatográficos.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor (y_i Área⁻¹)
Hidrógeno	3,86	2,43 10 ⁻⁷
Monóxido de Carbono	4,46	2,94 10 ⁻⁶
Oxígeno	4,67	1,07 10 ⁻⁶
Metano	5,73	1,02 10 ⁻⁶
Dióxido de Carbono	9,58	3,74 10 ⁻⁶
Etileno	16,82	8,21 10 ⁻⁷
Agua	27,74	6,01 10 ⁻⁷
Acetaldehído	39,69	3,55 10 ⁻⁶
Etanol	53,64	2,23 10 ⁻⁶
Acetona	68,45	9,43 10 ⁻⁶

Para la cuantificación de reactivos y productos se emplearon los factores de calibración mostrados en la **Tabla II.4**, donde el porcentaje de error para la estimación de la composición de gases (menor al 5 %) fue menor al de los vapores condensables (menor al 10 %). Los factores de cromatografía para cada compuesto fueron determinados en un rango de concentraciones similares a las presentes en reacción.

II.4.5 Medidas de los blancos de las membranas en reacción

En las evaluaciones del reactor de membrana se emplearon dos tipos de membranas tubulares, una membrana Pd-Au sintetizada por el grupo de investigación y otra Pd-Ag comercial. Con el fin de evaluar la actividad catalítica de estas membranas en reacción, se realizó una medida del blanco sin catalizador alimentando la mezcla reaccionante agua/etanol (R= 5) a una temperatura de 500 °C, con una relación de gas de arrastre de 45.

Para el caso de la membrana Pd-Au, se empleó un disco con la misma película depositada en la membrana tubular. La conversión de etanol obtenida para esta medida fue cercana al 40%, desactivándose después de cuatro horas llegando a conversiones

menores al 10%. Entre los productos de reacción se obtuvo principalmente H_2 , CO y CH_4 , así como acetaldehído y CO_2 en menor proporción, observándose además depósitos carbonosos en la superficie del disco. En la experiencia con la membrana Pd-Ag se obtuvo una conversión de etanol cercana al 30%, con H_2 y CH_3COH como los principales productos detectados.

II.4.6 Regeneración de la membrana

Después de las medidas en reacción en el reactor de membrana, algunas especies formadas en reacción pueden contaminar la membrana disminuyendo así su permeación. Por esta razón, se realizan tratamientos periódicos de regeneración para mantener la misma permeación de la membrana en todas las experiencias. El tratamiento (**Figura II.10**) consiste en un calentamiento en inerte hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$, para seguidamente mantener la membrana en un flujo de $20\% O_2/Ar$ por 10 minutos. Posteriormente, se calienta en flujo de inerte hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de realizar la activación en flujo de hidrógeno por dos horas. Finalmente, se efectúan medidas de permeación, alimentando una corriente $H_2(10\%)/Ar$, con el fin de corroborar que la membrana haya restablecido su permeación sin afectar la selectividad de la misma.

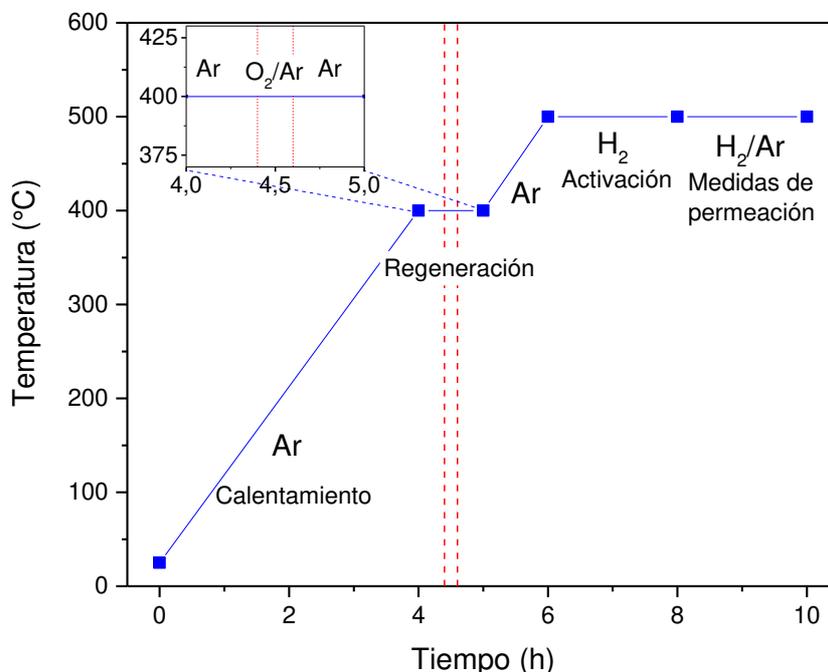


Figura II.10 Tratamiento de regeneración y activación de la membrana

II. 5 REFERENCIAS

- [1] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas De Analisis Y Caracterizacion De Materiales*, 2011.
- [2] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. A Gen.* 369 (2009) 15–26.
- [3] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Completely Revised and Enlarged 2 Edition*, 2008.
- [4] J.L.G. Fierro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 57 (1990) A1–A78.
- [5] G. Ertl, J. Kupperts, *Low Energy electrons and surface Chemistry*, Ed. Vch Weinheim (1985).
- [6] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* <http://srdata.nist.gov>.
- [7] David B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, 2009.

Capítulo III

**EFECTO DEL LANTANO SOBRE EL
DESEMPEÑO DE CATALIZADORES**

Co/La₂O₃-SiO₂

III.1 RESUMEN

En este capítulo se estudiaron catalizadores de cobalto, soportados en óxidos binarios de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en la reacción de reformado de etanol con vapor en reactores de flujo convencional. Se analizó la influencia del contenido de lantano sobre el comportamiento catalítico de los materiales en condiciones de reacción. La caracterización de los soportes y catalizadores sintetizados se realizó mediante diversas técnicas que permitieron identificar la formación del disilicato de lantano (DRX) en el soporte, así como la disminución de la superficie específica del mismo al aumentar la cantidad de lantano (superficie específica BET). En los catalizadores calcinados se encontró la espinela Co_3O_4 como única especie cristalina en el catalizador calcinado (DRX y Raman), y se evidenció una alta interacción metal-soporte (TPR) en los materiales con lantano. Después de un tratamiento en H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se observó que superficialmente se tiene una mezcla de estados de oxidación para el Co (XPS), los cuales de acuerdo a lo reportado en la literatura juegan un rol importante sobre las propiedades catalíticas de los materiales. Todos los catalizadores resultaron ser activos en la reacción de reformado, entre ellos, el catalizador Co/La(20)-Si mostró buena estabilidad y selectividad a H_2 . El buen desempeño se pudo relacionar con la caracterización del material usado, presentando una menor deposición de carbón (TPO), y manteniendo partículas de cobalto de tamaños menores a 20 nm (TEM) después de la evaluación catalítica durante 15 horas.

III.2 INTRODUCCIÓN

La reacción de reformado de etanol con vapor contempla un proceso de producción de hidrógeno económicamente viable a partir de un recurso renovable como el bio-etanol. No obstante, existen reacciones que ocurren en paralelo al reformado, disminuyendo el rendimiento a H_2 y contribuyendo a la formación de subproductos indeseados (compuestos carbonados y oxigenados). Por tanto, surge la necesidad de poder contar con catalizadores activos, estables y selectivos a H_2 .

Se ha reportado que los metales nobles como el Rh, Ru y Pt exhiben excelentes propiedades catalíticas [1,2]. Sin embargo, presentan la desventaja de su alto costo, limitando el uso a mayor escala de estos materiales. Por otro lado, se ha demostrado que metales no nobles, como níquel o cobalto, poseen una elevada actividad en la ruptura de enlaces C-C [3], por lo que se consideran una alternativa interesante como fase activa en el reformado de etanol con vapor. En el caso de la bibliografía reportada sobre el cobalto, aún no se tiene certeza sobre cuál es la especie activa. Principalmente, se reporta el Co^0 como la fase activa en la reacción del reformado [4], mientras que otros autores argumentan que manteniendo una mezcla entre Co^0 y Co^{2+} se logra obtener catalizadores activos y estables [5]. Sin embargo, la fase activa de los catalizadores puede desactivarse por deposición de carbón, lo cual sucede frecuentemente en los metales no nobles [6]. Con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas, Sharma et al. [7] sugirieron emplear como soporte, materiales que presenten una mayor interacción con la fase activa. En este sentido, el soporte cumple un papel muy importante en el desempeño de un catalizador, modificando tanto la estabilidad como el mecanismo de reacción. Por tanto, es recomendable contar con un soporte que posea una alta superficie específica que favorezca la dispersión de la fase activa, que promueva la oxidación de depósitos carbonosos con el fin de evitar la desactivación del catalizador, y que posea una apropiada interacción metal soporte para evitar la sinterización del metal. Algunos autores han reportado el efecto positivo que tiene el agregado de lantano sobre la remoción de carbón [8,9], debido a que participa como intermediario en la eliminación de especies carbonosas interaccionando con el metal activo, mejorando así su estabilidad; además, su carácter básico inhibe la deshidratación de etanol (que genera etileno y posteriormente coque). Por ende, los soportes $La_2O_3-SiO_2$ sintetizados sobre sílice de alta superficie, pueden ser adecuados para la reacción de reformado de etanol. Dichos soportes han sido estudiados

sobre metales nobles en la reacción de reformado de etanol y reformado seco de metano [2,10] reportándose buenos resultados tanto en actividad como en estabilidad catalítica.

En este capítulo se estudiaron catalizadores de cobalto soportados sobre un sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con diferente contenido de lantana, en la reacción de reformado de etanol con vapor.

III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Se prepararon sistemas binarios de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como soportes de los catalizadores de cobalto. El método de síntesis empleado fue impregnación a humedad incipiente, partiendo de sílice de alta superficie específica, Aerosil® 200, e impregnando la sal precursora de lantano (nitrato de lantano). Posteriormente, los soportes fueron calcinados en flujo de aire a 500 °C. La composición másica del óxido de lantano fue de 0, 10, 15, 20, 27 y 50 %p/p. Los soportes fueron caracterizados mediante mediciones de superficie específica BET y difracción de rayos X (DRX).

La nomenclatura que se empleó para los soportes fue $\text{La}(X)\text{-Si}$, donde el valor de la X representará el %p/p de La_2O_3 en el soporte y el balance será de SiO_2 .

III.3.1 Superficie específica BET

El área específica de los soportes fue determinado mediante isothermas de adsorción de nitrógeno. El valor obtenido para los sólidos se encuentra en la **Tabla III.1**.

Tabla III.1 Superficie específica de los soportes La-Si

Soporte	Superficie BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SiO_2	200
La(10)-Si	-
La(15)-Si	102,2
La(20)-Si	99,5
La(27)-Si	-
La(50)-Si	46,8

Como se puede observar en la **Tabla III.1** la sílice posee la mayor área superficial, la cual disminuye a medida que aumenta la composición de lantano, indicando que el método de síntesis deposita el lantano en la superficie expuesta de la sílice. Estos

resultados coinciden con el comportamiento observado por Vidal et al. [11] en la caracterización realizada sobre el soporte mixto $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Los autores encontraron que la lantana no se dispersa en la sílice, en cambio forma silicatos amorfos que cubren la superficie del SiO_2 .

III.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de los soportes (**Figura III.1**) muestran en todos los casos un halo amorfo cerca de $2\theta = 22^\circ$, característico de la sílice, y dos señales asociadas al disilicato de lantano ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), un hombro a $2\theta = 29^\circ$ y una reflexión ancha a $2\theta = 45^\circ$ (JCPDS No. 21-1014), las cuales aumentan su intensidad a medida que incrementa la composición de lantano en el soporte.

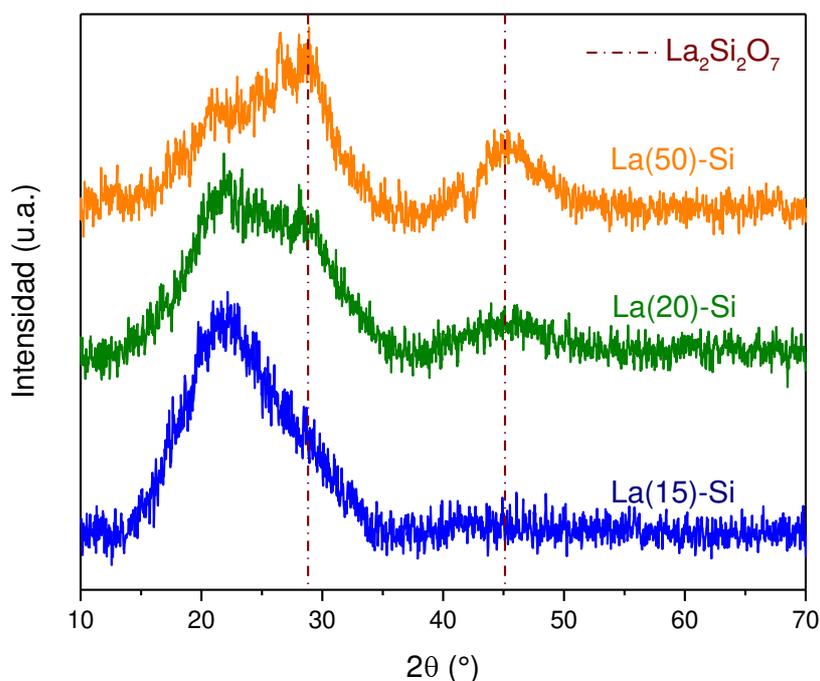


Figura III.1 Difractograma de los soportes La-Si

Es de destacar que todas las señales anchas observadas en el difractograma son asociadas a especies amorfas, lo que se puede explicar debido a la temperatura de calcinación empleada (550°C). Kępiński et al. [12] estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en el grado de cristalinidad del sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Los autores emplearon diferentes fuentes de sílice, las cuales fueron impregnadas con una solución de nitrato de lantano, llegando a la conclusión de que por encima de 950°C se obtiene la formación de especies cristalinas de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En estudios más recientes, otros autores [13] emplearon métodos de síntesis de co-precipitación y sol-gel, utilizando la misma sal

precursora de lantano, llegando a la formación de una estructura cristalina tipo *apatita* únicamente con temperaturas de calcinación por encima de 900 °C. Es importante resaltar que al incrementar la temperatura de calcinación se forma una fase de disilicato de lantano de mayor cristalinidad, y el área específica del material presenta una disminución considerable [11,12].

III.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS

Los catalizadores se prepararon mediante la impregnación a humedad incipiente de cobalto sobre los soportes, empleando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora. Posterior a la impregnación, el catalizador fue calcinado a 550 °C en flujo de aire. El contenido de cobalto en todos los sólidos se fijó en 15 %p/p. La nomenclatura utilizada para los catalizadores fue Co/La(X)-Si, donde la X representa el contenido de La_2O_3 en el soporte. La caracterización de los sólidos se realizó después de la calcinación (catalizador calcinado) y luego de un tratamiento en H_2 a 500 °C durante dos horas (catalizador reducido). Las técnicas empleadas fueron difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y microscopia electrónica de transmisión. Adicionalmente, con el propósito de corroborar el contenido nominal de cobalto, se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) una composición de 15,74 %p/p para el catalizador Co/La(20)-Si, representando un error menor al 5%.

III.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La **Figura III.2** muestra los difractogramas de los catalizadores calcinados. Se puede notar la presencia del halo amorfo de la sílice en $2\theta = 22^\circ$ en todos los catalizadores, y el hombro a $2\theta = 29^\circ$ para los catalizadores con lantano, como se mencionó previamente en la caracterización de los soportes.

Adicionalmente, se pueden notar en todos los catalizadores señales a $2\theta = 32^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 59^\circ$ y 65° , las cuales corresponden a la espinela Co_3O_4 (JCPDS No. 42-1467). Lo anterior es consistente con lo reportado por Petitto et al. [14], dado que los autores concluyeron que esta especie es la más estable termodinámicamente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es de resaltar que la intensidad de los picos asociados a la espinela disminuye y su ancho aumenta, a medida que incrementa la cantidad de

lantano, lo que estaría indicando que la presencia del óxido de lantano favorece la obtención de cristales de Co_3O_4 de menor tamaño.

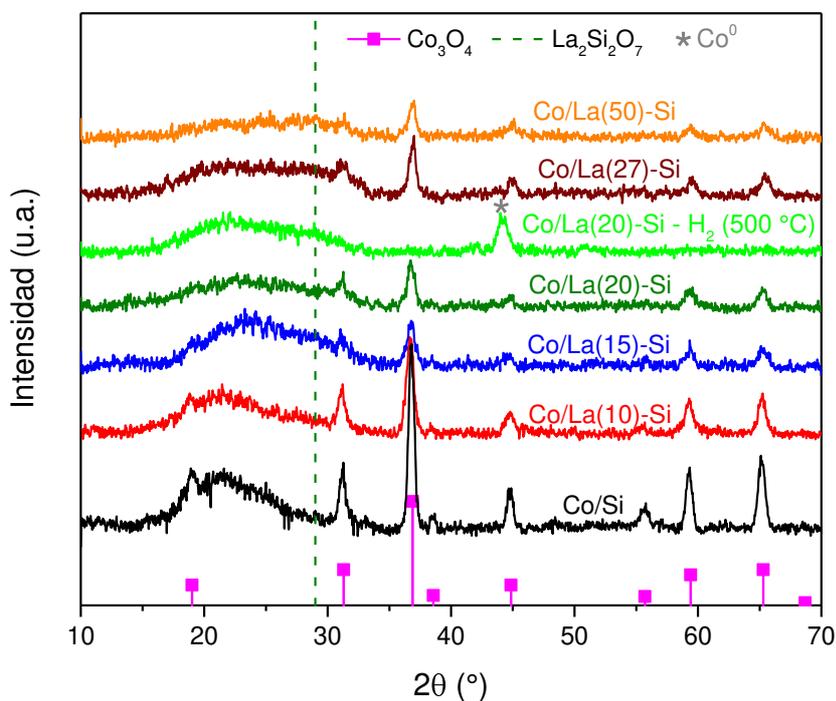


Figura III.2 Difractograma de los catalizadores Co/La-Si calcinados

Con el objetivo de analizar los cambios en las especies cristalinas después de un tratamiento de reducción, en la **Figura III.2** se agregó el difractograma del catalizador Co/La(20)-Si después de ser tratado en una corriente de H_2 a 500 °C durante dos horas, tratamiento similar al realizado previo a la reacción. El catalizador reducido muestra las señales amorfas del soporte (halo de la sílice con un ensanchamiento a 27° atribuido al disilicato de lantano) y dos señales a $44,2$ y $51,6$ asociadas al cobalto metálico (JCPDS No. 15-0806), indicando que la especie cristalina Co_3O_4 fue reducida en su totalidad mediante el tratamiento realizado.

Con el objetivo de estimar el tamaño de cristalita, se aplicó la ecuación de Scherrer (Ver Capítulo II) tomando como referencia el pico de mayor intensidad de la espinela Co_3O_4 ($2\theta = 37^\circ$). Los resultados se muestran en la **Tabla III.2**, donde se puede apreciar la escala nanométrica de los cristales formados. No obstante, el mayor tamaño de cristalita se obtuvo para el catalizador sin lantano, confirmando de forma cuantitativa lo observado en los difractogramas. Adicionalmente, en el catalizador reducido se puede observar que

el tamaño del cristal de cobalto metálico es menor al de la espinela, indicando que con el tratamiento a 500 °C en H₂ se reduce el cobalto sin producir la sinterización del mismo.

Tabla III.2 Tamaño de cristalita del Co₃O₄ estimado mediante la ecuación de Scherrer

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)
Co/Si	24,6
Co/La(10)-Si	14,6
Co/La(15)-Si	12,9
Co/La(20)-Si	13,1
Co/La(20)-Si (reducido) ^a	9,5
Co/La(27)-Si	17,2
Co/La(50)-Si	14,7

^a Tamaño de cristal de la especie Co⁰

Brabant et al. [15] sintetizaron catalizadores de Co-La/Al₂O₃ empleando igualmente impregnación a humedad incipiente, mediante impregnaciones sucesivas y co-impregnaciones (impregnan la solución de cobalto junto con la de lantano), realizando una posterior calcinación a 400 °C. Los autores encontraron señales en el sólido co-impregnado que no correspondían a la espinela Co₃O₄ ni a la γ -Al₂O₃, las cuales fueron asignadas a la formación de la perovskita LaCoO₃. En la presente Tesis, no se observaron señales asociadas a la perovskita LaCoO₃ (JCPDS 84-0848) [16,17] en ninguno de los catalizadores sintetizados. Esto se puede atribuir al modo de impregnación del catalizador, en donde primero se impregnó el lantano que interaccionó con la sílice formando el disilicato de lantano, mientras que el cobalto fue dispersado en el sistema binario ya calcinado. Además, la temperatura de calcinación empleada para obtener estructuras tipo perovskita se encuentra por encima de los 650 °C [18,19]. Tepech-Carrillo et al. [20] estudiaron la formación de la perovskita LaCoO₃, realizando medidas de DRX a diferentes temperaturas de calcinación. Los autores encontraron que a temperaturas mayores a 740 °C se da la formación de la fase perovskita, mientras que a menores temperaturas evidenciaron la formación de las especies cristalinas LaO(OH) y La(OH)₃.

III.4.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de reducción de los catalizadores calcinados (**Figura III.3**) muestran dos zonas de consumo de hidrógeno, la primera zona se encuentra entre 200 y 500 °C, donde se presenta la mayor parte de la reducción del cobalto, y una segunda zona a temperaturas mayores a 550 °C. Las señales obtenidas son únicamente asociadas a la reducción del cobalto, debido a que al realizar la experiencia sobre el soporte solo, no se registró consumo de hidrógeno.

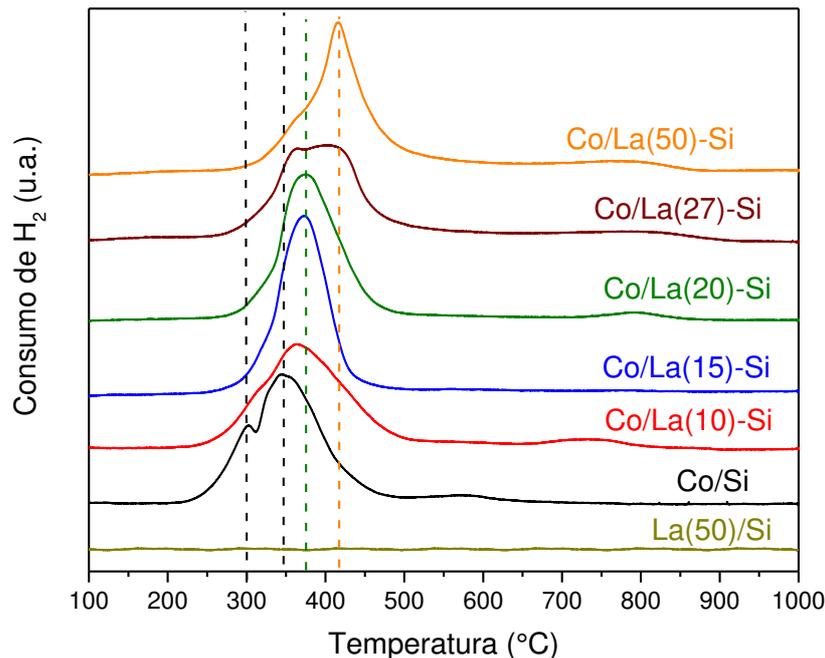
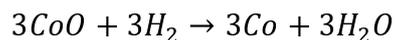
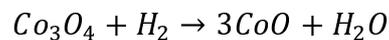


Figura III.3 Perfiles de reducción de los catalizadores Co/La-Si calcinados

El perfil de reducción del catalizador sin lantano (Co/Si) muestra dos picos de reducción a 300 y 350 °C, lo cual se puede atribuir a la reducción en dos etapas de la espinela Co_3O_4 a cobalto metálico, como se muestra en las siguientes reacciones.



Notar que los catalizadores con agregado de lantano no se observa claramente una separación de picos a baja temperatura, tendiendo a darse la reducción en un solo paso. Esto podría atribuirse a un menor tamaño de partícula, que facilita la reducción dada la baja resistencia difusional que presentan [21].

Es de resaltar que los picos de reducción se desplazan a mayores temperaturas a medida que incrementa el contenido de lantano en los catalizadores. La **Tabla III.3** muestra la temperatura de reducción en las diferentes zonas, confirmando el desplazamiento observado gráficamente en la **Figura III.3**. Este aumento de la temperatura de reducción, tanto en la región de baja como en la de alta temperatura, se puede asociar a la interacción entre el cobalto y el soporte, la cual incrementa con el agregado de lantano.

La influencia del lantano en la reducibilidad de sólidos basados en cobalto también fue estudiada por Brabant et al. [15] en catalizadores Co-La/Al₂O₃, variando el contenido de lantano de 0 a 20 %p/p. Los resultados de TPR mostraron tres picos de reducción, uno a baja temperatura ($T < 330$ °C) asociado a la reducción de la espinela ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$), seguida de un consumo de hidrógeno en zona de temperatura media ($330 < T < 780$ °C) donde se da la reducción a cobalto metálico. Adicionalmente, en esta zona reportaron que se encuentra la reducción de especies de cobalto con mayor interacción con el soporte, sin llegar a formar aluminatos (los cuales están en la región de alta temperatura $T > 780$ °C). Los autores concluyeron que la adición de 10 %p/p de lantano aumentó la temperatura de los picos de reducción de la zona de temperatura baja y media, pero disminuyó la fracción de cobalto difícilmente reducible. La reducibilidad de los catalizadores con lantano en esta Tesis presenta el mismo corrimiento reportado por los autores, sugiriendo la interacción del cobalto con las especies de lantano en el soporte.

La reducibilidad de los catalizadores fue estimada a partir del consumo de hidrógeno y la relación molar entre la espinela Co_3O_4 y el H_2 necesario para llegar a Co^0 ($\frac{\text{H}_2}{\text{Co}} = \frac{4}{3}$). En la **Tabla III.3** se muestra que el mayor porcentaje del cobalto se reduce a temperaturas menores a 500 °C, siendo mayor al 80 % en todos los catalizadores. Si bien el agregado de lantano aumentó la temperatura de reducción de las especies de cobalto, no alteró de manera significativa la reducibilidad del metal, siendo casi completa en todos los casos, obteniéndose porcentajes de reducción entre 84 y 92% a temperaturas menores a 500 °C.

Con el fin de analizar la reducibilidad de los materiales, Rodrigues y Bueno [21] prepararon catalizadores con diferentes cargas de cobalto soportado sobre SiO₂, utilizando diferentes métodos de síntesis. En este estudio se distinguieron dos zonas de

reducción, a baja (< 550 °C) y alta (> 550 °C) temperatura, atribuyendo las señales a menor temperatura a la reducción de especies de cobalto Co₃O₄ y CoO. Los autores observaron un corrimiento de dichas señales a mayor temperatura, lo cual se asoció a una mayor interacción metal-soporte. Mientras que las señales en la zona de alta temperatura correspondieron a especies silicato o hidrosilicato de cobalto.

Tabla III.3 Reducibilidad de los catalizadores Co/La-Si

Catalizador	Temperatura reducción^a		Reducibilidad (%)^b	
	Zona baja T	Zona alta T	Zona baja T	Total
Co/Si	300 – 350 °C	580 °C	90	95
Co/La(10)-Si	365 °C	730 °C	89	96
Co/La(15)-Si	372 °C	750 °C	92	98
Co/La(20)-Si	375 °C	785 °C	86	93
Co/La(27)-Si	363 – 400 °C	790 °C	84	94
Co/La(50)-Si	415 °C	790 °C	88	97

^a Temperatura en la que aparece el máximo del pico de reducción

^b Calculada a partir de la ecuación $Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O$

La zona de alta temperatura en la reducción de sólidos de cobalto soportado sobre sílice fue analizada también por Pernice y colaboradores [22], concluyendo que picos de reducción a temperaturas mayores a 600 °C se pueden atribuir a silicatos de cobalto. Sin embargo, los autores encontraron especies de cobalto que no lograron ser reducidas, probablemente debido a una fuerte interacción del metal con los grupos siloxanos, o partículas de cobalto inaccesibles a la corriente de H₂. Por otro lado, Djerboua et al. [23] sintetizaron catalizadores Co/SiO₂ con alta carga metálica (41 %p/p), encontrando que picos de reducción a temperaturas mayores a 500 °C estarían asociados a silicatos de cobalto, como se nombró anteriormente. Sin embargo, mediante un estudio de reducibilidad, los autores reportaron que en los catalizadores calcinados a 550 °C las especies de cobalto (exceptuando los silicatos) fueron totalmente reducidas a 350 °C. Estos resultados concuerdan con este trabajo de Tesis, donde el catalizador Co/Si presentó dos picos de reducción a temperaturas menores a 400 °C asociadas a la reducción en dos etapas de la espinela.

En general, todos los materiales sintetizados en el presente trabajo presentaron bajos consumos de hidrógeno en la zona de mayor temperatura, menor al 10%, el cual podría estar relacionado con una fuerte interacción con el soporte o formación de nuevas estructuras tipo silicatos o perovskitas, como se ha reportado en la literatura. Sin embargo, la perovskita LaCoO_3 presenta mayores temperaturas de reducción (superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$) [17]. Esto estaría acorde con la temperatura de calcinación empleada (menor a $650\text{ }^\circ\text{C}$, donde empieza a darse la formación de la fase perovskita [18,19]) y lo encontrado en los difractogramas, donde no se observaron las señales características de la perovskita LaCoO_3 .

En síntesis, los catalizadores de cobalto soportados sobre el sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ presentaron picos de reducción a baja y alta temperatura (mayor a $550\text{ }^\circ\text{C}$). El corrimiento del perfil de reducción a mayores temperaturas, sugiere la presencia de una significativa interacción metal-soporte. El consumo de H_2 en la zona de mayor temperatura, podría estar asociada a un nivel de interacción mayor entre el cobalto y el lantano o la aparición de silicatos.

III.4.3 Espectroscopia Raman

Los catalizadores calcinados se caracterizaron mediante espectroscopia Raman, con el objetivo de analizar la presencia de especies de lantano y cobalto en el material. Al analizar los espectros Raman de todos los sólidos (**Figura III.4**), se observó un pico esbelto de gran intensidad a 695 cm^{-1} , dos picos de intensidad media a 485 y 525 cm^{-1} , y dos señales de baja intensidad a 195 y 620 cm^{-1} .

Está reportado en la literatura [24–27] que la espinela Co_3O_4 tiene una estructura cúbica perteneciente al grupo espacial $Fd3m$, con los dos estados de oxidación Co^{2+} y Co^{3+} ubicados en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Las vibraciones que se pueden seguir mediante Raman son teóricamente cinco modos activos: $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$. La señal a mayor frecuencia es la A_{1g} (689 cm^{-1}), la cual se asigna a la vibración involucrada en el movimiento de los átomos de oxígeno dentro de la unidad octaédrica, mientras que las señales E_g (481 cm^{-1}) y F_{2g} (619 , 521 y 191 cm^{-1}) combinan la vibración de los sitios tetraédricos y octaédricos. Realizando una comparación entre los modos vibracionales activos en Raman de la espinela Co_3O_4 con los picos obtenidos, se puede ver que todas las señales presentes en los catalizadores estudiados están asociados a esta especie. Cabe aclarar que los espectros Raman de soportes y catalizadores no presentaron

bandas correspondientes a especies de lantano (tales como hidróxido u oxicarbonato de lantano), coincidiendo con los resultados de DRX donde únicamente se detectó una fase amorfa de disilicato de lantano.

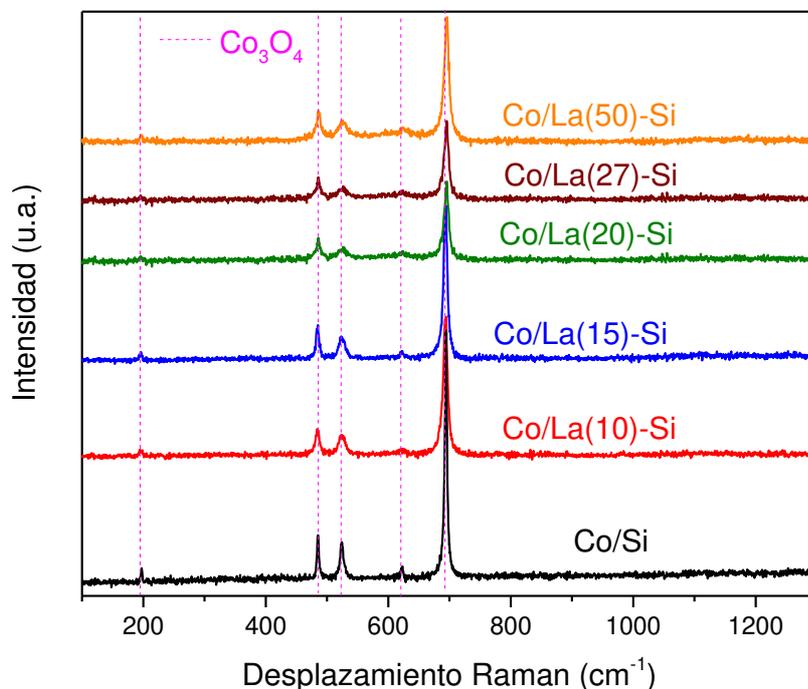


Figura III.4 Espectros Raman de los catalizadores Co/La-Si calcinados

Rubio-Marcos et al. [25] sintetizaron catalizadores de cobalto soportado sobre ZnO mediante un método de nano-dispersión en seco e impregnación húmeda, empleando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal precursora. Los autores caracterizaron los sólidos inmediatamente después de la síntesis, obteniendo las señales características de la sal de cobalto en el catalizador sintetizado por impregnación, entre las que sobresale un pico de gran intensidad a 1057 cm^{-1} (A_1) asociado al enlace iónico de los nitratos. Sin embargo, después de un tratamiento térmico a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, estas señales desaparecieron y se observó la formación de dos especies, la espinela Co_3O_4 y la fase ZnCo_2O_4 con una banda 711 cm^{-1} . La aparición de esta última especie ocasionó un leve corrimiento de la banda Co_3O_4 a menores desplazamientos Raman, y una disminución de la intensidad de esta señal en el catalizador sintetizado por impregnación húmeda. Este fenómeno fue atribuido a la alta reactividad de pequeñas partículas de óxido de cobalto que permiten la difusión de cationes de Zn, favoreciendo la formación de la perovskita. En este trabajo de Tesis, los espectros Raman de los catalizadores Co/La(X)-Si no mostraron señales de las sales precursoras, indicando la descomposición total de los nitratos. Además, no se notaron

diferencias en las intensidades relativas entre los catalizadores, sugiriendo la ausencia otras fases diferentes al Co_3O_4 .

La influencia del tratamiento térmico de los sólidos en la formación de diferentes especies detectables por Raman también fue estudiado por Chien y colaboradores [28], en óxidos de cobalto masivos sintetizados mediante el método de oxidación-precipitación. Los sólidos fueron sometidos a un tratamiento térmico en un gas inerte a 280, 450 y 950 °C. La menor temperatura llevó a la formación de $\text{CoO}(\text{OH})$, evidenciada por las bandas observadas a 367, 482, 599 y 809 cm^{-1} , mientras que el tratamiento a 950 °C mostró solo dos bandas anchas a 455 y 675 cm^{-1} , las cuales se atribuyeron a la formación de la estructura cúbica del CoO . El tratamiento de descomposición a 450 °C favoreció la formación de la espinela Co_3O_4 , observando las señales Raman características de esta especie. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos para los catalizadores $\text{Co}/\text{La}(\text{X})\text{-Si}$, dado que al emplear una temperatura de calcinación de 550 °C, se observaron únicamente las bandas de la especie Co_3O_4 .

Por otro lado, Ivetić et al. [29] prepararon nanopartículas de Co_3O_4 soportadas sobre SiO_2 mediante la técnica de sol-gel, obteniendo señales Raman de la espinela con leves corrimientos y anchos de pico más grandes que los correspondientes al Co_3O_4 masivo. Los autores atribuyeron estos cambios al efecto óptico del confinamiento de fonones observado en nanoestructuras. Analizando esta influencia que tiene el tamaño de la estructura en las señales Raman, en la **Figura III.4** se puede apreciar que para el catalizador Co/Si la banda a 695 cm^{-1} presenta mayor intensidad y menor ancho de pico que el resto de catalizadores, comportamiento similar al observado en DRX, lo cual puede estar asociado de igual forma a mayores tamaños de cristalita.

Para resumir, en el estudio mediante espectroscopia Raman se observaron solamente las bandas asociadas al óxido de cobalto Co_3O_4 para todos los catalizadores, coincidiendo con los resultados encontrados por DRX.

III.4.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Es importante tener en cuenta que la catálisis es un fenómeno superficial, por tanto es importante conocer como está constituida la superficie de los sólidos que se emplean en reacción. Para cumplir este objetivo, la superficie de los catalizadores reducidos fue caracterizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), dado que esta

técnica brinda información sobre los elementos presentes en la región cercana a la superficie (entre 5 y 10 nm de profundidad), tal como su composición, estado de oxidación y posible interacción con otros elementos. Los sólidos fueron tratados *ex situ* en flujo de hidrógeno a 500 °C durante dos horas, y posteriormente en la cámara de pretratamiento del espectrómetro en una corriente de H₂(10%)/Ar a 400 °C durante 10 minutos. El ajuste de curvas y la cuantificación de las concentraciones atómicas superficiales se realizó mediante el software CasaXPS®.

El espectro correspondiente a la región del Co 2p en todos los catalizadores mostró señales asociadas a especies de cobalto con diferentes estados de oxidación. En la **Figura III.5** se muestra el doblete característico del Co 2p debido al desdoblamiento spin-orbital 2p_{3/2} – 2p_{1/2} y el ajuste del Co 2p_{3/2} considerando tres contribuciones a aproximadamente 778 eV, 781,1 eV y 787 eV.

En la bibliografía se ha reportado que el cobalto metálico (Co⁰) presenta el pico del Co 2p_{3/2} a aproximadamente 778 eV [30,31], mientras que las señales asociadas a las especies Co²⁺ y Co³⁺ se encuentran ubicadas entre 780 y 782 eV, con una separación de 0,9 eV [30,32,33], apareciendo el Co²⁺ a mayores energías de enlace. Esto dificulta la diferenciación de estas dos especies, dada la pequeña diferencia de energías de enlace y el ensanchamiento de los picos que ocurre cuando el cobalto se encuentra en más de un estado de oxidación [34]. La principal distinción del Co²⁺ está dada por la aparición de un satélite a energías de enlace aproximadamente 6,0 eV mayores, debido a la interacción de los electrones foto-emitidos con los electrones de valencia, dándole un comportamiento paramagnético [31,32]. En el caso del óxido cobaltoso, la relación entre las intensidades del satélite y el pico principal ($I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$) es cercano a 0,9 [31,33]. El Co³⁺ al ser diamagnético no presenta satélite y el cobalto metálico no lo tiene al no poseer electrones de valencia. Adicionalmente, se ha reportado que la separación de los dobletes (2p) brinda información sobre el estado de oxidación del metal, dado que la distancia entre los picos del doblete (2p_{3/2} – 2p_{1/2}) para el Co⁰ es de 15,0 eV [35], el cual es cercano para el Co³⁺ (15,0-15,5 eV), mientras que para Co²⁺ esta distancia aumenta, variando entre 15,7 y 16,0 eV [34,36].

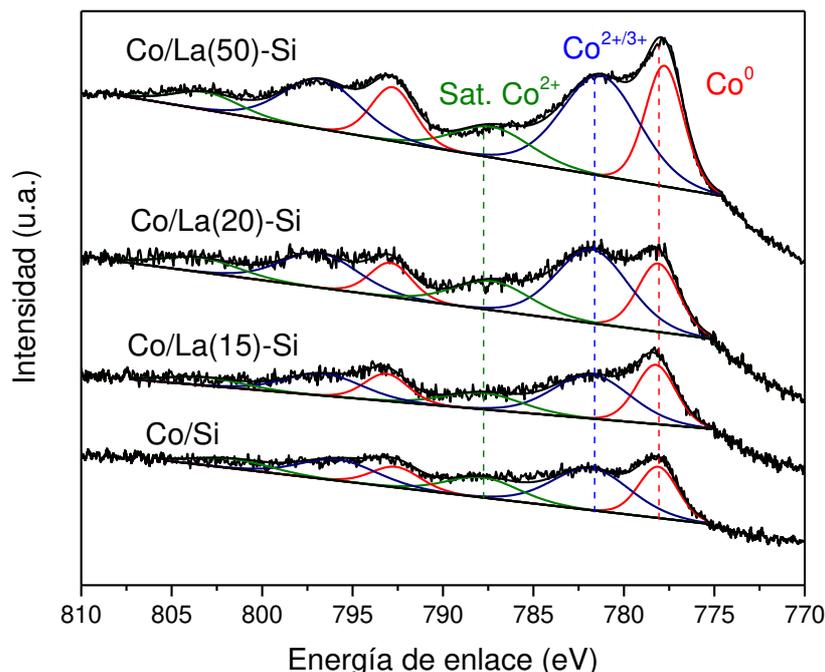


Figura III.5 Región del Co 2p para los catalizadores Co/La-Si reducidos

En la **Figura III.5** se puede ver en todos los catalizadores reducidos la señal del cobalto metálico a energías de enlace cercanas a 778,0 eV. Sin embargo, se observó la aparición de señales asociadas a especies oxidadas de cobalto. La reducción del cobalto no superó el 50% del contenido total del metal superficial, mostrando la diferencia en la reducibilidad del cobalto superficial con respecto a la exhibida volumétricamente en las medidas de TPR.

La posición del pico principal de las especies oxidadas de cobalto, Co²⁺ y Co³⁺, se encontró alrededor de 781,5 eV, mostrando un pico ancho característico del cobalto en diferentes estados de oxidación [34]. La aparición de un satélite a menor energía de enlace (EE) da cuenta de la existencia de la especie Co²⁺. No obstante, la relación entre las intensidades del satélite y el pico principal calculada fue menor a 0,5 para todos los catalizadores (**Tabla III.4**), mientras que la reportada para el óxido cobaltoso es $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}=0,9$ [32]. Adicionalmente, la separación entre el pico principal y el satélite, y la del doblete $2p_{1/2}-2p_{3/2}$ difiere de los valores reportados en la literatura (6,0 y 15,7-16,0 eV, respectivamente [36]), indicando la existencia del Co³⁺ en la superficie de los catalizadores.

La existencia de diferentes estados de oxidación en la superficie de catalizadores de cobalto, después de un tratamiento de reducción, fue observado igualmente por Escudero

y colaboradores [37] al exponer la espinela Co_3O_4 en flujo de H_2 y analizar su superficie mediante NAP-XPS (near ambient pressure XPS). Los autores encontraron que el óxido de cobalto se redujo volumétricamente en un 100% a una temperatura de 500 °C, pero al realizar la experiencia de reducción seguida con NAP-XPS incrementando la temperatura, no se observaron señales del cobalto metálico superficial, incluso al alcanzar los 580 °C.

Tabla III.4 Análisis cuantitativo de la región del Co 2p y La 3d

Catalizador	Energía de enlace (eV)				La 3d ^a	Composición	
	Co 2p					Co ⁰ (%)	I _{sat} /I _{pp} ^d
	Co ⁰ ^a	Co ^{2+/3+} ^a	sat-pp ^b	1/2-3/2 ^c			
Co/Si	778,1 (2,5)	781,8 (5,0)	5,7	15,0	-	38,2	0,45
Co/La(15)-Si	778,2 (2,6)	781,8 (5,0)	5,8	15,2	835,7 (3,2)	41,1	0,37
Co/La(20)-Si	778,1 (2,7)	781,8 (4,7)	5,7	15,3	835,5 (4)	34,5	0,42
Co/La(50)-Si	777,8 (2,5)	781,3 (5,0)	5,6	15,4	835,1 (3,3)	37,5	0,31

^a El valor en paréntesis representa el ancho a la altura media

^b Separación entre el pico principal $\text{Co}^{\text{n+}}$ y su satélite

^c Separación entre los dobletes del Co 2p

^d Relación de intensidades entre el satélite y el pico principal del $\text{Co}^{\text{n+}}$

El estudio realizado para diferenciar los estados de oxidación superficiales del cobalto es importante teniendo en cuenta que el proceso catalítico sucede en la superficie del sólido. Por tanto, se puede concluir que posterior al tratamiento de reducción a 500 °C en hidrógeno, los tres estados de oxidación del cobalto están presentes en la superficie del catalizador. A pesar de no existir un consenso general acerca de la especie activa en la reacción de reformado de etanol con vapor, se ha reportado ampliamente [5,38–41] que para contar con catalizadores activos, estables y selectivos se debería tener un balance entre las especies Co^0 y Co^{2+} .

Los espectros del nivel interno La 3d (no mostrados) presentaron un pico principal centrado alrededor de 835,5 eV (**Tabla III.4**), ubicándose a mayores energías de enlace (EE) en los sólidos con menores contenidos de lantano, los cuales presentan valores mayores a los reportados para el óxido de lantano masivo (834 eV). Algunos autores evidenciaron este aumento en la EE en soportes mixtos de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, atribuyéndolo a

lantano bien disperso [42,43]. Otros autores [44] encontraron que este fenómeno se podría asignar a la interacción del La con el soporte, lo que estaría de acuerdo con los resultados de DRX, en donde se evidenció la formación de la fase amorfa del $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Por otro lado, Cornaglia y colaboradores [45] estudiaron mediante XPS catalizadores de Co soportado sobre La_2O_3 , encontrando especies de lantano interactuando fuertemente con el cobalto, dándose la formación de estructuras tipo perovskita. Los espectros reportados por los autores presentaban picos para el La $3d_{5/2}$ a EE de 833 eV asociados a la perovskita LaCoO_3 . En los catalizadores sintetizados en esta Tesis no se evidenció la formación de esta fuerte interacción cobalto-lantano en los espectros analizados, coincidiendo con lo encontrado por DRX y TPR. Adicionalmente, todos los catalizadores con agregado de lantano, presentaron un satélite separado $3,5 \pm 0,1$ eV del pico principal, ubicado a mayores energías de enlace, y el desdoblamiento spin-orbital $3d_{5/2} - 3d_{3/2}$ mostró una separación de $16,6 \pm 0,1$ eV. Los valores obtenidos son comparables con los obtenidos por Faroldi et al. [10] en catalizadores de Ru soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con diferentes cargas de lantano en la que evidenciaron igualmente la formación de una fase amorfa de disilicato de lantano.

En la **Tabla III.5** se ilustran las composiciones atómicas superficiales de todos los elementos presentes en los catalizadores. Todos los sólidos presentaron una baja composición superficial de cobalto, en relación a la carga nominal, sugiriendo que el metal no se distribuye homogéneamente en el sólido, causando una baja dispersión de la fase activa. Esto puede atribuirse a la gran carga de cobalto que tienen los materiales y el método de preparación de los catalizadores, dado que dichos factores no favorecen la dispersión del metal en la superficie del material. Es de aclarar que en el espectro del O 1s (no mostrado) se encontraron dos contribuciones, una a $530 \pm 0,1$ eV y otra a $532,5 \pm 0,1$ eV. La señal a mayor energía de enlace puede asociarse a especies Si-O, la cual estaría relacionada con el soporte [10], mientras que la señal a 530 eV se atribuye al oxígeno de las especies CoO_x [14,46]. Por esta razón la relación de intensidades $\text{O}_{530}/\text{O}_{532}$ fue baja, teniendo en cuenta la baja composición superficial del cobalto y la reducción del metal con el tratamiento en hidrógeno. Por otro lado, la composición superficial de La y Si es muy similar a la nominal, indicando que estos elementos se distribuyen homogéneamente en todo el material.

Tabla III.5 Concentraciones superficiales de los catalizadores Co/La-Si por XPS

Catalizador	Concentraciones superficiales (%)				Relaciones
	Co ^a	La ^a	Si ^a	O ^a	O ₅₃₀ /O ₅₃₂
Co/Si	0,7 (5,6)	-	31,2 (31,4)	68,0 (62,3)	-
Co/La(15)-Si	0,8 (6,3)	2,5 (1,9)	30,2 (29,6)	66,4 (62,2)	0,041
Co/La(20)-Si	1,2 (6,5)	2,8 (2,7)	28,8 (28,9)	67,2 (61,9)	0,04
Co/La(50)-Si	4,6 (8,4)	6,3 (8,6)	25,1 (23,4)	64,0 (59,6)	0,207

^a En paréntesis se muestra la composición atómica nominal

En síntesis, en el estudio mediante XPS de los catalizadores tratados en flujo de H₂ a 500 °C *ex situ* y a 400 °C *in situ* se encontró que superficialmente el cobalto presenta especies tanto reducidas (Co⁰) como oxidadas (Co²⁺ y Co³⁺).

III.4.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de los catalizadores Co/Si, Co/La(20)-Si y Co/La(50)-Si reducidos (elegidos con el objetivo de apreciar diferencias significativas entre materiales) fue analizada mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), realizando un tratamiento previo en flujo de H₂ durante dos horas a 500 °C.

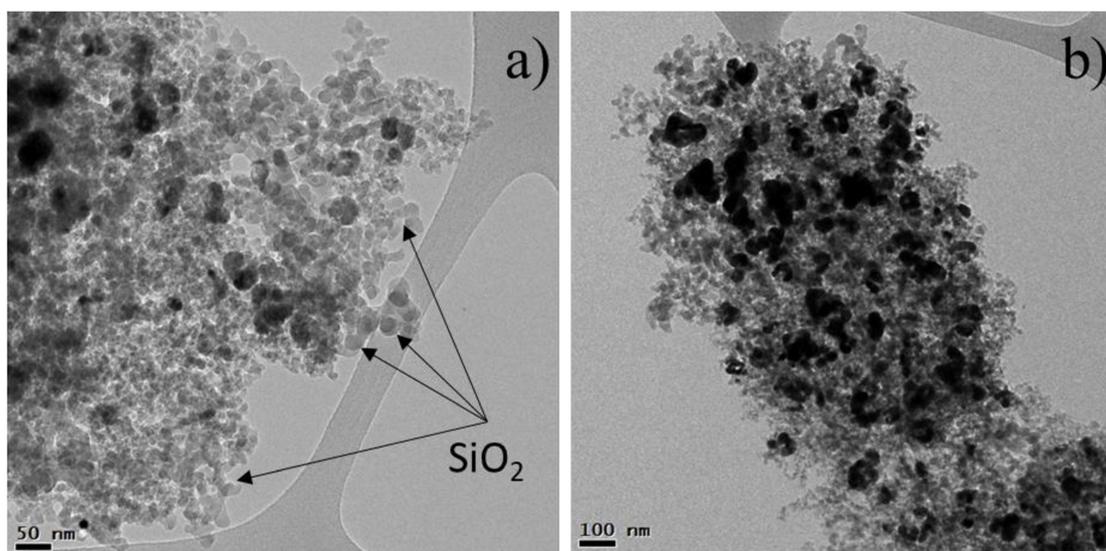


Figura III.6 Imágenes TEM en diferentes zonas del catalizador Co/Si reducido

La sílice empleada para la preparación de soportes y catalizadores (Aerosil® 200) está constituida por esferas con un tamaño aproximado de 20 nm, lo cual se observa en las imágenes TEM del catalizador Co/Si (**Figura III.6a**). En este catalizador se puede

notar conjuntos de partículas de SiO₂ y partículas de cobalto que se distribuyen heterogéneamente en el material, observándose regiones de alta y baja cobertura de este metal. Se pueden observar además zonas (**Figura III.6b**) de mayor concentración de cobalto, con partículas de mayor tamaño. Esto puede atribuirse a la considerable carga metálica empleada en la síntesis de los catalizadores y la leve interacción que hay entre el cobalto y el soporte.

Con el fin de realizar un análisis más detallado de las especies de cobalto presentes y su tamaño de partícula, se realizaron medidas con mayor grado de magnificación. Mediante el análisis con transformadas de Fourier (FFT) sobre estas imágenes, se encontraron en su mayoría especies de cobalto con difracciones correspondientes al cobalto oxidado. En la **Figura III.7** se muestra una partícula de aproximadamente 15 nm, cuyas difracciones (recuadro superior izquierdo) coinciden con las de los planos (4 0 0) y (3 1 1) de la estructura cúbica del Co₃O₄ (ID: 1526734), indicando que, a pesar del tratamiento en hidrógeno, el cobalto se reoxida en contacto con el aire del ambiente. El tamaño de las partículas de especies de cobalto, identificadas en las imágenes TEM, estuvo entre 10 y 27 nm. No fue posible realizar el gráfico de distribución de tamaño de partícula para ninguno de los catalizadores, debido a que se lograron distinguir solamente 60 partículas en las imágenes TEM.

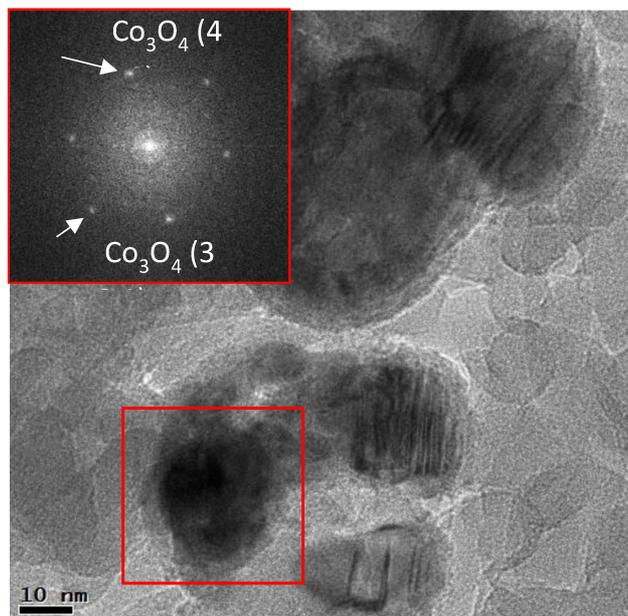


Figura III.7 Imagen TEM con FFT del catalizador Co/Si reducido con mayor magnificación

El catalizador Co/La(20)-Si mostró también una distribución heterogénea del cobalto en el material (**Figura III.8**). Se pueden apreciar las esferas de sílice del soporte, como se habían observado en el catalizador Co/Si. No obstante, se puede notar la formación de partículas amorfas en la superficie (**Figura III.8b**), las cuales se podrían asociar a la aparición del disilicato de lantano, confirmando lo observado previamente mediante DRX.

En la **Figura III.9a** se muestra una imagen de mayor magnificación, en la que se puede observar partículas con las difracciones de la espinela Co_3O_4 , indicando la existencia de especies de cobalto oxidado. Es de aclarar que en el procesamiento de las imágenes, se pueden utilizar *máscaras* a las reflexiones observadas en el espacio recíproco. La aplicación de esta herramienta se basa en discriminar una reflexión puntual, después de realizar la transformada, con el fin de analizar la contribución que tiene en la zona analizada. Una vez elegida la reflexión a estudiar, se realiza una transformada inversa de Fourier (IFFT), obteniendo los planos en el espacio real que dan origen a dicha difracción. En los recuadros de la **Figura III.9a** se ilustra el proceso de las máscaras, donde se aprecia que las reflexiones obtenidas en la transformada provienen de dos partículas de cobalto oxidado.

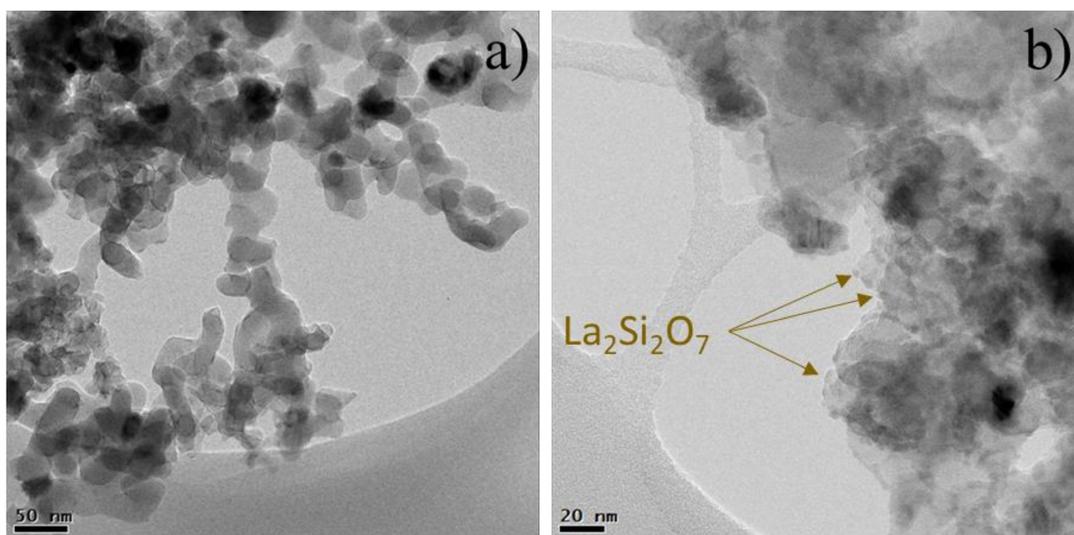


Figura III.8 Imágenes TEM en diferentes zonas del catalizador Co/La(20)-Si reducido

Por otro lado, en otra zona del catalizador (**Figura III.9b**) se pueden observar las reflexiones de los planos (1 1 1) y (2 0 0) del cobalto metálico (ID: 9008492 y 1534891), confirmando la existencia de diferentes estados de oxidación de las especies de cobalto

en el catalizador. Las especies de cobalto en este catalizador presentaron tamaños de partícula entre 5 y 16 nm.

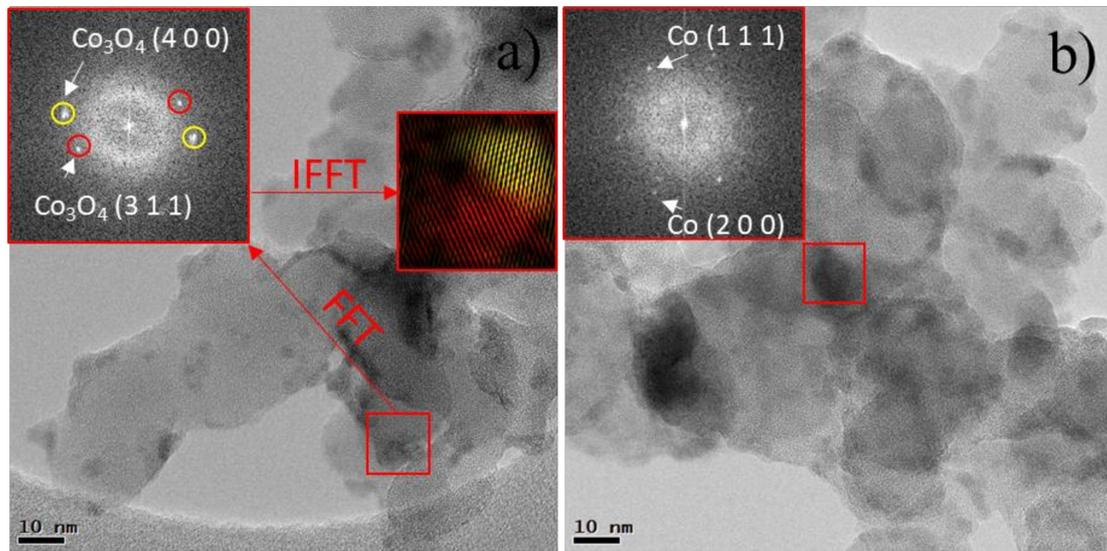


Figura III.9 Imágenes TEM con FFT en diferentes zonas del catalizador Co/La(20)-Si reducido con mayor magnificación

Las imágenes TEM del catalizador Co/La(50)-Si (**Figura III.10**) muestran igualmente la formación del disilicato de lantano (amorfo). Comparando con las imágenes del catalizador con 20 %p/p se puede ver un aumento notorio en el cubrimiento del $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sobre la sílice. Este resultado concuerda con el aumento en la intensidad del hombro asociado al disilicato de lantano obtenido en los difractogramas (**Figura III.1**). Adicionalmente, concuerda con las imágenes TEM reportadas por Vidal et al. [11], en las que se evidencia la formación de especies amorfas en la superficie de la sílice posterior a su calcinación. En el catalizador Co/La(50)-Si, las partículas de cobalto también presentaron diferentes estados de oxidación y tamaños de partícula de las especies entre 10 y 15 nm.

La distribución heterogénea de la fase activa fue evidenciada también por Tsubaki y colaboradores [47] en catalizadores Co/SiO₂, con cargas de 15 %p/p de cobalto, sugiriendo que el método de preparación del catalizador influye sobre la distribución del metal en el soporte. Mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente obtuvieron una mala cobertura del metal sobre el soporte y tamaños de partícula de Co de 28 nm. Al implementar el método de impregnación por combustión, mejoraron notoriamente la distribución del cobalto obteniendo partículas de 8 nm. Por otro lado, Munnik et al. [48] sintetizaron catalizadores Co₃O₄/SiO₂ empleando impregnación a

humedad incipiente, variando la temperatura de secado previa a la calcinación. Los autores encontraron que el aumento de la temperatura de secado favorece la obtención de menores tamaños de partícula de Co_3O_4 , debido a que acelera el proceso de evaporación de agua evitando la formación de agregados. No obstante, esta temperatura tiene un valor máximo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, después del cual encontraron un considerable aumento en el tamaño de partícula. Este aumento es asociado principalmente a la elevada presión parcial de agua (por su rápida evaporación) y la formación parcial de la espinela Co_3O_4 sin que el sólido esté completamente seco. Adicionalmente, los autores [48] encontraron que el proceso de calcinación influye igualmente en el tamaño de partícula, donde la calcinación en flujo favorece la formación de partículas más pequeñas.

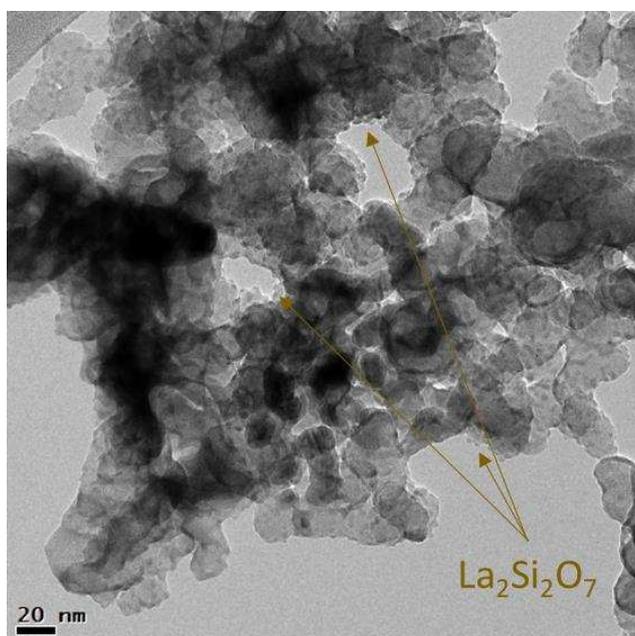


Figura III.10 Imágenes TEM del catalizador Co/La(50)-Si reducido

Comparando los tamaños de partícula determinados para los diferentes materiales sintetizados en esta Tesis (**Tabla III.6**), se puede ver que el catalizador sin lantano presentó los valores más altos, indicando que el agregado de lantano favorece la formación de pequeñas partículas de cobalto. Esto se podría asociar a la interacción metal-soporte (evidenciada por TPR), impidiendo la sinterización del metal. Si bien el tamaño de cristalita (estimados por DRX) y de partícula son conceptos diferentes, en ambos casos los valores más grandes fueron obtenidos para el catalizador Co/Si. Eschemann y de Jong [49] obtuvieron igualmente esta relación entre el tamaño de cristalita y partícula en

catalizadores de Co/TiO₂, observando que los aumentos en el tamaño del cristal, traían a su vez a aumentos en el tamaño de partícula.

