



FIQ

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química



TESIS PARA OBTENER EL
GRADO ACADÉMICO DE DOCTORADO
EN INGENIERÍA QUÍMICA EN EL CAMPO
DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA

“Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores estructurados para reacciones de oxidación”

Autora: Ing. Brenda Ma. Sollier

Director: Dr. Eduardo E. Miró

Co-Directora: Dra. Alicia V. Boix

Jurados:

Dra. Norma E. Amadeo

Dra. Monica E. Quiroga

Dr. Jorge E. Sambeth

Año 2018



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer, en primer lugar, a mis directores **Cabe y Alicia** por haberme guiado durante mi formación doctoral. Por la continua dedicación e incentivo que me permitieron formarme profesional y personalmente a lo largo de estos años. También a **Leti**, quién siempre estuvo presente enseñándome y ayudándome cuando lo necesité.

A mis amigos de **Fisicoquímica**, a **todos** los que desde el comienzo me brindaron su apoyo y ayuda para el desarrollo de las actividades de investigación. Además de los incontables lindos momentos compartidos, charlas, mates, comidas, risas, etc.

A mi **familia**, porque siempre estuvieron a mi lado apoyándome en cada etapa de mi vida. Fundamentalmente a **mis padres**, porque gracias a su esfuerzo pude estudiar y desarrollarme profesionalmente.

A **mis amigas y amigos** por estar siempre presentes, y a **Chechu** por el diseño y la edición!

Y en especial a **Albano**, por su incondicional apoyo y compañía siempre.

Muchas gracias !!!

RESUMEN

La presente tesis se organiza en ocho capítulos. En el primero se presentan los temas a tratar, se detalla la importancia de las reacciones de oxidación para la industria química y el medioambiente. Se introducen específicamente las dos reacciones de estudio, acoplamiento oxidativo de metano (OCM) y oxidación preferencial de CO (COPrOx), destacando la importancia, estado del arte y desarrollo. Además, se brinda información sobre catalizadores estructurados, soportes y películas catalíticas.

En el segundo capítulo se detallan los métodos de preparación de los distintos catalizadores: en polvo, nanofibras, mesoporosos y estructurados (monolitos y espumas cerámicas). Se introducen los distintos sistemas de reacción utilizados para evaluar los catalizadores. Y además, se presentan en detalle las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para comprender el comportamiento catalítico de los distintos sistemas.

En el tercer capítulo se estudiaron catalizadores Sr/La₂O₃ depositados sobre monolitos de cordierita y espumas cerámicas. Se analizan dos sistemas Sr/La₂O₃ sobre monolitos cerámicos, uno con 2 % p. de Sr sobre La₂O₃ y otro con 5 % p. de Sr. Los mismos se evaluaron en la reacción de OCM. Al resultar más activo y selectivo el catalizador con mayor contenido de estroncio (al igual que el respectivo catalizador en polvo), se decidió preparar y evaluar espumas cerámicas con esta misma formulación Sr(5 %p.)/La₂O₃. Además, se presentan los resultados de los análisis realizados mediante diversas técnicas de caracterización para comprender el comportamiento catalítico.

El capítulo 4 se basa en la profundización del estudio de la influencia de la estructura en la reacción de OCM. Esto es así, debido a que en el Capítulo 3 se reportó una marcada mejora catalítica al depositar las películas en monolitos de cordierita. Se presentan resultados de actividad con diferentes sistemas y las

caracterizaciones realizadas para conocer cómo la geometría y la composición química de la estructura influyen en el comportamiento del catalizador.

El Capítulo 5 se centra en el estudio de catalizadores monolíticos de Sr-La/CaO para la reacción de OCM. Se decidió agregar calcio a las formulaciones catalíticas, debido a que, de acuerdo a la bibliografía, los catalizadores tri-componentes se reportan como muy activos y selectivos para la reacción. Por lo que en este capítulo, se estudian diferentes composiciones de catalizadores y distintas fuentes precursoras de calcio. Una a partir de sal comercial de acetato de calcio y otra a partir de desechos de la industria avícola (cáscaras de huevo de gallina). Se presentan y discuten resultados de actividad catalítica y técnicas de caracterización.

En el Capítulo 6 se estudian catalizadores de Sr-La y Sr-La-Ce para la reacción de OCM. Se analiza la influencia de la nanoestructura en la reacción. Para ello, se sintetizaron diversos sistemas a partir de la técnica de electrospinning, obteniéndose nanofibras cerámicas. Las mismas fueron evaluadas en la reacción de OCM y caracterizadas mediante diferentes técnicas para comprender su comportamiento. Fueron obtenidos resultados muy prometedores.

En el Capítulo 7 se estudia la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx). Para ello, se seleccionaron formulaciones compuestas por Pt-Cu/Al₂O₃, debido a que estudios previos del grupo (más específicamente durante mis trabajos de investigación de grado) reportaron a estos catalizadores en polvo como muy activos y selectivos para la reacción. Por lo que se presenta la deposición de los mismos en forma de películas catalíticas sobre monolitos de cordierita y espumas de alúmina. Se estudia su comportamiento catalítico y su relación con las propiedades fisicoquímicas obtenidas a partir de la caracterización.

Finalmente, en el Capítulo 8 se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas durante la Tesis Doctoral en Ingeniería Química y se plantean las actividades futuras.

INDICE

Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Reacciones de oxidación	1
1.1.1. Características.....	1
1.1.2. Catalizadores estructurados empleados en reacciones de oxidación	3
1.2. Reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM) ..	6
1.2.1. Metano. Obtención y usos	6
1.2.2. Etano y Etileno	8
1.2.3. Problemática del OCM en Argentina.....	9
1.2.4. Antecedentes del Acoplamiento Oxidativo de Metano	10
1.2.5. Mecanismo de reacción	13
1.2.6. Catalizadores estudiados en bibliografía	15
1.2.7. Planta piloto y Perspectivas de la reacción de OCM	18
1.2.8. Catalizadores estructurados para el OCM.....	19
1.3. Oxidación preferencial de CO (COPrOx)	20
1.3.1. Importancia de la Reacción de COPrOx	20
1.3.2. Catalizadores para la COPrOx.....	22
1.3.3. Catalizadores estructurados en la reacción de COPrOx	23
1.3.4. Planta Piloto de Hidrógeno.....	24
1.4. Objetivos de la tesis	25
1.5. Referencias	26

Capítulo 2: Materiales y Métodos	39
2.1. Introducción	39
2.2. Preparación de Catalizadores	40
2.2.1 Preparación de micro-estructuras catalíticas	40
<i>2.2.1.1. Preparación de catalizadores en polvo</i>	41
<i>2.2.1.2. Sustratos estructurados utilizados para depositar las películas catalíticas</i>	42
<i>2.2.1.3. Preparación de catalizadores estructurados</i>	43
2.2.2. Preparación de nano-estructuras catalíticas	46
<i>2.2.2.1. Nanofibras cerámicas</i>	46
2.3. Desempeño catalítico de los materiales en la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM)	48
2.3.1. Sistema de reacción de OCM	48
2.3.2. Selección de condiciones de reacción	53
2.3.4. Estudios de estabilidad catalítica	53
2.4. Evaluación catalítica de los materiales en la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx)	54
2.4.1. Sistema de flujo de reacción de COPrOx	54
2.4.2. Condiciones de reacción de COPrOX	57
2.5. Caracterización fisicoquímica	57
2.5.1. Microscopía Estereoscópica – Estudio morfológico del catalizador	58
2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) – Estudio morfológico del catalizador	59

2.5.3. Microanálisis por sondeo de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).....	60
2.5.4. Adsorción / Desorción de N ₂ – Estudio de propiedades texturales de los catalizadores	61
2.5.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	63
2.5.6. Espectroscopia Láser Raman (LRS).....	66
2.5.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	67
2.5.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	68
2.6. Referencias.....	72
Capítulo 3: Catalizadores estructurados de Sr/La₂O₃ en OCM	77
3.1. Introducción	77
3.2. Experimental	78
3.2.1. Preparación de catalizadores	78
3.2.1.1. Catalizadores Sr/La ₂ O ₃ en polvo.....	78
3.2.1.2. Catalizadores Sr/La ₂ O ₃ sobre monolitos de cordierita	79
3.2.1.3. Catalizadores Sr/La ₂ O ₃ sobre espumas cerámicas	80
3.2.3. Técnicas de caracterización	82
3.2.4. Evaluaciones catalíticas	83
3.3. Resultados y discusión	84
3.3.1. Preparación de catalizadores	84
3.3.2. Morfología de capa catalítica y resultados de EDX.....	87
3.3.3. Análisis de superficie catalítica	90

3.3.4. Estudio mediante Espectroscopia Laser Raman	95
3.3.4. Actividad catalítica.....	98
3.3.4.1. Determinación de condiciones de reacción	98
3.3.4.2. Estudios de comportamiento catalítico	99
3.3.5. Evaluación de estabilidad catalítica y perfil de temperatura dentro de un canal del catalizador monolítico.....	103
3.4. Conclusiones	105
3.5. Referencias.....	107
Capítulo 4: Estudio de la influencia de la estructura en Sr/La₂O₃..	113
4.1. Introducción	113
4.2. Experimental	113
4.2.1. Preparación de catalizadores	113
4.2.2. Evaluaciones catalíticas	114
4.2.3. Caracterización.....	115
4.3. Resultados y discusión	115
4.3.1. Comportamiento catalítico	115
4.3.2. Factores físicos: propiedades texturales	122
4.3.3. Factores químicos: caracterización mediante técnicas espectroscópicas.....	124
4.3.3.1. Espectroscopia Laser Raman	125
4.3.3.2. Resultados SEM y EDX.	127
4.3.3.4. Resultados de XPS.....	130

4.4. Factores relevantes de la reacción de OCM en catalizadores en polvo y monolíticos tipo panal de abeja.....	134
4.5. Conclusiones	136
4.6. Referencias.....	137
Capítulo 5: Catalizadores estructurados de Sr-La-Ca en OCM	141
5.1. Introducción	141
5.2. Materiales y métodos	142
5.2.1. Preparación de catalizadores en polvo.....	142
5.2.2. Preparación de catalizadores monolíticos	143
5.2.3. Caracterización de muestras	143
5.2.4. Estudios del comportamiento catalítico	144
5.3. Resultados y discusión	144
5.3.1. Adherencia de capa catalítica	144
5.3.2. Estudios de la morfología de los recubrimientos	146
5.3.3. Comportamiento catalítico	147
5.3.4. Difractogramas de Rayos X.....	154
5.3.5. Análisis EDX y XPS	155
5.4. Conclusiones	162
5.5. Referencias.....	163

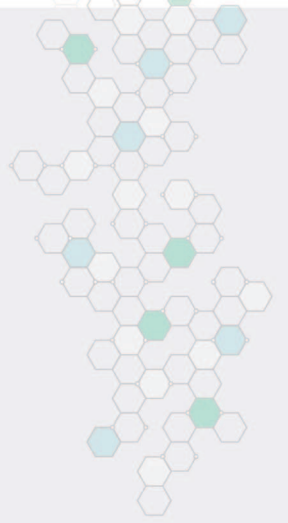
Capítulo 6: Catalizadores nanoestructurados Sr-La-Ce en OCM . .	169
6.1. Introducción	169
6.2. Experimental	170
6.2.1. Preparación de soluciones	170
6.2.2. Técnica de electrospinning	170
6.2.3. Preparación de catalizadores en polvo	171
6.2.4. Preparación de catalizadores monolíticos	172
6.2.5. Caracterización	172
6.2.6. Evaluación catalítica	173
6.3. Resultados	173
6.3.1. Optimización de parámetros de la máquina de electrospinning	173
6.3.2. Análisis morfológico mediante micrografía SEM	174
6.3.3. Análisis de fases mediante DRX	177
6.3.4. Análisis EDX	179
6.3.5. Resultados de análisis termogravimétricos	180
6.3.6. Análisis de superficie catalítica mediante XPS	181
6.3.7. Comportamiento catalítico	184
<i>6.3.7.1. Catalizadores en polvo y monolíticos</i>	<i>184</i>
<i>6.3.7.2. Catalizadores nanoestructurados</i>	<i>185</i>
6.4. Conclusiones	191
6.5. Referencias	192

Capítulo 7: Catalizadores estructurados Pt-Cu/Al₂O₃ en COPrOx .	199
7.1. Introducción	199
7.2. Experimental	200
7.2.1. Preparación de catalizadores en polvo	200
7.2.2. Preparación de catalizadores estructurados	201
7.2.3. Evaluación catalítica	202
7.2.4. Caracterización	203
7.3. Resultados y discusión	203
7.3.1. Estabilidad mecánica de capa catalítica	203
7.3.2. Estudios de morfología catalítica mediante SEM – EDX.	204
7.3.3. Estudios de Reducción a Temperatura Programada	206
7.3.4. Estudios de XPS de la superficie catalítica	207
7.3.5. Actividad catalítica	210
<i>7.3.5.1. Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción..</i>	213
7.3.6. Estabilidad catalítica	214
7.4. Conclusiones	216
7.5. Referencias	216
Capítulo 8: Conclusiones Finales y Actividades Futuras	221
8.1. Conclusiones Finales	221
8.1.1. Aspectos generales	221

8.1.2. Estudio de catalizadores estructurados para la reacción de OCM	223
.....	
8.1.2.1. <i>Catalizadores estructurados de Sr/La₂O₃</i>	223
8.1.2.2. <i>Profundización en el estudio de mejora catalítica observada en sistemas monolíticos de Sr/La₂O₃</i>	225
8.1.2.3. <i>Catalizadores estructurados de Sr-La/CaO</i>	225
8.1.2.4 <i>Catalizadores Sr-Ce-La</i>	226
8.1.3. Estudio de catalizadores estructurados para la reacción de COPrOx	227
.....	
8.1.3.1. <i>Catalizadores estructurados de Pt-Cu/Al₂O₃</i>	227
8.2. Actividades Futuras	227

CAPÍTULO 1

Introducción



1. Introducción

1.1. Reacciones de oxidación

1.1.1. Características

Las reacciones de oxidación juegan un rol muy importante tanto en la industria química como en el control de la contaminación ambiental. Luego del proceso de polimerización, el de oxidación es el segundo en importancia dentro de la industria, y contribuye en un 30% a la producción química total [1]. Un gran número de compuestos e intermediarios químicos como alcoholes, epóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos son producidos mediante estos procesos. Asimismo, varias reacciones de oxidación son utilizadas para la eliminación de contaminantes tóxicos presentes en efluentes gaseosos y líquidos, por ejemplo CO, compuestos orgánicos volátiles (COVs), partículas carbonosas (hollín) y moléculas orgánicas presentes en aguas de desecho industrial, entre otros.

Los procesos de oxidación catalítica selectiva son claves para establecer tecnologías químicas sustentables y amigables con el medioambiente. Un ejemplo de esto es la oxidación selectiva de hidrocarburos. Por un lado, la industria química actual tiende a disminuir la formación de productos no selectivos, particularmente CO₂. Esto requiere una fuerte optimización de catalizadores y procesos químicos industriales. Por otro lado, existe un gran incentivo para el desarrollo de procesos que satisfagan los principios ecológicos medioambientales [2]. En particular, las industrias están invirtiendo mucho trabajo para reemplazar procesos multi-etapas, los cuales son energéticamente ineficientes y poco amigables con el medioambiente [3].

Entre las reacciones de oxidación se encuentra la oxidación de alcoholes a aldehídos o cetonas, una de las transformaciones más estudiadas de la química

orgánica. Para ello, una amplia variedad de oxidantes son utilizados, dentro de los cuales el permanganato y dicromato fueron ampliamente estudiados, sin embargo estos poseen un alto costo y toxicidad, y producen una gran cantidad de desechos de metales pesados. El desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos que utiliza O_2 o aire como oxidante, lo cual es más económico y seguro, contribuye al impulso de procesos sustentables y amigables con el medioambiente [4-8].

Además, la utilización de recursos versátiles y particularmente abundantes, económicos y renovables para reemplazar el uso del petróleo es otra fuente de investigación muy atractiva. En este sentido, el metano, el cual se encuentra disponible no sólo en recursos fósiles, en el gas natural (común y shale), sino que también se lo puede obtener a partir de una gran variedad de recursos renovables como biogás, propone una alternativa económica y sustentable al petróleo [9]. Más aún, el metano es uno de los gases más importantes que contribuye con el efecto invernadero. Por lo tanto, en los últimos años se ha renovado el interés en la transformación de metano en combustibles líquidos o en la producción de compuestos conocidos como bloques de construcción para la industria petroquímica [10-13]. En la actualidad, el metano se utiliza como reactivo en el reformado con vapor a altas temperaturas para producir gas de síntesis. Posteriormente, este gas se utiliza para obtener metanol o hidrocarburos mediante la reacción de Fisher-Tropsch. Sin embargo, el reformado de metano es un proceso intensivo que demanda muchos costos y energía. Una alternativa que ha sido estudiada en la década de los 80', y que actualmente ha mostrado un renovado impulso, es el acoplamiento oxidativo de metano (OCM: Oxidative coupling of methane) para obtener etano y etileno.

La producción de combustibles amigables con el medio ambiente es otro tema de gran interés en la actualidad. Por ejemplo, el hidrógeno como fuente de energía limpia para celdas de combustible se produce principalmente por reformado de hidrocarburos o alcoholes, seguido por la reacción de Water-Gas Shift. Una pequeña cantidad de CO (0,5 - 2% p.) que contiene la corriente de hidrógeno puede envenenar

el electrodo de Pt de la celda de combustible PEM (Proton Exchange Membrane). Es por eso que recobra interés el estudio de otra reacción de oxidación muy importante, la Oxidación Preferencial de CO (COPrOx). Esta es una de las vías más simples y efectivas para remover el CO de la corriente rica en H₂. El requerimiento más importante de los catalizadores utilizados en este proceso es su actividad a relativamente bajas temperaturas para oxidar el CO evitando oxidar el H₂ de la corriente. Esto conlleva a pensar en el diseño de nuevos catalizadores de reacciones oxidativas [14].

Por lo detallado anteriormente, en la presente tesis se han seleccionado para su estudio estas dos reacciones de oxidación, una de ellas de gran interés ambiental (COPrOx) y la otra para la obtención de intermediarios de alto valor petroquímico a partir de gas natural (OCM). En ambas reacciones es necesario tratar altos caudales de gases, y éstas se encuentran muy influenciadas por procesos de transferencia de masa y calor, lo que las hace interesantes a la hora de la aplicación a sistemas catalíticos estructurados.

1.1.2. Catalizadores estructurados empleados en reacciones de oxidación

El estudio de catalizadores estructurados tiene gran relevancia debido a las limitaciones termodinámicas, de pérdida de carga y transferencia de masa que existen en las reacciones de oxidación. Este tipo de reactores se basan en el desarrollo de una formulación catalítica de un recubrimiento determinado sobre la superficie geométrica. Su estudio está direccionado a la mejora del desempeño de los catalizadores convencionales, minimizando el consumo energético y el impacto ambiental, y contribuyendo así con nuevos diseños de reactores.

En un sistema catalítico estructurado, la geometría y la naturaleza física y química del sustrato son muy importantes para el desempeño en condiciones de reacción. Existen sustratos de distinta naturaleza que se pueden adaptar a diversas

reacciones según las características de las mismas. Estos pueden mejorar el desempeño del catalizador, por ejemplo aumentando la selectividad y el rendimiento del mismo. A continuación se detallan las posibles geometrías de la estructura de los sustratos.

- *Estructura monolítica*: Estructura de múltiples canales planos paralelos. La superficie geométrica de la misma está definida por el número de canales, sus dimensiones y el espesor de la pared (ver Fig. 1.1 (A)) .

- *Estructura tipo espuma*: Se caracteriza por un reticulado tridimensional, donde los canales se encuentran interconectados entre sí y las celdas se comunican a través de ventanas. Esto genera turbulencias en el flujo gaseoso. La superficie geométrica depende de la abertura de la ventana, el espesor de las uniones y del tamaño interno del poro (ver Fig. 1.1 (B)).

- *Estructura tipo malla*: Son tejidos, por lo general metálicos, que poseen elevada superficie geométrica. Se los caracteriza por la luz de malla, y el espesor entre las mismas. Son potencialmente útiles para mejorar la transferencia de calor.

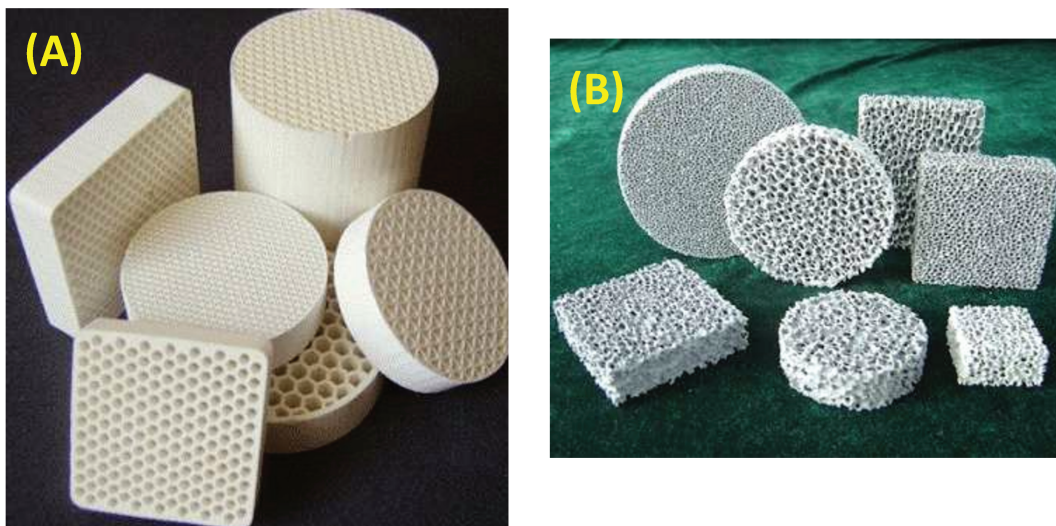


Figura 1.1. (A) Estructuras monolíticas. (B) Espumas cerámicas

- *Estructuras flexibles tipo papel, telas*: Son soportes flexibles compuestos de fibras entrelazadas formando una manta permeable altamente porosa. Las mismas pueden ser fácilmente fabricadas y adaptarse a diferentes geometrías.

- *Microrreactores*: Se caracterizan por sus dimensiones micrométricas. Una de las principales ventajas que ofrecen este tipo de dispositivos es el control de la transferencia de calor, especialmente para reacciones exotérmicas, facilitando la eliminación del calor generado y evitando la formación de puntos calientes. Por otro lado, en los procesos donde las reacciones involucradas son lentas, estas estructuras permiten operar en condiciones cercanas a las de equilibrio termodinámico.

- *Membranas*: Estos dispositivos son capaces de imponer restricciones al pasaje de una o varias sustancias a través de sus paredes. Estas restricciones pueden deberse al tamaño de los poros (membranas porosas), a las características estructurales del sólido que la constituye (membranas densas) o combinaciones de ambas (membranas compuestas), más aun pueden contener componentes activos, teniendo así doble función: separador y catalizador [15].

Los materiales constitutivos de estos sustratos pueden ser cerámicos (cordierita, mulita, SiC, Al₂O₃, SiO₂) o metálicos (Al, Cu, bronce, acero inoxidable) [16]. Las propiedades que caracterizan a los primeros son alta proporción superficie-volumen, bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia a la oxidación y a altas temperaturas de uso, baja caída de presión, buena resistencia a choques térmicos y excelente durabilidad. Mientras que los sustratos metálicos presentan elevada conductividad térmica, son de gran interés para reacciones exotérmicas y endotérmicas ya que proveen un control óptimo de la transferencia de calor. Las superficies metálicas requieren de acondicionamientos para su pasivación y la generación de una rugosidad apropiada para el anclaje de la formulación catalítica, como es el anodizado en sustratos de aluminio [17] o los tratamientos térmicos en atmosfera oxidante [18, 19].

1.2. Reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM).

1.2.1. Metano. Obtención y usos

El metano es el principal componente del gas natural, aproximadamente el 90% de este recurso se compone de metano. Los demás componentes son hidrocarburos gaseosos como propano y butano, y otros que son considerados impurezas N_2 , CO_2 , He y H_2S . En la actualidad, la principal fuente de metano proviene de las reservas de gas natural. Se estima una reserva de $63.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$ [20, 21].

El gas natural se puede obtener de manera "convencional", a partir de reservorios discretos y bien definidos mediante extracción vertical con una recuperación del 80% del gas total presente en el pozo. Además, existen reservas no convencionales que se encuentran en formaciones rocosas menos permeables, donde la acumulación del recurso puede estar distribuida sobre un área mucho mayor que en el "gas natural convencional". Las reservas no convencionales normalmente requieren de procesos extractivos más complejos y demandantes de energía para ser explotadas productivamente, pero las tasas de recuperación son mucho menores que en el caso de la manera convencional, del 15 - 30 %.

Algunos ejemplos de explotación no convencional en la actualidad:

- *Tight gas*: en esta técnica se busca extraer el gas natural atrapado en formaciones rocosas de alta dureza y poca permeabilidad, o en piedra caliza o arenisca.

- *Coal-bed membrane (CBM)*: el gas natural se extrae de vetas de carbón absorbidas en la matriz sólida de las mismas.

- *Shale gas*: el gas se encuentra atrapado en rocas sedimentarias de grano fino llamadas esquisto (shale), la cual es escamosa [22].

Otra manera de obtener metano es por medio de biogás rico en este componente, también llamado biometano. Éste se produce a partir de digestiones

anaeróbicas y fermentaciones. El proceso puede ser dividido en cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis / dehidrogenación y metanación. El biogás representa una fuente de energía renovable que es beneficiosa para reemplazar a los combustibles fósiles en la producción de calor y energía, y puede ser usado en vehículos como combustible gaseoso. El biogás puede sustituir incluso al gas natural como materia prima en las industrias químicas y petroquímicas para la producción de compuestos y materiales. En este sentido, la producción de biogás a partir de digestión anaeróbica tiene numerosas ventajas sobre otras formas de producción de bioenergía, y ha sido evaluada como una de las tecnologías económicamente más eficientes y beneficiosas para el medioambiente [23]. Si se la compara con los combustibles fósiles, esta tecnología podría reducir drásticamente las emisiones de gases de efecto invernadero [24].

Otra alternativa es a través de hidratos de gas natural [25]. Estos son sólidos cristalinos en los cuales las moléculas de gas se encuentran dentro de las redes de cristales de hielo. Los cristales se forman a determinadas temperaturas y presiones, y a partir de moléculas de agua enlazadas por átomos de hidrógeno y pequeñas partículas huéspedes. Una gran cantidad de hidrocarburos se encuentran atrapados en los depósitos de hidratos [26-27]. Los hidratos de gas natural poseen una alta densidad de energía, y fueron aceptados recientemente como fuente de energía [28]. Se estima que las reservas potenciales de hidratos de gases exceden los $1.5 \times 10^{16} \text{ m}^3$ y se encuentran distribuidas a lo largo del planeta, tanto en el fondo marino (97%), como en el permafrost (3%) [29-30]. Sin embargo, el proceso de producción de hidratos podría aumentar el daño al medioambiente y causar desastres marítimos y geológicos importantes [31]. Es por esta razón, y dada su amplia distribución en el planeta y sus propiedades de constituir una fuente rica en energía, que el perfeccionamiento de esta tecnología se encuentra en creciente estudio.

El metano es utilizado principalmente como fuente cruda de energía, lo cual implica el quemado de este gas con una generación importante de CO₂. Uno de los grandes problemas que existe cuando se emplea metano como combustible es el transporte debido a los altos costos que implica su licuefacción. Es por eso que cobra importancia la transformación del metano gaseoso en un producto de fácil transporte. Esto, junto con el hecho ampliamente conocido de que el metano es la principal fuente de carbono para la síntesis de compuestos químicos tipo commodities, constituye a la transformación de metano en productos de mayor valor en una aplicación de gran importancia. Y desde el punto de vista catalítico, la conversión directa de metano es uno de los mayores desafíos actuales [32].

Dentro de dicha transformación, el gran reto es lograr activar el metano debido a su elevada estabilidad química. La molécula de metano es muy estable y simétrica, además no posee momento dipolar o funcionalizaciones que puedan generar reacciones químicas. La activación del enlace C-H en la fase gas requiere de muy alta temperatura y favorece reacciones radicalarias con muy baja selectividad.

1.2.2. Etano y Etileno

Las olefinas livianas (C₂-C₄) son los mayores "bloques de construcción" de la industria petroquímica, su consumo global en 2016 alcanzó las 259 millones de toneladas, 26.3% mayor que en 2010 y 48% mayor que en 2004 [33]. Particularmente, el etileno se utiliza masivamente para producir diversos commodities químicos como polietileno, óxido de etileno, cloruro de vinilo y poliestireno. Tradicionalmente el etileno se obtiene a partir del proceso de craqueo catalítico con vapor de hidrocarburos (GL, nafta y gasoil).

1.2.3. Situación del OCM en Argentina

Argentina es el mayor consumidor de gas natural de Sudamérica, con una industria petrolera en continua expansión durante una década. Las reservas propias de gas natural representan sólo el 51% del consumo de nuestro país.

En 2015, el consumo de gas natural alcanzó los $4,82 \times 10^{10} \text{ m}^3$, excediendo marcadamente las demandas de Brasil, España o Francia. Argentina posee una infraestructura de cañerías muy completa y un mercado interno eficazmente desarrollado y maduro: el gas natural se utiliza extensivamente en los hogares, comercios, transporte, industrias y para la generación de energía.

Hasta mediados de la década del 2000, Argentina generó una significativa producción de gas natural que sirvió para exportar a Chile, Uruguay y Brasil. Sin embargo, las políticas públicas que prevalecieron como resultado de la crisis de 2001/2002 condujeron a un fuerte declive de las reservas y producción de gas natural, y transformó al país en un neto importador de hidrocarburos. El gas natural, el gas natural licuado, el diesel y fueloil constituyen, hasta la actualidad, la base de dichas importaciones que son destinadas a satisfacer la demanda de generación de energía.

Luego de una década de producción convencional en declive, el descubrimiento de nuevas cuencas de gas natural no convencional, especialmente gas y esquisto de arenas compactas ubicados en Neuquén, acoplado con incentivos del Estado ha llevado a generar un considerable interés en el área. De acuerdo con un estudio de la Administración de Información de los Estados Unidos, Argentina posee petróleo y gas de esquisto de clase mundial, estimados en 27 mil millones de barriles de petróleo de esquisto y $2,3 \times 10^{13} \text{ m}^3$ de gas de esquisto [22]. Esto convierte a nuestro país en el segundo país con mayores reservas del mundo.

Una de las cuencas más importantes es Vaca Muerta, localizada en la provincia de Neuquén, la cual posee estratos de esquisto de un grosor de 200 - 300 m. Otro hecho relevante es que Vaca Muerta está localizada en una región con un importante

historial de exploración y producción de petróleo y gas, lo que facilita la aceptación política y de la comunidad local. Actualmente, existen proyectos de producción en etapas tempranas, liderados por la compañía estatal YPF, junto con Chevron y, en pequeña escala, Dow y Petronas. Total, ExxonMobil, Shell y diferentes compañías locales e internacionales se encuentran también muy activas. En 2015, YPF firmó acuerdos con Sinopec y Gazprom, mediante los cuales se espera obtener resultados prometedores en el próximo tiempo.

La actividad en Vaca Muerta comenzó en el año 2009, y los primeros descubrimientos de gas y petróleo no convencional tuvieron lugar en 2010. Una explotación eficaz de esta cuenca tendría un alto impacto en la economía Argentina. Al ser el gas natural un recurso tan abundante en el territorio nacional, si se lo transforma en productos de mayor valor para la industria petroquímica sería muy provechoso para nuestro país. De esta manera, el estudio y desarrollo de la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano se vuelve de gran interés para nuestro país.

1.2.4. Antecedentes del Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM)

Entre las alternativas para la conversión de metano en productos de mayor valor, su transformación hacia naftas líquidas es una de las más utilizadas. En la actualidad este proceso se opera a escala industrial en diversas partes del mundo (Sudáfrica, Malasia, Qatar). El mismo se lleva a cabo por el reformado con vapor de metano a gas de síntesis, seguido por la reacción de Fischer-Tropsch. Este proceso es rentable a pesar de las limitaciones termodinámicas que conlleva tal transformación.

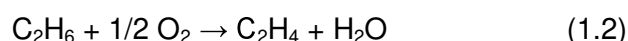
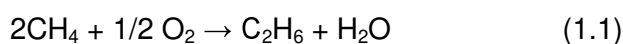
Por otra parte, la mayoría de los monómeros (así como el 25% de todas las reacciones catalíticas) son obtenidos por oxidación heterogénea de hidrocarburos, principalmente sobre catalizadores de óxidos metálicos. El bajo precio de los

hidrocarburos de menor peso molecular en comparación con las olefinas de mayor peso hacen de la deshidrogenación de alcanos un proceso atractivo para la industria petroquímica. En los próximos años se espera un crecimiento importante de la demanda de olefinas, en especial de etileno. Es por esto que el procesamiento de gas natural y sus componentes mayoritarios (alcanos livianos) en compuestos de mayor valor agregado, atrae significativamente la atención, particularmente debido a la inestabilidad del mercado de petróleo.

La conversión de metano hacia etano y etileno fue reportada por primera vez por Keller y Bhasin en los años 1980 [34]. El metano fue activado en un principio por oxígeno en ausencia de catalizador a 800°C. Posteriormente este proceso fue llamado acoplamiento oxidativo de metano (OCM).

El desarrollo del OCM constituye una alternativa al uso del petróleo para la obtención de naftas líquidas, y haría posible el aprovechamiento del gas natural que actualmente no es utilizado por su baja rentabilidad debido a los costos que implica su transporte. Además, se reduciría el severo efecto invernadero que causa el CH₄, el cual es 21 veces mayor que el equivalente volumen de CO₂ [35].

La conversión de metano hacia etano y etileno (hidrocarburos de C₂) vía la reacción de acoplamiento oxidativo de metano (Ecuación 1), sucede en condiciones energéticas más favorables que la reacción de Fischer-Tropsch. Esto es así, dado que se evita la etapa de reformado con vapor altamente endotérmico para la formación del gas de síntesis.



Sin embargo, como toda reacción de formación de olefinas por deshidrogenación oxidativa, está siempre acompañada por la oxidación total de hidrocarburos hacia monóxido y/o dióxido de carbono, lo que produce un decaimiento de la eficiencia total

del proceso. El principal problema en las transformaciones oxidativas de alcanos livianos es que estos son más estables que los compuestos deseados en las mismas condiciones de reacción. Como resultado, el rendimiento de la reacción se encuentra limitado por factores cinéticos. En la Figura 1.2 se muestra un esquema simplificado de las reacciones típicas que ocurren durante el OCM.

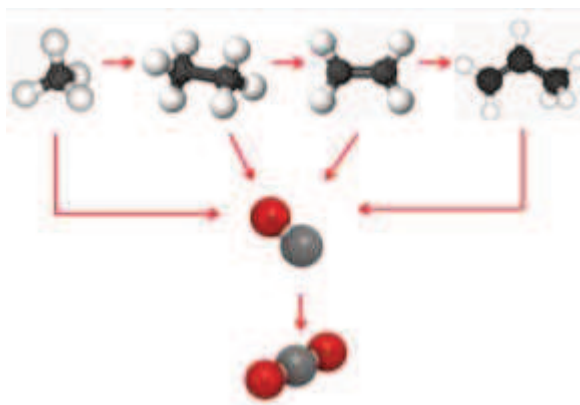


Figura 1.2. Esquema simplificado de reacción de acoplamiento oxidativo de metano.

Debido a los productos no deseados y a las altas temperaturas que se necesitan para llevar a cabo la reacción de OCM, se hace necesario el estudio y desarrollo de catalizadores activos y selectivos para obtener buenos rendimientos de reacción. Los trabajos de investigación sobre catalizadores para esta reacción fueron muy intensivos entre 1980-1990. Sin embargo, los mismos no fueron exitosos, ya que los catalizadores estudiados no resultaron lo suficientemente selectivos para lograr un rendimiento de reacción que hiciera económicamente viable su aplicación industrial. Por esta razón la investigación en el área se fue relegando.

En la actualidad, a partir de las nuevas reservas de petróleo encontradas, más específicamente de gas natural, y las nuevas maneras no convencionales de extraer este recurso, se recobró el interés en esta reacción [36-37]. Su desarrollo y la exitosa

aplicación sería de gran relevancia, en especial para nuestro país, el cual posee una de las mayores reservas de gas natural del planeta.

1.2.5. Mecanismo de reacción

Los estudios de Lunsford sobre catalizadores Li/MgO confirman la formación de radicales metilo sobre la superficie catalítica seguido de su acoplamiento en la fase gas, como fue inicialmente propuesto por Keller y Bhasin [38-40]. Los autores destacaron el rol principal de los centros activos $[Li^+O^-]$ en la formación de los radicales metilo. El mecanismo propuesto conforma las bases para la elaboración de otros más complejos desarrollados posteriormente por diversos autores [41].

Los pasos más importantes en la superficie catalítica se presentan en el siguiente desarrollo (ver Fig. 1.3) . La etapa limitante de la reacción es la activación homolítica de un enlace C-H en la molécula de metano con una de las especies superficiales de oxígeno (ión peróxido, O^-_s), para formar el radical metilo $CH_3\bullet$:



Esta etapa limitante puede ser cinéticamente descrita como una reacción Eley-Rideal [42]. Otras especies de oxígeno electrofílicas, como el superóxido O_2^- , fueron propuestas para describir los sitios superficiales activos de oxígeno $((O_2^-)_s)$. Sin embargo, se considerará en este apartado sólo la especie más comúnmente aceptada $(O^-)_s$.

La mayoría de los catalizadores activos para OCM reportados en literatura son óxidos de metales, capaces de generar la especie electrofílica $(O^-)_s$. Diversos autores han estudiado al OCM con varias combinaciones de óxidos metálicos mediante el uso de técnicas dinámicas y de intercambio isotópico [43-47]. De esta manera, se ha identificado al par $\{(O^{2-})_s + \square\}$ como el sitio activo de la superficie catalítica, donde \square representa la vacancia de oxígeno de la red [48]. Este sitio transforma el oxígeno gaseoso en especies $(O^-)_{ad}$, siendo este responsable de la abstracción de un

hidrógeno de la molécula de metano, como se mostró en (2). Esto se produce de la siguiente manera:



Luego de la abstracción de hidrógeno del hidrocarburo, el sitio activo es regenerado produciendo agua:



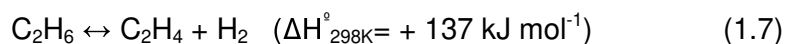
En bibliografía se establece que existen materiales que poseen oxígenos de red capaces de activar homolíticamente al metano [49-58]. Estos consisten generalmente en óxidos metálicos iónicos, fuertemente básicos, y mezclas entre alcalinos y óxidos de tierras raras.

Durante la etapa de acoplamiento, dos radicales metilo se recombinan en la fase gas para formar la molécula de etano:



En general, esta reacción requiere la colisión con un tercer intermediario para acomodar y evacuar el exceso de energía estabilizando el etano como producto.

Subsecuentemente, ocurre la deshidrogenación de etano produciendo etileno:



El mecanismo de deshidrogenación de etano ha sido extensamente estudiado en bibliografía y se basa esencialmente en una secuencia de etapas de reacciones de oxidación homogénea y heterogéneamente catalizadas [59-65]. Se asume que dichas reacciones proceden sobre los mismos sitios activos de oxígeno que los descriptos para la activación de metano [66].

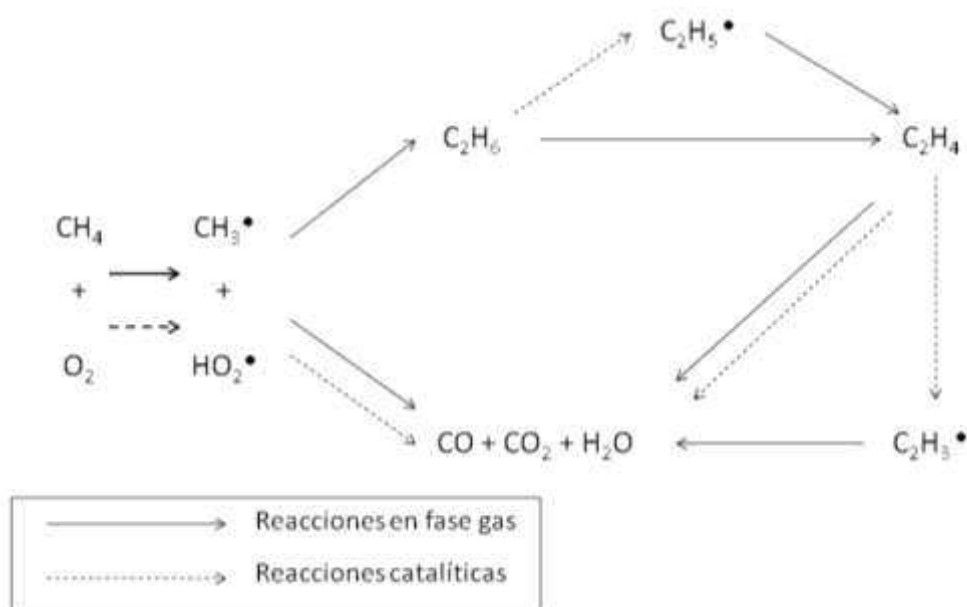


Figura 1.3. Reacciones involucradas en el acoplamiento oxidativo de metano.

1.2.6. Catalizadores estudiados en literatura

Para que el proceso de OCM sea viable, se necesitan catalizadores eficientes (activos y selectivos). Generalmente la activación de la molécula de metano se logra a altas temperaturas (>700°C). Sin embargo, los avances recientes en tecnología catalítica permiten obtener buenos rendimientos a etano y etileno a menor temperatura. Hasta el momento, a pesar de los numerosos trabajos de investigación realizados en el tema, no se ha encontrado un catalizador que justifique su aplicación industrial. Se deben superar dos desafíos importantes: la baja selectividad a C₂ y la desactivación del catalizador durante las experiencias de estabilidad catalítica. Los últimos análisis económicos de la tecnología, establecen como necesario superar un rendimiento a C₂ del 30% para justificar la aplicación industrial [67,68].

De manera general, los catalizadores y procesos de OCM pueden clasificarse en procesos de bajas y altas temperaturas (<700°C). Los catalizadores que operan a baja temperatura son muy prometedores, pero son relativamente recientes, y se

encuentran aún en estudio. Entre los catalizadores que operan a altas temperaturas los más estudiados son: Li/MgO, Mn/Na₂WO₄/SiO₂ y Sr/La₂O₃.

- *Catalizadores de Li/MgO*: éstos fueron reportados por primera vez por Ito y colaboradores [69]. A pesar de que el rendimiento a etileno fue considerado bueno (aprox. 12%), no se alcanzó el 30% requerido. Otro problema de este sistema es la estabilidad, ya que ocurre una pérdida significativa de Li que se refleja en la disminución de la actividad catalítica con el tiempo de reacción. No obstante las investigaciones, la estructura exacta del Li/MgO y su relación con la actividad catalítica permanece incierta [70]. Comparado con los otros catalizadores de óxidos mixtos, Li/MgO posee una microestructura relativamente simple. Con sólo un centro activo, la preparación del catalizador y los estudios teóricos son más simples que en otros sistemas. Sin embargo, la baja estabilidad del Li limita el uso práctico de este catalizador en el OCM.

- *Catalizadores de Mn/Na₂WO₄/SiO₂*: éstos fueron reportados por primera vez por Fang y colaboradores en 1992, con un rendimiento a C₂ del 23.9% a 800°C en un reactor de lecho empacado. Los metales activos en este sistema son Mn, Na y W, y existen efectos sinérgicos con el soporte de SiO₂. Son estables a alta temperatura pero son muy complicados de estudiar por su complejidad química y estructural, y de sitios activos. Numerosas teorías sobre los posibles centros catalíticos activos fueron propuestas, Lunsford y colaboradores sugieren que los sitios contienen especies de Na-O-Mn [71]. El Mn es propuesto como el responsable de la activación del oxígeno de la fase gas, el Na es esencial para prevenir la oxidación total de metano, y el W para controlar la estabilidad del catalizador. Hiroshi e Ikeda propusieron aumentar la actividad agregando cloruros de metales alcalinos (LiCl, NaCl, KCl, CsCl) [72]. Dopando el catalizador con una mezcla equimolar de NaCl y KCl se alcanza un rendimiento de aproximadamente 31 % a 750 °C. En 2011 Zarrinpashne reporta un aumento de rendimiento a C₂ cuando se le agrega Nb al sistema, alcanzando 27,24 % a 850 °C.

- *Catalizadores de La_2O_3* : catalizadores de óxido de lantano dopados con metales alcalinotérreos (Sr, Mg, Ca) conforman otro grupo de sólidos activos para OCM. Diversos estudios indican que el Sr muestra la mejor actividad catalítica [71-73]. Choudhary y colaboradores reportan 18% de rendimiento a C_2 a 800°C. Otro dopante intensamente estudiado para el La_2O_3 es el CaO, el cual presenta baja estabilidad y actividad, alcanzando un rendimiento de 15.2% a 800°C. Los catalizadores basados en lantano presentan alta selectividad a C_2H_6 . El metal dopante y la estructura del soporte afectan significativamente la relación C_2H_4/C_2H_6 . Con respecto a la estabilidad, éste es uno de los factores a tener en cuenta, especialmente cuando el CO_2 se encuentra presente a temperaturas menores a 650°C. En estas condiciones, el lantano reacciona con el dióxido de carbono formando oxicarbonato de lantano, el cual es inestable a 850 - 900 °C.

- *Catalizadores nanoestructurados*: Para activar la molécula de metano se requiere de altas temperaturas, como ya se discutió anteriormente. Lograr uniformidad de temperatura, la desactivación catalítica y la formación de coque presentan potenciales problemas en el diseño y operación de reactores para el OCM. Por lo que existe un gran interés en encontrar catalizadores efectivos a relativamente baja temperatura. Estudios recientes muestran que la actividad del catalizador depende no sólo de los metales que lo componen, sino también del tamaño de partícula y morfología del mismo [74-78]. Cierta tipo de catalizadores nanoestructurados son capaces de activar al metano a menores temperaturas que lo habitual [79-80]. Los catalizadores compuestos por nanofibras y nanotubos mostraron una superior actividad catalítica, lo que fue atribuido a su alta área superficial, una estructura cristalina bien definida y a la posibilidad de formar especies de óxido superficiales. Noon y colaboradores [79] reportaron que nanofibras de $La_2O_3-CeO_2$ presentan mejores actividades que los mismos catalizadores en polvo, logrando la activación del metano a 470°C y un rendimiento máximo de 18% a 520°C. Por otro lado, en un estudio reciente, Song y colaboradores [77] desarrollaron nanofibras de Sr/La_2O_3

estables. En dicho estudio se reporta un rendimiento del 16% a 500°C, con un catalizador estable hasta 800°C. Por otro lado, la empresa Siluria Technologies desarrolló una patente para una serie de catalizadores de nanofibras que operan a temperaturas menores a 600°C y con un rendimiento que excede el 22% [81].

1.2.7. Planta piloto y Perspectivas de la reacción de OCM

La empresa Siluria Technologies, ubicada en San Francisco, Estados Unidos, se encuentra en este momento desarrollando una tecnología para convertir metano a etileno, mediante el proceso de OCM. Esta empresa cuenta con financiación de la importante Saudi Aramco y se encuentra montando una planta piloto. Se prevé que la planta esté en funcionamiento para 2019 (ver Figura 1.4). Luego de haber estudiado 75.000 catalizadores diferentes, reportan haber encontrado el sistema que permite hacer económicamente viable este proceso [82].



Figura 1.4. Planta Piloto Siluria Technologies

La planta piloto proyecta el desarrollo del proceso de OCM seguido, por un lado, de un proceso de purificación para obtener etileno puro, y por el otro, continuar con el proceso ETL (ethylene to liquids) para obtener gasolina, productos aromáticos,

condensados, diesel, entre otros. El esquema del proceso se presenta en la Figura 1.5.

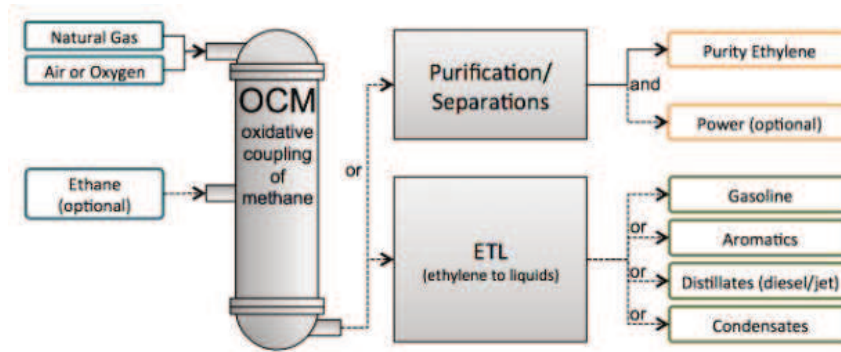


Figura 1.5. Proceso de producción Siluria Technologies [82].

1.2.8. Catalizadores estructurados para el OCM

Hasta el momento, el empleo de distintos tipos de catalizadores estructurados para la reacción de OCM no ha sido estudiado en detalle. Zhao y colaboradores [83] reportan un estudio teórico de catalizadores de $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ soportados sobre monolitos de cordierita. A su vez, Usunoglu y colaboradores publicaron resultados de catalizadores de $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4$ soportados en monolitos de SiO_2 [84]. Por otro lado, existen estudios de membranas catalíticas, las cuales ayudan a aumentar significativamente la selectividad a C_2 . Esto ocurre debido a que son membranas permeables de O_2 , mediante las cuales se busca alimentar la cantidad necesaria de oxígeno para no favorecer la oxidación de hidrocarburos a CO y CO_2 .

Además, se encuentra en auge el estudio y desarrollo de catalizadores nanoestructurados, como las nanofibras y/o nanotubos. Los resultados obtenidos con estos catalizadores son prometedores para mejorar el comportamiento catalítico a bajas temperaturas (menores a 600°C). Esto se basa en el hecho que los planos cristalográficos selectivamente expuestos poseen baja densidad atómica, altos

defectos superficiales y vacancias de oxígeno que facilitan la activación de la molécula de metano. Además, cuentan con una buena distribución de sitios básicos, los cuales son un requisito importante para la obtención de buena selectividad a C_2 . La orientación cristalográfica determina la distribución y naturaleza de sitios básicos, por lo que con un apropiado dopaje de los planos puede aumentarse el rendimiento a C_2 . Las nanofibras y/o nanotubos resultan ser los más prometedores debido a la elevada relación superficie/volumen.

1.3. Oxidación preferencial de CO (COPrOx)

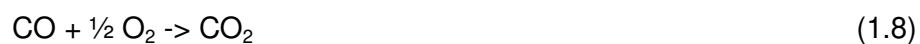
1.3.1. Importancia de la Reacción de COPrOx

Otra reacción de oxidación de importante interés en la actualidad es la oxidación preferencial de monóxido de carbono (COPrOx) para purificar corrientes de Hidrógeno usadas en la alimentación de celdas de combustible. Actualmente, en la mayoría de los países, una parte importante de la energía que es utilizada en el sector del transporte proviene de los combustibles fósiles. La escasez de los recursos petrolíferos sumado a la creciente demanda de los mismos y el consiguiente aumento de emisiones contaminantes, obliga a desarrollar procesos alternativos que sean económicos y eficientes, desde un punto de vista energético, para la producción sostenible de combustibles y productos químicos [85-86].

En este sentido, una de las opciones energéticas más promisorias para el futuro es el hidrógeno. El hidrógeno como vector de energía es considerado una alternativa muy atractiva para solucionar los problemas energéticos y medioambientales, principalmente porque es un combustible no contaminante, puesto que su combustión produce principalmente agua como producto final. Además, presenta una elevada eficiencia energética cuando se lo usa en celdas de combustible, dado que su energía química puede ser convertida directamente en electricidad de forma eficiente sin las

limitaciones termodinámicas que impone el Ciclo de Carnot en la combustión tradicional [87-88].

Dentro de las diversas opciones para la obtención de hidrógeno en la actualidad, el reformado de hidrocarburos, alcoholes o biomasa es una de las más aplicadas [89]. Durante las etapas de producción del hidrógeno que se emplea para alimentar celdas de combustible se producen cantidades importantes de monóxido de carbono, el cual deteriora el electrocatalizador de Pt de las celdas PEM (proton exchange membrane). Por lo tanto, es necesario reducir la concentración de CO a menos de 10 ppm previo al ingreso de la corriente a la celda. Actualmente, este proceso de purificación consta de dos etapas, en primer lugar la reacción de *Water Gas Shift (WGS)*, seguida de la reacción de Oxidación Preferencial de CO. En la reacción de *WGS* se produce un incremento en el contenido de H₂ y una reducción de la concentración de CO hasta un valor aproximado de 1%, limitado por el equilibrio termodinámico. Con la reacción de COPrOx se deben alcanzar los niveles de concentración mencionados previamente [90-92]. En general las condiciones de la mezcla de reacción de la COPrOx contiene idealmente 1 % CO, 1 % O₂, 75 % H₂, balanceados en He. La corriente real se compone, además, de 10% H₂O y 22% de CO₂. En el sistema de oxidación preferencial, además de la reacción de oxidación de CO (7) también ocurre la oxidación del H₂ (8), por lo que existe una gran dificultad en lograr altas conversiones de CO, siendo necesario optimizar la selectividad hacia la primera reacción. Consecuentemente, el diseño de un catalizador que permita cumplir con el objetivo es un gran desafío para los investigadores.



1.3.2. Catalizadores para la COPrOx

Los primeros trabajos en oxidaciones preferenciales establecían al Pt, Ru y Rh soportados como los más efectivos [93-95]. Luego, Oh y Sinkevitch estudiaron varios catalizadores comerciales de oxidaciones preferenciales para su aplicación en celdas de combustibles y detectaron que el Ru/Al₂O₃ y el Rh/Al₂O₃ resultaban más selectivos que Pt/Al₂O₃ [96]. A partir de ese momento, se estudiaron y reportaron un gran número de catalizadores activos para la oxidación de CO y no para la oxidación de H₂. En este sentido, surgieron catalizadores de óxidos metálicos, de Au soportado y de metales nobles.

- Catalizadores de óxidos metálicos: El par de metales de transición y su óxido como Cu/CuO, Ag/AgO, Ni/NiO, y los óxidos de cerio fueron reportados como activos para la COPrOx [97]. El Co₃O₄ presenta uno de los mejores comportamientos entre los óxidos de metales de transición [98]. Del grupo de óxidos mixtos, el sistema CuO-CeO₂ ha sido extensamente estudiado por diversos grupos de investigación [99-116]. Este presenta una ventana amplia de temperatura donde se mantienen altas conversiones de CO en condiciones reales. La adición de Co a dicho sistema también resulta muy beneficiosa, no así el agregado de metales nobles [99, 116]. El proceso de reducción/oxidación de cobre y ceria ha sido establecido como responsable de la buena actividad catalítica de estos sistemas, más específicamente el par redox Cu⁺/Cu⁺² - Ce⁺³/Ce⁺⁴ [109].

- Catalizadores metálicos:

Catalizadores de Au: Estos catalizadores fueron reportados como activos y selectivos a bajas temperaturas cuando el tamaño de partícula es menor a 3 nm [117-118]. Sin embargo, al aumentar la temperatura, la selectividad se vió disminuida [119]. Se han estudiado una gran cantidad de sistemas, y se reportaron como activos los catalizadores de Au/Mn₂O₃, Au/MOx/Al₂O₃ (M= Mg, Mn), Au/CeO₂, Au/Fe₂O₃ y Au/TiO₂, entre otros [120-143]. De dichos sistemas, sólo Au/Fe₂O₃ resultó ser estable en condiciones de reacción por períodos largos de tiempo [133-134].

Catalizadores de Pt soportados: Éstos resultan activos por encima de los 150°C. En un principio, como soportes del Pt se estudiaron diversas zeolitas, como la tipo A, mordenita y zeolita tipo X [144-147]. Luego, catalizadores de Pt soportado en zeolitas NaY, NaX, Na mordenita, KL, NaZSM-5 y Na β fueron reportados como activos y selectivos [148]. Además, se publicaron trabajos novedosos sobre catalizadores de Pt soportado en sílica mesoporosa como FSM-16, los mismos mostraron buenos resultados a bajas temperaturas [149-150]. A su vez, se analizaron catalizadores promovidos por Co, Ni, Cu y Mn; y más específicamente, catalizadores de Pt-Ru sobre alúmina, SiO₂ y mordenita, los cuales resultaron más activos que el monometálico. Este grupo de catalizadores se encuentra entre los más activos para la reacción en estudio, especialmente al ser promovidos por metales de transición, ya que se tienen dos sitios activos para la adsorción de CO y otro para la adsorción y disociación de O₂.

Catalizadores de metales nobles: Ru/Al₂O₃ fue reportado como el mejor catalizador comercial para oxidaciones preferenciales, y el más prometedor [96]. Sin embargo, hasta el momento no existen evidencias de que la eliminación de CO pueda ser alcanzada en la corriente de H₂ real. Los catalizadores de Ru poseen ciertas ventajas con respecto a los demás metales nobles, debido a que se generan en una sola etapa la oxidación e hidrogenación. Los catalizadores de Rh e Ir, también estudiados, resultan menos activos que los de Ru.