Tabla III.6 Rango de tamaños de partícula de Co para los catalizadores Co/La-Si

Catalizador	Tamaños de partícula (nm)
Co/Si	10 – 27
Co/La(20)-Si	5 – 16
Co/La(50)-Si	10 – 15

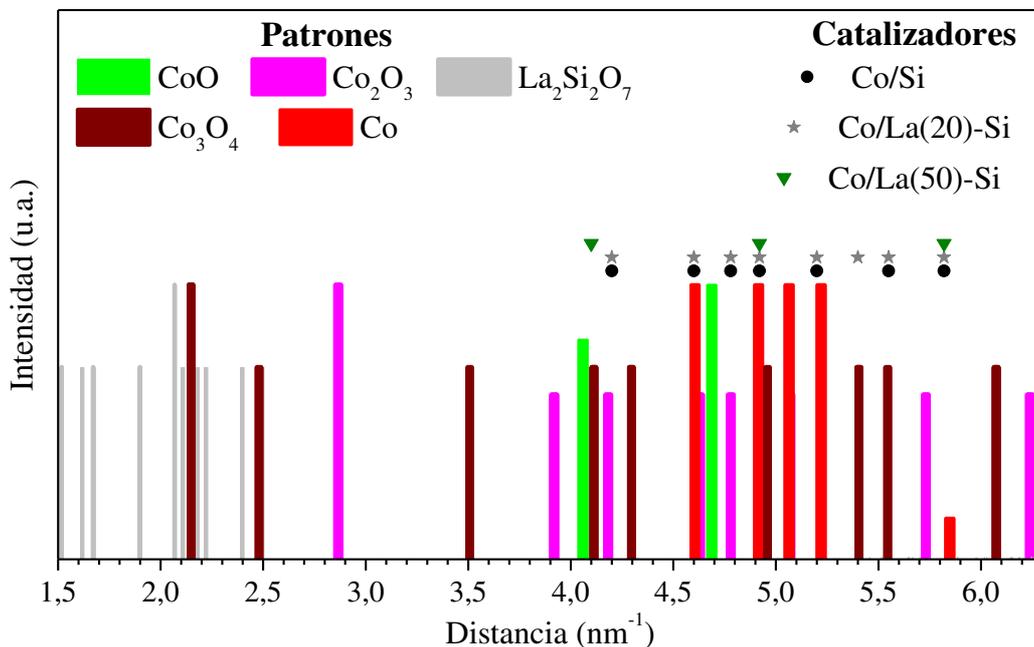


Figura III.11 Distancias interplanares en el espacio recíproco de difracciones en TEM para los catalizadores Co/La-Si y compuestos patrones.

La diferenciación de los distintos estados de oxidación de las especies de cobalto, se realizó comparando las reflexiones encontradas mediante las transformadas de Fourier (FFT) con tarjetas patrones de Co (ID: 9008492 y 1534891), CoO (ID: 9008618), Co₂O₃ (ID: 4296267925), Co₃O₄ (ID: 1526822). En la **Figura III.11** se muestran las difracciones de los patrones junto con las encontradas en los catalizadores. Notar que muchas señales tienen distancias interplanares que se pueden asociar a más de una especie, necesitando de al menos dos difracciones para diferenciar la especie de cobalto encontrada. En algunos casos, para identificar la estructura cristalina de cobalto formada, fue necesario calcular el ángulo formado entre reflexiones, debido a que es característico del plano cristalino de cada especie. Cabe resaltar que las especies de disilicato de lantano

(ID: 1526078) encontradas eran amorfas, por tanto no se observaron difracciones al realizar la transformada.

Analizando las difracciones encontradas para los diferentes catalizadores (**Figura III.11**) se puede observar la presencia de cobalto metálico en todos los catalizadores, mientras que las especies oxidadas de cobalto se encuentran preferencialmente formando la fase espinela Co_3O_4 , y en menor proporción la especie Co_2O_3 . Esto indicaría la coexistencia de los estados de oxidación del Co, presentando un comportamiento similar al evidenciado superficialmente en la caracterización por XPS.

En resumen, al analizar las imágenes TEM de los catalizadores reducidos, se encontró que los materiales con agregado de lantano presentaron tamaños de partícula de cobalto entre 5 y 16 nm, mientras que en el sólido Co/Si se observaron partículas de mayor tamaño, lo cual se puede deber a la menor interacción metal-soporte que presenta este material.

III.5 REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

Se estudió el comportamiento catalítico de los sólidos con distinto contenido de lantano en la reacción de reformado de etanol con vapor. Previo a la reacción, los sólidos fueron reducidos en flujo de hidrógeno durante dos horas. Todos los catalizadores fueron evaluados a 500 °C y presión atmosférica, con una relación molar agua/etanol (R) de 5 y una fracción de etanol en la corriente de reactivos (y_{EtOH}) de 0,02. Se estudió adicionalmente el efecto del tiempo de contacto (W/F) en el mejor catalizador.

III.5.1 Evaluación catalítica

Inicialmente, con el objetivo de analizar la reacción en fase homogénea, se realizó una medida en el reactor sin catalizador, empleando las condiciones de reacción previamente descritas. La conversión de etanol encontrada fue menor al 2%, dando cuenta que los resultados de las evaluaciones presentadas a continuación se atribuyen únicamente a la actividad, estabilidad y selectividad del catalizador. Adicionalmente, se evaluaron 20 mg del soporte La(20)-Si (previo a la incorporación del cobalto), obteniendo conversiones cercanas al 5%. Los productos detectados fueron hidrógeno, acetaldehído, metano y monóxido de carbono.

Todos los materiales sintetizados fueron evaluados en condiciones de reacción durante aproximadamente 15 horas, empleando 20 mg de catalizador diluido en 60 mg de

cuarzo. La conversión obtenida para los sólidos se muestra en la **Figura III.12**. Notar que todos los catalizadores presentaron una buena actividad inicial, con conversiones de etanol por encima del 60 %. Sin embargo, la estabilidad fue dependiente del soporte empleado. El catalizador Co/Si presentó una marcada desactivación luego de dos horas en reacción, mientras que el catalizador Co/La(10)-Si exhibió una mejor estabilidad, presentando una leve caída de la conversión de 10% al finalizar la experiencia. El comportamiento catalítico con respecto a la conversión de etanol de los catalizadores con 15 %p/p de lantano o mayor fue muy similar, indicando que la adición de lantano favorece la estabilidad de los sólidos. Los valores de conversión inicial y final de etanol se resumen en la **Tabla III.7**.

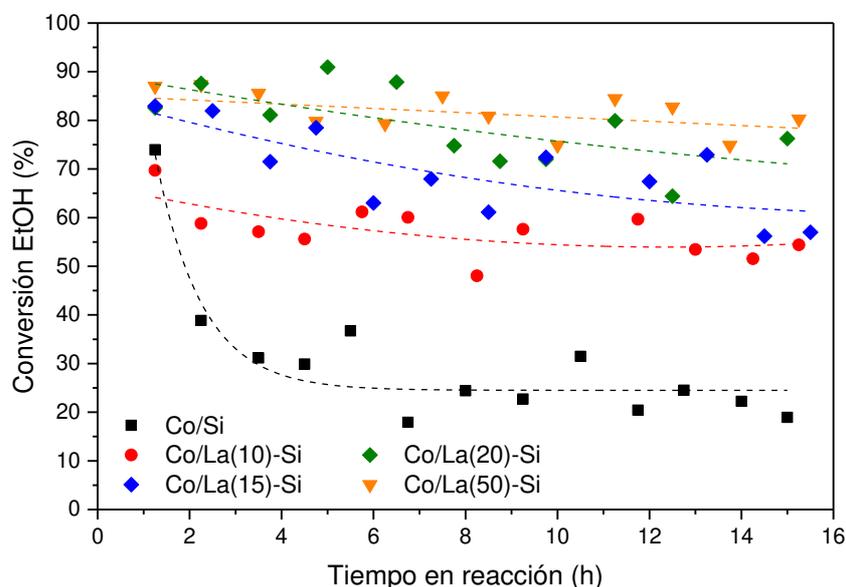


Figura III.12 Conversión de etanol de los catalizadores Co/La-Si en condiciones de reacción. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Estos resultados catalíticos se pueden relacionar con la caracterización hecha por TEM y el estudio realizado por Noronha y colaboradores [50]. Los autores analizaron el efecto que puede tener el tamaño de partícula del cobalto en el desempeño catalítico en la reacción de reformado de etanol con vapor, empleando catalizadores de Co sobre un soporte inerte como lo son las nanofibras de carbono. El estudio concluyó que las partículas más pequeñas presentan mejor actividad catalítica y menor deposición de carbón, atribuyéndolo al cambio en la geometría superficial del metal (mayor cantidad de sitios superficiales con bordes y esquinas). De acuerdo a lo anterior, es posible relacionar

la desactivación del catalizador Co/Si con el mayor tamaño de las partículas de cobalto, en comparación a los catalizadores con lantano.

Tabla III.7 Conversión de etanol y rendimiento a hidrógeno para los catalizadores Co/La-Si. T= 500 °C. R=5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Catalizador	Conversión EtOH (%)		H ₂ /EtOH (mol/mol)	
	t _{rxn} : 1 hora	t _{rxn} : 15 horas	t _{rxn} : 1 hora	t _{rxn} : 15 horas
Co/Si	74	19	1,5	1,1
Co/La(10)-Si	70	55	1,9	1,7
Co/La(15)-Si	82	57	2,3	2,0
Co/La(20)-Si	83	76	2,1	2,2
Co/La(27)-Si	87	83	1,8	1,5
Co/La(50)-Si	87	80	1,6	1,4

t_{rxn}: tiempo en reacción

La **Tabla III.7** muestra adicionalmente el rendimiento a hidrógeno para todos los catalizadores en 1 y 15 horas en reacción. Los sólidos que presentaron mejor desempeño catalítico fueron aquellos con 15 y 20 %p/p de La₂O₃, siendo activos, estables y selectivos a hidrógeno durante las 15 horas en condiciones de reacción. Por otro lado, los catalizadores con 27 y 50 %p/p de lantano, a pesar de la alta conversión a etanol y elevada estabilidad en el tiempo de reacción, exhibieron rendimientos a hidrógeno relativamente bajos.

En la **Figura III.13** se muestra la distribución de productos en base seca para el catalizador Co/La(20)-Si, en la cual se omitieron las contribuciones de los reactivos (etanol y agua) y el diluyente (Ar). Se puede observar que el hidrógeno es el compuesto con mayor composición molar, presentando valores por encima de 65 %, indicando la alta selectividad a H₂ de dicho catalizador. El segundo compuesto que se produce en mayor proporción es el CO₂, con valores cercanos al 20 %, indicando que la reacción de reformado de etanol se está llevando a cabo. Sin embargo, la obtención de otros productos en la distribución indica la presencia de otras reacciones que suceden en paralelo. El monóxido de carbono y el acetaldehído presentan composiciones que varían entre 5 y 8%, siendo la cantidad de CO levemente mayor. Finalmente, el metano fue el compuesto de menor concentración, presentando una composición menor al 2%. La distribución de

productos de los catalizadores con menor cantidad de lantano, 10 y 15 %p/p, exhibió el mismo comportamiento que la mostrada en la **Figura III.13**, dando cuenta que la selectividad a hidrógeno en estos sólidos fue muy similar. Por tanto, las diferencias en el rendimiento a H₂ (**Tabla III.7**) para estos catalizadores radican principalmente en las diferentes conversiones de etanol obtenidas.

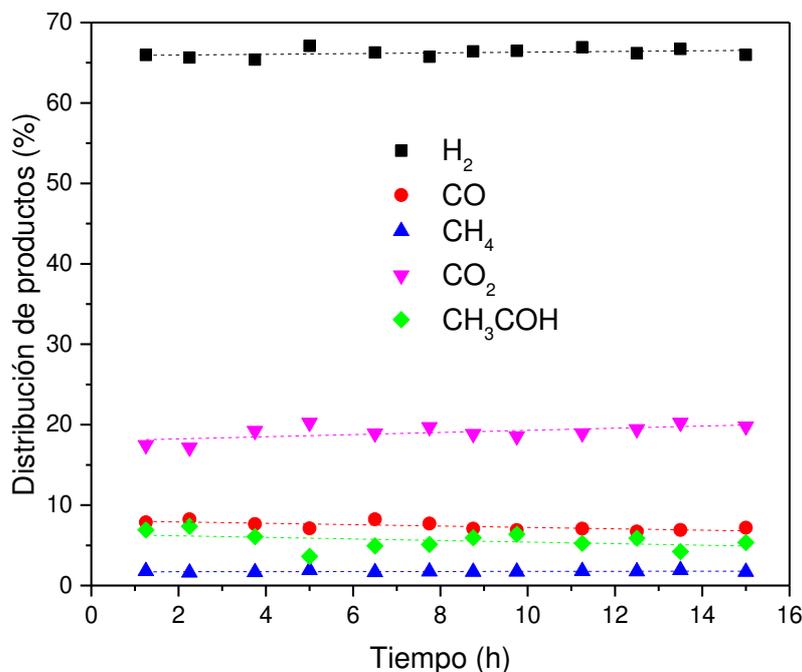


Figura III.13 Distribución de productos en base seca para el catalizador Co/La(20)-Si en la reacción de reformado de etanol con vapor. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

La distribución de productos para el catalizador Co/La(50)-Si se muestra en la **Figura III.14**, donde se observan diferencias en la composición de los productos, comparado con el catalizador con 20 %p/p. Para el catalizador con 50 %p/p de lantano a pesar que el hidrógeno sigue siendo el producto de mayor composición, ésta es menor a la del catalizador Co/La(20)-Si. No obstante, se puede observar una gran cantidad de acetaldehído, llegando a ser el segundo producto de mayor composición (alrededor de 15 %), ligeramente por encima del CO₂. La composición de CO se mantuvo por debajo de 10% y el metano siguió siendo el producto de menor concentración. Por otro lado, el catalizador con 27 %p/p mostró una distribución similar a la del sólido con 50 %p/p de lantano (**Figura III.14**), indicando que concentraciones de lantano igual o superiores a 27 %p/p en el sistema Co/La₂O₃-SiO₂ favorecen la selectividad a acetaldehído. De esta forma se puede explicar el menor rendimiento a hidrógeno (**Tabla III.7**) de estos

catalizadores, a pesar de haber presentado una elevada conversión de etanol y excelente estabilidad.

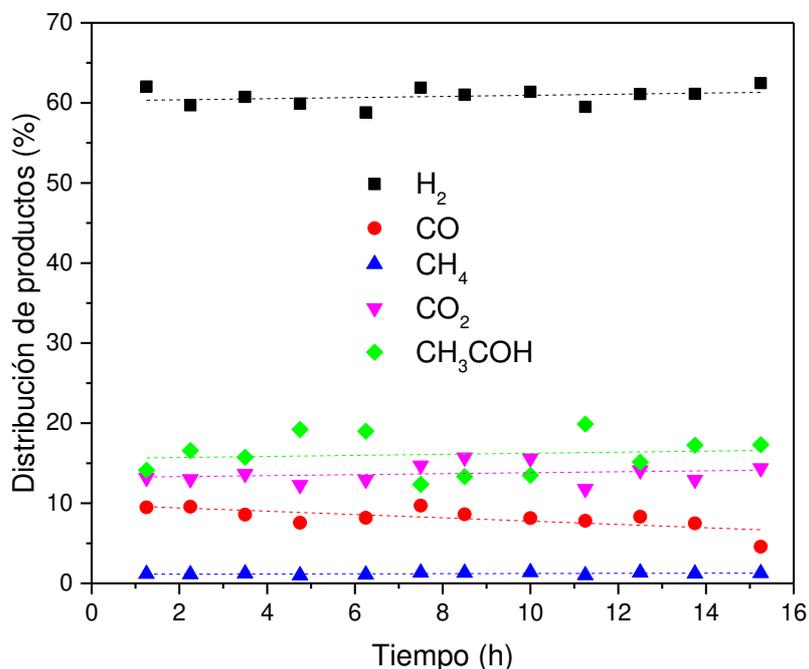


Figura III.14 Distribución de productos en base seca para el catalizador Co/La(50)-Si en la reacción de reformado de etanol con vapor. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Barroso et al. [4] desarrollaron catalizadores de Co soportado sobre MgAl₂O₄ dopados con La, Ce y Pr (entre 4 y 8 %p/p) activos para la reacción de reformado de etanol a 650 °C. Los autores observaron un aumento en la selectividad a acetaldehído en el catalizador dopado con lantano, disminuyendo la capacidad del material para romper el enlace C-C. Por otro lado, Carvalho et al. [51] evaluaron catalizadores Co₃O₄/La₂O₃/CeO₂ a 500 °C, encontrando que la selectividad hacia acetaldehído fue mayor en el catalizador soportado únicamente sobre lantana. Los autores sugirieron que la basicidad del lantano favoreció la adsorción disociativa del etanol, resultando en la deshidrogenación del mismo a acetaldehído (ver **Tabla III.8**).

En este sentido, Fatsikostas y Verykios [52] analizaron el mecanismo de reacción de reformado de etanol con vapor en catalizadores de Ni soportado sobre γ -Al₂O₃, La₂O₃ y La₂O₃/ γ -Al₂O₃, encontrando que el soporte de lantana estabiliza la formación de acetaldehído sin promover reacciones de reformado o descomposición a temperaturas entre 400 y 600 °C, lo que coincide con lo observado en el catalizador con mayor contenido de lantano de esta Tesis. En estudios más recientes empleando un soporte

básico, Gac et al. [53] analizaron la desactivación de un catalizador de Co soportado sobre MnO a 480°C usando una relación agua etanol de 12, una composición de etanol de 0,21 y un tiempo de contacto de $1,7 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹. El catalizador presentó una alta selectividad a acetaldehído cuando la conversión de etanol fue menor al 100%, lo que concuerda con el efecto de los soportes básicos en la distribución de productos analizado previamente.

Tabla III.8 Reacciones presentes en la reacción de reformado de etanol con vapor

Reacción	Descripción
$CH_3CH_2OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$	Reformado de etanol con vapor
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	Reacción de gas de agua
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	Deshidrogenación de etanol
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$	Deshidratación de etanol
$CH_3CH_2OH \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$	Descomposición de etanol
$CH_3CHO \leftrightarrow CH_4 + CO$	Descomposición de acetaldehído
$CH_3CHO + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2 + H_2$	Reformado de acetaldehído con vapor
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	Reformado de metano con vapor
$2 CH_4 \leftrightarrow C_2H_4 + 2 H_2$	Deshidrogenación de metano
$C_2H_4 \rightarrow \text{polimerización} \rightarrow \text{coque}$	Polimerización de etileno

No obstante, al adicionar bajos contenidos de lantano (1 %p/p) Chica y colaboradores [54] obtuvieron 100% de conversión de etanol durante 24 horas y composiciones de hidrógeno superiores a 70% en catalizadores de Co soportado sobre hidrotalcitas de Zn a 600 °C, empleando una composición de cobalto de 20 %p/p y un W/F de $17,7 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹. Si bien no se analiza en detalle el efecto del lantano en las propiedades catalíticas, se podría remarcar que la adición de lantano puede mejorar la estabilidad de los catalizadores, sin embargo, buscando no afectar la selectividad a H₂, la composición óptima a adicionar depende de las condiciones de reacción y el sistema catalítico a emplear. Estos resultados reportados en la bibliografía se pueden relacionar con la estabilidad y selectividad de los catalizadores Co/La(X)-Si, en donde la adición de un 20 %p/p de La₂O₃ mejoró la estabilidad catalítica en 15 horas de evaluación. Sin embargo, al aumentar la composición de La₂O₃ se obtuvo una mayor selectividad a acetaldehído, disminuyendo así el rendimiento a H₂.

Es importante destacar que tomando como referencia los estudios reportados en bibliografía y la distribución de productos obtenida para los catalizadores Co/La(X)-Si

presentada en las **Figuras III.13-14**, es posible relacionar los productos de reacción obtenidos con las reacciones que probablemente estén ocurriendo en el lecho catalítico.

La presencia de acetaldehído en la distribución de productos de todos los catalizadores, sugiere que ocurre la deshidrogenación de etanol (**Tabla III.8**), obteniéndose como productos H_2 y CH_3COH . En la literatura se ha reportado [55] que los soportes ácidos favorecen la deshidratación de etanol produciendo etileno, lo que después de su polimerización lleva a la generación de coque. Los soportes básicos en cambio, como La_2O_3 , favorecen la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, coincidiendo con lo mencionado inicialmente. Adicionalmente, el carácter oxidante del cobalto favorece la formación de acetaldehído en el mecanismo de reacción, mientras que metales como el níquel forman preferencialmente CH_4 y CO [56]. La obtención de compuestos adicionales en la distribución de productos sugiere que el acetaldehído producido sigue reaccionando, para dar CH_4 y CO al descomponerse. No obstante, la baja composición de estos subproductos en comparación con el H_2 y CO_2 , indican que se producen las reacciones de reformado de metano y desplazamiento de gas de agua (**Tabla III.8**). Por su parte, Frusteri et al. [57], estudiando el desempeño catalítico de catalizadores Co/MgO a $650^\circ C$, sugirieron que las reacciones de reformado de metano y WGS controlan la composición de productos a la salida del reactor. Adicionalmente, los autores aseguran que el cobalto es muy activo en el reformado con vapor, lo que lleva a una baja composición de metano. Siendo este comportamiento el observado en la distribución de productos de los catalizadores $Co/La(X)-Si$.

En el trabajo de revisión realizado por Bueno y colaboradores [56] se reportó el mecanismo de reacción de catalizadores basados en metales no nobles. Particularmente en el caso del cobalto, el reformado de etanol se da a través de la adsorción preferencial del oxígeno presente en el etanol, formando especies etoxy ($CH_3CH_2O^*$), para posteriormente darse la deshidrogenación (CH_3CHO^*) y la ruptura del enlace C-C. En este mecanismo, se señaló a la formación de acetaldehído como la etapa determinante. Otro aspecto importante analizado acerca de los catalizadores de cobalto, es la formación preferencial de CO_2 y CO en comparación con el CH_4 , indicando que se favorece la remoción de hidrógeno en las especies intermediarias formadas. Adicionalmente, el CO adsorbido en la superficie del metal, en presencia de agua a temperaturas mayores a $400^\circ C$, se oxida a CO_2 mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS),

favoreciendo la producción de H₂. Esto estaría en concordancia con el análisis realizado previamente sobre los resultados obtenidos en la **Figura III.13**.

Un aspecto de suma importancia en los catalizadores de cobalto para la reacción de reformado de etanol es el estado de oxidación superficial del metal. Se ha reportado que mantener un equilibrio entre las especies Co⁰ y Co²⁺ favorece la actividad y estabilidad de los materiales [5,38], siendo el cobalto metálico propuesto como la especie activa en el rompimiento de los enlaces C-C [3,51]. Noronha y colaboradores [58] analizaron mediante absorción de rayos X cerca del borde de la estructura (XANES) y absorción extendida de rayos X de fina estructura (EXAFS) catalizadores de Co soportado en diferentes estructuras carbonosas, en la reacción de reformado de etanol a 500 °C. Los autores encontraron que la oxidación parcial del cobalto previo a la reacción no influye en la estabilidad del catalizador, indicando que la sinterización del metal es la principal causa de desactivación. Por tanto, la presencia de las especies Co⁰ y Coⁿ⁺ en la superficie de los catalizadores Co/La(X)-Si (XPS), después del tratamiento de reducción *in situ*, se podría relacionar con el buen desempeño de los materiales.

Para concluir, los catalizadores Co/La(X)-Si fueron activos en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C, demostrando que el agregado de lantano mejora la estabilidad del material pero disminuye la selectividad a H₂, cuando la composición supera el 20%p/p. El catalizador Co/La(20)-Si mostró los mejores resultados con respecto a actividad, estabilidad y selectividad a hidrógeno.

III.5.2 Variación del W/F en la reacción de reformado de etanol con vapor

Si bien los materiales sintetizados fueron inicialmente activos, el catalizador que presentó la mayor selectividad a H₂ y resultó estable durante 15 horas de reacción fue el catalizador con 20 %p/p de La₂O₃. Por esta razón se eligió este material para analizar la variación del tiempo de contacto (W/F). Para tal fin, se realizaron evaluaciones catalíticas a la misma temperatura (500 °C) y presión (1 atm) de la evaluación con menor W/F, cargando 66 y 136 mg de catalizador diluido en 60 mg de cuarzo molido (70 Mesh) para obtener tiempos de contacto de 1,6 10⁻² y 3,3 10⁻² g h L⁻¹, respectivamente, manteniendo el mismo flujo total de reactivos.

En la **Figura III.15** se muestra el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno para el catalizador Co/La(20)-Si. Notar que al

aumentar el tiempo de contacto de $4,9 \cdot 10^{-3}$ hasta $1,6 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹ la conversión de etanol aumenta por encima del 90 %, conservando una buena estabilidad en el tiempo de reacción evaluado. Del mismo modo, se puede ver como el incremento en la conversión aumenta la producción de hidrógeno, manteniendo una elevada selectividad a hidrógeno operando a conversiones de etanol cercanas al 100%. En la evaluación con el mayor W/F se logró conversión total de etanol durante todo el tiempo en reacción, siguiendo la misma tendencia con respecto a la selectividad a hidrógeno, dado que se llega a rendimientos de hidrógeno alrededor de 3,46 (moles de H₂ producido por mol de etanol alimentado).

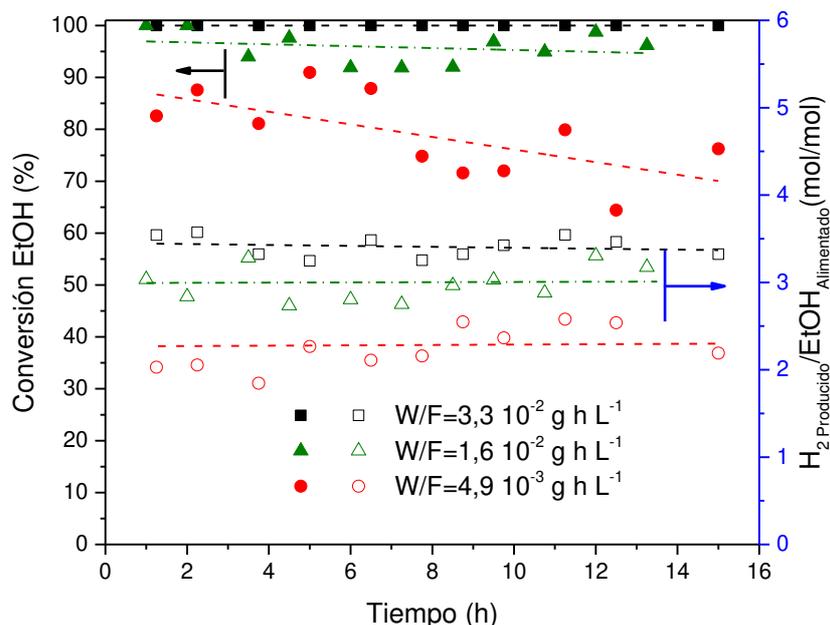


Figura III.15 Conversión de etanol (símbolos rellenos) y rendimiento a H₂ (símbolos huecos) para el catalizador Co/La(20)-Si. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5.

En la evaluación catalítica con el W/F de $1,6 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹ se obtuvo una composición de acetaldehído cerca de 4% (no mostrado), siendo menor a la observada para el menor tiempo de contacto, la cual fue alrededor de 6 – 8% (**Figura III.13**). Esto indicaría que con el aumento del W/F no solo se mejora la conversión de etanol, sino también favorece la reacción de subproductos como el acetaldehído. La distribución de productos para el W/F de $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹ se ilustra en la **Figura III.16**, donde se nota que la composición de hidrógeno en base seca aumentó por encima de 70%, con respecto al 66% encontrado para el menor tiempo de contacto. El CO₂ sigue siendo el segundo mayor producto obtenido (21%), seguido por el CO (6%) y por último una pequeña cantidad de CH₄ (2%). Es de resaltar que no se detectó la presencia de acetaldehído durante toda la experiencia, lo que explica el mayor rendimiento a H₂ obtenido en estas condiciones.

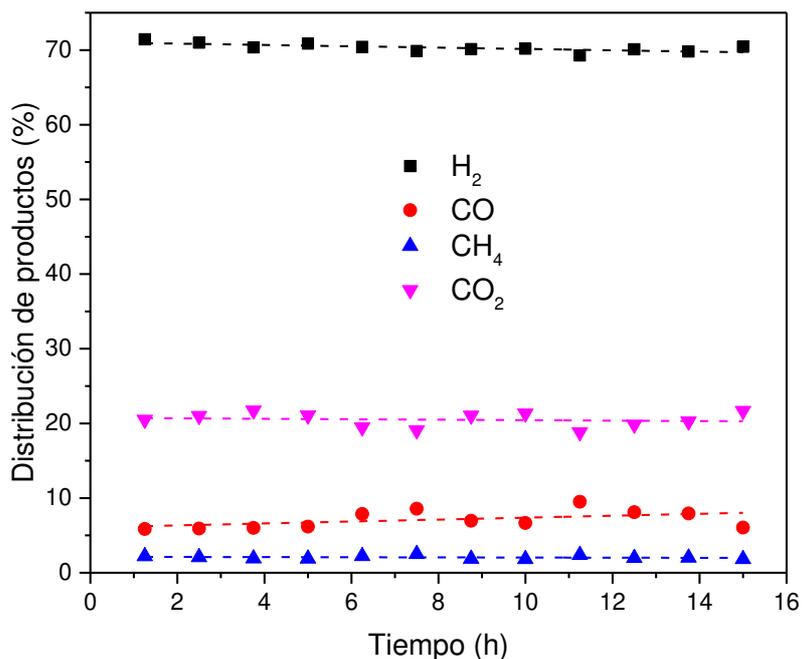


Figura III.16 Distribución de productos para el catalizador Co/La(20)-Si en la reacción de reformado de etanol con vapor. T= 500 °C. R= 5. W/F= $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹.

La ausencia de acetaldehído en la evaluación con el mayor W/F indicaría el comportamiento de este compuesto como un intermediario en el mecanismo de reacción, dado que se genera y se consume en el lecho catalítico, cuando se tiene la suficiente cantidad de sitios activos. De esta forma, se estaría dando inicialmente la deshidrogenación de etanol, seguido de la descomposición total del acetaldehído a CH₄ y CO (**Tabla III.8**). No obstante, al comparar la composición de metano y monóxido de carbono en las evaluaciones con mayor y menor W/F (**Figura III.16** y **Figura III.13**, respectivamente), no hay un aumento de estas especies a pesar de estar operando a conversión total de etanol. Esto indicaría que el CO y CH₄ reaccionan para producir H₂ y CO₂.

A modo comparativo, se realizó una experiencia con el mayor W/F ($3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹) empleando el catalizador Co/Si, con el fin de confirmar el mejor rendimiento del catalizador Co/La(20)-Si, incluso a mayores tiempo de contacto. En la **Figura III.17** se ilustra la conversión de etanol durante el tiempo de evaluación con el mayor W/F, observándose un aumento del 26% en la actividad catalítica inicial, con respecto al W/F de $4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L⁻¹. Para ambos tiempos de contacto el material se desactiva, alcanzando en las condiciones más favorables una conversión cercana al 65% después de 15 horas en reacción. En la **Figura III.17** se muestra además el rendimiento a hidrógeno,

incrementando un 66%, con respecto al menor W/F ($4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$). Analizando estos resultados, se podría relacionar el mejor desempeño catalítico obtenido en los materiales con lantano, con las propiedades físico-químicas evidenciadas en la caracterización de los sólidos frescos, tal como la mayor interacción metal-soporte (TPR) y el menor tamaño de partícula (TEM) exhibido por los catalizadores con La.

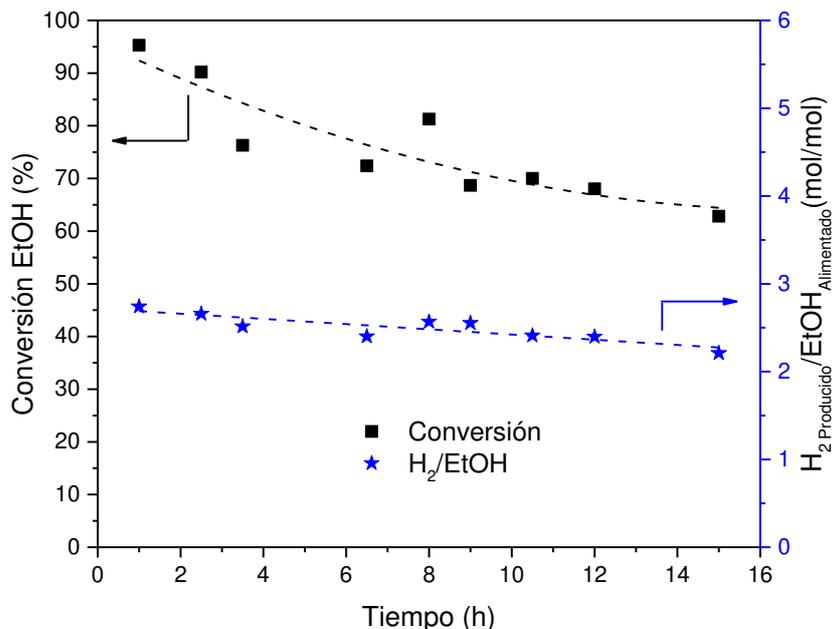


Figura III.17 Conversión de etanol y rendimiento a H₂ para el catalizador Co/Si.
T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

Con el objetivo de comparar los resultados experimentales con los del equilibrio termodinámico, se empleó el software STANJAN [59], el cual estima las concentraciones de equilibrio químico para una mezcla ideal de gases mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. En la **Tabla III.9** se muestran los datos del equilibrio y la distribución de productos obtenida por el catalizador con diferentes W/F. Notar que para el mayor tiempo de contacto, los resultados experimentales no difieren significativamente del equilibrio, dando cuenta de las buenas propiedades catalíticas exhibidas por el catalizador con 20%p/p de La₂O₃. Entre las posibles especies producidas que se ingresaron en el programa, también se tuvo en cuenta la acetona, el etileno y el ácido acético, obteniendo composiciones molares para estos compuestos menores a 10^{-10} .

En la **Tabla III.10** se compara el desempeño catalítico en la reacción de reformado de etanol con vapor del catalizador Co/La(20)-Si, con catalizadores en base a Co sobre diferentes soportes reportados recientemente en la literatura.

Tabla III.9 Comparación de los resultados experimentales con el equilibrio

Catalizador	Conversión (%)	W/F (g h L ⁻¹)	Distribución de productos				
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	CH ₃ CHO
Co/La(20)-Si	83	4,9 10 ⁻³	66,2	7,4	1,8	19,0	5,6
Co/La(20)-Si	100	3,3 10 ⁻²	70,3	7,1	2,1	20,5	0,0
Equilibrio*	100	-	68,8	5,7	4,7	20,7	0,0

*Composiciones calculadas mediante STANJAN.

Tabla III.10 Resultados catalíticos en materiales de Co reportados recientemente

Catalizador ^a	W/F (g h L ⁻¹)	GHSV (h ⁻¹)	T (°C)	R	X _{EtOH}	H ₂ /EtOH (mol/mol)	t _{rxn} (h)	Referencia
Co/La(20)-Si	3,3 10 ⁻²	6826	500	5	100	3,4	15	Esta Tesis
Co(20)/La-HT	17,7 10 ⁻²	4700	600	10	100	-	24	[54]
Co(17)/Al ₂ O ₃	-	51700	500	6	100	4,2	8	[61]
Co(15)/(0)Ca-Al						2,9		
Co(15)/(0,25)Ca-Al						4,1		
Co(15)/(0,5)Ca-Al	4,3 10 ⁻²	-	450	3	100	4,5	16	[62]
Co(15)/(0,75)Ca-Al						4,3		
Co(15)/(1)Ca-Al						3,2		
LaCo(32)/ZrO ₂	3,8 10 ⁻²	-	650	3	75	-	50	[63]

^a En paréntesis se presenta el contenido de Co en %p/p

Chica y colaboradores [54] evidenciaron la desactivación de catalizadores de Co soportados en hidrotalcitas de Zn al evaluarlos en reacción a 600 °C con un R de 10. Sin embargo, mediante la adición de lantano lograron mejorar la estabilidad catalítica, alcanzando conversiones de 100% de etanol por 24 horas. En otros estudios [60], los autores reportaron que el uso de sepiolita natural (silicato hidratado de Mg) como soporte, mejora igualmente la estabilidad del catalizador, manteniendo conversión total por 160 horas en reacción a 500 °C con un WHSV de 0,76 h⁻¹. Es de resaltar que si bien la relación agua/etanol en ese último trabajo fue muy superior al empleado en esta Tesis (R=13), la

alimentación al reactor contenía impurezas como azufre, acetatos, metanol y otros alcoholes, dado que empleaban los residuos alcohólicos de una destilería.

Por otro lado, Han et al. [62] estudiaron la influencia de la relación molar $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en catalizadores de $\text{Co}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, encontrando que empleando una relación molar de 0,5 se obtuvo el mejor desempeño catalítico. La adición de CaO mejoró la estabilidad del catalizador, al disminuir la acidez de la alúmina, y aumentó la producción inicial de hidrógeno, debido a la adsorción del CO_2 en la superficie del CaO . No obstante, cuando la relación molar $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue superior a 0,5, la selectividad a hidrógeno disminuyó debido a la menor área superficial de cobalto encontrada en estos catalizadores. Esto demuestra la importancia de optimizar la composición de soportes binarios para mejorar las propiedades catalíticas de un material.

Rianni y colaboradores [61] emplearon mezclado mecánico y sonicado para soportar nanopartículas de Co en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, realizando además tratamientos térmicos al material soportado para evitar la desactivación por impurezas y favoreciendo la cristalización del Co . A pesar de no efectuar medidas a largos tiempos de reacción (ocho horas) el catalizador presentó conversión completa y rendimientos a hidrógeno alrededor de 4,2. Por su parte, Zhao et al. [63] estudiaron catalizadores de Co soportados sobre ZrO_2 modificado con La_2O_3 en la reacción de reformado de etanol con vapor a $650\text{ }^\circ\text{C}$, los cuales se desactivaron después de 5 horas en reacción, alcanzando conversiones menores a 80% después de 50 horas. En la distribución de productos, la selectividad a hidrógeno no se vio afectada por la desactivación, permaneciendo alrededor de 60% durante el tiempo en reacción. Los autores lograron mejorar la estabilidad del material adicionando Ni al catalizador, atribuyéndolo a un efecto sinérgico al emplear ambos metales. Es de resaltar que, si bien en la presente Tesis los tiempos de evaluación fueron más cortos (15 horas), se obtuvo una composición de hidrógeno cercana al 70% empleando una temperatura menor ($500\text{ }^\circ\text{C}$).

En resumen, la evaluación con el mayor tiempo de contacto nos permite tener un catalizador que convierte el 100% del etanol alimentado, siendo selectivo a hidrógeno y estable durante las 15 horas de evaluación, demostrando el efecto positivo que tuvo el lantano sobre el material.

III.6 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS

Con el fin de estudiar los depósitos carbonosos generados en reacción y el estado de oxidación del cobalto después de la evaluación catalítica, se caracterizaron los catalizadores usados con el menor tiempo de contacto ($W/F= 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$) en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C. Para fines comparativos, se estudiaron los catalizadores usados con 0, 20 y 50 %p/p de lantano.

III.6.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La superficie de los sólidos, después de ser usados en reacción, fue analizada mediante XPS. En el espectro del C 1s (no mostrado) se observó la aparición de un pico a una energía de enlace (EE) de 283,6 eV, el cual se puede atribuir a depósitos carbonosos superficiales [64], siendo menor a la asociada al carbono de contaminación (284,6 eV), probablemente debido a las condiciones de reacción expuestas. Por esta razón, en la **Tabla III.11** se mostraron las composiciones atómicas superficiales incluyendo la composición del carbón depositado. Para el procesamiento de los espectros, las energías de enlace de los elementos fueron corregidas usando la señal del Si 2s en 154,5 eV. Al comparar la composición de este carbón superficial entre los materiales, se puede ver que es menor en el catalizador Co/Si, lo cual era de esperarse debido a que la conversión presentada por este catalizador fue la menor, dada su marcada desactivación luego de dos horas en reacción (ver **Figura III.12**). Adicionalmente, no se detectaron señales superficiales del cobalto, lo cual se relaciona de igual forma a la desactivación del material.

Tabla III.11 Composición atómica superficial de los catalizadores Co/La-Si usados

Catalizador	Composición elemental superficial					Región Co 2p	
	Co	La	Si	O	C ^b	EE (eV)	I _{sat} /I _{pp} ^c
Co/Si ^a	0,0	0,0	27,4	60,3	12,2	-	-
Co/La(20)-Si ^a	1,4	0,9	15,3	40,3	42,2	781,0 (4,5) ^d	0,57
Co/La(50)-Si ^a	1,5	2,9	17,6	49,4	28,6	781,4 (4,3) ^d	0,51

^a Las composiciones son expresadas como porcentajes atómicos.

^b La energía de enlace a 283,6 del C 1s se asignó a depósitos carbonosos.

^c Cociente entre las intensidades del satélite y el pico principal del Co 2p.

^d Entre paréntesis se muestra el ancho a la altura media (FWHM) del ajuste.

Analizando los catalizadores con 20 y 50 %p/p de lantano, el carbón superficial calculado es significativamente menor en el sólido con mayor cantidad de lantano, a pesar de que ambos catalizadores presentaron conversiones y estabilidades similares. Esto puede explicarse dado que el lantano actúa como intermediario en la eliminación de especies carbonosas [65].

En la región del Co 2p (no mostrada) se encontraron dos picos, con sus respectivos dobletes, asociados a especies superficiales de cobalto oxidado. La energía de enlace del pico principal del Coⁿ⁺ fue de 781,2 eV (ver **Tabla III.11**), presentando una señal ancha que indica la presencia de diferentes estados de oxidación [34], y la señal de su satélite se encontró separada 5,4 eV del pico principal, a mayores energías de enlace. La separación entre los picos del doblete Co2p_{1/2} – Co 2p_{3/2} estuvo alrededor de 15,9, coincidiendo con la separación de especies Co²⁺ [36]. Adicionalmente, en la **Tabla III.11** se puede apreciar que la relación entre las intensidades del satélite y el pico principal son menores a 0,6, lo que estaría indicando que el catalizador usado posee especies Co²⁺ y Co³⁺ en su superficie. Además, el aumento de la relación I_{sat}/I_{pp} y la separación entre los picos del doblete, en comparación con los resultados de los catalizadores reducidos (**Tabla III.5**), sugieren el aumento de las especies Co²⁺, lo cual se puede deber a las condiciones de reacción y la exposición al oxígeno del ambiente.

Es importante aclarar que en el procesamiento de la región Co 2p no se observaron picos asociados al cobalto metálico, los cuales aparecen a menores energías de enlace (~778 eV). Con el fin de analizar la desaparición de esta señal, se realizó una medida de XPS del catalizador Co/La(20)-Si reducido *ex situ* a 500 °C, sin tratamiento *in situ* en la cámara del equipo (no mostrado), en donde tampoco se detectó la presencia del Co⁰. Esto significa que las especies superficiales del cobalto metálico se reoxidan en contacto con el aire a temperatura ambiente, y por tanto no se puede corroborar si existen especies de cobalto metálico al finalizar la reacción. Adicionalmente, se estimó el cociente entre la intensidad del pico satélite y el pico principal para el catalizador reducido únicamente *ex situ*, tomando un valor de 0,68, siendo mayor al del catalizador usado (**Tabla III.11**), lo que se relaciona con una mayor concentración de especies Co²⁺.

Escudero y colaboradores [37] estudiaron la superficie de tres catalizadores de cobalto al exponerlos en condiciones de reacción mediante NAP-XPS. El primer catalizador fue una espinela Co₃O₄ en el que observaron una reducción volumétrica total

en condiciones de reacción a 500 °C, pero superficialmente solo se observó una leve señal asociada al Co^0 al aumentar la temperatura hasta 580 °C. Sin embargo, al someter el material a una corriente de H_2 a 580 °C solamente se observaban señales de cobalto oxidado, argumentando que el hidrógeno generado en reacción (en la superficie del catalizador) tiene un comportamiento más reductor que el H_2 puro alimentado. Por otro lado, el segundo sólido fue $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ (nombrado Co-talc) mostró una leve reducción volumétrica y superficial en condiciones de reacción a más de 500 °C, a pesar de que en flujo de hidrógeno puro la reducción fue aproximadamente total. El tercer catalizador fue una hidrotalcita de cobalto, el cual consistía en una mezcla entre la espinela CoAl y CoO interaccionando fuertemente con MgO . Este sólido mostró excelente actividad catalítica además de una muy buena estabilidad, a pesar de que no se identificaron señales del cobalto metálico, ni volumétrico ni superficial. De esta forma los autores asocian la presencia de Co^0 como activa en el reformado, pero responsable de la deposición de carbón y desactivación de los catalizadores.

La influencia de los estados de oxidación en reacción también fue estudiada por Passos et al. [38,66] mediante espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) *in situ*, encontrando que el carbón se forma preferencialmente en la superficie del cobalto metálico, mientras que la presencia de Co^{2+} mejora la estabilidad del catalizador. Los autores concluyeron que el buen desempeño depende del balance entre estas dos especies de cobalto, estimando una relación óptima $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ de 1:3. Por otro lado, Li y Wang [67] analizaron de forma teórica el mecanismo de reacción sobre Co^{2+} y Co^0 , encontrando que la especie oxidada de cobalto favorece la deshidrogenación de etanol y la disociación del agua, indispensable para las reacciones de reformado, aunque no fue activa en la ruptura del enlace C-C; mientras que en el cobalto metálico se da la descomposición de etanol, favoreciendo el corte de los enlaces C-C. Por tanto, los autores proponen que la presencia de ambos sitios (Co^{2+} y Co^0) mejora el comportamiento catalítico de los materiales empleados en el reformado de etanol con vapor.

Teniendo en cuenta estos estudios y los resultados obtenidos para los catalizadores Co/La(X)-Si , se podría relacionar la desactivación del sólido Co/Si con el bloqueo de los sitios activos mediante la deposición de carbón, explicando la ausencia de cobalto en los espectros de XPS. Para el caso del catalizador Co/La(50)-Si , se observó un aumento en la relación La/Co después de la evaluación catalítica, incrementando de 1,37 a 1,93, además de disminuir la concentración de cobalto superficial. Este cambio en las

composiciones elementales podría representar la segregación de especies de La en la superficie del catalizador que afectarían la selectividad del material, como se evidenció en la distribución de productos, mostrando una gran cantidad de acetaldehído.

III.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de los catalizadores usados con el menor tiempo de contacto ($W/F=4,9 \text{ g h L}^{-1}$) fue estudiada mediante TEM con el fin de determinar el tamaño de las partículas de cobalto, analizar su posible sinterización, e identificar las especies carbonosas formadas durante la reacción.

En las micrografías del catalizador Co/Si usado en reacción (**Figura III.18**) puede apreciarse diferentes formaciones de carbón, como también una considerable sinterización de las partículas de cobalto, determinándose tamaños entre 35 y 55 nm. Se observaron las reflexiones características del carbón, asociadas al plano (1 1 1) (ID: 1200018), cubriendo la superficie de algunas partículas de cobalto (**Figura III.18a**), indicando la formación de capas de carbón gráfico que bloquean el acceso a la fase activa. Adicionalmente, se observaron estructuras carbonosas en forma de filamentos (**Figura III.18b**), revelando así dos estructuras de carbón gráfico presentes en el sólido; una en forma de capas que cubren las partículas de cobalto, y otras más ordenadas y estructuradas como lo es el carbón filamentososo.

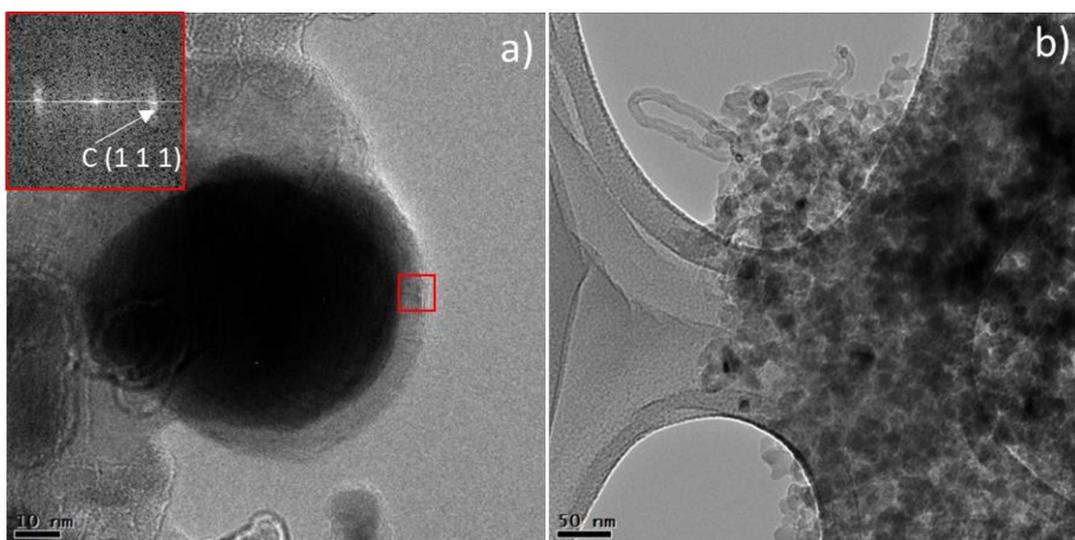


Figura III.18 Imágenes TEM del catalizador Co/Si usado en reacción. $T= 500 \text{ °C}$.
 $R= 5$. $W/F =4,9 \text{ 10}^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Estos resultados están en concordancia con el estudio realizado por Montero et al. [68] en catalizadores de Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ a 500 °C. Los autores dividieron la desactivación del catalizador en tres etapas, en las que se ven cambios en la conversión de etanol y las especies carbonosas formadas. La etapa 1 consiste en la formación de carbón filamentososo en las primeras horas de reacción, sin bloquear el acceso a la fase activa y por tanto sin afectar la conversión de etanol. En la etapa 2 se da la formación de un carbón no filamentososo, el cual obstruye el acceso a las partículas de Ni, causando un rápido descenso en la conversión de etanol. Finalmente, en la última etapa se llega a una conversión residual mientras el grado de grafitización del carbón aumenta, existiendo más especies no filamentosas. Es de resaltar que dada la disminución en la conversión de etanol, el rendimiento a coque (basado en el etanol alimentado) disminuye a partir de la etapa 2. Por lo tanto, de acuerdo a lo anterior se podría atribuir la desactivación observada en el catalizador Co/Si (ver **Figura III.12**) a la sinterización del cobalto y al cubrimiento de la fase activa por depósitos carbonosos, como lo observado en la etapa 2 del estudio realizado por Montero et al. [68].

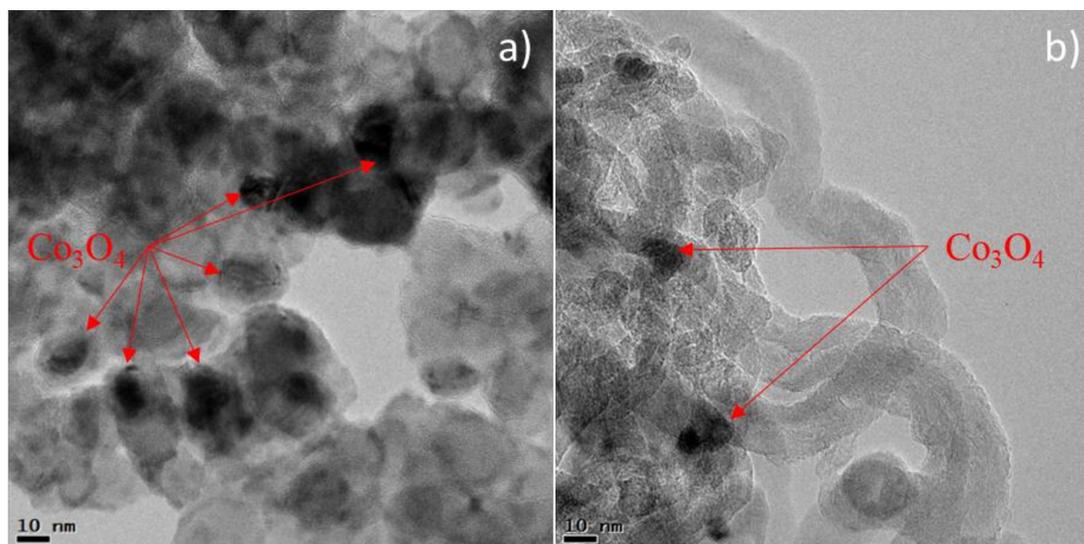


Figura III.19 Imágenes TEM del catalizador Co/La(20)-Si usado en reacción.
T=500 °C. R= 5. W/F = 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Por otro lado, en el catalizador que mostró el mejor desempeño catalítico (Co/La(20)-Si) se observaron especies oxidadas de cobalto con tamaños entre 8 y 20 nm, indicando que la sinterización de las partículas es muy leve, probablemente debido a la alta interacción metal-soporte que presenta este sólido. Además, se pueden notar zonas en el material donde las partículas de cobalto están accesibles y en contacto con el soporte

(**Figura III.19a**), mientras que en otras zonas del sólido se observa carbón gráfico filamentoso y no filamentoso (**Figura III.19b**). Sin embargo, es de resaltar que el leve aumento del tamaño de partícula y la deposición de carbón no afectaron de forma significativa el desempeño catalítico del sólido (ver **Tabla III.7**).

En el caso del catalizador con mayor porcentaje de La_2O_3 , en la **Figura III.20a** se muestran las imágenes TEM para el catalizador usado en reacción. Se observa mayoritariamente la presencia de carbón filamentoso. Se puede además evidenciar como la estructura carbonosa separa algunas partículas de cobalto del soporte dejándolas expuestas en la punta del nanotubo de carbón (**Figura III.20b**). Esto podría explicar la buena estabilidad del catalizador, dado que a pesar de que el coque formado en reacción separa al metal del soporte, el cobalto sigue estando accesible para los reactivos. En las micrografías analizadas se encontraron partículas de cobalto entre 10 y 20 nm.

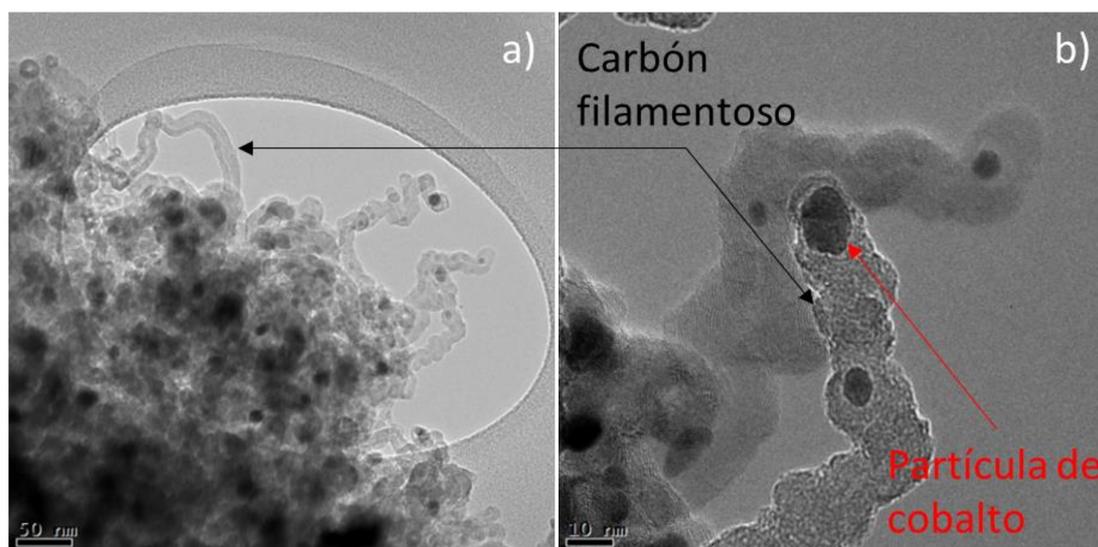


Figura III.20 Imágenes TEM del catalizador Co/La(50)-Si usado en reacción.
 $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R = 5$. $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

La buena estabilidad del catalizador Co/La(50)-Si, a pesar de la gran formación de carbón filamentoso, coincide con lo reportado por Montero et al. [69] en catalizadores de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, en donde se atribuye la desactivación del catalizador principalmente a la formación de coque no filamentoso que bloquea y encapsula la fase activa, mientras que las estructuras filamentosas de carbón no alteran la estabilidad del catalizador, dejando accesible la superficie metálica. Adicionalmente, se atribuye la formación del carbón no filamentoso a las especies intermediarias de la reacción de reformado, como el acetaldehído, mientras que el CH_4 y el CO favorecen la formación de carbón filamentoso.

En estudios recientes, Moral et al. [70] analizaron la deposición de carbón en catalizadores Co/Mg-Al después de evaluarlos en la reacción de oxidación parcial de metano. Los autores reportaron deposiciones de carbón amorfo, filamentosos y en capas de alta cristalinidad y elevado grado de grafitación. No obstante, encontraron que no se dio la sinterización de partículas de cobalto y la actividad del catalizador permaneció inalterada debido a que las partículas del metal se ubicaban en la punta de las estructuras carbonosas, lo cual coincide con la buena estabilidad de los catalizadores Co/La-Si reportados en este trabajo.

La **Tabla III.12** resume el rango de tamaños de partícula de Co para los catalizadores usados en reacción. Se evidencia que las partículas de Co en todos los materiales aumentaron de tamaño con respecto a los sólidos reducidos (**Tabla III.6**), siendo de mayor magnitud el incremento en el catalizador Co/Si. Esto indicaría una sinterización de la fase activa, lo que podría explicar su desactivación en la evaluación catalítica.

Tabla III.12 Rango de tamaños de partícula de Co para los catalizadores Co/La-Si usados

Catalizador	Tamaño de partícula (nm)
Co/Si	35 – 55
Co/La(20)-Si	8 – 20
Co/La(50)-Si	10 – 20

III.6.3 Espectroscopia Raman

Los catalizadores usados en reacción ($W/F = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$) fueron estudiados mediante espectroscopia Raman, con el fin de analizar los depósitos carbonosos y su nivel de ordenamiento. En el análisis realizado, no se observaron señales asociadas a especies de cobalto en ninguno de los sólidos, por tanto mediante esta técnica se investigaron únicamente las especies carbonosas.

Escribano et al. [71] estudiaron estructuras carbonosas con diferente grado de ordenamiento mediante espectroscopia Raman, analizando las bandas observadas en los espectros y las propiedades que cada pico tenía. La primera señal se encontraba alrededor de 1350 cm^{-1} , la cual fue atribuida a la resonancia de la dispersión Raman en anillos aromáticos (modo de simetría A_{1g}), característico de estructuras gráficas con defectos.

Esta banda es conocida comúnmente como el pico D, la cual da una idea del nivel de desorden en la estructura carbonosa. A mayor desplazamiento Raman aparece el pico G, cercano a 1575 cm^{-1} , el cual se asocia a cristales grafiticos que poseen el grupo espacial de simetría D_{6h}^4 . Esta transición pertenece a la degeneración de especies E_{2g} , relacionada con el estiramiento del enlace C-C en el eje longitudinal del plano grafitico. Sin embargo, en las estructuras con menor nivel de ordenamiento se encuentra el pico D', el cual se une con la banda G mostrando un solo pico centrado en 1600 cm^{-1} . La intensidad de la banda D' aumenta a medida que incrementa el desorden o la cantidad de átomos de carbón en los bordes de la estructura. Si bien las bandas G y D' están relacionadas con el mismo movimiento vibracional, el pico D' se atribuye principalmente al estiramiento del enlace C-C de los átomos de carbono ubicados en la superficie externa de los cristales. El siguiente pico de gran intensidad, reportado por los autores, se encuentra aproximadamente a 2720 cm^{-1} asociado a la banda 2D, el cual se atribuye a transiciones del modo A_{1g} de la estructura grafitica ordenada, a pesar de que este pico es el primer sobretono de la banda D, presente solo en carbón con defectos estructurales. Por tanto, en muestras ordenadas la banda 2D presenta picos intensos y angostos, mientras que exhibe señales anchas y débiles en estructuras desordenadas o con tamaños de cristal muy pequeños.

Los espectros Raman de los catalizadores con 0, 20 y 50 %p/p de lantano (**Figura III.21**) muestran señales de carbón grafitico con diferentes grados de ordenamiento, debido a las bandas observadas y las características de cada pico. Se puede observar a 1350 cm^{-1} la banda D, indicando la existencia de defectos en la estructura grafitica, seguido de la banda G a 1590 cm^{-1} , asociado a especies con mayor nivel de ordenamiento. El corrimiento de la banda coincide con la unión de picos G y D', lo que podría relacionarse con defectos estructurales superficiales [72]. Adicionalmente el ancho encontrado para los picos D y G fue aproximadamente de 140 y 75 cm^{-1} , respectivamente, siendo valores relativamente altos en comparación con los reportados para cristales ordenados (65 y 50 cm^{-1} , respectivamente [71]). Esto estaría de acuerdo con la señal ancha y de poca intensidad evidenciada aproximadamente a 2700 cm^{-1} , asociada a la banda 2D, mostrando el carácter desordenado del carbón depositado.

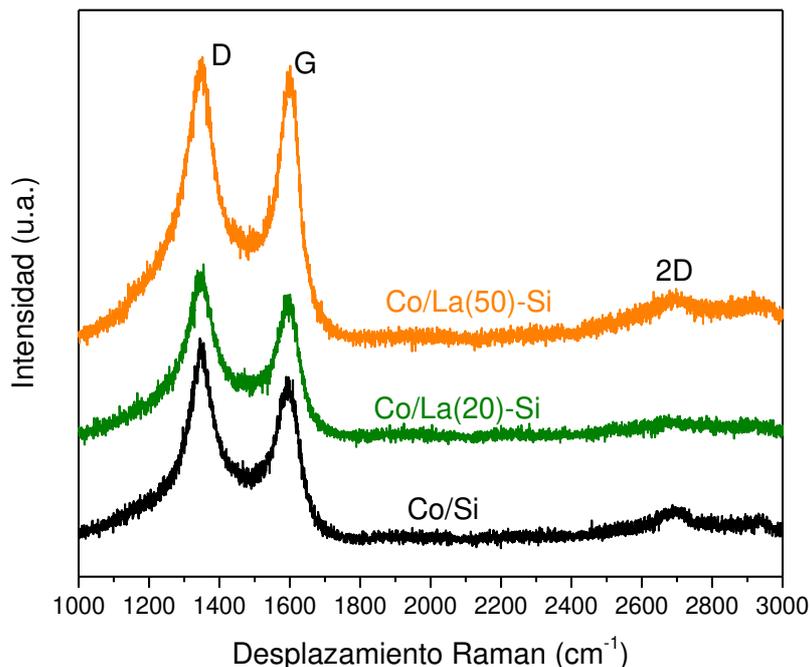


Figura III.21 Espectros Raman de los catalizadores Co/La-Si usados en reacción.
 $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R=5$. $W/F=4,9\cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

Gac et al. [73] estudiaron los depósitos carbonosos en catalizadores de Ni soportados sobre zeolitas BEA, después de evaluarlos en la reacción de reformado de etanol con vapor a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas. Los autores encontraron diversas formaciones carbonosas (mediante TEM y STEM), asignándoles diferentes bandas en el espectro Raman. Las estructuras altamente ordenadas como filamentos y películas superficiales carbonosas se les asoció las bandas a 1580 y 1570 cm^{-1} , respectivamente, el grafito nanocrystalino correspondió con una señal cerca de 1600 cm^{-1} , mientras que al carbón amorfo y los grupos CH_x se les asignó un pico a 1490 cm^{-1} . Adicionalmente, reportaron señales débiles entre 2700 y 3000 cm^{-1} asociadas al enlace C-H de los depósitos carbonosos y el sobretono de la banda D (2D). La amplia deposición de carbón que encontraron fue asociada a la acidez de la zeolita que favorecía la deshidratación de etanol a etileno, el cual se polimerizaba para producir coque. Adicionalmente, reportaron valores de intensidad para las bandas D y G muy similares ($I_D/I_G=0,7-1$), mientras que en la presente Tesis la banda D fue aproximadamente el doble de la banda G (**Tabla III.13**). Analizando esta relación de intensidades de los picos D y G se puede estimar el tamaño del plano microcrystalino del carbón (LA) formado mediante la siguiente fórmula [71,72], siendo válida para tamaños de cristal entre $2,5$ y 250 nm .

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4 \text{ nm}}{LA}$$

Llorca et al. [74] estimaron el tamaño del microplano cristalino del coque depositado en catalizadores de cobalto soportado sobre ZnO, después de ser empleados en la reacción de reformado de etanol a diferentes temperaturas. Los autores encontraron que el incremento de la temperatura de reacción favoreció el crecimiento y ordenamiento de los cristales de carbón, obteniendo valores entre 0,6 y 1,4 nm para temperaturas entre 400 y 600 °C. Los valores obtenidos para los catalizadores Co/La(X)-Si, fueron levemente mayores a los reportados por Llorca et al. [74], sin presentar diferencias significativas al variar la cantidad de lantano (**Tabla III.13**). No obstante, se ha reportado catalizadores de Ni que presentan deposición excesiva de carbón, en los que se encontraron tamaños del microplano cristalino del grafito superiores a 3 nm [72,73].

Tabla III.13 Intensidades de las bandas D y G en Raman de los catalizadores Co/La-Si usados

Catalizador	I_D/I_G	LA(nm)
Co/Si	1,93	2,28
Co/La(20)-Si	2,10	2,10
Co/La(50)-Si	2,15	2,05

III.6.4 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada en los catalizadores usados, con el fin de determinar la temperatura de quemado de los depósitos carbonosos, y cuantificar el coque formado en las condiciones de reacción (W/F= 4,9 10³ g h L⁻¹).

La **Figura III.22** muestra los perfiles de oxidación del carbón en los catalizadores usados, en donde se pueden ver dos zonas de quemado de coque en todos los sólidos, a temperaturas menores y mayores a 550 °C, indicando distintas naturalezas del carbón formado. Puede observarse que a temperaturas entre 300 y 350 °C comienzan a quemarse algunas especies carbonosas, siendo menor en el catalizador con mayor contenido de lantano. Sin embargo, el máximo del pico del CO₂ liberado en la zona de menor temperatura (< 550 °C) presentó una temperatura diferente para cada catalizador: Co/Si < Co/La(50)-Si < Co/La(20)-Si. En los catalizadores Co/Si y Co/La(50)-Si se oxidó más

del 90% de los depósitos carbonosos a temperaturas menores a 550 °C, mientras que en el sólido con 20 %p/p de lantano se consiguió cerca del 75% en esta zona. La oxidación del coque en su totalidad se completó a temperaturas cercanas a 650 °C.

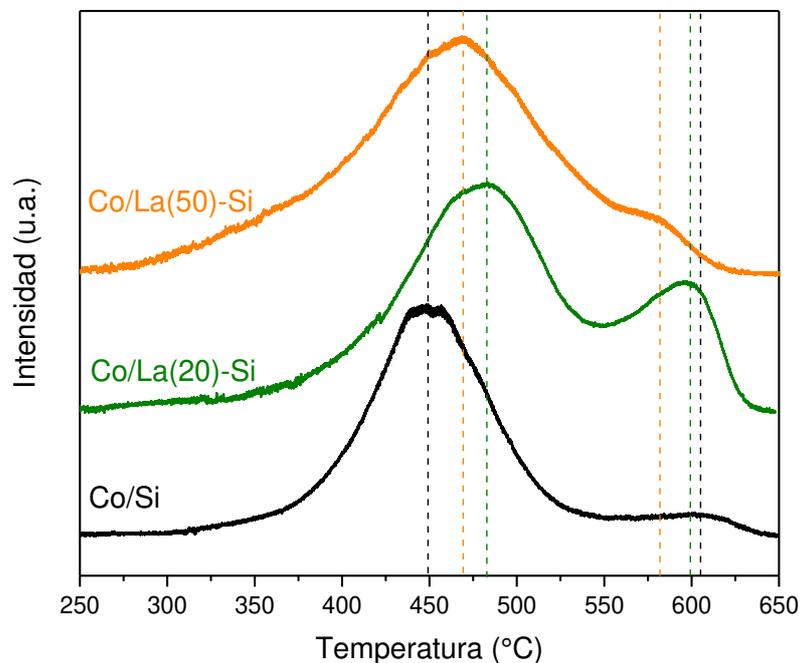


Figura III.22 Perfiles de oxidación de los depósitos carbonosos en los catalizadores Co/La-Si usados en reacción. T= 500 °C. R= 5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

Wang et al. [75] analizaron los depósitos carbonosos, generados durante la reacción de reformado de etanol, en catalizadores de Ir/CeO₂ a diferentes temperaturas, encontrando especies carbonosas que se oxidan a baja y alta temperatura en los sólidos evaluados a 500 °C. El coque encontrado en la zona de baja temperatura (alrededor de 290 °C) fue atribuido a los depósitos carbonosos que fueron formados desde el inicio de la reacción (primeras dos horas), y permanecen estables durante todo el tiempo de evaluación. Los autores resaltan que en esta zona se pueden presentar diferentes estructuras carbonosas con reactividad similar. Cabe resaltar que en los perfiles de TPO de los catalizadores presentados en este capítulo no se presentaron señales a estas temperaturas. La zona de alta temperatura (cercana a 500 °C) fue asignada a depósitos que se van acumulando progresivamente con el tiempo en reacción.

Por otro lado, Fatsikostas y Verykios [52] estudiaron el coque formado en catalizadores de Ni soportados sobre La₂O₃/Al₂O₃ a 600°C, reportando de igual forma dos zonas de combustión del carbón. La presencia de CO₂, debido al quemado del coque, a menor temperatura fue atribuida a especies carbonosas depositadas sobre la superficie

del metal, mientras que las señales a alta temperatura se correlacionan con depósitos en el soporte. Adicionalmente, los autores resaltaron que el agregado de lantano (10% p/p) disminuyó la deposición de carbón, argumentando que su basicidad impide la deshidratación del etanol a etileno, dado que este compuesto posteriormente se polimeriza produciendo coque. Este resultado concuerda con lo encontrado en la caracterización de los catalizadores usados de esta Tesis, debido a que en las micrografías TEM del catalizador Co/La(20)-Si se observaron especies carbonosas alejadas de las partículas de cobalto, relacionándose así con el perfil de TPO, donde la zona de alta temperatura presentó una contribución representativa de la oxidación total del carbón. Por otro lado, en las imágenes del catalizadores Co/Si se observaron capas de carbón cubriendo la superficie del metal y para el sólido Co/La(50)-Si se evidenciaron filamentos carbonosos en contacto con el cobalto, dándose en estos casos el quemado catalítico de estas especies a menores temperaturas.

Noronha y colaboradores [6] estudiaron igualmente la influencia que puede tener la basicidad del soporte sobre la formación de coque. Los autores analizaron este efecto en sólidos de Ni soportado sobre MgO en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C. El estudio concluyó que el aumento de la basicidad de los materiales disminuye los depósitos carbonosos generados en reacción, debido al aumento de la velocidad de gasificación del carbón.

Tabla III.14 Deposición de carbón en los catalizadores Co/La-Si usados en reacción

Catalizadores	gC gCat ⁻¹ h ⁻¹ ^a	gC gCat ⁻¹ mol ⁻¹ ^b
Co/Si	8,72 10 ⁻³	8,02 10 ⁻³
Co/La(20)-Si	1,19 10 ⁻²	4,17 10 ⁻³
Co/La(50)-Si	1,43 10 ⁻²	4,79 10 ⁻³

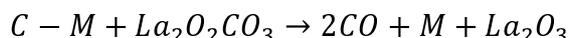
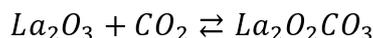
^a Masa de carbón en el catalizador por hora de reacción

^b Masa de carbón en el catalizador por mol de etanol convertido

En la **Tabla III.14** se presentan los valores cuantitativos del carbón depositado en reacción en los diferentes catalizadores. Se puede observar que el catalizador Co/Si muestra la menor deposición de carbón por tiempo en reacción, lo que se puede atribuir a su rápida desactivación, manteniendo conversiones muy bajas después de dos horas en reacción. Esto se puede confirmar al ver la deposición de carbón por etanol convertido, llegando a ser hasta dos veces mayor a los sólidos con lantano. El catalizador Co/La(50)-

Si presentó una deposición de carbón levemente mayor al sólido con 20% p/p, lo cual se podría deber a su mayor selectividad a acetaldehído, el cual se podría polimerizar generando capas carbonosas [75].

Del análisis cuantitativo realizado por TPO, se resalta el efecto positivo que tiene el agregado de lantano, en la disminución de los depósitos carbonosos formados en reacción. En la literatura está reportado que la modificación de catalizadores no nobles mediante la adición de lantano favorece la eliminación coque [4,9,52]. Puntualmente, Osorio-Vargas et al. [9] obtuvieron una disminución del 72% en la deposición de carbón emplear 15 %p/p La_2O_3 y 10 %p/p de CeO_2 en catalizadores de $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a 500 °C, obteniendo catalizadores estables hasta 48 horas en reacción. Los autores asignaron las mejoras en la estabilidad catalítica a la remoción de carbón dadas las vacancias de oxígeno de la ceria y la reactividad del La_2O_3 con las especies carbonosas interactuando con el metal (C-M), para formar el oxicarbonato, así como a la disminución de la acidez, producida por la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.



No obstante, es importante aclarar que en la presente Tesis, las especies de lantano se encuentran interaccionando con la sílice formando el disilicato de lantano (evidenciado por DRX y TEM), y no se observó la presencia del óxido o el oxi-carbonato de lantano.

III.7 CONCLUSIONES

Los estudios llevados a cabo con los catalizadores Co/La-Si con un $\text{W/F} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$ demostraron que la adición de lantano mejoró de forma significativa la estabilidad de los sólidos en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C, mientras que el material sin lantano se desactivó después de dos horas en reacción. Sin embargo, los sólidos con composiciones por encima de 20 %p/p de La_2O_3 mostraron una mayor selectividad a acetaldehído, lo que llevó a una disminución en el rendimiento a hidrógeno. Este comportamiento podría deberse a la basicidad del soporte o una posible segregación superficial de especies de La que afecta la selectividad del material.

En la distribución de productos del catalizador con mejores resultados (Co/La(20)-Si) se encontró que el hidrógeno fue el producto de mayor composición seguido del CO_2 , mientras que el CO y el CH_4 presentaron concentraciones por debajo

del 10% en base seca. Se confirmó el comportamiento del acetaldehído como intermediario, dado que al aumentar el W/F de $4,9 \cdot 10^{-3}$ a $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹ no se detectó en los productos de reacción.

La buena actividad catalítica se pudo relacionar con la caracterización de los sólidos frescos. Mediante TPR se evidenció la interacción entre el metal y el soporte en los materiales con lantano, al observar el corrimiento de los picos de reducción del cobalto a mayores temperaturas. En donde la reducción volumétrica del cobalto a 500 °C fue cercana al 100% para todos los catalizadores. No obstante, al analizar la superficie por XPS de los catalizadores reducidos a 500 °C *ex situ* e *in situ* a 400 °C se observaron especies de cobalto oxidado, indicando que al momento de iniciar la reacción se tiene una mezcla de estados de oxidación del Co. Lo que demostró que a pesar de no haber un consenso general sobre la especie activa en el reformado de etanol, los sistemas catalíticos sintetizados con especies Co⁰ y Co²⁺ fueron activos y estables en condiciones de reacción.

La caracterización de los catalizadores usados en reacción permitió relacionar las propiedades de los materiales con su estabilidad. En el caso del catalizador Co/Si las imágenes TEM mostraron capas de coque cubriendo las partículas de cobalto, que sufrieron de una considerable sinterización, lo que posiblemente explicaría su desactivación. Adicionalmente, la ausencia de Co en el análisis por XPS de este catalizador corrobora el bloqueo del metal por depósitos carbonosos. Por otro lado, se encontró que la estabilidad de los catalizadores con lantano en reacción puede relacionarse con la menor formación de carbón y menor sinterización.

Por tanto, se encontró que con una composición de 20 %p/p de La₂O₃ en los sistemas catalíticos Co/La(X)-Si, fue posible obtener tamaños de partícula de cobalto pequeños (menores a 15 nm), baja deposición de carbón y una adecuada interacción metal-soporte que evitó la sinterización de la fase activa sin desfavorecer su reducibilidad. En la evaluación catalítica en el reformado de etanol con vapor, este catalizador fue activo, estable y selectivo a H₂ en las condiciones empleadas. Esto motivó la elección de este material para emplearlo en la reacción de reformado oxidativo de etanol y en un reactor de membrana.

III.8 REFERENCIAS

- [1] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003)

- 345–354.
- [2] L. Coronel, J.F. Múnera, A.M. Tarditi, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 254–266.
- [3] A.D. Shejale, G.D. Yadav, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 11321–11332.
- [4] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 8712–8719.
- [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, *J. Catal.* 287 (2012) 124–137.
- [6] G.T. Wurzler, R.C. Rabelo-Neto, L. V. Mattos, M.A. Fraga, F.B. Noronha, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 115–128.
- [7] Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 89–103.
- [8] H. Ma, L. Zeng, H. Tian, D. Li, X. Wang, X. Li, J. Gong, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 321–331.
- [9] P. Osorio-Vargas, N.A. Flores-González, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, C.H. Campos, P. Reyes, *Catal. Today* 259 (2016) 27–38.
- [10] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. A Gen.* 369 (2009) 15–26.
- [11] H. Vidal, S. Bernal, R.T. Baker, D. Finol, J.A. P, *J. Catal.* 183 (1999) 53–62.
- [12] L. Kępiński, W. Miśta, J. Okal, M. Drozd, M. Mączka, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1300–1311.
- [13] G.L. Macedo, D.A. Macedo, S. Rajesh, A.E. Martinelli, F.M. Figueiredo, F. Marques, R.M. Nascimento, *ECS Trans.* 61 (2014) 23–31.
- [14] S.C. Petitto, E.M. Marsh, G.A. Carson, M.A. Langell, *J. Mol. Catal. A Chem.* 281 (2008) 49–58.
- [15] C. Brabant, A. Khodakov, A. Griboval-Constant, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 40–46.
- [16] M. Surendar, T. V. Sagar, G. Raveendra, M. Ashwani Kumar, N. Lingaiah, K.S.

- Rama Rao, P.S. Sai Prasad, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 2285–2297.
- [17] R.N.S.H. Magalhães, F.S. Toniolo, V.T. Da Silva, M. Schmal, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 216–224.
- [18] Q. Fan, S. Zhang, L. Sun, X. Dong, L. Zhang, W. Shan, Z. Zhu, *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 37 (2016) 428–435.
- [19] J.A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* 333 (2019) 208–218.
- [20] L. Tepech-Carrillo, A. Escobedo-Morales, A. Pérez-Centeno, E. Chigo-Anota, J.F. Sánchez-Ramírez, E. López-Apreza, J. Gutiérrez-Gutiérrez, *J. Nanomater.* 2016 (2016).
- [21] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A Gen.* 232 (2002) 147–158.
- [22] G. Bagnasco, C. Cammarano, M. Turco, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, *Thermochim. Acta* 471 (2008) 51–54.
- [23] F. Djerboua, D. Benachour, R. Touroude, *Appl. Catal. A Gen.* 282 (2005) 123–133.
- [24] J. Jiang, L. Li, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4894–4896.
- [25] F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M.A. Bañares, J.F. Fernandez, *ChemCatChem* 5 (2013) 1431–1440.
- [26] P.J. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, A. Rogulska, A. Wach, P. Kuśtrowski, M. Sitarz, T. Łojewski, A. Kołodziej, J. Łojewska, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131 (2014) 696–701.
- [27] A. Choya, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 844–854.
- [28] C.W. Tang, C. Bin Wang, S.H. Chien, *Thermochim. Acta* 473 (2008) 68–73.
- [29] T.B. Ivetić, M. Tadić, M. Jagodić, S. Gyergyek, G.R. Štrbac, S.R. Lukić-Petrović, *Ceram. Int.* 42 (2016) 18312–18317.
- [30] E. Varga, Z. Ferencz, A. Oszkó, A. Erdohelyi, J. Kiss, *J. Mol. Catal. A Chem.* 397 (2015) 127–133.

- [31] I.G. Casella, M.R. Guascito, J. Electroanal. Chem. 476 (1999) 54–63.
- [32] D. Pietrogiacomì, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, Appl. Catal. B Environ. 28 (2000) 43–54.
- [33] D. Pietrogiacomì, M.C. Campa, S. Tuti, V. Indovina, Appl. Catal. B Environ. 41 (2003) 301–312.
- [34] B.R. Barrioni, E. Norris, J.R. Jones, M. de M. Pereira, J. Sol-Gel Sci. Technol. 88 (2018) 309–321.
- [35] A. Kumar, P.C. Srivastava, Mater. Sci. Pol. 37 (2019) 116–121.
- [36] M. Schmid, A. Kaftan, H.P. Steinrück, J.M. Gottfried, Surf. Sci. 606 (2012) 945–949.
- [37] C. Huck-Iriart, L. Soler, A. Casanovas, C. Marini, J. Prat, J. Llorca, C. Escudero, ACS Catal. 8 (2018) 9625–9636.
- [38] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, Catal. Today 229 (2014) 88–94.
- [39] J. Llorca, J.A. Dalmon, P. Ramírez De la Piscina, N. Homs, Appl. Catal. A Gen. 243 (2003) 261–269.
- [40] S.S.Y. Lin, D.H. Kim, M.H. Engelhard, S.Y. Ha, J. Catal. 273 (2010) 229–235.
- [41] B. Bayram, I.I. Soykal, D. Von Deak, J.T. Miller, U.S. Ozkan, J. Catal. 284 (2011) 77–89.
- [42] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, J. Mol. Catal. A Chem. 407 (2015) 169–181.
- [43] M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Catal. Today 129 (2007) 336–345.
- [44] L. Gao, C. Li, P. Lu, J. Zhang, X. Du, S. Li, L. Tang, J. Chen, G. Zeng, Fuel 215 (2018) 30–39.
- [45] J.M. Moggia, V.G. Milt, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 216–225.
- [46] H.A.E. Hagelin-Weaver, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, G.N. Salaita, Appl. Surf.

- Sci. 235 (2004) 420–448.
- [47] L. Shi, Y. Jin, C. Xing, C. Zeng, T. Kawabata, K. Imai, K. Matsuda, Y. Tan, N. Tsubaki, *Appl. Catal. A Gen.* 435–436 (2012) 217–224.
- [48] P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7333–7340.
- [49] T.O. Eschemann, K.P. De Jong, *ACS Catal.* 5 (2015) 3181–3188.
- [50] A.L.M. Da Silva, J.P. Den Breejen, L. V. Mattos, J.H. Bitter, K.P. De Jong, F.B. Noronha, *J. Catal.* 318 (2014) 67–74.
- [51] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, A.M.B. Rego, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A Gen.* 483 (2014) 52–62.
- [52] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, *J. Catal.* 225 (2004) 439–452.
- [53] W. Gac, M. Greluk, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka, *Appl. Surf. Sci.* 440 (2018) 1047–1062.
- [54] C. Cerdá-Moreno, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 12685–12692.
- [55] A. Casanovas, M. Roig, C. De Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7690–7698.
- [56] D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841–3863.
- [57] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Commun.* 5 (2004) 611–615.
- [58] B.L. Augusto, M.C. Ribeiro, F.J.C.S. Aires, V.T. da Silva, F.B. Noronha, *Catal. Today* (2018) 0–1.
- [59] Colorado State University, (n.d.).
- [60] M.C. Hernández-Soto, J.F. Da Costa-Serra, J. Carratalá, R. Beneito, A. Chica, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 9763–9770.
- [61] P. Riani, G. Garbarino, F. Canepa, G. Busca, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94 (2019) 538–546.

- [62] S.J. Han, J.H. Song, J. Yoo, S. Park, K.H. Kang, I.K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 5886–5898.
- [63] L. Zhao, T. Han, H. Wang, L. Zhang, Y. Liu, *Appl. Catal. B Environ.* 187 (2016) 19–29.
- [64] N.M. Rodriguez, P.E. Anderson, A. Wootsch, Z. Paál, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *J. Catal.* 197 (2001) 365–377.
- [65] P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Appl. Catal. A Gen.* 505 (2015) 159–172.
- [66] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *ChemCatChem* 9 (2017) 3918–3929.
- [67] M.R. Li, G.C. Wang, *J. Catal.* 365 (2018) 391–404.
- [68] C. Montero, A. Ochoa, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *J. Catal.* 331 (2015) 181–192.
- [69] C. Montero, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Chem. Eng. Trans.* 37 (2014) 481–486.
- [70] A. Moral, I. Reyero, J. Llorca, F. Bimbela, L.M. Gandía, *Catal. Today* 333 (2018) 259–267.
- [71] R. Escribano, J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev, *Vib. Spectrosc.* 26 (2001) 179–186.
- [72] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 91–101.
- [73] W. Gac, M. Greluk, G. Słowik, Y. Millot, L. Valentin, S. Dzwigaj, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 94–109.
- [74] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 209 (2002) 306–317.
- [75] F. Wang, W. Cai, Tana, H. Provendier, Y. Schuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, W. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 546–555.

Capítulo IV

**INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE
CERIO EN LAS PROPIEDADES DE
CATALIZADORES $\text{Co/CeO}_2\text{-SiO}_2$**

IV.1 RESUMEN

En la búsqueda de soportes que posean una alta interacción con la fase activa y eviten su sinterización, logrando así sistemas activos y con alta estabilidad catalítica, en el presente capítulo se presenta el estudio realizado empleando catalizadores de Co sobre un óxido binario de CeO₂-SiO₂. Se estudió el efecto de la composición de CeO₂ sobre las propiedades catalíticas en la reacción de reformado de etanol con vapor.

Con el propósito de correlacionar las propiedades físico-químicas de los sólidos con su comportamiento catalítico, los materiales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, tales como: difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y oxidación a temperatura programada (TPO).

Los resultados catalíticos mostraron que utilizando un 10 %p/p de ceria en el soporte, es posible tener catalizadores activos, estables y selectivos a hidrógeno en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C.

IV.2 INTRODUCCIÓN

El dióxido de cerio, o ceria (CeO_2), se ha convertido en un compuesto de gran potencial para diversos procesos catalíticos, desde que fue usado por primera vez en la compañía de motores Ford hace más de 40 años [1]. Una de las propiedades más interesantes del CeO_2 radica en las vacancias de oxígeno que presenta su estructura, dándole la capacidad de almacenar oxígeno, lo que le permite capturar y liberar O_2 dependiendo de las condiciones a las que se someta el material [2,3]. Esta habilidad redox, ha llevado a que se siga trabajando con este material actualmente en la oxidación preferencial de CO (COPrOx) y de compuestos orgánicos volátiles (VOC), así como en procesos foto-catalíticos, reacciones tanto orgánicas como de desplazamiento de gas de agua (WGS) y de reformado, entre otros usos [2]. Dado estos numerosos ámbitos de aplicación de la ceria, se ha estudiado ampliamente en la literatura como soporte, dopante y fase activa.

Puntualmente en las reacciones de reformado con vapor, se ha reportado extensamente el buen comportamiento catalítico que exhiben los sólidos que emplean ceria como soporte, usando metales nobles como fase activa, en donde resalta el sistema Rh/ CeO_2 dada la elevada actividad catalítica que exhibe. Sin embargo, su alto costo ha hecho que se estudien metales no nobles como el Cu, Ni y Co, que pueden llegar a tener igualmente un buen rendimiento [1].

En el caso del reformado de alcoholes, como el etanol, que poseen la desventaja de la desactivación por coque, se ha reportado que la movilidad de oxígeno característico de la estructura de la ceria ayuda a remover el carbón depositado, y mejora la estabilidad de los sólidos en reacción [1,4,5].

Adicionalmente, en la literatura se encuentra reportado que el uso de sistemas binarios puede llegar a mejorar las propiedades de la ceria como soporte. Dentro de estos óxidos, el sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ es el más empleado debido al aumento en la capacidad de almacenamiento de oxígeno, siendo de sumo interés en la reacciones de reformado [1,3]. Sin embargo, el sistema $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ ha sido poco estudiado, y su uso como soporte de metales no nobles en el reformado de etanol con vapor aún no ha sido reportado.

En este capítulo se han estudiado catalizadores de Co soportados en sistemas binarios de $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, con diferentes contenidos de ceria. Las propiedades físico-

químicas de los sólidos fueron analizadas por diversas técnicas de caracterización, y posteriormente correlacionarlas con el comportamiento catalítico en la reacción de reformado de etanol con vapor.

IV.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Se empleó el sistema binario CeO₂-SiO₂ como soporte, con diferentes cargas de ceria. Estos fueron sintetizados mediante impregnación a humedad incipiente. La fuente de sílice fue el Aerosil® 200 y la sal precursora de cerio empleada fue el Ce(NO₃)₃·6H₂O. Posterior a la impregnación, los sólidos fueron calcinados a 550 °C en flujo de aire para eliminar los nitratos e impurezas. Se prepararon soportes con 5, 10, 20 y 50 %p/p de CeO₂, a los cuales se le realizaron medidas de superficie específica BET, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La nomenclatura empleada en estos soportes fue Ce(X)-Si, donde la X simboliza el contenido másico del CeO₂ del material.

IV.3.1 Superficie específica BET

Las mediciones de superficie específica de los soportes, realizadas mediante isothermas de adsorción de N₂, están resumidas en la **Tabla IV.1**. El área específica de los soportes disminuye a medida que aumenta el contenido de ceria impregnado, lo que indicaría que las partículas de ceria se dispersan sobre la superficie expuesta de la sílice.

Tabla IV.1 Superficie específica de los soportes Ce-Si

Soporte	Superficie BET (m² g⁻¹)
Ce(5)-Si	139
Ce(10)-Si	115,3
Ce(20)-Si	107
Ce(50)-Si	89,7

Este comportamiento fue observado por Ricca y colaboradores [6–9] en soportes de CeO₂-SiO₂, empleando el método de síntesis de impregnación húmeda. Los autores emplearon una fuente de silicio provista por Sigma Aldrich de mayor área superficial (mayor a 400 m² g⁻¹), comparada al Aerosil® 200, encontrando una disminución entre el 30 y 40% de la superficie específica inicial de la sílice con el agregado de 20-30 %p/p de

CeO₂, lo cual fue atribuido a la presencia de óxido de cerio en los poros de la sílice. Por otro lado, Grams et al. [10] reportaron que al sintetizar catalizadores de Ni soportados sobre CeO₂-ZrO₂, mediante el método de impregnación a humedad incipiente, la superficie específica de los sólidos disminuyó a medida que aumentaba la carga de ceria en el soporte, obteniendo valores de 122, 70 y 47 m² g⁻¹ para los catalizadores con 0, 15 y 50 %p/p de CeO₂, respectivamente. Un comportamiento similar se muestra en la **Tabla IV.1** para los soportes CeO₂-SiO₂. Adicionalmente, los autores encontraron que en los soportes preparados mediante precipitación, la pérdida de superficie específica fue menor a la encontrada para el soporte preparado por impregnación. No obstante, empleando el método de sol-gel la reducción del área superficial fue mucho mayor. Esto indicaría que además de la carga de ceria impregnada, el método de síntesis influye en el área superficial de los sólidos.

IV.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de los soportes calcinados se ilustran en la **Figura IV.1**. En todos los sólidos se observa un halo amorfo a 2θ entre 15 y 25°, el cual se asocia a la sílice no cristalina. Adicionalmente, se encontraron señales bien definidas en todos los soportes a valores de 2θ iguales a 29°, 33°, 47°, 56°, 59°, 69°, 77° y 79° que coinciden con la fase cúbica del CeO₂ (JCPDS No. 34-0394). A medida que se incrementa el contenido de ceria en los sólidos, la intensidad del halo amorfo correspondiente a la sílice disminuye y los picos asociados a la ceria son mucho más intensos.

Marchewka y colaboradores [11] estudiaron el sistema binario CeO₂-SiO₂ con diferentes contenidos de ceria, con el único objetivo de analizar las estructuras presentes en el material, empleando un tratamiento térmico en flujo de aire a temperaturas entre 800 y 1100 °C. Los autores encontraron que empleando temperaturas de hasta 1100 °C solo consiguieron la sinterización de las partículas de CeO₂ y SiO₂, con una leve cristalización de la sílice amorfa a cristobalita. Sin embargo, al sustituir el aire por hidrógeno, en el tratamiento a temperaturas mayores a 900 °C, reportaron la formación de silicatos, evidenciados mediante DRX al observar las señales cristalinas del disilicato de cerio Ce₂Si₂O₇. En la presente Tesis no se observaron señales de especies cristalinas diferentes al CeO₂, probablemente debido a la temperatura de calcinación empleada (550 °C).

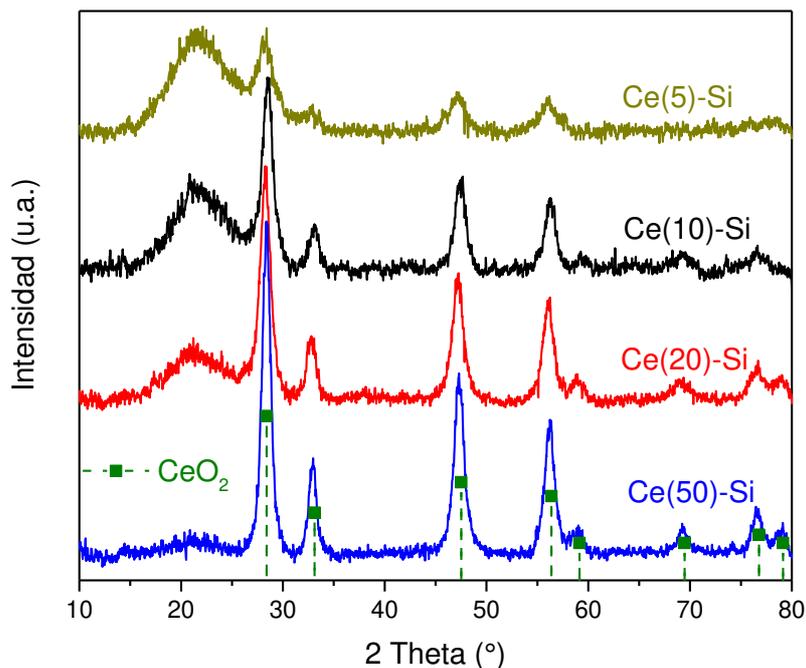


Figura IV.1 Difractogramas de los soportes Ce-Si calcinados

Tabla IV.2 Tamaños de cristalita de la ceria en los soportes Ce-Si

Soporte	Tamaño Cristalita (nm)
Ce(5)-Si	4,8
Ce(10)-Si	8,6
Ce(20)-Si	7,6
Ce(50)-Si	9,4

Empleando la señal más intensa de la ceria a $2\theta = 29^\circ$, se estimó el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados de estos cálculos se muestran en la **Tabla IV.2**. Se puede observar en el soporte con menor carga de ceria tamaños de cristal para el CeO_2 cercanos a 5 nm. No obstante, al aumentar el contenido de CeO_2 se observa un aumento del tamaño de cristal, presentando valores por debajo de 10 nm en todos los soportes. Este comportamiento se podría asociar a una mejor distribución de las partículas de CeO_2 en la superficie de la sílice, para el material con menor carga de ceria, favoreciendo la formación de estructuras más pequeñas.

IV.3.3 Espectroscopia Raman

En la **Figura IV.2** se muestran los espectros Raman de los soportes. En los sólidos con mayor contenido de ceria, se observa la aparición de un pico centrado en 460 cm^{-1} que aumenta de intensidad a medida que incrementa el contenido del óxido de cerio. Esta banda ha sido asociada al modo activo F_{2g} de la estructura fluorita [12], característico del CeO_2 , el cual corresponde a la vibración del oxígeno alrededor del Ce^{4+} [13]. El soporte Ce(5)-Si no presentó esta banda, probablemente debido a su baja composición. El ensanchamiento o corrimiento de esta banda se puede atribuir a la formación de soluciones sólidas o a la interacción de la ceria con otros metales, como dopantes o modificadores. En los materiales estudiados en esta Tesis no se observaron corrimientos en este pico, probablemente debido a la baja reactividad de la sílice a temperaturas menores a 550 °C .

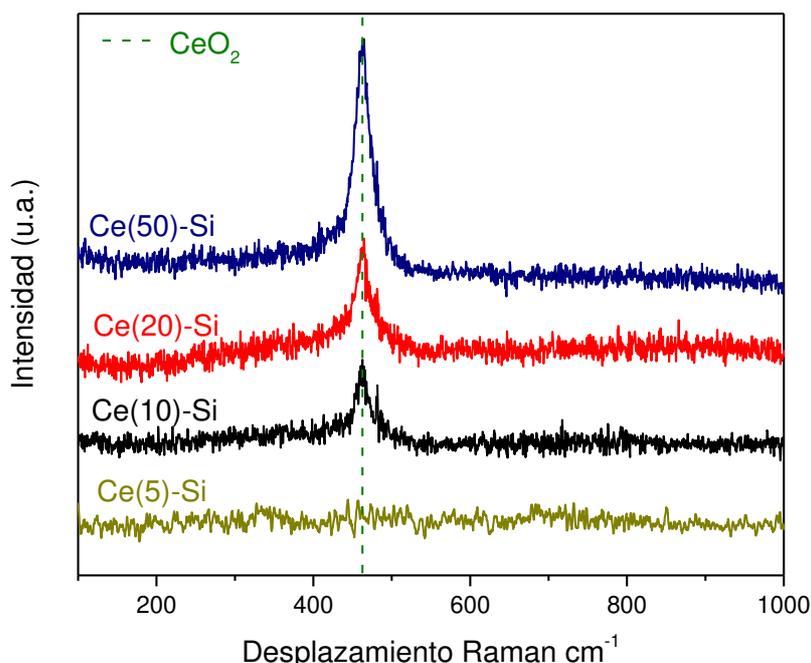


Figura IV.2 Espectros Raman de los soportes Ce-Si calcinados

Reddy et al. [12] caracterizaron las nanoestructuras formadas en sistemas binarios de CeO_2 con SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 debido a las propiedades únicas de estos materiales en aplicaciones industriales. En el estudio mediante espectroscopia Raman del material CeO_2 - SiO_2 con relación molar 1:1 ($\sim 75\text{ \%p/p}$ de CeO_2), calcinado a 500 y 800 °C , encontraron una señal a 457 cm^{-1} asignada al modo de estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno alrededor de los iones de cerio, y una banda de baja intensidad a 600

cm^{-1} . Esta última señal fue atribuida a la presencia de defectos estructurales, como es el caso de las vacancias de oxígeno. Además, los autores notaron un aumento en la intensidad de las bandas con la temperatura de calcinación, haciéndose más visible la banda a 600 cm^{-1} , la cual fue asignada a una mayor cristalización del material. En la presente Tesis, no se observó la banda a 600 cm^{-1} en ninguno de los sólidos, probablemente debido a la baja temperatura de calcinación o la menor composición de ceria empleada.

IV.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Teniendo en cuenta la importancia de conocer la composición superficial de los soportes preparados, los materiales calcinados fueron estudiados mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, con el fin de estudiar su superficie. En el procesamiento de los espectros se empleó como referencia la energía de enlace del C 1s ($284,6 \text{ eV}$). Los espectros de la región del Ce 3d se ilustran en la **Figura IV.3**, observándose las mismas señales en todos los sólidos calcinados. Se puede apreciar variaciones en la intensidad de los picos, siendo mayor cuando incrementa la composición de ceria. La aparición de seis picos indica que el cerio se encuentra únicamente en su estado de mayor oxidación (Ce^{4+}), dado que si existieran especies reducidas de cerio (Ce^{3+}) el espectro tendría cuatro picos más [14,15]. Las señales U, U'', U''' y V, V'', V''' se asocian al desdoblamiento spin orbital de las regiones $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, respectivamente. El doblete ubicado a mayor energía de enlace, U''' y V''', corresponden al estado final del Ce(IV) $3d^9 4f^0 O 2p^6$ y son característicos para corroborar la presencia de Ce^{4+} [14].

Larachi et al. [16] estudiaron la región del Ce 3d en compuestos $\text{Ce}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_{(2-y)}$ mediante XPS, encontrando que el porcentaje del área asociada al pico U''', calculado entre todas las señales de la región 3d, se puede correlacionar con el porcentaje de la especie Ce^{4+} en el material. De esta forma, realizaron una regresión lineal entre estas dos variables, encontrando que porcentajes del pico U''' de 0 a 14% corresponden a composiciones entre 0 y 1 de Ce^{4+} . En el ajuste realizado en los soportes Ce(X)-Si de este capítulo, se obtuvieron porcentajes del pico U''' alrededor de $15 \pm 0,8\%$ (**Tabla IV.3**), lo que indicaría que todo el cerio se encuentra superficialmente en su estado oxidado.

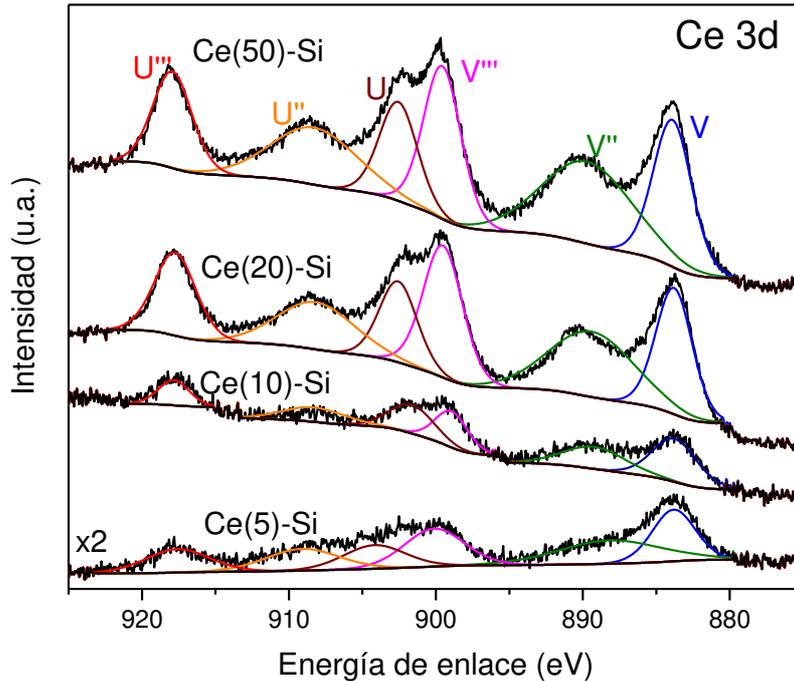


Figura IV.3 Región del Ce 3d para los soportes Ce-Si calcinados

A partir de las composiciones elementales superficiales, se calculó la relación Ce/Si superficial y se comparó con la nominal (**Tabla IV.3**). Se puede notar que a composiciones bajas de ceria, menores al 10 %p/p, la relación Ce/Si superficial es similar a la nominal, indicando una buena distribución de las partículas del óxido de cerio en la superficie de la sílice. Sin embargo, al aumentar el contenido de ceria en los soportes, se puede notar que la relación Ce/Si superficial empieza a ser menor a la nominal, dando cuenta de un cambio en la distribución del CeO₂ al aumentar su composición. Esto indicaría que superficialmente la composición de Ce no aumenta linealmente, lo cual se puede atribuir a una disminución de la dispersión de esta especie en la sílice cuando la composición supera un 20 %p/p.

Al analizar la región del O 1s (no mostrado) se evidenciaron dos picos ubicados a 530 y 532 ± 0,5 eV. El pico a mayor energía de enlace está relacionado con el oxígeno del SiO₂ [17], mientras que el de menor energía se asocia al CeO₂ [16,18]. Esto coincide con la variación de las relaciones de intensidades los dos picos presentado en la **Tabla IV.3** (O₅₃₀/O₅₃₂), observándose un aumento en el valor de esta relación a mayores contenidos de CeO₂.

Tabla IV.3 Relaciones superficiales para los soportes Ce-Si calcinados

Soportes	Ce/Si		Ce(U ^{IV}) (%) ^c	O ₅₃₀ /O ₅₃₂ ^d
	XPS ^a	Nominal ^b		
Ce(5)-Si	0,021	0,018	15,3	0
Ce(10)-Si	0,039	0,039	14,2	0,019
Ce(20)-Si	0,082	0,087	15,8	0,051
Ce(50)-Si	0,144	0,349	15,1	0,091

^a Cálculo superficial experimental mediante XPS

^b Cálculo realizado con las concentraciones nominales de síntesis

^c Porcentaje del pico U^{IV} en relación a todos los de la región Ce 3d

^d Relación entre las áreas de los picos ubicados a 530 y 532 eV en la región del O 1s

IV.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS

Los soportes Ce(X)-Si fueron impregnados con una solución de cobalto, preparada a partir de la sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Seguidamente, los catalizadores fueron calcinados a 550 °C en flujo de aire. La carga metálica de Co se mantuvo en 15 %p/p en todos los catalizadores. Para denominar los catalizadores estudiados en este capítulo se empleó la siguiente nomenclatura Co/Ce(X)-Si, donde la X representa el contenido de CeO₂ en el soporte. La caracterización de los catalizadores calcinados se realizó empleando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y espectroscopia Raman. Adicionalmente, se efectuó un tratamiento de reducción a 500 °C en flujo de H₂ durante dos horas para estudiar los catalizadores reducidos mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

IV.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura IV.4** se muestran los difractogramas para los catalizadores calcinados, en donde se aprecian las señales presentes en los soportes (halo amorfo del SiO₂ entre 15 y 25° y las señales cristalinas del CeO₂ a $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 59^\circ, 69^\circ, 77^\circ$ y 79° ,

correspondientes a la tarjeta JCPDS No. 34-0394), así como picos definidos a $2\theta = 32^\circ$, 37° , 39° , 45° , 59° y 65° , los cuales coinciden con la presencia de la espinela Co_3O_4 (JCPDS No. 42-1467).

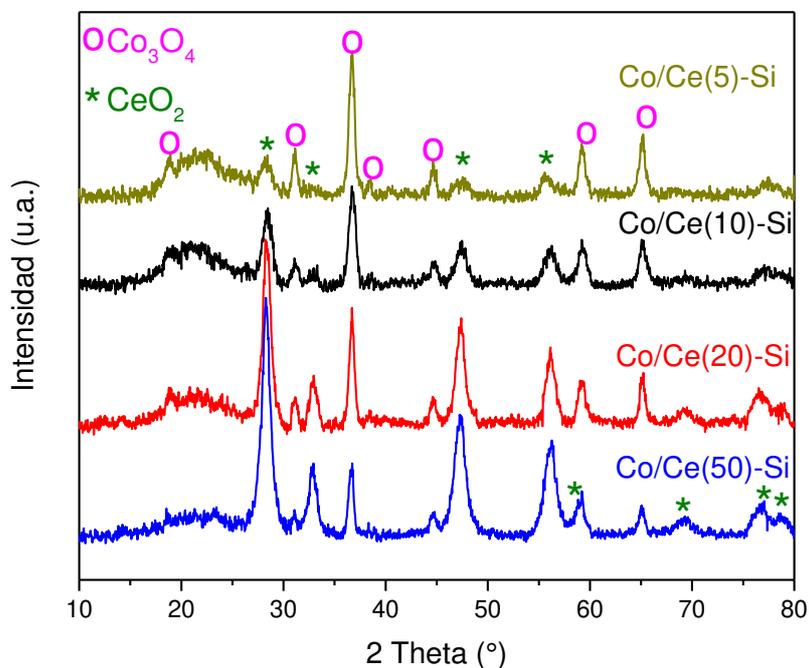


Figura IV.4 Difractogramas de los catalizadores Co/Ce-Si calcinados

Aplicando la ecuación de Scherrer, se estimó el tamaño de cristalita de las dos especies cristalinas identificadas en los difractogramas, CeO_2 y Co_3O_4 (**Tabla IV.4**), empleando el pico principal de cada especie, ubicadas a $2\theta = 29^\circ$ y 37° , respectivamente. Se puede notar que el tamaño calculado para los cristales de ceria fue siempre menor a los de la espinela Co_3O_4 en todos los catalizadores. Además, si se comparan los valores estimados para la ceria en el catalizador con los del soporte (**Tabla IV.2**), se puede apreciar que la impregnación del Co y la calcinación realizada no afectó el tamaño de los cristales, puesto que se conservan alrededor de los 10 nm. Cabe resaltar que si bien los tamaños de cristalita del Co_3O_4 son mayores a los de la ceria, todos presentan valores por debajo de 20 nm.

En conclusión, se detectaron las señales asociadas a las especies fluorita cúbica del CeO_2 y la espinela del óxido de cobalto Co_3O_4 en todos los catalizadores. Mediante la ecuación de Scherrer se estimaron tamaños de cristalita menores a 20 nm para las dos especies.

Tabla IV.4 Tamaño de cristalita de las especies CeO_2 y Co_3O_4

Catalizador	Tamaño de cristalita (nm)	
	CeO_2	Co_3O_4
Co/Ce(5)-Si	7,3	18,9
Co/Ce(10)-Si	8,3	16,6
Co/Ce(20)-Si	11,0	19,8
Co/Ce(50)-Si	9,6	19,1

IV.4.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de reducción de los catalizadores se ilustran en la **Figura IV.5**. Al igual que los materiales soportados en el sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (capítulo 3), se observan dos picos de reducción de cobalto a temperaturas menores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, y una señal a temperaturas mayores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente, con el fin de diferenciar el consumo de hidrógeno asociado a la reducción de la ceria, de la reducción de las especies de cobalto, se muestra el perfil de reducción del soporte con mayor contenido de ceria (50 \%p/p).

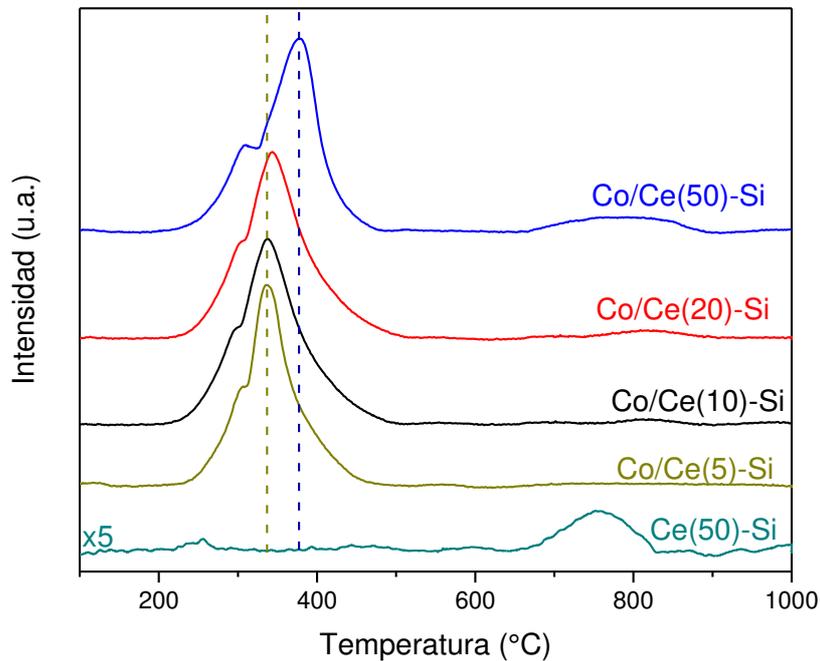


Figura IV.5 Perfiles de reducción de los catalizadores Co/Ce-Si calcinados

Se puede ver que el consumo de hidrógeno en la zona de temperaturas menores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para todos los catalizadores, presenta un pico a $340\text{ }^\circ\text{C}$ y un hombro a menor temperatura ($300\text{ }^\circ\text{C}$), lo cual se puede atribuir a la reducción en dos etapas de la espinela

Co₃O₄ a CoO y después a Co metálico. Sin embargo, el catalizador con mayor contenido de ceria presenta un marcado corrimiento a mayores temperaturas en el segundo pico de reducción (370 °C), lo cual puede estar asociado a una mayor interacción metal-soporte.

Al analizar la reducibilidad del soporte con mayor contenido de cerio, se puede observar que presenta una leve señal en la región de baja temperatura (<550 °C), cercano a los 260 °C, seguido de un mayor consumo de hidrógeno entre 680 y 820 °C. Se ha reportado que la ceria presenta dos picos de reducción, el primero a baja temperatura asociado a la reducción superficial del oxígeno presente en el CeO₂, y otro a mayores temperaturas, cercanas a 750 °C, correspondiente a la reducción masiva del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ [19,20]. Teniendo esto en cuenta, se analizó la reducibilidad del cobalto únicamente en la región de temperaturas menores a 500 °C (**Tabla IV.5**), en donde se observa que aproximadamente el total del cobalto se reduce en este rango.

Tabla IV.5 Reducibilidad del cobalto en los catalizadores Co/Ce-Si

Catalizador	Reducibilidad^a
Co/Ce(5)-Si	~ 97
Co/Ce(10)-Si	~ 99
Co/Ce(20)-Si	~ 99
Co/Ce(50)-Si	~ 99

^a Calculada a partir de la ecuación $Co_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Co + 4H_2O$

Realizando una comparación entre estos catalizadores y los presentados en el capítulo III (Co/La-Si), se puede apreciar que la adición de cerio no afectó la reducibilidad de los materiales, obteniéndose la reducción total del cobalto a temperaturas menores a 500 °C, mientras que en el caso de los catalizadores con lantano se redujo entre 84 y 92% del cobalto. Además el corrimiento de los picos de reducción fue menor en los catalizadores con cerio, indicando una interacción metal-soporte diferente a la obtenida en los materiales con lantano. Por tanto, la adición de cerio mejoró la reducibilidad del cobalto y presentó una menor interacción metal-soporte, en comparación a los catalizadores Co/La-Si.

IV.4.3 Espectroscopia Raman

En la **Figura IV.6** se muestran los espectros Raman de los catalizadores calcinados, observándose cinco picos bien definidos a 195, 485, 525, 620 y 695 cm^{-1} . Los cuales, como se discutió en el capítulo anterior, corresponden a la estructura cúbica de la espinela Co_3O_4 [21,22]. La señal más intensa a 695 cm^{-1} se asocia a la vibración A_{1g} involucrada en el movimiento de los átomos de oxígeno en la unidad octaédrica, mientras que la combinación de las vibraciones de los sitios tetraédricos y octaédricos se ven en las bandas a 485 cm^{-1} (E_g) y 195, 525 y 620 cm^{-1} (F_{2g}).

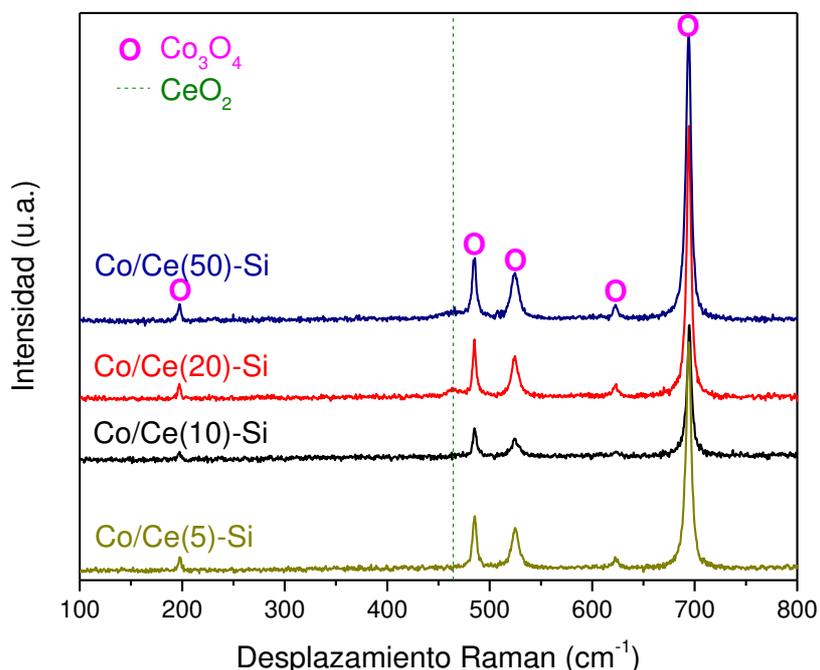


Figura IV.6 Espectros Raman de los catalizadores Co/Ce-Si calcinados

Adicionalmente, en los espectros se puede observar una banda de baja intensidad a 460 cm^{-1} , el cual se hace más notorio cuando la composición de CeO_2 en el soporte es mayor al 20 %p/p. Esta banda se puede asociar al modo F_{2g} de la vibración del oxígeno alrededor del Ce^{4+} [13], como se había observado en la caracterización del soporte. Estos resultados concuerdan con lo evidenciado por DRX, en donde se observaron las estructuras cristalinas del CeO_2 y el Co_3O_4 . No obstante, en los espectros de la **Figura IV.6** se puede notar una menor intensidad de las bandas asociadas a la ceria, en comparación con las señales de la espinela Co_3O_4 , a pesar de incrementar la composición de CeO_2 en el material. Esto se puede atribuir a que las transiciones vibracionales en la

estructura del óxido de cobalto presentan una mayor sensibilidad en la técnica espectroscopia Raman, viéndose reflejado en señales de mayor intensidad.

IV.4.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La superficie de los catalizadores fue analizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), después de realizar un tratamiento de reducción en H_2 *ex situ* a 500 °C durante dos horas, e *in situ* en la cámara del equipo con una corriente $H_2(10\%)/Ar$ a 400 °C durante 10 minutos.

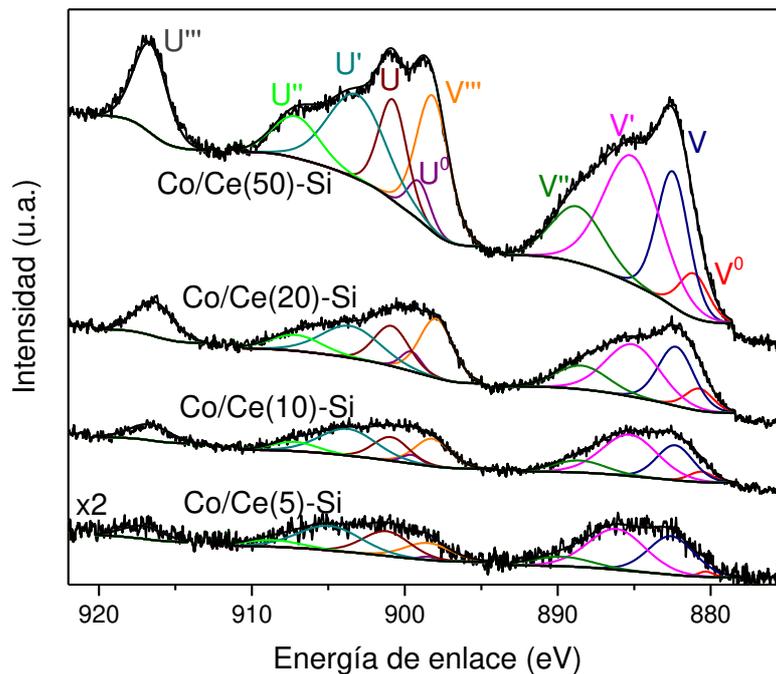


Figura IV.7 Región del Ce 3d para los catalizadores Co/Ce-Si reducidos

En la **Figura IV.7** se presenta los espectros de los catalizadores en la zona del Ce 3d, junto con el ajuste realizado con 10 picos. Los XPS analizados previamente en el soporte calcinado presentaron 6 picos U, U'', U''' y V, V'', V''' asociados a los dobletes del Ce⁴⁺. Sin embargo, en los catalizadores pre-tratados se observa la aparición de 4 señales más, las cuales corresponden a los picos V⁰, V' y U⁰, U' característicos de las regiones 3d_{3/2} y 3d_{5/2}, respectivamente, del Ce³⁺ [15]. Esto indicaría que el Ce en la superficie se reduce parcialmente después de estar sometido a 500 °C en flujo de H₂, lo que coincide con las experiencias de TPR, donde se observó un consumo de H₂ asociado a la reducción de especies de Ce a temperaturas menores a 300 °C. La **Tabla IV.6** muestra el porcentaje de Ce³⁺ en el total del cerio superficial, presentando valores entre 39 y 47%, indicando que los catalizadores presentan una mezcla de especies de cerio con diferentes

estados de oxidación. Adicionalmente se puede ver que en todos los catalizadores la relación Ce/Si superficial fue menor a la nominal, incluso para los sólidos con bajas cargas de cerio que en la caracterización de los soportes exhibieron valores por encima de los nominales. Esto sugiere que el proceso de síntesis y calcinación para la incorporación del cobalto alteró la distribución de las partículas de cerio en la superficie de los catalizadores.

Analizando la reducibilidad superficial del cobalto, al igual que en los materiales de Co soportados sobre el sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, se observa una reducción superficial parcial del metal, presentándose una mezcla de estados de oxidación para el cobalto, a pesar de que su reducción volumétrica total (evidenciada por TPR) se da a temperaturas menores a 500 °C. En los catalizadores Co/Ce(X)-Si, el espectro del Co 2p (no mostrado) presentó dos picos en la región del Co 2p_{3/2}. El pico a menor energía de enlace (**Tabla IV.6**) se asocia a la presencia del cobalto metálico, mientras que el pico $780,7 \pm 0,3$ eV se asocia a especies oxidadas [23–26]. Es de resaltar que no se observó la presencia del satélite característico del Co^{2+} , o la intensidad de esta señal fue muy baja, lo cual dificultó el proceso de ajuste. Esto indicaría que después del tratamiento de reducción, el cobalto se reduce a Co^0 sin quedar especies de Co^{2+} , o en muy baja concentración, en la superficie del catalizador. Los catalizadores con más de 10 %p/p de ceria presentaron una reducción del Co cercana al 60 %, siendo notablemente mayor a la encontrada para el catalizador Co/Ce(5)-Si. Adicionalmente, se puede notar que la relación Co/Si es considerablemente menor a la nominal, lo que se podría atribuir a la alta composición de cobalto empleada (15 %p/p), la cual no favorece una homogénea dispersión sobre la superficie del soporte.

Tabla IV.6 Resultados de XPS para los catalizadores Co/Ce-Si reducidos

Catalizador	Energías de enlace (eV)		Relaciones					
	Co ⁰	Co ⁿ⁺	Co ⁰ /Co _{total}		Ce/Si		Co/Si	
			(%)	(%)	XPS ^a	Nom. ^b	XPS ^a	Nom. ^b
Co/Ce(5)-Si	777,8	781,0	42,6	43,4	0,014	0,018	0,01	0,19
Co/Ce(10)-Si	777,7	780,6	59,3	46,9	0,029	0,039	0,02	0,20
Co/Ce(20)-Si	777,6	780,5	63,1	39,3	0,044	0,087	0,02	0,22
Co/Ce(50)-Si	778,0	780,8	60,7	42,5	0,126	0,349	0,02	0,36

^a Cálculo superficial experimental mediante XPS

^b Cálculo realizado con las concentraciones nominales de síntesis

El espectro del O 1s (no mostrado) de los catalizadores con 10 y 5 %p/p de ceria mostró una sola señal a $532,8 \pm 0,2$ eV, la cual puede asignarse a especies Si-O [17], correspondientes a la sílice del soporte. Mientras que los sólidos con mayor contenido de ceria exhibieron una pequeña contribución a $529,5 \pm 0,2$ eV, presentando relaciones O_{530}/O_{532} de 0,02 y 0,09 para los catalizadores con 20 y 50 %p/p, respectivamente. Como se analizó previamente en el estudio de los soportes, esta contribución puede atribuirse al oxígeno del CeO_2 que presenta valores cercanos a 529,4 eV [16,18], lo que explicaría la aparición de esta señal solo en los catalizadores con mayores contenidos de ceria.

En síntesis, los catalizadores tratados en hidrógeno a 500 °C presentaron especies Co^0 y Co^{3+} , siendo mayor la reducibilidad en los materiales con más de 10 %p/p de ceria, mientras que en el caso del cerio se identificaron los estados de oxidación Ce^{3+} y Ce^{4+} , dando una idea de las especies superficiales presentes previo a la reacción.

IV.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Con el fin de observar la morfología de los sólidos previo a la reacción, se tomaron imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores. Para fines comparativos, se caracterizaron los materiales con 5 y 10 %p/p de CeO_2 reducidos teniendo en cuenta las diferencias en reducibilidad y concentración de especies superficiales. Los catalizadores fueron tratados *ex situ* en flujo de H_2 durante dos horas a 500 °C.

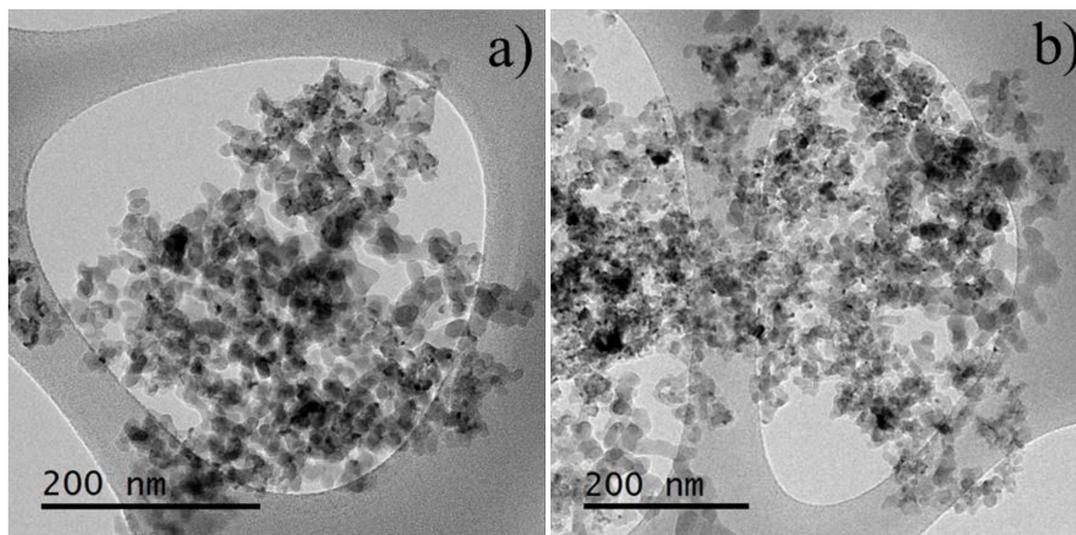


Figura IV.8 Imágenes TEM del catalizador Co/Ce(5)-Si reducido

Se procesaron imágenes TEM del catalizador Co/Ce(5)-Si, las cuales se presentan en la **Figura IV.8**, donde se observan aglomeraciones de esferas correspondientes a la sílice. Adicionalmente, se pueden notar partículas de tamaños menores a 10 nm bien distribuidas sobre la sílice, mientras se notan otras especies que están aglomeradas formando partículas más grandes.

En la **Figura IV.9** se muestran micrografías de mayor magnificación para el sólido Co/Ce(5)-Si, en las cuales fue posible obtener las reflexiones cristalinas de las especies presentes. Se observan partículas de tamaños cercanos a 10 nm distribuidas en la superficie de la sílice (**Figura IV.9a**), las cuales corresponderían a pequeñas partículas altamente dispersas, en concordancia con lo observado en la **Figura IV.8**. Al analizar la distancia interplanar de estas partículas se confirmó que corresponden a especies de cerio, debido a que coincidieron con las reflexiones de las estructuras cristalinas del CeO₂ (ID: 4343161) y el Ce₂O₃ (ID: 4295227768). La mezcla de estados de oxidación encontrada, se puede relacionar con el pico de reducción observado por TPR a baja temperatura (cerca de 300 °C), el cual se asocia a la reducción superficial de la ceria; además, coincide con los resultados obtenidos por XPS, donde cerca del 40 % de la ceria se redujo en la superficie del catalizador. Los tamaños de partícula encontrados para las especies de cerio estuvieron entre 4 y 10 nm.