1.3.3. Catalizadores estructurados en la reacción de COPrOx

Si bien existen una vasta producción científica en la literatura abierta acerca de catalizadores en polvo empleados en COPrOx, es de amplio conocimiento la necesidad de estudiar catalizadores estructurados, debido a su aplicación práctica. Por lo que se vuelve interesante el estudio de los mismos, dado que las interacciones de las formulaciones catalíticas con el material de los soportes monolíticos puede dar lugar a diferentes comportamientos [151]. En este sentido, los trabajos que estudian

sistemas estructurados para la COPrOx no son muy abundantes. Ayastuy y colaboradores [152] reportaron resultados interesantes con catalizadores CuO/CeO₂ depositados en monolitos de cordierita. Por otro lado, Arzamendi [153] y Divins [154] estudiaron el comportamiento de microreactores en la reacción de COPrOx utilizando formulaciones de oro (Au/CeFe y Au/TiO₂).

Más específicamente, en trabajos previos del grupo se estudió la reacción de COPrOx sobre catalizadores monolíticos de Co/ZrO₂ y Co/CeO₂. En dicho trabajo, las formulaciones más activas reportadas poseen alrededor del 10% de carga de Co y se identificó al Co₃O₄ como la especie de cobalto más activa sobre la muestra [155]. Otro trabajo de Pérez y colaboradores, estudia microreactores de CuO/CeO₂ sobre zeolitas para la oxidación de CO, obteniendo también, resultados interesantes [156].

1.3.4. Planta Piloto para la producción de Hidrógeno

Debido a la importancia del desarrollo de la tecnología de COPrOx, varias plantas pilotos se han puesto en marcha a lo largo del planeta. Más específicamente, en nuestro país, se ha desarrollado una Planta Piloto de producción de Hidrógeno a partir de Bioetanol. La misma se ubica en el Pabellón de Industrias de Ciudad Universitaria de la UBA y ha sido construida por el Laboratorio de Procesos Catalíticos del Departamento de Ingeniería Química de la FIUBA.

Las Instituciones relacionadas con este proyecto fueron: Laboratorio de Procesos Catalíticos (LPC)-FIUBA. Instituto de Desarrollo y Diseño – INGAR. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET. Energía Argentina S.A. – ENARSA. Fundación para innovación y transferencia de Tecnología - INNOVA-T. Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica - ANPCyT. Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva - SECYT. Dirección Nacional de Programas y Proyectos Especiales – Programa de Energía y Transporte - DNPPE-SECYT. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo -

CYTED. También participan las altas casas de estudio: Universidad de Buenos Aires, Universidad Nacional del Litoral y Universidad Tecnológica Nacional.

En el Laboratorio de Procesos Catalíticos, dirigido por el Dr. Laborde y la Dra. Amadeo se desarrolló un proceso de producción y purificación de hidrógeno a partir de etanol, a escala piloto. El proceso emplea tres reactores catalíticos como puede observarse en la Figura 1.6. El primero es un reformador que transforma la mezcla de alcohol etílico y agua en gas de síntesis y pequeñas porciones de metano. Los dos reactores catalíticos restantes integran el tren de purificación de hidrógeno con el objetivo de reducir el CO a las exigencias de la pila de combustible de 1 kW y 5 kW.



Figura 1.6. Planta Piloto de producción de H₂ para alimentar una celda PEM de la UBA.

1.4. Objetivos de la tesis

El objetivo general de este trabajo de tesis es sintetizar sistemas catalíticos estructurados activos y selectivos para las reacciones de acoplamiento oxidativo de metano y la oxidación preferencial de CO.

Como objetivos específicos, se propone:

- Para la reacción de OCM, estudiar materiales basados en óxidos de Sr, La, Ca, Ce, Mg y Li, centrando la atención en la interacción entre las especies metálicas y el soporte, y buscando mejorar la estabilidad y eficiencia del sistema catalítico.

- Para la reacción de COPrOx, estudiar materiales basados en Cu, promovidos o no por un metal noble como Pt, y depositados sobre Al_2O_3 o sobre $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, centrando la atención en la interacción entre las especies metálicas y el soporte, y buscando mejorar la estabilidad y eficiencia del sistema catalítico.

- Incorporar los catalizadores a diferentes estructuras, como monolitos y espumas, para optimizar los procesos de transferencia de masa y calor que ocurren simultáneamente con la reacción química.

- Con las mejores formulaciones, sintetizar materiales nanoestructurados, como nanofibras mediante la técnica de electrospinning.

- Correlacionar propiedades fisicoquímicas con la actividad y selectividad del catalizador.

- Estudiar las especies activas presentes en los catalizadores y correlacionar con los resultados obtenidos en la evaluación catalítica.

1.5. Referencias

[1] A.M. Thayer, Chem. Eng. News 70(10) (1992) 27–49.

[2] P.T. Anastas, J.C. Warner, Oxford University Press, Oxford, (1998) 30.

[3] P. Mars, D.W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 41–59.

[4] T. Mallat, A. Baiker, Chem. Rev., 104 (2004) 3037–3058.

[5] K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. 79 (2006) 981–1016.

- [7] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem.–Asian J.* 3 (2008) 196–214.
- [8] B.Z. Zhan, A. Thompson, *Tetrahedron* 60 (2004) 2917–2935.
- [9] P. Weiland, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2009) 849–860.
- [10] H. Schwarz, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 10096–10115.
- [11] C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, *ChemSusChem* 5 (2012) 1668–1686.
- [12] V.N. Cavaliere, D.J. Mindiola, *Chem. Sci.* 3 (2012) 3356–3365.
- [13] E. McFarland, *Science*, 338 (2012) 340–342.
- [14] J. Haber and W. Turek, *J. Catal.* 190 (2000) 320–326.
- [15] P. Brussino, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2018.
- [16] E. Colman-Lerner, M.A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, *J. of Rare Earths* 34 (2016) 675–682.
- [17] O.Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, *Appl. Catal. B: Env.* 78 (2008) 166–175.
- [18] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Appl. Catal. A: Gen.* 379 (2010) 95–104.
- [19] L.C. Almeida, O. González, O. Sanz, A. Paul, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 167 (2007) 79–84.
- [20] K. Hoek, *Studies in Surface Sc. and Catal.* 147 (2004) 25.
- [21] A.I. Olivos-Suarez, E.J.M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E.A. Pidko, J. Gascon, *ACS Catal.* 6 (2016) 2965.
- [22] I. Gomes, R. Brandt, Oxford Institute, *Unconventional Gas in Argentina*, 2016.
- [23] T. Amo, B. Amon, V. Kryvoruchko, A. Machmüller, K. Hopfner-Sixt, V. Boriroza, R. Hrbek, J. Friedel, E. Pötsch, H. Wagentristel, M. Schreiner, W. Zollitsch, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3204–3212.
- [24] P. Weiland, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010) 849–860.

- [25] K. Kvenvolden, *Chem. Geology* 71 (1998) 41-51.
- [26] Y.F. Makogon, *Gazov Promst.* 5 (1965) 14–15.
- [27] Y.F. Makogon, R.Y. Omelchenko, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 11 (2013) 1–6.
- [28] Y. Song, Y- Kuang, Z. Fan, Y. Zhao, J. Zhao, *International J. of Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 207–214.
- [29] Y.F. Makogon, S.A. Holditch, T.Y. Makogon, *J. Petrol. Sci. Eng.* 56 (2007) 14–31.
- [30] Y.F. Makogon, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2 (2010) 49–59.
- [31] P. Xiaoa, X. Yanga, C. Suna, J. Cuia, N. Lia, G. Chena, *Chem. Eng. J.* 336 (2018) 649 - 658.
- [32] A.I. Olivos-Suarez, A. Szécsényi, E.J.M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E.A. Pidko, A.J. Gascon, *ACS Catal.* 6 (2016) 2965 - 2981.
- [33] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10613-10653
- [34] G.E. Keller, M.M. Bhasin, *J. Catal.*, 73 (1982) 9–19.
- [35] D.J. Trevor, D.M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 3742–3749.
- [36] A. Galadima, O. Muraza, *J. Ind. Eng. Chem.*, 37 (2016) 1-13.
- [37] E.E. Wolf, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014) 986-988.
- [38] J.M. Aigler and J.H. Lunsford, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 29–42.
- [39] S.J. Conway and J.H. Lunsford, *J. of Catal.*, 131 (1991) 513–522.
- [40] J.H. Lunsford, P.G. Hinson, M.P. Rosynek, C.L. Shi, M.T. Xu, and X.M. Yang, *J. of Catal.*, 147 (1994) 301–310.
- [41] J.H. Lunsford, *Catal. Today*, 6 (1990) 235–259.
- [42] G.J. Tjatjopoulos and I.A. Vasalos, *Catal. Today*, 13 (1992) 361–370.
- [43] E. Miro, J. Santamaria, and E.E. Wolf, *J. of Catal.*, 124 (1990) 451–464.
- [44] E.E. Miro, Z. Kalenik, J. Santamaria, and E.E. Wolf, *Catal. Today*, 6 (1990) 511–518.

- [45] Z. Kalenik and E.E. Wolf, *Catal. Letters*, 9 (1991) 441–449.
- [46] Z. Kalenik and E.E. Wolf, *Catal. Today*, 13 (1992) 255–264.
- [47] C. Mirodatos, *Catal. Today*, 9 (1991) 83–95.
- [48] S. Pak, P. Qiu, and J.H. Lunsford, *J. of Catal.*, 179 (1998) 222–230.
- [49] N.G. Maksimov, G.E. Selyutin, A.G. Anshits, E.V. Kondratenko, and V.G. Roguleva, *Catal. Today*, 42 (1998) 279–281.
- [50] G.A. Martin, A. Bates, V. Ducarme, and C. Mirodatos, *Appl. Catal.*, 47 (1989) 287–297.
- [51] G.A. Martin, S. Bernal, V. Perrichon, and C. Mirodatos, *Catal. Today*, 13 (1992) 487–494.
- [52] G.D. Moggridge, J.P.S. Badyal, and R.M. Lambert, *J. of Catal.*, 132 (1991) 92–99.
- [53] Y. Moro-oka, *Catal. Today*, 45 (1998) 3–12.
- [54] J.A. Roos, S.J. Korf, R.H.J. Veehof, J.G. van Ommen, and J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, 52 (1989) 131–145.
- [55] H.B. Zhang, G.D. Lin, H.L. Wan, Y.D. Liu, W.Z. Weng, J.X. Cai, Y.F. Shen, and K.R. Tsai, *Catal. Letters*, 73 (2001) 141–147.
- [56] L. Lehmann and M. Baerns, *Catal. Today*, 13 (1992) 265–272.
- [57] J.H. Lunsford, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 (1995) 970–980.
- [58] S.J. Korf, J.A. Roos, N.A. De Bruijn, J.G. Van Ommen, and J.R.H. Ross, *Appl. Catal.*, 58 (1990) 131–146.
- [59] E. Heracleous and A.A. Lemonidou, *Appl. Catal. A: Gen.*, 269 (2004) 123–135.
- [60] F. Donsì, K.A. Williams, and L.D. Schmidt, *Ind. and Eng. Chem. Research*, 44 (2005) 3453–3470.
- [61] M.C. Huff and L.D. Schmidt, *AIChE J.*, 42 (1996) 3484–3497.
- [62] E. Heracleous, A.A. Lemonidou, and J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.*, 264 (2004) 73–80.

- [63] Y. Schuurman, V. Ducarme, T. Chen, W. Li, C. Mirodatos, and G.A. Martin, *Applied Catal, A: Gen.*, 163 (1997) 227–235.
- [64] E. Heracleous and A.A. Lemonidou, *J. of Catal.*, 237 (2006) 175–189.
- [65] R. Burch and R. Swarnakar, *Appl, Catal.*, 70 (1991) 129–148.
- [66] S.A.R. Mulla and V.R. Choudhary, *J. of Molecular Catal. A: Chem.*, 223 (2004) 259–262.
- [67] S.C. Reyes, E. Iglesia, C.P. Kelkar, *Chem. Eng. Sci.*, 48 (1993) 2643–2661.
- [68] J.H. Lunsford, *Catal. Today*, 63 (2000) 165–174.
- [69] T. Ito, J-X. Wang, C-H. Lin, J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5062–5068.
- [70] S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 53 (2011) 424–514.
- [71] D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 155 (1995) 390–402.
- [72] N. Hiyoshi, T. Ikeda, *Fuel Proc. Technol.*, 133 (2015) 29–34.
- [73] J.M. DeBoy, R.F. Hicks, *J. Catal.*, 113 (1988) 517–527.
- [74] M.T. Xu MT, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 295–300.
- [75] Y. Feng, J. Niiranen, D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 6558–6563.
- [76] P. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhu, Y. Sun, *Nanoscale* 5 (2013) 10844–10848.
- [77] J. Song, Y. Sun, R. Ba, S. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, *Nanoscale* 7 (2015) 2260–2264.
- [78] Y.H. Hou, W.C. Han, W.S. Xia, H.L. Wan, *ACS Catal.* 5 (2015) 1663–1674.
- [79] D. Noon, A. Subsai, S. Senkan, *ChemCatChem* 5 (2013) 146–149.
- [80] A.G. Dedov, A.S. Loktev, I.I. Moiseev, A. Aboukais, J-F. Lamonier, I.N. Filimonpov, *Appl. Catal. A: Gen.* 245 (2003) 209–220.
- [81] W.P. Schammel, J. Wolfennarger, M. Ajinkya, J. McCarty, J.M. Cizeron, S. Weinberger, U.S. Patent 2014/0107385 A1, 2014.

- [82] <http://www.siluria.com/>
- [83] Z. Zhao, G. Ziqi, J. Shengfou, *Chem. Eng. Research and Design* 104 (2015) 390–399.
- [84] C. Uzunoglu, A. Leba, R. Yildirim, *Appl. Catal. A: Gen.* 547 (2017) 22-29.
- [85] R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 3-7.
- [86] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098
- [87] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238-3247.
- [88] H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1160-1190.
- [89] A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environmental* 79 (2008) 17–25.
- [90] A. Iglesias-González, J.L. Ayastuy, M.P. González-Marcos, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5213-5224.
- [91] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, D. Duprez, *Top. Catal.* 51 (2008) 76-88.
- [92] T. Komatsu, M. Takasaki, Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 10483–10491.
- [93] M.L. Brown Jr., A.W. Green, G. Cohn, H.C. Andersen, *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 841.
- [94] J.G.E. Cohn, U.S. Patent No. 3,216,783 (1965).
- [95] J.G.E. Cohn, U.S. Patent No. 3,631,073 (1965).
- [96] S.H. Oh, R.M. Sinkevitch, *J. Catal.* 142 (1993) 254.
- [97] J.A. Cole, R.K. Lyon, U.S. Patent No. 6,475,454 (2002).
- [98] Y. Teng, H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*. 24 (1999) 355.
- [99] E.-Y. Ko, E.D. Park, K.W. Seo, H.C. Lee, D. Lee, S. Kim, *Catal. Today* 116 (2006) 377.

- [100] G. Avogouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, *Catal. Lett.* 73 (2001) 33.
- [101] J.B. Wang, W.-H. Shih, T.-J. Huang, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 191.
- [102] D.H. Kim, J.E. Cha, *Catal. Lett.* 86 (2003) 107.
- [103] F. Marino, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 175.
- [104] G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec, *J. Catal.* 213 (2003) 135.
- [105] G. Avogouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 87.
- [106] G. Marban, A.B. Fuertes, *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 43.
- [107] Y. Liu, Q. Fu, M.F. Stephanopoulos, *Catal. Today* 93–95 (2004) 241.
- [108] C.M. Bae, J.B. Ko, D.H. Kim, *Catal. Commun.* 6 (2005) 507.
- [109] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. B: Environ.* 67 (2006) 1.
- [110] H.C. Lee, D.H. Kim, *Catal. Today* 132 (2008) 109.
- [111] D. Gamarra, G. Munuera, A.B. Hungría, M. Fernández-García, J.C. Conesa, P.A. Midgley, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, A. Martínez-Arias, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11026.
- [112] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. A: Gen.* 244 (2003) 155.
- [113] Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 255 (2006) 103.
- [114] M. Tada, R. Bal, X. Mu, R. Coquet, S. Namba, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* (2007) 4689.
- [115] D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias, *J. Power Sources* 169 (2007) 110.
- [116] C.R. Jung, J. Han, S.W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee, *Catal. Today* 93–95 (2004) 183.
- [117] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. of Catal.* 115 (1989) 301-309.
- [118] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, London, 2006.

- [119] S. Kandoi, A.A. Gokhale, L.C. Grabow, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *Catal. Lett.* 93 (2004) 93.
- [120] R.M.T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 168 (1997) 125.
- [121] R.J.H. Grisel, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 199 (2001) 48.
- [122] R.J.H. Grisel, C.J. Weststrate, A. Goossens, M.W.J. Craje, A.M. van der Kraan, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 72 (2002) 123.
- [123] G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P.L. Antonucci, *J. Power Sources* 135 (2004) 177.
- [124] W.-S. Shin, C.-R. Jung, J. Han, S.-W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.-I. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 10 (2004) 302.
- [125] S. Carrettin, P. Concepcion, A. Corma, J.M.L. Nieto, V.F. Puentes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2538.
- [126] W. Deng, J.D. Jesus, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 126.
- [127] E.-Y. Ko, E.D. Park, H.C. Lee, D. Lee, S. Kim, *Solid State Phenom.* 124-126 (2007) 1749.
- [128] F. Arena, P. Famulari, G. Trunfio, G. Bonura, F. Frusteri, L. Spadaro, *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 81.
- [129] A. Jain, X. Zhao, S. Kjergaard, S.M. Stagg-Williams, *Catal. Lett.* 104 (2005) 191.
- [130] J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3286.
- [131] A. Luengnaruemitchai, D.T.K. Thoa, S. Osuwan, E. Gulari, *Int. J. Hydrogen Energ.* 30 (2005) 981.
- [132] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Catal.* 182 (1999) 430.
- [133] P. Landon, J. Ferguson, B.E. Solsona, T. Garcia, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, S.E. Golunski, G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* 27 (2005) 3385.
- [134] P. Landon, J. Ferguson, B.E. Solsona, T. Garcia, S. Al-Sayari, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, M. Makkee, J.A. Moulijn, A. Overweg, S.E. Golunski, G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 199.

- [135] C. Galletti, S. Fiorot, S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 45.
- [136] W.-Y. Yu, W.-S. Lee, C.-P. Yang, B.-Z. Wan, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 38 (2007) 151.
- [137] M. Ruszel, B. Grzybowska, M. Łaniecki, M. Woźjtowski, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1284.
- [138] J. Steyn, G. Patrick, M.S. Scurrrell, D. Hildebrandt, M.C. Raphulu, E. van der Lingen, *Catal. Today* 122 (2007) 254.
- [139] G.K. Bethke, H.H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen.* 194–195 (2000) 43.
- [140] A. Tompos, M. Hegedüs, J.L. Margitfalvi, E.G. Szabó, L. Végvári, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 348.
- [141] T. Tabakova, V. Idakiev, K. Tenchev, F. Boccuzzi, M. Manzoli, A. Chiorino, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 94.
- [142] L.-H. Chang, N. Sasirekha, Y.-W. Chen, W.-J. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4927.
- [143] M. Manzoli, F. Vindigni, A. Chiorino, T. Tabakova, V. Idakiev, F. Boccuzzi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 91 (2007) 213.
- [144] M. Watanabe, H. Uchida, H. Igarashi, M. Suzuki, *Chem. Lett.* (1995) 21.
- [145] I. Rosso, C. Galletti, S. Fiorot, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, *J. Porous Mat.* 14 (2007) 245.
- [146] I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, V. Specchia, *Appl. Catal. B: Environ.* 48 (2004) 195.
- [147] H. Igarashi, H. Uchida, M. Suzuki, Y. Sasaki, M. Watanabe, *Appl. Catal. A: Gen.* 159 (1997) 159.
- [148] R. Andorf, W. Maunz, C. Plog, T. Stengel, U.S. Patent No. 5,955,395 (1999).
- [149] A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Top. Catal.* 40 (2006) 103.
- [150] A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10120.

[151] P. Guinta, M. Moreno, F. Mariño, N. Amadeo, M. Laborde, Chem. Eng. Technol. 35 (2012) 1055-1063.

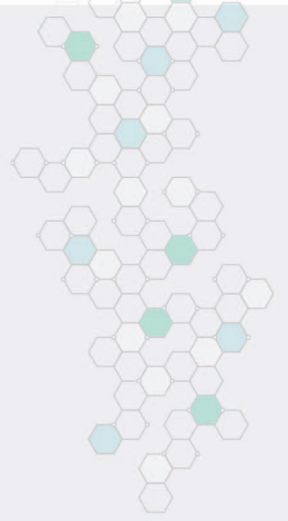
[152] J.L. Ayastuy, N.K. Gamboa, M.P. Gonzalez-Marcos, M.A. Gutierrez-Ortiz, Chem. Eng. J. 171 (2011) 224–231.

[153] G. Arzamendi, I. Uriz, P.M. Dieguez, O.H. Laguna, W.Y. Hernandez, A. Alvarez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, L.M. Gandia, Chem. Eng. J. 167 (2011) 588–596.

[154] N.J. Divins, E. Lopez, M. Roig, T. Trifonov, A. Rodriguez, F. Gonzalez de Rivera, L.I. Rodríguez, M. Seco, O. Rossell, J. Llorca, Chem. Eng. J. 167 (2011) 597–602.

[155] L.E. Gómez, A.V. Boix, E.E. Miró, Catal. Today 216 (2013) 246 - 253.

[156] N.C. Pérez, E.E. Miró, J.M. Zamaro, Appl. Catal. B: Environ. 129 (2013) 416-425.



CAPÍTULO 2

Materiales y Métodos



2. Materiales y Métodos

2.1. Introducción

En este capítulo se describirán los experimentos que se llevaron a cabo para estudiar el comportamiento catalítico de los diferentes sistemas seleccionados para las reacciones de OCM y COPrOx.

En primer lugar se especificarán los métodos de preparación mediante los cuales se obtuvieron los materiales. Se detallarán las técnicas de síntesis de catalizadores en polvo, las técnicas de deposición de estos catalizadores en los sustratos para la obtención de catalizadores estructurados y las síntesis de los materiales nanoestructurados.

Para conocer el desempeño catalítico de estos materiales, se diseñaron diversos análisis, como por ejemplo: estudios de la influencia de la temperatura en la reacción, influencia de la concentración de los reactivos de alimentación, estudios de estabilidad catalítica, entre otros.

Además, se presentarán las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para comprender el comportamiento catalítico observado en los experimentos de reacción química. Estas técnicas serán descritas en detalle, junto con su fundamento teórico, la preparación de muestras y procesamiento de datos.

2.2. Preparación de Catalizadores

Al ser ambas reacciones en estudio fuertemente exotérmicas y rápidas, resultan propensas a sufrir limitaciones en el rendimiento por deficiencias en la velocidad de los procesos de transferencia de masa y calor. En consecuencia, en la presente tesis se planteó el desarrollo de sistemas catalíticos que son reconocidos en la literatura como convenientes a la hora de favorecer la velocidad de dichos fenómenos de transporte (Transferencia de Masa y Transferencia de Calor), de modo minimizar sus posibles efectos negativos [1-3]. Para ello, se propuso estudiar diferentes estructuras catalíticas que, a escala “micro” por un lado, y “nano” por el otro, resulten efectivas para el propósito mencionado. Esto se llevó a cabo mediante la preparación de catalizadores micro-estructurados (monolitos y esponjas cerámicas), y nano-estructurados (estructuras mesoporosas y nanofibras).

2.2.1 Preparación de micro-estructuras catalíticas

Se prepararon catalizadores utilizando soportes monolíticos de cordierita y espumas cerámicas, los cuales presentan diferentes características estructurales que influyen en el comportamiento fluidodinámico del sistema, pudiendo impactar en el rendimiento de las reacciones. Para ello, previamente se sintetizaron catalizadores en polvo y luego, estos se depositaron en las estructuras mediante diferentes técnicas. De manera tal, que las partículas se ordenaron en una película catalítica que recubre las paredes y/o huecos de las estructuras.

Además de ser depositados sobre las estructuras cerámicas, con los materiales en polvo se realizó un análisis preliminar que permitió establecer comparaciones en el desempeño catalítico de ambos tipos de catalizadores.

2.2.1.1. Preparación de catalizadores en polvo

Si bien en bibliografía existe una gran cantidad de métodos para la síntesis de estos materiales, siendo muchos de ellos muy complejos y sofisticados, para llevar a cabo este trabajo de Tesis se decidió realizar la preparación mediante métodos convencionales, como son los de impregnación húmeda y de mezcla mecánica.

- *Impregnación húmeda:* es un método sencillo y económico donde se ponen en contacto el soporte catalítico con cierta cantidad de solución del precursor metálico. Dentro de las formas típicas de preparación, estos componentes son mezclados bajo agitación continua, de modo tal que el metal contenido en la solución logre introducirse uniformemente dentro de los poros del soporte. Luego, los precursores de las sales utilizadas se eliminan por calcinación. Los sistemas preparados mediante este método fueron Sr/La₂O₃ con 2 y 5 % p. de Sr para ser estudiados en la reacción de AOM, y catalizadores de Pt-Cu/Al₂O₃ con 0,2 y 0,4 % p. de Pt y 4 y 8 % p. de Cu para la reacción de COPrOx.

- *Mezcla mecánica:* en dicho método se ponen en contacto las sales precursoras de los metales activos mediante una molienda en mortero. Para facilitar la interacción entre las sales se agrega una pequeña cantidad de agua. Finalmente, la mezcla se seca en estufa y se calcina para eliminar los precursores de las sales. Los sistemas Sr-La/CaO se prepararon de este modo. Para ello se fijaron contenidos de Sr de 5 - 22 % p. y de 5 - 16 % p. de La. Además, los catalizadores Sr-La se soportaron sobre CaO, debido a que en bibliografía se reportan mejores resultados en catalizadores tri-metálicos.

En los posteriores capítulos se describirá con mayor detalle la metodología utilizada para la preparación de los diferentes catalizadores, así como también los componentes utilizados en cada una.

2.2.1.2. *Sustratos estructurados utilizados para depositar las películas catalíticas*

Como sustratos estructurados se seleccionaron monolitos y espumas cerámica. Más específicamente, monolitos de cordierita, espumas de alúmina, espumas de silicato de aluminio y espumas de magnesio estabilizadas con circonio. Las mismas se describirán a continuación:

Monolitos de cordierita: Se utilizaron monolitos cerámicos de cordierita ($2\text{MgO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2$), marca Corning (Fig. 2.1. (A)). Los mismos tienen 400 celdas por pulgada cuadrada y están compuestos por canales longitudinales paralelos de sección cuadrada. El espesor de pared de los monolito es de 0.102 mm. El material catalítico se deposita sobre las paredes de los mismos, lo cual permite un contacto efectivo con el caudal gaseoso.

Espumas de alumina: La espuma de alúmina de Good Fellow (Fig. 2.1.(D)) posee 86% de porosidad, 26 poros/cm. El método de incorporación del catalizador a esta estructura es similar al previamente descrito. Debido a que los huecos de la espuma son muy pequeños en la etapa de inmersión se necesita **realizar vacío** con una bomba para permitir que la suspensión ingrese correctamente en los canales y se logre un buen contacto suspensión/estructura.

Espumas de silicatos de aluminio y de magnesio estabilizadas con circonio: Las dos primeras fueron provistas por la empresa Medemet y pueden observarse en la Figura 2.1.(B) y (C), respectivamente.

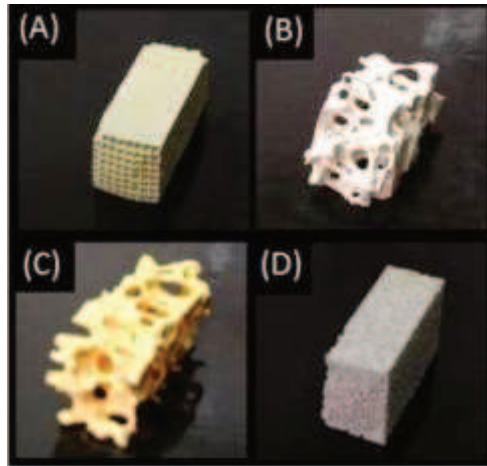


Figura 2.1. (A) Monolito de cordierita. (B) Espuma de silicato de aluminio. (C) Espuma de magnesio estabilizada con circonio. (D) Espuma de alúmina.

2.2.1.3. Preparación de catalizadores estructurados

La técnica más comúnmente empleada para depositar películas catalíticas en sustratos estructurados es la técnica de “washcoating”. Este proceso consiste en sumergir el soporte monolítico en una suspensión que contiene la fase activa metal-soporte de interés. Deben optimizarse distintas variables, como tamaño de partícula del sólido, concentración de la suspensión, tiempo, velocidad y número de inmersiones e incorporación de aditivos y aglutinantes. Luego de la impregnación, son muy importantes las operaciones de eliminación de la fase líquida mediante secado y calcinación controlada para lograr una elevada adherencia del film.