Por otro lado, en la **Figura IV.9b** se muestran partículas de mayor tamaño, las cuales corresponden a especies de cobalto, mientras que el cerio se distribuye en la superficie de la sílice. Esta leve sinterización del cobalto podría atribuirse a la baja interacción metal-soporte de este catalizador, lo que llevaría a la formación de partículas de mayor tamaño de cobalto después del tratamiento de reducción a 500 °C. En el análisis realizado mediante transformadas de Fourier (FFT), se presentaron reflexiones en el espacio recíproco correspondientes a diferentes estructuras de cobalto (Co₃O₄, Co₂O₃, Co⁰), lo que indicaría que el cobalto se encuentra en una mezcla de estados de oxidación al igual que el cerio. Las partículas de especies de cobalto estuvieron entre 15 y 35 nm, en donde las partículas de menor tamaño se encontraron bien distribuidas en el soporte, indicando una alta variación tanto en el tamaño como en la dispersión del cobalto.

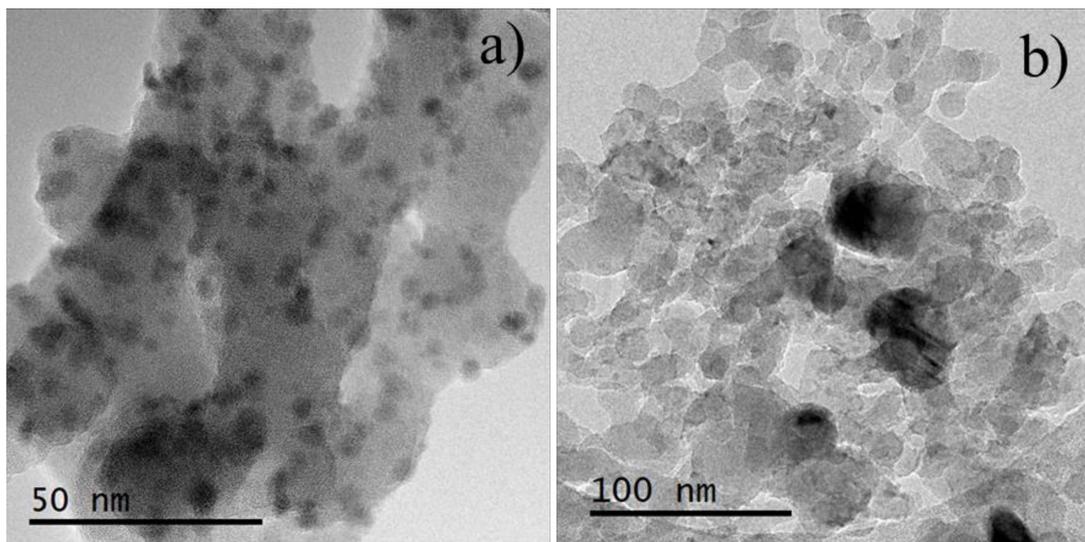


Figura IV.9 Imágenes TEM del catalizador Co/Ce(5)-Si reducido con mayor magnificación

Las imágenes TEM del catalizador Co/Ce(10)-Si se muestran en la **Figura IV.10**. Se observan esferas de SiO₂ con un tamaño alrededor de 30 nm y partículas, correspondientes a especies de cobalto o cerio, con una distribución más homogénea, en comparación al catalizador Co/Ce(5)-Si, presentando tamaños de partícula menores a 20 nm. Adicional a la identificación de especies mediante transformadas de Fourier (FFT), se realizaron mapeos elementales sobre el material con el fin de observar claramente la distribución de las especies en el catalizador.

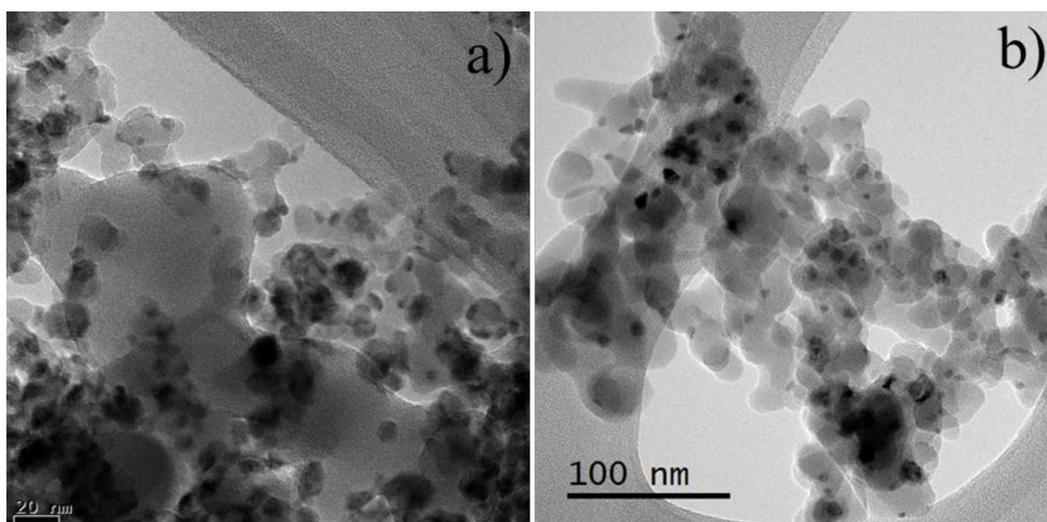


Figura IV.10 Imágenes TEM del catalizador Co/Ce(10)-Si reducido

Al realizar el mapeo elemental, se pudo evidenciar la inestabilidad del material en las condiciones de medida, debido a la exposición al haz de electrones provenientes de la

fuelle del microscopio. No obstante, el movimiento de las partículas del sólido durante la medida fue muy leve, permitiendo así obtener los mapas correspondientes del Co y el Ce, los cuales se ilustran en la **Figura IV.11 b y c**, respectivamente. Los mapas del cerio corroboran la buena dispersión de estas partículas en la superficie de la sílice, mientras que las partículas de Co se distribuyen heterogéneamente. Es de resaltar que en la zona donde se encuentran especies de cobalto también existen partículas de Ce, lo que se podría relacionar con la interacción metal-soporte presente en este catalizador. Además, esta interacción podría explicar el menor tamaño encontrado para las partículas de Co, en comparación con las del catalizador con menor contenido de ceria (**Tabla IV.7**), las cuales se encontraron entre 10 y 16 nm. Por otro lado, las partículas de cerio presentaron tamaños entre 4 y 11 nm, indicando que el incremento en la composición de ceria en el soporte no aumentó el tamaño de las partículas.

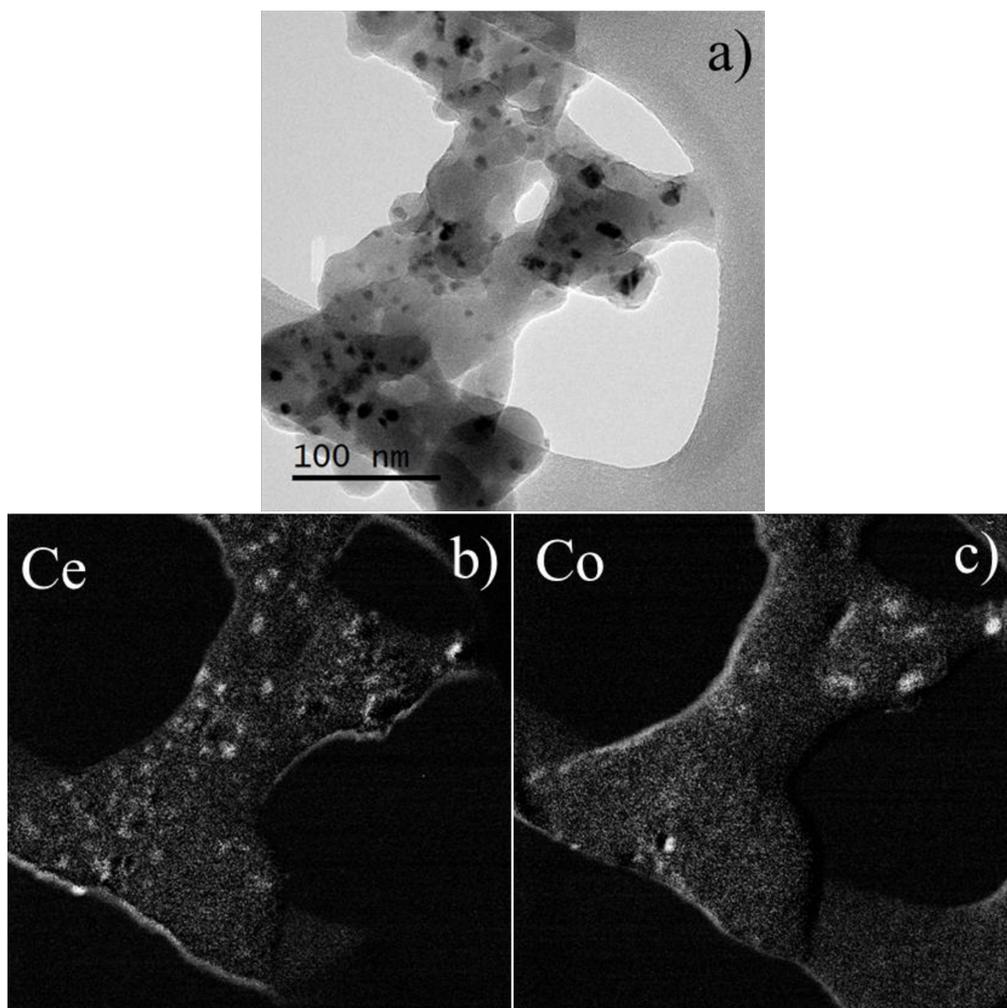


Figura IV.11 Mapeo del catalizador Co/Ce(10)-Si reducido. Se muestra la imagen a la que se le realizó el mapeo (a), y el mapa obtenido para el cerio (b) y el cobalto (c).

Ahmed et al. [27] estudiaron la influencia de la composición de ceria sobre el desempeño catalítico en catalizadores de Ni soportados sobre $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reacción de descomposición de metano. En este estudio realizaron micrografías TEM de los soportes, previo a la incorporación del Ni, encontrando tamaños de partícula para la ceria de 16 nm. Es de resaltar que el tamaño de estas partículas no aumentó con el incremento de la concentración de CeO_2 , manteniendo las mismas dimensiones incluso al doblar y triplicar su contenido en el soporte (relaciones atómicas $\text{Ce}/\text{Ce}+\text{Al}$) de 0,25, 05 y 0,75). Los autores argumentaron que esto se debe a que el aumento en la carga de ceria favorece el cubrimiento de esta especie en la superficie del soporte. Esto coincide con la buena distribución de la ceria en los catalizadores Co/Ce-Si de esta Tesis.

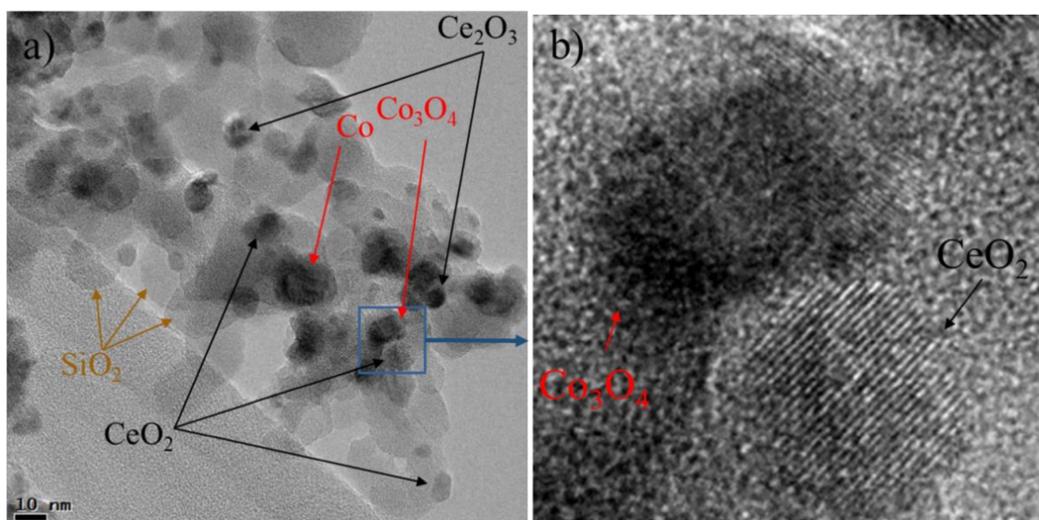


Figura IV.12 a) Imagen TEM del catalizador Co/Ce(10)-Si reducido con mayor magnificación. b) Ampliación del recuadro marcado en la imagen a).

Con el fin de obtener información de las estructuras cristalinas de Co y Ce, se procesaron imágenes con mayor magnificación (**Figura IV.12a**) mediante reflexiones obtenidas por FFT. Realizando un análisis de las reflexiones de los planos cristalinos para las especies de cerio, se encontraron las distancias interplanares asociadas a las estructuras Ce_2O_3 y CeO_2 , en concordancia con los resultados de TPR, donde se observó un consumo de hidrógeno asociado a la reducción parcial de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Por otro lado, las especies de cobalto, que mostraron una reducción volumétrica total a 500 °C en los estudios de TPR, presentaron diferentes estados de oxidación, al igual que en el catalizador Co/Ce(5)-Si, dando cuenta de la reoxidación de las especies al contacto con el oxígeno del ambiente. Notar que en la ampliación del recuadro marcado (**Figura IV.12b**) se aprecia claramente la interacción metal-soporte, corroborando así lo evidenciado en los

mapas de Ce y Co (**Figura IV.11**). En este sentido, Zafeiratos y colaboradores [28] mediante micrografías STEM (Microscopia Electrónica de Transmisión de Barrido) con EDS (Espectroscopia de Energía Dispersa) a catalizadores Co/CeO₂ encontraron que el cobalto se dispersaba homogéneamente en el soporte, presentando escasas aglomeraciones, lo cual coincide con los catalizadores de esta Tesis, en donde la presencia de ceria mejora la distribución del cobalto, evitando así aglomeraciones.

Analizando los resultados de ambos catalizadores, se puede concluir que las especies de cerio presentaron una mejor distribución y menores tamaños de partícula, en comparación a las especies de cobalto (**Tabla IV.7**). Lo cual coincide con los tamaños de cristalita determinados a partir de los resultados de DRX, en donde los tamaños de cristal del CeO₂ fueron siempre menores a los de la espinela Co₃O₄.

Tabla IV.7 Tamaños de partícula de los catalizadores Co/Ce-Si reducidos

Catalizador	Tamaños de partícula (nm)	
	Ce	Co
Co/Ce(5)-Si	4 – 10	15 – 35
Co/Ce(10)-Si	4 – 11	10 – 16

Para diferenciar los estados de oxidación, se compararon las distancias de las reflexiones obtenidas en el espacio recíproco (las cuales corresponden a la inversa de la distancia interplanar) con tarjetas de patrones de las especies: Co (ID: 9008492 y 1534891), CoO (ID: 9008618), Co₂O₃ (ID: 4296267925), Co₃O₄ (ID: 1526822), CeO₂ (ID: 4343161) y Ce₂O₃ (ID: 4295227768). Las distancias en el espacio recíproco para las transformadas realizadas en los catalizadores, así como para las difracciones de los patrones, se ilustran en la **Figura IV.13**. Mediante este estudio se pudo corroborar la presencia de las especies Ce₂O₃ y CeO₂, presentando tamaños de partícula muy similares entre ellas, indicando que el tratamiento de reducción no afectó su tamaño o distribución en el soporte. Además, dentro de las tarjetas seleccionadas para la comparación de las distancias interplanares, no se tuvo en cuenta la formación de especies tipo silicato, dada la baja temperatura de calcinación empleada [11]. Grelluk et al. [29] sintetizaron catalizadores de PtKCo/CeO₂ mediante el método de impregnación húmeda y caracterizaron los sólidos frescos mediante micrografías TEM. Los autores encontraron la distancia interplanar 2,7 Å en el soporte, coincidiendo con el plano (2 0 0) de la

estructura fluorita cúbica del CeO_2 . Este plano fue evidenciado igualmente en los catalizadores de este capítulo, dado que esta distancia interplanar corresponde a la distancia en el espacio recíproco de $3,7 \text{ nm}^{-1}$, presente en los dos catalizadores. En el caso de las especies de cobalto, se encontraron mayoritariamente las reflexiones de los planos (2 2 0) y (4 2 0) de la fase Co_3O_4 , correspondiente a las distancias $3,5$ y $5,54 \text{ nm}^{-1}$ en el espacio recíproco, lo cual tiene sentido dado que la espinela es la especie más estable a temperatura ambiente y presión atmosférica [30]. No obstante, en baja proporción, se evidenciaron reflexiones que coinciden con las características del cobalto metálico, indicando la presencia de especies de cobalto con diferentes estados de oxidación.

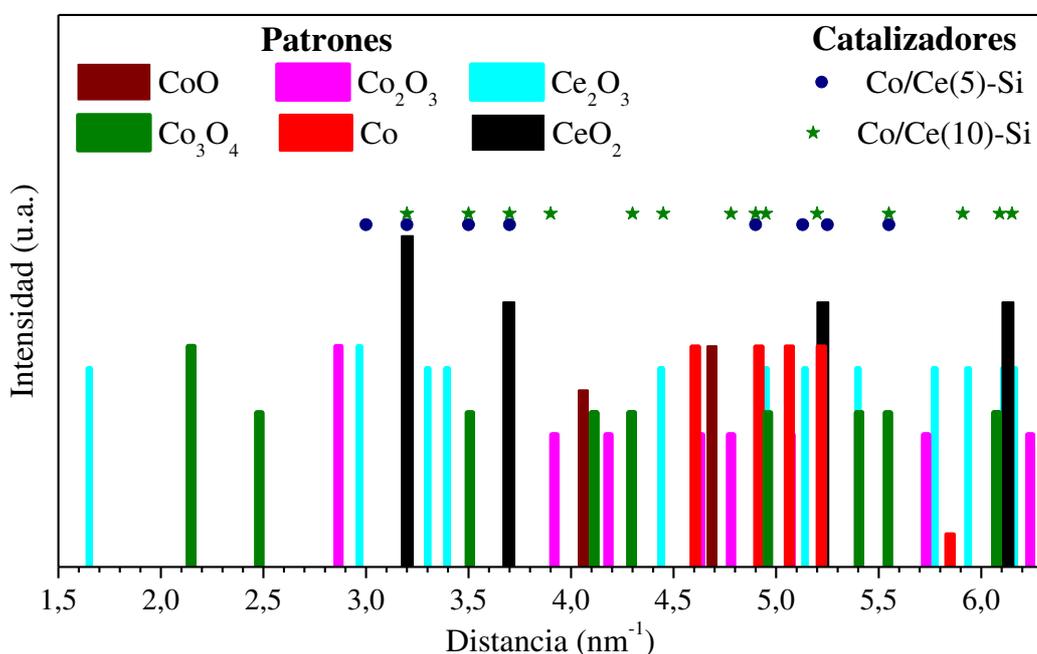


Figura IV.13 Distancias interplanares en el espacio recíproco de difracciones en TEM para los catalizadores Co/Ce-Si y compuestos patrones.

En síntesis, mediante TEM se pudo evidenciar una buena dispersión de las especies de cerio sobre la sílice en ambos catalizadores, evidenciándose tamaños de partícula inferiores a 11 nm , mientras que las especies de cobalto presentaron partículas entre 10 y 35 nm . Con respecto al cobalto, el catalizador Co/Ce(5)-Si presentó tamaños mayores a los del material con 10 \%p/p de ceria, probablemente debido a una menor interacción metal-soporte.

IV.5 REACCIÓN DE REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR

Se evaluaron los catalizadores con distintas cargas de ceria, en un reactor de flujo convencional, en la reacción de reformado de etanol con vapor. Previo a la reacción, los sólidos fueron reducidos en flujo de hidrógeno durante dos horas. Todos los catalizadores fueron evaluados a 500 °C, presión atmosférica y un W/F: $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$, con una relación molar agua/etanol (R) de 5 y una fracción de etanol en la corriente de reactivos (y_{EtOH}) de 0,2. El catalizador que presentó los mejores resultados catalíticos fue expuesto a mayores tiempos de contacto, con el fin de analizar el efecto de esta variable sobre su rendimiento catalítico.

IV.5.1 Evaluación catalítica con W/F: $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$

Para corroborar si el soporte posee actividad catalítica en condiciones de reacción, previo a las evaluaciones de los catalizadores, se realizó un blanco empleando el material con mayor contenido de ceria. En esta experiencia se cargaron 20 mg del soporte Ce(50)-Si diluido en 60 mg de cuarzo molido, realizándose el mismo tratamiento de reducción en hidrógeno que se empleó en los catalizadores. Esta evaluación mostró una conversión de etanol inicial cercana al 25%, detectándose hidrógeno y acetaldehído como productos de reacción. No obstante, después de dos horas en reacción la conversión cayó a 1%, indicando que el soporte presenta una leve actividad inicial y una baja estabilidad.

Al igual que para el soporte, la evaluación catalítica de los catalizadores se realizó empleando una masa de 20 mg del sólido diluido en 60 mg de cuarzo (70 Mesh). En la **Figura IV.14** se observa que todos los materiales fueron activos en la reacción de reformado de etanol con vapor. Sin embargo, el catalizador Co/Ce(5)-Si mostró una menor actividad, presentando una conversión inicial de etanol cercana al 70%, mientras que los otros materiales presentaron conversiones cercanas al 85%. En cuanto a la estabilidad catalítica, el sólido con 5 %p/p de ceria sufrió una desactivación (~ 30%) después de 14 horas en reacción. Mientras que los sólidos con mayor contenido de cerio mostraron conversiones similares a lo largo de la evaluación catalítica, presentando una menor desactivación (~ 8%) en comparación al catalizador Co/Ce(5)-Si. Por tanto se puede inferir que con un contenido 10 %p/p de ceria o mayor en los catalizadores sintetizados, se obtuvieron materiales activos y estables en la reacción de reformado de etanol con vapor, dada la alta conversión de etanol y la buena estabilidad exhibida después de 14 horas en reacción.

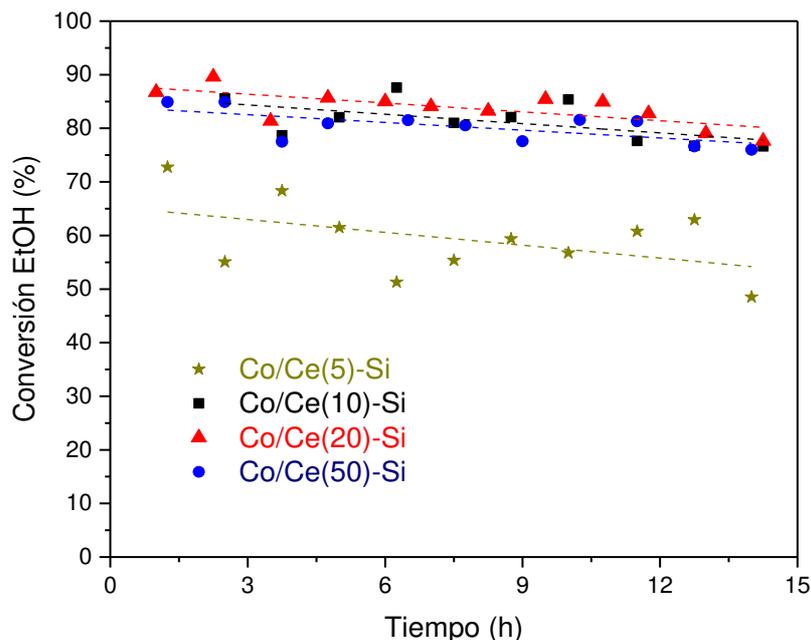


Figura IV.14 Conversión de etanol de los catalizadores Co/Ce-Si en condiciones de reacción. $T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R= 5$. $P= 1\text{ atm}$. $W/F= 4,9\ 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

Además de la estabilidad catalítica, es importante tener en cuenta el rendimiento a hidrógeno, por tanto en la **Figura IV.15** se muestra la producción de hidrógeno por mol de etanol alimentado para todos los sólidos. Al igual que en la conversión de etanol, donde se observó una buena estabilidad, no se apreciaron diferencias significativas en el rendimiento a H_2 entre los catalizadores con cargas de ceria mayores o iguales a 10 %p/p. No obstante, la estabilidad no es el único factor que influye en la producción total de hidrógeno, dado que la selectividad de los materiales a los diferentes productos de reacción afecta considerablemente el rendimiento a hidrógeno. Por tanto, la menor producción de hidrógeno exhibida por el catalizador Co/Ce(5)-Si puede relacionarse tanto con la menor actividad del sólido, en comparación a los catalizadores con mayores composiciones de ceria (**Figura IV.14**), como con la selectividad hacia otros compuestos que disminuyan el rendimiento a hidrógeno.

Para analizar la selectividad del catalizador Co/Ce(5)-Si, en la **Figura IV.16** se muestra la composición en base seca de los productos de reacción. Si bien es evidente que el H_2 es el producto de mayor composición molar, en este material se observó la formación de acetaldehído, presentando valores cercanos a 20 %. Por otro lado, el CO y CO_2 mostraron composiciones similares alrededor de 10 %, mientras que el metano fue el producto de menor composición. La presencia de acetaldehído y metano son

indicadores de una disminución en la producción de hidrógeno, afectando la selectividad del material. Como se discutió en el capítulo anterior, la variedad de productos de reacción está dada por las reacciones que suceden en paralelo al reformado de etanol.

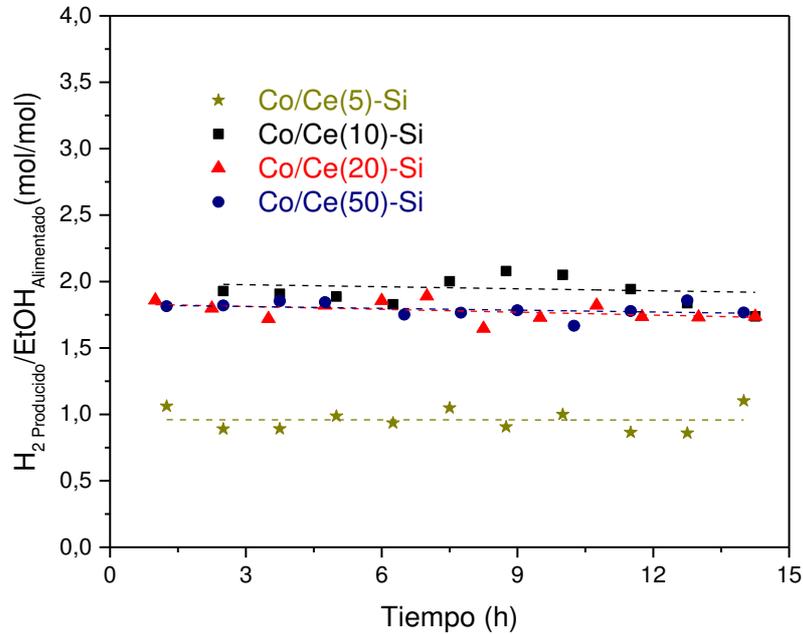


Figura IV.15 Rendimiento a hidrógeno para los catalizadores Co/Ce-Si en reacción.
 $T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R= 5$. $P= 1\text{ atm}$. $W/F= 4,9\ 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

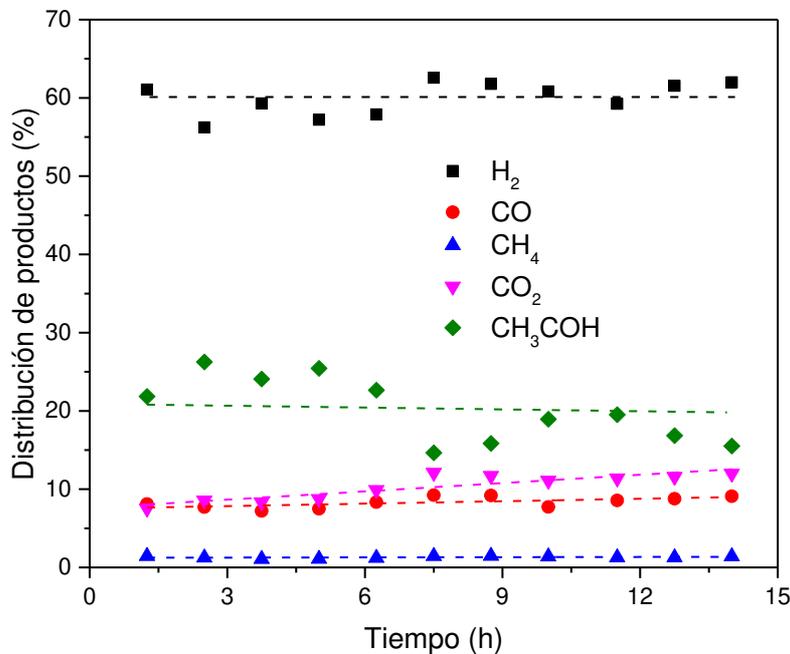


Figura IV.16 Distribución de productos para el catalizador Co/Ce(5)-Si.
 $T= 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R= 5$. $P= 1\text{ atm}$. $W/F= 4,9\ 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

Por otra parte, la **Figura IV.17** muestra la distribución de productos para el catalizador Co/Ce(10)-Si, donde se puede ver un aumento en la composición del hidrógeno, al compararlo con la distribución del sólido con 5 %p/p de ceria. El segundo producto de reacción de mayor composición en este caso es el CO₂, con un porcentaje alrededor de 20%, mientras que la cantidad de acetaldehído producido disminuye hasta un valor cercano al 4%. Estos cambios en la distribución de productos se podrían relacionar con las diferencias en el rendimiento a hidrógeno (**Figura IV.15**), sugiriendo que la composición de ceria modifica las propiedades del Co en el catalizador, favoreciendo la producción de H₂ y disminuyendo la formación de CH₃COH a mayores cargas de CeO₂. La distribución de productos de los sólidos con 20 y 50 %p/p de ceria fue muy similar a la presentada en la **Figura IV.17**, corroborando que los catalizadores con cargas de ceria superiores a 10 %p/p mostraron el mismo comportamiento catalítico.

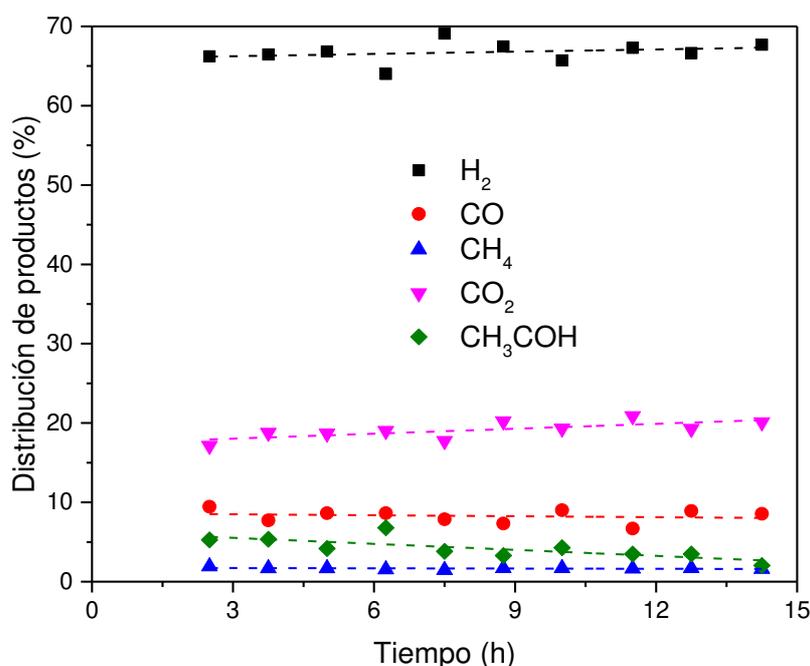


Figura IV.17 Distribución de productos para el catalizador Co/Ce(10)-Si.
T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. W/F= 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

Recordar que mediante XPS se determinó que la cantidad de Co⁰ superficial en el catalizador Co/Ce(5)-Si fue significativamente menor a la de los otros sólidos. Esto se podría relacionar con los resultados catalíticos observados, como la mayor selectividad a acetaldehído, dado que se ha reportado que el cobalto metálico es la especie activa para romper el enlace C-C, resultando en la descomposición del etanol y el acetaldehído a moléculas de menor tamaño [31]. En este sentido, Turczyniak et al. [28] estudiaron el

efecto que tiene el estado de oxidación de la ceria y el cobalto, en catalizadores Co/CeO₂, en la conversión de etanol y la distribución de producto a 420 °C, realizando medidas de XPS *ex situ* e *in situ*. En el estudio encontraron que empleando una presión de 0,2 mbar se tiene el cobalto totalmente reducido, mientras que el cerio se encontraba en dos estados de oxidación, Ce³⁺ y Ce⁴⁺, en donde el tratamiento previo no afectó de forma significativa los estados de oxidación de las especies. Los autores reportaron que las especies oxidadas de cerio mejoran la conversión de etanol, favoreciendo el rompimiento del enlace C-C, obteniendo principalmente CO y pequeñas cantidades de CO₂ y CH₃COH. No obstante, al aumentar la presión del sistema (20 mbar) se observan especies oxidadas de cobalto y se favorece la producción de CO₂. Esto se podría relacionar con los resultados obtenidos en esta Tesis para el catalizador Co/Ce(10)-Si, donde se tiene una alta selectividad a CO₂, mientras que en la superficie del catalizador el cobalto y el cerio presentan especies tanto reducidas como oxidadas.

Adicionalmente, la diferencia en el desempeño catalítico se puede relacionar con la mayor interacción metal-soporte evidenciada en el catalizador Co/Ce(10)-Si (mediante TEM), frente al sólido con menor contenido de CeO₂. En este sentido, Fajardo y colaboradores [32] estudiaron las propiedades estructurales y comportamiento catalítico en catalizadores Co/CeO₂ en la reacción de reformado de etanol a 600 °C. Los autores encontraron que el catalizador con 20 %mol de Co exhibió conversión completa de etanol durante 16 horas y una composición de hidrógeno en base seca de 68%, atribuyendo esta buena estabilidad y selectividad a una mayor interacción del cobalto con el soporte. En estudios más recientes, Greluk et al. [18] llegaron a la misma conclusión empleando catalizadores Co/CeO₂, sintetizados mediante el método de co-precipitación, en condiciones de reacción a 420, 460 y 500 °C. Los autores encontraron que el material con 29 %p/p de Co mostró el mejor desempeño catalítico, argumentando que la buena interacción metal-soporte permitió tener un sólido con un elevado contenido de cobalto, manteniendo tamaños de cristalita para este metal relativamente bajos (17 nm).

En la literatura se ha reportado que los catalizadores soportados sobre materiales con sitios ácidos como la Al₂O₃, ZnO, ZrO₂, entre otros, favorecen la deshidratación de etanol a etileno, mientras que soportes con metales alcalinos, tierras raras y otros óxidos con leve basicidad, como es el caso del MgO, La₂O₃ y CeO₂, favorecen principalmente la deshidrogenación de etanol a acetaldehído e hidrógeno [33–35], lo cual explicaría la presencia de CH₃COH en la distribución de productos de los catalizadores Co/Ce-Si.

Adicionalmente, la buena actividad del cobalto en el rompimiento de los enlaces C-C [36,37], llevaría a la descomposición del acetaldehído a CH₄ y CO, especies que se observaron en las **Figuras IV.16-17**. No obstante, su baja composición permite inferir que estaría ocurriendo la reacción del desplazamiento de gas de agua (WGS) y el reformado o deshidrogenación de metano, para formar otras especies que están en mayor proporción. Esto coincide con el trabajo realizado por Lima y Oliveira [38] empleando catalizadores Co-Ce-Al en la reacción de reformado de etanol con una relación de reactivos (R) de 3 a temperaturas entre 300 y 700 °C. Los autores obtuvieron una alta conversión de etanol (~82%) a 500 °C y una baja composición de acetaldehído, atribuyendo su presencia a la deshidrogenación de etanol. Además, la baja composición de esta especie, a temperaturas mayores a 400 °C, fue asociada a reacciones de descomposición o reformado que aumentaron la concentración de otros compuestos (CO, CO₂, CH₄).

Noronha y colaboradores [39] estudiaron el mecanismo de reacción en catalizadores de Co/CeO₂ mediante experiencias de desorción de etanol y en condiciones de reacción (etanol y agua) seguido por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) a diferentes temperaturas. Al realizar las experiencias en la reacción de reformado de etanol con vapor, los autores reportaron que la presencia de agua favorece la formación de especies acetatos a baja temperatura (200 °C) y su posterior eliminación a temperaturas mayores a 300 °C. En esta ocasión observaron la aparición de CO₂ a 300 °C, así como una disminución en las señales de las especies adsorbidas, desapareciendo al alcanzar los 500 °C. De esta forma, se puede relacionar este estudio con la distribución de productos obtenida en este capítulo, dada la aparición de acetaldehído como intermediario y la alta selectividad a CO₂.

Los beneficios del CeO₂ como soporte en diferentes reacciones ya han sido ampliamente reportados en la literatura. Por tanto, en este capítulo se sintetizó el sistema binario CeO₂-SiO₂ como soporte de catalizadores basados en un metal no noble, logrando con 10% p/p de ceria un material activo, estable y selectivo a H₂.

IV.5.2 Variación del W/F

Al analizar el comportamiento catalítico de los materiales con diferentes composiciones de ceria, se evidenció que el material con 10 %p/p de CeO₂ presentó los mejores resultados. Por ende, se estudió el efecto del tiempo de contacto (W/F) en la

reacción de reformado de etanol para el sólido Co/Ce(10)-Si. Para este estudio, al igual que con los catalizadores soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, se aumentó la masa de catalizador a 66 y 136 mg para obtener tiempos de contacto de 1,6 y 3,3 g h L^{-1} , empleando en ambos casos la misma dilución en cuarzo (60 mg).

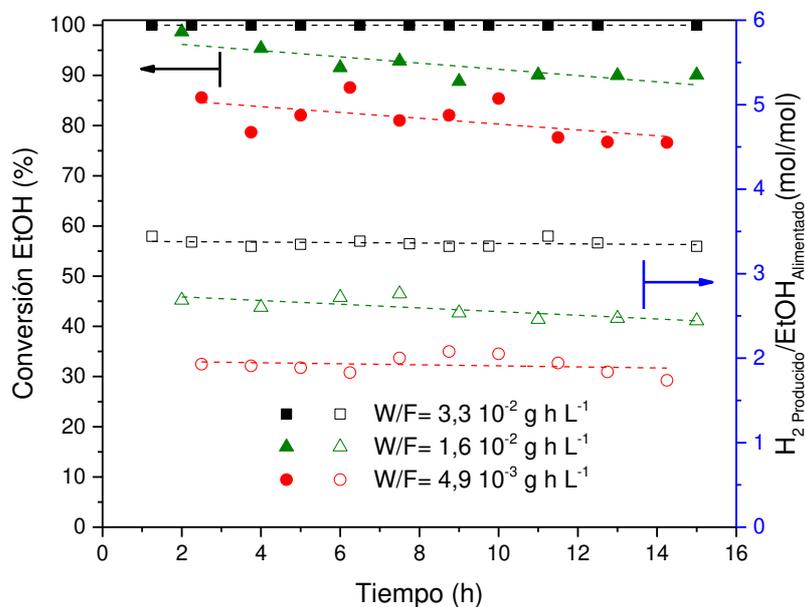


Figura IV.18 Conversión de etanol (símbolos llenos) y rendimiento a hidrógeno (símbolos vacíos) para el catalizador Co/Ce(10)-Si. $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$. $P= 1\text{ atm}$. $R= 5$.

La conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno se ilustran en la **Figura IV.18**, donde se evidencia un aumento en la conversión de etanol y el rendimiento a hidrógeno a medida que aumenta el W/F, alcanzando para el mayor tiempo de contacto conversión completa durante todo el tiempo de evaluación y una producción de H_2 por mol de etanol alrededor de 3,35.

Con respecto a los productos obtenidos, al aumentar el W/F a $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ se obtiene una disminución en la composición del acetaldehído hasta 3 % (no mostrado), así como un leve aumento en la cantidad de H_2 y CO_2 producido. En la **Figura IV.19** se ilustra la distribución de productos para el mayor tiempo de contacto, obteniéndose una composición de hidrógeno de 70% en base seca, mientras que no se detecta la presencia de acetaldehído en los productos de reacción. Este comportamiento sugiere que el acetaldehído participa como un intermediario en el mecanismo de reacción.

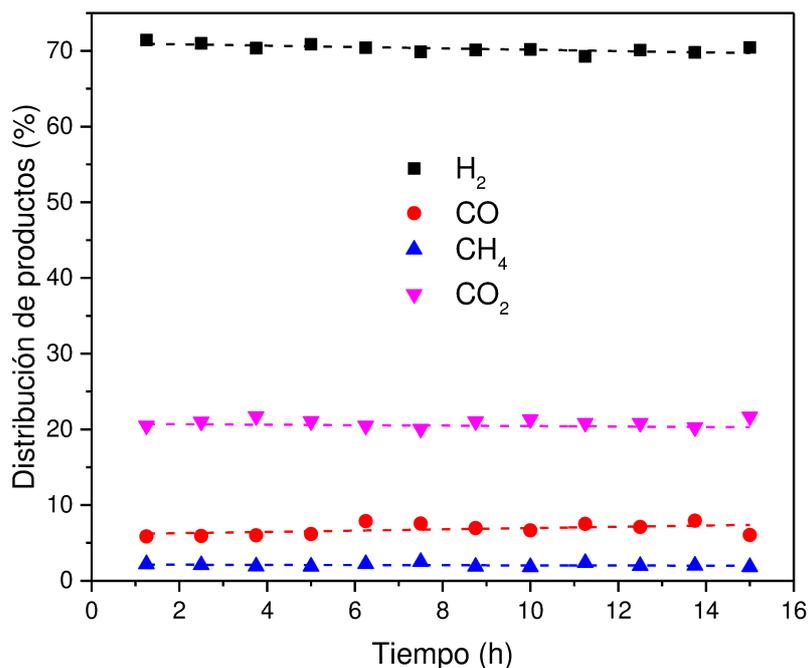


Figura IV.19 Distribución de productos para el catalizador Co/Ce(10)-Si en la reacción de reformado de etanol con vapor. T= 500 °C. R= 5. W/F= 3,3 10⁻² g h L⁻¹.

En la **Tabla IV.8** se muestra el desempeño catalítico de sólidos basados en Co, utilizando CeO₂ como soporte o dopante, reportados en los últimos años. Además, se especifican las condiciones de operación en la cuales se realizaron cada uno de los estudios.

Tabla IV.8 Resultados catalíticos en materiales de Co con CeO₂

Catalizador ^a	W/F (g h L ⁻¹)	GHSV (h ⁻¹)	T (°C)	R	X _{EtOH} ^c	H ₂ /EtOH (mol/mol)	t _{rxn} (h)	Referencia
Co/Ce(10)-Si	3,3 10 ⁻²	6826	500	5	100	3,3	15	Esta Tesis
Co(10)-Ce(15)/SEP	-	21.5 ^b	600	3	100-70	3,6	100	[40]
Co(29)/CeO ₂	1,7 10 ⁻²	-	500	6	100-85	-	18	[18]
Co(11)-Ni(11)/CeO ₂	12,0 10 ⁻²	-	500	6	100-90	3,12	22	[41]
Pt(0,2)KCo(10)/CeO ₂	1,7 10 ⁻²	-	540	9	100	-	25	[29]
Co(20)/CeO ₂	6,8 10 ⁻²	-	500	3	100-98	1,7	6	[42]
			600	3	~100	3		

^a El número en paréntesis representa el %p/p de cobalto o ceria.

^b WHSV (Weight hour space velocity).

^c Conversión de etanol al inicio y al final de la evaluación catalítica.

Wang y colaboradores [40] estudiaron la influencia del agregado de cerio en las propiedades catalíticas de catalizadores de Co soportado sobre sepiolita, empleando relaciones molares Ce/Co entre 0 y 1 (en esta Tesis se varió entre 0,1 y 1). Los autores reportaron que con una relación de 0,3 obtuvieron los mejores resultados catalíticos a 600 °C durante 100 horas, alcanzando conversiones cercanas a 90%, presentando una desactivación del 11% durante las primeras horas en reacción. En el estudio se resaltó el papel del cerio para remover los depósitos carbonosos, poseer sitios activos para la adsorción disociativa del agua y promover reacciones como la WGS y el reformado de metano. Esto estaría en concordancia con la influencia positiva del agregado de cerio sobre el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados en este capítulo.

Greluk et al. [18] evaluaron el efecto de la relación agua/etanol (R) sobre la estabilidad de catalizadores Co/CeO₂ a 500 °C, con diferentes cargas de cobalto, encontrando que al disminuir R de 12 a 6, la conversión de etanol cayó de 100 a 85% para el mejor catalizador (29 %p/p de cobalto) en 18 horas de reacción. Los autores remarcaron que al aumentar R se favorece la estabilidad del catalizador, debido al carácter oxidante del agua que favorece la remoción de coque, y aumenta la composición de H₂ y CO₂, dado que se favorecen las reacciones de reformado de etanol y metano al igual que la de WGS. Por otro lado, Assaf y colaboradores [42] emplearon el mismo sistema catalítico Co/CeO₂, con 20 %p/p de Co, sintetizado mediante el método de polimerización en una etapa, alcanzando conversión completa de etanol con un R de 3 a 600 °C y un rendimiento a H₂ de 3 moles por mol de etanol alimentado. A pesar del corto periodo de evaluación (seis horas), los autores resaltaron que las buenas propiedades catalíticas del material en la reacción de reformado se pueden atribuir a la interacción Co-O-Ce, la cual incrementó con el aumento de la carga de cobalto. En este sentido, la buena interacción metal-soporte del catalizador Co/Ce(10)-Si, empleado en la presente Tesis, también puede relacionarse con la buena estabilidad catalítica evidenciada durante 15 horas en condiciones de reacción.

Es de resaltar que el aumento en la composición del hidrógeno (~70 %), al incrementar el tiempo de contacto hasta $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$, puede resultar beneficioso si se piensa en el posterior acoplamiento a un reactor de membrana, dado que al aumentar la presión parcial de H₂ en el lecho catalítico se mejora su permeación a través de la membrana.

IV.6 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS

Debido a que los materiales con cargas mayores a 10 %p/p de CeO₂ presentaron un comportamiento catalítico similar, se caracterizaron los materiales con 5 y 10 %p/p usados en reacción con el fin de correlacionar el comportamiento catalítico con las propiedades físico-químicas de los sólidos, haciendo énfasis en las especies carbonosas depositadas y el estado de las fases de cobalto y cerio. Los dos catalizadores fueron caracterizados después de evaluarlos durante 14 horas en reacción con el menor W/F (4,9 10⁻³ g h L⁻¹).

IV.6.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Con el fin de analizar la composición y estados de oxidación superficial de los elementos presentes en los catalizadores usados en reacción, se realizaron medidas de XPS a los sólidos con 5 y 10 %p/p de CeO₂. Se decidió estudiar la superficie de los materiales luego de ser sometidos solo dos horas en reacción, debido a la baja intensidad de las señales del cobalto y el cerio, que presentan los catalizadores usados durante 14 horas, por lo cual no fue posible la cuantificación de estas especies y su posterior comparación.

En la **Tabla IV.9** se presentan las concentraciones atómicas superficiales para los catalizadores usados dos horas en reacción. Es de resaltar que para la calibración de todas las regiones del espectro, previo a su procesamiento, se realizó la corrección de la energía de enlace tomando como referencia el Si 2s en 154,5 eV.

En el espectro del C 1s (no mostrado) se asignó la señal a 283,6 ± 0,1 eV a depósitos carbonosos [43], presentando energías de enlace menores al carbón por contaminación (284,6 eV). Por tanto, la contribución de este pico fue tomada en cuenta en el porcentaje de especies superficiales en los materiales. Se puede notar una mayor composición de carbón en el catalizador con menor contenido de CeO₂, sugiriendo que el agregado de cerio favorece la remoción de coque, lo cual se puede evidenciar en la estabilidad de los catalizadores en reacción. Lamber y colaboradores [44] evidenciaron este comportamiento evaluando catalizadores de Rh soportado sobre γ Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂ y γ Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ en la reacción de reformado seco de metano a 700 °C. Los autores encontraron que el catalizador soportado sobre CeO₂-ZrO₂ presentó menores intensidades de la señal de carbón superficial, atribuyéndolo a una mayor capacidad de

almacenamiento de oxígeno, principalmente debido a las vacancias de oxígeno del CeO₂, que favorece la oxidación del carbón depositado y estabilización del Rh⁰.

Tabla IV.9 Composición atómica superficial de los catalizadores Co/Ce-Si usados

Catalizador	Composición elemental superficial				Relaciones superficiales		
	($\%$)				Ce ³⁺ /Ce _{Total}	I _{sat} /I _{pp} ^b	O ₅₃₀ /O ₅₃₂
	C ^a	Co	Ce	Si			
Co/Ce(5)-Si	39,0	0,2	0,2	16,3	42,1	0,49	0,05
Co/Ce(10)-Si	11,5	0,5	0,6	27,0	30,1	0,39	0,01

^a Calculado a partir de la energía de enlace del C 1s a 283,6 eV, asignada a depósitos carbonosos.

^b Cociente entre las intensidades del pico satélite y el pico principal del Co 2p.

En el procesamiento de la región del Co 2p para ambos catalizadores (no mostrado) se evidenció la presencia de especies de cobalto oxidado, mediante la aparición de un pico ancho centrado en 780,5 eV, atribuido a la señal principal de especies cobalto con múltiples estados de oxidación [45] (Co^{2+/3+}). Adicionalmente, separado 5,3 eV a mayores energías de enlace se ajustó el satélite característico del Co²⁺. La relación de la intensidad de este satélite con el pico principal fue menor a 0,5 en ambos catalizadores, indicando la presencia de Co³⁺, debido a que el CoO toma valores de I_{sat}/I_{pp} cercanos a 0,9 [23,25]. Teniendo en cuenta que en la superficie de los catalizadores reducidos no se evidenció la presencia de las señales del Co²⁺, se podría pensar que la aparición de esta especie en los catalizadores usados se debe a las condiciones de reacción. Esto sugiere la presencia de los tres estados de oxidación del Co en reacción, lo que se podría relacionar con el buen desempeño catalítico de los materiales. En este sentido, Passos et al. [46,47] estudiaron la influencia de los estados de oxidación del cobalto en el desempeño catalítico en la reacción de reformado de etanol con vapor, empleando catalizadores de Co/Al₂O₃. Los autores encontraron que el cobalto metálico es la fase más activa en la reacción de reformado, pero conlleva a la deposición de carbón, mientras que la especie Co²⁺ favorece la deshidrogenación de etanol y disminuye la desactivación por coque. Por tanto, concluyeron que empleando una relación Co²⁺/Co⁰ de 1/3 se obtiene un catalizador activo y estable.

En la zona del Ce 3d (no mostrado), el espectro de ambos materiales fue ajustado empleando 10 picos, indicando la existencia de especies Ce^{4+} y Ce^{3+} en la superficie de los catalizadores [15]. De esta forma, coincide con los resultados de los catalizadores reducidos, en donde igualmente se observó la reducción parcial de la ceria, sugiriendo que las especies Ce^{3+} , generadas en el pretratamiento en H_2 , se mantienen durante todo el tiempo de evaluación en reacción. En la **Tabla IV.9** se puede observar el porcentaje superficial de especies reducidas de cerio para los dos catalizadores, tomando valores menores a los estimados para los materiales reducidos (43 y 47% para los catalizadores Co/Ce(5)-Si y Co/Ce(10)-Si, respectivamente). Esta disminución indicaría que las condiciones de reacción y la exposición al oxígeno del ambiente favorece el aumento de la especie Ce^{4+} superficial. En este aspecto, la reducibilidad de las especies de Ce en la reacción de reformado de etanol hasta 450 °C fue estudiada por Ozkan y colaboradores [48], analizando catalizadores de Co/CeO₂ mediante AP-XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X a presión atmosférica). En el estudio encontraron que la presencia de Co retrasa la reducción del CeO₂. Además, encontraron que partículas de Ce de mayor tamaño (17 nm) son más difícilmente reducibles en condiciones de reacción. Estos resultados se pueden relacionar con las especies reducidas de Ce encontradas en los catalizadores usados en reacción de este capítulo, debido al tamaño nanométrico encontrado para las partículas de Ce (menor a 10 nm). Al examinar las relaciones Ce/Si de los catalizadores usados, se encontraron valores de 0,012 y 0,022 para los catalizadores con 5 y 10 %p/p de ceria, respectivamente. Estos valores son levemente menores a los encontrados para los materiales reducidos (0,014 y 0,029), indicando que las condiciones de reacción modificaron la cantidad de especies de cerio superficiales, probablemente debido a la formación de depósitos carbonosos.

Para la región del O 1s se ajustaron dos picos a 530,0 y $532,5 \pm 0,2$ eV, en donde el pico ubicado a mayor energía de enlace, el cual mostró una mayor intensidad, se puede asociar al enlace Si-O presente en la sílice del soporte [17]. A diferencia de los catalizadores reducidos, los materiales usados en reacción si presentaron la señal a 530 eV, la cual se puede atribuir a especies CeO_x y CoO_x. Sin embargo, los valores de intensidad obtenidos en los catalizadores usados son mayores a los encontrados para el correspondiente soporte, previo a la incorporación del Co. Por tanto el incremento de la relación O₅₃₀/O₅₃₂ se podría atribuir al aumento de especies superficiales de cobalto oxidado [30,49].

IV.6.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Se realizaron micrografías TEM a los catalizadores usados, con el fin de analizar la morfología del carbón depositado y la posible sinterización de las especies de cerio y cobalto después de ser evaluados durante 14 horas en condiciones de reacción.

Las imágenes TEM del catalizador Co/Ce(5)-Si usado muestran la formación de numerosas especies carbonosas filamentosas en todo el catalizador (**Figura IV.20a**), las cuales en algunos casos separan las especies de cobalto del soporte. Adicionalmente, se observó en la **Figura IV.20b** la sinterización del cobalto, alcanzando tamaños de partícula entre 40 y 80 nm, mientras que las partículas de cerio mantuvieron tamaños menores a 15 nm, conservando una alta dispersión. El aumento de tamaño de las partículas de cobalto coincide con los cambios morfológicos estudiados por Wang et al. [50] en catalizadores de Ir soportado sobre CeO₂ usados en reacción, en donde evidenciaron la sinterización de las partículas de Ir después de 20 horas de evaluación, aumentando el tamaño de 6 a 10 nm. Los autores además evidenciaron la pérdida de superficie específica del soporte, probablemente debido a la exposición a vapor de agua en las condiciones de reacción, lo que se relaciona con el incremento del tamaño de partícula del metal.

La sinterización del cobalto y la alta generación de coque en este sólido se podrían relacionar con la mayor producción de acetaldehído y menor estabilidad observada en reacción, en comparación con los sólidos con mayor contenido de ceria, debido a la disminución de sitios activos disponibles de Co, responsables del rompimiento del enlace C-C [36,37]. No obstante, se pueden observar pequeñas partículas de cobalto en los filamentos de carbón (**Figura IV.20b**), sugiriendo que el carbón difundió debajo de la partícula metálica y la arrastró fuera del soporte, probablemente debido a una baja interacción metal-soporte. Es de resaltar que a pesar de la sinterización del cobalto y gran deposición de carbón, el catalizador mantuvo la conversión de etanol durante 14 horas, mostrando una muy leve desactivación, lo que podría deberse a las partículas de cobalto en la punta de los filamentos de carbón, o bien a la presencia de partículas de cobalto de menor tamaño accesibles a los reactivos en otras zonas del catalizador.

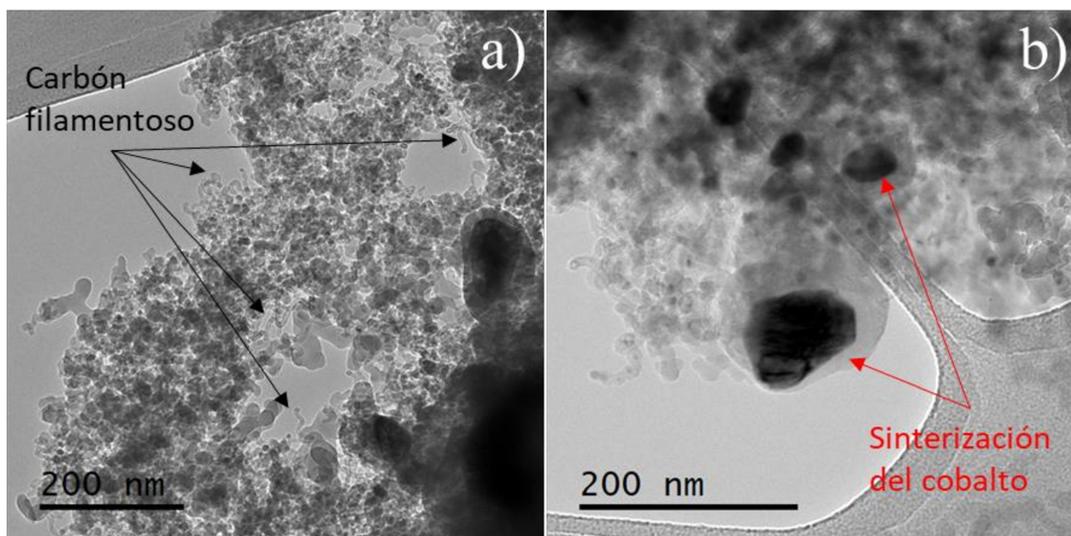


Figura IV.20 Imágenes TEM del catalizador Co/Ce(5)-Si usado en reacción. T= 500 °C. R= 5. W/F = $4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L⁻¹.

Para el catalizador Co/Ce(10)-Si se observaron especies de cobalto con tamaños de partícula entre 11 y 40 nm, indicando una menor sinterización de este material en comparación con el catalizador con menor porcentaje de ceria. En la **Figura IV.21a** se observan partículas de cobalto oxidado rodeado de capas de carbón grafitico, y especies de cerio de menor tamaño distribuidas sobre la sílice. Las especies de cerio no se sinterizaron bajo las condiciones de reacción, manteniendo tamaños entre 5 y 10 nm. La **Figura IV.21b** muestra la formación de carbón filamentoso, indicando que los depósitos carbonosos poseen diferentes morfologías en la superficie del catalizador.

Se ha reportado en la literatura [51,52] que la desactivación de los catalizadores depende fuertemente de la conversión de etanol y la presencia de compuestos intermediarios. A bajas conversiones de etanol y altas concentraciones de acetaldehído se favorece la formación de carbón que encapsula y bloquea los sitios activos del material, mientras que el carbón filamentoso solamente afecta la estabilidad del catalizador en evaluaciones de larga duración, presentándose el bloqueo del lecho catalítico. En este último caso, la principal causa de desactivación no sería la deposición de carbón, sino la sinterización de las partículas de Co [53]. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos en esta Tesis, donde se evidenció una buena estabilidad del catalizador Co/Ce(10)-Si a pesar de observarse la presencia de depósitos de carbón filamentoso.

Al realizar el análisis de las distancias interplanares de las especies cristalinas presentes en el catalizador usado, mediante FFT, se observó que el cobalto se encontraba en su forma oxidada (principalmente Co_3O_4), mientras que para el cerio se evidenció la presencia de las especies CeO_2 y Ce_2O_3 , indicando que las especies reducidas de cerio se mantienen en el catalizador después de estar en reacción durante 14 horas. Adicionalmente, se puede observar la buena distribución de las partículas de cerio, mientras que el cobalto se distribuye heterogéneamente en el catalizador, presentando aglomeraciones cuando no está interaccionando con especies de cerio.

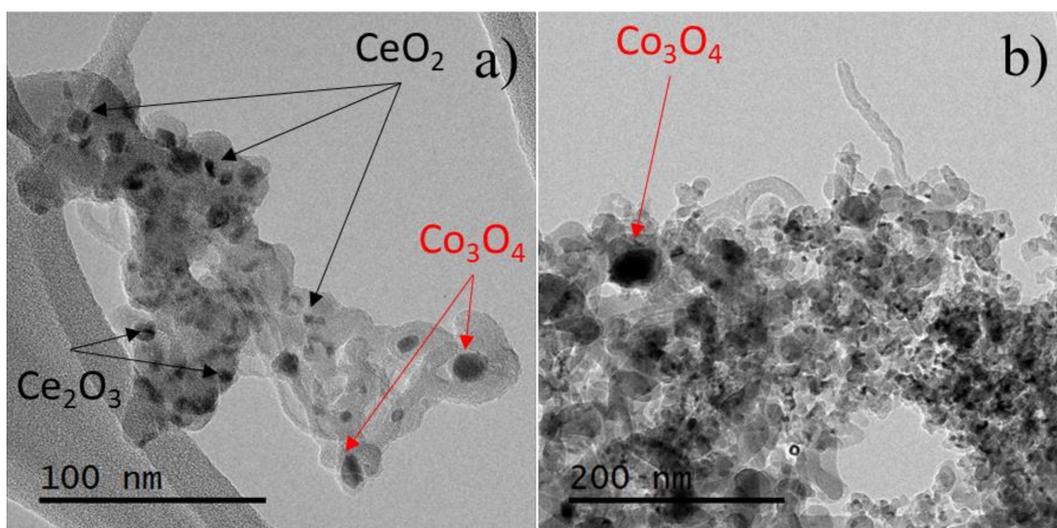


Figura IV.21 Imágenes TEM del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en reacción.
 $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R = 5$. $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

Con el fin de analizar la distribución de las especies en el catalizador se realizaron mapeos elementales, los cuales se muestran en la **Figura IV.22**. El área analizada del catalizador usado fue mayor a la empleada en el mapeo del catalizador reducido, con el fin de alterar el material lo menor posible, dada su inestabilidad durante la medida. Mediante esta técnica se corroboró la buena distribución de partículas cerio en la superficie de la sílice (**Figura IV.22b**), presentando tamaños de partícula pequeños. En el caso de las especies de cobalto (**Figura IV.22c**), se pueden notar partículas que mantuvieron su tamaño y otras que se aglomeraron, formando partículas de aproximadamente 40 nm, lo que confirma la sinterización del material. Es importante resaltar la importancia de la interacción entre las partículas de cerio y cobalto, dado que las especies de cobalto de menor tamaño se encontraron en las zonas donde existen especies de cerio, mientras que las partículas sinterizadas se encuentran en regiones soportadas solo sobre la sílice.

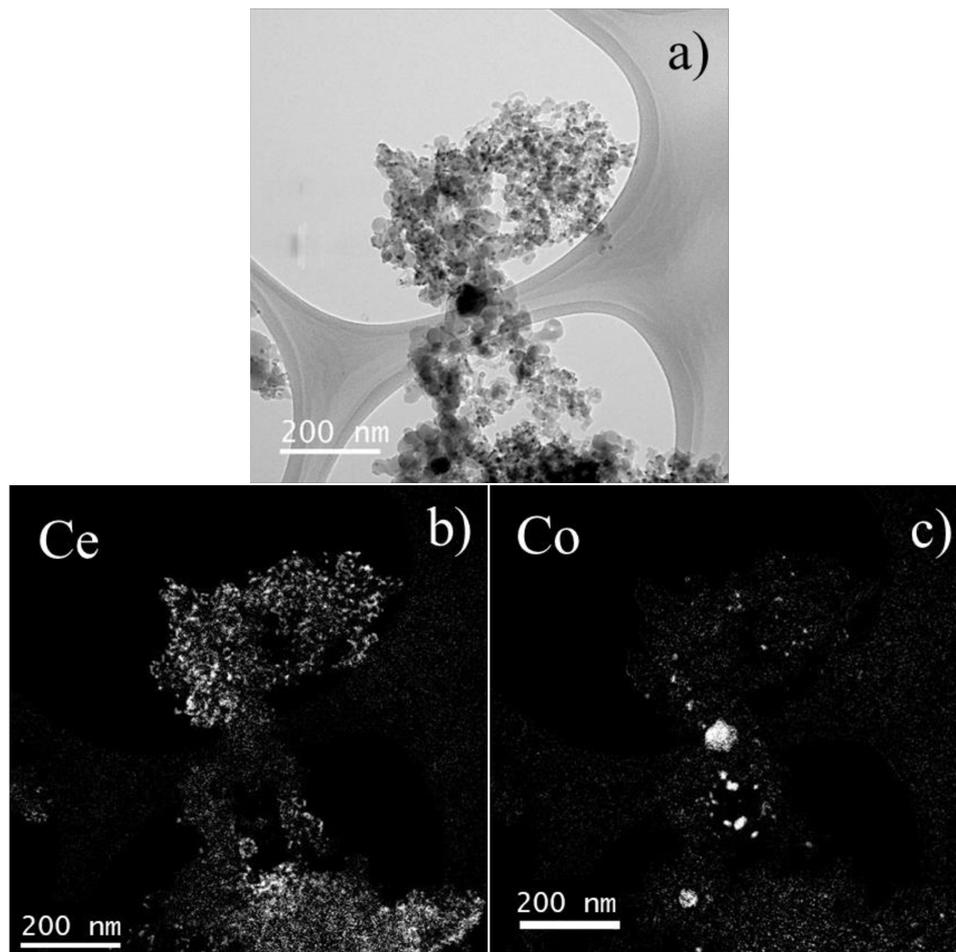


Figura IV.22 Mapeo del catalizador Co/Ce(10)-Si usado. Se muestra la imagen del mapeo (a), y el mapa obtenido para el cerio (b) y el cobalto (c).

La **Tabla IV.10** resume los tamaños de partícula de los dos catalizadores, evidenciando que las especies de cerio mantuvieron su tamaño durante la reacción en ambos sólidos, mientras que el cobalto se sinterizó, siendo de menor magnitud en el catalizador con mayor contenido de cerio. En este sentido, Bahari et al. [54] reportaron la positiva influencia que tiene el agregado de cerio en catalizadores de Ni/Al₂O₃ en el reformado seco de etanol a 650 °C. Los autores encontraron una mayor actividad y estabilidad en los catalizadores promovidos con cerio, atribuyéndolo a una mayor interacción metal-soporte, mayor reducibilidad y a la remoción de depósitos de carbón que encapsulaban las partículas metálicas. La influencia de esta última fue evidenciada mediante imágenes TEM, en donde las partículas de Ni seguían descubiertas, a pesar de la deposición de carbón, coincidiendo con la buena estabilidad exhibida por el material Co/Ce(10)-Si reportado en esta Tesis.

Tabla IV.10 Tamaños de partícula de los catalizadores Co/Ce-Si usados

Catalizador	Tamaños de partícula (nm)	
	Ce	Co
Co/Ce(5)-Si	5 – 14	40 – 80
Co/Ce(10)-Si	5 – 10	11 – 40

IV.6.3 Espectroscopia Raman

Mediante espectroscopia Raman no fue posible determinar señales correspondientes a especies de Co o Ce, probablemente debido a los depósitos carbonosos generados en reacción. Por tanto, solo se caracterizaron estas especies carbonosas. En la **Figura IV.23** se ilustran los espectros Raman de los catalizadores usados, donde se pueden apreciar dos picos bien definidos. El pico a 1350 cm^{-1} , conocido como la banda D, se asocia a defectos en la estructura carbonosa, mientras que la señal a 1600 cm^{-1} , conocida como la banda G, corresponde al estiramiento del enlace C-C de cristales gráfiticos [55,56]. Adicionalmente, en estructuras gráficas de bajo nivel de ordenamiento se puede observar la aparición de la banda D' a mayores desplazamientos Raman de la banda G, la cual no se observó en los espectros. No obstante, se ha reportado [55] que en partículas pequeñas las bandas G y D' se unen en una sola señal a mayores desplazamientos Raman, coincidiendo con lo encontrado en estos catalizadores, ya que la frecuencia de la banda G reportada en bibliografía es de 1575 cm^{-1} . Por tanto, se puede decir que los depósitos carbonosos formados en reacción presentan un arreglo gráfico con defectos estructurales que disminuyen su nivel de ordenamiento.

En adición, la **Figura IV.23** presenta el cociente entre las intensidades de la banda D y G (I_D/I_G) de cada catalizador, sin verse diferencias entre ellos, mostrando una mayor proporción de la señal asociadas a los defectos estructurales. Esto indicaría de igual forma que los tamaños de los cristales de carbón (LA) depositados poseen tamaños similares (2,1 nm), dado que se puede estimar las dimensiones de este cristal mediante la siguiente ecuación [55]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4,4\text{ nm}}{LA}$$

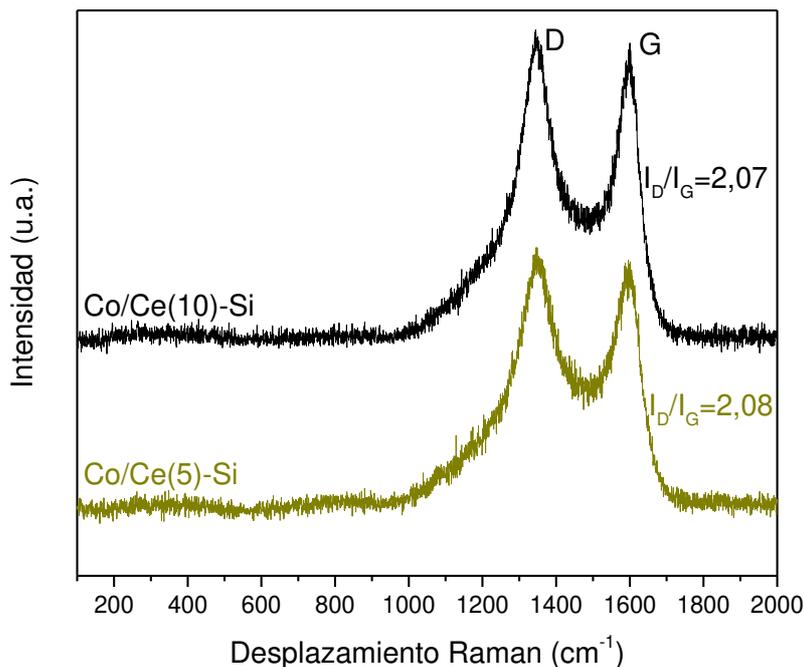


Figura IV.23 Espectros Raman de los catalizadores Co/Ce-Si usados en reacción.
T=500 °C. R= 5. W/F = $4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L⁻¹.

IV.6.4 Oxidación a temperatura programada (TPO)

El carbón depositado fue cuantificado mediante medidas de oxidación a temperatura programada (TPO). En esta técnica se expuso la muestra a una rampa de calentamiento (10 °C min^{-1}), mientras se alimentaba una corriente oxidante. Las temperaturas de oxidación y la cantidad total de carbón oxidado nos darán información sobre las especies carbonosas formadas en reacción.

Los perfiles de oxidación del carbón muestran dos picos bien definidos (**Figura IV.24**) para ambos catalizadores, indicando dos especies carbonosas con diferentes temperaturas de quemado. La primera señal empieza a aparecer cerca de 350 °C , presentando un corrimiento a mayores temperaturas para el catalizador Co/Ce(5)-Si. El máximo del pico se observó a 460 y 480 °C para los catalizadores con 10 y 5 %p/p de ceria, respectivamente. La segunda señal inicia a temperaturas mayores a 550 °C , sin observarse diferencias en la temperatura del máximo para los dos catalizadores (600 °C).

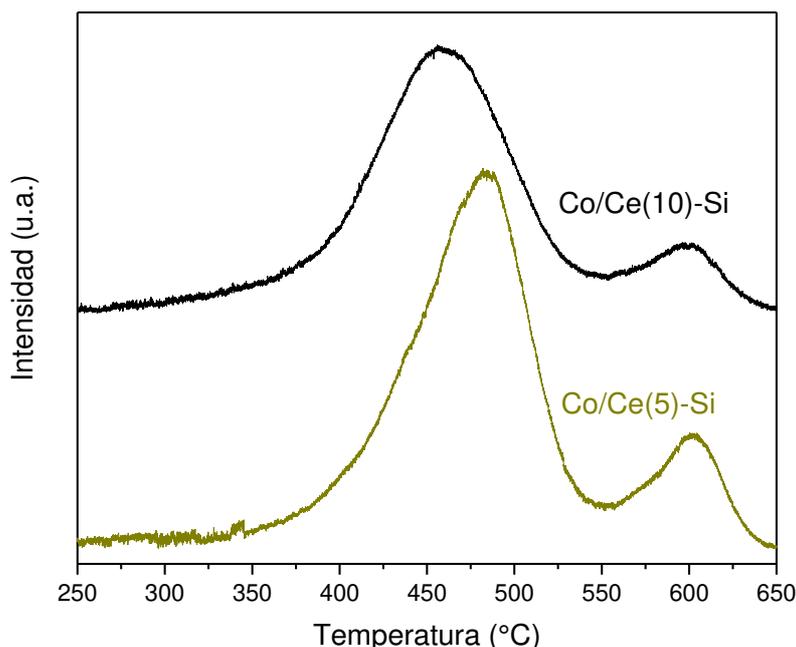


Figura IV.24 Perfiles de oxidación de los depósitos carbonosos en los catalizadores Co/Ce-Si usados en reacción. $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. $R = 5$. $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

Se puede notar que la primera señal es significativamente más intensa que la segunda, siendo cerca del 80 % del CO_2 total cuantificado. Como se analizó en el capítulo anterior, las diferentes temperaturas de los picos se pueden atribuir a especies carbonosas cerca o lejos de la superficie del cobalto [57]. No obstante, en estos catalizadores que presentan partículas de cerio bien dispersas con diferentes estados de oxidación, como se observó por TEM, el quemado del coque puede darse en la superficie de especies tanto de cobalto como de cerio, dado que se ha reportado en la literatura que el cobalto y el cerio catalizan la oxidación del carbón a menores temperaturas [58,59]. Teniendo esto en cuenta, se infiere que el corrimiento a menores temperaturas del primer pico en el catalizador Co/Ce(10)-Si, podría deberse a la mayor cantidad de especies de cerio en este catalizador.

Tabla IV.11 Deposición de carbón en los catalizadores Co/Ce-Si usados en reacción

Catalizadores	$\text{gC gCat}^{-1}\text{ h}^{-1}\text{ }^{\text{a}}$	$\text{gC gCat}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ }^{\text{b}}$
Co/Ce(5)-Si	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-3}$
Co/Ce(10)-Si	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$

^a Masa de carbón en el catalizador por hora de reacción

^b Masa de carbón en el catalizador por mol de etanol convertido

La **Tabla IV.11** muestra el carbón total depositado en los dos catalizadores, por tiempo en reacción y por mol de etanol convertido. En ambos casos, se puede observar una menor cantidad de coque para el catalizador Co/Ce(10)-Si, lo que indicaría que el agregado de cerio favorece la remoción especies carbonosas en reacción. Además, la menor deposición de carbón concuerda con los resultados catalíticos, en donde el catalizador Co/Ce(10)-Si presentó una mayor actividad y estabilidad en el tiempo evaluado, con respecto al material con menor cantidad de CeO₂.

IV.7 CONCLUSIONES

Del análisis realizado sobre los catalizadores Co/Ce(X)-Si se pudo concluir que el material con 5 %p/p de ceria exhibió una buena estabilidad durante las 14 horas de evaluación, sin embargo, la conversión de etanol y la selectividad a H₂ fue menor en comparación a los materiales con cargas mayores a 10 %p/p de CeO₂. Estos últimos resultaron ser activos, estables y selectivos a hidrógeno, en la reacción de reformado de etanol a 500 °C

Las técnicas de caracterización empleadas en los catalizadores permitieron determinar las estructuras cristalinas presentes en los materiales, evidenciándose la presencia de la espinela Co₃O₄ y la estructura fluorita cúbica del CeO₂ en los sólidos calcinados. Sin embargo, al realizar un tratamiento de reducción a 500 °C, se tiene una mezcla de estados de oxidación, tanto a nivel superficial como volumétrico. Al comparar los catalizadores con 5 y 10 %p/p de ceria mediante XPS, se observó un menor porcentaje de Co⁰ superficial en el sólido Co/Ce(5)-Si, que puede explicar su mayor selectividad a acetaldehído. Además, en imágenes TEM se encontraron mayores tamaños de partícula de cobalto en este catalizador, probablemente debido a la menor interacción metal-soporte. Lo cual podría explicar también la aglomeración de estas especies después de reacción, disminuyendo así la superficie expuesta del metal. Los depósitos carbonosos formados en reacción fueron determinados mediante TPO obteniendo una menor cantidad de coque en el catalizador Co/Ce(10)-Si, probablemente debido a la mayor cantidad de Ce que disminuye la deposición de carbón dadas las vacancias de oxígeno presentes en su estructura.

Si bien los beneficios de la ceria masiva como soporte ya han sido reportados, en el presente capítulo se logró sintetizar, caracterizar y evaluar un catalizador cobalto

soportado sobre un soporte binario CeO₂-SiO₂ con solo 10 %p/p de ceria, que presentó muy buenas propiedades catalíticas.

IV.8 REFERENCIAS

- [1] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041.
- [2] D.R. Mullins, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 42–85.
- [3] C.T. Campbell, C.H.F. Peden, *Science* (80-.). 309 (2005) 713–714.
- [4] A.M. Da Silva, K.R. De Souza, L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Catal. Today* 164 (2011) 234–239.
- [5] A.M. da Silva, K.R. de Souza, G. Jacobs, U.M. Graham, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 94–109.
- [6] V. Palma, C. Ruocco, A. Ricca, *Renew. Energy* 125 (2018) 356–364.
- [7] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Chem. Eng. Trans.* 52 (2016) 4–5.
- [8] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 124 (2018) 319–327.
- [9] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *J. Clean. Prod.* 166 (2017) 263–272.
- [10] J. Grams, M. Niewiadomski, R. Ryczkowski, A.M. Ruppert, W. Kwapiński, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 8679–8687.
- [11] L. Kepiński, M. Wołczyrz, M. Marchewka, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 110–118.
- [12] B.M. Reddy, A. Khan, P. Lakshmanan, M. Aouine, S. Loidant, J.C. Volta, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3355–3363.
- [13] L. Katta, T. Vinod Kumar, D.N. Durgasri, B.M. Reddy, *Catal. Today* 198 (2012) 133–139.
- [14] R. Murugan, G. Vijayaprasath, G. Ravi, *Superlattices Microstruct.* 85 (2015) 321–330.
- [15] E. Paparazzo, *Superlattices Microstruct.* 105 (2017) 216–220.

- [16] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236–250.
- [17] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. A Gen.* 369 (2009) 15–26.
- [18] M. Greluk, M. Rotko, G. Słowik, S. Turczyniak-Surdacka, *J. Energy Inst.* 92 (2019) 222–238.
- [19] J. Wang, M. Shen, J. Wang, J. Gao, J. Ma, S. Liu, *Catal. Today* 175 (2011) 65–71.
- [20] M. Konsolakis, M. Sgourakis, S.A.C. Carabineiro, *Appl. Surf. Sci.* 341 (2015) 48–54.
- [21] A. Choya, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 844–854.
- [22] F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M.A. Bañares, J.F. Fernandez, *ChemCatChem* 5 (2013) 1431–1440.
- [23] D. Pietrogiacomì, M.C. Campa, S. Tuti, V. Indovina, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 301–312.
- [24] D. Pietrogiacomì, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 43–54.
- [25] I.G. Casella, M.R. Guascito, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 54–63.
- [26] E. Varga, Z. Ferencz, A. Oszkó, A. Erdohelyi, J. Kiss, *J. Mol. Catal. A Chem.* 397 (2015) 127–133.
- [27] W. Ahmed, A.E. Awadallah, A.A. Aboul-Enein, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 18484–18493.
- [28] S. Turczyniak, D. Teschner, A. Machocki, S. Zafeiratos, *J. Catal.* 340 (2016) 321–330.
- [29] M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Machocki, *Fuel* 183 (2016) 518–530.
- [30] S.C. Petitto, E.M. Marsh, G.A. Carson, M.A. Langell, *J. Mol. Catal. A Chem.* 281 (2008) 49–58.
- [31] M.R. Li, G.C. Wang, *J. Catal.* 365 (2018) 391–404.

- [32] 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, *J. Power Sources* 216 (2012) 281–289.
- [33] D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841–3863.
- [34] G.T. Wurzler, R.C. Rabelo-Neto, L. V. Mattos, M.A. Fraga, F.B. Noronha, *Appl. Catal. A Gen.* 518 (2016) 115–128.
- [35] P. Osorio-Vargas, N.A. Flores-González, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, C.H. Campos, P. Reyes, *Catal. Today* 259 (2016) 27–38.
- [36] A.D. Shejale, G.D. Yadav, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 11321–11332.
- [37] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, A.M.B. Rego, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A Gen.* 483 (2014) 52–62.
- [38] A.E.P. de Lima, D.C. de Oliveira, *Catal. Today* 283 (2017) 104–109.
- [39] 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, *J. Catal.* 268 (2009) 268–281.
- [40] M. Chen, C. Wang, Y. Wang, Z. Tang, Z. Yang, H. Zhang, J. Wang, *Fuel* 247 (2019) 344–355.
- [41] N. Pinton, M. V. Vidal, M. Signoretto, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 296 (2017) 135–143.
- [42] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, *Fuel Process. Technol.* 142 (2016) 182–191.
- [43] N.M. Rodriguez, P.E. Anderson, A. Wootsch, Z. Paál, U. Wild, R. Schlögl, Z. Paál, *J. Catal.* 197 (2001) 365–377.
- [44] I. V. Yentekakis, G. Goula, M. Hatzisymeon, I. Betsi-Argyropoulou, G. Botzolaki, K. Kousi, D.I. Kondarides, M.J. Taylor, C.M.A. Parlett, A. Osatiashtiani, G. Kyriakou, J.P. Holgado, R.M. Lambert, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 490–501.
- [45] B.R. Barrioni, E. Norris, J.R. Jones, M. de M. Pereira, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 88

- (2018) 309–321.
- [46] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *Catal. Today* 229 (2014) 88–94.
- [47] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *ChemCatChem* 9 (2017) 3918–3929.
- [48] H. Sohn, I.I. Soykal, S. Zhang, J. Shan, F. Tao, J.T. Miller, U.S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 14631–14642.
- [49] H.A.E. Hagelin-Weaver, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, G.N. Salaita, *Appl. Surf. Sci.* 235 (2004) 420–448.
- [50] F. Wang, W. Cai, Tana, H. Provendier, Y. Schuurman, C. Descorme, C. Mirodatos, W. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 546–555.
- [51] C. Montero, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Chem. Eng. Trans.* 37 (2014) 481–486.
- [52] C. Montero, A. Ochoa, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *J. Catal.* 331 (2015) 181–192.
- [53] B.L. Augusto, M.C. Ribeiro, F.J.C.S. Aires, V.T. da Silva, F.B. Noronha, *Catal. Today* (2018) 0–1.
- [54] M.B. Bahari, N.H.H. Phuc, B. Abdullah, F. Alenazey, D.V.N. Vo, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4830–4838.
- [55] R. Escribano, J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev, *Vib. Spectrosc.* 26 (2001) 179–186.
- [56] L.M. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E.A. Lombardo, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 91–101.
- [57] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, *J. Catal.* 225 (2004) 439–452.
- [58] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103290.
- [59] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, *Mol. Catal.* (2018) 0–1.

Capítulo V

REACCIONES ACOPLADAS AL REFORMADO DE ETANOL

V.1 RESUMEN

En esta sección se estudiaron las reacciones de reformado oxidativo de etanol con vapor y reformado de etanol con vapor asistido con CO₂, variando la cantidad de O₂ y CO₂ alimentado, y analizando su influencia sobre el desempeño catalítico. Se emplearon los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10), los cuales exhibieron las mejores propiedades catalíticas en las evaluaciones de reformado de etanol con vapor.

Con la adición de oxígeno a la corriente de alimentación se logró incrementar la conversión de etanol, en comparación con las evaluaciones en la reacción de reformado de etanol, logrando conversión completa de etanol con un tiempo de contacto de $1,6 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹, además de una mejora en la estabilidad catalítica de los materiales debido a la oxidación de los depósitos de carbón formados en reacción. Por otro lado, el agregado de CO₂ mejoró la estabilidad catalítica, lo cual se pudo asociar al favorecimiento de la remoción de carbón mediante la reacción inversa de Boudouard.

V.2 INTRODUCCIÓN

Las reacciones de reformado de alcoholes para la producción de hidrógeno, constituyen una alternativa interesante como proceso productivo de energías renovables. Sin embargo, el carácter altamente endotérmico de la reacción, así como la desactivación de los catalizadores por deposición de carbón, representan algunas de las desventajas que deben ser estudiadas [1]. Una solución reportada en bibliografía ha sido la adición de oxígeno a la mezcla reaccionante, dándose el reformado oxidativo con vapor [1–3]. La incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno tiene la ventaja de disminuir la endotermicidad de la reacción del reformado, así como mejorar la estabilidad del catalizador al oxidar los depósitos carbonosos que se generen en reacción.

Noronha y colaboradores [4–8] han reportado los beneficios que tiene la adición de oxígeno (relación O₂/Etanol de 0,5) en la conversión de etanol y la remoción de carbón en reacción, mejorando la estabilidad de los catalizadores. Este comportamiento también ha sido reportado por Palma et al. [9–11] en catalizadores Pt-Ni soportado sobre un óxido binario CeO₂-SiO₂, logrando una alta estabilidad de la conversión de etanol durante 300 horas. No obstante, los autores afirman que si bien el oxígeno favorece la limpieza de la superficie del catalizador, el hidrógeno puede oxidarse a agua, disminuyendo así su rendimiento total.

Otra alternativa que se ha estudiado, es la reacción de reformado de etanol con vapor asistido con CO₂. La alimentación de este gas estaría favoreciendo la regeneración del material, dado que puede reaccionar con el carbón, mediante la reacción inversa de Boudouard ($2CO \leftrightarrow CO_2 + C$) [12]. Sin embargo, también presenta la desventaja de disminuir la producción de hidrógeno, debido a que por el principio de Le Châtelier la inyección de un exceso de CO₂ desfavorece las reacciones de reformado de etanol y de desplazamiento del gas de agua (WGS).

Por tanto, en este capítulo se pretende estudiar las reacciones de reformado oxidativo y reformado asistido con CO₂ de etanol con vapor empleando los mejores catalizadores encontrados en el reformado de etanol convencional (capítulos III y IV), variando las condiciones de operación (relaciones molares O₂/EtOH y CO₂/EtOH, y el tiempo de contacto) con el objetivo de mejorar la estabilidad catalítica de los sólidos, sin afectar el rendimiento a hidrógeno.

V.3 REFORMADO OXIDATIVO DE ETANOL

Con el objetivo de estudiar la influencia del agregado de oxígeno en la estabilidad catalítica y rendimiento a H_2 , los materiales con mejores propiedades catalíticas (Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si), fueron evaluados en la reacción de reformado oxidativo de etanol con vapor.

En primera instancia, se realizaron los cálculos de la distribución de productos en el equilibrio termodinámico, mediante la minimización de la energía libre de Gibbs empleando el software STANJAN [13], modificando la relación molar oxígeno/etanol (R_O) alimentada al reactor. En la **Figura V.1** se muestra la composición de los productos generados en reacción, estimadas para el equilibrio termodinámico.

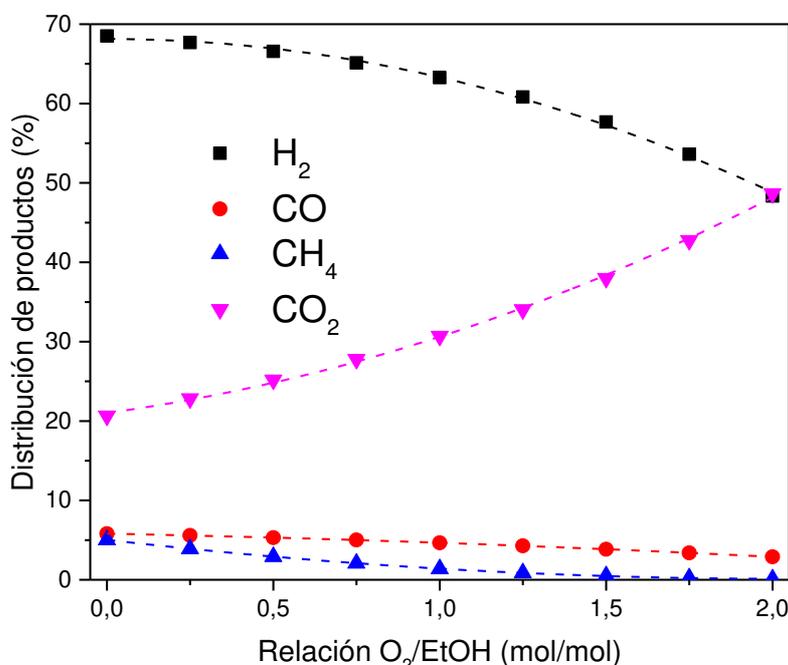


Figura V.1 Distribución de productos en base seca en el equilibrio termodinámico, calculadas mediante STANJAN [13] a diferentes relaciones de R_O . $T= 500$ °C. $R= 5$. $P= 1$ atm.

Notar que para todas las relaciones $O_2/EtOH$ empleadas se obtuvo 100% de conversión de etanol. Adicional a los compuestos mostrados en la figura, en el programa utilizado se tuvieron en cuenta especies como CH_3COH , C_2H_4 y coque, las cuales presentaron composiciones molares menores a 10^{-10} . Teniendo en cuenta que el hidrógeno es el compuesto de interés, se observa que su composición en el equilibrio disminuye con el aumento del R_O . Además, se puede evidenciar un aumento en la composición de CO_2 , mientras disminuye la del CO y CH_4 , lo que se puede deber al favorecimiento de las

reacciones de combustión y oxidación. Notar que a valores de R_O por encima de 1,25 disminuyen considerablemente la producción de hidrógeno, alcanzando composiciones molares en base seca menores al 60%. Por tanto, se puede evidenciar que el agregado de O_2 en el reformado oxidativo de etanol con vapor debe ser en bajas cantidades ($R \leq 0,5$), buscando contribuir a la oxidación de las especies carbonosas sin afectar considerablemente el rendimiento a H_2 .

Teniendo en cuenta las estimaciones realizadas para el equilibrio termodinámico, en esta Tesis se estudió el efecto de la adición de O_2 empleando relaciones molares oxígeno/etanol (R_O) de 0,5 y 0,25. Las experiencias se realizaron a una temperatura de reacción de 500 °C, presión atmosférica y una relación agua/etanol (R) de 5.

V.3.1 Efecto de la relación molar O_2 /Etanol

El estudio de la influencia de la adición de O_2 en la corriente de alimentación sobre el desempeño catalítico se realizó empleando 20 mg del catalizador Co/La(20)-Si diluido en 60 mg de cuarzo molido (70 Mesh), utilizando un tiempo de contacto (W/F) de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. En la **Figura V.2** se muestra la conversión y el rendimiento a hidrógeno a diferentes R_O , incluyendo los resultados de reformado de etanol con vapor ($R_O = 0$). El efecto positivo de la adición de oxígeno se puede ver en la conversión de etanol, dado que se obtuvo una mayor conversión en el reformado oxidativo, en comparación con el reformado convencional. Adicionalmente, la estabilidad se vio mejorada con el agregado de oxígeno, ya que la conversión de etanol se mantuvo alrededor de 90% durante las 15 horas de evaluación. Es de resaltar que no se observaron diferencias significativas, en términos de conversión de etanol, entre las evaluaciones con relaciones O_2 /EtOH de 0,25 y 0,5.

Adicionalmente, con el agregado de oxígeno (**Figura V.2**) se observa una disminución en la producción de H_2 por mol de etanol alimentada. Esto podría indicar que parte del oxígeno alimentado oxida al hidrógeno producido, o bien favorece reacciones que llevan a un menor rendimiento de hidrógeno, como es el caso de la oxidación de etanol. Por tanto, la adición de oxígeno en las condiciones evaluadas mejora la conversión de etanol y su estabilidad, pero disminuye el hidrógeno total producido. Lo anterior concuerda con los estudios realizados por Noronha y colaboradores [7] en catalizadores Pt/CeZrO₂ a 500 °C empleando un R_O de 0,5. Los autores reportan un aumento en la conversión de etanol del 10% y una disminución en la desactivación del

catalizador, con respecto al reformado sin oxígeno, aunque la selectividad a hidrógeno se vio afectada.

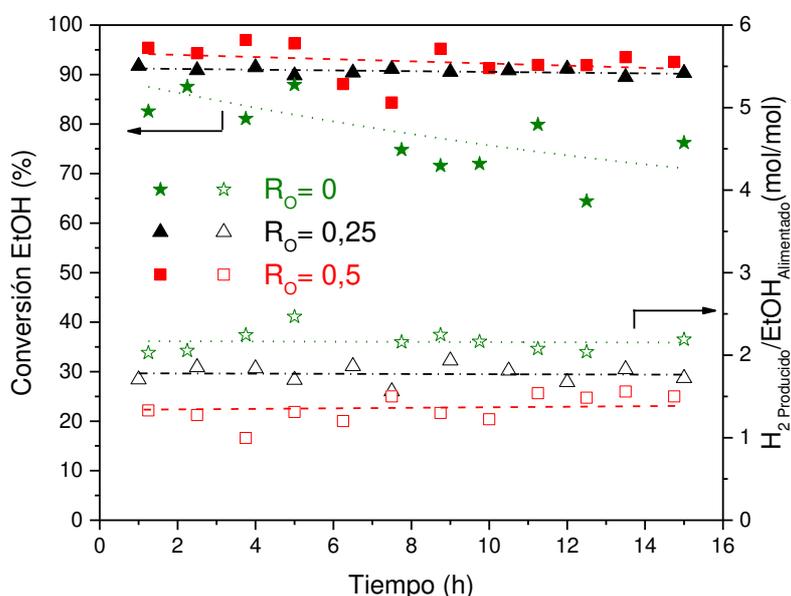


Figura V.2 Conversión de etanol y rendimiento a hidrógeno para el catalizador Co/La(20)-Si. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

La composición de los productos de reacción para las evaluaciones con R_O de 0,5 y 0,25 se ilustran en la **Figura V.3**. Se puede notar una disminución en la cantidad de hidrógeno y un aumento en la composición de CO₂ al emplear una relación O₂/Etanol de 0,5, lo cual concuerda con el menor rendimiento a hidrógeno encontrado bajo estas condiciones. Entre los sub-productos con menor composición, se puede notar una mayor cantidad de acetaldehído en la evaluación con la relación O₂/EtOH (R_O) de 0,5, alcanzando porcentajes mayores a los obtenidos para el CO, mientras que en ambas medidas se obtuvo CH₄ en menor proporción. Por tanto, el reformado oxidativo aumenta la conversión de etanol y favorece la estabilidad del catalizador, pero a su vez disminuye la selectividad a hidrógeno, en comparación al reformado de etanol con vapor. El comportamiento observado en la distribución de productos coincide con el descrito por Laborde y colaboradores [14] en un análisis termodinámico realizado sobre el reformado oxidativo de etanol. Los autores determinaron que la composición de H₂ y CO, al igual que la deposición de carbón, disminuye a medida que aumenta la cantidad de oxígeno alimentada, coincidiendo con la distribución observada en la **Figura V.3**. No obstante, en el análisis termodinámico no reportaron especies intermediarias como acetaldehído o etileno.

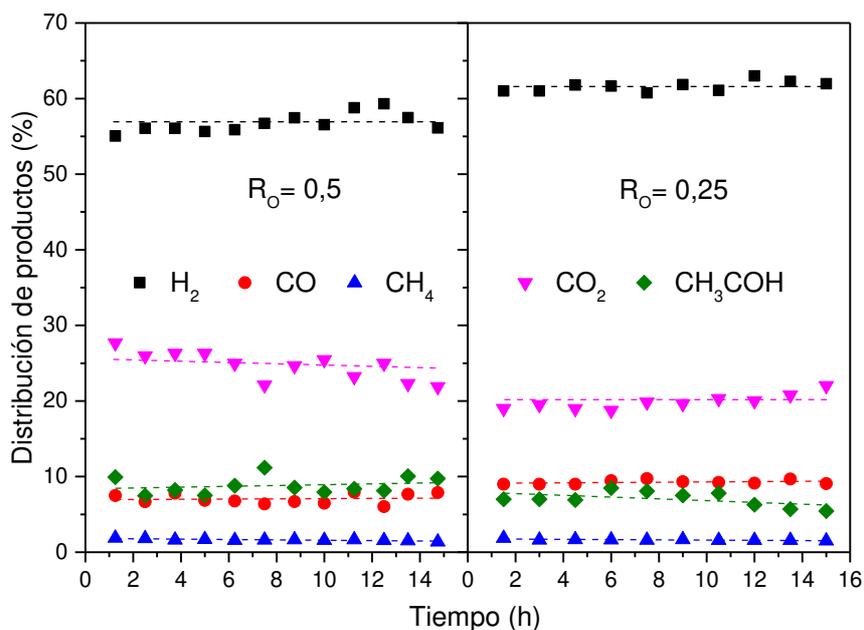


Figura V.3 Distribución de productos en la reacción de reformado oxidativo de etanol. Catalizador= Co/La(20)-Si. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

El aumento en la composición de acetaldehído con el incremento del O_2 alimentado se podría atribuir a un cambio en los estados de oxidación de la fase activa, debido a que al oxidar las especies Co^0 responsables del rompimiento de los enlaces C-C [15–17], se aumentaría la selectividad a acetaldehído. Frusteri et al. [18] evidenciaron el mismo comportamiento en un catalizador de Ni soportado sobre CeO_2 en la reacción de reformado oxidativo de etanol con vapor a 650 °C variando la cantidad de oxígeno adicionada (relaciones agua/etanol/oxígeno de 8,5/1/0,2-1,2). Los autores reportaron que el agregado de O_2 aumentó la conversión de etanol y la estabilidad catalítica, con respecto al reformado con vapor, debido a la remoción de coque por combustión en la superficie del Ni. Sin embargo, también se estaría produciendo la oxidación del metal, disminuyendo su actividad en el reformado de etanol y acetaldehído. En este sentido, en el trabajo de revisión elaborado por Noronha y colaboradores [19] sobre mecanismos de reacción y desactivación de catalizadores se reportó que la adición de O_2 no solo aumenta la conversión de etanol y la composición de CO_2 , sino también disminuye el rendimiento a H_2 y aumenta la producción de acetaldehído debido a que se favorece la deshidrogenación oxidativa de etanol (**Tabla V.1**). Adicionalmente, los autores resaltan que en el mecanismo de reacción, cuando se da la adsorción de etanol en el sitio activo formando especies etoxy, la presencia de oxígeno y grupos hidroxilos (agua) facilitan la formación de acetaldehído.

Tabla V.1 Reacciones presentes en el reformado oxidativo de etanol con vapor

Reacción	Descripción
$CH_3CH_2OH + 2H_2O + 0,5O_2 \rightarrow 5H_2 + 2CO_2$	Reformado oxidativo de etanol con vapor
$CH_3CH_2OH + 1,5O_2 \rightarrow 3H_2 + 2CO_2$	Oxidación parcial de etanol
$CH_3CH_2OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	Oxidación total de etanol
$CH_3CH_2OH + 0,5O_2 \rightarrow CH_3COH + H_2O$	Deshidrogenación oxidativa de etanol
$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COH + H_2$	Deshidrogenación de etanol
$CH_3COH \rightarrow CH_4 + CO$	Descomposición de acetaldehído
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Desplazamiento de gas de agua
$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	Combustión de CO
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Combustión de metano

El catalizador Co/Ce(10)-Si sintetizado en esta Tesis (capítulo IV) se evaluó en el reformado oxidativo de etanol con vapor empleando la menor relación R_o (0,25), teniendo presente que con dicha relación el catalizador Co/La(20)-Si mostró mejores resultados catalíticos. En la **Figura V.4** se puede notar una mejora en la estabilidad del material durante el tiempo de reacción evaluado, al compararse con el reformado con vapor, el cual presentó una desactivación del 10%, con respecto a su actividad inicial, después de 14 horas de reacción. Sin embargo, se evidencia una disminución en la cantidad de H_2 producido por mol de etanol alimentado, siendo cercano a 2 en el reformado sin oxígeno, presentando un comportamiento similar al catalizador soportado sobre La-Si.

Analizando las diferencias en el desempeño catalítico de los dos materiales, se puede notar una mayor conversión de etanol en el catalizador con lantano, así como un rendimiento a hidrógeno levemente mayor. Cabe resaltar que la distribución de productos para ambos materiales no presentó diferencias significativas, indicando que la menor actividad del sólido soportado en Ce-Si no afectó su selectividad. Las leves diferencias en el desempeño catalítico obtenidas para ambos materiales, se pueden relacionar con las propiedades encontradas en la caracterización de los catalizadores frescos, presentadas en los capítulos III y IV. Mediante las técnicas empleadas, si bien en ambos materiales se

encontraron partículas de cobalto con tamaños menores a 20 nm y especies de cobalto superficial tanto oxidadas como reducidas, se observó una mayor reducibilidad volumétrica para el catalizador Co/Ce(10)-Si (~ 99%) a 500 °C en flujo de H₂, en comparación al material soportado sobre La(20)-Si (86%), lo cual fue atribuido a una mayor interacción metal-soporte en el catalizador Co/La(20)-Si.

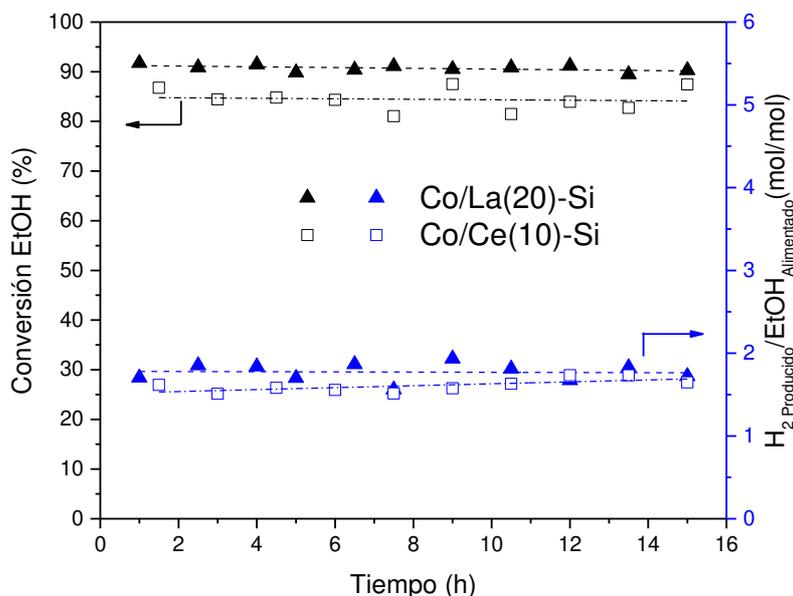


Figura V.4 Conversión de etanol y rendimiento a hidrógeno en el reformado oxidativo de etanol. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L⁻¹. R_O= 0,25.

Las mejoras en la estabilidad catalítica con el agregado de oxígeno fueron evidenciadas igualmente por Palma et al. [10,11,20] empleando catalizadores de Pt-Ni soportados sobre el sistema binario CeO₂-SiO₂ en la reacción de reformado oxidativo de etanol a 500 °C con una relación molar de reactivos agua/etanol/O₂ de 4/1/0,5. Los autores encontraron que el catalizador fue estable durante aproximadamente 40 horas, presentando una desactivación del 20% después de 300 horas en reacción. Por su parte, Noronha y colaboradores [5] emplearon catalizadores de Co/CeO₂ en la reacción de reformado oxidativo de etanol con vapor a 500 °C, encontrando que la adición de oxígeno les permitió obtener conversión total de etanol durante 45 horas de evaluación. La buena estabilidad del material fue atribuida a la menor deposición de carbón amorfo, el cual bloquea los sitios activos del catalizador causando su desactivación. No obstante, en el reformado oxidativo con R_O= 0,5 encontraron una disminución en la selectividad a hidrógeno en comparación al reformado con vapor, coincidiendo con los valores de rendimiento a hidrógeno obtenidos en esta Tesis. Este comportamiento fue observado

igualmente por Greluk et al. [21] en catalizadores PtKCo/CeO₂ a 540 °C empleando una relación O₂/Etanol (R_O) de 0,7 y una relación agua/etanol (R) de 9. Los autores encontraron que la adición de oxígeno mejora la conversión de etanol, incrementa la concentración de compuestos oxigenados, principalmente CO₂, y disminuye la desactivación del catalizador, atribuyéndolo a la oxidación de depósitos carbonosos. Sin embargo, la selectividad a hidrógeno disminuye, debido a la oxidación de este compuesto a agua.

V.3.2 Influencia del tiempo de contacto (W/F)

Con el objetivo de estudiar el efecto del tiempo de contacto en la reacción de reformado oxidativo de etanol, se aumentó el W/F a 1,6 y 3,3 10⁻² g h L⁻¹ incrementando la masa de catalizador Co/La(20)-Si a 66 y 136 mg, con la misma dilución en cuarzo (60 mg), empleando la relación O₂/Etanol (R_O) de 0,25. En la **Figura V.5** se puede observar que con el W/F de 1,6 10⁻² g h L⁻¹ se alcanzó el 100% de conversión de etanol durante 14 horas de reacción. Estos resultados confirman las ventajas que tiene el reformado oxidativo en términos de conversión de etanol y estabilidad catalítica. Adicionalmente, empleando este W/F (1,6 10⁻² g h L⁻¹) se obtuvo un aumento mayor al 50% en el rendimiento a hidrógeno, en comparación al menor tiempo de contacto, lo cual se puede deber a la mayor conversión de etanol obtenida.

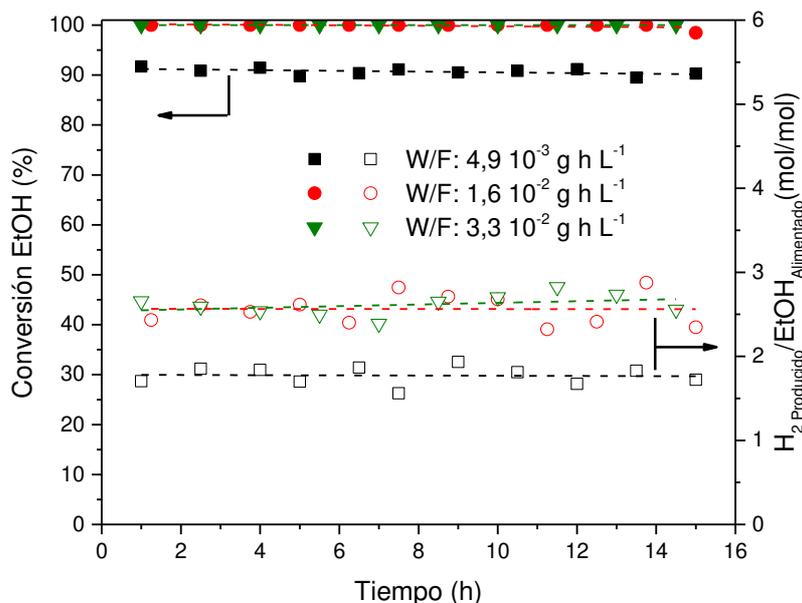


Figura V.5 Conversión de etanol y rendimiento a hidrógeno para el catalizador Co/La(20)-Si. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. R_O= 0,25.

Si bien en la reacción de reformado de etanol sin oxígeno (capítulo III) se logró conversión completa de etanol bajo estas condiciones, se realizó la experiencia con un mayor W/F ($3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$) con el fin de analizar la influencia del mayor tiempo de contacto cuando se tiene 100% de conversión en presencia de oxígeno. En estas condiciones no se observaron mejoras en cuanto al rendimiento de H_2 , en el tiempo de reacción estudiado. Por tanto, el aumento del W/F no incrementó la producción de hidrógeno cuando se tiene conversión de etanol completa en el reformado oxidativo de etanol.

En la **Figura V.6** se presenta la distribución de productos para un tiempo de contacto de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$, observándose un aumento en la composición de H_2 y CO_2 con respecto a la evaluación con menor W/F (**Figura V.3**), lo cual puede explicarse debido a la mayor conversión de etanol evidenciada en estas condiciones. Por otro lado, las composiciones de acetaldehído y CO disminuyen, sugiriendo que las reacciones de reformado, descomposición y combustión se ven favorecidas con el aumento del W/F. Además, el decrecimiento en la composición de acetaldehído se puede relacionar con la mayor producción de H_2 evidenciada en la **Figura V.5**, mejorando así el desempeño del catalizador. Vale aclarar que en el reformado oxidativo de etanol, el acetaldehído se comporta como intermediario, al igual que en el reformado sin oxígeno.

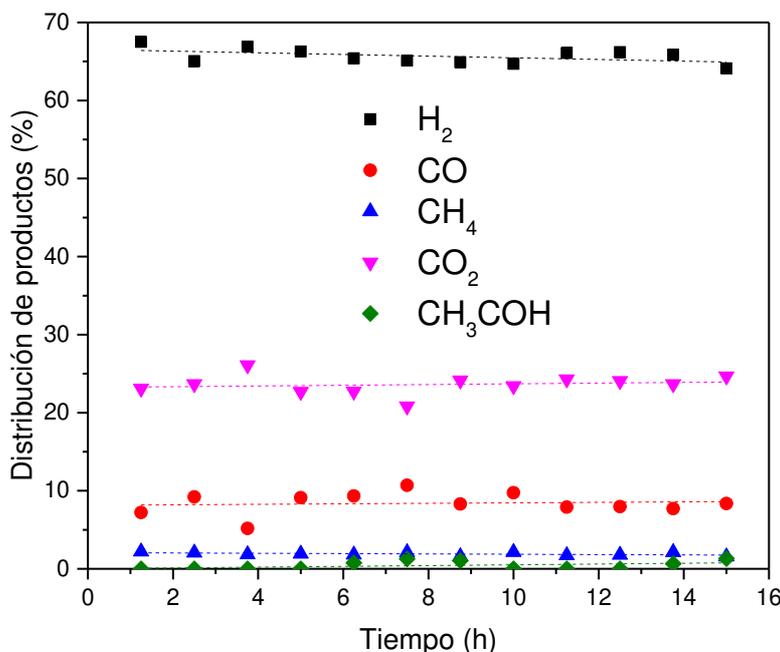


Figura V.6 Distribución de productos en la reacción de reformado oxidativo de etanol. Catalizador= Co/La(20)-Si. T= 500 °C. P= 1 atm. R= 5. W/F= $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$. $R_0= 0,25$.

Comparando los resultados obtenidos en el reformado con y sin oxígeno para un tiempo de contacto de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$ en términos de conversión y rendimiento a H_2 (**Figura V.7**), se puede observar el aumento en la conversión de etanol y la mejor estabilidad en el tiempo de evaluación, al igual que en la medida con menor W/F. Cabe resaltar que solamente operando con el mayor tiempo de contacto ($3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$) en las experiencias de reformado de etanol con vapor, se alcanzó el 100% de conversión durante más de 10 horas. Analizando el rendimiento a hidrógeno, se observa el mismo comportamiento ilustrado en el menor W/F, donde la adición de oxígeno disminuye la producción total de H_2 , a pesar de haber alcanzado conversión completa de etanol. Esto indica que el aumento del tiempo de contacto no afecta las diferencias encontradas en el comportamiento del reformado con y sin oxígeno, evidenciándose mejoras en la conversión de etanol y estabilidad catalítica pero una disminución del rendimiento a hidrógeno.

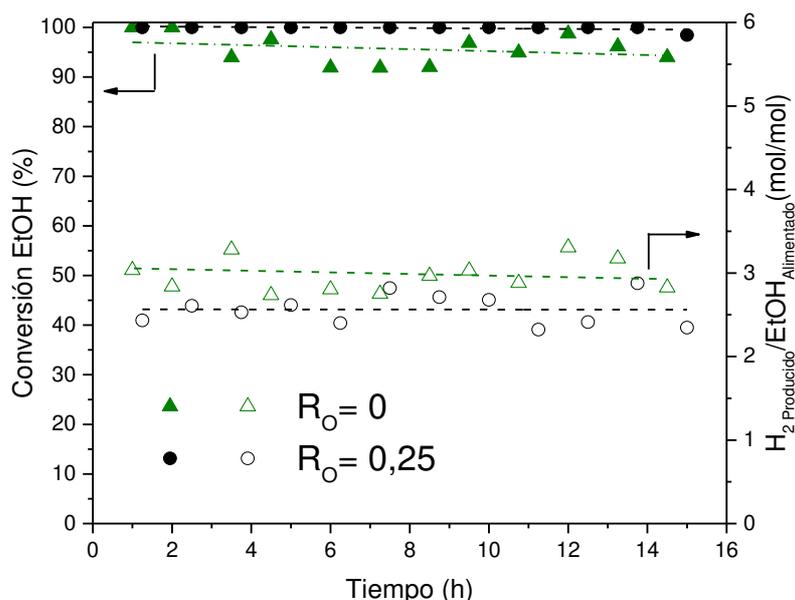


Figura V.7 Conversión de etanol y rendimiento a H_2 para el catalizador Co/La(20)-Si. $T= 500 \text{ }^\circ\text{C}$. $P= 1 \text{ atm}$. $R= 5$. $W/F= 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$.

En síntesis, la adición de oxígeno a la mezcla reaccionante trae como resultados una mejor estabilidad catalítica al igual que una mayor conversión de etanol. No obstante, la cantidad de hidrógeno producido es menor, en comparación con el reformado de etanol con vapor.

V.4 REFORMADO DE ETANOL ASISTIDO CON CO₂

Considerando el problema de la desactivación por deposición de carbón, presente en los catalizadores empleados en la reacción de reformado de etanol con vapor, se ha estudiado la adición de compuestos oxidantes como el O₂ para mejorar su estabilidad, contemplando a su vez otros beneficios como la disminución del requerimiento energético de la reacción [1–4,6]. En este sentido, otro compuesto de carácter oxidante que podría implementarse es el CO₂ [22], debido a que su presencia favorece la oxidación del carbón [23,24]. Theofanidis et al. [25] encontraron que catalizadores de Ni-Fe, usados en el reformado seco de metano, pueden ser regenerados mediante un tratamiento en CO₂, removiendo el carbón depositado en contacto con la fase activa. Por tanto, en esta sección se estudió el comportamiento catalítico de los materiales Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si, en la reacción de reformado de etanol asistido con CO₂.

Inicialmente, para definir la relación molar CO₂/Etanol a emplear, se realizaron cálculos del equilibrio termodinámico para relaciones de 0 a 2, con el fin de analizar a partir del equilibrio el efecto del CO₂ sobre la distribución de productos. Las estimaciones de las composiciones en el equilibrio fueron realizadas mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, empleando el software STANJAN [13]. Para los cálculos termodinámicos, en el programa se tuvo en cuenta los posibles productos en la reacción de reformado de etanol (H₂, CO, CH₄, CO₂, CH₃COH, C₂H₄ y C).

En la **Figura V.8** se ilustra el efecto de la relación CO₂/Etanol sobre la distribución de productos en base seca. Se puede notar un constante decrecimiento en la composición de H₂ a medida que aumenta la cantidad de CO₂ alimentada, así como un leve aumento en el porcentaje del CO, mientras que el CH₄ no cambia su composición significativamente. Este comportamiento se puede explicar debido a que con la inyección de CO₂ en la alimentación se estarían desplazando las reacciones de reformado de etanol y desplazamiento de gas de agua (WGS) hacia los reactivos, disminuyendo así el hidrógeno producido y favoreciendo levemente la generación de CO. Cabe aclarar que para todas las relaciones empleadas en los cálculos del equilibrio, la conversión de etanol fue siempre 100% y la composición de carbón, acetaldehído y etileno fue menor a 10⁻¹⁰.

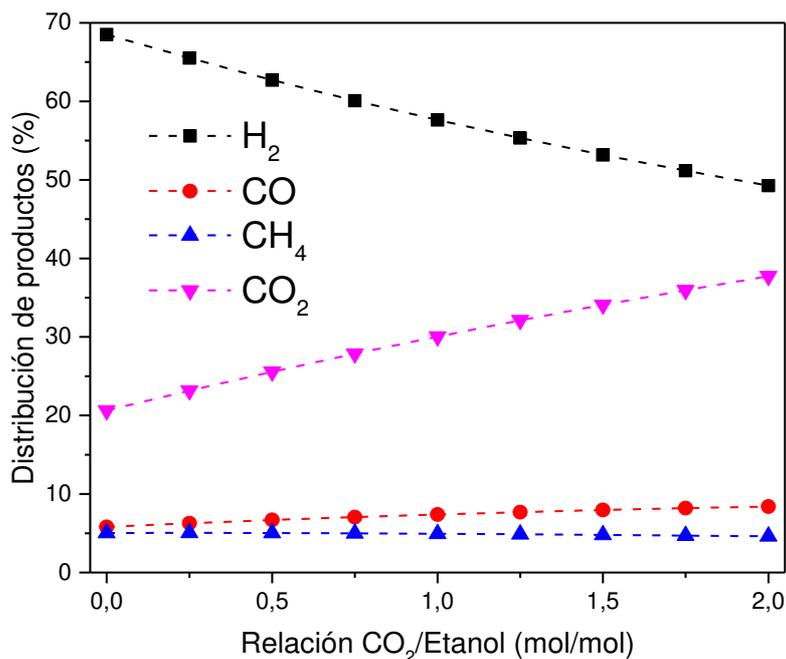


Figura V.8 Distribución de productos calculados para el equilibrio termodinámico a diferentes relaciones molares CO₂/EtOH. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm.

Teniendo en cuenta las estimaciones termodinámicas, la composición de CO₂ debe ser baja, para no afectar considerablemente el rendimiento a hidrógeno. Por tanto, se decidió realizar experiencias con dos relaciones molares CO₂/Etanol, 0,5 y 1, con el menor tiempo de contacto bajo ($W/F= 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$), con el fin de operar en condiciones lejos del equilibrio, para así determinar la influencia de la adición del CO₂ sobre la estabilidad catalítica. Previo a la evaluación, se realizó el mismo pretratamiento empleado en las evaluaciones catalíticas de reformado de etanol con vapor, calentando el lecho a $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en flujo de Ar hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$, y posteriormente reduciendo en flujo de H₂ puro durante dos horas a la temperatura de reacción.

En la **Figura V.9** se muestra la conversión de etanol para diferentes relaciones CO₂/Etanol, observándose que la actividad inicial para todas las alimentaciones de CO₂ es similar. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo en reacción, el catalizador presenta una menor desactivación, con respecto al reformado sin CO₂. Esto podría indicar que la adición de CO₂ con la mezcla reaccionante puede mejorar la estabilidad del catalizador. Este comportamiento coincide con lo reportado por Bednarczuk et al. [12] en catalizadores de Ni soportado sobre MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃ y ZrO₂ evaluados en la reacción de etanol con vapor asistido con CO₂ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Los autores encontraron que empleando una relación CO₂/Etanol de 1,6, lograron mejorar la estabilidad de los

materiales, en comparación con la evaluación en el reformado con vapor, destacando la capacidad del CO_2 para regenerar parcialmente los catalizadores. Esta regeneración del material, fue atribuida a la reacción inversa de Boudouard que estaría removiendo parte de los depósitos carbonosos generados en reacción. No obstante, la alimentación en condiciones de reacción de CO_2 no les permitió recuperar la actividad inicial de los catalizadores.

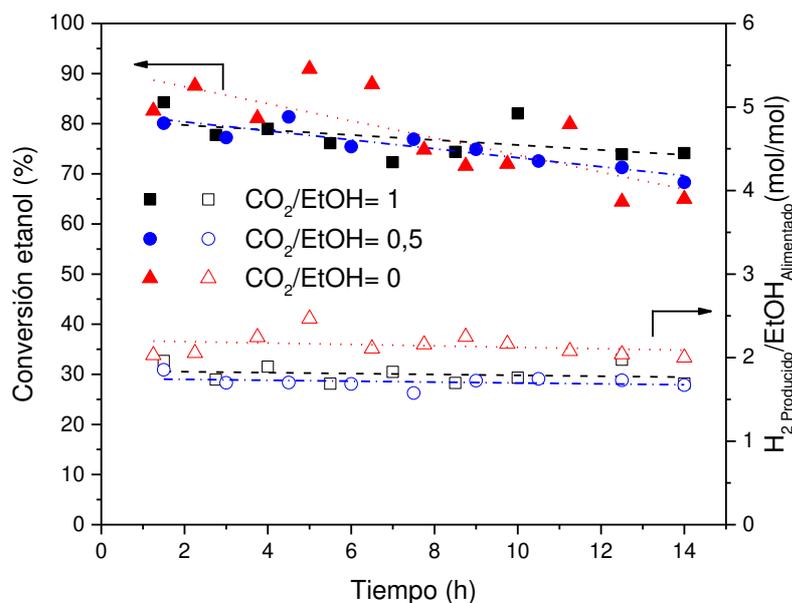


Figura V.9 Conversión y rendimiento a H_2 para el catalizador Co/La(20)-Si a diferentes relaciones molares CO_2/EtOH . $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R= 5$. $P= 1\text{ atm}$.
 $W/F= 4,9\ 10^{-3}\ \text{g h L}^{-1}$

Adicionalmente, en la **Figura V.9** se presenta el efecto de la relación $\text{CO}_2/\text{Etanol}$ sobre el rendimiento a hidrógeno. En este caso, se observa una menor producción de H_2 , en comparación al reformado de etanol sin agregado de CO_2 . Esta disminución en el rendimiento se puede relacionar con la tendencia observada en las estimaciones de la composición de hidrógeno en el equilibrio (**Figura V.8**). No obstante, se puede observar que al aumentar la relación $\text{CO}_2/\text{Etanol}$ de 0,5 a 1 no se afectó el rendimiento a H_2 .

La distribución de productos para las relaciones $\text{CO}_2/\text{Etanol}$ 0,5 y 1 se puede observar en la **Figura V.10**. Notar que la composición de hidrógeno disminuye levemente a medida que aumenta la relación $\text{CO}_2/\text{Etanol}$, estando en concordancia con la tendencia observada en los cálculos termodinámicos. Además, cuando se emplea la mayor relación hay un aumento en la composición de acetaldehído, mientras que el metano disminuye levemente. El incremento en la cantidad de acetaldehído se podría relacionar con una

disminución en las reacciones productoras de hidrógeno, dado que se desfavorecen reacciones como el reformado de acetaldehído al alimentar CO_2 , mientras que la menor composición de metano podría corresponder a un favorecimiento de la reacción de reformado seco de metano. Sin embargo, la cantidad de metano que se genera con este tiempo de contacto en el reformado de etanol con vapor es muy baja (2%) y por tanto no estaría afectando significativamente el rendimiento a hidrógeno. Este comportamiento fue evidenciado por Bussi y colaboradores [26] empleando catalizadores tri-metálicos NiLaZr y CoLaZr en la reacción de reformado de etanol con inyección de CO_2 a $650\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando una relación molar $\text{CO}_2/\text{Etanol}$ de 0,05. Los autores reportaron una disminución en la selectividad a hidrógeno con el agregado de CO_2 , atribuyéndolo a la reacción inversa del gas de agua y de metanación, las cuales estarían siendo favorecidas.

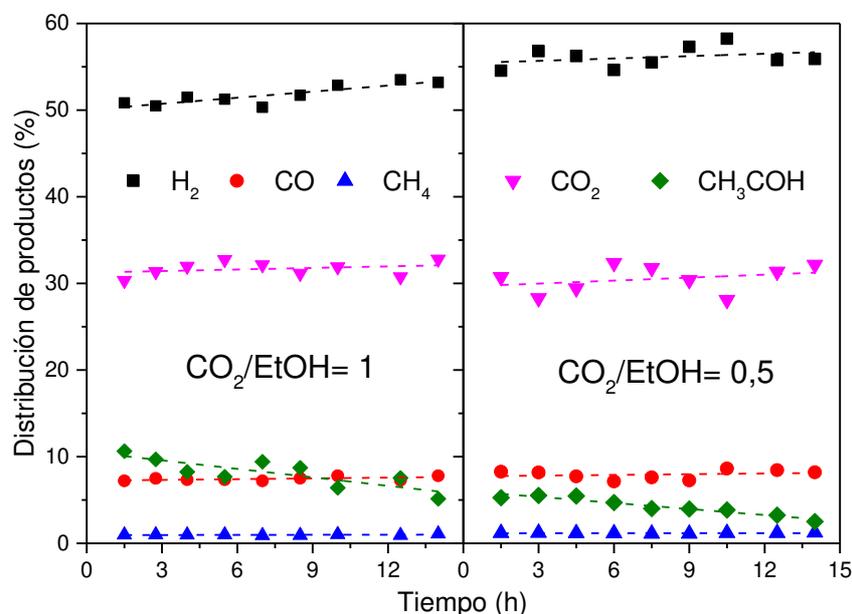


Figura V.10 Distribución de productos para el catalizador Co/La(20)-Si a diferentes relaciones molares CO_2/EtOH . $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R = 5$. $P = 1\text{ atm}$. $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$

El catalizador Co/Ce(10)-Si también fue evaluado en el reformado de etanol con vapor asistido con CO_2 , empleando una relación CO_2/EtOH de 1. Esta relación fue elegida teniendo presente los resultados obtenidos para el catalizador con lantano, dado que bajo estas condiciones se observó una mejor estabilidad catalítica sin disminuir el rendimiento a H_2 , en comparación a la relación CO_2/EtOH de 0,5. En la **Figura V.11** se observa que el agregado de CO_2 no modificó significativamente la conversión de etanol, manteniendo una buena estabilidad durante el tiempo de evaluación. Sin embargo, el rendimiento a hidrógeno disminuyó levemente, presentando el mismo comportamiento descrito por los

catalizadores con lantano. La distribución de productos para este catalizador asistido con CO₂ (no mostrado) presentó la misma tendencia observada en la **Figura V.10**, disminuyendo la composición de H₂ y CH₄ mientras que el acetaldehído aumenta levemente, en comparación con los resultados obtenidos para el reformado con vapor.

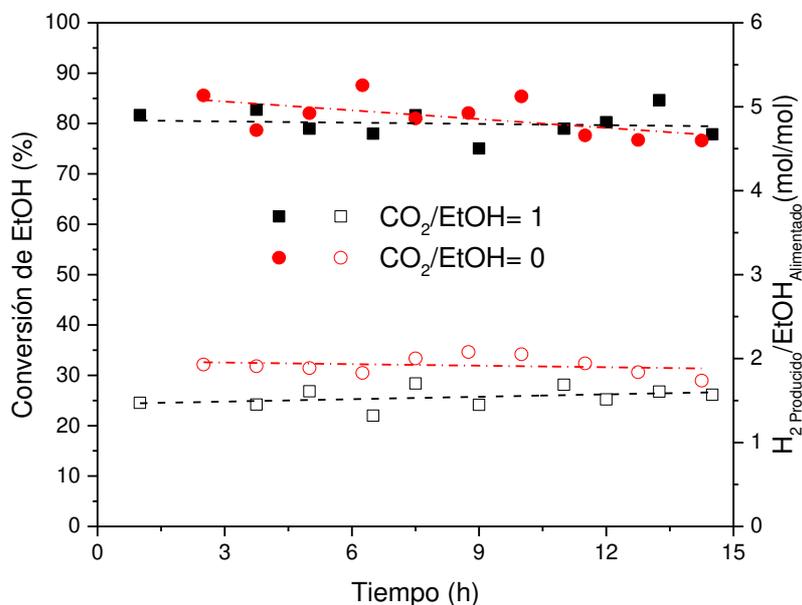


Figura V.11 Conversión y rendimiento a H₂ para el catalizador Co/Ce(10)-Si.
T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. W/F= 4,9 10⁻³ g h L⁻¹

Noronha y colaboradores [27] estudiaron el efecto de la adición de CO₂ en el comportamiento catalítico de un material de Pt (1 %p/p) soportado sobre ceria en la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C. En el estudio emplearon una relación de reactivos H₂O/EtOH/CO₂ de 10/1/4 y un tiempo de contacto de 5,5 10⁻³ g h L⁻¹, observando una mejora en la estabilidad del catalizador, en comparación al reformado sin CO₂, manteniendo una conversión de etanol cercana a 65% durante 30 horas en reacción. Estos resultados coinciden con el comportamiento encontrado para los catalizadores empleados en este capítulo, evidenciándose una mejor estabilidad catalítica sin aumentar la conversión de etanol. Adicionalmente, los autores [27] reportaron que los beneficios en la estabilidad catalítica con la adición de CO₂ podrían explicarse mediante tres fenómenos: 1) el favorecimiento del reformado seco de metano que disminuye las especies CH_x adsorbidas en el catalizador; 2) un desplazamiento de la reacción de Boudouard hacía los reactivos (reacción inversa), disminuyendo los depósitos carbonosos; 3) la adsorción competitiva del CO₂ y el etanol por los mismo sitios activos, restringiendo la formación de precursores del coque. No obstante, al realizar experiencias

de DRIFT (espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa) encontraron una marcada disminución de especies etoxy, concluyendo que la adsorción competitiva del CO₂ y el etanol por los sitios del catalizador es la principal razón de la mejor estabilidad en reacción.