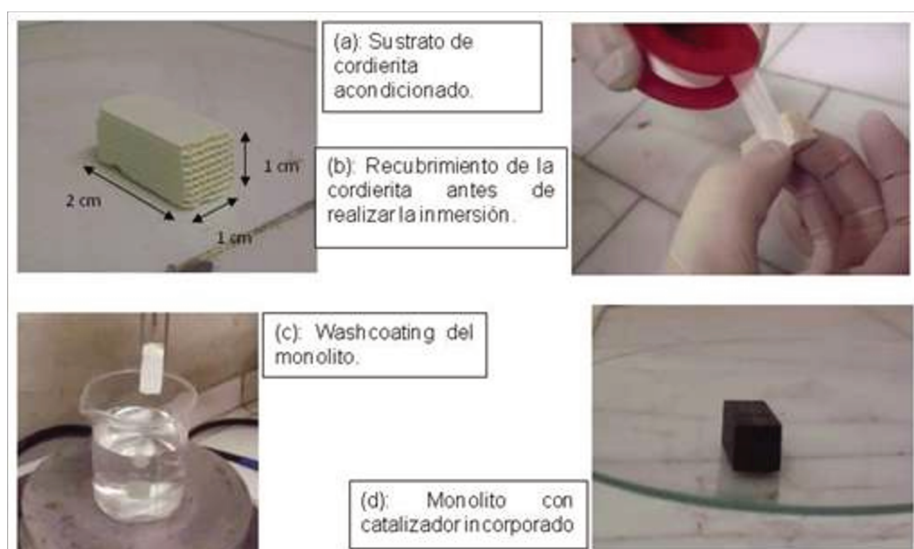


Figura 2.2. Preparación de catalizadores estructurados mediante "washcoating".

La técnica de "washcoating" puede esquematizarse en mayor detalle en la Figura 2.2. Los soportes se cortan en cubos con un área transversal de 1 cm x 1 cm y 2 cm de largo. Estos se limpian primero con acetona y luego con agua destilada por 30 min en ultrasonido y se secan toda una noche en estufa (Fig. 2.2 (a)). Luego, los monolitos se recubren con teflón previo a las inmersiones en la suspensión del catalizador (Fig. 2.2.(b)). Este recubrimiento se realiza para asegurar que la película catalítica se deposite en las paredes internas del catalizador, así durante los tests catalíticos, el flujo de gases es obligado a pasar por la estructura interna del catalizador. Además, se prepara una suspensión al x % p. de los catalizadores en polvo, y se depositan en las estructuras monolíticas por la técnica de washcoating. La síntesis consiste en sumergir la estructura en la suspensión a una velocidad controlada y mantenerla unos 30 segundos (Fig 2.2.(c)). Luego se elimina el exceso mediante el soplado con bomba mecánica de aire y las piezas se secan a 120 °C por 90 minutos. El ciclo "inmersión-soplado-secado" se repite tantas veces como es necesario para alcanzar una carga de catalizador adecuada (entre 200 – 450 mg de catalizador). Por último, los catalizadores se calcinan en mufla para fijar la capa catalítica a la superficie de la estructura.

En la Figura 2.3 se esquematiza la evolución del método de preparación por *washcoating* denotando las diferentes etapas y los ciclos que se realizan.

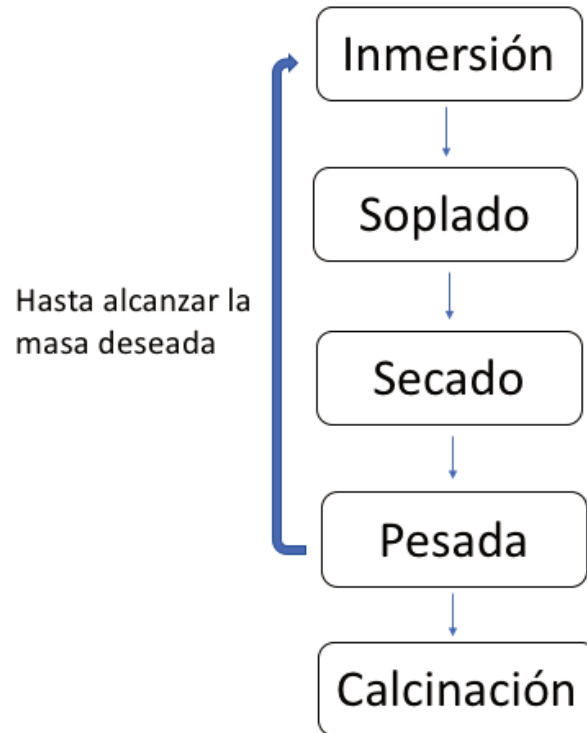


Figura 2.3. Esquema de deposición de película catalítica por método de washcoating.

Luego de la preparación, se evalúa la adherencia del film catalítico al soporte estructurado. Este estudio se realiza colocando los monolitos en un baño de acetona sometiendo el sistema a ultrasonido, durante un determinado período de tiempo. Posteriormente se cuantifica por diferencia de pesada la cantidad de masa que se pudo haber desprendido.

2.2.2. Preparación de nano-estructuras catalíticas

Existiendo antecedentes positivos en la bibliografía sobre la utilización de materiales nano-estructurados [4-7], se decidió preparar nanofibras.

2.2.2.1. Nanofibras cerámicas

Para sintetizar las nanofibras se utilizó una máquina de electrospinning (electrohilado) de escala semi industrial (Fig. 2.4 (A)) perteneciente al "Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles" de la Université de Haute-Alsace, ENSISA de Mulhouse, Francia.

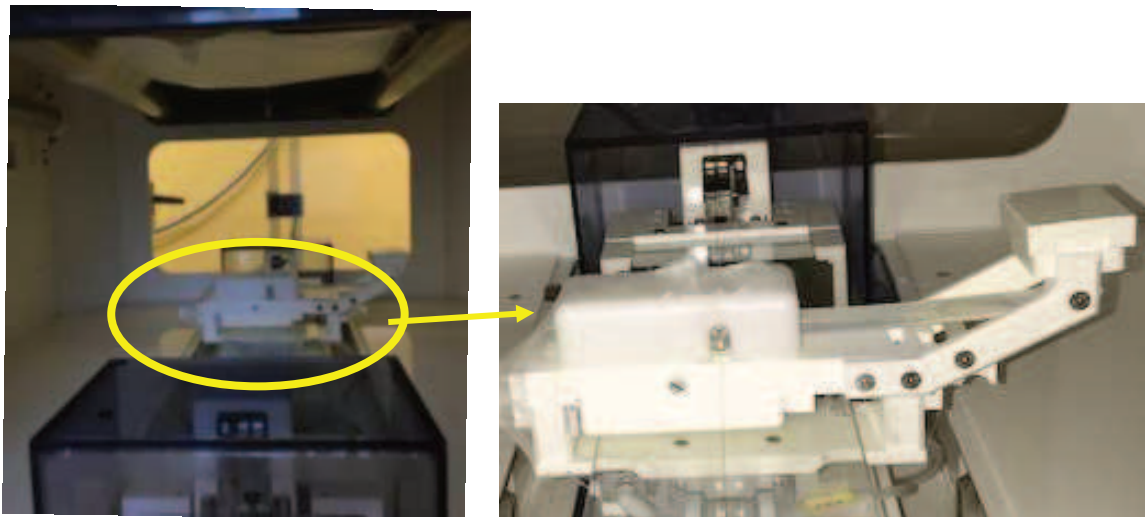


Figura 2.4. (A) Equipo de electrospinning. (B) Imagen del inyector.

En primera instancia, se preparó una solución conteniendo las sales precursoras de los elementos y del polímero PVP (36.000 Sigma-Aldrich), el cual es responsable de estructurar las sales en forma de nanofibras. Esta solución se dejó en agitación toda la noche a temperatura ambiente.

Las soluciones así preparadas, se colocaron en el inyector de la máquina de electrospinning como se indica en la figura 2.4 (B). Luego, se ensayaron distintos parámetros de operación del equipo hasta alcanzar los valores óptimos. Una vez hallados estos, se procedió a trabajar con ellos para obtener nanofibras con las características deseadas.

En el colector, una lámina de aluminio, se obtienen las nanofibras entrelazadas en forma de lámina (ver Figura 2.5.), estas se retiran del colector y se llevan a una mufla de calcinación. Las muestras se calcinan a 625 °C durante 10 h con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min.



Figura 2.5. Colector, film de aluminio con las nanofibras depositadas sobre el mismo.

2.3. Desempeño catalítico de los materiales en la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (AOM).

2.3.1. Sistema de reacción de AOM

Los catalizadores, tanto en polvo como estructurados, se evaluaron en la reacción de AOM. Para esto, se utilizó un sistema de reacción de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases, como puede observarse en la Figura 2.6, en la que se esquematizan las distintas partes que componen el sistema.

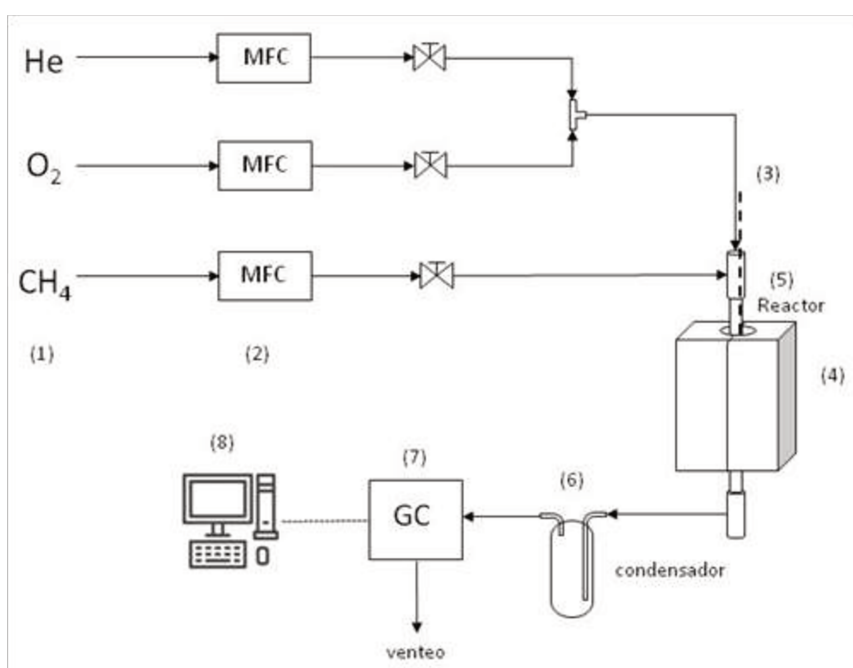


Figura 2.6. Sistema de reacción de AOM.

(1) Gases

El equipamiento cuenta con los cilindros de CH_4 , O_2 que alimentan al sistema de flujo y cilindros de He que se utiliza como gas carrier del cromatógrafo y diluyente de la mezcla reaccionante.

Metano (CH_4): 99.99% de pureza

Oxígeno (O_2): de grado 2.8 (99.8% de pureza).

Helio (He): gas inerte que se utiliza con el fin de diluir el flujo de alimentación de CH_4 y O_2 . Con un grado de pureza de 4.8 (99.998%).

Helio carrier (He): gas inerte conectado directamente al cromatógrafo, y con un grado de pureza del 5.0 (99.999%)

Todos los gases fueron provistos por la empresa INDURA.

(2) Controladores de caudal:

Helio: 0 - 200 ml/min , Aalborg

Oxígeno: 0 - 10 ml/min, Aalborg

Metano: 0 - 100 ml/min, Brooks

(3) Controlador de temperatura

Se utilizó un controlador de temperatura tipo PID de marca Novus 1100 con una termocupla K acoplada.

(4) Horno

Horno en forma de libro eléctrico conectado al controlador de temperatura PID. Este horno fue provisto por la empresa O.R.L. Hornos Eléctricos S.A.

(5) Reactor

En este caso se utilizó un reactor de cuarzo con un diseño especial debido a las características de la reacción. El esquema del reactor se presenta en la Fig 2.7. Puede observarse que en la parte superior del tubo el diámetro interno es de 16.3 mm y luego

del lecho catalítico, el diámetro se reduce a $\frac{1}{4}$ ". Esto es así debido a que muchas de las reacciones no selectivas ocurren en la fase gas. En la superficie del catalizador se generan los radicales metilo (etapa limitante de reacción de AOM) y luego se acoplan en la fase gas dando etano y luego etileno. Pero en esta misma fase, los productos pueden seguir reaccionando con el oxígeno del sistema y quemarse generando CO y CO₂. Es por esto que se decidió modificar el diseño del reactor, reduciendo el volumen muerto del reactor luego del lecho catalítico.

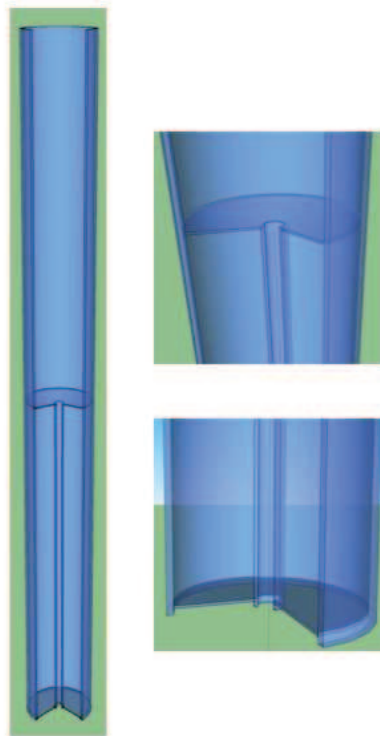


Figura 2.7. Esquema de reactor utilizado en sistema de AOM.

En la Figura 2.8. se esquematiza la manera en la que se ubica el catalizador dentro del reactor. En la imagen (A) se presenta cómo se ubica el catalizador monolítico, el mismo se recubre con lana de cuarzo en los bordes externos de la estructura para forzar el paso de los gases a través de los canales internos del monolito. De esta manera se asegura el contacto íntimo entre la mezcla de reacción y el recubrimiento catalítico. Por otro lado, cuando el soporte estructurado es una

espuma, esta no se recubre en los bordes con lana de cuarzo, debido a que en toda la estructura, tanto interna como externa, está presente la capa catalítica (Figura 2.8.(A)). Finalmente, en el caso de los polvos, se coloca una capa de lana de cuarzo y sobre esta se deposita el polvo en el interior del reactor (Figura 2.8.(B)).

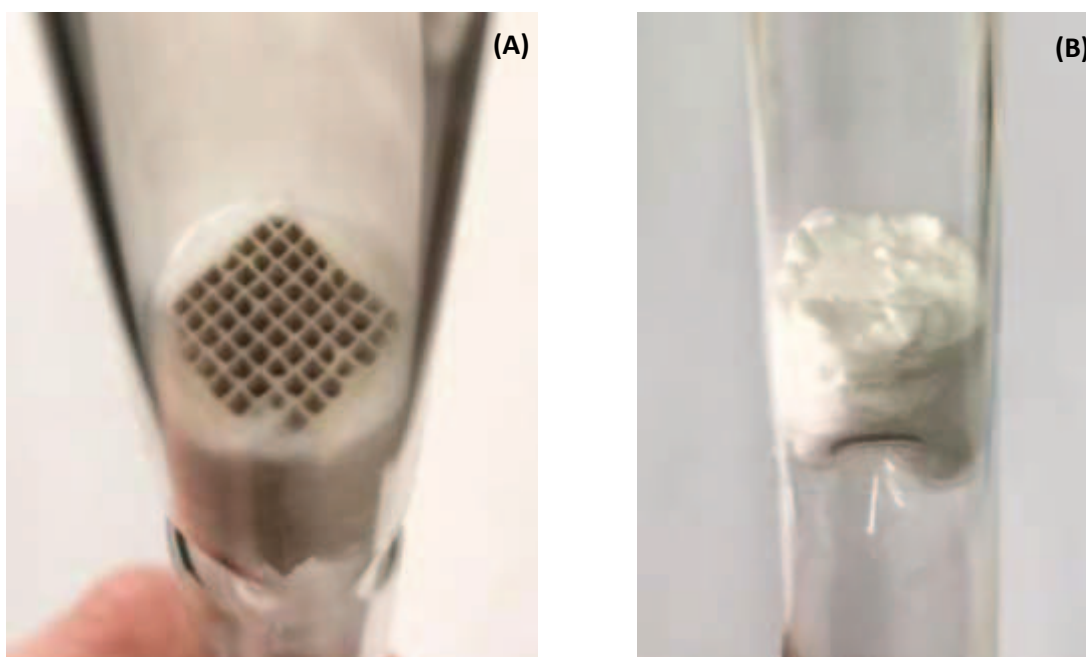


Figura 2.8. (A) Reactor cargado con catalizador monolítico. (B) Reactor cargado con catalizador en polvo.

(6) Condensador

A la salida del reactor se colocó un condensador para retener la mayor cantidad de agua formada durante la reacción previo al ingreso al cromatógrafo, ya que su presencia dificulta el análisis cromatográfico y desactiva la columna de zeolita 5A.

(7) Cromatógrafo de gases

Los gases de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases, marca Shimadzu, GC2014. Este equipo posee un detector de conductividad térmica (TCD) cuyo filamento es de tungsteno-renio. Las condiciones de operación del equipo son:

Corriente: 100 mA

Temperatura de la columna: 70 °C

Temperatura del inyector y del detector: 90 °C

Columnas: - Hayesep D, empacada de acero inoxidable de diámetro 1/8 ", con relleno de polivinilbenceno. Para detectar CO₂, C₂H₄ y C₂H₆

- Zeolita 5A, empacada en tubo de acero inoxidable de 1/8 " de diámetro. Para detectar CH₄, O₂ y CO.

Caudal de carrier: 20 cm³/min

(8) Procesamiento de datos

Los datos fueron procesados con el programa Shimadzu, GC Solution. En los cromatogramas de cada columna se midieron las áreas de los diferentes compuestos y mediante el uso de una calibración se obtuvieron las concentraciones de estos.

Los cálculos a una dada temperatura de conversión de metano (x_{CH_4}), de selectividad a etano y etileno (S_{C_2}) y de rendimiento (y_{C_2}) se presentan a continuación:

$$X_{CH_4} (\%) = \frac{n_{CH_4}^o - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^o} \times 100 \quad (2.1)$$

$$S_{C_2} (\%) = \frac{2(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6})}{n_{CH_4}^o - n_{CH_4}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$y_{c_2} (\%) = X_{CH_4} \times S_{c_2} \times \frac{1}{100} \quad (2.3)$$

$n_{CH_4}^o$: flujo molar de metano inicial

n_{CH_4} : flujo molar de metano final

$n_{C_2H_4}$: flujo molar de etileno final

$n_{C_2H_6}$: flujo molar de etano final

2.3.2. Selección de condiciones de reacción

Previo al estudio del comportamiento catalítico de los diferentes materiales, se seleccionaron las condiciones de reacción para dicho estudio. Se adoptó la relación masa de catalizador/caudal volumétrico (w/F) más frecuentemente reportada en la bibliografía y se estudiaron distintas relaciones de concentraciones de metano y oxígeno en la corriente de entrada. Esto será explicado en mayor detalle en el Capítulo 3.

La composición de la corriente de gases de entrada al reactor seleccionada fue: 28% He, 64% CH₄ y 8% O₂. El w/F seleccionado de trabajos previos fue de 0.01 g min cm⁻¹, y las temperaturas de trabajo rondaron entre los 400 y 800 °C.

2.3.4. Estudios de estabilidad catalítica

Para conocer la estabilidad de la actividad catalítica de los materiales, se los sometió a condiciones de reacción durante 100h. Se eligió la temperatura de óptimo rendimiento y se realizó la evaluación con la misma. Se fueron tomando valores de conversión, selectividad y rendimiento cada 2 h, para graficar la actividad catalítica vs. el tiempo de reacción.

2.4. Evaluación catalítica de los materiales en la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx).

2.4.1. Sistema de flujo de reacción de COPrOx

Los catalizadores fueron evaluados en reacción de COPrOx en un sistema de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases, al igual que en el caso del AOM. El sistema de reacción es muy similar al de AOM, con algunas modificaciones, tal como puede observarse en la Figura 2.9.

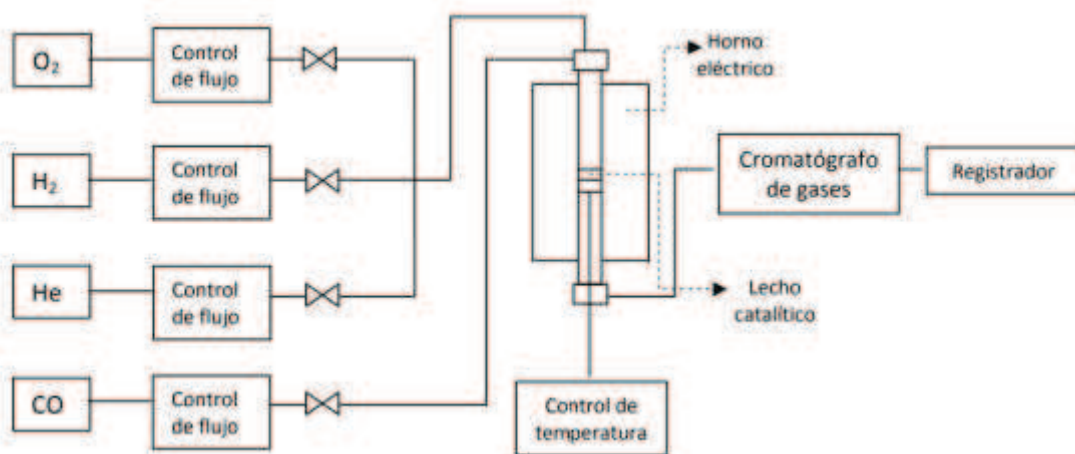


Figura 2.9. Sistema de reacción de COPrOx.

(1) Gases

El equipamiento cuenta con los cilindros de H₂, O₂, CO y He que alimentan al sistema de flujo y cilindros de He.

Hidrógeno (H₂): con un 99.99% de pureza

Oxígeno (O₂): de grado 2.8 (99.8% de pureza).

Monóxido de carbono (CO):

Helio (He): gas inerte que se utiliza con el fin de diluir el flujo de alimentación de H_2 , CO y O_2 , con un grado de pureza de 4.8 (99.998%).

Helio carrier (He): gas inerte conectado directamente al cromatógrafo y con un grado de pureza del 5.0 (99.999%).

La totalidad de los gases fue provista por la empresa INDURA.

(2) Controladores de caudal:

Helio: 0 - 200 ml/min , Aalborg

Oxígeno: 0 - 10 ml/min, Aalborg

Hidrógeno: 0 - 50 ml/min, Aalborg

Monóxido de carbono: 0 - 50 ml/min, Aalborg

(3) Controlador de temperatura y (4) Horno

Son iguales a los detallados en el sistema de reacción de AOM.

(5) Reactor

El reactor posee dos cabezales, uno para la entrada y otro para la salida de los gases. El primer cabezal cuenta con dos entradas, en una de ellas ingresa una mezcla de He, H_2 y O_2 , y por la otra ingresa CO .

La manera de ubicar los catalizadores en el reactor es exactamente igual a lo descrito en el apartado 2.2.1, sobre la reacción de AOM.

(6) Cromatógrafo de gases

Los gases de reacción, al igual que en el sistema AOM, fueron analizados en un cromatógrafo de gases, marca Shimatzu, GC2014. Las condiciones de operación del equipo son:

Corriente: 100 mA

Temperatura de la columna: 30 °C

Temperatura del inyector y del detector: 45 °C

Columna: Zeolita 5A, empacada en tubo de acero inoxidable de 1/8 " de diámetro. Para detectar H₂, O₂ y CO.

Caudal de carrier: 20 cm³/min

(8) Procesamiento de datos

Los datos fueron procesados con el programa Shimadzu, GC Solution. En los cromatogramas de cada columna se midieron las áreas de los diferentes compuestos y mediante el uso de una calibración se obtuvieron las concentraciones de estos.

Los cálculos a una dada temperatura de conversión de CO (x_{CO}), de selectividad de (S_{O2}) se presentan a continuación:

$$X_{CO}(\%) = \frac{C_{CO}^0 - C_{CO}}{C_{CO}^0} \times 100 \quad (2.4)$$

$$S_{O_2}(\%) = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{CO}^0 - C_{CO}}{C_{O_2}^0 - C_{O_2}} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

C_{CO}° : concentración de CO inicial

C_{CO} : concentración de CO final

$C_{O_2}^{\circ}$: concentración de O₂ inicial

C_{O_2} : concentración de O₂ final

2.4.2. Condiciones de reacción de COPrOX

En trabajos previos del grupo se estudiaron las condiciones de reacción más adecuadas para la COPrOx [8-9]. Se tomaron estas condiciones para el estudio de los materiales presentados en la presente tesis:

$w/F = 2.1 \text{ mg cm}^{-3} \text{ min}$

mezcla de reacción: 1 % O₂, 40% H₂, balanceado en He.

Temperaturas de reacción: 50 - 250 °C

2.5. Caracterización fisicoquímica

Los catalizadores se caracterizaron usando diferentes técnicas. Para conocer la morfología de los recubrimientos catalíticos y de las estructuras y partículas de catalizador se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la Microscopía Estereoscópica. Las propiedades texturales de los catalizadores se analizaron por Adsorción/Desorción de N₂. Mediante Difracción de Rayos X (DRX) se estudian las estructuras cristalinas que permiten conocer las fases presentes en las muestras. Además, se pueden determinar diferentes especies mediante la Espectroscopia Laser

Raman (LRS). La composición química se determinó de manera volumétrica mediante Energía dispersiva de Rayos X (EDX), y de manera superficial por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Por medio de esta última, también pudieron analizarse en la superficie catalítica los estados de oxidación de los distintos elementos componentes del sistema y las especies componentes del mismo. También para conocer las diversas especies componentes y su entorno se utilizó Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Las distintas técnicas se presentarán en mayor detalle en las siguientes líneas.

2.5.1. Microscopía Estereoscópica – Estudio morfológico del catalizador

Los microscopios estereoscópicos tienen la capacidad directa de aumento, a diferencia de los ópticos. Por ende, la imagen ampliada se observa en el campo microscópico en el mismo plano que el objeto real. Éstos poseen la capacidad de observar el objeto en tres dimensiones.

Estos microscopios son especialmente indicados para observar recubrimientos de los catalizadores estructurados. De esta manera, se pueden analizar distribuciones de los recubrimientos activos de manera general. Además, se puede observar la presencia de canales bloqueados o de zonas no recubiertas. Para observarlos, los monolitos se cortaron longitudinalmente y se colocaron horizontalmente sobre el porta-muestras. Asimismo, los monolitos se colocaron verticalmente y se observaron los recubrimientos transversalmente. Las espumas se cortaron y se observaron en distintas direcciones. El equipo que se utilizó es de marca Leica, modelo S8 APO.

2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) – Estudio morfológico del catalizador

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que aporta información morfológica y topográfica de la superficie de un sólido. La técnica SEM se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones sobre la superficie de la muestra bajo estudio. Estos electrones poseen un voltaje de aceleración de aproximadamente 20 kV. Permite examinar la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas. Básicamente, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo, mientras que, un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra. Las lentes de SEM no son parte del sistema de formación de imagen, sino que se utilizan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie.

En la presente tesis se utilizaron cuatro microscopios distintos:

- Microscopio electrónico Jeol JSM 35C, operado a 20 kV, perteneciente a Se.Ce.Gr.In. (C.C.T., Santa Fe). Antes de ser analizadas, las muestras fueron recubiertas con una película de oro con el fin de mejorar las imágenes.

- Microscopio Phenom Word, modelo Prox, perteneciente al laboratorio Preline (FIQ-UNL, Santa Fe, Argentina). Este posee un modo de reducción de cargas, por lo que no se hace necesario el recubrimiento previo del monolito con algún material.

Las regiones de las muestras estudiadas se analizó de manera similar que en el caso del microscopio estereoscópico previamente descrito. Las zonas que se examinaron en el caso del monolito se esquematizan en la Figura 2.10.

2.5.3. Microanálisis por sondeo de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).

Los microscopios SEM, por lo general, tienen acoplado un detector de microanálisis por sondeo de energía dispersiva de rayos X. Se aprovechan los rayos X generados por el bombardeo de electrones de alta energía para el análisis de composición atómica del sólido en estudio. El volumen de análisis varía entre 1 - 5 μm , dependiendo de la aceleración utilizada [10].

De esta manera, es posible conocer relaciones de concentraciones de los distintos elementos, a nivel volumétrico, de modo de obtener una cuantificación teórica de los cubrimientos a una determinada profundidad. Se pueden también realizar mapeos elementales, lineales o en una determinada área, para conocer la distribución de concentraciones de los distintos elementos componentes del material en una zona específica.

Los resultados de esta técnica son semicuantitativos, el sistema utiliza un método cuantitativo teórico el cual no requiere el empleo de estándares. Las mismas muestras utilizadas para el análisis morfológico fueron utilizadas para este análisis elemental (Figura 2.10.).