En síntesis, la adición de CO₂ como reactivo en el reformado de etanol con vapor mejoró la estabilidad catalítica, sin afectar la conversión de etanol inicial, con un leve decrecimiento en el rendimiento a hidrógeno.

V.5 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES USADOS

Con el objetivo de estudiar los depósitos carbonosos generados en los catalizadores usados en las reacciones de reformado oxidativo y asistido con CO₂ con un W/F de 4,9 10⁻³ g h L⁻¹, se empleó la técnica de caracterización de oxidación a temperatura programada (TPO). Adicionalmente, la composición y los estados de oxidación superficiales fueron estudiados mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

V.5.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Al observar los resultados catalíticos para el reformado oxidativo y el reformado asistido con CO₂, y compararlos con el desempeño catalítico en el reformado de etanol con vapor, se puede apreciar que la adición de oxígeno genera cambios más significativos en la conversión inicial, estabilidad y selectividad a H₂. Por esta razón la superficie de los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si usados en el reformado oxidativo durante 15 horas fue analizada mediante XPS.

En el procesamiento de los espectros de los catalizadores usados, se corrigieron las regiones y componentes de todas las especies tomando la energía de enlace del Si 2s como referencia (154,5 eV). Todos los catalizadores presentaron dos picos en la región del Co 2p y sus respectivos dobletes, debido al desdoblamiento espín-orbital 3/2-1/2. El pico a menor energía de enlace estuvo alrededor de 780,6 ± 0,5 eV, evidenciando la ausencia de cobalto metálico [28]. La aparición de un satélite separado 5,3 ± 0,2 eV, a mayores energías de enlace, indica la presencia de la especie Co²⁺. En la **Tabla V.2** se presentan los valores para la relación entre la intensidad del pico satélite y el principal, notándose que al emplear la relación oxígeno/etanol (R_O) de 0,5 la relación fue menor. Esto se puede explicar debido a que el aumento de la composición de O₂ en la alimentación incrementa

la cantidad de especies oxidadas Co^{3+} , disminuyendo los valores de la relación $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$, que toma valores cercanos a 0,9 cuando se tiene únicamente CoO [29].

Tabla V.2 Resultados de XPS en los catalizadores usados en reformado oxidativo.

Catalizador	R_{O}	Relaciones superficiales			
		Co/Si	$\text{C}^{\text{a}}/\text{Si}$	Co 2p	Ce 3d
				$I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}^{\text{b}}$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{Total}}$
Co/La(20)-Si	0,25	0,044	5,01	0,73	-
	0,5	0,081	3,56	0,34	-
Co/Ce(10)-Si	0,25	0,047	3,16	0,71	4,53

^a Se asignó la energía de enlace a 283,6 eV del C 1s a depósitos carbonosos.

^b Cociente entre las intensidades del pico satélite y el pico principal del Co 2p.

Al comparar los cambios en la superficie del catalizador Co/La(20)-Si usado con las diferentes relaciones O_2/EtOH (R_{O}), se puede notar un aumento en la composición de Co y una disminución en el carbón depositado a nivel superficial (**Tabla V.2**) con el mayor R_{O} , evidenciando que el agregado de oxígeno favorece la remoción de carbón y limpieza de la superficie del catalizador. En el caso del sólido Co/Ce(10)-Si, los cambios en la composición superficial del material con la adición de O_2 son más notorios, debido a que después de 15 horas en reacción se pudo evidenciar la presencia de Co superficial (lo cual no fue posible en el reformado de etanol con vapor) y una relación C/Si similar a la del catalizador con lantano con R_{O} de 0,5 (**Tabla V.2**). Adicionalmente, se puede notar una considerable disminución en la composición de la especie Ce^{3+} en la superficie del catalizador, en comparación al material empleado en el reformado con vapor (disminuyendo de 30 a 4%), lo que se puede deber a la presencia de una atmósfera más oxidante.

En el trabajo de revisión elaborado por Noronha y colaboradores [19] sobre la desactivación de catalizadores en el reformado de etanol, se resaltan las propiedades redox de materiales que emplean ceria o en mezclas con otros óxidos. Las propiedades que más se destacan son la capacidad de almacenar oxígeno (OSC) y la movilidad de oxígeno, dado que favorecen la remoción de carbón en el soporte y en la interfase metal-soporte. Los autores analizaron el comportamiento de los estados de oxidación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ en el reformado oxidativo oxidación parcial de etanol, mostrando que a pesar de que el

soporte favorece la oxidación del coque formado en reacción, se da un aumento en la especie Ce^{4+} , debido a la presencia del O_2 alimentado. Este comportamiento se relaciona con los resultados de XPS obtenidos para el catalizador Co/Ce(10)-Si donde se observa la remoción de coque superficial, evidenciado por el aumento del cobalto superficial, y el aumento de la especie Ce^{4+} . Por otro lado, Rodríguez et al. [30] estudiaron la influencia de la movilidad del oxígeno sobre el reformado oxidativo de etanol en catalizadores de Co y Ni. Los autores reportaron que la capacidad de almacenar oxígeno (OSC) tiene una relación directa en el desempeño de la reacción de reformado oxidativo.

V.5.2 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Con el objetivo de cuantificar y determinar la naturaleza de los depósitos carbonosos formados en reacción, se realizaron experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO). Los materiales empleados fueron usados durante 15 horas en las reacciones de reformado oxidativo de etanol y reformado asistido con CO_2 con un W/F de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. Esta técnica de caracterización se realizó calentando con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ el catalizador usado, manteniendo el sólido en una atmosfera oxidante, mediante la alimentación de un flujo de $O_2(5\%)/Ar$. El CO_2 generado fue cuantificado en un detector de ionización de llama (FID), después de pasar por un metanador.

V.5.2.1 Reformado oxidativo de etanol con vapor

Los perfiles de oxidación del carbón depositado en el catalizador Co/La(20)-Si usado en la reacción de reformado oxidativo de etanol, con diferentes calores de R_O se pueden observar en la **Figura V.12**. Para fines comparativos se ha adicionado el perfil del catalizador evaluado en reformado con vapor ($R_O = 0$). Se puede notar una disminución en la intensidad de las señales de CO_2 , sugiriendo una menor deposición de carbón con el agregado de oxígeno al sistema reaccionante (reformado oxidativo).

Las dos bandas de oxidación del carbón, observadas en la figura, se pueden relacionar con especies carbonosas depositadas en distintos lugares del catalizador. Puntualmente, se puede notar una clara disminución en la intensidad de la señal a menor temperatura en los catalizadores evaluados en el reformado oxidativo, en comparación con el sólido evaluado en reformado sin oxígeno, indicando que este tipo de depósito carbonoso es el que se remueve preferencialmente con el agregado de oxígeno en los reactivos. En este sentido, se ha reportado [31,32] que en catalizadores de Ni soportado

sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, la deposición de carbón presenta dos picos de oxidación al realizar experiencias de TPO, asociando el pico de oxidación de carbón a menores temperaturas a coque depositado en la cercanía del metal activo que se oxida catalíticamente, mientras que a mayores temperaturas aparecen las señales correspondientes a coque situado en el soporte lejos de la fase activa. De esta forma, se podría asociar la señal a temperaturas menores a $550\text{ }^\circ\text{C}$ con carbón depositado sobre la superficie del cobalto. Lo cual explicaría la mejor estabilidad catalítica del sólido en la reacción de reformado oxidativo.

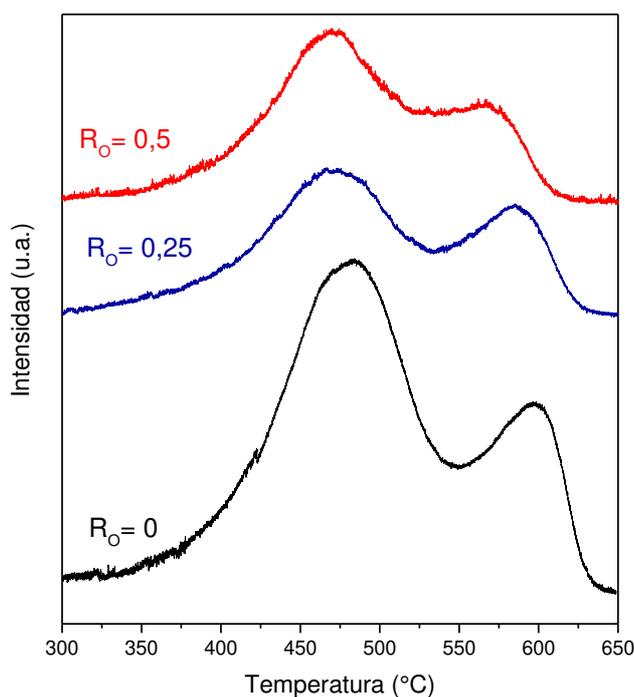


Figura V.12 Perfiles de oxidación del carbón depositado en la reacción de reformado oxidativo. Catalizador= Co/La(20)-Si. $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R = 5$. $W/F = 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

En la **Figura V.12** se puede notar un leve corrimiento a menores temperaturas en los picos de oxidación de carbón de los catalizadores usados en el reformado oxidativo. Este corrimiento se podría asociar a diferentes especies carbonosas presentes en el catalizador, debido a que se ha reportado [33,34] que el ordenamiento de las estructuras carbonosas puede alterar su temperatura de oxidación, sugiriendo que la adición de oxígeno favorece la formación de coque con un nivel de ordenamiento menor.

En el caso del catalizador Co/Ce(10)-Si evaluado con un R_0 de 0,25 (**Figura V.13**), al igual que para el catalizador soportado sobre La-Si, se observa claramente una disminución en las señales del CO_2 , producto de la oxidación del carbón, al compararse con el mismo catalizador evaluado en el reformado con vapor ($R_0 = 0$), lo que indicaría

una menor deposición de carbón. Además, comparando ambos catalizadores entre las reacciones de reformado de etanol y reformado oxidativo, se observa un cambio más notorio en el caso del sólido soportado sobre $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, indicando una menor deposición de carbón en el catalizador con ceria al emplear el reformado oxidativo. Esto se podría explicar debido a la capacidad del óxido de cerio de almacenar y liberar oxígeno, facilitando así la oxidación de las especies carbonosas depositadas sobre el catalizador durante la reacción [4,6]. En este sentido, Basile et al. [35] estudiaron el desempeño de catalizadores de Rh (2,7 %p/p) soportado en el sistema binario Ce-Zr en la reacción de reformado oxidativo de metano. En el estudio reportaron que el agregado de ZrO_2 mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de la ceria, mejorando así la actividad y estabilidad del material. Los autores argumentaron que esta propiedad (OSC) favorece la remoción de carbón formado en reacción, dado que los átomos de carbón en contacto con la ceria reaccionan con el oxígeno del soporte mientras se reemplaza continuamente por la disociación del agua o el oxígeno alimentado.

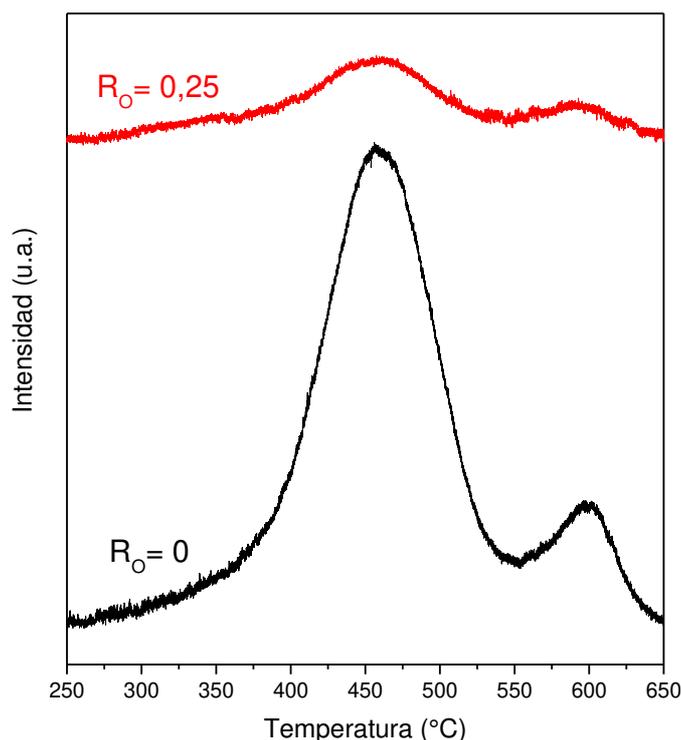


Figura V.13 Perfiles de oxidación del carbón depositado en la reacción de reformado oxidativo. Catalizador= Co/Ce(10)-Si . $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R= 5$. $W/F= 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$.

El análisis cuantitativo del TPO se muestra en la **Tabla V.3**, confirmándose la menor deposición de carbón encontrada en ambos catalizadores al ser evaluados en la reacción de reformado oxidativo, llegando a disminuir el coque depositado en más del

50% para el catalizador Co/La(20)-Si, en comparación al reformado sin oxígeno. El carbón encontrado en los catalizadores usados con las dos relaciones O₂/Etanol fue muy similar, indicando que con un R_O de 0,25 fue suficiente para favorecer la remoción de coque. Por otro lado, en el caso del catalizador soportado sobre Ce-Si, se evidencia una notoria disminución del coque generado en reacción cuando se emplea un R_O de 0,25, reduciéndose en más del 80% en comparación con el reformado con vapor.

El efecto positivo de la adición de oxígeno en la corriente de alimentación fue reportado Frusteri et al. [18] en un catalizador Ni/CeO₂ a 650 °C con un R_O de 0,8. Los autores lograron remover aproximadamente un 85% más de carbón en comparación al reformado sin oxígeno, atribuyendo esta mayor remoción a las propiedades del soporte que le permiten almacenar y liberar oxígeno. Por otro lado, Palma et al. [10] emplearon una relación O₂/EtOH (R_O) de 0,5 a 500 °C en catalizadores de Pt-Ni soportados sobre el sistema binario CeO₂-SiO₂, encontrando una reducción del 30% en el carbón depositado, comparado con la reacción de reformado con vapor. Noronha y colaboradores [4] estudiaron el comportamiento catalítico de catalizadores Co/CeO₂ con diferentes superficies específicas a 500 °C, empleando R=3, R_O= 0,5 y un tiempo de contacto de 5,5 10⁻³ g h L⁻¹, encontrando conversión completa de etanol y una composición de 60% de hidrógeno en base seca. Los autores encontraron en el catalizador con menor área específica una deposición de carbón de 1,5 10⁻³ gC gCat.⁻¹ h⁻¹, siendo similar a la encontrada para el catalizador Co/Ce(10)-Si estudiado en este Tesis, mientras que el sólido con mayor área no presentó depósitos carbonosos. No obstante, en el estudio se resaltó que el exceso de agua o la adición de oxígeno en los reactivos ayudan a mantener limpia la superficie del metal, favoreciendo la estabilidad del catalizador.

Tabla V.3 Deposición de carbón en los catalizadores usados con diferentes R_O.

Catalizador	Relación O ₂ /EtOH (R _O)	gC gCat. ⁻¹ h ⁻¹ ^a
Co/La(20)-Si	0	11,9 10 ⁻³
	0,25	5,9 10 ⁻³
	0,5	5,7 10 ⁻³
Co/Ce(10)-Si	0	13,4 10 ⁻³
	0,25	2,3 10 ⁻³

^a Masa de carbón por masa de catalizador por hora de reacción

Noronha y colaboradores [19] reportaron en su trabajo de revisión las posibles reacciones que pueden darse para los depósitos carbonosos generados en la reacción de reformado de etanol al emplearse catalizadores de Co y Ni, presentando tres opciones: 1) reaccionar con el oxígeno (o el agua) para generar especies CO_x ; 2) encapsular la partícula de Ni o Co; o 3) difundir a través de la estructura cristalina del Co o Ni y darse la nucleación del crecimiento de carbón filamentosos. En el caso de los materiales Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si de esta Tesis, se pudo apreciar una buena estabilidad catalítica, mayor producción de CO_2 y la disminución de las especies carbonosas generadas en la reacción de reformado oxidativo de etanol, en comparación con el reformado sin O_2 , lo que indicaría que la oxidación del coque con el oxígeno alimentado es la reacción más favorecida.

En síntesis, la adición de oxígeno en la mezcla reaccionante favorece la disminución de los depósitos carbonosos, explicando así la mejor estabilidad catalítica de los materiales estudiados en esta Tesis en comparación al reformado con vapor.

V.5.2.2 Reformado de etanol con vapor asistido con CO_2

En la **Figura V.14** se muestran los perfiles de oxidación del carbón depositado en el catalizador Co/La(20)-Si para las diferentes relaciones CO_2/EtOH evaluadas. Todos los perfiles muestran claramente dos señales de oxidación a diferentes temperaturas, indicando la formación de carbón tanto en contacto con la fase activa, como sobre el soporte [31,32]. Para todas las relaciones CO_2/EtOH , la banda a menor temperatura ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) representa la mayor proporción de carbón en el catalizador, siendo alrededor del 75% del total del coque oxidado. Al igual que en el reformado oxidativo, se puede observar que los picos de oxidación presentan menores temperaturas, lo que podría indicar que la adición de CO_2 favorece la formación de especies carbonosas de menor ordenamiento estructural [33,34].

En el caso del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en el reformado asistido con CO_2 , se presentaron igualmente dos bandas de oxidación de carbón (**Figura V.15**). La adición de CO_2 no modificó la proporción de las señales, representando la banda a menor temperatura más del 80% del total del coque oxidado, mostrando la misma tendencia que el catalizador con lantano. Este comportamiento indicaría que la adición de CO_2 no modifica la distribución del coque en el catalizador, a diferencia del reformado oxidativo que removió preferencialmente el carbón depositado en contacto con el cobalto.

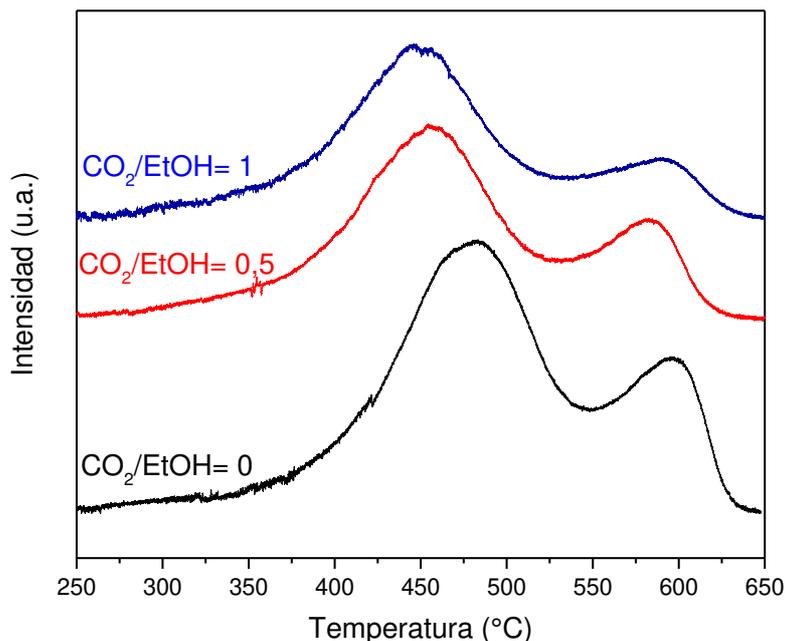


Figura V.14 Perfiles de oxidación del carbón depositado en la reacción de reformado asistido con CO₂. Catalizador= Co/La(20)-Si. T= 500 °C. R= 5. W/F= 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

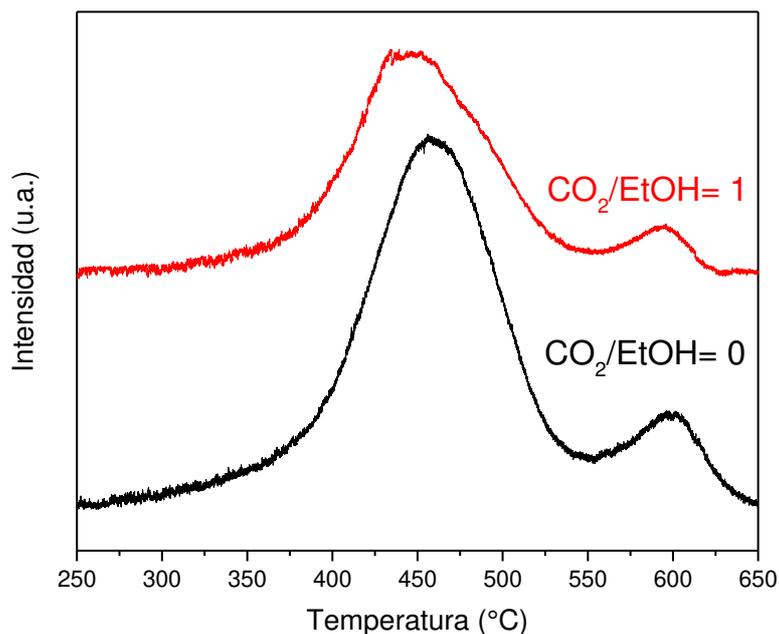


Figura V.15 Perfiles de oxidación del carbón depositado en la reacción de reformado asistido con CO₂. Catalizador= Co/Ce(10)-Si. T= 500 °C. R= 5. W/F= 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.

En la **Tabla V.4** se presentan los valores numéricos de la deposición de carbón para ambos materiales con las diferentes relaciones CO₂/EtOH empleadas en reacción. Se puede observar que al emplear el catalizador Co/La(20)-Si con la relación de 0,5 no se observan diferencias significativas en el carbón depositado, comparado con el reformado

con vapor. Sin embargo, al aumentar la relación CO₂/EtOH a 1 se puede notar una disminución cercana al 20% del coque generado en reacción. Para el material soportado en el sistema Ce-Si, se logró un decrecimiento cercano al 40% mediante la adición del CO₂. Estos resultados sugieren que al emplear una relación CO₂/EtOH de 1 se favorece la remoción de coque en el catalizador, probablemente debido a la reacción inversa de Boudouard [12,26].

Tabla V.4 Deposición de carbón en los materiales usados en reformado asistido con CO₂.

Catalizador	Relación CO₂/EtOH	gC gCat.⁻¹ h⁻¹ ^a
	0	11,9 10 ⁻³
Co/La(20)-Si	0,5	11,7 10 ⁻³
	1	9,4 10 ⁻³
Co/Ce(10)-Si	0	13,4 10 ⁻³
	1	8,2 10 ⁻³

^a Masa de carbón por masa de catalizador por hora de reacción

Homs y colaboradores [12] obtuvieron resultados similares en el reformado de etanol asistido con CO₂, empleando catalizadores de Ni soportados sobre Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, La₂O₃ y ZrO₂ con una relación CO₂/EtOH de 1,6 a 600 °C. En el estudio encontraron que la adición de CO₂ remueve parcialmente los depósitos carbonosos restaurando parte de la actividad catalítica inicial. Los autores asociaron esta remoción al carácter oxidante del CO₂ y a las características básicas de los catalizadores, lo que concuerda con los resultados obtenidos y las propiedades del catalizador Co/La(20)-Si. Adicionalmente, Marin y colaboradores [25] realizaron medidas de TPO en catalizadores de Ni y Ni-Fe soportados sobre MgAl₂O₄, usados en la reacción de reformado seco de metano, empleando CO₂ y O₂ como corriente oxidante. Los autores encontraron que al emplear CO₂ como corriente oxidante en el catalizador de Ni, se evidenció la oxidación de depósitos carbonosos a partir de los 500 °C, teniendo un máximo a 600°C. Además, concluyeron que el mecanismo de remoción de carbón con CO₂ depende altamente de las propiedades del catalizador usado. Este estudio coincide con los resultados de esta sección, en donde la adición de CO₂ disminuyó los depósitos carbonosos, en comparación al reformado con vapor.

Para resumir, empleando una relación CO₂/EtOH de 1 se logró disminuir la deposición de carbón en los catalizadores usados, probablemente al carácter oxidante del CO₂ que favorece la reacción inversa de Boudouard.

V.6 CONCLUSIONES

Los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si evaluados en la reacción de reformado oxidativo de etanol con vapor a 500 °C, con relaciones relación O₂/Etanol (R_O) de 0,5 y 0,25, mostraron mejoras en la conversión de etanol y en la estabilidad catalítica durante 15 horas, con respecto al comportamiento evidenciado en reacción sin la adición de O₂, alcanzando conversión completa durante 13 horas con un tiempo de contacto de 1,6 10⁻² g h L⁻¹. Sin embargo, los materiales presentaron un menor rendimiento a hidrógeno con el agregado de O₂, probablemente debido a la oxidación de este compuesto a agua. La caracterización de los catalizadores usados mediante TPO permitió explicar la mejor estabilidad de los sólidos en la reacción de reformado oxidativo, debido a que el O₂ favorece la remoción de depósitos carbonosos, limpiando la superficie del catalizador y evitando su desactivación.

Por otro lado, el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂ permitió una leve mejora en la estabilidad de los catalizadores durante 14 horas de reacción, en comparación al reformado de etanol con vapor, probablemente debido a la regeneración del catalizador a través de la reacción inversa de Boudouard. Sin embargo, al igual que en el caso del agregado de O₂, se observó una disminución en la selectividad a H₂, debido a que termodinámicamente las reacciones de reformado de etanol y WGS se ven desfavorecidas con el agregado de CO₂.

V.7 REFERENCIAS

- [1] B. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 6491–6503.
- [2] C.N. Ávila-Neto, J.W.C. Liberatori, A.M. Da Silva, D. Zanchet, C.E. Hori, F.B. Noronha, J.M.C. Bueno, *J. Catal.* 287 (2012) 124–137.
- [3] T.A. Maia, J.M. Assaf, E.M. Assaf, *Fuel Process. Technol.* 128 (2014) 134–145.
- [4] A.M. Da Silva, K.R. De Souza, L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Catal. Today* 164 (2011) 234–239.
- [5] 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, *J. Catal.* 268 (2009) 268–281.
- [6] S.M. De Lima, A.M. Da Silva, L.O.O. Da Costa, J.M. Assaf, L. V. Mattos, R. Sarkari, A. Venugopal, F.B. Noronha, *Appl. Catal. B Environ.* 121–122 (2012) 1–9.
- [7] S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, *J. Catal.* 257 (2008) 356–368.
- [8] A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, K.R. Souza, L. V. Mattos, F.B. Noronha, *Catal. Commun.* 11 (2010) 736–740.
- [9] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *J. Clean. Prod.* 166 (2017) 263–272.
- [10] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Chem. Eng. Trans.* 52 (2016) 4–5.
- [11] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 124 (2018) 319–327.
- [12] L. Bednarczuk, P. Ramírez De La Piscina, N. Homs, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 5256–5263.
- [13] Colorado State University, (n.d.).
- [14] C. Graszinsky, P. Giunta, N. Amadeo, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10118–10124.
- [15] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 8712–8719.
- [16] A.D. Shejale, G.D. Yadav, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 11321–11332.
- [17] F.L.S. Carvalho, Y.J.O. Asencios, A.M.B. Rego, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A Gen.* 483 (2014) 52–62.
- [18] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, S. Donato, G. Bonura, S. Cavallaro, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 2193–2199.
- [19] L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4094–4123.
- [20] V. Palma, C. Ruocco, A. Ricca, *Renew. Energy* 125 (2018) 356–364.

- [21] M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Machocki, *Fuel* 183 (2016) 518–530.
- [22] K. LaPointe, S. Bao, A. Kvithyld, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 46 (2015) 1326–1342.
- [23] A. Byeon, C.B. Hatter, J.H. Park, C.W. Ahn, Y. Gogotsi, J.W. Lee, *Electrochim. Acta* 258 (2017) 979–987.
- [24] T. Chen, J. Xue, G. Lang, R. Liu, S. Gao, Z. Wang, *Jom* 69 (2017) 1600–1606.
- [25] S.A. Theofanidis, R. Batchu, V. V. Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 42–55.
- [26] N. Bepalko, A.C. Roger, J. Bussi, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 204–210.
- [27] S.M. de Lima, A.M. da Silva, G. Jacobs, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 387–398.
- [28] B.R. Barrioni, E. Norris, J.R. Jones, M. de M. Pereira, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 88 (2018) 309–321.
- [29] D. Pietrogiacomini, S. Tuti, M.C. Campa, V. Indovina, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 43–54.
- [30] C. Rodríguez, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Surf. Sci.* 485 (2019) 293–303.
- [31] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, *J. Catal.* 225 (2004) 439–452.
- [32] A. Remiro, A. Arandia, J. Bilbao, A.G. Gayubo, *Energy and Fuels* 31 (2017) 7147–7156.
- [33] N.D. Charisiou, K.N. Papageridis, G. Siakavelas, L. Tzounis, K. Kousi, M.A. Baker, S.J. Hinder, V. Sebastian, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, *Top. Catal.* 60 (2017) 1226–1250.
- [34] K. Chen, Z. Xue, H. Liu, A. Guo, Z. Wang, *Fuel* 113 (2013) 274–279.
- [35] F. Basile, R. Mafessanti, A. Fasolini, G. Fornasari, E. Lombardi, A. Vaccari, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 41–52.

Capítulo VI

**ESTUDIO DE CATALIZADORES
MEDIANTE TÉCNICAS DE
CARACTERIZACIÓN *IN SITU* Y
*OPERANDO***

VI.1 RESUMEN

En el presente capítulo se reportan los resultados de espectroscopia Raman *in situ* y *operando* para los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si. Se realizaron medidas de reducción y oxidación *in situ*, para los materiales calcinados y usados en reacción, respectivamente. La reducción seguida por Raman coincide con la caracterización por TPR, observándose la reducción de las especies de óxido de cobalto a 500 °C.

En las experiencias de Raman *operando* se evaluaron las reacciones de reformado de etanol con vapor, reformado oxidativo y reformado asistido con CO₂. Los espectros Raman en todas las experiencias exhibieron bandas a 1360 y 1600 cm⁻¹, correspondientes a la formación de depósitos carbonosos en el catalizador. La adición de oxígeno en los reactivos disminuyó la formación de especies carbonosas, en comparación al reformado de etanol con vapor, mientras que el agregado de CO₂ no modificó significativamente la intensidad de los espectros Raman. En el seguimiento mediante un espectrómetro de masas de los productos de reacción en base seca durante el reformado de etanol con vapor, se observó que los compuestos H₂, CO, CH₄ y CO₂ mantuvieron una intensidad constante después de 50 minutos en reacción. En el reformado oxidativo y asistido con CO₂ se observaron las mismas especies, pero en estas experiencias la señal del H₂ presentó una menor intensidad, en comparación al reformado con vapor, coincidiendo con los resultados catalíticos presentados en el capítulo V.

En la oxidación de los depósitos carbonosos mediante una corriente O₂/Ar seguida por Raman *in situ*, se apreció la eliminación total del carbón gráfico a 500 °C y adicionalmente en el material con cerio se observó la aparición de las señales de la espinela Co₃O₄. La experiencia de oxidación realizada en flujo de CO₂ hasta 700 °C no eliminó los depósitos carbonosos en su totalidad.

VI.2 INTRODUCCIÓN

En la catálisis, al igual que en otras líneas de investigación, es de vital importancia el entendimiento de los materiales que se emplean para lograr el control, optimización y escalado del proceso. Por esta razón, se han desarrollado y perfeccionado a través del tiempo diversas técnicas de caracterización, con el objetivo de explorar las propiedades físico-químicas de los catalizadores. Estas técnicas son aplicadas a los materiales frescos, usados en alguna reacción o después de algún tratamiento de interés. Adicionalmente, se ha implementado el estudio del sólido durante el proceso, llamándose así caracterización *in situ*, proveniente del latín “en el sitio”, “en el lugar”, “en la posición”. En particular, la rama de la espectroscopia *in situ* ha demostrado ser invaluable en la caracterización de las estructuras de los materiales catalíticos desde hace más de 60 años [1], aplicándose a catalizadores masivos y soportados, zeolitas, materiales mesoporosos, entre muchos otros.

No obstante, los estudios *in situ* no lograban relacionar de forma directa la estructura del catalizador (superficial/volumétrico) con los resultados catalíticos (actividad, estabilidad y selectividad). Esta limitación fue superada mediante el estudio estructural del catalizador, mientras se analizan simultáneamente los productos de reacción, llamándose entonces espectroscopia *operando* [1,2], designado así por Miguel Bañares. El primer artículo científico con estudios *operando* fue publicado en 2002, siendo así rápidamente adoptado por la comunidad científica, y aplicado en técnicas de espectroscopia y microscopía.

Según Bañares [3], el progreso en los nanomateriales y la catálisis como tal se basa en tres pilares: i) la síntesis de los nanomateriales, ii) el estudio teórico de los materiales sintetizados que permita el entendimiento de los resultados experimentales, y finalmente iii) la caracterización *in situ* y *operando* de los sólidos preparados. De esta forma, al combinar estos pilares se favorece el desarrollo de la catálisis. El autor destaca el significativo avance que proporcionan las técnicas *in situ* y *operando*, debido a la información estructural que proporcionan bajo ambientes controlados. Sin embargo, advierte sobre el cuidado que debe tenerse en el diseño de celdas para experiencias *operando*, dado que deben cumplir con los requerimientos de una celda *in situ* y las condiciones de operación de un reactor catalítico.

En este capítulo se efectuaron medidas de Raman *in situ* y *operando* de los materiales Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si, los cuales presentaron los mejores resultados catalíticos en los capítulos III y IV, respectivamente. Se realizó el seguimiento de los sólidos en los procesos de reducción, reacción de reformado de etanol con vapor, reformado oxidativo y reformado asistido con CO₂, y en la oxidación de los depósitos carbonosos generados.

VI.3 REDUCCIÓN SEGUIDA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU*

Con el fin de observar la evolución de las especies oxidadas de cobalto, se realizaron estudios de reducción seguidos por espectroscopia Raman *in situ* para los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si. Para realizar esta experiencia, se empleó una celda Linkam de alta temperatura acoplada al espectrómetro Raman, en la cual se cargó el catalizador y se alimentó un flujo de 30 mL min⁻¹ de H₂(5%)/Ar. Los espectros Raman fueron tomados cada 100 °C, manteniendo la celda a temperatura constante durante su adquisición.

En la **Figura VI.1** se presentan los espectros Raman a diferentes temperaturas para el catalizador Co/La(20)-Si en una atmósfera reductora. A temperatura ambiente, se observan principalmente tres señales a 695, 525 y 485 cm⁻¹, siendo el pico a mayor desplazamiento Raman el de mayor intensidad. Estas bandas coinciden con las señales características de la estructura cúbica de la espinela Co₃O₄, asignándose a los modos activos A_{1g} (695 cm⁻¹), E_g (485 cm⁻¹) y F_{2g}⁽²⁾ (525 cm⁻¹) [4–6]. Con el aumento de temperatura hasta 200 °C, se puede notar que las bandas del óxido de cobalto conservan su intensidad, mientras que en el espectro medido a 300 °C se nota una disminución en la intensidad de los picos, los cuales desaparecen por completo a 500 °C. Estos resultados son consistentes con los perfiles de reducción observados en TPR (Capítulo III), donde se aprecia que la reducción de las especies de cobalto empieza a temperaturas cercanas a 300 °C, dándose la reducción casi total del cobalto a 500 °C. Adicionalmente, por TPR se encontraron especies de cobalto (menores al 10%) que se redujeron a temperaturas por encima de 500 °C. Sin embargo, se puede notar que las señales de la espinela Co₃O₄ desaparecen por completo en los espectros Raman a 500 °C, al igual que en los difractogramas del catalizador reducido a la misma temperatura (Capítulo III). Esto sugiere que las especies de cobalto que presentaron consumos de H₂ a temperaturas mayores a 500 °C estarían relacionados con fuertes interacciones Co-Si o Co-La.

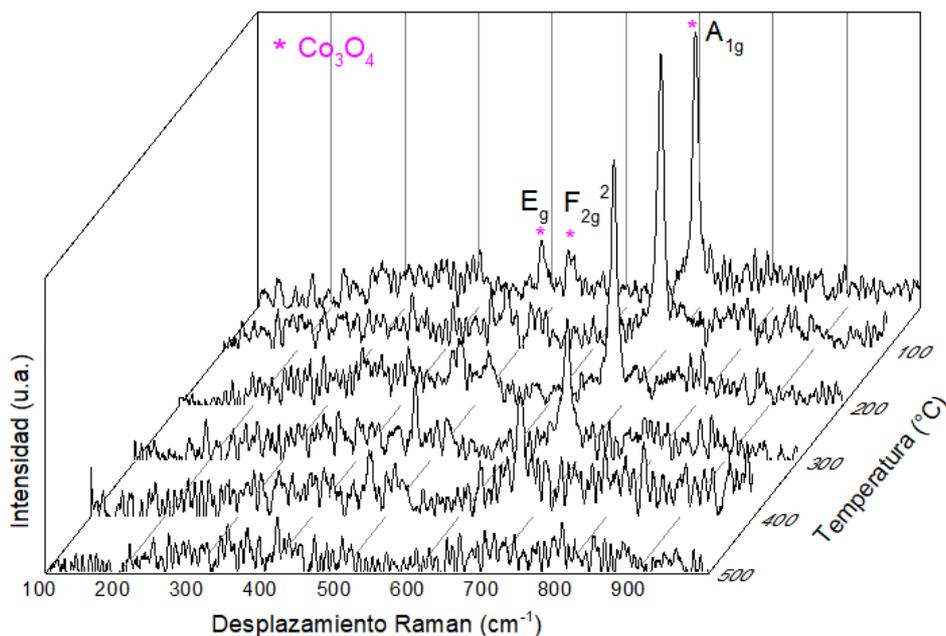


Figura VI.1 Reducción *in situ* del catalizador Co/La(20)-Si seguida por Raman.

Abello y colaboradores [7] compararon los espectros Raman de catalizadores CoZnAl frescos y reducidos (después de realizar medidas de TPR), notando una disminución en la intensidad de los picos asociados a especies de cobalto en el catalizador reducido. Sin embargo, las señales no desaparecieron totalmente, atribuyendo este fenómeno a la formación de aluminatos de cobalto interaccionando fuertemente con el soporte, que dificultaron la reducibilidad del catalizador. En el mismo sentido, la caracterización mediante Raman *in situ* y TPR del catalizador Co/La(20)-Si reveló la formación de especies de Co con fuerte interacción con el soporte que no se redujeron a 500 °C, ya que el porcentaje de reducción observado por TPR hasta esta temperatura fue de 86% y en la experiencia de Raman *in situ* desaparecieron por completo las señales de la espinela Co_3O_4 .

Para el caso del catalizador Co/Ce(10)-Si (**Figura VI.2**), en el espectro a temperatura ambiente se evidenciaron igualmente las bandas A_{1g} (695 cm^{-1}), E_g (485 cm^{-1}) y $F_{2g}^{(2)}$ (525 cm^{-1}) características de la espinela Co_3O_4 . A medida que aumenta la temperatura, la intensidad de las señales del óxido de cobalto disminuye, indicando la reducción de esta especie. En los resultados de TPR para este material (capítulo IV) se evidenciaron dos picos centrados a 300 y 340 °C, logrando la reducción completa (~99%) del cobalto, coincidiendo con la desaparición de la espinela Co_3O_4 a 400 °C en los espectros Raman a diferencia de lo observado para el catalizador Co/La(20)-Si. Este

comportamiento puede deberse a la mayor interacción metal-soporte evidenciada en el catalizador soportado sobre La(20)-Si (Capítulo III). En la reducción *in situ* no pudo analizarse la reducción de la ceria ya que la banda a 460 cm^{-1} asignada a la vibración del oxígeno alrededor del Ce^{4+} [8,9], presenta baja intensidad con respecto a las bandas de la espinela Co_3O_4 (capítulo IV).

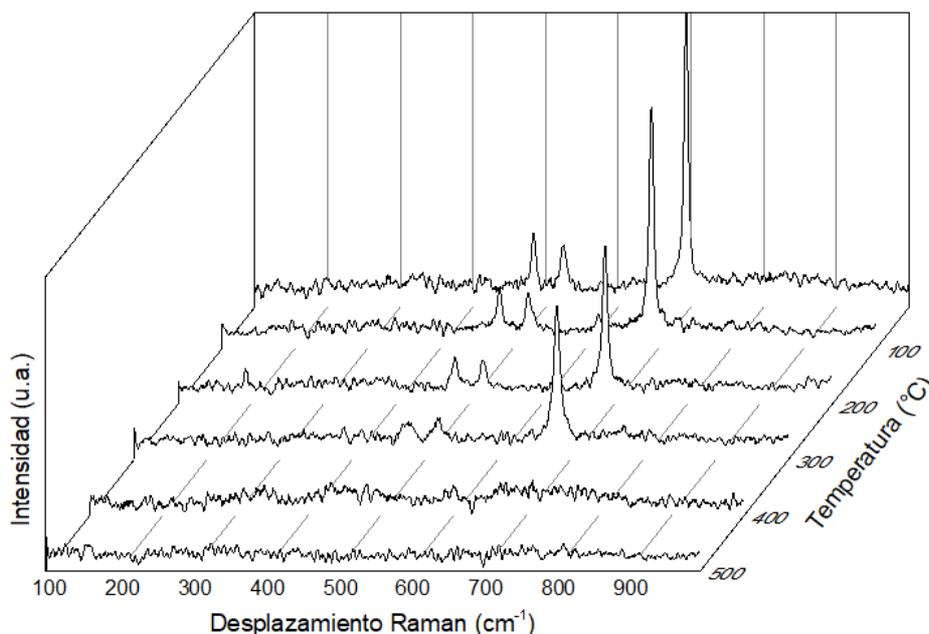


Figura VI.2 Reducción *in situ* del catalizador Co/Ce(10)-Si seguida por Raman.

Martínez et al. [10] realizaron experiencias de reducción seguida por espectroscopia Raman *in situ* para catalizadores CoCeZr con agregado de Rh y Ru. Los autores encontraron que la estructura de la espinela Co_3O_4 se redujo completamente al alcanzar una temperatura de 250 °C , coincidiendo con los resultados de TPR donde el pico de reducción del óxido de cobalto presenta un máximo a la temperatura de 280 °C . Los autores resaltaron que el agregado del metal noble afecta las propiedades redox del catalizador, resultando en un comportamiento catalítico diferente. La reducción seguida por Raman *in situ* del catalizador Co/Ce(10)-Si empleado en la presente Tesis coincide igualmente con los resultados de TPR (capítulo IV), en donde se observan dos picos de reducción a 300 y 340 °C , coincidiendo con la desaparición de la espinela Co_3O_4 a 400 °C en los espectros Raman.

VI.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN *OPERANDO*

Se estudiaron los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si mediante espectroscopia Raman *operando* en las reacciones de reformado de etanol con vapor, reformado oxidativo y reformado asistido por CO₂. Las medidas fueron realizadas empleando una celda Linkam de alta temperatura, acoplada al espectrómetro Raman, en la cual se cargó 30 mg del catalizador sin dilución. A la salida de la celda, se adaptó un espectrómetro de masas, con el objetivo de seguir la evolución de los productos gaseosos de reacción, mientras por espectroscopia Raman se seguían las especies presentes en el catalizador, así como los depósitos carbonosos formados sobre la fase sólida. Al lecho catalítico se le realizó el mismo pretratamiento empleado en las evaluaciones del reactor de flujo convencional, consistiendo en llevar la celda hasta 500 °C en inerte (Ar) con una rampa de calentamiento 8 °C min⁻¹, seguido de dos horas en presencia de una atmósfera reductora (H₂(5%)/Ar). Posteriormente, se realizó un barrido en Ar hasta estabilizar la señal del espectrómetro de masas. Una vez que el sistema fue estable, se procedió a alimentar la mezcla reaccionante diluida en Ar, empleando una relación molar agua/etanol (R) de 5. El tiempo de contacto (W/F) empleado fue de 8,3 10⁻³ g h L⁻¹ operando el sistema fuera del equilibrio termodinámico (conversión de etanol menor a 100%). Vale aclarar que no se realizaron cálculos de conversión de etanol en estas experiencias, debido a que se dispuso de un condensador (aproximadamente a 0 °C) previo a la entrada al capilar del espectrómetro de masas (esquema ilustrado en el capítulo II). Por este motivo, especies condensables como el agua y el acetaldehído tampoco fueron seguidas por el espectrómetro de masas.

VI.4.1 Reformado de etanol con vapor

En la **Figura VI.3** se muestra la variación de los espectros Raman con el tiempo en reacción para el catalizador Co/La(20)-Si. Solamente se observan las dos bandas características del carbón grafítico [11], desde los primeros cinco minutos en reacción, indicando que la deposición de carbón en el catalizador ocurre desde el inicio de la reacción, e incrementa su intensidad con el tiempo. La banda a menores desplazamientos Raman, alrededor de 1360 cm⁻¹, se atribuye a defectos en la estructura grafítica, comúnmente referida como la banda D. Mientras que la señal cercana a 1600 cm⁻¹ se asocia al estiramiento del enlace C-C de cristales grafíticos, conocido como la banda G [11,12]. Se puede notar que las estructuras carbonosas depositadas poseen ambas bandas

desde el inicio de la reacción, indicando diferentes niveles de ordenamiento para el carbón formado. Además, se puede observar un aumento del ordenamiento de las estructuras carbonosas con el tiempo de reacción, debido a que la banda G se hace más esbelta en comparación a la banda D. En la región de menor desplazamiento Raman, 100 – 1000 cm^{-1} (no mostrada), no se observaron señales asociadas a especies de cobalto, lo que indicaría que el cobalto se encuentra volumétricamente reducido. En estudios recientes, Passos et al. [13] realizaron medidas de Raman *operando* para la reacción de reformado de etanol con vapor en catalizadores de Ni-Cu soportado sobre hidrotalcitas a 500 °C. En el estudio reportaron la aparición de las bandas D y G en los espectros Raman, asociadas a los depósitos carbonosos, las cuales aumentaron progresivamente durante los 60 minutos de reacción, presentando la misma tendencia observada en la **Figura VI.3**. Los autores asociaron la desactivación del catalizador con la deposición de carbón, por lo que realizaron además procesos de regeneración en presencia de oxígeno, donde se observaba la desaparición de los depósitos carbonosos, retomando cerca del 98% de la actividad inicial.

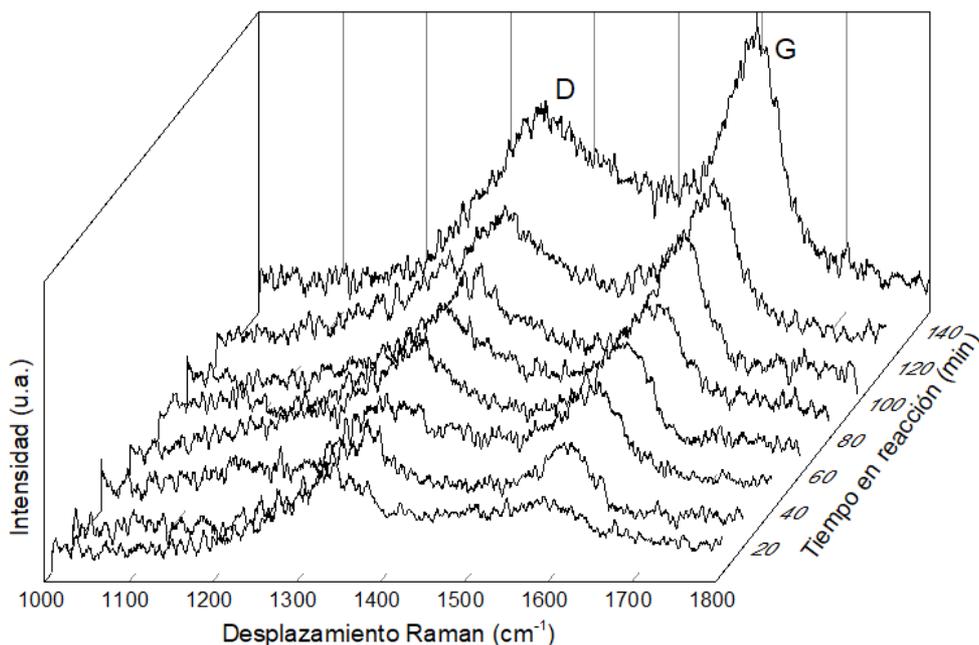


Figura VI.3 Espectros Raman *operando* del catalizador Co/La(20)-Si evaluado en la reacción de reformado de etanol con vapor. T= 500°C. R=5. P= 1 atm.

En el caso del catalizador Co/Ce(10)-Si, en la **Figura VI.4** se muestra la evolución de las bandas asociadas a especies carbonosas con el tiempo en reacción. Al igual que en el catalizador con lantano, se puede notar la aparición de las bandas D y G desde los

primeros cinco minutos en reacción, indicando la presencia de carbón con diferentes niveles de ordenamiento. Para este material, el crecimiento de las bandas no es progresivo, como era el caso del catalizador Co/La(20)-Si, mostrando aproximadamente la misma intensidad de las bandas desde los 30 hasta los 150 minutos. Este efecto probablemente pueda deberse a la facilidad del cerio para almacenar y liberar oxígeno, favoreciendo la eliminación de depósitos carbonosos [14,15]. Sin embargo, es de resaltar que la deposición de carbón total en las medidas de lecho fijo fue similar en los dos catalizadores, sugiriendo que a largos tiempos en reacción, 15 horas, ambos soportes favorecen la remoción del carbón, y por tanto la estabilidad del catalizador.

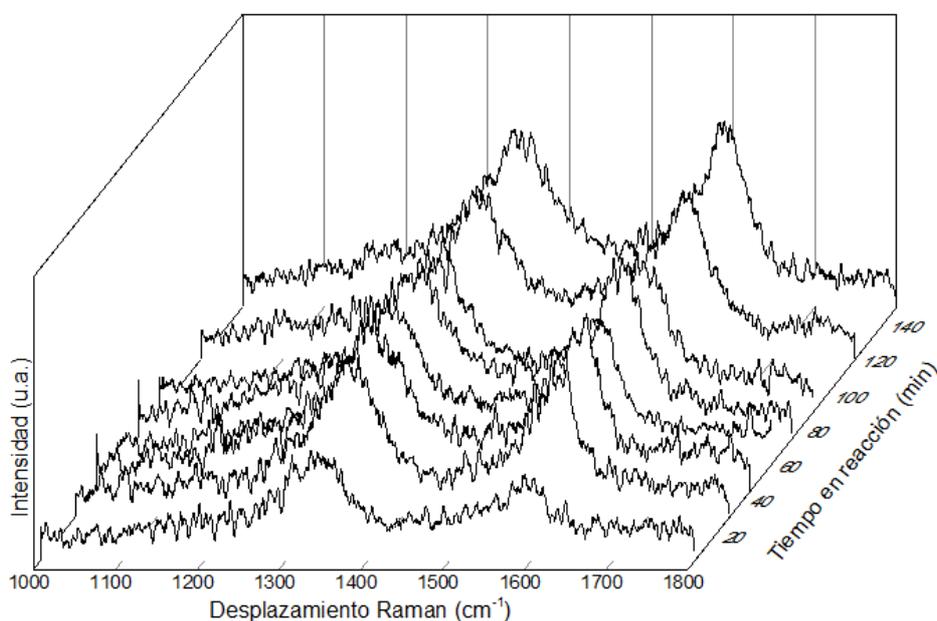


Figura VI.4 Espectros Raman *operando* del catalizador Co/Ce(10)-Si evaluado en la reacción de reformado de etanol con vapor. T= 500°C. R=5. P= 1 atm.

En la **Figura VI.5** se ilustra el seguimiento de los productos de reacción, mediante un espectrómetro de masas conectado en línea con la celda de alta temperatura. En las experiencias realizadas con los dos catalizadores (Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si) se obtuvo la misma distribución de productos, con un perfil similar en ambos sólidos en el tiempo de reacción evaluado. Inicialmente, se debe tener en cuenta el tiempo de respuesta del espectrómetro de masas ante una variación en la composición de la corriente gaseosa. Por tanto se realizó una experiencia en la que se alimentó Ar en la celda sin catalizador (cuarzo molido) hasta estabilizar su señal en el equipo, efectuando posteriormente una perturbación tipo escalón (alimentando O₂(20%)/Ar). El tiempo de respuesta del

espectrómetro de masas en detectar la señal del O₂ fue de 3 minutos, mientras que la señal se estabilizó en un tiempo total de 10 minutos.

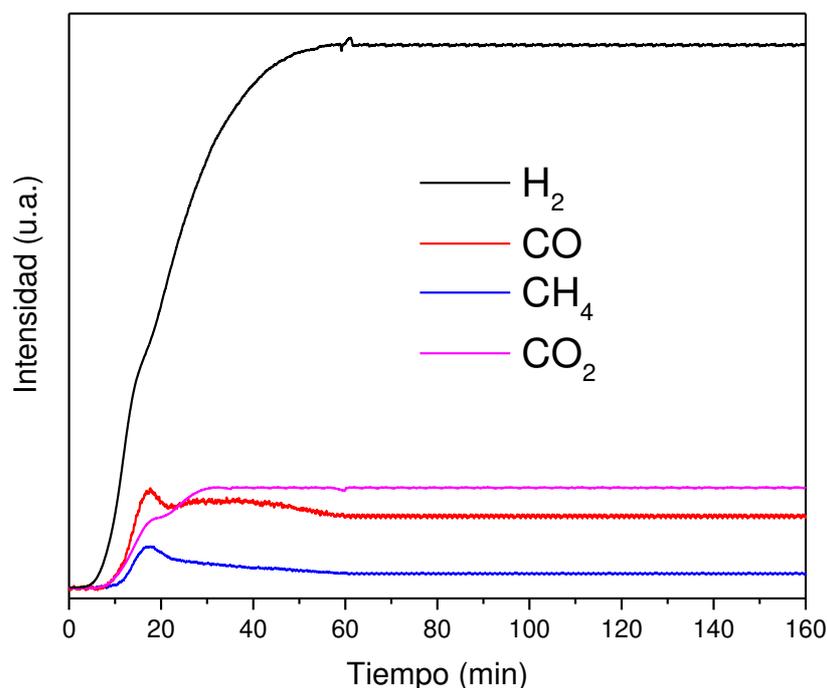


Figura VI.5 Señales de los productos de reacción *operando* en base seca para los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si en el reformado de etanol con vapor. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm.

Se puede notar que el H₂ y el CO₂ presentaron un comportamiento creciente durante los primeros 30 minutos, coincidiendo con las distribuciones de productos mostradas en los capítulos III y IV, en las que estos dos compuestos fueron los de mayor composición en el reactor de flujo convencional. Por otro lado, para las especies CO y CH₄ se observó un aumento en su intensidad en los primeros 15 minutos de reacción, y después decrecieron levemente hasta alcanzar un valor constante hasta el final de la evaluación. Recordar que solamente se realizó el seguimiento de las señales de los productos no condensables a 0 °C, por este motivo la señal del acetaldehído no se presenta en la **Figura VI.5**.

En los primeros 50 minutos en reacción, previo a la estabilización de las señales de todos los compuestos, se presentan cambios significativos en la distribución de productos. Esto sugiere modificaciones en los estados de oxidación del cobalto, debido a que estas especies favorecen, o no, las diferentes reacciones que pueden ocurrir. En este sentido, Briois y colaboradores [16] realizaron experiencias XAS (espectroscopia de adsorción de

rayos X)/Raman *operando* en un catalizador Co/Al₂O₃ a 500 °C siguiendo ciclos de reformado de etanol y regeneración en mezclas de O₂/He. Durante los primeros 10 min de la primera etapa de reformado se observó una leve disminución en la cantidad de Co⁰ y un aumento en la proporción de CoO, así como un aumento en la conversión de etanol. Por otra parte, después de la etapa de regeneración en O₂, al alimentar la mezcla reaccionante, se observó que el H₂ producido promueve la auto-reactivación del catalizador, aumentando la cantidad de Co⁰ y disminuyendo la proporción de Co₃O₄ y CoO formados durante la regeneración. Luego de la abrupta disminución del porcentaje de los óxidos, que es acompañada con un rápido aumento del hidrógeno producido en los primeros 10 minutos, la reducción del Co aumenta hasta alcanzar un valor constante después de 40 minutos. Adicionalmente, empleando el mismo catalizador, los autores [17] reportaron el comportamiento de los productos de reacción seguidos por espectrometría de masas variando la temperatura desde 400 hasta 580 °C. Ellos encontraron un aumento en la intensidad del H₂, CO, CO₂, CH₄ y CH₃COH, mientras que el C₂H₄ decrecía en los primeros minutos de reacción, en todo el rango de temperatura evaluado, a pesar de observar una desactivación del catalizador. Los autores concluyeron que la deposición de carbón (producida por la polimerización de etileno) y los estados de oxidación del cobalto (Co²⁺ y Co⁰) son determinantes en la estabilidad del material. En la presente Tesis no se evidenció la presencia de etileno, debido a que no se emplearon soportes ácidos, y se pudo observar una buena estabilidad del material a pesar de determinarse la presencia de carbón grafitico, lo cual podría indicar que los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si conservan durante la reacción una relación entre las especies Co⁰ y Co²⁺, manteniendo un buen desempeño catalítico.

Analizando el comportamiento de los productos de reacción en términos de las posibles reacciones que puedan ocurrir, se puede notar que el hidrógeno es el primer compuesto en ser detectado, sugiriendo que la deshidrogenación de etanol es la primera reacción en suceder. Seguidamente empieza a incrementar la composición de CO, CO₂ y levemente del CH₄, mientras el H₂ sigue aumentando. Lo cual indicaría la presencia de las reacciones de descomposición de etanol o de acetaldehído, explicando así la producción de CO y CH₄, al igual que el reformado de etanol y el de acetaldehído, debido a la presencia de CO₂ y una mayor producción de H₂. Después de 15 minutos en reacción, se puede notar un punto de inflexión en la señal de todos los productos gaseosos, evidenciándose el aumento de H₂ y CO₂, mientras que el CH₄ y el CO disminuyen. Esta

tendencia sugiere que las reacciones de reformado de metano y desplazamiento de gas de agua (WGS) se ven favorecidas desde los primeros minutos en reacción. Esto coincide con el trabajo de revisión de Bueno y colaboradores [18] sobre el mecanismo de reacción en catalizadores metálicos, en el que analizan las reacciones presentes en diferentes sólidos basados en cobalto. Los autores reportaron que el Co favorece la formación de CO y CO₂ por encima del CH₄ (siendo contrario en el caso de catalizadores de Ni), al igual que promueve la oxidación de moléculas de CO en presencia de agua mediante la reacción WGS, aumentando la producción de H₂. Por otro lado, Cavallaro y colaboradores [19] estudiaron la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol en catalizadores de Rh, Pd, Ni y Co soportados sobre MgO a 650 °C. Los autores concluyeron que las reacciones de WGS y reformado de metano controlan la composición de los productos de reacción.

Es de resaltar que mediante Raman *operando* se evidenció que las reacciones productoras de compuestos gaseosos y las que favorecen la deposición de carbón suceden simultáneamente desde el inicio de la evaluación catalítica, lo cual indicaría que en estos materiales la deposición de carbón (en las primeras tres horas en reacción) no afecta significativamente el desempeño catalítico. Esto coincide con los resultados de los capítulos III y IV, donde se evidenció buena estabilidad catalítica a pesar de encontrarse depósitos carbonosos en los materiales usados.

VI.4.2 Reformado oxidativo de etanol con vapor

Las experiencias de reformado de etanol oxidativo *operando* se realizaron en el mismo sistema descrito anteriormente, adicionando O₂ en la corriente de alimentación a la celda. En las evaluaciones para los dos catalizadores (Co/Ce(10)-Si y Co/La(20)-Si) se empleó una relación O₂/EtOH (R_O) de 0,25, teniendo en cuenta que con dicha composición para ambos sólidos se obtuvieron los mejores resultados catalíticos (capítulo V).

En la **Figura VI.6** se presenta la evolución de los espectros Raman tomados sobre el catalizador Co/La(20)-Si. Notar que transcurridos 20 minutos en reacción, no se observan señales de carbón. Estos resultados en los primeros minutos difieren de los espectros obtenidos en la reacción de reformado de etanol con vapor (**Figura VI.3**), en donde se observaban las bandas D y G después de cinco minutos en reacción. Este comportamiento se podría atribuir a la presencia de O₂ que estaría favoreciendo la

remoción de los depósitos carbonosos. Después de 40 minutos en reacción se observa la aparición de las señales de carbón grafitico con diferente grado de ordenamiento, la cual incrementa hasta los 80 minutos, permaneciendo relativamente constante hasta alcanzar 150 minutos en reacción.

Passos et al. [13] realizaron evaluaciones de reformado oxidativo de etanol en catalizadores de Ni y Ni-Cu, empleando una relación agua/etanol/oxígeno de 6/1/0,3 a 500 °C. Los autores compararon los espectros Raman de los catalizadores usados en reformado con vapor y reformado oxidativo, encontrando en ambos casos las señales D y G del carbón depositado, sin observar variaciones en la relación de intensidades ni la posición de los picos, lo cual concuerda con los resultados presentados en esta Tesis. No obstante, mediante la comparación de los perfiles obtenidos por DSC (differential scanning calorimetry) los autores encontraron una disminución de los depósitos de carbón filamentososo en el reformado oxidativo, en comparación al reformado sin O₂, asociándola a la presencia de oxígeno que favorece la producción de agua y dificulta la adsorción de CO y CH_x sobre los sitios activos, inhibiendo la nucleación y crecimiento de carbón filamentososo.

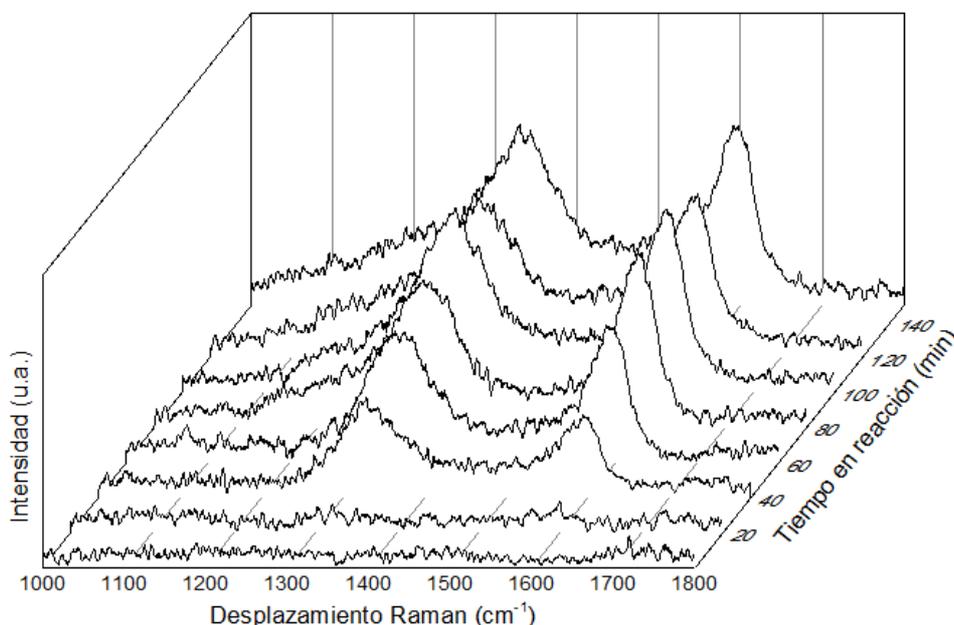


Figura VI.6 Espectros Raman *operando* del catalizador Co/La(20)-Si evaluado en la el reformado oxidativo de etanol con vapor. T= 500°C. R=5. R_O= 0,25. P= 1 atm

La experiencia de reformado oxidativo *operando* se realizó igualmente para el catalizador Co/Ce(10)-Si (**Figura VI.7**). En esta medida, se observaron las bandas D y G

del carbón gráfico con diferente nivel de ordenamiento desde los primeros minutos en reacción, presentando un comportamiento diferente al catalizador con lantano. No obstante, transcurridos 60 minutos en reacción, se nota un decrecimiento en la intensidad de las señales, sin llegar a desaparecer completamente. Después de 100 minutos, se aprecia nuevamente un incremento de la intensidad de las bandas características del carbón hasta el final de la experiencia. Este comportamiento se puede relacionar con la cuantificación de carbón realizada por TPO en el capítulo V, en la cual el catalizador Co/Ce(10)-Si presentó una disminución mayor al 80% del carbón depositado, en comparación al reformado con vapor, dando cuenta que el agregado de oxígeno en presencia del CeO₂ favorece notoriamente la remoción de depósitos carbonosos, probablemente debido a la movilidad de oxígeno que exhibe este material.

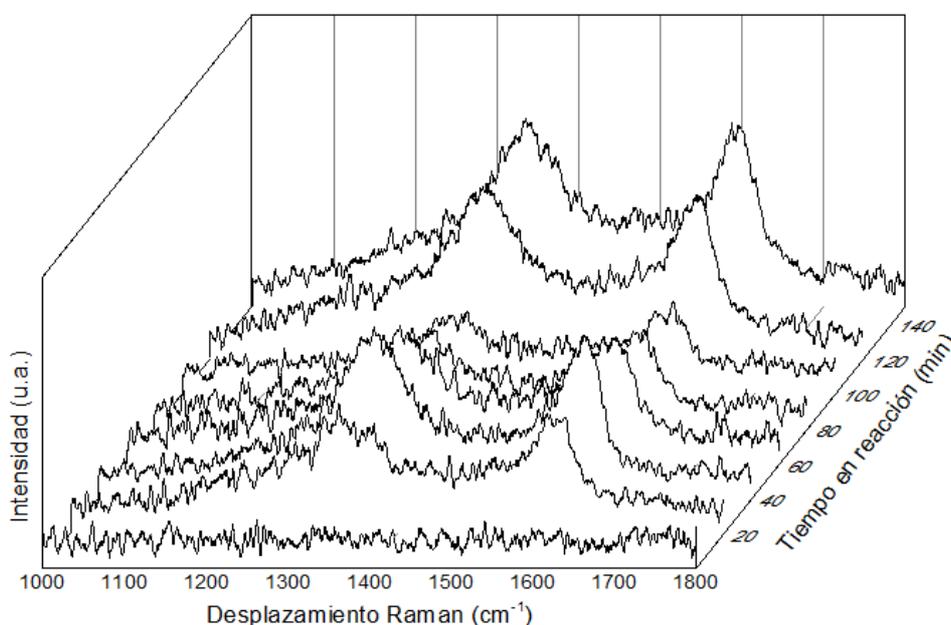


Figura VI.7 Espectros Raman *operando* del catalizador Co/Ce(10)-Si evaluado en el reformado oxidativo de etanol con vapor. T= 500°C. R=5. R₀= 0,25. P= 1 atm.

Las ventajas de la adición de oxígeno en catalizadores que utilizan cerio en el soporte han sido reportadas por Ricca y colaboradores [20] en materiales de Pt-Ni soportado sobre CeO₂(20 %p/p)-SiO₂ en la reacción de reformado oxidativo de etanol con vapor, empleando una relación agua/etanol/oxígeno de 4/1/0,5 a 500 °C. Los autores encontraron que la adición de oxígeno disminuyó la deposición de carbón en un 30%, comparado al reformado con vapor, manteniendo conversión completa de etanol durante 45 horas. Estos resultados coinciden con la disminución en la intensidad de las bandas asociadas al carbón gráfico para el catalizador Co/Ce(10)-Si. Notar que en esta Tesis se

emplea Co como fase activa, el cual presenta un costo menor al de los metales nobles, y además se optimiza la cantidad de CeO₂ en el soporte, con el fin de mejorar las propiedades del catalizador.

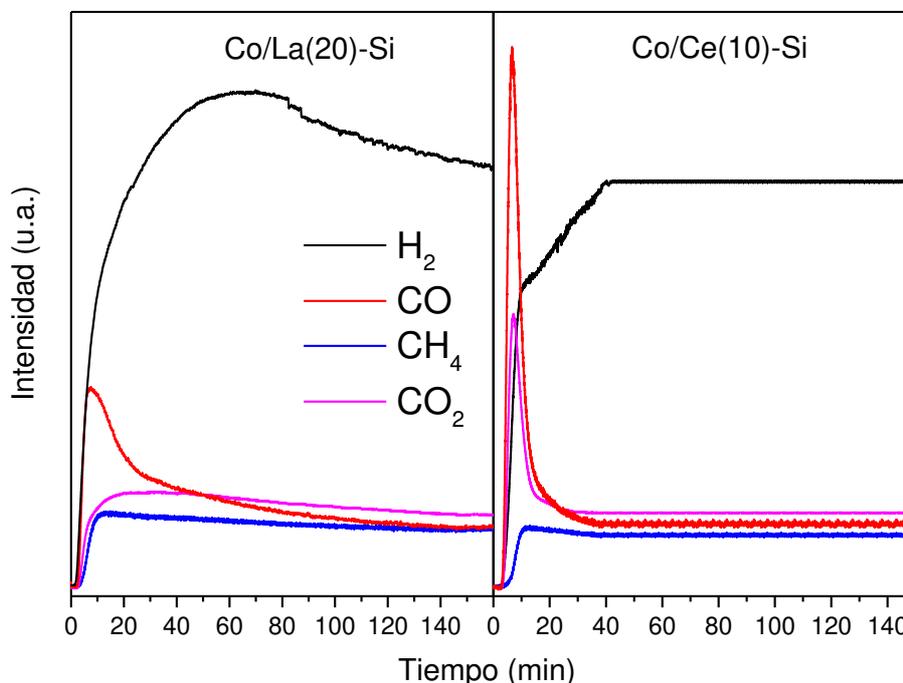


Figura VI.8 Señales de los productos de reacción *operando* en el reformado oxidativo de etanol con vapor. T= 500 °C. R= 5. R_O= 0,25.

La evolución de los productos de reacción de las medidas de reformado oxidativo *operando* seguidas por el espectrómetro de masas se presenta en la **Figura VI.8**. En el caso del catalizador con lantano, la señal de los gases H₂, CO, CH₄ y CO₂ aumenta en los primeros minutos de reacción, evidenciándose un incremento mayor en la intensidad del H₂. Pasados 10 minutos en reacción, la señal del CO disminuye y el H₂ continúa aumentando, mientras que el CO₂ y CH₄ empiezan a estabilizarse. Transcurrida la primera hora en reacción, la intensidad de la señal del H₂ encuentra su valor máximo y el decrecimiento del CO es cada vez menor, estabilizándose después de 110 minutos de evaluación catalítica. Se puede notar que a los 80 minutos en reacción la señal del H₂ presenta un leve decrecimiento, el cual continúa hasta finalizar la experiencia. Vale aclarar que la señal del H₂ y el CO incrementaron al mismo tiempo en el comienzo de la reacción, difiriendo del comportamiento observado en el reformado de etanol con vapor, sugiriendo que se produce la reacción de combustión parcial de etanol. Por otro lado, el catalizador Co/Ce(10)-Si presentó un comportamiento diferente, observándose un aumento más pronunciado de las señales asociadas a las especies CO y CO₂, mientras que

el H₂ tiene un comportamiento creciente hasta estabilizarse. Notar que en este catalizador se da el aumento de las intensidades de H₂, CO y CO₂ al inicio de la reacción, sugiriendo que podrían producirse tanto la combustión total como la oxidación parcial de etanol. Este comportamiento se podría relacionar con las propiedades del Co y el Ce, los cuales actúan como materiales activos en las reacciones de combustión [21,22]. Es de resaltar que si bien el comportamiento inicial difiere entre los catalizadores, el valor de intensidad al final de la experiencia para los productos de reacción es muy similar.

Al analizar el comportamiento de las especies gaseosas detectadas en el espectrómetro de masas, y compararlas con el resultado obtenido para el reformado de etanol con vapor (**Figura VI.5**), se puede observar que los productos tienen la misma tendencia en ambas reacciones. El decrecimiento de la señal del H₂ en el material con lantano se puede atribuir a un cambio en la selectividad del material, incrementando la composición de acetaldehído y favoreciendo las reacciones de combustión, como se analizó en el capítulo V. El catalizador soportado en el sistema Ce-Si no presentó este decrecimiento en la señal de H₂, lo cual se puede deber a las propiedades del soporte, como la movilidad de oxígeno que aporta la ceria [23–25] (como se mencionó en el capítulo IV), resultando en una mayor remoción de los depósitos carbonosos y un aumento de las especies oxidadas de cerio (Ce⁴⁺) en la superficie del catalizador, lo cual fue discutido en el capítulo V.

VI.4.3 Reformado de etanol con vapor asistido con CO₂

Empleando el sistema de Raman *operando* seguido por un espectrómetro de masas, se evaluaron los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si en el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂. De acuerdo a los resultados reportados en el capítulo V, en estos experimentos se empleó una relación molar CO₂/EtOH de 1. En las experiencias realizadas para el catalizador Co/La(20)-Si no se pudo mantener el láser Raman enfocado durante la adquisición del espectro en las medidas en *operando*, por lo que no fue posible obtener la evolución de los espectros Raman en este catalizador. Una de las razones por las cuales no fue posible realizar un foco apropiado sobre la muestra podría deberse al favorecimiento de la formación de especies carbonatos que interactúan con el lantano, cuando se tiene una atmósfera rica en CO₂.

En la **Figura VI.9** se muestra mediante espectroscopia Raman la formación de depósitos carbonosos con el tiempo de reacción para el catalizador Co/Ce(10)-Si. Se

observa la aparición desde los primeros cinco minutos en reacción de las bandas a 1360 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} (D y G) del carbón gráfico, incrementando la intensidad de estas señales hasta los 40 minutos de evaluación. Después de este tiempo, las intensidades de las bandas D y G no se modificaron hasta finalizar la experiencia (150 minutos). Este comportamiento fue muy similar al observado en el reformado de etanol con vapor (**Figura VI.4**), presentando un crecimiento en las señales en los primeros minutos y permaneciendo constante el tiempo restante de la evaluación. Estos resultados se pueden relacionar con el desempeño catalítico del catalizador descrito en el capítulo V, en donde la adición de CO_2 no alteró significativamente la estabilidad de este catalizador.

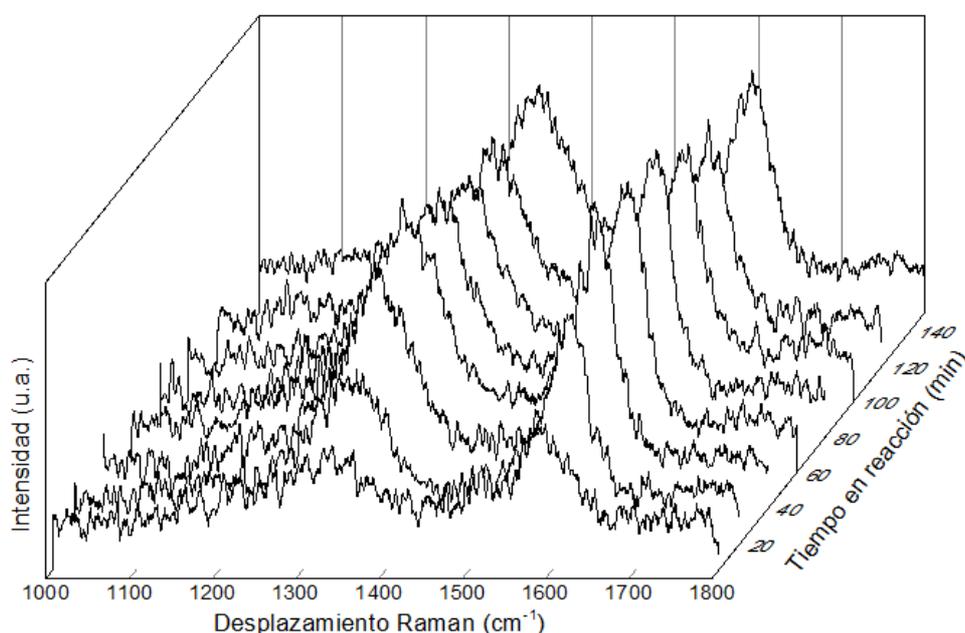


Figura VI.9 Espectros Raman *operando* del catalizador Co/Ce(10)-Si evaluado en el reformado de etanol con vapor asistido con CO_2 . $T= 500^\circ\text{C}$. $R=5$. $\text{CO}_2/\text{EtOH}= 1$. $P= 1\text{ atm}$.

El seguimiento de los productos gaseosos se muestra en la **Figura VI.10**. Se ilustra únicamente la primera hora en reacción, debido a que los compuestos analizados permanecieron constantes después de 45 minutos de evaluación. Se observa que el H_2 incrementa su intensidad desde el inicio de la reacción, estabilizándose después de aproximadamente 30 minutos. No obstante, se observa una leve disminución de la intensidad en los siguientes 15 minutos, permaneciendo en este valor hasta el final de la experiencia. Este decrecimiento se puede atribuir al desfavorecimiento de las reacciones productoras de H_2 (como la reacción de WGS) debido a la adición de CO_2 . Por otro lado, el CH_4 y el CO presentan el mismo comportamiento descrito en el reformado de etanol

con vapor, aumentando en los primeros minutos hasta encontrar un máximo y después disminuyendo hasta estabilizarse. El CO₂ presentó un comportamiento diferente al del reformado de etanol con vapor, debido a que al igual que las demás especies, su intensidad aumenta en los primeros 10 minutos y posteriormente decrece hasta estabilizarse. Este comportamiento se podría deber a que la adición de CO₂ en la alimentación favorece la reacción inversa de Boudouard, la cual representa un consumo de este compuesto.

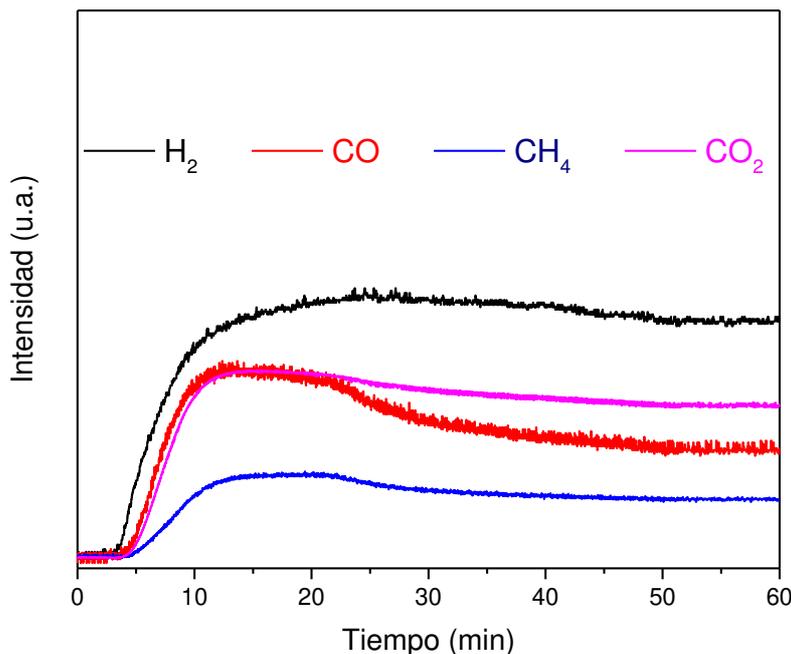


Figura VI.10 Señales de los productos de reacción *operando* para el catalizador Co/Ce(10)-Si en el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂. T= 500 °C. R= 5. CO₂/EtOH= 1.

Notar que si bien en esta experiencia se alimentó una corriente de CO₂ con la mezcla reaccionante, la señal asociada a este compuesto incrementó minutos después de la detección del H₂. Este fenómeno se puede atribuir a una posible disolución del CO₂ en el agua presente en el condensador, previo al ingreso al espectrómetro de masas, retrasando así el tiempo de aparición de este gas.

Al comparar la intensidad relativa del hidrógeno en esta experiencia con la observada en el reformado de etanol con vapor, se puede observar una disminución en la producción de hidrógeno, concordando con lo observado en las evaluaciones catalíticas del capítulo V.

VI.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* DE LOS CATALIZADORES USADOS

Con el objetivo de estudiar las especies carbonosas formadas en reacción (reformado de etanol con vapor y reformado oxidativo), después de la evaluación catalítica *operando* en la celda Linkam, los sólidos fueron enfriados en flujo de inerte (Ar) y posteriormente se calentaron en una corriente oxidante (O₂(20%)/Ar). Se empleó una rampa escalonada, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, realizando isoterms durante 10 minutos cada 100 °C, con el propósito de adquirir el espectro Raman a temperatura constante. Para el caso del material usado en el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂, se empleó como corriente oxidante una mezcla CO₂(50%)/Ar, con el objetivo de investigar la capacidad para oxidar compuestos carbonosos de este gas a diferentes temperaturas.

VI.5.1 Catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor

En las experiencias de oxidación seguidas por Raman para el catalizador Co/La(20)-Si usado (**Figura VI.11**), se puede observar la disminución de las bandas D y G, asociadas a depósitos carbonosos, a medida que aumenta la temperatura. Cuando la celda alcanza los 400 °C, no se observan señales de especies carbonosas, indicando su remoción completa, o llegando a límites no detectables por el equipo. Es de resaltar que cuando la temperatura alcanzó los 500 °C se observó la aparición de una leve señal a 695 cm⁻¹, la cual se asocia a la espinela Co₃O₄ (no mostrado).

En la **Figura VI.12** se muestran los espectros Raman *in situ* para la oxidación del catalizador Co/Ce(10)-Si usado, observándose igualmente la disminución de las señales del carbón a medida que aumenta la temperatura. No obstante, en este material a 400 °C aún se observan las bandas D y G de las especies carbonosas, eliminándose por completo cuando la temperatura llegó a 500 °C, a pesar que la intensidad inicial de los picos del carbón gráfico fueron de menor intensidad con respecto al catalizador con lantano. Adicionalmente, se muestra la región de menor desplazamiento Raman, observándose la aparición del pico de mayor intensidad de la espinela Co₃O₄ alrededor de 695 cm⁻¹ (A_{1g}), asignado a la vibración de los átomos de oxígeno dentro de la unidad octaédrica [4–6]. A diferencia del catalizador con lantano, la señal del óxido de cobalto aparece desde los 400 °C, existiendo aún las señales de las bandas D y G del carbón gráfico. La presencia de la espinela Co₃O₄ podría influir en el quemado de los depósitos carbonosos, dado que en

el espectro tomado a 500 °C las bandas a desplazamientos Raman mayores a 1000 cm^{-1} desaparecen. En este sentido, se ha reportado que especies como la espinela Co_3O_4 y el CeO_2 favorecen la oxidación del carbón a menores temperaturas [21,22].

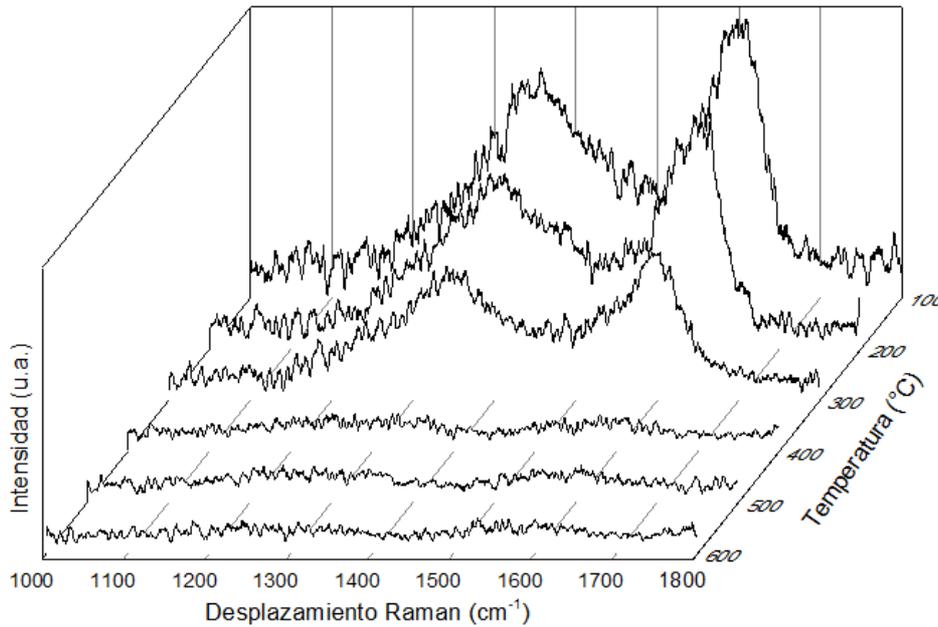


Figura VI.11 Espectros Raman *in situ* de la oxidación del catalizador Co/La(20)-Si usado en el reformado de etanol con vapor. T= 500 $^{\circ}\text{C}$, R= 5.

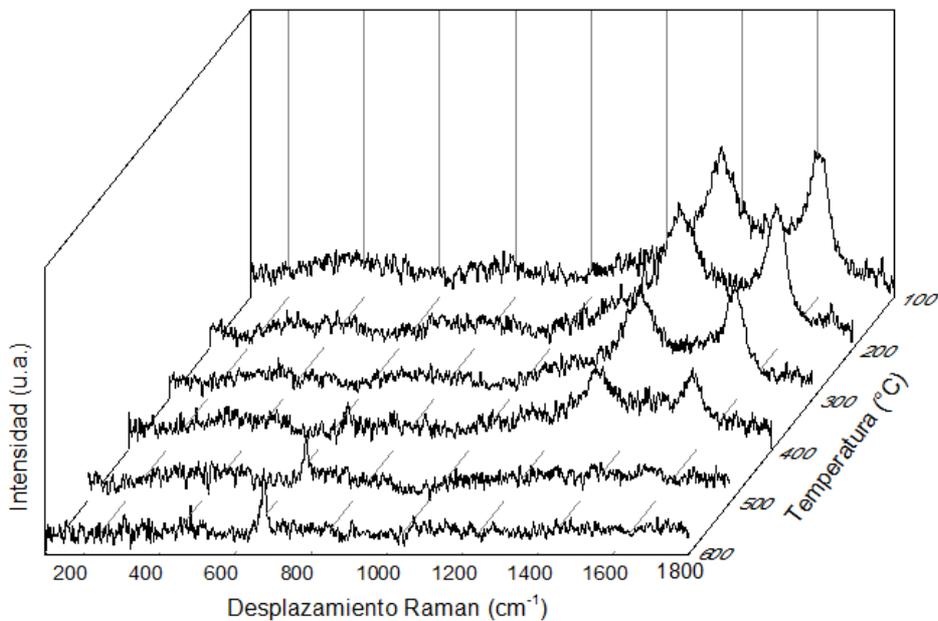


Figura VI.12 Espectros Raman *in situ* de la oxidación del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en el reformado de etanol con vapor. T= 500 $^{\circ}\text{C}$, R= 5.

Notar que con el propósito de regenerar el catalizador, es importante la oxidación de los depósitos carbonosos a la misma temperatura de reacción (500 °C). Este comportamiento fue observado igualmente por Madeira y colaboradores [26] al realizar el estudio de la regeneración, mediante un tratamiento oxidativo, de catalizadores de Rh soportado sobre alúmina usados en el reformado de glicerol a 400 °C. Los autores reportaron que al realizar oxidaciones a 500 °C después de cuatro horas en reacción, removieron el carbón depositado y recuperaron aproximadamente la actividad inicial del material. De esta forma mejoraron el desempeño catalítico en la evaluación en 16 horas de reacción, comparado con la experiencia sin regeneración.

Es de aclarar que las experiencias de oxidación mediante Raman *in situ* brindan información diferente a la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO), en donde se cuantificó el CO₂ generado hasta temperaturas alrededor de 600 °C para ambos catalizadores. En el presente caso, se emplea una rampa de calentamiento escalonada, posibilitando el quemado catalítico del carbón en la zona isotérmica donde se realiza la adquisición del espectro.

En resumen, en las experiencias de oxidación seguidas por Raman *in situ* se pudo observar que mediante la exposición de los catalizadores usados a una corriente de O₂/Ar fue posible eliminar completamente los depósitos carbonosos a una temperatura de 500 °C, lo cual es importante si se piensa en una posible regeneración de los materiales. Por otro lado, en el catalizador soportado sobre CeO₂-SiO₂ fue posible observar adicionalmente la aparición de la espinela Co₃O₄ la cual estaría favoreciendo el quemado catalítico del carbón.

VI.5.2 Catalizadores usados en el reformado oxidativo de etanol con vapor

En la **Figura VI.13** se muestran los espectros Raman *in situ* de la oxidación de los depósitos carbonosos presentes en el catalizador Co/La(20)-Si usados en el reformado oxidativo de etanol. Se puede observar al inicio de la experiencia dos picos bien definidos a 1360 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ correspondientes a las bandas D y G del carbón gráfico, respectivamente. Estas señales se pudieron detectar incluso a 500 °C, con una muy leve intensidad, mientras que se observa la aparición de la señal principal de la espinela Co₃O₄ (695 cm⁻¹) a partir de los 400 °C. La presencia del óxido de cobalto a menores temperaturas así como la menor intensidad de las señales del carbón, en comparación al reformado de etanol con vapor, se podría atribuir al agregado de oxígeno en la evaluación

catalítica que estaría favoreciendo la oxidación de depósitos carbonosos formados en reacción.

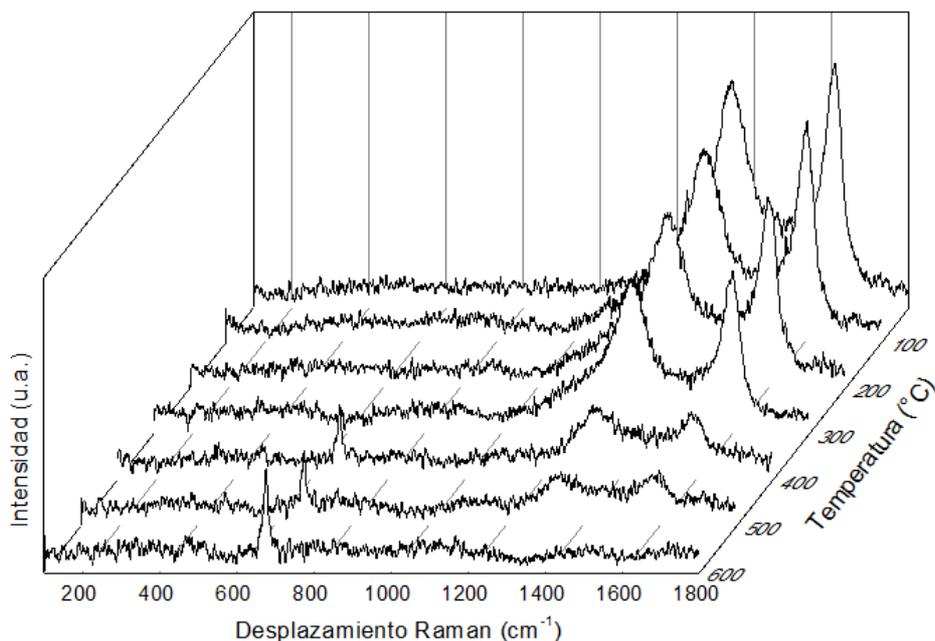


Figura VI.13 Espectros Raman *in situ* de la oxidación del catalizador Co/La(20)-Si usado en el reformado oxidativo. T= 500 °C, R= 5. R₀= 0,25

Los espectros Raman *in situ* obtenidos en la oxidación del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en reformado oxidativo (**Figura VI.14**) presentó las bandas D y G del carbón hasta los 300 °C. Al llegar a 400 °C, se observa únicamente el modo de vibración A_{1g} de la espinela Co₃O₄ a 695 cm⁻¹ y dos señales a 485 cm⁻¹ y 525 cm⁻¹ de menor intensidad, asociadas a los modos vibracionales E_g y F_{2g}⁽²⁾ del óxido de cobalto. A mayores temperaturas, se observa el aumento de la intensidad de los picos del Co₃O₄, sin la presencia de señales asociadas a carbón grafitico. En este caso, se evidencia la remoción del carbón detectable por Raman a menores temperaturas y señales más intensas para el óxido de cobalto, en contraste con la experiencia en reformado de etanol con vapor (**Figura VI.12**). Este comportamiento se puede asociar con los resultados de la caracterización del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en reformado oxidativo en el capítulo V, dado que la deposición de carbón en este material presentó una disminución cercana al 80%, en comparación con el reformado de etanol con vapor.

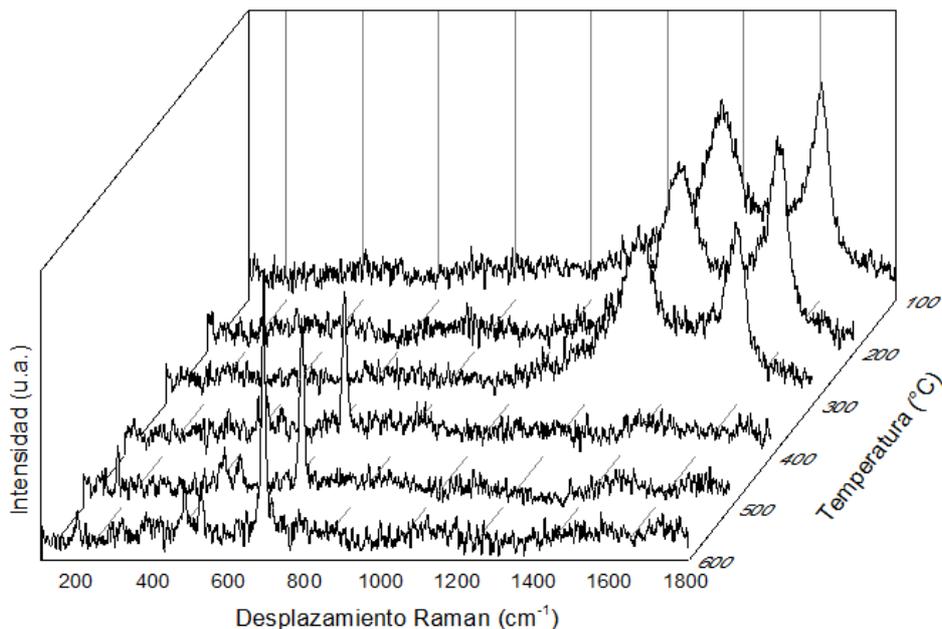


Figura VI.14 Espectros Raman *in situ* de la oxidación del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en el reformado oxidativo. T= 500 °C, R= 5. R_O= 0,25

En síntesis, la oxidación de los catalizadores usados en la reacción de reformado oxidativo de etanol presentó intensidades iniciales más bajas para el carbón y más altas para las bandas de la espinela Co₃O₄ al finalizar la experiencia, en comparación al reformado de etanol con vapor. Este comportamiento corrobora los beneficios del agregado de O₂ al favorecer la remoción de carbón, lo cual explicaría la mejor estabilidad catalítica reportada en capítulos anteriores.

VI.5.3 Catalizadores usados en el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂

La oxidación de los depósitos carbonosos generados en el reformado de etanol asistido con CO₂ en el catalizador Co/Ce(10)-Si fue realizada alimentando una corriente de CO₂(50%)/Ar, empleando una rampa de calentamiento escalonada. En la **Figura VI.15** se observa que al aumentar la temperatura a 300 °C, los espectros no presentaron cambios en la intensidad de las bandas a 1360 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ asociadas a los depósitos carbonosos. A 400 °C se puede notar una leve disminución de estas señales, manteniendo la misma intensidad hasta los 600 °C. Cuando la temperatura de la celda alcanza 700 °C se observa una clara disminución de las bandas D y G, lo que se atribuye a la oxidación de depósitos carbonosos en presencia de CO₂. No obstante, notar que incluso a 700 °C no se logra la oxidación completa de los depósitos carbonosos. Además, no se observaron

las señales de la espinela Co_3O_4 al finalizar la experiencia, probablemente debido a que el óxido de cobalto estaría bloqueado por el carbón generado en reacción.

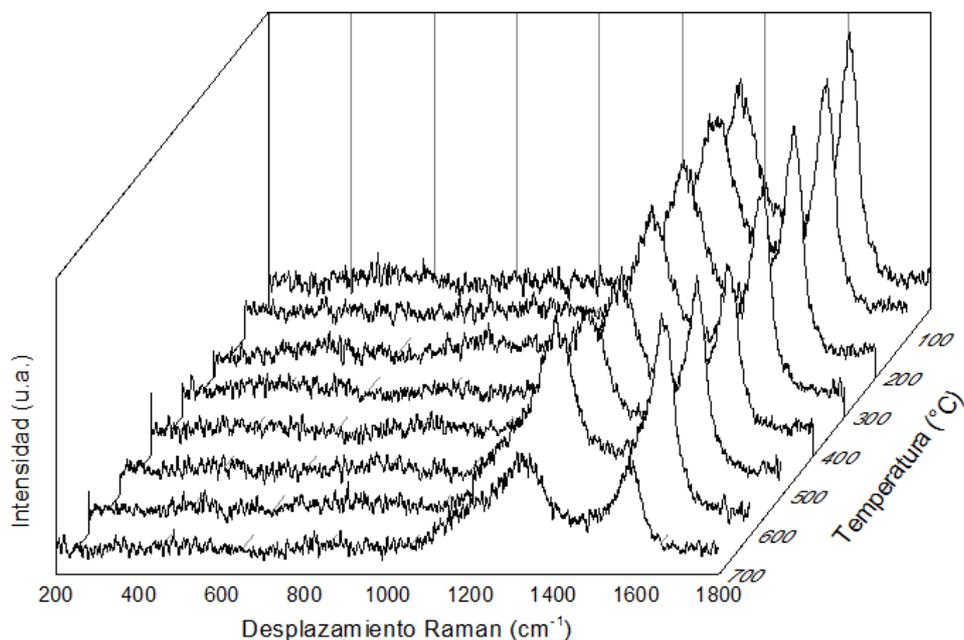
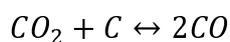


Figura VI.15 Espectros Raman *in situ* de la oxidación del catalizador Co/Ce(10)-Si usado en el reformado de etanol asistido con CO_2 . $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$, $R= 5$. $\text{CO}_2/\text{EtOH}= 1$.

Con el fin de analizar cuidadosamente la oxidación del carbón en presencia de CO_2 se realizó el seguimiento del CO y CO_2 . En la **Figura VI.16** se ilustra la evolución de estas especies junto con la temperatura de la celda, con el fin de apreciar el cambio en la señal de las especies con la rampa de calentamiento. Se observa que a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta una pequeña perturbación, detectable por el espectrómetro, disminuyendo la intensidad del CO_2 y aumentando la del CO. Es de resaltar que el tiempo de respuesta del equipo (alrededor de tres minutos) explicaría el leve retraso del cambio en la señal, con respecto al momento en el que la celda alcanzó los $500\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas mayores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un incremento considerable de la señal del CO, coincidiendo con la caída en la intensidad del CO_2 , volviendo a los valores iniciales cuando la temperatura llega a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Este consumo de CO_2 y aumento de CO estaría indicando la existencia de la reacción inversa de Boudouard a temperaturas mayores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, favoreciendo la eliminación de depósitos carbonosos.



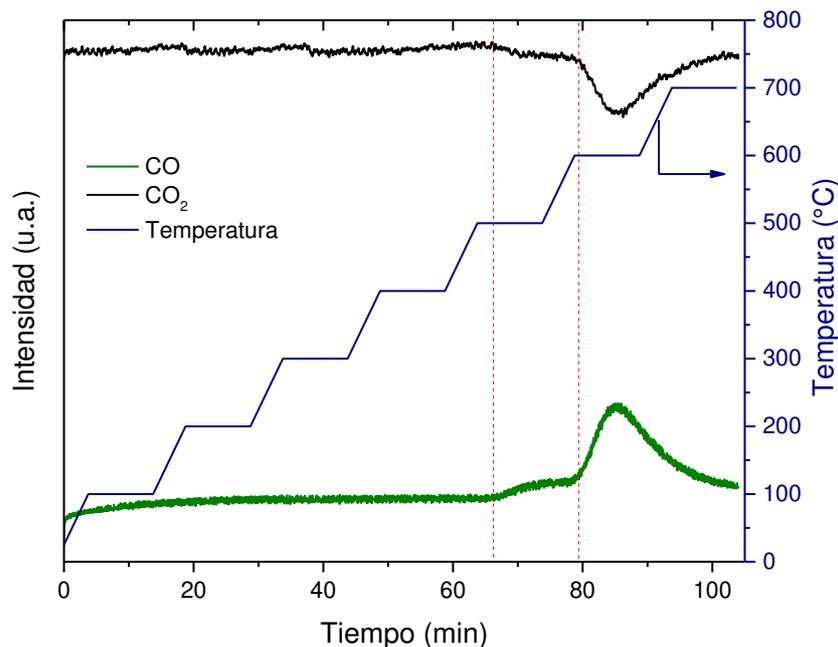


Figura VI.16 Seguimiento de las especies generadas en la oxidación con CO₂ para el catalizador Co/Ce(10)-Si usado en el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂. T= 500 °C. R= 5. CO₂/EtOH= 1.

El leve consumo de CO₂ evidenciado a 500 °C se puede relacionar con la menor deposición de carbón determinada por TPO en el catalizador evaluado en reacción durante 15 horas (capítulo V), en comparación al reformado de etanol con vapor, evidenciando los beneficios de la adición de CO₂ en la alimentación al reactor. Las ventajas del reformado de etanol asistido con CO₂ fueron reportadas también por Homs y colaboradores [27] en catalizadores de Ni evaluados a 600 °C, evidenciando una mejora en la estabilidad del catalizador dada la remoción parcial de depósitos carbonosos. El estudio realizado por estos autores coincide con la oxidación en CO₂ realizada en este capítulo, donde a pesar de aumentar la temperatura por encima de 600 °C no se logra remover en su totalidad los depósitos carbonosos generados en reacción.

En este sentido, Marin y colaboradores [28] estudiaron la oxidación de depósitos carbonosos en catalizadores de Ni y Ni-Fe soportados sobre MgAl₂O₄, generados en la reacción de reformado seco de metano, empleando una corriente de CO₂. Los autores reportaron la aparición de un pico de CO en el perfil de oxidación del catalizador monometálico centrado cerca de 620 °C, mientras que el sólido con Ni-Fe presentó un hombro a 620 °C y un pico esbelto a 730 °C. Con fines comparativos, realizaron la oxidación con CO₂ de grafito, en donde no se evidenciaron señales de CO en todo el rango de temperatura medido (430 – 930 °C). El estudio concluyó que el mecanismo de

oxidación de depósitos carbonosos en CO₂ es altamente dependiente de la fase activa del catalizador.

En resumen, el tratamiento del catalizador usado en flujo de CO₂/Ar permitió evidenciar la oxidación de los depósitos carbonosos a partir de los 500 °C. No obstante, alcanzando temperaturas de 700 °C no fue posible eliminar la totalidad de las especies carbonosas.

VI.6 CONCLUSIONES

Las experiencias de reducción seguida por Raman *in situ* de los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si permitió evidenciar la desaparición total de las señales de la espinela Co₃O₄ a 500 °C, estando en concordancia con los estudios de TPR de los capítulos III y IV, indicando la reducción total volumétrica del cobalto en los dos materiales.

Mediante espectroscopia Raman *operando* se analizaron las estructuras carbonosas y sus cambios en el tiempo de reacción, en simultáneo con la evolución de los productos de reacción. En los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si evaluados en la reacción de reformado de etanol con vapor se observó la aparición de señales características del carbón después de los primeros minutos en reacción, presentando diferentes niveles de ordenamiento. Dentro de los productos de reacción detectados por el espectrómetro de masas, se evidenció el incremento de H₂ y CO₂ en los primeros 50 minutos de reacción, mientras que el comportamiento del CO y el CH₄ presentó un decrecimiento después de 15 minutos, probablemente debido a que la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y reformado de metano se vieron favorecidas, aumentando así el rendimiento a hidrógeno. Las medidas Raman *operando* en el reformado oxidativo mostraron una disminución en la intensidad de las bandas, en comparación al reformado de etanol, lo que se relaciona con la mayor estabilidad catalítica de los materiales en reacción. Para el caso del reformado de etanol asistido con CO₂, se observó la misma tendencia en la formación de depósitos carbonosos obtenida para el reformado de etanol con vapor.

Mediante las medidas de Raman *in situ* de la oxidación (en una corriente de O₂/Ar) de los catalizadores usados en las diferentes reacciones evaluadas, se observó la progresiva disminución en la intensidad de las bandas D y G, desapareciendo por completo a 500 °C, lo que indicaría la oxidación total del carbón gráfico. La baja

temperatura de quemado de los depósitos carbonosos (comparado a las de oxidación de grafito puro) junto con la aparición de las señales de la espinela Co_3O_4 se pueden relacionar con el quemado catalítico del carbón formado en reacción. Al emplear CO_2/Ar como corriente oxidante, no se logró la remoción total de las especies carbonosas, sin embargo, se confirmó la remoción parcial de carbón mediante la reacción inversa de Boudouard a partir de 500 °C.

VI.7 REFERENCIAS

- [1] A. Chakrabarti, M.E. Ford, D. Gregory, R. Hu, C.J. Keturakis, S. Lwin, Y. Tang, Z. Yang, M. Zhu, M.A. Bañares, I.E. Wachs, *Catal. Today* 283 (2017) 27–53.
- [2] J.R. Rodriguez, S.B. Aguirre, V.G. Pol, *J. Power Sources* 437 (2019) 226851.
- [3] M.A. Bañares, *Adv. Mater.* 23 (2011) 5293–5301.
- [4] F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M.A. Bañares, J.F. Fernandez, *ChemCatChem* 5 (2013) 1431–1440.
- [5] P.J. Jodłowski, R.J. Jędrzejczyk, A. Rogulska, A. Wach, P. Kuśtrowski, M. Sitarz, T. Łojewski, A. Kołodziej, J. Łojewska, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131 (2014) 696–701.
- [6] A. Choya, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, J.I. Gutiérrez-Ortiz, R. López-Fonseca, *Appl. Catal. B Environ.* 237 (2018) 844–854.
- [7] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 225–232.
- [8] B.M. Reddy, A. Khan, P. Lakshmanan, M. Aouine, S. Loridant, J.C. Volta, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3355–3363.
- [9] L. Katta, T. Vinod Kumar, D.N. Durgasri, B.M. Reddy, *Catal. Today* 198 (2012) 133–139.
- [10] L.M.M. Martínez, M. Araque, M.A. Centeno, A.C. Roger, *Catal. Today* 242 (2015) 80–90.
- [11] R. Escribano, J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev, *Vib. Spectrosc.* 26 (2001) 179–186.

- [12] L. Coronel, J.F. Múnera, A.M. Tarditi, M.S. Moreno, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 254–266.
- [13] A.R. Passos, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, V. Briois, *Catal. Today* 336 (2019) 122–130.
- [14] A. Casanovas, N.J. Divins, A. Rejas, R. Bosch, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 13681–13690.
- [15] M.N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M.C. Abello, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 8712–8719.
- [16] A.R. Passos, C. La Fontaine, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, V. Briois, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 6297–6301.
- [17] A.R. Passos, L. Martins, S.H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, *Catal. Today* 229 (2014) 88–94.
- [18] D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841–3863.
- [19] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro, *Catal. Commun.* 5 (2004) 611–615.
- [20] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *J. Clean. Prod.* 166 (2017) 263–272.
- [21] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103290.
- [22] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, *Mol. Catal.* (2018) 0–1.
- [23] C. Rodríguez, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Surf. Sci.* 485 (2019) 293–303.
- [24] F. Basile, R. Mafessanti, A. Fasolini, G. Fornasari, E. Lombardi, A. Vaccari, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 41–52.
- [25] 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, *J. Catal.* 268 (2009) 268–281.
- [26] J.M. Silva, L.S. Ribeiro, J.J.M. Órfão, M.A. Soria, L.M. Madeira, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 2461–2473.

- [27] L. Bednarczuk, P. Ramírez De La Piscina, N. Homs, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 5256–5263.
- [28] S.A. Theofanidis, R. Batchu, V. V. Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 42–55.

Capítulo VII

**REACTORES DE MEMBRANA PARA
LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO DE
ALTA PUREZA**

VII.1 RESUMEN

En los capítulos III y IV se estudiaron catalizadores en base a Co soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, respectivamente. De los materiales sintetizados, los sólidos con 20 %p/p La_2O_3 y 10 %p/p CeO_2 mostraron las mejores propiedades catalíticas en un reactor de flujo convencional a 500 °C, 1 atm y una relación agua/etanol de 5, siendo éstos candidatos para ser evaluados en reactores de membrana.

Se emplearon dos tipos de membranas, una membrana Pd-Au sintetizada por el grupo de investigación, y otra membrana comercial Pd-Ag. En las medidas catalíticas del reactor de membrana, se operó con el mayor tiempo de contacto ($W/F= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$), asegurando un 100% de conversión de etanol. Se analizó la influencia del área de permeación, la configuración de los flujos, y el flujo del gas de arrastre (empleado como fuerza impulsora) sobre la distribución de productos, y la recuperación y producción total de hidrógeno.

Adicionalmente, se realizó una experiencia en el reactor de membrana disminuyendo el tiempo de contacto ($W/F= 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$) para el catalizador Co/Ce(10)-Si, con el objetivo de analizar su comportamiento catalítico (conversión, recuperación y rendimiento a hidrógeno) cuando no opera en condiciones de equilibrio termodinámico.

VII.2 INTRODUCCIÓN

El concepto de intensificación de procesos pretende desarrollar tecnologías más seguras, alcanzar mayores eficiencias en los equipos utilizados, reducir costos de operación, generar la menor cantidad posible de residuos e incrementar la productividad del proceso [1]. En este sentido, se ha estudiado la implementación de equipos que realicen múltiples funciones, como el acoplamiento del proceso productivo con la purificación del compuesto de interés. En el caso puntual del reformado de etanol con vapor, ocurren un conjunto de reacciones en paralelo que disminuyen la producción de hidrógeno. Dependiendo de la aplicación del hidrógeno (industria química, celdas de combustible, entre otros) se requieren distintos grados de pureza. Por tanto, es necesario contar con una posterior etapa de separación, en la que la tecnología de membranas se presenta como una interesante alternativa. Entre éstas, las membranas de Pd y sus aleaciones se destacan debido a su alta selectividad a H₂ [2,3].

Se ha investigado el acoplamiento de la reacción de reformado etanol con la purificación de hidrógeno en una sola etapa, mediante la implementación de un reactor de membrana [4]. De esta forma se puede obtener hidrógeno de alta pureza a partir de una fuente renovable en un solo dispositivo. Si bien la reacción de reformado de etanol no posee restricciones termodinámicas [5], y puede alcanzar el 100% de conversión de etanol en un reactor de flujo convencional, el reactor de membrana permite mejorar principalmente la selectividad y producción total de H₂.

En la operación del reactor de membrana, es conveniente incrementar la fuerza impulsora de permeación del hidrógeno a través de la membrana, con el objetivo de aumentar su recuperación. Por tanto, se podría aplicar vacío del lado permeado o aumentar la presión de operación en el reactor, incrementando la presión parcial de H₂ en el retenido y favoreciendo su permeación. Este aumento de presión tiene como ventaja el aumento en la recuperación de H₂ de alta pureza, pero implica a su vez una disminución en la producción total de H₂, dada la termodinámica de la reacción de reformado (reacción con incremento de número de moles) [6,7]. Goldbach y colaboradores [4] evidenciaron este fenómeno al aumentar la presión hasta 1,8 MPa en reactores de membrana empleando un catalizador de Ir/CeO₂ y una membrana de Pd a 500 °C. Los autores reportaron una disminución en el rendimiento a H₂ a la máxima presión a pesar de obtener valores mayores de recuperación.

Por otro lado, otra forma de aumentar la fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana, es mediante la alimentación de un gas de arrastre diluyendo la concentración de hidrógeno del lado permeado, disminuyendo su presión parcial y aumentando su flujo a través de la membrana. Li et al. [8] analizaron diferentes posibilidades para aumentar la fuerza impulsora en reactores de membrana, operando el sistema en vacío, aumentando la presión, aumentando el área de la membrana e implementando un gas de arrastre. Ellos concluyeron que es conveniente el uso de un gas de arrastre cuando se produce un aumento superior al 10% en el flujo de H₂ permeado.

Debido a que se ha reportado que los depósitos carbonosos, además de desactivar el catalizador, también pueden deteriorar la integridad de la membrana [9], resulta de vital importancia la elección del catalizador para ser usado en el reactor de membrana. Tal limitación puede ser superada con el uso de catalizadores activos, estables y selectivos a H₂, que inhiban la formación o catalicen la eliminación de los depósitos carbonosos.

En este capítulo se estudió el desempeño de los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si en reactores de membrana, analizando el efecto de diferentes variables de operación (área de permeación, flujo de gas de arrastre, configuración de la membrana y tiempo de contacto) sobre la producción de H₂.

VII.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS

En el presente capítulo se emplearon dos tipos de membrana tubulares, las cuales fueron caracterizadas previo a su uso en reacción. La primera fue una membrana Pd-Au de 9,6 mm de diámetro, sintetizada por otros integrantes del grupo de investigación [10], empleando deposición autocatalítica secuencial de Pd y Au sobre tubos porosos de acero inoxidable 316L modificados con ZrO₂ (espesor de 27 μm aproximadamente). Por otro lado, la segunda fue una membrana comercial tubular densa de Pd-Ag de 50 μm de espesor y 3,3 mm de diámetro, provista por *REB Research & Consulting*.

Para ambas membranas, se determinó la permeancia aplicando la ley de Sieverts a diferentes temperaturas, utilizando una mezcla H₂(10%)/Ar.

$$F_{H_2} = K_{H_2} \cdot (P_{H_2 \text{ retenido}}^{0,5} - P_{H_2 \text{ permeado}}^{0,5})$$
$$K_{H_2} = \frac{P_e}{\varepsilon}$$

En donde, F_{H_2} es el flujo de hidrógeno ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) que atraviesa la membrana, K_{H_2} es la permeancia ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-n}$), P_e es la permeabilidad ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-n}$) y ε es el espesor de la película de Pd-Ag o Pd-Au (m).

El exponente de la presión puede tomar diferentes valores dependiendo del mecanismo de permeación y el espesor de la membrana. En general, para membranas densas de espesores mayores a 10 μm , el exponente se encuentra entre 0,5 y 1 [11]. Un valor de 0,5 se utiliza para comportamientos ideales, donde las etapas de adsorción/desorción y difusión controlan el mecanismo de solución-difusión, mientras que valores mayores (entre 0,5 y 1) son asociados a defectos en la película, adsorción de contaminantes, dilatación de la red cristalina, entre otros factores. Un valor del exponente de la presión de 1 indicaría que la permeación está gobernada por un mecanismo Knudsen/Poiseuille, en el cual la difusión a través del volumen de la membrana es muy rápida y la resistencia a la transferencia de masa debido a interacciones superficiales se convierte en el proceso controlante [12].

Al graficar los flujos de permeación en función de la fuerza impulsora para ambas membranas, el mejor ajuste se encontró para un valor del exponente de la presión de 0,5, indicando que se puede asumir que el flujo de permeación de hidrógeno tiene un comportamiento ideal, siguiendo el mecanismo de la ley de Sieverts.

A partir de una expresión tipo Arrhenius es posible determinar la energía de activación, E_A , y el factor pre-exponencial de la permeabilidad, P_e^0 .

$$P_e = P_e^0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Reemplazando esta ecuación en la ley de Sieverts, se puede obtener una expresión lineal en función de la temperatura, donde la pendiente de la recta permite estimar la energía de activación, E_A .

$$\ln(K_{H_2}) = \ln\left(\frac{F_{H_2}}{P_{\text{retenido}}^{0,5} - P_{\text{permeado}}^{0,5}}\right) = -\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{P_e^0}{\varepsilon}\right)$$

VII.3.1 Membrana Pd-Au

Teniendo en cuenta la expresión lineal obtenida previamente, en la **Figura VII.1** se muestra la variación de la permeancia con la temperatura. Notar que el valor obtenido para K_{H_2} aumenta a medida que se incrementa la temperatura. Al realizar una regresión

lineal sobre los puntos experimentales ($R^2= 0,9966$), se obtuvo que la pendiente fue de $-1,5 \pm 0,12$ K y el intercepto con el origen fue $-16,5 \pm 0,2$. Con esta información se estimó la energía de activación E_a , obteniendo un valor de $12,6$ kJ mol $^{-1}$. El valor obtenido se encuentra en el rango reportado en la literatura para membranas Pd-Au con contenidos de oro menores al 10% ($10,6 - 18,1$ kJ mol $^{-1}$) [13–16], teniendo en cuenta que la membrana sintetizada por el grupo de investigación tiene alrededor de 5 %p/p de Au [17]. Los autores coincidieron en que el agregado de Au disminuye la energía de activación de la película de Pd, cuando el contenido no excede el 20%, disminuyendo levemente la dependencia de la permeabilidad con la temperatura.

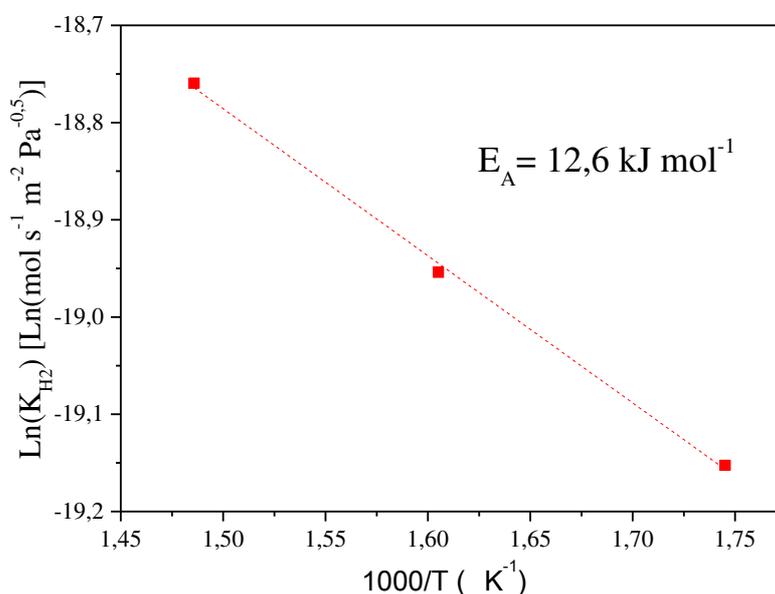


Figura VII.1 Permeancia en función de la temperatura para la membrana Pd-Au

VII.3.2 Membrana Pd-Ag

Para la membrana de Pd-Ag, en la **Figura VII.2** se ilustra la variación de la permeancia con respecto a la temperatura. En este caso mediante una regresión lineal ($R^2= 0,9992$) se determinó una pendiente de $-3,1 \pm 0,06$ K y una ordenada al origen $-4,1 \pm 0,08$. El valor de E_A estimado fue de $27,4$ kJ mol $^{-1}$, siendo comparable con la energía de activación reportada por Tosti et al. [18] ($30,1$ kJ mol $^{-1}$) en membranas densas de Pd-Ag producidas por enrollado en frío.

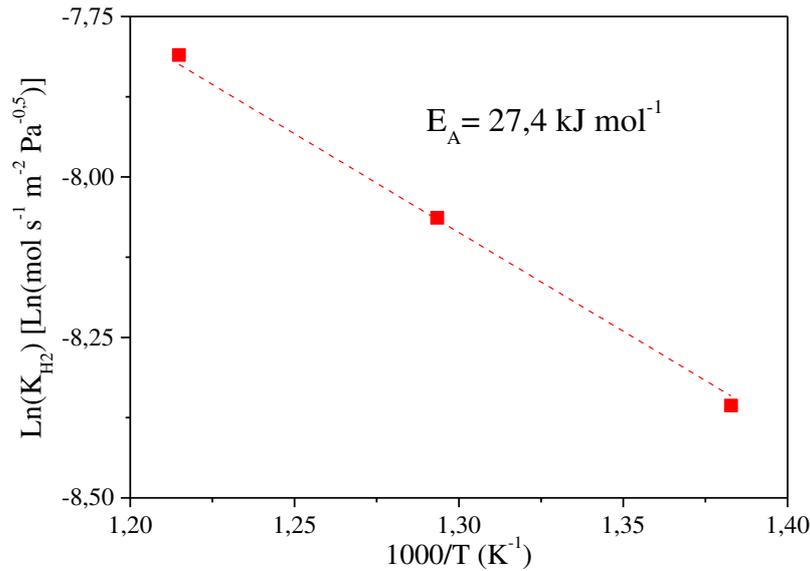


Figura VII.2 Permeancia en función de la temperatura para la membrana Pd-Ag

Adicionalmente, para la operación de los reactores de membrana en esta Tesis se emplearon diferentes caudales de un gas de arrastre (Ar) en el lado permeado, con el fin de aumentar la fuerza impulsora de permeación de H₂. Por tal motivo, se realizaron experiencias de permeación de hidrógeno modificando el caudal del gas de arrastre, para lo cual se define una relación de gas de arrastre para este gas (RGA-H₂).

$$RGA - H_2 = \frac{\text{Flujo de gas de arrastre (mL min}^{-1}\text{)}}{\text{Flujo H}_2 \text{ alimentado (mL min}^{-1}\text{)}}$$

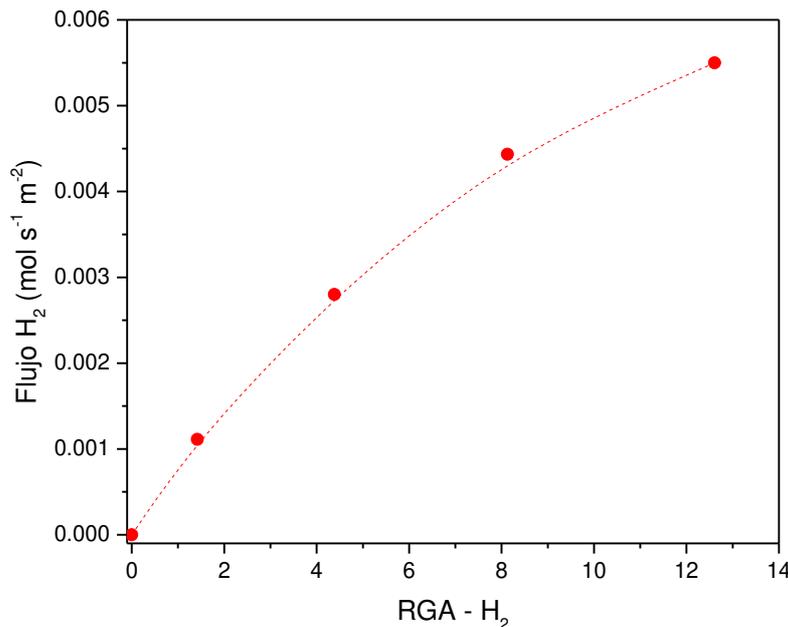


Figura VII.3 Flujo de hidrógeno permeado en la membrana Pd-Ag. T= 500 °C.
Corriente alimentada: H₂(10%)/Ar

En la **Figura VII.3** se ilustra el flujo de hidrógeno permeado a una temperatura de 500 °C en función de la relación de gas de arrastre, alimentando una corriente de H₂(10%)/Ar a la membrana. Se corroboró así la influencia positiva del flujo de gas de arrastre sobre la permeación de hidrógeno. Estas medidas de permeación en flujo de hidrógeno diluido fueron realizadas previo a cada evaluación catalítica, con el objetivo de asegurar que la permeación de la membrana fuera la misma para cada experiencia en reacción.

VII.4 EVALUACIONES CATALÍTICAS EN REACTORES DE MEMBRANA

La producción y purificación de H₂, a partir de la reacción de reformado de etanol con vapor a 500 °C, fue realizada acoplando membranas de Pd-Au y Pd-Ag al lecho catalítico, empleando los catalizadores que presentaron las mejores propiedades catalíticas, Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si. En este estudio, se analizó la influencia de variables como la relación de gas de arrastre, la configuración de los flujos y el área de permeación en el rendimiento total de hidrógeno, su recuperación y la distribución de productos. Para el análisis de los resultados del reactor de membrana se emplearon las definiciones de relación de gas de arrastre (RGA) y recuperación de hidrógeno.

$$RGA = \frac{\text{Flujo de gas de arrastre (mL min}^{-1}\text{)}}{\text{Flujo etanol alimentado (mL min}^{-1}\text{)}}$$

$$\text{Recuperación H}_2(\%) = \frac{\text{H}_2 \text{ permeado (mL min}^{-1}\text{)}}{\text{H}_2 \text{ total producido (mL min}^{-1}\text{)}} \cdot 100$$

VII.4.1 Membrana Pd-Au

Las evaluaciones catalíticas realizadas en el reactor acoplado a la membrana Pd-Au, se llevaron a cabo cargando 136 mg del catalizador Co/La(20)-Si (W/F= 3,3 10⁻² g h L⁻¹) y diluyendo con cuarzo molido (70 Mesh) hasta completar el área de permeación. Al igual que en las experiencias en flujo convencional, se empleó una relación molar agua/etanol de 5 (R= 5), temperatura de 500 °C, presión atmosférica y se realizó un pre-tratamiento de reducción del catalizador por dos horas a la temperatura de reacción. Se empleó el mayor tiempo de contacto para asegurar una conversión del 100% de etanol durante toda la experiencia, de esta forma los cambios en permeación, recuperación de H₂ y

distribución de productos serán únicamente atribuidos al efecto del acoplamiento de la membrana al sistema de reacción.

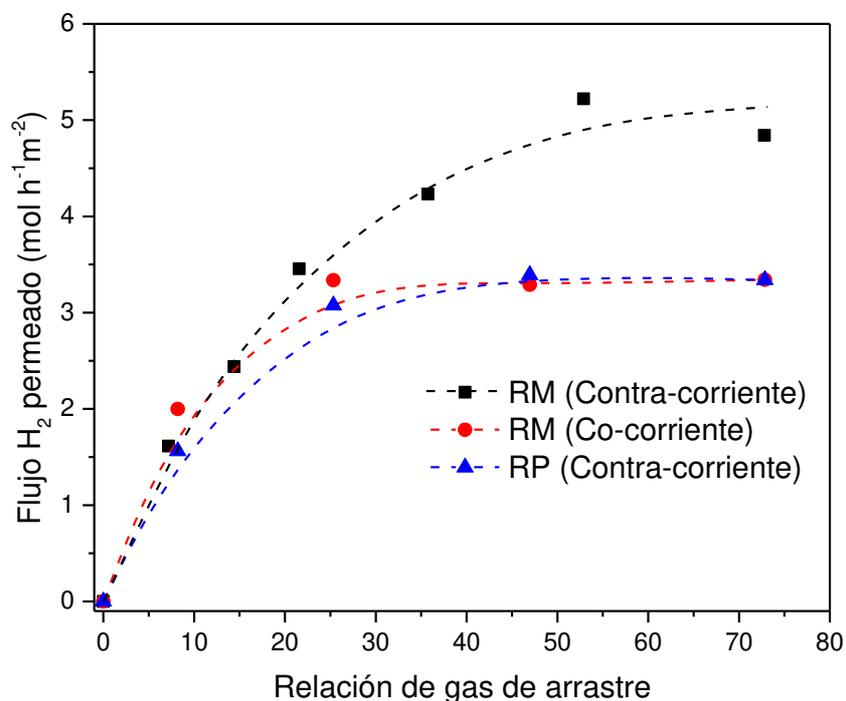


Figura VII.4 Flujo de hidrógeno permeado por área de permeación en diferentes configuraciones. Membrana= Pd-Au. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. Tiempo en reacción= 12 h. W/F= $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹. Catalizador= Co/La(20)-Si.