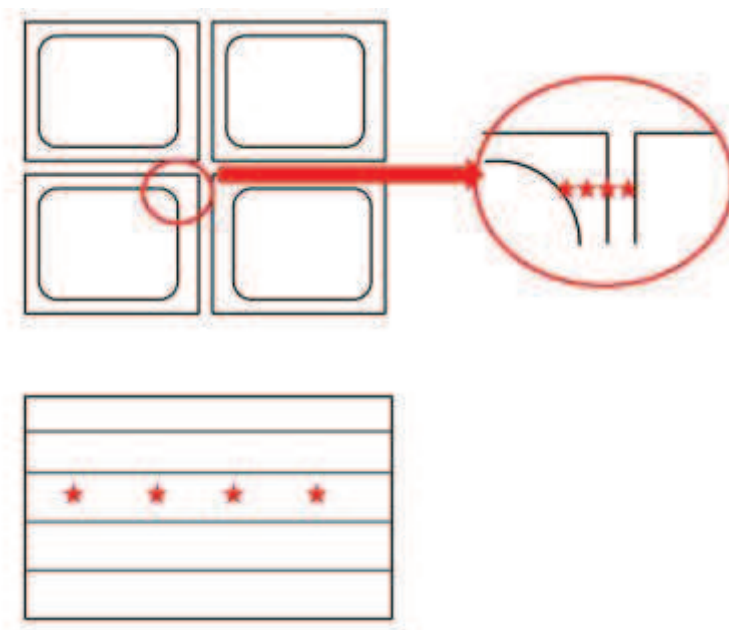


Figura 2.10. Esquema de toma de muestras de SEM y EDX.

2.5.4. Adsorción / Desorción de N_2 – Estudio de propiedades texturales de los catalizador

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron mediante isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C).

La adsorción física es un proceso exotérmico, donde las moléculas de un gas se unen a la superficie de un sólido debido a interacciones débiles entre ellos.

La cantidad de gas adsorbido por un sólido a temperatura constante, para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción.

La mayoría de las isotermas halladas en la literatura pertenecen a uno de los cinco tipos denominados de I a V en la clasificación original de Brunauer, Deming y Teller [11], o del tipo VI, añadido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Cada una de estas isotermas presenta diferentes formas, las cuales están relacionadas con las diversas energías de interacción entre adsorbato y adsorbente, y con la porosidad del sólido.

De acuerdo al diámetro de los poros del sólido se establecieron tres categorías: (i) 0-2 nm: microporos, (ii) 2-50 nm: mesoporos, y (iii) >50 nm: macroporos [12]. Esta clasificación se ha hecho para describir la naturaleza de los sólidos que dan lugar a los diferentes tipos de isothermas. Materiales microporosos, tipo I; no porosos, tipo II y III; y mesoporosos, tipo IV y V.

Determinación del área superficial mediante el Método BET

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir de una isoterma de adsorción es el método de BET, cuyo nombre procede de las iniciales de los investigadores que lo desarrollaron (Brunauer, Emmett y Teller) [12]. En este método se considera a la superficie del sólido como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el gas, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en sitios ocupados.

La ecuación BET, en su forma más conveniente para ser aplicada a los datos experimentales de las isothermas de adsorción se describe bajo la siguiente forma:

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

Donde p es la presión final de equilibrio, p° es la presión de saturación del gas, V es la cantidad o volumen de gas adsorbido a una presión relativa p/p° , V_m es el volumen de gas requerido para la formación de una monocapa, y c es una constante adimensional relacionada con la energía de adsorción [13].

Luego, la representación gráfica del cociente $p/V(p^{\circ}-p)$ frente a p/p° resulta en una línea recta, de cuya pendiente y ordenada al origen se obtienen los valores de las

constantes V_m y c . La aplicación del modelo BET a las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K proporciona la cantidad adsorbida en la monocapa y , conociendo el área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, que es $0,162 \text{ nm}^2$, se puede calcular el área superficial aparente, por medio de la siguiente expresión:

$$s = V_m a_m N_a 10^{-18} \frac{(m^2 g^{-1})}{22.414}$$

donde s es la superficie específica del sólido adsorbente, expresada en $m^2 g^{-1}$, N_a es número de Avogadro, a_m es el área media ocupada por la molécula de adsorbato (nm^2), y 22,414 es el volumen molar de gases, medido en CNPT ($cm^3 \times g^{-1}$).

Los análisis se realizaron en un equipo Micromeritics 2024 (CCT, Santa Fe). Previo a las determinaciones, los materiales fueron desgasificados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas. Posteriormente las muestras se pusieron en contacto con cantidades adecuadas de N_2 para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ($p/p^\circ = 0,95$).

2.5.5. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de catalizadores. Esta técnica se utiliza para identificar y caracterizar fases cristalinas.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética, de elevada energía y longitud de onda pequeña, del orden de los espacios interatómicos en los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido, parte del haz se dispersa en todas direcciones, pero el resto puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, si existe una disposición ordenada de átomos.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia q , para que la radiación reflejada este en concordancia de fase y de lugar a

la difracción (con interferencias constructivas y destructivas) es necesario que la diferencia de recorrido de los rayos sea múltiplo de la longitud de onda, λ .

En la Figura 2.11 puede observarse el recorrido que realizan los rayos incidentes y reflejados. Si la distancia $AC + BC = n \lambda$, y además $AC = BC = d \sin(\Theta)$, se puede escribir que la condición para que ocurra una interferencia constructiva con el ángulo Θ es la siguiente:

$$2 d \sin(\Theta) = n \lambda \text{ (Ley de Bragg)} \quad (2.6)$$

Siendo d , la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción, y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

Solo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\sin(\Theta) = n \lambda / 2d$, la interferencia será constructiva. En los demás ángulos la interferencia es destructiva.

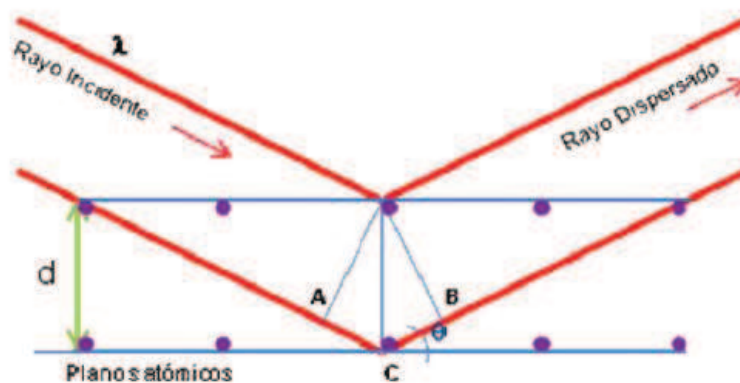


Figura 2.11. Esquema de fenómeno de difracción.

Para encontrar distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. Registrando la radiación así obtenida se obtiene el patrón o diagrama de difracción por una serie de picos denominado *difractograma*.

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sólido cristalino tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de esta disposición espacial es suficiente para identificarlas de una manera inequívoca y definitiva.

Determinación del Tamaño de cristal

Las dimensiones de un cristal (en nm) se pueden estimar a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.7)$$

Donde β es el ancho de un pico seleccionado (generalmente el de mayor intensidad) y se calcula mediante la fórmula $\beta^2 = B^2 - b^2$, donde B es el ancho experimental (fwhm) del pico y b es una corrección debida al instrumento. K es un factor de forma del cristal (0.7-1, normalmente 0.9), λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado.

Las determinaciones se realizaron entre $2\theta = 20 - 80^\circ$, a $2^\circ \times \text{min}^{-1}$. Dos instrumentos distintos fueron utilizados:

- Difractómetro Shimadzu, modelo XD-D1, equipado con un tubo de rayos X, con radiación monocromática Cu $K\alpha$ y filtro de Ni. Voltaje 30 kV, corriente 40 mA. El mismo se encuentra en el Centro Nacional de Catálisis de Santa Fe, Argentina.

2.5.6. Espectroscopía Láser Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de materiales orgánicos e inorgánicos, permitiendo su identificación. Se utiliza para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios y rotatorios, entre otros.

El estudio mediante espectroscopia Raman se basa en analizar la radiación dispersada por un material al incidir sobre él un haz monocromático. Una fracción de la radiación se dispersa inelásticamente, produciendo pequeños cambios de frecuencia que son característicos del material evaluado, independiente de la frecuencia de la luz incidente.

El efecto Raman se produce cuando la luz choca sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual y se relaja a un estado vibracional excitado, que genera la dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado excitado vibracionalmente, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-stokes [14-15].

Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser y la luz del punto iluminado es recogida por un lente y enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

Por otro lado, también se realizaron mediciones en condiciones “operando”. Para ello, el instrumento está provisto de una celda de reacción, la cual posee una camisa calefactora, con control de temperatura. Los gases de reacción llegan a la celda mediante un sistema de flujo, atraviesan la muestra y luego son liberados. Los registros de los espectros se realizan sobre el sólido a distintas temperaturas y

mediante este procedimiento se pueden distinguir cambios estructurales en el catalizador, producto de la reacción química.

Durante el desarrollo de la Tesis, los espectros Raman fueron registrados en un equipo Horiba Jobin Yvon Lab RAM HR. La fuente de excitación fue un laser de Ar 514,5 nm modelo Spectra 9000 Photometrics con una potencia de 30 mW. Las muestras analizadas fueron preparadas en pastillas autosoportadas con una presión de 4 bar. En el caso de los experimentos en condiciones “operando”, se pulverizó el catalizador y se lo colocó en la celda de reacción del instrumento.

La preparación de muestras de los catalizadores estructurados se realizó de manera distinta. Se cortaron longitudinalmente y luego se trató de eliminar los canales y obtener solamente una lámina lo más plana posible, tal como se muestra en la Figura 2.12.

Por otro lado, las espumas, se molieron para obtener una pastilla, debido a la imposibilidad de tener una superficie plana.

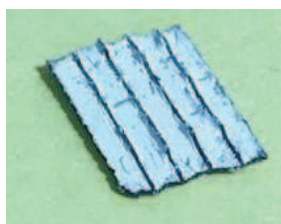


Figura 2.12. Muestra de catalizador monolítico utilizado en Espectroscopia Laser RAMAN.

2.5.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica consiste en reducir una muestra sólida, mediante una corriente gaseosa reductora, a medida que aumenta la temperatura según una velocidad de

calentamiento previamente establecida. Simultáneamente, el equipo provisto de un detecto de conductividad térmica, registra el consumo de hidrógeno en cada valor de temperatura, y como resultado se obtiene un perfil de consumo de hidrógeno en función de la temperatura. Este perfil, generalmente está compuesto por uno o varios picos, los cuales involucran la reducción de una especie química en particular. La información más importante que brinda un análisis de RTP es: (i) tipo de especies químicas presentes, según la cantidad de señales obtenidas, (ii) grado de interacción entre estas especies, (iii) cantidad o concentración de cada especie presente en sólido, de acuerdo a la cantidad de hidrógeno consumido.

El equipo empleado para realizar estos experimentos cuenta con tres corrientes gaseosas, a primera de ellas es una corriente de hidrógeno diluida en argón y es utilizada para la reducción, mientras las otras dos que se utilizan para pre-tratamiento están compuestas oxígeno y nitrógeno o argón.

Para todas las determinaciones se utilizaron 100 mg de muestra. La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\times\text{min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos se procesaron con el programa provisto por el fabricante del equipo.

2.5.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Esta técnica se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Este principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la energía de enlace de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de enlace.

Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energía

$$h\nu = E_f - E_i \quad (2.8)$$

Donde, E_f : energía del estado final y E_i : energía del estado inicial.

La energía que aporta el fotón se puede dividir en (i) la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental o energía de ionización del electrón en su nivel energético, EE (energía de enlace), (ii) la energía para pasar desde el estado de Fermi, por definición el estado de enlace igual a cero, al vacío Φ , y (iii) la energía cinética que adquiere el electrón EC.

Pero desde el punto de vista del espectrómetro, es decir, lo que se mide experimentalmente, esta expresión sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance energético se expresa como:

$$EC_{med} = h\nu - EE - \Phi_{esp} \quad (2.9)$$

La energía cinética medida (EC_{med}) con el analizador del espectrómetro es función de la energía del fotón, la energía de enlace del electrón (EE) y de la función trabajo del espectrómetro (Φ_{esp}), este factor se puede aproximar a una constante en cada equipo y su valor debe ser comprobado periódicamente, debido a que depende de diferentes valores experimentales.

Los valores de energía de enlace caracterizan el estado químico de cada elemento, por lo que, si se cambia el estado, éste se refleja con una modificación de la EE, y se lo denomina corrimiento químico. En muchos elementos el número de oxidación y el cambio químico están estrechamente relacionados. En este sentido la técnica XPS permite identificar especies superficiales y determinar su estado de oxidación. Además, es una técnica esencialmente de análisis superficial del sólido, que alcanza una profundidad de 30 Å [16].

Los parámetros de caracterización conseguidos a partir del empleo de esta técnica son: cuentas por segundo, que se obtienen del espectro obtenido durante la

irradiación de la muestra y consiste en el número de fotoelectrones emitidos a un dado nivel de energía ($N(E)$) versus la energía cinética o energía de enlace.

Cuando el electrón es eyectado, frecuentemente aparecen líneas adicionales de menor intensidad denominadas satélites, pudiéndose obtener otro parámetro característico que es la relación de intensidades del pico satélite al pico principal. Los parámetros son calculados mediante el software del equipo Casa XPS (Casa Software Ltd., UK). Para la corrección de la EE por el efecto de carga se tomó como referencia el pico del C 1s (284.6 eV).

Análisis Cuantitativo

El XPS permite la cuantificación de los átomos presentes, debido a que la intensidad atómica es proporcional a la intensidad medida por XPS, la sección eficaz (cross section) y la función de transmisión de energía del analizador:

$$I_A \sim [A] \sigma_A s(T) \lambda_A$$

De acuerdo con esta expresión, se puede obtener la relación atómica entre dos elementos A y B:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B}{I_B \sigma_A \lambda_A}$$

Donde I es la intensidad del pico o su área experimental, s es el factor de sensibilidad elemental modulado por la función de transmisión (T) del espectrómetro utilizado para medir el espectro, y λ es el camino medio del fotoelectrón.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo SPECS multitécnica equipado con una fuente de rayos X no monocromática de ánodo dual Mg/Al y un analizador

hemisférico PHOIBOS 150 operado en modo de transmisión fija (FAT mode). La cámara de análisis tiene adosada una segunda cámara que permite el tratamiento de las muestras previo a las medidas. Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 30 eV a 200 W. La presión en la cámara de análisis durante la medida fue inferior a $2 \cdot 10^{-9}$ mbar.

La preparación de las muestras puede observarse en la Figura 2.13, donde se muestra cómo se tapan las paredes del monolito con cintas de carbón para evitar recibir señales de los elementos constitutivos del monolito. Se busca eliminar la posible influencia de la pared de la cordierita en los resultados del análisis.

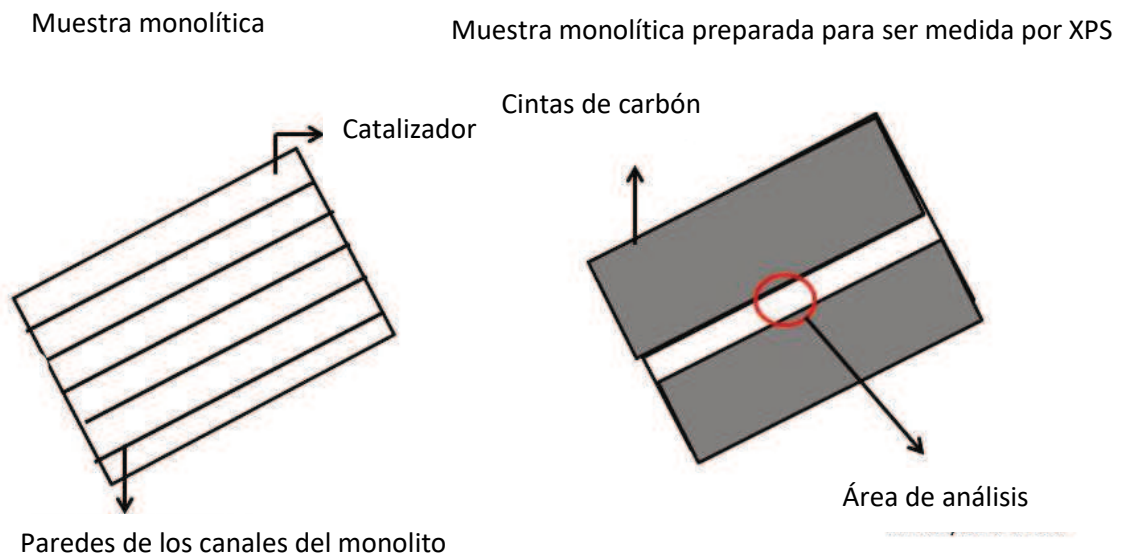


Figura 2.13. Toma de muestras para XPS.

2.6. Referencias

- [1] C.G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, *Catal. Today* 273 (2016) 178 - 186.
- [2] A.Cybulski, J. A. Moulijn, *Catal. Reviews*, 36 (1994) 179-270.
- [3] O. Sanz , I. Velasco, I. Rejero, I. Legorburua, G. Arzamendi, L. M. Gandía, M. Montes, *Catal. Today*, 27 (2016) 131-139.
- [4] D. Noon, B. Zohour, S. Senkan, *J. of Natural Gas Sci. and Eng.* 18 (2014) 406-411.
- [5] J. Song, Y. Sun, R. Ba, S. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Sun, Y. Zhu , *Nanoscale* 7 (2015) 2260-2264.
- [6] I. Moreno, N. Navascues, S. Irusta, J. Santanmaría, *J. of Catal.* 329 (2015) 479-489.
- [7] C.Tang, J. Sun, X. Yao, Y.Cao, L. Liu, C. Ge, F. Gao, L. Dong, *Appl. Catal. B: Environ.* 146 (2014) 201-212.
- [8] L.E. Gómez, I.S. Tiscornia, A.V. Boix, E.E. Miró, *Appl. Catal. A: Gen.* 401 (2011) 124-133.
- [9] L. E. Gómez, B. M. Sollier, M. D. Mizrahi, J. M. Ramallo López, E. E. Miró, A. V. Boix, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3719-3729.
- [10] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 2011.
- [11] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723- 1732.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Peirotti, J. Rouquerol, T. Siemienewska. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.

[13] M.A. Cook, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2925-2930.

[14] I.E. Wachs, F.D. Hardcastle, "Chapter 4: Application of Raman Spectroscopy to

[15] Peter C. Stair, Curr. Op. Solid St. Mat. Sci. 5 (2001) 365–369.

[16] D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", Vol.1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. John Wiley (1990).



CAPÍTULO 3

Catalizadores $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$

OCM



3. Acoplamiento Oxidativo de Metano utilizando Sr/La₂O₃ depositado en soportes estructurados.

3.1. Introducción

En este capítulo se muestra cómo el uso de catalizadores estructurados mejora el rendimiento de la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM: oxidative coupling of methane) en catalizadores Sr/La₂O₃. Este sistema ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, siendo uno de los mejores (en cuanto a rendimiento) y de composición más sencilla [1-3]. Por esta razón, se escogió dicho catalizador para depositarlo en distintas estructuras y estudiar su comportamiento. Es de amplio conocimiento, la necesidad de estructurar catalizadores para evaluar su uso en reactores industriales, especialmente cuando se utilizan altos caudales de operación. La alternativa tradicional es el uso de pellets. Sin embargo, en los últimos años, se ha popularizado el uso de otras estructuras: monolitos, esponjas, mallas. En un principio se los ha utilizado en la eliminación de contaminantes provenientes de fuentes móviles y fijas, y más recientemente, en aplicaciones industriales.

En este capítulo se estudian dos concentraciones de Sr sobre La₂O₃, 2 y 5 % p. Además, para depositar los catalizadores en los monolitos, se investigaron dos métodos de deposición diferentes. Una vez encontrada la concentración de Sr que proporcionó los mejores resultados para OCM, y escogido el método de deposición que permitió obtener capas catalíticas estables, se decidió evaluar su deposición en distintas estructuras. Se utilizaron tres espumas cerámicas de canales interconectados

comercialmente disponibles: espuma de alúmina, espuma de silicato de aluminio y espuma de circonia estabilizada con magnesio.

La totalidad de los catalizadores, tanto en polvo como estructurados, se evaluaron en reacción de OCM. Se presentan resultados de conversión de metano, selectividad a etano y etileno y rendimiento de reacción. Además, para el catalizador que exhibió los mejores resultados se estudió su estabilidad catalítica, sometiéndolo a condiciones de reacción a la temperatura de mayor rendimiento, durante 100 h.

Se emplearon diferentes técnicas de caracterización para determinar las propiedades de los catalizadores y correlacionarlas con su comportamiento catalítico, las cuales se describen a continuación.

3.2. Experimental

3.2.1. Preparación de catalizadores

3.2.1.1. Catalizadores Sr/La₂O₃ en polvo

En primer lugar, se prepararon dos catalizadores en polvo con distinto contenido de Sr mediante impregnación húmeda [4]. Se mezcló La₂O₃ comercial (Alfa Aeser, 99,99%) con una solución acuosa de Sr(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich, 99,9%). Se dejó en agitación continua a 80 °C durante 4h para evaporar el agua de la suspensión hasta obtener una pasta. Luego, se dejó en estufa a 120 °C toda la noche y se calcinó a 850 °C por 10 h. Las muestras obtenidas, con 2 y 5 % p. de Sr sobre La₂O₃ se denominaron Sr2La y Sr5La, respectivamente.

Además, se preparó un material en polvo de la misma manera que Sr5La pero con el agregado de 1 % p. de sílice coloidal (AEROSIL 200) a la suspensión de impregnación, compuesta por La₂O₃ y Sr(NO₃)₂. Luego se procedió de la misma manera, dejando en agitación continua hasta formar una pasta y secando en estufa a

120 °C. Finalmente, este material fue calcinado a 850 °C por 10 h en mufla y se lo denominó Sr5La+SiO₂.

3.2.1.2. Catalizadores Sr/La₂O₃ sobre monolitos de cordierita

Se emplearon como sustratos estructurados a monolitos de cordierita tipo panel de abeja (Corning, 400 celdas por pulgada cuadrada, 0,1 mm de espesor). Los soportes se cortaron de 1 cm x 1 cm y 2 cm de longitud, como se presentó en el Capítulo 2. Estos se lavaron con un acetona y agua destilada durante 30 min en ultrasonido (Cole Parmer, 47 kHz y 130 W).

Los métodos de síntesis seleccionados fueron los dos que se describen en el esquema de la Figura 3.1. El primer método (Método 1) se basa en la deposición de óxido de lantano en el monolito por medio de la técnica de washcoating y la consecuente incorporación de estroncio. Este procedimiento consiste en preparar 20 mL de una suspensión de La₂O₃ y luego realizar en esta la inmersión de las estructuras monolíticas por 30 s. La velocidad con la que se sumerge la estructura en la suspensión y se retira de la misma es de 0,4 cm/s. Además, se agregó a la suspensión 1 % p. de SiO₂ coloidal (AEROSIL 200) para mejorar la adherencia de la capa catalítica a la estructura [5]. Luego de cada inmersión, las piezas fueron secadas a 120 °C por 90 min. El ciclo "inmersión-soplado-secado" se repitió tantas veces como fue necesario para lograr cargar la masa de óxido de lantano deseada (aproximadamente 400 mg). Las muestras se calcinaron a 850 °C por 4 h y luego se incorporó el Sr al catalizador mediante impregnación con una solución 0,43 M de Sr(NO₃)₂. El monolito con La₂O₃ incorporado ((M)La₂O₃) se sumergió en la solución durante 30 s y luego la muestra se secó en estufa a 120 °C por 90 min. Por último, las muestras se calcinaron a 850 °C por 4h en mufla. Este ciclo de inmersión-secado-calcinación se repitió tantas veces como fue necesario para cargar 2 y 5 % p. de Sr. Finalmente, las muestras se denominaron (M)La₂O₃+Sr2La y (M)La₂O₃+Sr5La, respectivamente.

El segundo método de preparación (Método 2, Fig. 3.1) se basa en la incorporación del catalizador en polvo previamente preparado (Sr₂La y Sr₅La) a la estructura siguiendo el mismo ciclo "inmersión-soplado-secado" descrito para la deposición de La₂O₃ en el método anterior. Se prepararon dos suspensiones distintas para incorporar el catalizador, 20 % p. de Sr₂La y 20% p. de Sr₅La, con 1% p. de SiO₂ coloidal. Por último, las muestras fueron calcinadas a 850 °C por 4 h y denominadas MSr₂La y MSr₅La.

3.2.1.3. Catalizadores Sr/La₂O₃ sobre espumas cerámicas

En este capítulo también se estudió el comportamiento del catalizador Sr/La₂O₃ depositado en espumas cerámicas de: silicato de aluminio, circonia estabilizada con magnesio y alúmina. Las primeras dos espumas fueron provistas por Medemet S.A. Las estructuras fueron cortadas del mismo tamaño que los monolitos de cordierita, y se efectuó la deposición de las películas catalíticas mediante el segundo método de preparación (Método 2), descrito anteriormente en la Sección 3.2.1.2. Se preparó una suspensión acuosa al 20 % p. de Sr₅La con el agregado de 1 % p. de sílice coloidal, y las piezas se sumergieron en dicha suspensión. Se realizaron los ciclos de inmersión-soplado-secado previamente descritos hasta alcanzar la masa de catalizador necesaria. Luego, las muestras se calcinaron a 850 °C por 4 h y se obtuvo (FSiAl)Sr₅La (catalizador incorporado en espuma de silicato de aluminio) y (FZr)Sr₅La (catalizador incorporado en espuma de circonia estabilizada con magnesio).

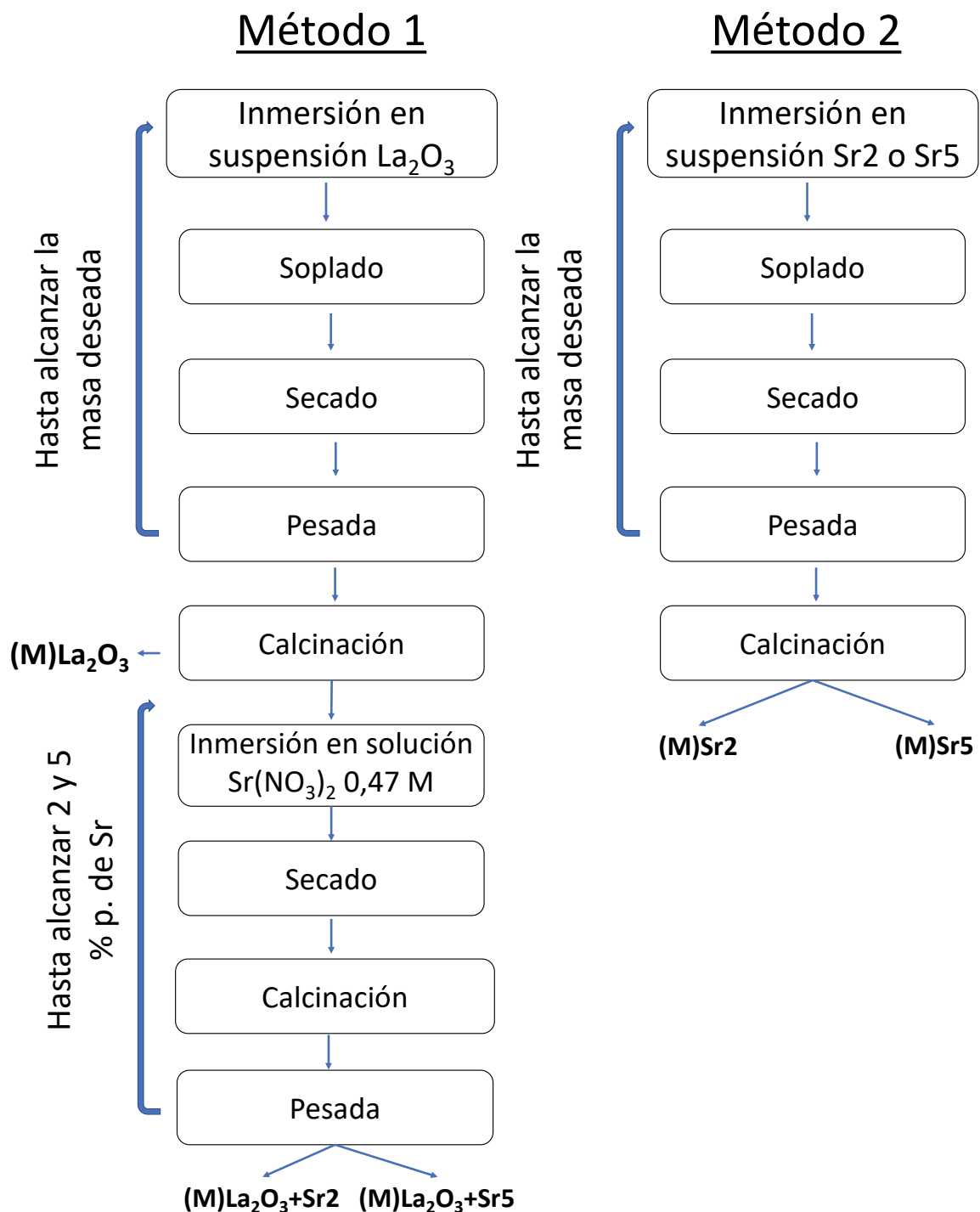


Figura 3.1. Métodos de deposición de capa catalítica sobre sustratos estructurados.

La tercer espuma estudiada en este trabajo fue una espuma de alúmina (GoodFellow, 86% de porosidad, 26 poros/cm). El método de deposición del

catalizador fue similar al Método 2. Sin embargo, debido a los pequeños canales de la estructura, se hizo necesario el uso de un sistema de vacío para asegurar el ingreso de la suspensión a estos canales interconectados. De esta manera, en la etapa de inmersión, la suspensión del 20 % p. de Sr5La fue incorporada a la espuma aplicando succión, generada por una bomba mecánica. Finalmente, la muestra fue calcinada a 850 °C por 4 h, y se la denominó (FAI)Sr5La.

En la siguiente Tabla 3.1 se detallan las diferentes muestras de catalizadores estructurados preparadas.

Tabla 3.1. Catalizadores estructurados preparados

	Monolitos cerámicos	Espumas de Al₂O₃	Espumas de silicato de aluminio	Espumas circonia estabilizada con Mg
Método 1	(M)La ₂ O ₃ +Sr2La (M)La ₂ O ₃ +Sr5La			
Método 2	MSr2La MSr5La	(FAI)Sr5La	(FSiAl)Sr5La	(FZr)Sr5La

3.2.3. Técnicas de caracterización

Para comprender el origen y el comportamiento de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores, se propuso estudiarlos mediante diferentes técnicas de caracterización. Para conocer la morfología de las partículas y recubrimientos se utilizó la Microscopía de barrido (SEM) con sistema acoplado de rayos X dispersivo de energía (EDX) para estudiar las concentraciones de los distintos elementos. Se utilizó Espectroscopía Laser Raman (LRS) para conocer las diferentes fases presentes en

las capas catalíticas. Mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), se estudió el estado de oxidación y concentración de elementos en la superficie de las muestras. Además, se realizaron ensayos de estabilidad mecánica para conocer la adherencia de los recubrimientos a las estructuras.

Cabe destacar que la mayoría de los equipos de caracterización están diseñados para observar muestras en polvo, por lo que la caracterización de catalizadores estructurados por lo general es un desafío.

3.2.4. Evaluaciones catalíticas

Previo al estudio del comportamiento catalítico de los diferentes materiales, se seleccionaron las condiciones de reacción para dicho estudio. Se adoptó la relación masa de catalizador/caudal volumétrico ($w/F = 0.01 \text{ g min cm}^{-1}$) más frecuentemente reportada en la bibliografía y se estudiaron distintas relaciones de concentraciones de metano y oxígeno en la corriente de entrada. Las temperaturas de trabajo rondaron entre los 400 y 800 °C.

El equipo utilizado es el que se describió en el Capítulo 2. Se llevaron a cabo diversos ensayos para conocer la actividad catalítica de los diferentes catalizadores. Se calculó la conversión de metano, la selectividad a etano y etileno y el rendimiento a C₂ versus la temperatura. Además se hicieron pruebas de estabilidad catalítica, exponiendo el catalizador MSr5La a la atmósfera de reacción durante 100 h a una temperatura constante de 800 °C. La composición de la corriente de gases de entrada al reactor seleccionada fue: 28% He, 64% CH₄ y 8% O₂.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Preparación de catalizadores

Para mantener el mismo w/F en todos los casos, se decidió incorporar a las estructuras entre 400 y 500 mg de catalizador. Para esto, se necesitaron entre 5 y 7 ciclos de inmersión-soplado-secado. Se incorporó el La₂O₃ a la estructura monolítica mediante dos métodos distintos: 1) inmersiones en una suspensión de La₂O₃, seguido de la impregnación de Sr en solución de Sr(NO₃)₂, y 2) inmersiones en suspensiones de los catalizadores en polvo previamente preparados, Sr₂La y Sr₅La. En la Figura 3.2 puede observarse la evolución de la masa cargada con el número de inmersiones. En el primer método se adquirió una masa de 400 mg en 5 inmersiones para, luego de la etapa de calcinación, obtener finalmente (M)La₂O₃. A este mismo se le agregó 2 y 5 % de Sr mediante impregnación en la solución de nitrato de estroncio. Cuando se incorporaron los polvos Sr₂La y Sr₅La, se necesitaron 7 ciclos para alcanzar aproximadamente la masa deseada.

En la Figura 3.2 puede observarse la masa cargada versus número de inmersiones para las tres espumas, la cual en estos casos fue de 300 mg, debido a la geometría de las espumas. Estas estructuras tienen canales interconectados, si se aumenta la masa se obstruyen los canales no permitiendo el correcto paso de flujo a través de los mismos en condiciones de reacción. Fueron necesarios sólo 3 ciclos para preparar (FAI)Sr₅La, y 5 para (FSiAl)Sr₅La y (FZr)Sr₅La.

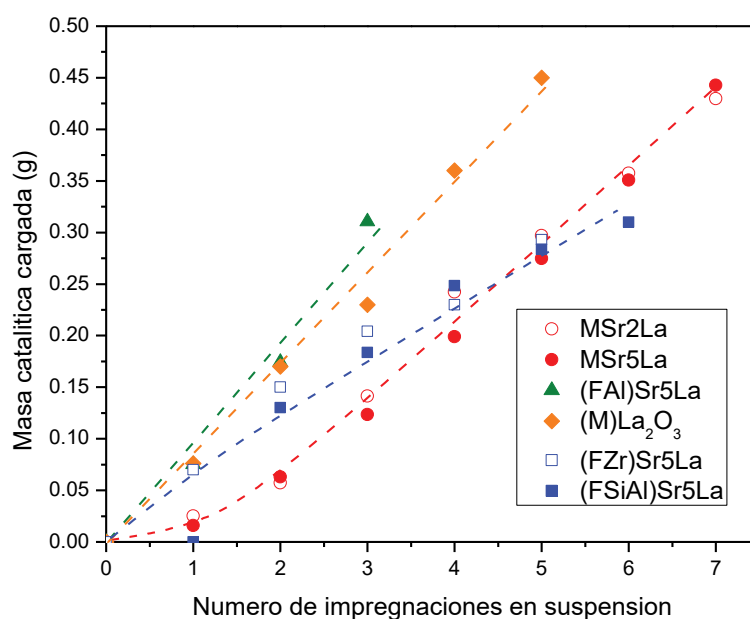


Figura 3.2. Masa catalítica cargada vs. número de inmersiones en suspensión de washcoating.

Los resultados de estabilidad mecánica de la capa catalítica se presentan en la Figura 3.3 para los distintos catalizadores estructurados. MSr5La y MSr2La exhiben una pérdida de masa activa del 6%. Mientras que para los monolitos preparados a partir de deposición de La₂O₃ en primer lugar, (M)La₂O₃, se observa una pérdida del 12%. La buena adherencia de estos polvos al monolito puede deberse a que los macroporos de la cordierita permiten alojar a las partículas de óxido de lantano (tamaño de partícula de 12 μm aproximadamente). Además, la sílice coloidal posee un rol muy importante en la adherencia, ya que estas pequeñas partículas estarían actuando como "binder" para mantener la cohesión entre las partículas del catalizador. Se realizaron pruebas sin este componente en la suspensión y la pérdida de masa resultó ser del 80%.

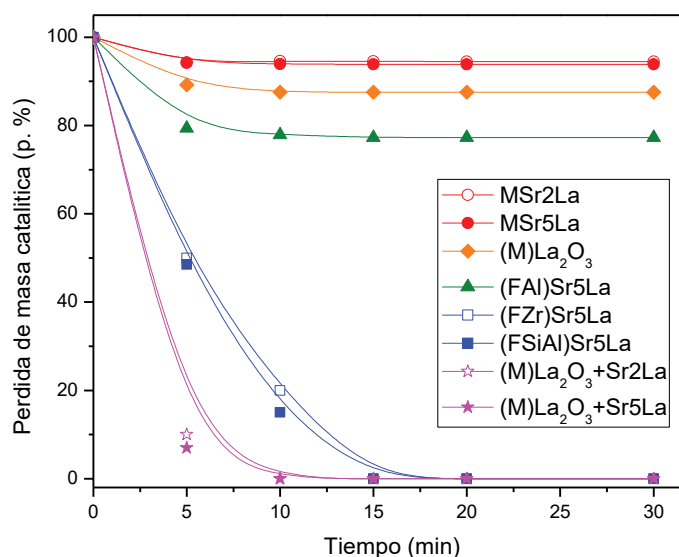


Figura 3.3. Pérdida de masa catalítica de los diferentes catalizadores estructurados vs. tiempo.

La peor estabilidad mecánica la presentaron los catalizadores monolíticos (M)La₂O₃ luego del agregado de Sr, (M)La₂O₃+Sr2La y (M)La₂O₃+Sr5La, los cuales evidenciaron una pérdida del 100% de masa de catalizador luego de 10 min de ultrasonido. Este fenómeno se debería a que el pH de la solución de impregnación de estroncio (Sr(NO₃)₂) es ligeramente ácido, lo que podría debilitar la capa de La₂O₃ previamente adherida a las paredes del monolito. Además, el La₂O₃ es altamente conocido por su propiedad de hidratarse formando La(OH)₃ y carbonatarse formando La₂(CO₃)₃ y/o La₂O₂CO₃, simplemente en contacto con el ambiente. La formación de hidróxidos y carbonatos puede causar la pérdida de adherencia de las capas catalíticas.

Finalmente, la espuma de alúmina (FAI)Sr5La presentó una pérdida de masa del 25%, y las otras dos perdieron la totalidad de masa de catalizador a los 20 min de tratamiento. Lo que nos indica que estas estructuras no serían convenientes desde el punto de vista de la estabilidad mecánica.

3.3.2. Morfología de capa catalítica y resultados de EDX

La morfología de la capa catalítica de MSr5La se muestra en la Figura 3.4. Las imágenes (A) - (D) muestran distintas zonas del monolito, con diferentes focos. Puede observarse que la capa catalítica es homogénea en las paredes de la estructura y que el cubrimiento es total. Además, se denota una alta porosidad y un ensanchamiento de la capa catalítica en las esquinas, esto es así debido al fenómeno fluidodinámico que se presenta durante la etapa de soplado del método de deposición de Sr5La [6]. En la imagen 3.4 (D) se detecta que parte de las partículas del catalizador ingresan en los macroporos de la cordierita y en sus interconexiones durante la etapa de inmersión.

La Figura 3.4 (E) muestra la evolución de concentraciones de los distintos componentes del catalizador a lo largo del perfil lineal especificado en la imagen. Al seguir la evolución de la concentración de La se puede observar que, en la pared de la cordierita, ésta es prácticamente nula. En la capa catalítica se detecta la presencia de La, siendo el componente de mayor concentración entre los presentes (excepto por el oxígeno). Por otro lado, si se sigue la evolución de concentraciones de los componentes de la cordierita Mg, Al y Si, se puede detectar que estos se encuentran ubicados mayormente en la pared de la estructura, luego de la interfase las concentraciones decrecen pero no son nulas. Esto estaría evidenciando la existencia clara de una migración de los componentes de la cordierita a la capa catalítica. Para el caso del Sr, inesperadamente su concentración permanece estable tanto en la capa catalítica, como en la pared del monolito. Se encuentra ampliamente estudiado el rol del Sr en OCM, y se asume que este rol es la creación de las vacancias de oxígeno en la red del óxido, las cuales son los sitios activos en los que se produce la deshidrogenación del metano, generando los radicales metilo que se acoplan en la fase gas [7-9]. Consecuentemente, puede inferirse que la distribución homogénea de Sr genera los sitios activos dispersados en la totalidad del catalizador. Finalmente, la

concentración de oxígeno concuerda con la distribución de la relación metal/oxígeno de cada óxido en el perfil analizado.

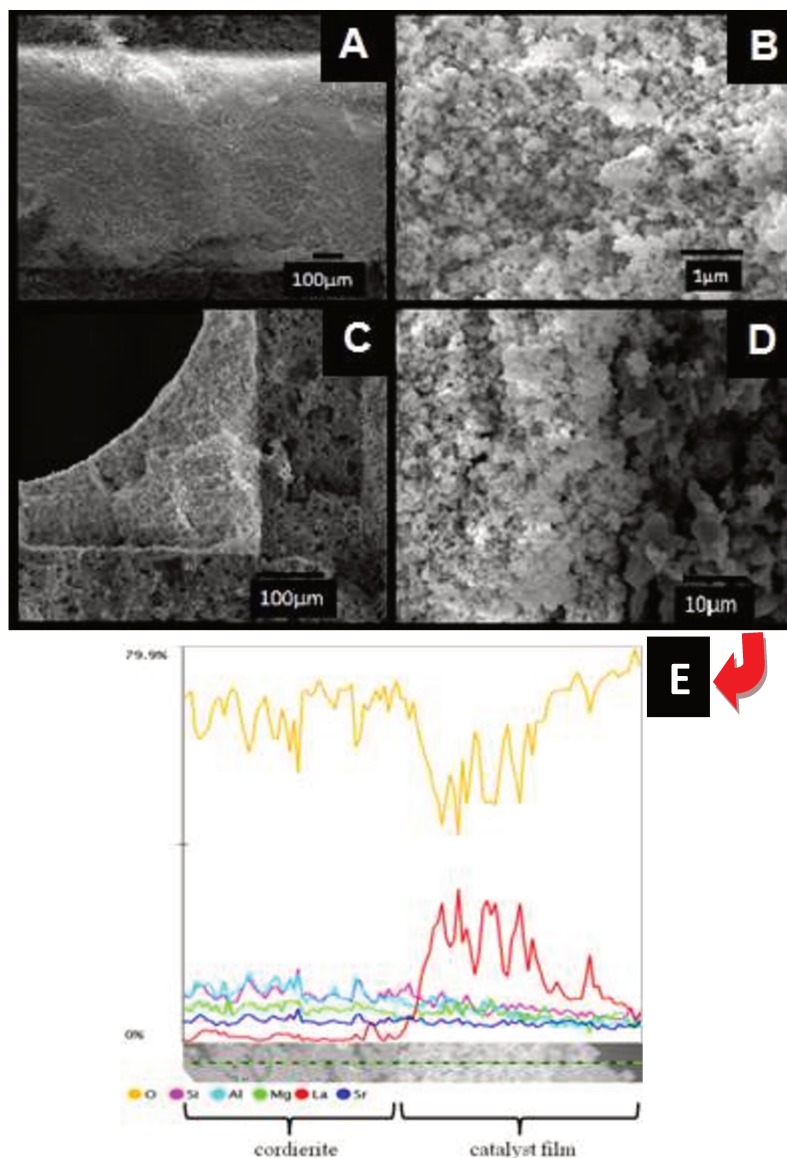


Figura 3.4. Micrograffías SEM de MSr5La. (A) Canal del monolito visto desde un corte longitudinal. (B) Magnificación de (A). (C) Vista frontal de canal de monolito en un corte transversal. (D) Maginificación de (C). (E) Resultados de perfiles lineales de EDX en una zona indicada en (E).

De lo analizado anteriormente, se puede concluir que el Sr se encuentra en íntimo contacto, no sólo con el La₂O₃, sino también con MgO, Al₂O₃ y SiO₂. Y que los componentes de la cordierita se encuentran presentes en la capa catalítica. Por lo que

se puede formar una mezcla compleja de óxidos durante la calcinación a 850 °C, debido a las migraciones de los diferentes compuestos.

En la Figura 3.5 se muestran dos imágenes ((A) y (C)) de la espuma de Al₂O₃ sin recubrimiento, y dos ((B) y (D)) de la espuma recubierta (FAI)Sr5La. Al comparar estas figuras, claramente puede observarse que la espuma se encuentra totalmente recubierta por el catalizador Sr5La. Además, el sustrato presenta alta porosidad y un recubrimiento de morfología homogénea. Un mapeo elemental realizado en una zona de la espuma catalítica, indica que no existe migración de aluminio a la capa activa. Puede verse en este mapeo que, si bien el lantano se encuentra homogéneamente disperso en los poros de la espuma, podría establecerse que la interacción de la estructura con el recubrimiento catalítico no es lo suficientemente buena como para generar una adherencia elevada, como en el caso del MSr5La.

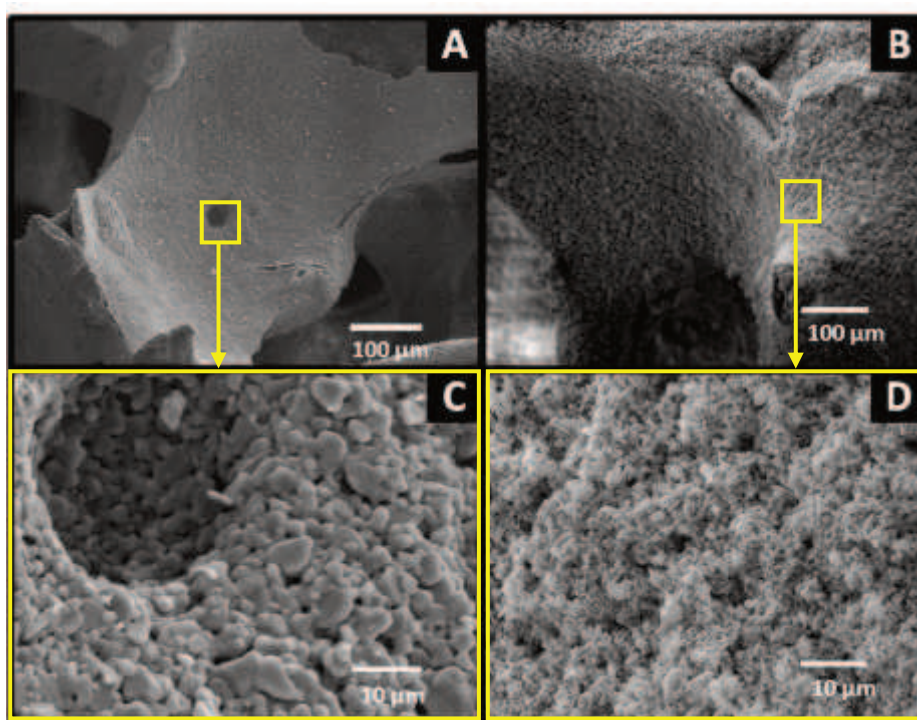


Figura 3.5. Micrografías SEM de (FAI)Sr5La. (A) y (C) espuma sin recubrimiento y con diferentes magnificaciones. (B) y (D) espuma de alúmina (FAI)Sr5La recubierta con catalizador.

En la Figura 3.6 ((A) - (C)) se presentan las micrografías de la espuma (FSiAl)Sr5La, y en (D) - (F) de la espuma (FZr)Sr5La. En (A) y (D) se introducen las imágenes de las espumas sin recubrimiento, donde puede observarse con claridad la rugosidad de los materiales. En (C) y (F) puede notarse que los huecos de estas estructuras son mucho mayores que en el caso de la espuma de alúmina (FAI)Sr5La. Es además notorio que, la morfología del recubrimiento no es homogénea, se detecta la presencia de aglomerados y fracturas. Esto estaría relacionado con la baja adherencia que presentaron los recubrimientos de estas estructuras.

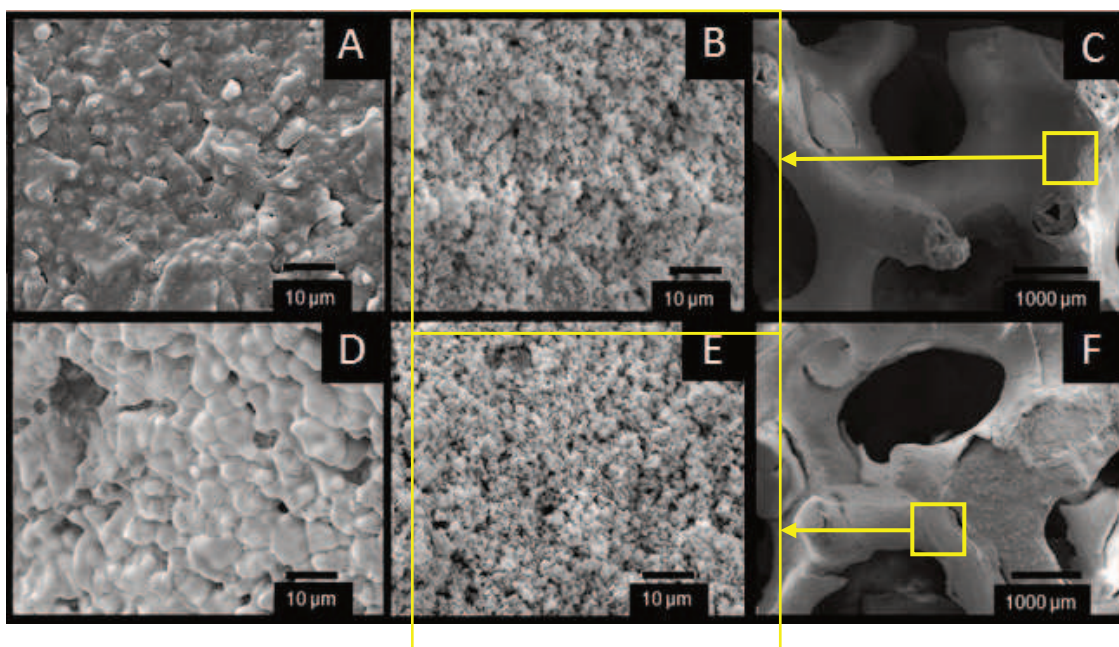


Figura 3.6. Micrografías SEM de: (A) Espuma (FSiAl) sin recubrimiento. (B) y (C) Espuma catalítica (FSiAl)Sr5La con diferente magnificación. (D) Espuma (FZr) sin recubrimiento. (E) y (F) Espuma catalítica (FZr)Sr5La con diferente magnificación.

3.3.3. Análisis de superficie catalítica

La superficie de los recubrimientos catalíticos de las estructuras puede ser analizada mediante técnica de XPS. El espectro del La 3d del catalizador en polvo Sr5La posee dos señales principales, La 3d_{5/2} y La 3d_{3/2}, y sus respectivos satélites (ver Fig. 3.7). La señal del La 3d_{5/2} se presenta a 835,4 eV (fwhm de 2,8 eV) y su correspondiente satélite a +3,5 eV (Tabla 3.2). Tanto el La₂O₃ como La(OH)₃

presentan valores de energía de enlace similares [10-11]. Sunding y colaboradores reportaron para La 3d_{5/2} un valor de 834,9 eV para el caso del La₂O₃ y 835,1 eV para La(OH)₃ [12]. Asimismo, se calculó la relación de intensidades entre el pico satélite y el principal del La 3d, arrojando un valor de 0,77-0,78 (Tabla 3.2). Este valor coincide con el correspondiente a la especie La(OH)₃. Resultados muy similares fueron obtenidos con los polvos Sr₂La, Sr₅La+SiO₂. De esta manera, se pueden eliminar algunas hipótesis que se describirán en las siguientes líneas y así, comparar con la suspensión de impregnación.

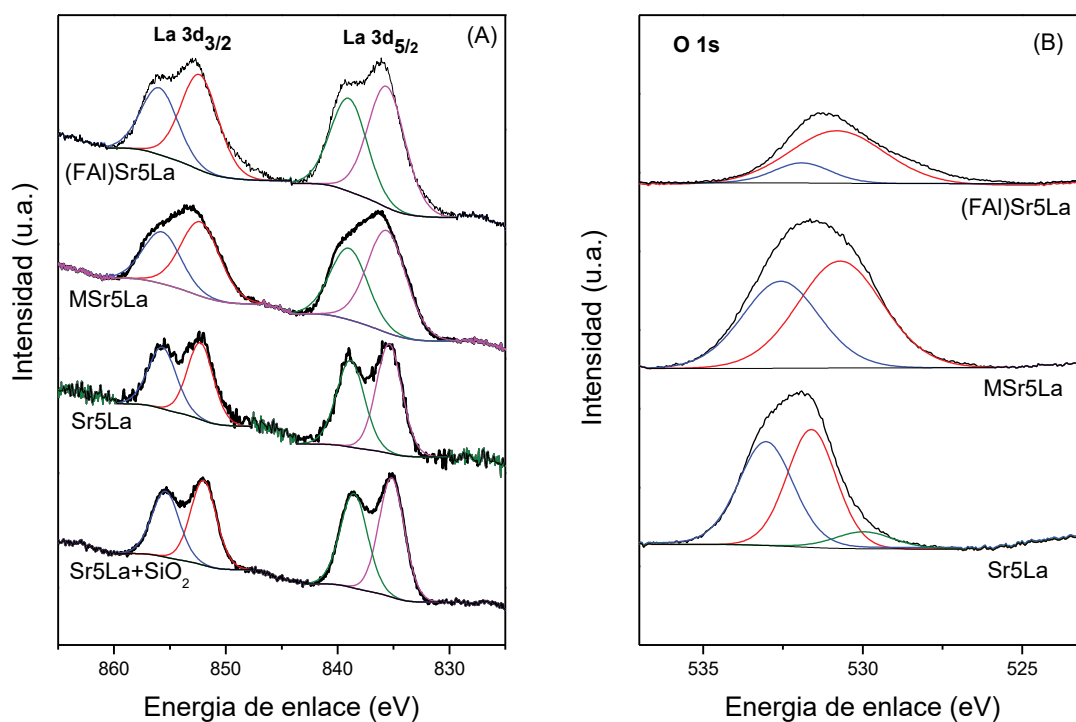


Figura 3.7. Resultados XPS. (A) Región del La 3d para distintos catalizadores. (B) Región del O 1s para distintos catalizadores.

Los valores de La 3d medidos para los catalizadores estructurados fueron similares a los de los polvos. Sin embargo, se observó un inesperado ensanchamiento de las señales, el ancho a la altura media de pico principal pasó de 2,7 a 4,0 eV y el

del satélite de 2,9 a 3,8 eV. Además, la relación de intensidades entre el satélite y el componente principal para las espumas es de 0,77 y para los monolitos de 0,95 (Tabla 3.2). El incremento de intensidad del satélite del La 3d en los monolitos puede deberse a la interacción del La con alguno de los componentes de la cordierita durante el tratamiento de calcinación a 850 °C. Esta observación se encuentra en relación con lo descrito en la sección anterior, donde según los mapeos lineales de EDX, se establece la migración de los componentes de la cordierita MgO - Al₂O₃ - SiO₂ a la fase activa, lo que indica la existencia de una interacción entre estos y los componentes del catalizador [13]. Faroldi y colaboradores reportaron que la interacción entre La y SiO₂ con la posterior formación de La₂Si₂O₇, genera espectros similares a los presentados en la Fig. 3.7 (A) [14]. Para estudiar esta interacción, y descartar la posible influencia del 1% de sílice agregada como "binder", se preparó un catalizador de igual manera que el Sr5La pero con el agregado de 1% de SiO₂, y se lo caracterizó mediante XPS. Como bien se denotó anteriormente, los espectros de esta muestra son muy similares a los de Sr5La, por lo que podría establecerse que el agregado de este componente a la suspensión de "washcoating" no tiene mayores influencias sobre la química de la capa catalítica.

En la Fig. 3.7 (B) se muestran los espectros del O 1s del Sr5La, MSr5La y (FAI)Sr5La. Para el catalizador Sr5La, en esta región aparecen tres señales a 530,1, 531,6 y 533,1 eV (Tabla 1). El componente a menor energía de enlace corresponde a la especie de oxígeno de red (O²⁻) y representa 8% del oxígeno total. El de 531,6 eV resulta ser una mezcla de varias especies: grupo hidróxido (OH⁻), especie carbonato (CO₃²⁻) y el ion peróxido (O⁻). Este pico resulta ser el mayor componente del oxígeno, representando un 50% del total. La última señal a 533,1 eV puede deberse a la contribución del agua residual absorbida en la superficie catalítica o a la especie superóxido (O₂⁻), siendo 42 % del oxígeno total. Para eliminar la influencia del agua residual se realizó un ensayo con Sr5La que consistió en calcinarlo a 850 °C por 10 h

e inmediatamente después se lo colocó en la cámara de XPS y se le realizó el pretratamiento tradicional a 200 °C en vacío (6×10^{-3} Pa). Al analizarlo, notablemente, la señal a 533,1 eV no desapareció, por lo que permite concluir que este pico corresponde a la especie superóxido. Islam y colaboradores [15] investigaron la formación de especies peróxido y superóxido, debido a que suponían ser las responsables de la activación de la molécula de metano sobre el catalizador. En bibliografía se establece a las especies deficientes de electrones, como O_2^- y O^- , en la superficie de los catalizadores como efectivas para mejorar la selectividad de la reacción a C_2 [16-17].