Empleando la membrana tubular Pd-Au se estudió el efecto de la configuración de los flujos sobre el desempeño catalítico del reactor acoplado a la membrana. En primera instancia, se analizaron las disposiciones de flujo de la corriente de gas de arrastre, co-corriente y contra-corriente, operando en la configuración de reactor de membrana (RM), como se ilustra en la **Figura VII.4** (los esquemas correspondientes a los diferentes modos de operación del reactor de membrana se presentan en el capítulo II). Se puede observar que para ambas disposiciones del flujo de gas de arrastre, el caudal de hidrógeno por área de permeación en la corriente del permeado aumenta a medida que se incrementa la relación de gas de arrastre, hasta llegar a una meseta donde permanece relativamente constante. Adicionalmente, se puede notar que a bajos valores de RGA no hay mayores diferencias entre las configuraciones, mientras que al aumentar la relación de gas de arrastre, la configuración en contra-corriente presenta una mayor permeación de H₂. Esta diferencia también pudo ser evidenciada al calcular la recuperación de H₂, dado que con el arreglo en contra-corriente fue posible alcanzar valores de 30%, mientras que con la

configuración en co-corriente se obtuvo una recuperación cercana al 25% para una relación de gas de arrastre de 73.

Estos resultados coinciden con lo reportado por Drioli y colaboradores [19], quienes estudiaron experimentalmente el efecto que tiene la configuración del flujo de gas de arrastre en reactores de membrana para la reacción de reformado de metanol. Los autores encontraron que a bajos flujos de gas de arrastre no existen diferencias entre los modos de operación, mientras que al aumentar el caudal del gas de arrastre se mejoró la recuperación y producción de hidrógeno en el modo contra-corriente. Por tanto, resaltan el uso de esta configuración para extraer mayor cantidad de H₂, explicando que la salida del lado retenido está en contacto con el inicio del lado permeado, donde la presión parcial de H₂ es muy cercana a 0, mejorando la fuerza impulsora de la permeación. En estudios más recientes, Basile y colaboradores [20,21], a partir de un modelo matemático y datos experimentales utilizando una membrana de Pd operada a 400 °C, estudiaron igualmente la influencia de la configuración de flujos en un reactor de membrana sobre el desempeño catalítico en la reacción de reformado de etanol. Los autores concluyeron que operando en el modo contra-corriente se obtiene una mayor recuperación de H₂, a relaciones de gas de arrastre menores a 90, probablemente debido a una mejor distribución de la fuerza impulsora de permeación a lo largo de la membrana. En la presente Tesis, la composición molar de hidrógeno en el retenido estuvo entre 7 y 4,5%, mientras que en el permeado varió entre 4 y 1% con el aumento de la RGA, existiendo siempre una diferencia en las presiones parciales que promovía el flujo de H₂ a través de la membrana.

Teniendo presente que los mayores flujos de permeación fueron obtenidos operando el reactor de membrana en modo contracorriente, se eligió dicha configuración de flujos para estudiar los arreglos de reactor de membrana y reactor permeador (arreglo en el que se dispone del lecho catalítico empacado en serie con la membrana). En la **Figura VII.4** se observa que a bajas relaciones de gas de arrastre (menor a 15) ambos modos de operación presentan la misma permeación de hidrógeno, mientras que a valores de RGA mayores a 20 el reactor de membrana presenta una mayor recuperación. Este resultado indica que el acoplamiento del lecho catalítico y la membrana selectiva en una sola etapa es beneficioso para la obtención de una mayor cantidad de hidrógeno con un alto grado de pureza en el permeado.

Mediante esta última experiencia se pudo evidenciar el efecto sinérgico que tiene el uso de un reactor de membrana sobre la permeación de hidrógeno. Este efecto fue observado también por Llorca y colaboradores [6,7] empleando como catalizador una hidrotalcita de cobalto ($[\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y un hidro-silicato de cobalto ($\text{Co}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$) soportados sobre cordierita, acoplado a una membrana Pd-Ag en las configuraciones de reactor de membrana (RM) y reactor permeador (RP), aumentando la presión de operación para mejorar la permeación de H_2 . Los autores reportaron que la configuración en RM llevó a un mayor rendimiento y recuperación de hidrógeno, atribuyéndolo a un desplazamiento de las reacciones productoras de hidrógeno debido a la remoción del mismo del medio de reacción.

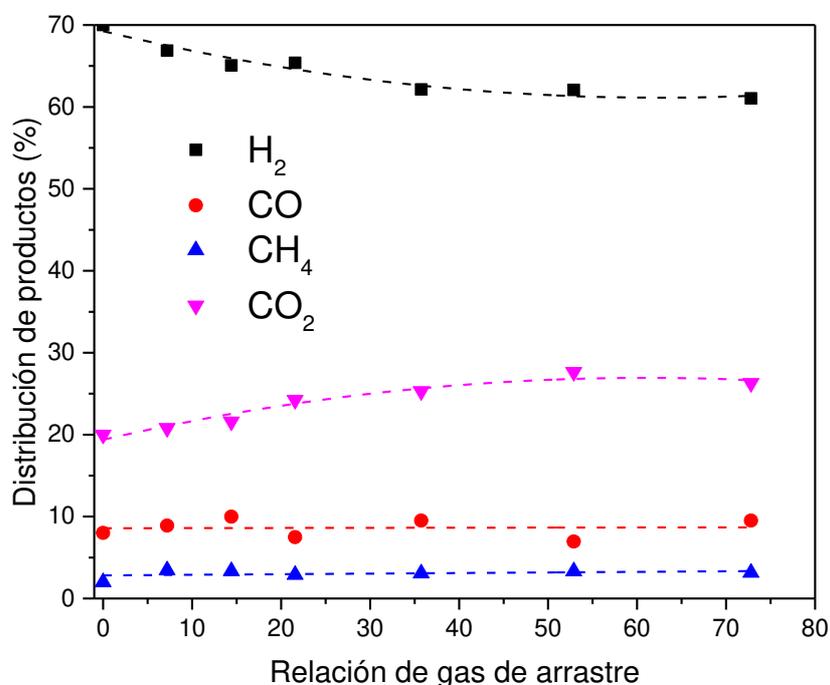


Figura VII.5 Distribución de productos en el retenido para el reactor de membrana en contra-corriente. Membrana= Pd-Au. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. Tiempo en reacción= 12 h. W/F= $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$. Área de permeación= $6,5 \text{ cm}^2$. Catalizador= Co/La(20)-Si.

En la **Figura VII.5** se muestra la distribución de productos del lado retenido para el reactor de membrana operando en modo contra-corriente. Se puede notar una disminución en la composición de hidrógeno al aumentar la relación de gas de arrastre, lo cual se explica debido a la permeación del H_2 a través de la membrana. Por otro lado, se observa un aumento del CO_2 , mientras que la composición del CO y el CH_4 permanecen relativamente constante, sugiriendo que la permeación de hidrógeno

favorece la reacción del desplazamiento de gas de agua (WGS). En las medidas realizadas, en el RM y el RP en las diferentes configuraciones, se encontraron trazas de CO y CH₄ en la corriente del permeado a bajos flujos de gas de arrastre, revelando que la membrana no es 100% selectiva a H₂. Sin embargo, al emplear valores de RGA superiores a 25 se detectó únicamente H₂, lo que podría deberse a que los subproductos se encuentran considerablemente diluidos y no logran ser detectados en el sistema analítico. Este cambio en la selectividad hacia H₂ al aumentar la fuerza impulsora, también fue observado por Faroldi et al. [22] empleando una membrana de Pd acoplada a un catalizador de Ru soportado en La₂O₂CO₃, en la reacción de reformado seco de metano. Los autores concluyeron que diversos factores pueden alterar la permeación de hidrógeno, cuando se encuentra en una mezcla gaseosa, entre los cuales nombraron la adsorción competitiva sobre los sitios activos de la membrana, los cambios en la composición del retenido debido a la permeación selectiva del hidrógeno y la posible polarización de concentración en la membrana.

VII.4.2 Membrana Pd-Ag

En el caso de la membrana comercial Pd-Ag se realizaron experiencias usando el arreglo de reactor de membrana (RM) con el catalizador Co/La(20)-Si variando el área de permeación y la configuración de flujos, empleando el mayor tiempo de contacto ($W/F = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$). Adicionalmente, operando con este W/F se comparó el desempeño catalítico de los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si, en términos de recuperación y producción total de hidrógeno en el reactor de membrana. Se estudió además la influencia de la permeación de hidrógeno sobre la conversión y el rendimiento a H₂, al operar en condiciones por debajo del equilibrio termodinámico (conversiones menores al 100%) con un W/F de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$.

VII.4.2.1 Efecto del área de permeación

Empleando el catalizador Co/La(20)-Si en un reactor de membrana en la configuración en co-corriente, con un tiempo de contacto de $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$, relación agua/etanol (R) de 5, temperatura de 500 °C y presión atmosférica, se estudió la influencia del área de permeación sobre el rendimiento a hidrógeno operando el sistema en condiciones del equilibrio termodinámico, buscando minimizar la formación de carbón de tal manera de preservar la vida útil del catalizador y de la membrana. Las diferentes áreas de permeación se lograron diluyendo en cuarzo la masa de catalizador hasta alcanzar

diferentes alturas de la membrana, homogeneizando la mezcla catalizador-cuarzo para obtener un lecho catalítico uniforme.

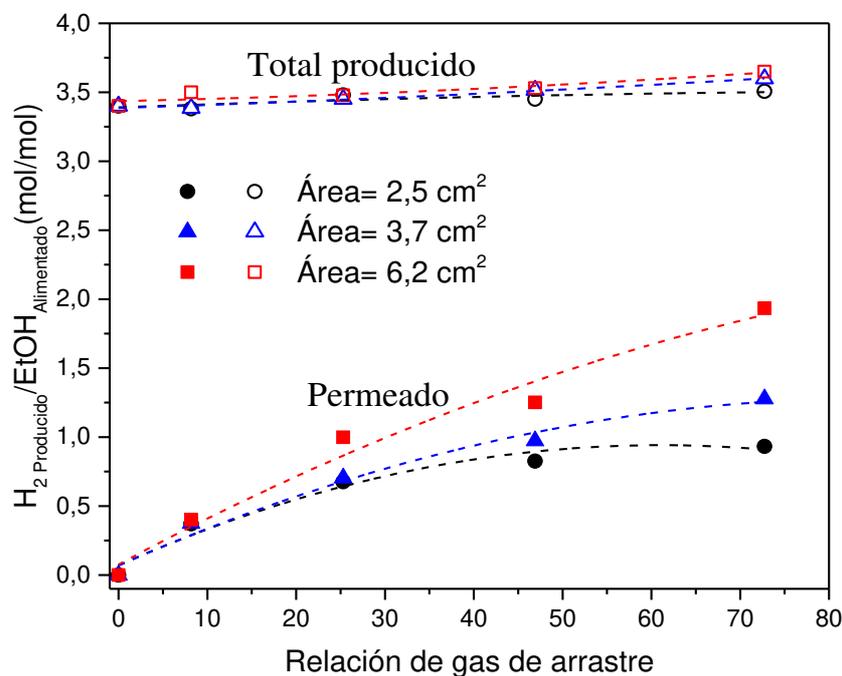


Figura VII.6 Rendimiento a H₂ total y del permeado para diferentes áreas de permeación en co-corriente. Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. Tiempo en reacción= 12 h. W/F= 3,3 10⁻² g h L⁻¹. Catalizador= Co/La(20)-Si.

En la **Figura VII.6** se ilustra la producción de hidrógeno total y en el permeado por mol de etanol para las diferentes áreas de permeación evaluadas. A medida que aumenta el área de contacto entre el lecho y la membrana, se evidencia un incremento en la cantidad de hidrógeno permeado. Adicionalmente, se puede notar la influencia positiva que tiene el aumento de la relación de gas de arrastre en el rendimiento a H₂ en el permeado. Empleando la mayor área de permeación a altos valores de RGA, se puede notar un leve aumento en la producción total de hidrógeno, lo cual puede deberse a que la permeación del H₂ a través de la membrana desplaza las reacciones generadoras de este gas hacia el lado de los productos. En este caso, debido a que la conversión de etanol es total, las reacciones que se favorecen son aquéllas paralelas el reformado de etanol, como lo son el desplazamiento de gas de agua (WGS), reformado de metano, entre otras. Este análisis está en concordancia con el estudio realizado por Murmura et al. [23] en reactores de membrana empleando un catalizador Pt-Ni/CeO₂ a temperaturas entre 350 y 480 °C y presiones entre 6 y 10 bar. Los autores reportaron que las principales reacciones presentes en el lecho catalítico son la descomposición de etanol, que produce CO, CH₄ y H₂, la

reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y el reformado de metano. De esta forma, la permeación de hidrógeno favorece la producción de H_2 , CO_2 y CO , disminuyendo por ende la composición de metano. Los autores resaltaron el uso de un flujo de arrastre para aumentar fuerza impulsora, debido al incremento en el rendimiento a hidrógeno obtenido y el menor costo que representa, en comparación a la operación a altas presiones, si se emplea un gas de arrastre de fácil separación y bajo costo como el vapor de agua.

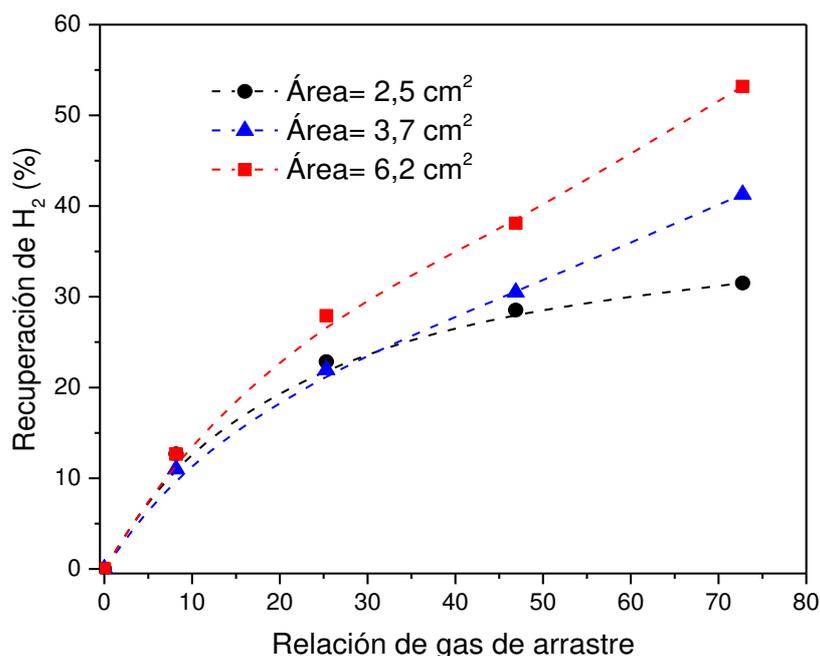


Figura VII.7 Recuperación de hidrógeno a diferentes áreas de permeación en co-corriente. Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. Tiempo en reacción= 12 h. W/F= $3,3 \cdot 10^{-2}$ g h L⁻¹. Catalizador= Co/La(20)-Si.

Del mismo modo, la recuperación de hidrógeno se ve favorecida al aumentar el área de permeación y la fuerza impulsora (RGA), alcanzando recuperaciones del 54% con un área de permeación de 6,2 cm² y una relación de gas de arrastre de 73 (**Figura VII.7**). El aumento en la recuperación está relacionado con el desplazamiento de las reacciones productoras de hidrógeno, debido a que esto conlleva al aumento en la presión parcial de H_2 en el retenido, resultando en una mayor fuerza impulsora y por ende una mayor permeación. Por su parte, Iulianelli et al. [24,25] evidenciaron las ventajas de emplear una alta área de permeación sobre la recuperación de hidrógeno, empleando catalizadores de Co(10)-Pt(3)/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ y Ni/CeO₂ acoplados a una membrana de Pd en la reacción de reformado de etanol a baja temperatura (400 °C). Los autores, a pesar de no

alcanzar conversión completa de etanol, obtuvieron recuperaciones de hasta 70% empleando un área de permeación de 18,8 cm² y una presión de 2 bar. No obstante, la corriente del retenido presentó otros productos de reacción en menor proporción (~ 2%), indicando que la membrana no fue 100% selectiva.

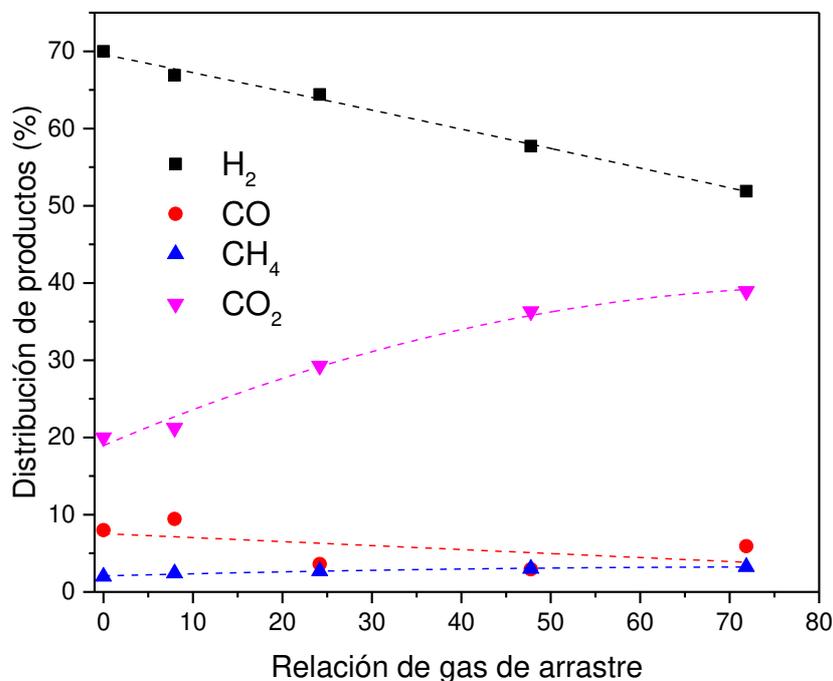


Figura VII.8 Distribución de productos del lado retenido en el reactor de membrana en co-corriente. Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. Tiempo en reacción= 12 h. W/F= 3,3 10⁻² g h L⁻¹. Área= 6,2 cm². Catalizador= Co/La(20)-Si.

La distribución de productos del lado retenido para la mayor área de permeación se ilustra en la **Figura VII.8**, notándose un significativo cambio en la composición de los productos de reacción con el aumento de la relación de gas de arrastre. Al igual que en la membrana Pd-Au, el descenso en la composición de hidrógeno se debe a su permeación a través de la membrana. Se puede observar además que el incremento en la relación de gas de arrastre aumenta la composición de CO₂ en el retenido, mientras que las cantidades totales de CO y CH₄ disminuyen. Este comportamiento concuerda con el desplazamiento de las reacciones productoras de H₂ y CO₂ analizado previamente. Es importante resaltar que para todo el rango de caudales de gas de arrastre utilizado en la corriente del permeado, el único compuesto detectado fue hidrógeno, por lo que se puede asegurar que la membrana empleada es 100% selectiva.

En resumen, con el aumento del área de permeación y la relación de gas de arrastre se observa un incremento en la recuperación de hidrógeno y en el flujo de H₂ permeado,

además de un leve aumento en la producción total de este compuesto como consecuencia del desplazamiento de las reacciones productoras de hidrógeno. Operando con un área de permeación de $6,2 \text{ cm}^2$ y un RGA de 73 fue posible recuperar 54% del hidrógeno producido en una corriente libre de sub-productos.

VII.4.2.2 Efecto de la configuración de los flujos

Teniendo en consideración los resultados obtenidos para la membrana Pd-Au, se estudió el efecto de las configuraciones co-corriente y contra-corriente sobre la producción y recuperación de H_2 , en un reactor de membrana empleando la membrana comercial de Pd-Ag y el catalizador Co/La(20)-Si.

En la **Figura VII.9** se muestra el rendimiento a hidrógeno para las dos configuraciones evaluadas, observándose que a bajas relaciones de gas de arrastre para ambos casos la producción total de hidrógeno es igual, mientras que a valores de RGA mayores a 45 con la configuración en contra-corriente se obtuvo rendimientos levemente más altos, en comparación con el arreglo en co-corriente. Este incremento en la producción de H_2 se debe a la mayor recuperación (cercana a 67%) observada en la configuración en contra-corriente a altos valores de RGA (**Figura VII.9**), ya que la permeación de hidrógeno favorece las reacciones productoras del mismo, coincidiendo con los resultados observados en la membrana Pd-Au.

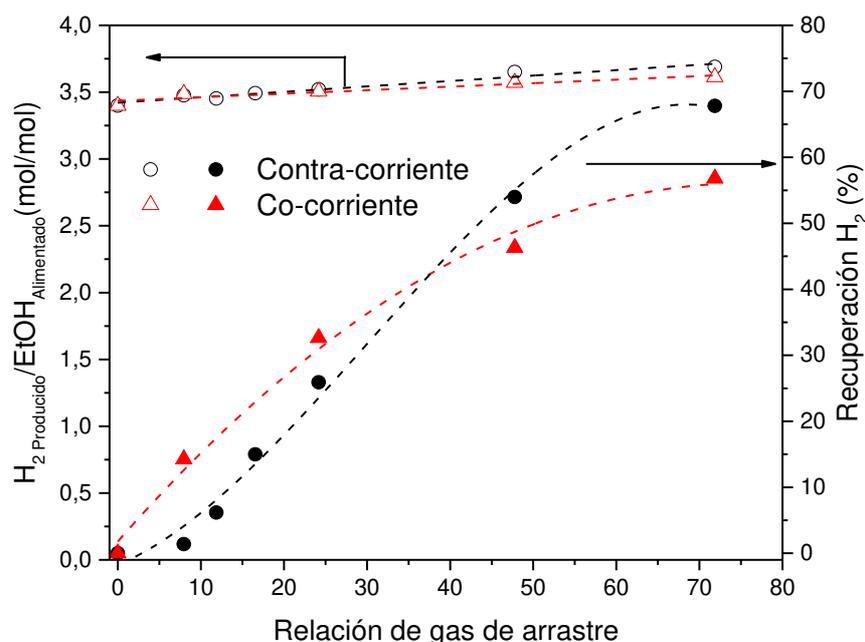


Figura VII.9 Rendimiento y recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Membrana= Pd-Ag. $T= 500 \text{ }^\circ\text{C}$. $R= 5$. $P= 1 \text{ atm}$. $W/F= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$. Tiempo en reacción= 12 h. Área= $7,8 \text{ cm}^2$. Catalizador= Co/La(20)-Si.

No obstante, se puede observar que a bajas relaciones de gas de arrastre la recuperación en la configuración co-corriente es superior, indicando que la RGA incide sobre cual configuración obtiene mayores recuperaciones en la membrana Pd-Ag. Este comportamiento fue observado también por Coronel et al. [26] en un estudio de modelado y experimental en la reacción de reformado seco de metano empleando reactores de membrana. Los autores encontraron que la configuración en co-corriente presenta una mayor recuperación de hidrógeno al emplear bajos flujos del gas de arrastre, mientras que al aumentar este caudal el comportamiento se invierte, obteniendo una mayor recuperación y conversión de metano en el modo contra-corriente.

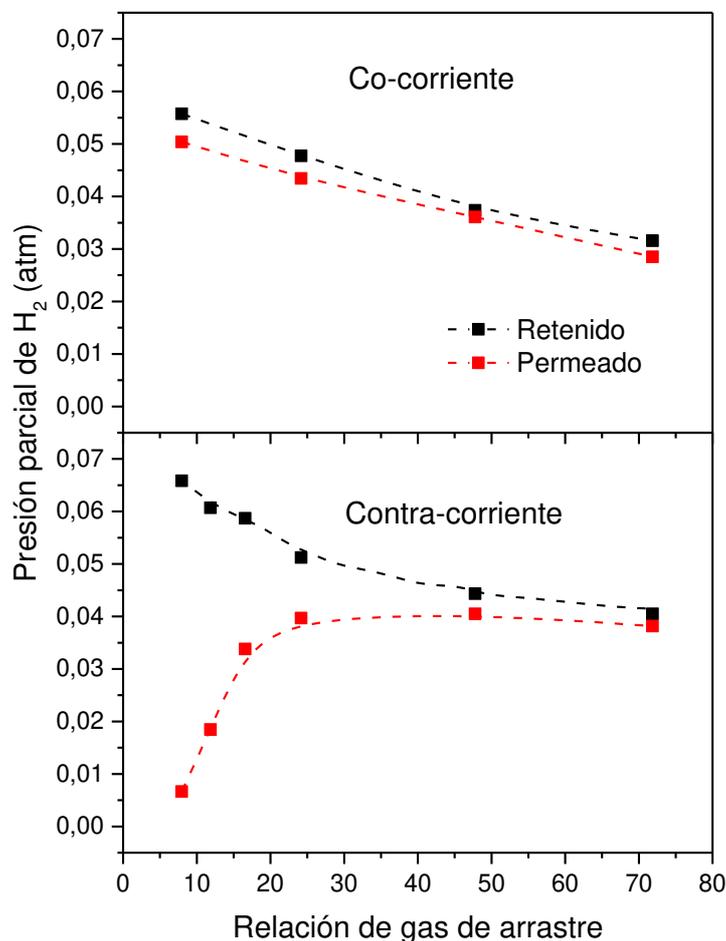


Figura VII.10 Presiones parciales de H₂. Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. W/F= 3,3 10⁻² g h L⁻¹. Área= 7,8 cm². Catalizador= Co/La(20)-Si.

Al analizar la variación de las presiones parciales de hidrógeno para el retenido y el permeado (**Figura VII.10**), se puede observar que en la configuración en co-corriente los valores encontrados para el permeado son similares a los del retenido, disminuyendo

a medida que aumenta la RGA, y manteniendo una diferencia relativamente constante. Esto indicaría una baja resistencia a la transferencia de masa, favoreciendo la permeación de hidrógeno. Un comportamiento similar fue reportado por Faroldi et al. [27] en membranas de Pd-Ag acoplados a un catalizador de Ru en la reacción de reformado seco de metano. Los autores reportaron una diferencia menor a 1 kPa entre las presiones parciales de H₂ entre el retenido y el permeado, siguiendo la misma tendencia con la variación del flujo de gas de arrastre.

En el caso del modo contra-corriente, se puede observar a bajas relaciones de gas de arrastre un leve crecimiento de la presión parcial de H₂ en el permeado, coincidiendo con la baja recuperación observada en reacción (**Figura VII.9**). Mientras que para altos valores de RGA se observa que la presión parcial de H₂ en el permeado aumenta significativamente, alcanzando valores mayores a los obtenidos en la configuración en co-corriente. Este comportamiento se puede explicar debido a la mejor distribución de las presiones parciales de H₂ a ambos lados de la membrana en la configuración en contra-corriente.

De esta forma se puede concluir que la operación en contra-corriente ofrece una mejor distribución de presiones parciales de H₂, lo que permite obtener mayores recuperaciones al emplear relaciones de gas de arrastre superiores a 50.

VII.4.2.3 Comparación entre catalizadores

Con el objetivo de comparar el desempeño catalítico de los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si en el reactor de membrana, se evaluaron los materiales operando en modo co-corriente, empleando un área de permeación de 7,8 cm², tiempo de contacto de 3,3 10⁻² g h L⁻¹, temperatura de 500 °C, presión atmosférica y R= 5.

En la **Figura VII.11** se ilustra el rendimiento y recuperación de hidrógeno al aumentar la relación de gas de arrastre. Notar que con la mayor relación de gas de arrastre (73) se alcanzan valores cercanos a 3,6 moles de H₂ por mol de etanol alimentado, recuperando el 55% del hidrógeno producido en una corriente libre de subproductos. Además, se puede observar que no hay diferencias significativas en el desempeño catalítico de los sólidos en el reactor de membrana, presentando rendimientos, recuperaciones y distribuciones de productos (no mostrado) similares. Estos resultados indicarían que el buen comportamiento catalítico observado en los reactores de flujo

convencional, también fue demostrado al emplear reactores de membrana para ambos materiales, en donde la atmósfera menos favorable (más oxidante), debido a que se extrae hidrógeno de la corriente del retenido, no afecta sus propiedades catalíticas.

Es importante resaltar que al analizar el catalizador Co/Ce(10)-Si usado en el reactor de membrana mediante oxidación a temperatura programada (TPO) no se observaron depósitos carbonosos, o bien estuvieron por debajo del límite de detección del equipo (detector de ionización de llama). Este resultado se podría atribuir a las condiciones de reacción del reactor de membrana, donde se tiene una mayor cantidad de CO₂ en el lecho catalítico (**Figura VII.8**), lo cual favorece la remoción de los depósitos carbonosos (capítulo V). Además la movilidad de oxígeno que exhibe el soporte CeO₂-SiO₂ en presencia de la atmósfera más oxidante, favorecería la oxidación del coque formado en reacción. En el caso del catalizador Co/La(20)-Si se observaron depósitos carbonosos, los cuales no afectaron la estabilidad del material, manteniendo un buen comportamiento catalítico durante el tiempo evaluado.

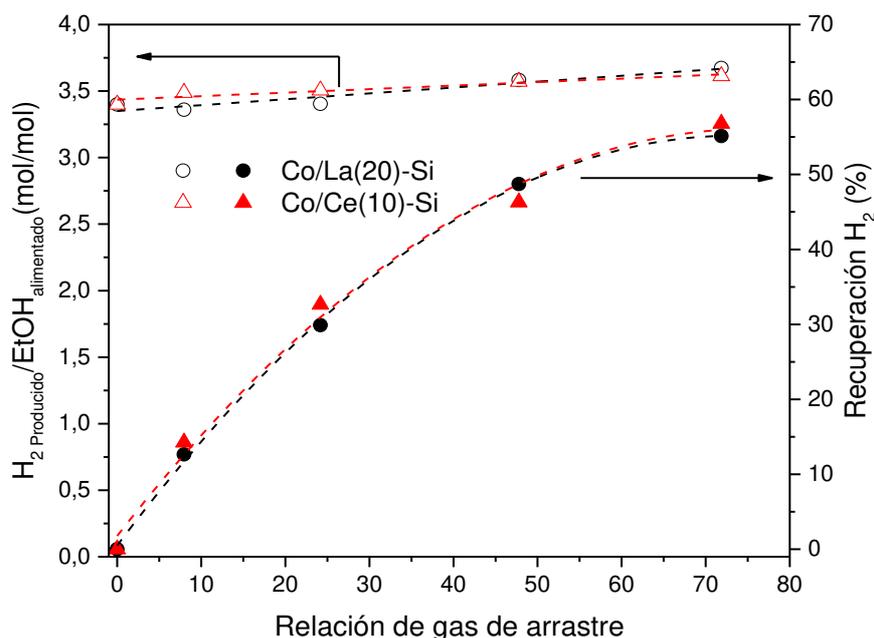


Figura VII.11 Rendimiento y recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana en co-corriente. Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. Tiempo en reacción= 12 h. W/F= 3,3 10⁻² g h L⁻¹. Área= 7,8 cm².

VII.4.2.4 Evaluación con menor tiempo de contacto (W/F)

Con el fin de analizar la influencia del reactor de membrana en las propiedades catalíticas cuando se opera por debajo del equilibrio termodinámico (conversiones

menores al 100%), se realizaron experiencias con el catalizador Co/Ce(10)-Si con un tiempo de contacto de $4,9 \cdot 10^{-3} \text{ g h L}^{-1}$. Este material fue elegido debido a que fue estable durante 14 horas en reacción en un reactor de flujo convencional, además como se mencionó previamente, no presentó depósitos carbonosos al ser evaluado en un reactor de membrana en condiciones del equilibrio. El área de permeación empleada fue de $7,8 \text{ cm}^2$, temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica y $R= 5$.

La variación de la conversión de etanol al aumentar la relación de gas de arrastre se ilustra en la **Figura VII.12**. Se puede notar que la permeación de hidrógeno favoreció el aumento de la conversión de etanol, obteniendo un incremento del 13%, con el mayor caudal de gas de arrastre, en comparación con la conversión de etanol obtenida en el reactor de flujo convencional operando en las mismas condiciones. Este comportamiento estaría en concordancia con los resultados del reactor de membrana a mayores tiempos de contacto, donde se evidencia el desplazamiento de las reacciones productoras de hidrógeno al darse la remoción del mismo del lecho catalítico, favoreciendo en este caso las reacciones de consumo de etanol (reformado, deshidrogenación y descomposición). Yun et al. [28] reportaron un comportamiento similar al comparar la conversión de etanol en un reactor de membrana con la obtenida en un reactor de flujo convencional, empleando un catalizador Co-Na/ZnO y membranas ultra delgadas de Pd y Pd-Cu a temperaturas entre 250 y $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Los autores consiguieron una mejora del 12% y 22% en la conversión de etanol para las membranas de Pd y Pd-Cu, respectivamente, atribuyéndolo a la continua remoción de hidrógeno del lecho catalítico a través de la membrana. Por otro lado, el aumento en la conversión con el incremento de la fuerza impulsora fue evidenciado por Basile y colaboradores [24] empleando un catalizador Ni/CeO₂ a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en un reactor de membrana de Pd. Los autores encontraron que al aumentar la presión de 2 a 3 bar mejoraron la conversión de etanol de 85 a 98%, aunque la pureza del H₂ permeado decreció de 82 a 75%.

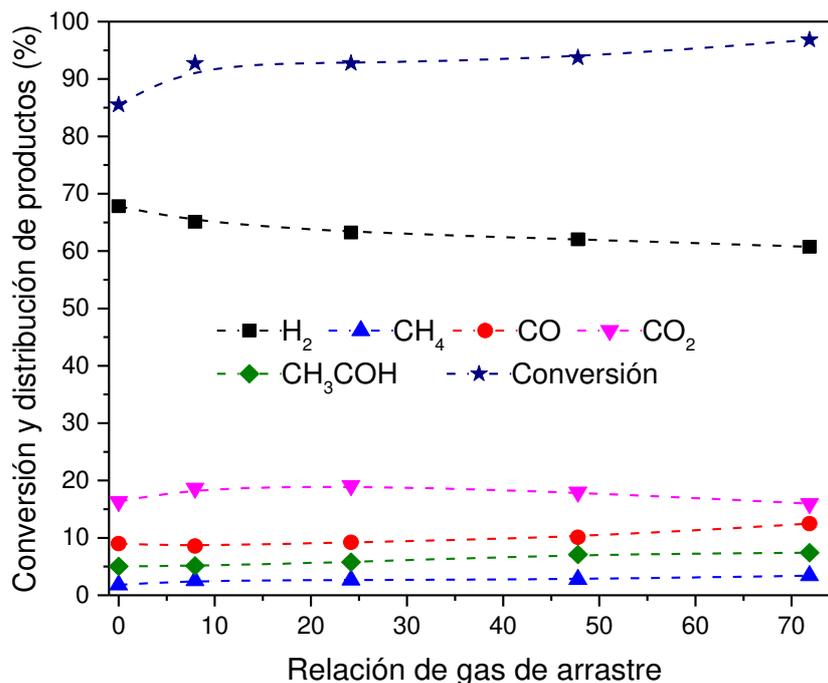


Figura VII.12 Conversión de etanol y distribución de productos del lado retenido en el reactor de membrana en co-corriente. Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. W/F= $4,9 \cdot 10^{-3}$ g h L⁻¹. Área= 7,8 cm². Catalizador= Co/Ce(10)-Si.

En la **Figura VII.12** se presenta además la distribución de productos, observándose una leve variación de los compuestos generados con la relación de gas de arrastre, lo cual está en concordancia con la baja recuperación de hidrógeno, en comparación con la evaluación a mayor W/F. Es de resaltar que al igual que en las evaluaciones en flujo convencional, se puede observar la presencia de acetaldehído en la distribución, disminuyendo el rendimiento a hidrógeno. Al observar detalladamente el porcentaje de cada especie, se puede notar un leve aumento en la composición de los subproductos CO, CH₄ y CH₃COH con la remoción de hidrógeno del retenido. Por tanto, se podría pensar que el aumento en el rendimiento a hidrógeno estaría asociado únicamente al aumento en la conversión de etanol. Oyama y colaboradores [29] estudiaron los productos de reacción del reformado de etanol en catalizadores de Na-Co soportado sobre ZnO a 350 °C en un reactor de membrana de alúmina-sílice operando en condiciones por debajo del equilibrio. Inicialmente realizaron una evaluación en un reactor de flujo convencional (R= 3, GHSV= 80000 h⁻¹), obteniendo conversiones de etanol alrededor de 40% durante 30 horas en reacción. Adicionalmente, definieron el acetaldehído como producto primario de reacción, dado su carácter como intermediario al aumentar el tiempo de contacto. Posteriormente, compararon los productos obtenidos en esta medida con los del reactor

de membrana, encontrando un aumento en los productos secundarios (CH_4 , CO y CO_2) mientras que el acetaldehído disminuía (producto primario), obteniendo recuperaciones de H_2 entre 15 y 19%. De esta forma, los autores concluyeron que el uso del reactor de membrana logra incrementar la conversión de los reactivos y aumentar el H_2 obtenido a partir de productos secundarios, debido al desplazamiento de las reacciones por la permeación selectiva del H_2 . Estos resultados coinciden con los obtenidos en este capítulo, dándose el aumento de los productos de reacción. En este sentido, se podría pensar que el etanol se deshidrogena para producir H_2 y CH_3COH , coincidiendo con el aumento en el rendimiento de H_2 , en comparación al reactor de flujo convencional. Seguidamente, el aumento del acetaldehído favorece su descomposición para aumentar igualmente la composición de CO y CH_4 .

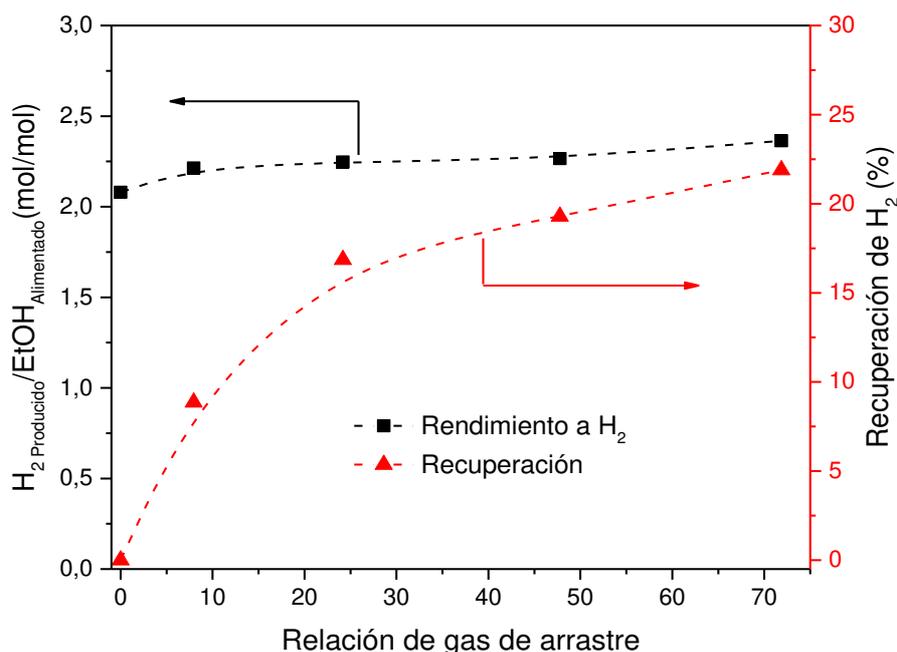
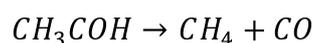
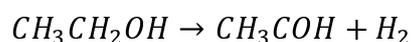


Figura VII.13 Rendimiento y recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana en co-corriente. Membrana= Pd-Ag. $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$. $R= 5$. $P= 1\text{ atm}$. $W/F= 4,9 \cdot 10^{-3}\text{ g h L}^{-1}$. Área= $7,8\text{ cm}^2$. Catalizador= Co/Ce(10)-Si.

Al igual que en las medidas con mayor tiempo de contacto, el rendimiento a H_2 aumentó levemente con el incremento en la relación de gas de arrastre (**Figura VII.13**), llegando a un valor de 2,4 moles de H_2 por mol de etanol alimentado, confirmando nuevamente los beneficios de la operación en un reactor de membrana. Este incremento

en la producción total de hidrógeno se relacionaría con su permeación a través de la membrana, alcanzando recuperaciones del 22% al operar con una RGA de 73. Como se analizó previamente, la remoción de hidrógeno del lecho catalítico favorece el desplazamiento de las reacciones productoras de hidrógeno, explicando así el aumento evidenciado en el rendimiento a H₂.

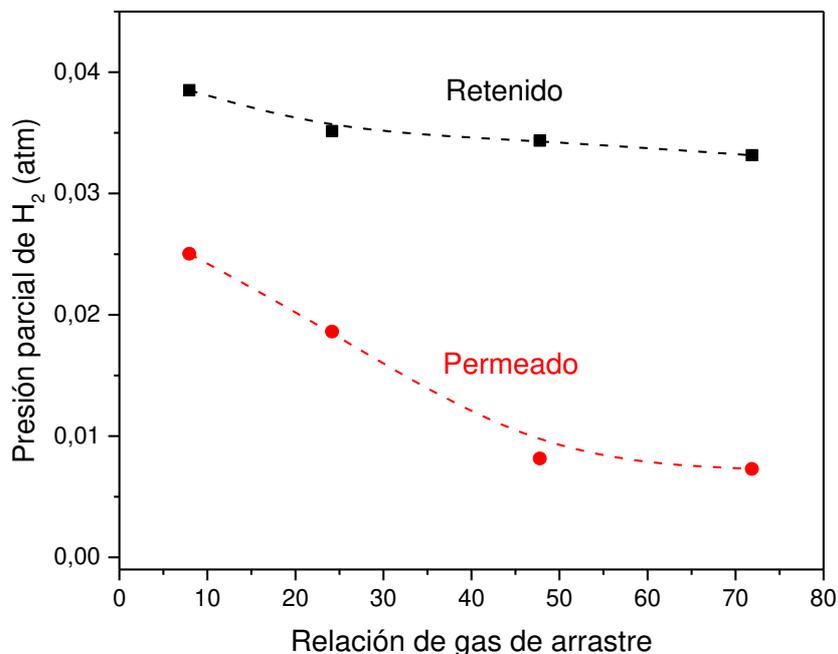


Figura VII.14 Presiones parciales de H₂ en el reactor de membrana en co-corriente.
Membrana= Pd-Ag. T= 500 °C. R= 5. P= 1 atm. W/F= 4,9 10⁻³ g h L⁻¹.
Área= 7,8 cm². Catalizador= Co/Ce(10)-Si.

Al analizar las presiones parciales de hidrógeno en el lado retenido y permeado del reactor de membrana (**Figura VII.14**), se puede observar que hay una diferencia importante entre ambos lados de la membrana para todo el rango de RGA empleado. No obstante, la recuperación obtenida en esta experiencia fue menor al 25%. Este fenómeno se podría atribuir al menor tiempo de contacto empleado en esta evaluación (conversión de etanol menor al 100%), dado que la presión parcial de hidrógeno del retenido a lo largo de la membrana es relativamente baja, en comparación a la obtenida para el mayor W/F. En este sentido, se puede observar que la presión parcial de H₂ del retenido en esta experiencia sin flujo de gas de arrastre (evaluación en el reactor de flujo convencional) estuvo alrededor de 4 10⁻² atm, mientras que la obtenida a mayor tiempo de contacto (**Figura VII.10**) fue aproximadamente 7 10⁻² atm. Por tanto, esta diferencia podría influir en la menor permeación obtenida con el menor W/F. Además, la mayor concentración de

sub-productos y la presencia de acetaldehído, en comparación a los resultados con el mayor tiempo de contacto, puede influenciar en los sitios activos disponibles para adsorción del H₂, disminuyendo así la permeación de este gas. Otro aspecto a tener en cuenta es la posible deposición de carbón (debido a que se opera con el W/F de 4,9 g h L⁻¹) sobre la superficie de la membrana que disminuye su permeancia.

En síntesis, el uso del reactor de membrana con un tiempo de contacto de 4,9 10⁻³ g h L⁻¹, permitió aumentar la conversión de etanol e incrementar el rendimiento a hidrógeno, sin embargo, la permeación de H₂ no se alteró significativamente la distribución de productos, con respecto a la obtenida en el reactor de flujo convencional.

VII.5 REGENERACIÓN DE LA MEMBRANA Pd-Ag

Después de cada evaluación en reacción, se realizaron medidas de permeación para asegurar que no existieran variaciones significativas en la permeación de la membrana Pd-Ag, garantizando así su estabilidad. Esta experiencia se realizó debido a que los depósitos carbonosos pueden depositarse en la superficie de la membrana, bloqueando de esta forma sitios activos para la disociación de H₂ y disminuyendo así su permeación. Por tanto, se realizó un tratamiento de regeneración, en el cual se calentó la membrana en flujo de un gas inerte (Ar) hasta 400°C y después se sometió a una atmosfera oxidante (O₂(20%)/Ar) durante 10 minutos a la misma temperatura. Seguidamente, se barrió en flujo de inerte y se aumentó la temperatura hasta 500 °C para realizar la activación en flujo de H₂ puro durante 2 horas. Finalmente, se realizan las medidas de permeación variando la relación de gas de arrastre para el hidrógeno.

En la **Figura VII.15** se ilustran los flujos de hidrógeno permeado para la membrana antes y después de reacción con el mayor W/F, observándose una caída en la cantidad de hidrógeno permeado, la cual se hace más notoria a mayores valores de RGA – H₂. La menor permeación de la membrana después la reacción de reformado de etanol fue evidenciada también por Yun et al. [28] en membranas de Pd y Pd-Cu, encontrando una caída en la permeación de la membrana del 80 y 40%, respectivamente, después de 6 horas en reacción. Los autores resaltaron el uso de aleaciones de Pd con otros metales, para mejorar la resistencia de la membrana a pérdidas de permeación por deposición de carbón o presencia de contaminantes como el CO.

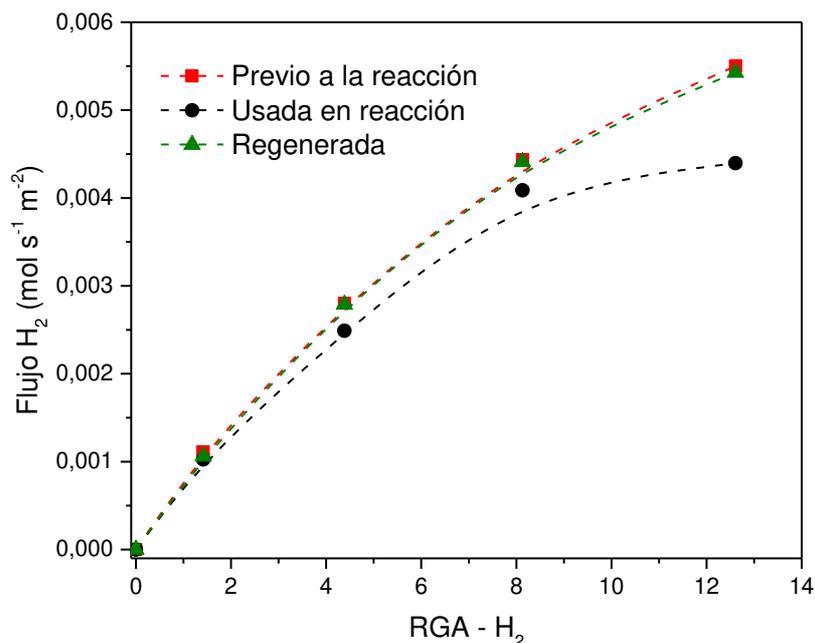


Figura VII.15 Flujo de hidrógeno permeado para la membrana Pd-Ag

Notar que al realizar el tratamiento de regeneración y activación, la permeación de la membrana se logra restaurar, observándose flujos de hidrógeno en el permeado similares a los obtenidos antes de someter la membrana en condiciones reacción. Además no se modificó la selectividad de la membrana, dado que ésta continúa presentando selectividades a H₂ del 100%. Este comportamiento coincide con lo encontrado por Mironova et al. [30] en una membrana Pd-Ru utilizada en la reacción de reformado de etanol con catalizadores Pt-Ni y Pt-Ru. Los autores reportaron una pérdida cercana al 50% de la permeación inicial después de 50 horas en reacción, la cual no fue posible recuperar mediante tratamientos en hidrógeno. Por tanto, sometieron la membrana en un ambiente oxidativo en flujo de aire a 450 °C, recuperando su permeación inicial.

Siguiendo las indicaciones del proveedor fue posible regenerar la membrana comercial de Pd-Ag, lo que permitió remover los depósitos carbonosos y restaurar la permeación inicial, sin modificar su selectividad.

VII.6 CONCLUSIONES

Mediante el uso de reactores de membrana (membranas Pd-Ag y Pd-Au) en el reformado de etanol con vapor a 500 °C fue posible obtener hidrógeno con un alto grado de pureza, así como una mayor producción de H₂ total. Corroborando así la ventaja de

llevar a cabo el proceso de producción y purificación en una sola etapa, debido al efecto sinérgico del acoplamiento de estos procesos.

El aumento del flujo del gas de arrastre tuvo un efecto positivo sobre la recuperación de hidrógeno, debido a la disminución de la presión parcial de este gas en el permeado, aumentando la fuerza impulsora de permeación. Este comportamiento fue observado igualmente para el área de permeación, resultando en un incremento del hidrógeno permeado con la mayor área empleada. Por otro lado, en el estudio de las configuraciones se concluyó que la operación en el modo contra-corriente del reactor de membrana a altos valores de RGA alcanza una mayor recuperación de H₂, llegando a 68% en la membrana Pd-Ag con un RGA de 73, probablemente debido a una mejor distribución de las presiones parciales.

La distribución de productos en las medidas con el mayor W/F, dio cuenta que la permeación de hidrógeno favorece el desplazamiento de las reacciones productoras de H₂ y CO₂, como el reformado de metano y la WGS, explicando así el leve aumento en la producción de hidrógeno, en comparación al reactor de flujo convencional. Por otro lado, las medidas a menor tiempo de contacto (conversión de etanol menor al 100%) no alteraron de forma significativa la composición de los productos, pero se observó una mejora en el rendimiento a hidrógeno debido a un aumento del 12% en la conversión de etanol con el uso del reactor de membrana.

Los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si no mostraron diferencias significativas en las evaluaciones a mayor tiempo de contacto, exhibiendo resultados prometedores para la obtención de hidrógeno libre de subproductos. En este sentido, es de elevado interés realizar experiencias a mayores concentraciones de reactivos teniendo como objetivo final el escalado del proceso.

VII.7 REFERENCIAS

- [1] A.D. Pérez Ávila, *La Necesidad de La Intensificación de Procesos En La Industria Química*, 2012.
- [2] S.P. Cardoso, I.S. Azenha, Z. Lin, I. Portugal, A.E. Rodrigues, C.M. Silva, *Sep. Purif. Rev.* 0 (2017) 1–38.
- [3] D. Alique, D. Martinez-Diaz, R. Sanz, J.A. Calles, *Review of Supported Pd-Based Membranes Preparation by Electroless Plating for Ultra-Pure Hydrogen*

- Production, 2018.
- [4] H. Jia, J. Zhang, J. Yu, X. Yang, X. Sheng, H. Xu, C. Sun, W. Shen, A. Goldbach, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 24733–24745.
- [5] F. Díaz Alvarado, F. Gracia, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 649–657.
- [6] R. Espinal, A. Anzola, E. Adrover, M. Roig, R. Chimentao, F. Medina, E. López, D. Borio, J. Llorca, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 10902–10910.
- [7] M. Domínguez, E. Taboada, E. Molins, J. Llorca, *Catal. Today* 193 (2012) 101–106.
- [8] X. Li, A. Li, C.J. Lim, J.R. Grace, *J. Memb. Sci.* 499 (2016) 143–155.
- [9] Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 74 (2017) 89–103.
- [10] I. Contardi, L. Cornaglia, A.M. Tarditi, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 7986–7996.
- [11] F. Gallucci, J.A. Medrano, E. Fernandez, J. Melendez, M. Van Sint Annaland, D.A. Pacheco-Tanaka, *J. Membr. Sci. Res.* 3 (2017) 142–156.
- [12] M. Vadrucci, F. Borgognoni, A. Moriani, A. Santucci, S. Tosti, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4144–4152.
- [13] S.K. Gade, J.D. Way, K.E. Coulter, *Gold Bull.* 43 (2010) 287–297.
- [14] C.H. Chen, Y.H. Ma, *J. Memb. Sci.* 362 (2010) 535–544.
- [15] B. Anzelmo, J. Wilcox, S. Liguori, *J. Memb. Sci.* 568 (2018) 113–120.
- [16] N.S. Patki, S.T.B. Lundin, J.D. Way, *Sep. Purif. Technol.* 191 (2018) 370–374.
- [17] A. Dalla Fontana, N. Sirini, L.M. Cornaglia, A.M. Tarditi, *J. Memb. Sci.* 563 (2018) 351–359.
- [18] S. Tosti, R. Borelli, A. Santucci, L. Scuppa, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 5 (2010) 207–212.
- [19] A. Basile, S. Tosti, G. Capannelli, G. Vitulli, A. Iulianelli, F. Gallucci, E. Drioli, *Catal. Today* 118 (2006) 237–245.

- [20] F. Gallucci, M. De Falco, S. Tosti, L. Marrelli, A. Basile, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6165–6171.
- [21] A. Iulianelli, A. Basile, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3170–3177.
- [22] B. Faroldi, M.L. Bosko, J. Múnera, E. Lombardo, L. Cornaglia, *Catal. Today* 213 (2013) 135–144.
- [23] M.A. Murmura, M. Patrascu, M.C. Annesini, V. Palma, C. Ruocco, M. Sheintuch, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 5837–5848.
- [24] A. Iulianelli, S. Liguori, A. Vita, C. Italiano, C. Fabiano, Y. Huang, A. Basile, *Catal. Today* 259 (2016) 368–375.
- [25] A. Iulianelli, V. Palma, G. Bagnato, C. Ruocco, Y. Huang, N.T. Veziroğlu, A. Basile, *Renew. Energy* 119 (2018) 834–843.
- [26] L. Coronel, J.F. Múnera, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. A Gen.* 400 (2011) 185–194.
- [27] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Catal. Today* 172 (2011) 209–217.
- [28] S. Yun, H. Lim, S. Ted Oyama, *J. Memb. Sci.* 409–410 (2012) 222–231.
- [29] H. Lim, Y. Gu, S.T. Oyama, *J. Memb. Sci.* 351 (2010) 149–159.
- [30] E.Y. Mironova, M.M. Ermilova, N. V. Orekhova, D.N. Muraviev, A.B. Yaroslavtsev, *Catal. Today* 236 (2014) 64–69.

Capítulo VIII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

VIII.1 CONCLUSIONES GENERALES

Se estudió el efecto de la carga de lantano en catalizadores de Co soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3(\text{X})\text{-SiO}_2$ en el comportamiento catalítico de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. La adición de lantano mejoró la actividad, selectividad y estabilidad de los sólidos en condiciones de reacción a 500 °C. Sin embargo, composiciones por encima del 20 %p/p de La_2O_3 mostraron una mayor selectividad a acetaldehído. Este comportamiento podría deberse a la basicidad del soporte o una posible segregación superficial de La_2O_3 que afecta la selectividad del material.

El buen desempeño catalítico del catalizador Co/La(20)-Si se pudo relacionar con las propiedades fisicoquímicas y volumétricas del sólido antes y después de ser evaluado en reacción. Mediante TPR se evidenció la interacción metal-soporte presentando corrimientos a mayores temperaturas en los picos de reducción del cobalto, además de una reducción cercana al 90% del cobalto total a 500 °C. No obstante, al analizar mediante XPS la superficie de los catalizadores reducidos a 500 °C *ex situ* e *in situ* a 400 °C, se observaron tanto especies de Co^{2+} como de Co metálico, indicando que al momento de iniciar la reacción se tiene una mezcla de estados de oxidación. Lo que demostró que a pesar de no haber un consenso general sobre la especie activa en el reformado de etanol, los sistemas catalíticos sintetizados que presentan especies Co^0 y Co^{2+} fueron activos y estables en condiciones de reacción.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los catalizadores usados en reacción, para el caso del material sin La_2O_3 se evidenciaron depósitos carbonosos que cubren la fase activa del catalizador y una considerable sinterización de las especies de Co, llevándolo a su desactivación durante las primeras horas de reacción. Mientras que en el caso de los materiales con agregado de lantano, se observaron menores depósitos carbonosos y solo una leve sinterización de la fase activa, lo cual se podría relacionar con la estabilidad catalítica de los sólidos con lantano, en comparación al catalizador soportado sobre SiO_2 .

Por tanto, se encontró que con una composición de 20 %p/p de La_2O_3 en los sistemas catalíticos Co/La(X)-Si, fue posible obtener un catalizador activo, estable y selectivo a hidrógeno. Este catalizador presentó tamaños de partícula de cobalto menores a 15 nm, baja deposición de carbón y una adecuada interacción metal-soporte que evitó

la sinterización de la fase activa, sin desfavorecer su reducibilidad, cumpliendo con los requerimientos para ser usado en un reactor de membrana.

Por otro lado, se estudiaron catalizadores de Co utilizando un soporte binario de $\text{CeO}_2(\text{X})\text{-SiO}_2$. El material con 5 %p/p de ceria exhibió una buena estabilidad durante las 14 horas de evaluación, sin embargo, en comparación con los sólidos con cargas mayores a 10 %p/p de CeO_2 presentó menor actividad y selectividad a H_2 . Estos últimos resultaron ser activos, estables y selectivos a hidrógeno, en la reacción de reformado de etanol a 500 °C.

Las técnicas de caracterización empleadas permitieron determinar las estructuras cristalinas presentes en los materiales, evidenciándose la presencia de la espinela Co_3O_4 y la estructura fluorita cúbica del CeO_2 en los sólidos calcinados. Al comparar los catalizadores con 5 y 10 %p/p de ceria mediante XPS, se observó un menor porcentaje de Co^0 superficial en el sólido Co/Ce(5)-Si, lo cual podría relacionarse a la mayor selectividad a acetaldehído que presentó dicho catalizador. Por otro lado, mediante TEM se encontraron mayores tamaños de partícula de cobalto en este catalizador, probablemente debido a la menor interacción metal-soporte, explicando también la sinterización del cobalto en el material usado.

Los catalizadores usados en reacción fueron caracterizados mediante TPO, obteniendo una menor deposición de carbón en el catalizador Co/Ce(10)-Si, probablemente debido a la mayor cantidad de Ce que disminuye los depósitos carbonosos dadas las vacancias de oxígeno presentes en su estructura.

Si bien los beneficios de la ceria masiva como soporte ya han sido reportados; en esta Tesis se logró sintetizar, caracterizar y evaluar un catalizador de cobalto soportado sobre un soporte binario $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ con solo 10 %p/p de ceria, que presentó muy buenas propiedades catalíticas.

Los catalizadores que presentaron mejor desempeño catalítico (Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si) fueron evaluados en la reacción de reformado oxidativo de etanol con vapor a 500 °C, con relaciones relación O_2/Etanol (R_{O}) de 0,5 y 0,25. Se encontró que el agregado de O_2 a la mezcla reaccionante favorece la estabilidad de los sólidos, alcanzando conversión completa durante 13 horas con un tiempo de contacto de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ g h L}^{-1}$. Sin embargo, con el agregado de O_2 , los materiales presentaron un menor rendimiento a

hidrógeno, probablemente debido a la oxidación de este compuesto a agua o un posible cambio en la selectividad del material que desfavorece las reacciones productoras de H₂. La caracterización de los catalizadores usados mediante TPO permitió hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de las diferentes especies carbonosas formadas en reacción, con lo cual fue posible asociar la menor deposición de carbón encontrada con la estabilidad de los sólidos en la reacción de reformado oxidativo.

Por otro lado, el reformado de etanol con vapor asistido con CO₂ permitió una leve mejora en la estabilidad de los catalizadores durante 14 horas de reacción, en comparación al reformado de etanol con vapor, probablemente debido a la regeneración del catalizador a través de la reacción inversa de Boudouard. Sin embargo, al igual que en el caso del agregado de O₂, se observó una disminución en la selectividad a H₂, debido a que termodinámicamente las reacciones de reformado de etanol y WGS se ven desfavorecidas con el agregado de CO₂.

Mediante experimentos de reducción seguidos por Raman *in situ* de los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si se evidenció la desaparición total de las señales de la espinela Co₃O₄ a 500 °C, en concordancia con los estudios de TPR, indicando la reducción volumétrica total del cobalto en ambos materiales. Sin embargo, mediante XPS se observó que en la superficie están presente especies de Co⁰ y Co²⁺.

Empleando la técnica de espectroscopia Raman *operando* se analizaron las estructuras carbonosas, en simultáneo con la evolución de los productos de reacción. Para la reacción de reformado de etanol con vapor en ambos materiales, se observó la aparición de señales características del carbón grafitico después de los primeros minutos en reacción, presentando diferentes niveles de ordenamiento. El seguimiento de los productos de reacción en base seca (H₂, CO, CO₂ y CH₄) permite proponer que la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) y reformado de metano estarían ocurriendo desde los primeros minutos de reacción, favoreciendo el rendimiento a hidrógeno.

En el caso del reformado oxidativo mediante Raman *operando* se evidenció una disminución en la intensidad de las bandas de carbón en comparación con el reformado de etanol, confirmado así que la mayor estabilidad catalítica de los materiales en reacción estaría relacionada la disminución de los depósitos carbonosos, limpiando la superficie del catalizador y evitando su desactivación .

Mediante las medidas de Raman *in situ* de la oxidación (en una corriente de O₂/Ar) de los catalizadores usados en las diferentes reacciones, se observó la oxidación total de los depósitos carbonosos a 500 °C. La baja temperatura de quemado de los depósitos carbonosos (comparado a las de oxidación de grafito) junto con la aparición de las señales de la espinela Co₃O₄ se pueden relacionar con el quemado catalítico del coque formado en reacción. Al emplear CO₂/Ar como corriente oxidante, se confirmó la remoción parcial de carbón a partir de 500 °C mediante la reacción inversa de Boudouard.

Empleando ambos catalizadores se llevó a cabo el reformado de etanol con vapor en reactores de membrana (membranas Pd-Ag y Pd-Au) operados a 500 °C. En este tipo de reactor fue posible obtener hidrógeno con un alto grado de pureza, así como una mayor producción de H₂ total, corroborando así la ventaja de llevar a cabo el proceso de producción y purificación en una sola etapa, debido al efecto sinérgico del acoplamiento de estos procesos.

El aumento de la relación de gas de arrastre y el área de permeación tuvieron un efecto positivo sobre la recuperación de hidrógeno. Por otro lado, operando el reactor de membrana en el modo contra-corriente para altos valores de RGA (73) fue posible obtener una recuperación del 68 % de H₂ con un alto grado de pureza.

La distribución de productos del lado retenido en el reactor de membrana operando el sistema con un W/F de 3,3 10⁻² g h L⁻¹ en condiciones del equilibrio (conversión del 100%) permitió confirmar que la remoción de H₂ favorece el desplazamiento de las reacciones productoras de H₂ y CO₂, como el reformado de metano y la WGS, explicando así el leve aumento en la producción de hidrógeno, en comparación al reactor de flujo convencional.

Los catalizadores Co/La(20)-Si y Co/Ce(10)-Si no mostraron diferencias significativas, exhibiendo resultados prometedores para la obtención de hidrógeno libre de CO mediante la reacción de reformado de etanol con vapor en reactores de membrana.

VIII.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Seguidamente se mencionan algunas de las actividades que surgen de este trabajo de Tesis:

- Realizar experiencias aumentando la presión de operación en los reactores de flujo convencional, con el objetivo de estudiar su influencia sobre el

rendimiento a H₂. Posteriormente, se podrían realizar medidas en el reactor de membrana a mayores presiones que aumenten la permeación de hidrógeno a través de la membrana.

- Emplear catalizadores estructurados, como fibras o monolitos, que mejoren el problema de pérdida de carga en el reactor y conserven la buena actividad, estabilidad y selectividad a H₂.
- Sintetizar soportes y catalizadores a partir de sílice con mayores superficies específicas o bien recuperadas a partir de cáscaras de arroz, y evaluar su influencia en condiciones de reacción.
- Utilizar otros métodos de síntesis de catalizadores que favorezcan la dispersión de la fase activa.
- Estudiar la regeneración de los catalizadores mediante ciclos de encendido y apagado, con el fin de obtener materiales que puedan ser empleados a nivel industrial.