Un comportamiento similar fue observado en los otros dos polvos, Sr₂La y Sr₅La+SiO₂ (Tabla 1). Por otro lado, sólo dos señales aparecen a 530,7 y 532,0 eV cuando se analizan los catalizadores estructurados. El pico a menor energía fue asignado al oxígeno de la red (más del 60 % del total de la señal) y el de mayor energía se le asigna a las especies ion peróxido O^- , OH^- y CO_3^{2-} [18]. La mayor proporción de oxígeno de red en estos catalizadores puede atribuirse a la presencia de MgO, Al₂O₃ y SiO₂ en la superficie catalítica. Como ya fue discutido, estas especies migran desde la cordierita modificando la superficie original.

El espectro del Sr 3d presenta señales entre 133,8 – 134,2 eV en los catalizadores, las que se corresponden con la especie SrCO₃ [17, 19]. La relación atómica Sr/La cambia con la cantidad de Sr agregado al catalizador y esta relación es, en todos los casos, mayor que la teórica. Esto puede ser causado por el método de síntesis en el cual Sr es impregnado en la superficie del La₂O₃, provocando una acumulación de este en la superficie. En el Sr₂La el valor de Sr/La es de 0,43 y en el Sr₅La de aproximadamente 0,5 (Tabla 3.2). Sin embargo, en el caso de los monolitos, estos valores son menores comparados con los polvos y las espumas, de 0,26 para MSr₂La y 0,39 para MSr₅La. Este decaimiento se corresponde con los observado por

EDX, se relaciona con la difusión del Sr dentro del sustrato de cordierita y confirma la distribución homogénea de este componente en la totalidad del catalizador.

Tabla 3.2. Resultados de XPS.

Muestra	Energía de Enlace (FWHM)/ eV			I _{sat} /I _{pp} ^(b)	Sr/La) _{superficie}
	O 1s	La 3d _{5/2}	Satélite ^(a)		
Sr2La	530,5 (3,3)/12 ^(c)			0.77	0.43
	531,6 (2,0) /57	835.4 (2.8)	838.9 (2.9)		
	533.1 (1,8) /31				
Sr5La	530.1 (2.9) /8			0.78	0.56
	531.6 (1.9) /50	835.4 (2.7)	838.9 (2.9)		
	533.1 (2.0) /42				
Sr5La+SiO ₂	530.1 (3.5) /8			0.77	0.55
	531.4 (2.3) /74	835.4 (2.7)	838.5 (2.9)		
	532.9 (2.3) /18				
(FAI)Sr5La	530.5 (3.5) /78			0.77	0.52
	531.9 (1.9) /22	835.6 (3.9)	839.0 (3.7)		
MSr2La	530.7 (3.4) /73			0.95	0.26
	532.3 (2.6) /27	835.5 (4.1)	838.9 (3.8)		
MSr5La	530.7 (3.1) /58			0.96	0.39
	532.6 (2.8) /42	835.5 (4.1)	838.9 (3.9)		

(a) Correspondiente a la contribución del La 3d_{5/2}

(b) Relación de intensidades entre satélite/pico principal de La 3d_{5/2}

(c) Porcentaje de cada contribución de oxígeno.

Además, por XPS se pudo confirmar la presencia de Mg, Al y Si en la superficie del catalizador MSr5La. Las relaciones: Mg/La, Al/La y Si/La resultaron 0,34, 0,65 y 0,06, respectivamente. A partir de estos análisis se puede concluir además, que la difusión del Al es considerablemente menor que las de Si y Mg.

En la región del C 1s, aparece la señal a 288,0 eV que corresponde a los CO₃²⁻, lo que confirma lo discutido para la región del O 1s.

3.3.4. Estudio mediante Espectroscopia Laser Raman

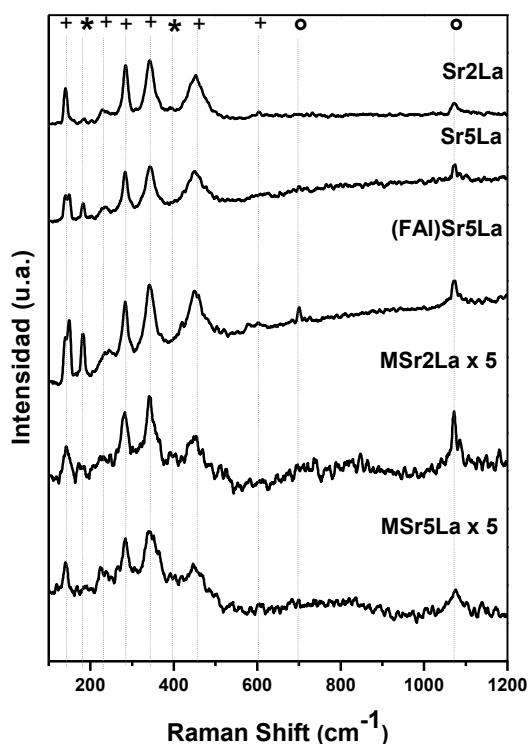


Figura 3.8. Resultados Laser Raman de polvos y catalizadores estructurados ((+ La(OH)₃, * La₂O₃, ° La₂O₂CO₃).

Los espectros Laser Raman de los catalizadores en polvo Sr2La y Sr5La, y de los estructurados MSr2La, MSr5La y (FAI)Sr5La se presentan en la Figura 3.8. Para los dos polvos, se observan seis bandas a 140, 226, 287, 343, 453 y 603 cm⁻¹. Estas

bandas se corresponden con las reportadas en bibliografía para la especie cristalina de lantano La(OH)₃ [20]. Además, se observan dos señales más débiles a 179 y 397 cm⁻¹ que pueden ser asignadas a la fase La₂O₃, mientras que las señales a 1072 cm⁻¹ se asignan al La₂O₂CO₃ [21-24].

En un estudio preliminar, se analizó la muestra Sr5La a distintos tiempos, luego de haber sido calcinada y 24 h después. Inmediatamente luego de calcinada, se detectó solamente la presencia de la fase La₂O₃. Sin embargo, luego de haber permanecido 24 h expuesta a condiciones ambiente, se detectaron las fases La(OH)₃ y La₂O₂CO₃.

El espectro obtenido para la espuma de alúmina fue similar al de los polvos, pero las señales mostraron mayores intensidades, especialmente en el caso de La₂O₂CO₃. El espectro de los catalizadores monolíticos no mostró diferencias significativas con respecto a los de los catalizadores en polvo.

Las especies activas de Sr5La se estudiaron mediante espectroscopia Raman in situ para conocer su comportamiento en condiciones de reacción de OCM. En la Figura 3.9 se presentan los espectros obtenidos a diferentes temperaturas. A 25 °C se detectan las señales de La(OH)₃ a 140, 226, 287, 343, 453 y 603 cm⁻¹; también se evidenció una señal de La₂O₂CO₃ a 1072 cm⁻¹. En concordancia con las especies de La detectadas en la superficie por XPS, se observa que a medida que la temperatura aumenta, entre los 300 y 400 °C, aparecen nuevas señales a 118,3 y 323 cm⁻¹, que corresponden a la especie LaOOH, mientras que las bandas de La(OH)₃ decrecen [14]. Esta especie fue observada por Orera y colaboradores [25] durante una experiencia de evolución térmica del La(OH)₃ en aire, calentando a 10 °C/min. Se cree que la especie LaOOH es la especie intermediaria del proceso de descomposición de La(OH)₃ en La₂O₃ y La₂O₂CO₃ a alta temperatura. Por encima de los 500 °C, cuando comienza a aumentar la conversión de metano en reacción de OCM (como se

describirá en las próximas secciones), predominan las especies La(OH)₃ y La₂O₂CO₃, generadas por interacción del La₂O₃ con los productos de reacción, H₂O y CO₂. Luego, la temperatura se incrementa a 600 °C y el espectro muestra las mismas señales que a 500 °C. Finalmente, el catalizador se mantuvo a esta temperatura por 45 min y no se observaron cambios significativos.

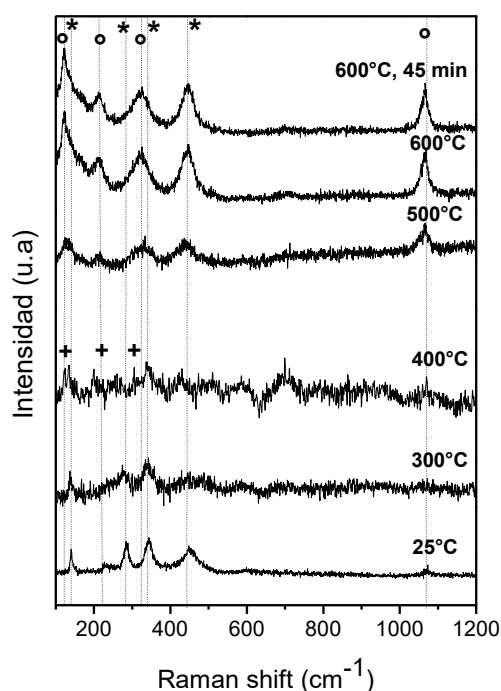


Figura 3.9. Laser Raman in situ del catalizador en polvo Sr5La bajo condiciones de reacción. F= 20 ml/min; 30% CH₄, 2% O₂ and 68% Ar. (* La(OH)₃, ° La₂O₂CO₃, + LaOOH).

Debido a que en el presente análisis los catalizadores una tendencia muy similar a la reportada por Orera y col. [25-26], puede concluirse que, a 700 °C la totalidad de las especies se descomponen a La₂O₃. En el presente trabajo no fue posible alcanzar dicha temperatura por limitaciones del equipo, más específicamente, de la celda Raman.

Alexiadis y colaboradores [27-28] atribuyen la buena actividad de los catalizadores de Sr/La₂O₃ a la estabilidad de las especies hidróxido en la superficie de los materiales. Sin embargo, estas especies se relacionan también con la formación de los oxígenos atómicos quimisorbidos, que afectan negativamente la selectividad a C₂ porque oxidan el etileno y etano, productos de reacción. Como se indicó anteriormente, en el presente estudio Raman in situ, la presencia de la especie hidróxido se corroboró entre 400 y 600 °C.

3.3.4. Actividad catalítica.

3.3.4.1. Determinación de condiciones de reacción

Previo al estudio de comportamiento catalítico de los diferentes materiales se eligieron las condiciones de reacción con las cuales se procedió a trabajar en todos los casos. Se seleccionó un w/F de bibliografía de 0,01 g min cm⁻¹ como se mencionó en el Capítulo 2. Se estudiaron diferentes concentraciones de flujo de reacción manteniendo fijo el caudal total, debido a que con diferentes relaciones de concentración de CH₄/O₂ se obtienen distintos resultados. En la Tabla 3.3 se presentan los resultados obtenidos con las diferentes relaciones CH₄/O₂ para el catalizador en polvo Sr5La a la temperatura de máximo rendimiento.

Tabla 3.3. Resultados de Sr5La con diferentes concentraciones de gases de reacción.

	X _{CH₄} (800 °C) [%]	S _{C₂} (800 °C) [%]	Y _{C₂} (800 °C) [%]
Conc.-CH₄/Conc.-O₂= 4	24	30	7,2
Conc.-CH₄/Conc.-O₂= 6	17	50	8,5
Conc.-CH₄/Conc.-O₂= 8	16	60	9,6

Los resultados de la Tabla 3.3. indican que se obtienen mayores rendimientos con una relación de concentración de metano ocho veces superior que la de oxígeno. Por lo que se seleccionó una concentración de gases de entrada al reactor de 28% He, 64% CH₄ y 8% O₂.

3.3.4.2. Estudios de comportamiento catalítico

Los catalizadores estructurados que presentaron mejores adherencias, MSr2La, MSr5La y (FAI)Sr5La, se evaluaron en la reacción de OCM. Las dos espumas (FSiAl)Sr5La y (FZr)Sr5La no fueron evaluadas por la débil estabilidad mecánica de las capas catalíticas.

En la Figura 3.10 se presentan la conversión de metano, selectividad a C₂ y a CO+CO₂, y el rendimiento de reacción como funciones de la temperatura para los diferentes catalizadores. De igual manera, se incluye el comportamiento de los catalizadores en polvo, Sr2La y Sr5La. La Figura 3.10 (A) muestra la conversión de metano a diferentes temperaturas. Con los catalizadores en polvo se obtiene un 13 % para Sr2La y 15% para Sr5La a 800 °C.

Puede observarse que los monolitos exhibieron mejores comportamientos que los polvos, siendo la conversión de metano del 24 % a 800 °C para MSr5La. Este valor es considerablemente mayor que el del respectivo polvo, Sr5La. De igual manera, MSr2La presenta resultados mejores que los del polvo, Sr2La. Por el contrario, la espuma (FAI)Sr5La presenta comportamientos muy similares al de Sr5La.

La selectividad a etano y etileno se presenta en la Figura 3.10 (B) para los cinco catalizadores previamente mencionados. El máximo valor en los polvos, Sr5La y Sr2La, a 750 °C fue de 65 %. Sin embargo, los catalizadores monolíticos presentaron un máximo valor del aproximadamente 73 % a 800 °C. Los mejores resultados de selectividad fueron exhibidos por la espuma (FAI)Sr5La, alcanzando un máximo de 81

% a 800 °C. Más aún, a 500 °C los valores de selectividad fueron del 67 % cuando para el caso de los monolitos fue del 35 %.

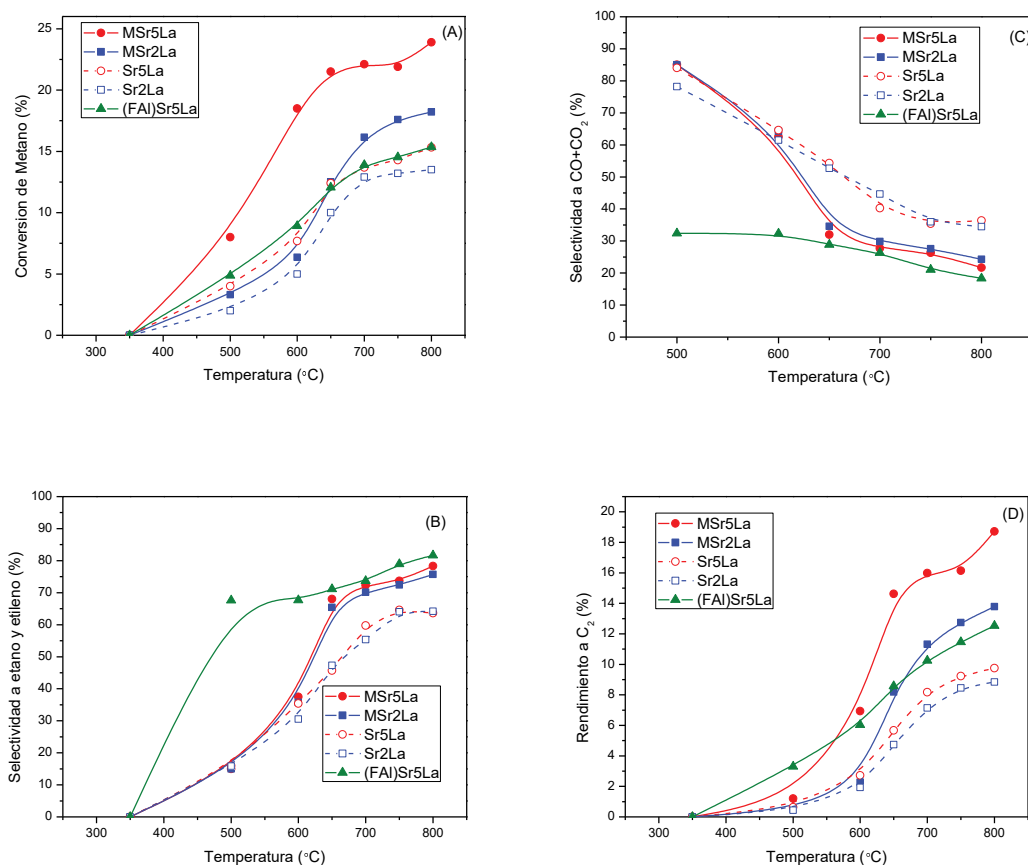


Figura 3.10. Actividad catalítica de Sr2La, Sr5La, MSr2La, MSr5La y (FAI)Sr5La vs. Temperatura: (A) Conversión de metano. (B) Selectividad a etano y etileno. (C) Selectividad a CO+CO₂. (D) Rendimiento a C₂.

La Figura 3.10 (C) muestra los valores de selectividad a CO+CO₂, estos decrecen con el aumento de temperatura, alcanzando el valor mínimo a la mayor temperatura.

Los rendimientos de reacción versus temperatura se presentan en la Figura 3.10 (D). El polvo Sr5La presentó valores un poco mayores que Sr2La. Los mayores rendimientos fueron del 10 y 8 % a 800 °C, para Sr5La y Sr2La, respectivamente. La espuma, (FAI)Sr5La, mostró un rendimiento mayor que el del respectivo polvo, del 12

% a 800 °C. Los mejores resultados fueron presentados por los catalizadores monolíticos MSr2La y MSr5La, siendo los máximos valores del 14 y 18 % a 800 °C, respectivamente.

A 500 °C, la relación etileno/etano es aproximadamente nula para todos los catalizadores estudiados, y esta relación aumenta con el aumento de temperatura. Particularmente, para el caso de MSr5La, este valor varió de 0,75 a 2,15 entre 600 y 800 °C.

A partir de las observaciones previamente descritas se puede concluir que el uso de estructuras monolíticas de cordierita permite alcanzar muy buenos resultados en la reacción de OCM. Por lo que al depositar películas catalíticas en monolitos cerámicos se obtienen mejores resultados que con los polvos. Este resultado puede deberse a la migración de los componentes de la cordierita (MgO - SiO₂ - Al₂O₃) a la fase catalítica, pudiendo generar interacciones químicas que favorezcan el desarrollo de la reacción de OCM. Estos componentes pueden interactuar con los del catalizador, generando mayores conversiones de metano, probablemente por la modificación de la cantidad de especies hidroxilo, como proponen Alexiadis y colaboradores [27-28]. Mediante XPS, en la zona del La 3d se observaron diferencias significativas cuando se analizaron los monolitos y los polvos. Estos cambios pueden deberse al ambiente químico en el que se encuentra el La, el cual puede favorecer la formación de disilicato de lantano o por la presencia de MgO. Por lo tanto, se preparó una muestra de Sr(5% p.)/La₂Si₂O₇ y se la evaluó en reacción de OCM, mostrando baja actividad de catalítica. Esta muestra exhibió un rendimiento máximo del 5 % a 800 °C. Por lo que el mejor rendimiento observado en los catalizadores monolíticos podría asociarse a la presencia de MgO en el catalizador. Este óxido puede mejorar los comportamientos de Sr(2 o 5)La debido a su buena basicidad [1, 29-30]. Asimismo, pudo confirmarse la influencia de los componentes de la cordierita al analizar la región de O 1s. La cantidad de oxígeno de red presente en el catalizador monolítico resultó

ser mayor que en los catalizadores en polvo. Además, la migración de los componentes de la cordierita a la fase catalítica pudo confirmarse mediante EDX [9, 31].

Otro factor importante relacionado con la mejora catalítica de Sr₂La y Sr₅La depositados sobre estructuras cerámicas monolíticas fue que la relación de concentración atómica Sr/La en los catalizadores estructurados es considerablemente menor que en los catalizadores en polvo y en la espuma, observado mediante XPS. Asimismo, esto fue confirmado por EDX, al detectar una concentración de Sr bastante homogénea en la pared de la estructura y en la capa catalítica. El comportamiento del Sr ha sido extensamente estudiado, se cree que la inserción de este componente en la red de un óxido afecta su estructura. Se generan defectos que causan vacancias oxígeno-anión en la red del óxido, y se reportan estas vacancias con un rol muy importante en la reacción de OCM [8-9]. Por esta razón, si el Sr está bien disperso en la totalidad del catalizador, no solo modificaría la estructura del La₂O₃ sino también de MgO, SiO₂ y Al₂O₃ [32]. Esto indicaría un aumento de sitios activos en el catalizador y se relacionaría con los valores de conversión de metano alcanzados por los catalizadores monolíticos.

Otra causa de la mejora observada luego de la deposición del catalizador en los monolitos puede ser la geometría de la estructura. La oxidación de CH₄ y C₂ a CO y/o CO₂ puede verse favorecida debido a las dimensiones de los canales de los monolitos. La producción de radicales metilo ocurre en la superficie catalítica, y luego estos se acoplan en la fase gas donde las reacciones de oxidación tienen lugar. Si la relación *fase gas/superficie catalítica* es alta, los productos deseados y el metano se encuentran más expuestos a las reacciones de oxidación, desfavoreciendo la selectividad. Con respecto a la espuma de alúmina, se observó por SEM que cuenta con poros interconectados de pequeñas dimensiones. Por lo tanto los componentes

del flujo de reacción podrían ser menos propensos a oxidarse total o parcialmente, incrementando considerablemente la selectividad a C₂.

En el caso de la espuma (FAI)Sr5La, se reportaron interacciones químicas entre los componentes del catalizador y la estructura mediante XPS. Sin embargo, estas interacciones no fueron tan evidentes como en el caso de la cordierita, por lo que se podría concluir que no se generó aumento de la conversión con respecto a las muestras en polvo. Además, mediante SEM se evidenció una dispersión homogénea de Sr5La en los microporos de la alúmina, sin exhibirse migración a la fase catalítica. Esto último fue observado por EDX.

3.3.5. Evaluación de estabilidad catalítica y perfil de temperatura dentro de un canal del catalizador monolítico.

Para evaluar la estabilidad catalítica del catalizador que presentó mejores resultados, MSr5La, se llevaron a cabo medidas de estabilidad catalítica, a 600 y a 800 °C. Los resultados de dichos experimentos se exhiben en la Figura 3.11. Kondratenko y colaboradores [1] realizaron una prueba muy similar con un catalizador Sr-La en polvo y no se observaron diferencias en rendimiento a lo largo del test. En el experimento realizado con MSr5La a 600 °C, el rendimiento de C₂ se mantuvo estable en 6,8 %. Sin embargo, a 800 °C este valor aumentó de 18 a 22 % durante las primeras 70 h, y luego se mantuvo estable hasta las 100 h. Este fenómeno puede deberse a la descomposición de especies carbonato (carbonato de estroncio y oxicarbonato de lantano) que ocurre por encima de los 700 °C [26, 33]. Sin embargo, esta descomposición tiene lugar en períodos cortos de tiempo, por lo que podría no ser la única responsable del aumento catalítico reportado. Probablemente podría influir significativamente la existencia de un incremento gradual de las interacciones químicas entre la cordierita y la capa activa, previamente descritas. Más aún, el

rendimiento constante observado a 600 °C durante 100 h ayuda a validar la última hipótesis, debido a que esta menor temperatura no sería suficiente para promover las interacciones químicas favorables para la reacción de OCM. Estos fenómenos serán estudiados en mayor detalle en el próximo capítulo de la presente tesis.

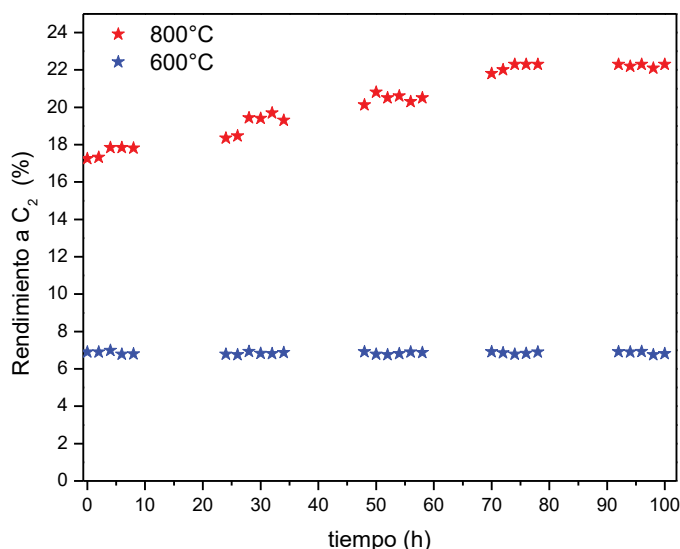


Figura 3.11. Resultados de test de estabilidad catalítica de MSr5La expuesto a condiciones de reacción por 100 h a diferentes temperaturas, 600 y 800 °C. Rendimiento a C₂ vs. tiempo.

Por otro lado, para estudiar los efectos térmicos sobre la reacción de OCM, más específicamente, la posible formación de gradientes de temperatura, se obtuvo un perfil de temperatura axial en MSr5La (ver Figura 3.12). Esta medida fue realizada colocando una termocupla en el centro del catalizador monolítico [34]. Para ello se eliminó la pared del centro, y se introdujo este instrumento de medición en el interior del hueco generado entre dos canales. La termocupla se fue desplazando a lo largo del canal y se obtuvieron valores de temperatura en cuatro puntos del mismo. Estos valores presentaron muy poca variación, sugiriendo la ausencia de puntos calientes a lo largo del monolito durante la reacción. Esto puede deberse a los bajos caudales de flujo de reactivos y a las concentraciones utilizadas en este ensayo. En efecto, el flujo

de calor generado por la reacción, y calculado con datos de entalpía y conversión es muy bajo (2,12 W). Sin embargo, no se puede afirmar la existencia de un perfil de temperatura plano, debido a las limitaciones de la medida, como bien se describió anteriormente. Sí puede concluirse, que en general, los procesos de transferencia de calor son, de alguna manera, más eficientes en monolitos que en polvos. En la estructura monolítica, el catalizador (400 mg) se encuentra bien disperso en un volumen mucho mayor (2 cm³) que en el caso del catalizador en polvo (0,7 cm³), lo que es muy favorable para una mejor transferencia de energía [35]. Sin embargo, este punto requiere futuros estudios [36-37].

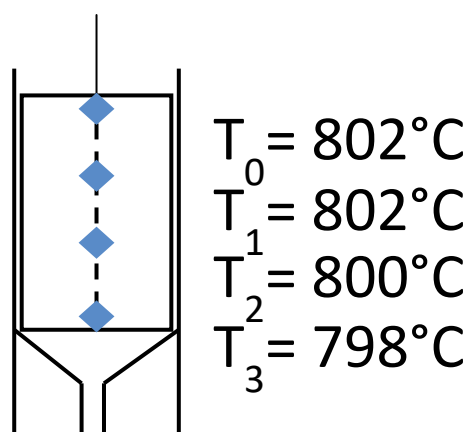


Figura 3.12. Perfil de temperatura axial a lo largo del centro del monolito MSr5La bajo condiciones de reacción a 800 °C.

3.4. Conclusiones

Se obtuvieron películas catalíticas homogéneas y mecánicamente estables mediante el recubrimiento de monolitos de cordierita con Sr₂La y Sr₅La, con la adición de sílice como binder. Sin embargo, se observó una estabilidad mecánica muy débil cuando el monolito de cordierita se recubrió por primera vez con La₂O₃, seguido de la impregnación de Sr. Esto se debería a interacciones ácido-base entre el revestimiento de óxido de lantano y la solución de nitrato de Sr.

Por otro lado, la espuma de alúmina recubierta mostró una porosidad adecuada para permitir anclar las partículas de catalizador, formando una película homogénea y estable. En el caso de las demás espumas estudiadas (silicato de aluminio y espumas de circonio estabilizadas con magnesio), los recubrimientos obtenidos presentaron una adherencia muy baja.

La caracterización mediante XPS de la superficie catalítica de ambos polvos y de los catalizadores estructurados, indica que el La está presente principalmente como hidróxido y carbonato, y el Sr como carbonato. Sin embargo, en el caso de los catalizadores monolíticos de cordierita, una modificación en la señal de La 3d sugiere una fuerte interacción del La con su entorno químico, muy probablemente con sílice y / o magnesio. Esta interacción podría originarse por la migración de los componentes de cordierita hacia la película catalítica, como se observa por EDX.

Mediante LRS in situ, se confirmó la descomposición de La(OH)₃ y La₂O₂CO₃ en La₂O₃ en condiciones de reacción. Mientras que el hidróxido prevalece a baja temperatura, la presencia de oxicarbonatos comienza a ser relevante cuando la reacción tiene lugar a temperaturas superiores a 400 ° C, y se descomponen en óxido a más de 700 ° C.

Vale la pena observar que los catalizadores monolíticos MSr₂La y MSr₅La resultaron dos veces más activos (en cuanto a rendimiento a etano y etileno) que los correspondientes polvos Sr₂La y Sr₅La. Sin embargo, la espuma catalítica (FAI)Sr₅La mostró una conversión de metano similar a la del polvo, pero una mayor selectividad de C₂; por lo tanto, el rendimiento de C₂ también fue mayor. En el caso de los catalizadores monolíticos, el aumento en la conversión de metano y en rendimiento de C₂ podría estar relacionado con la interacción de La con la sílice y / o magnesia presentes en la estructura de cordierita.

En el caso del catalizador de espuma cerámica, la mayor selectividad podría originarse por la menor relación fase gas / superficie catalítica (en comparación con el monolito) que desfavorece la combustión en fase gaseosa de los productos C₂.

El mejor catalizador entre los estudiados en este capítulo resultó MSr5La, el cual fue estable a 800 °C durante un largo período de tiempo (100 h). Además, el rendimiento de C₂ aumentó significativamente del 18% al 22,5% durante las primeras 70 horas y luego se mantuvo constante hasta cien horas. Este fenómeno podría deberse a un aumento gradual de las interacciones químicas entre los componentes de cordierita y la capa catalítica. A una temperatura más baja (600 °C), el rendimiento de C₂ fue constante durante las 100 horas de ensayo, lo que indica que esta temperatura no es suficiente para producir dicho efecto.

3.5. Referencias

- [1] E.V. Kondratenko, M. Schlüter, M. Baerns, D. Linke, M. Holena, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1668–1677.
- [2] S.L. González-Cortés, J. Orozco, B. Fontal, *Appl. Catal. A: Gen.* 213 (2001) 259–271.
- [3] L. Olivier, S. Haag, H. Pennemann, C. Hofmann, C. Mirodatos, A.C. van Veen, *Catal. Today* 137 (2008) 80–89.
- [4] T. Zhou, L. Li, J. Cheng, Z. Hao, *Ceram. Int.* 36 (2010) 529–534.
- [5] A.V. Boix, S.G. Aspromonte, E.E. Miró, *Appl. Catal. A: Gen.* 341 (2008) 26–34.
- [6] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 25–33.
- [7] G. Gayco, D. Wolf, E.V. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.* 178 (1998) 441–449.
- [8] H. Borchert, M. Baerns, *J. Catal.* 168 (1997) 315–320.
- [9] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlogl, M. Baerns, *ChemCatChem* 3 (2011) 1935–1947.

- [10] G.R. Gallaher, J.G. Goodwin, C.S. Huang, M. Houalla, *J. Catal.* 140 (1993) 453–463.
- [11] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. A: Gen.* 369 (2009) 15–26.
- [12] M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 184 (2011) 399–409.
- [13] B.M. Sollier, L.E. Gómez, A.V. Boix, E.E. Miró, *Appl. Catal. A: Gen.* 532 (2017) 65–76.
- [14] B.M. Faroldi, J.F. Múnera, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 126–137.
- [15] M.S. Islam, D.J. Ilett, S.C. Parker, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9637–9641.
- [16] V.J. Ferreira, P. Tavares, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Catal. Commun.* 42 (2013) 50–53.
- [17] J. Song, Y. Sun, R. Ba, S. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Sun, Y. Zhu, *Nanoscale* 7 (2015) 2260–2264.
- [18] J.M. Moggia, V.G. Milt, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, *Surf. Interface Anal.* 35 (2003) 216–225.
- [19] M.V. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova, L.M. Plyasova, G.S. Litvak, V.A. Rogov, V.V. Kaichev, E.M. Slavinskaya, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, *Appl. Catal. A: Gen.* 357 (2009) 193–205.
- [20] A.M. Jastrzebska, E. Karwowska, A.R. Olszyna, A. Kunicki, *Surf.Coat.Technol.* 271 (2015) 225–233.
- [21] S.I. Boldish, W.B. White, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.* 35 (1979) 1235–1242.
- [22] J. Zarembowitch, J. Gouteron, A.M. Lejus, *Phys. Stat. Sol. B* 94 (1979) 249–256.
- [23] C.R. Gopinath, I.D. Brown, *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 278–280.
- [24] S.S. Chan, A.T. Bell, *J. Catal.* 89 (1984) 433–441.
- [25] A. Orera, G. Larraz, M.L. Sanjuán, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2103–2110.

- [26] R.P. Taylor, G.L. Schrader, *Ing. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1016–1023.
- [27] V.I. Alexiadis, M. Chaar, A. van Veen, M. Muhler, J.W. Thybaut, G.B. Marin, *Appl. Catal. B: Environ.* 199 (2016) 252–259.
- [28] V.I. Alexiadis, J.W. Thybaut, P.N. Kechagiopoulos, M. Chaar, A.C. Van Veen, M. Muhler, G.B. Marin, *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 496–505.
- [29] P. Schwach, W. Frandsen, M.G. Willinger, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 560–573.
- [30] P. Schwach, N. Hamilton, M. Eichelbaum, L. Thum, T. Lunkenbein, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 574–587.
- [31] E.V. Kondratenko, D. Wolf, M. Baerns, *Catal. Lett.* 58 (1999) 217–223.
- [32] D. Filkova, D. Wolf, G. Gayko, M. Baerns, L. Petrov, *Appl. Catal. A: Gen.* 159 (1997) 33–44.
- [33] Z. Stansch, L. Mleczko, M. Baerns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2568–2579.
- [34] S.T. Kolaczowski, *Catal. Today* 47 (1999) 209–218.
- [35] A. Cybulski, J.A. Moulijn, *Catal. Reviews: Sci. and Eng.* 36 (2) (1994) 179–270.
- [35] G. Groppi, E. Tronconi, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2161–2171.
- [36] M.L. Rodríguez, L.E. Cadús, D.O. Borio, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 86–98



CAPÍTULO 4

Estudio de la Influencia de la Estructura

OCM



4. Estudio de influencia de la estructura en catalizadores de Sr/La₂O₃

4.1. Introducción

En el presente capítulo se analizan en mayor detalle los resultados obtenidos en el capítulo anterior. En dicho estudio, se observó una importante mejora en la conversión de metano y selectividad a etano y etileno cuando las formulaciones catalíticas de Sr/La₂O₃ en polvo fueron depositadas sobre las paredes de monolitos de cordierita tipo panal de abeja [1]. En el capítulo anterior, se plantearon dos posibles causas de esta mejora: 1) la geometría de la estructura que podría influir en los procesos de transferencia de masa y energía; y 2) la presencia de los componentes de la cordierita (MgO, SiO₂ y Al₂O₃) que podrían alterar químicamente el sistema catalítico.

Por esta razón, se decidió analizar las posibles causas de este incremento de actividad catalítica y selectividad. Para lo cual, se planificaron y llevaron a cabo diferentes tests catalíticos obteniéndose interesantes resultados. Finalmente, los diferentes materiales se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: SEM, EDX, DRX, BET, XPS y LRS. Las cuales permitieron comprender en mayor detalle el comportamiento reportado por las distintas muestras.

4.2. Experimental

4.2.1. Preparación de catalizadores

Al igual que en el capítulo anterior, se utilizaron monolitos de cordierita tipo panal de abeja como sustratos. La composición de la cordierita utilizada en este trabajo fue

de 2 MgO - 5 SiO₂ - 2 Al₂O₃. El método de preparación se basó en el segundo método explicado en el capítulo anterior, debido a que con este se obtuvieron muy buenos resultados de estabilidad de capa catalítica. Se trabajó con el catalizador estructurado MSr5La, el cual exhibió el mejor desempeño catalítico y estabilidad en reacción.

Para estudiar el efecto de la estructura en la actividad catalítica se tomó un catalizador MSr5La y se lo molió en mortero para obtener MSr5La-molido. De esta manera se pretende eliminar la posible influencia de la geometría del sistema catalítico.

Otra muestra se preparó mediante mezcla mecánica de Sr (5% p.) /La₂O₃ y cordierita molida, luego esta muestra se calcinó en estufa a 850 °C por 4h y se denominó Sr5La+M-molido.

Para analizar en mayor detalle las interacciones del Sr con los componentes de la cordierita, catalizadores monolíticos sin la presencia de La fueron sintetizados. Para ello se preparó una solución 0,47 M de Sr(NO₃)₂ en agua y se realizaron inmersiones de monolitos en ella hasta obtener una carga de estroncio del 5 % p. Este catalizador se calcinó a 850 °C por 4 h y se lo denominó MSr.

4.2.2. Evaluaciones catalíticas

Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y de cuarzo a presión atmosférica. El diseño del reactor ha sido descrito en el Capítulo 2 [1]. Para alcanzar las temperaturas adecuadas, se le proporcionó calor al sistema por medio de un horno. A la salida del reactor, el flujo atraviesa un condensador para eliminar el H₂O del sistema. Finalmente, los gases son analizados en un cromatógrafo GC - Shimadzu con un detector de conductividad térmica (TCD) equipado de dos columnas, Zeolita 5A y Hayesep D. El balance de carbono se mantuvo en 97%.

Las evaluaciones de actividad catalítica fueron repetidas tantas veces como fue necesario para asegurar resultados reproducibles.

La mezcla de reacción consistió en 64 % vol. CH₄, 8 % vol. O₂ y 28 % vol. de He. El w/F se mantuvo en 0,166 mg cm⁻³ h. Los catalizadores se evaluaron entre 400 - 800 °C.

La conversión de metano, selectividad a etano y etileno y el rendimiento a C₂ se calcularon de la siguiente manera:

Conversión de metano (%) = (flujo molar de metano reaccionado / flujo molar de metano inicial) × 100

Selectividad a C₂ (%) = 2 (flujo molar de C₂ / flujo molar de metano reaccionado) × 100

Rendimiento a C₂ (%) = conversión de metano (%) × selectividad a C₂ (%) × (1/100)

4.2.3. Caracterización

Para comprender mejor el comportamiento de los diferentes materiales, se procedió a caracterizarlos mediante: Adsorción de N₂, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Laser Raman (LRS), Microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectrómetro de dispersión de rayos X (EDX), y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Comportamiento catalítico

En la Figura 4.1 se presenta el comportamiento catalítico de las diferentes muestras preparadas para estudiar las causas de la mejora catalítica observada al

depositar los polvos de Sr/La₂O₃ en monolitos de cordierita. Las muestras presentadas en la figura son: MSr5La, MSr5La-molido, Sr5La+M-molido y Sr5La en polvo. En la Figura 4.1 (A) y (B) se observa que a 800 °C el catalizador MSr5La, previamente reportado en el Capítulo anterior, alcanza valores de conversión y selectividad mayores a los del respectivo catalizador en polvo Sr5La. En dicho capítulo este comportamiento fue atribuido a dos posibles causas: la geometría de la estructura monolítica que puede afectar el comportamiento catalítico a partir de mejoras en la distribución de flujo y/o mejoras en transferencia de masa, y por posibles interacciones químicas entre los componentes de la cordierita y del catalizador.

Para estudiar estos efectos separadamente y así analizar sus contribuciones a la actividad catalítica, se realizaron diferentes experiencias. Para ello, MSr5La se molió y se evaluó en reacción de OCM. De esta manera, se eliminó la posible influencia de la geometría del sustrato en la actividad catalítica. La conversión de metano y selectividad a etano y etileno vs. temperatura de MSr5La-molido se presentan en la Figura 4.1 (A) y (B), respectivamente. Los valores de conversión reportados fueron similares a los de MSr5La, y los de selectividad a C₂ resultaron significativamente menores. Esto indica que la geometría del sustrato tiene un efecto beneficioso en la actividad y afecta directamente a la selectividad a C₂ de los catalizadores. Por otro lado, en el catalizador molido, los valores de conversión de metano son mayores que los del catalizador en polvo Sr5La, sugiriendo que también existe una influencia química en el sistema.

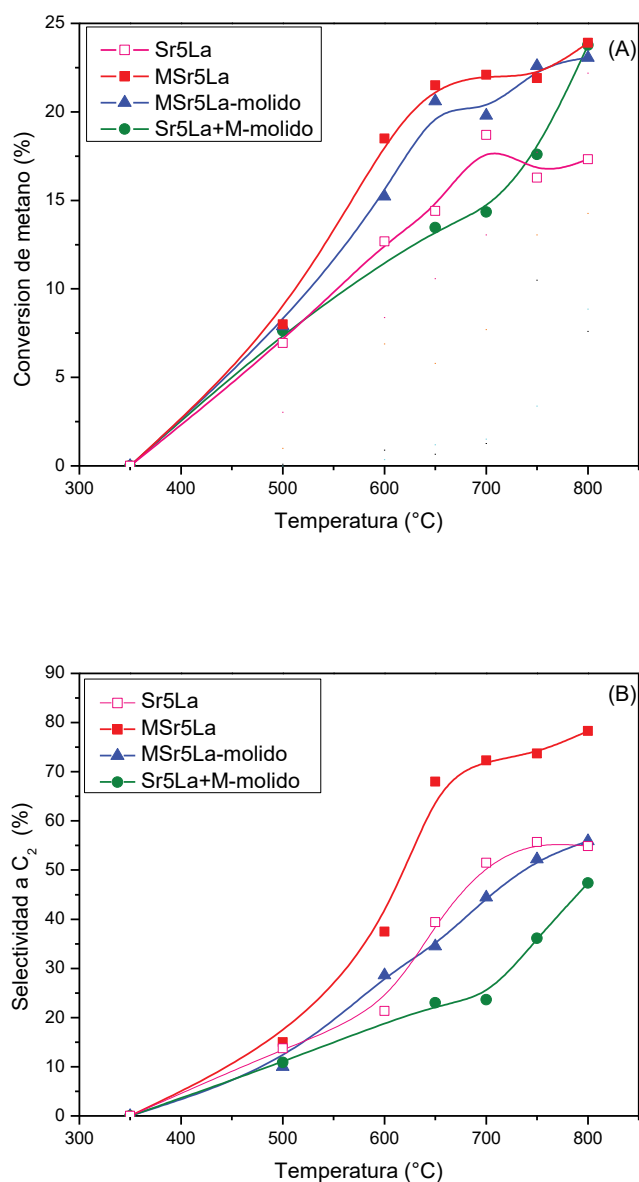


Figura 4.1. (A) Conversión de metano vs. Temperatura. (B) Selectividad a etano + etileno vs. Temperatura.

Para estudiar en mayor detalle las posibles interacciones químicas, una mezcla íntima de catalizador en polvo Sr5La y cordierita molida fue calcinada y evaluada en reacción de OCM. Los resultados catalíticos de esta muestra se presentan en la Figura 4.1 (A) y (B). A 800 °C se observan valores de conversión de metano similares a los de MSr5La y mayores a los del catalizador en polvo Sr5La, lo que confirma la

existencia de modificaciones químicas en la capa catalítica. Nuevamente, se atribuyen estas modificaciones a los componentes de la cordierita, los que pueden interactuar con el catalizador generando mayor cantidad de sitios activos que aumentan la conversión de metano. Notablemente, hasta 750 °C las conversiones de Sr5La y Sr5La+M-molido son similares, es a los 800 °C que la conversión de la mezcla Sr5La+M-molido supera significativamente a Sr5La. Esto estaría indicando, además, la existencia de una posible activación que ocurre a altas temperaturas.

En la Figura 4.1 (B) se muestra la evolución de la selectividad a C₂ con el aumento de la temperatura para Sr5La+M-molido. En este caso, los valores de selectividad son menores que los de Sr5La. Esto puede ser así debido a que es posible que haya mayor cantidad de cordierita expuesta a los gases de reacción, es decir mayor cantidad de MgO, Al₂O₃ y SiO₂. Es conocida la naturaleza ácida de la alúmina, lo que puede favorecer la oxidación de metano y/o de los productos, aumentando la cantidad de CO y CO₂ generados.

En la Figura 4.2 se presenta el rendimiento a C₂ versus temperatura para todos los catalizadores. Los valores de rendimiento a C₂ aumentan con el aumento de temperatura, a 800 °C se obtienen los mejores resultados de actividad catalítica para la totalidad de los catalizadores estudiados. MSr5La exhibe el mayor rendimiento, del 18 %, aproximadamente el doble respecto al catalizador en polvo Sr5La (9 %). Asimismo, MSr5La-molido presentó un valor de rendimiento del 13 %, mientras que Sr5La+M-molido solo del 11,5%. (Estos valores de rendimiento máximo se obtuvieron a 800 °C en todos los catalizadores). La conversión de oxígeno en todos los casos fue cercana al 100 % entre 750 y 800 °C. Este valor se encuentra en concordancia con los reportados en bibliografía para rendimientos similares [19].

Para estudiar el efecto de la cordierita en la actividad catalítica, un monolito sin recubrimiento (M) y otro igual pero molido (M-molido) se evaluaron en la reacción de

OCM (ver Fig. 4.2). Se presentan también los resultados obtenidos con el reactor vacío. Se puede observar que el rendimiento a C₂ presenta la tendencia: M > M-molido > reactor vacío, siendo el menor rendimiento para el último caso de 2 % a 800 °C. Este hecho indica que el sustrato estructurado de cordierita es levemente activo por sí mismo para la reacción de OCM. Además, nuevamente se puede demostrar la influencia de la geometría en la reacción, aún con el sustrato sin recubrimiento, debido a que el rendimiento disminuye al moler este.

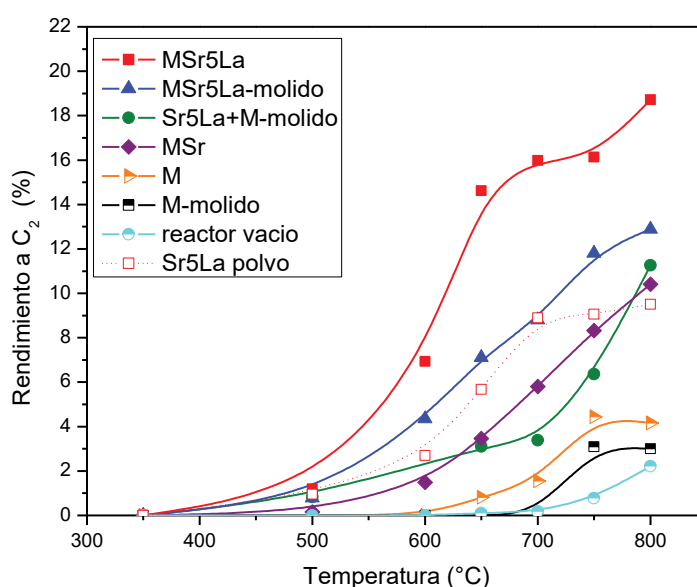


Figura 4.2. Rendimiento a C₂ versus temperatura para todas las evaluaciones de actividad catalíticas llevadas a cabo en el Capítulo.

Por otro lado, se preparó un sustrato de cordierita impregnado con 5 % p. de Sr para estudiar el efecto de este promotor sobre los óxidos de la cordierita. Este catalizador fue denominado como MSr y presentó valores de conversión satisfactoriamente elevados. A 800 °C, alcanzó una conversión de metano de 23 % y la máxima selectividad se obtuvo a 750 °C, alcanzando el 47 %. El rendimiento máximo fue del 11 % a 800 °C (Fig. 4.2), mayor que el del polvo Sr5La bajo las mismas condiciones de reacción [1]. Por lo que se puede concluir que el Sr estaría

interactuando con los óxidos de la cordierita (MgO, SiO₂, Al₂O₃) creando vacancias de oxígeno, las cuales son activas para la reacción de OCM [2-4].

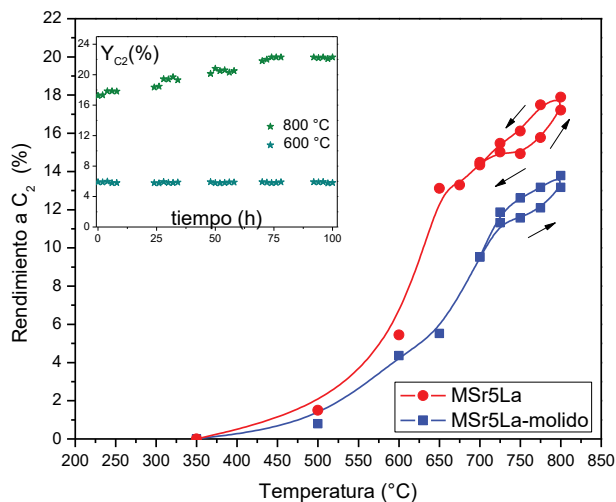


Figura 4.3. Rendimiento a C₂ versus temperatura sobre el monolito MSr5La y el molido MSr5La-molido. (Además se reportan nuevamente los resultados del estudio de estabilidad catalítica de MSr5La a 600 y 800 °C).

Además, se llevó a cabo una evaluación catalítica sobre MSr5La y MSr5La-molido con una etapa de calentamiento hasta llegar a la temperatura de mayor rendimiento y posteriormente, un enfriamiento. Los resultados se presentan en la Figura 4.3, en MSr5La se observa que al aumentar la temperatura el rendimiento aumenta, alcanzando su valor máximo de 18 % a 800 °C. Luego de permanecer una hora a esta temperatura el rendimiento alcanzó un valor superior al 18 %. Durante la etapa de enfriamiento, se volvieron a calcular los rendimientos en cada temperatura y se obtuvieron valores superiores a los previamente medidos. Este comportamiento se mantuvo hasta llegar a los 700 °C, donde el valor fue el mismo que el previo. Un comportamiento similar se observó cuando se realizó la ensayo con MSr5La-molido. El rendimiento aumentó con el aumento de temperatura llegando a un máximo de 13,2 % a 800 °C y luego de una hora a esta temperatura, el mismo fue de 13,8 %. Cuando la temperatura se disminuyó hasta los 700 °C, en cada punto se obtuvieron valores

mayores que en la etapa de calentamiento. A pesar que el aumento de rendimiento no fue superior al 5 %, este estudio se repitió más de una vez en ambos catalizadores, y en catalizadores con diferente contenido de Sr, y todos mostraron el mismo comportamiento.

Asimismo, en el capítulo anterior se presentó un estudio de actividad catalítica sobre MSr5La y se observó un aumento de rendimiento del 18 al 22,3 % luego de 70h en reacción a 800 °C. Además, se llevó a cabo un estudio de estabilidad catalítica a 600 °C y no se observaron cambios. Esto sugiere, que a 800 °C estaría ocurriendo una activación química que aumenta la producción de C₂. Por lo tanto, puede concluirse que la mejora catalítica observada al depositar el catalizador sobre monolitos de cordierita ocurre por la presencia del sustrato en el sistema catalítico, debido a que no se reporta en bibliografía mejoras con el catalizador en polvo Sr/La₂O₃ [4]. Además, los dos estudios de estabilidad catalítica sugieren una activación del catalizador estructurado en condiciones de reacción a una determinada temperatura. Y en efecto, que esto haya sido observado también en la muestra molida, MSr5La-molida, indica que se relaciona con interacciones químicas entre la cordierita y el recubrimiento catalítico.

Finalmente, dos conclusiones importantes se obtuvieron en esta sección del capítulo. La primera es que existen factores físicos que mejoran el comportamiento catalítico del sistema MSr5La en la reacción de OCM. La otra es que prevalece además, una activación química cuando se expone el catalizador a condiciones de reacción a 800 °C. Esta activación puede deberse a la presencia de los óxidos que componen la cordierita. En las próximas líneas se estudiarán estos fenómenos en mayor detalle.

4.3.2. Factores físicos: propiedades texturales

Como se describió anteriormente, se sugieren dos factores como responsables de la mejora catalítica observada en los catalizadores: interacciones químicas entre los componentes de cordierita y las partículas del catalizador (a altas temperaturas) y factores físicos. Una de las propiedades físicas más importantes que pueden influir es la superficie específica BET. En la Tabla 4.1 se muestra que el área BET del La₂O₃ es de 16,3 m²/g y luego de la impregnación con Sr y calcinación a 850 °C, este valor decrece a 9,4 m²/g. Probablemente, debido a que los poros se obstruyen por la presencia del óxido de estroncio. Una importante conclusión que se puede obtener de la Tabla 4.1 es que la superficie específica de MSr5La (2,6 m²/g) es aproximadamente el resultado de la adición de cordierita sin recubrimiento (0,8 m²/g) y Sr/La₂O₃ en polvo (9,4 m²/g). MSr5La se compone de 27 % de recubrimiento Sr/La₂O₃ y 63 % de cordierita, por lo que las contribuciones son de 2,5 y 0,5 m²/g, respectivamente. Más aún, el valor de superficie BET obtenida para el caso del catalizador monolítico (2,6 m²/g) es levemente menor que el teórico (3,0 m²/g) si se estima teniendo en cuenta cada contribución de área (monolito + polvo). Este hecho podría estar demostrando que no sólo no se evidencian mejoras en el área superficial cuando se incorpora el polvo en la estructura, sino que también esta disminuye levemente.

Tabla 4.1. Resultados de área superficial BET para las diferentes muestras.

Catalizador	La ₂ O ₃	Sr5La	Cordierita	MSr5La ^a	MSr5La ^b
S_g (m²/g)	16.3	9.4	0.8	2.6	2.3

^a Muestra fresca. ^b Muestra usada (luego de reacción)

Además, luego de 100 h de estar expuesto el catalizador a condiciones de reacción a 800 °C en la evaluación de estabilidad catalítica, mientras que el

rendimiento a C₂ presentó una tendencia en aumento importante, el valor de superficie BET se vio ligeramente disminuido a 2,3 m²/g. Esto demuestra que las mejoras de comportamiento catalítico en los catalizadores estructurados no estarían influenciadas por el área superficial BET. De la misma manera, los cambios en el tamaño de poro promedio no son significativos.

Mas aún, se conoce que el diámetro de partícula no varía en el polvo ni en el catalizador monolítico, por lo que se propone a la geometría del sustrato como el parámetro físico responsable de la mejora catalítica. La geometría monolítica tipo panel de abeja permite una mejor dispersión del polvo al generar una película homogénea donde las partículas catalíticas mantienen su identidad y morfología. Esta distribución también podría estar mejorando el flujo de gases que atraviesan el lecho catalítico, haciéndolo más homogéneo y favoreciendo así la transferencia de masa y energía. En el capítulo anterior se demostró la ausencia de fuertes puntos calientes a lo largo del lecho catalítico cuando se incorporó el catalizador en monolitos de cordierita. Se obtuvo un perfil de temperatura aproximadamente plano a lo largo del lecho, probablemente debido al bajo flujo de calor generado en la reacción [5]. El mismo fue calculado a partir de la entalpía de reacción y de los valores de conversión de metano reportados, y se obtuvo un valor de 2,12 W.

Con respecto al flujo másico, es conocida la naturaleza homogénea/heterogénea de la reacción de OCM. Y se ha estudiado extensamente en bibliografía que la formación de radicales metilo ocurre en la superficie catalítica y que luego, estos se acoplan en la fase gas para obtener los compuestos de C₂ [6]. Por lo tanto, cuando los catalizadores en polvo se incorporan en las estructuras monolíticas es posible lograr una relación *fase gas/superficie catalítica* superior. Mejorando esta relación con respecto a los catalizadores en polvo, se logra mejorar el fenómeno de transferencia de masa, y con ello el desempeño catalítico. Además, el hecho que la selectividad decaiga al moler MSr5La, confirma estas afirmaciones.

Otro factor a considerar es una posible modificación en la cristalinidad. Sin embargo, los difractogramas DRX del catalizador en polvo (Sr5La), del catalizador monolítico fresco y el usado 100 h en reacción no muestran diferencias significativas entre ellos. Los mismos se presentan en la Figura 4.4, donde se incluyen los difractogramas de la cordierita y del catalizador en polvo Sr5La para comprender la procedencia de las señales observadas en el catalizador monolítico MSr5La fresco y usado.

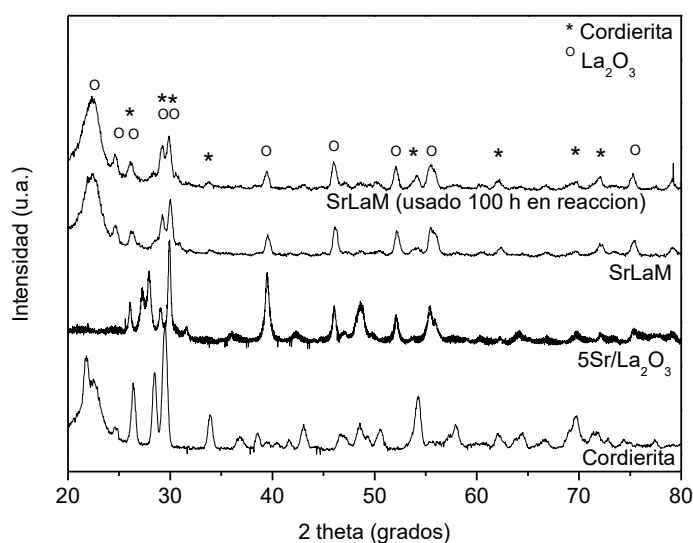


Figura 4.4. Difractograma DRX de la cordierita, el catalizador en polvo Sr5La, el catalizador monolítico MSr5La fresco y usado.

4.3.3. Factores químicos: caracterización mediante técnicas espectroscópicas

Para estudiar las posibles razones por las que ocurre la activación química de los catalizadores monolíticos tipo panel de abeja se efectuaron diferentes técnicas de caracterización, más específicamente, técnicas espectroscópicas.

4.3.3.1. Espectroscopia Laser Raman

En la Figura 4.5 se observan los espectros Raman del monolito MSr5La fresco, el usado en reacción de OCM y el expuesto 100 h a 800 °C bajo condiciones de reacción durante el análisis de estabilidad catalítica. (Los mismos se denominaron MSr5La-fresco, MSr5La-us y MSr5La-100, respectivamente.)

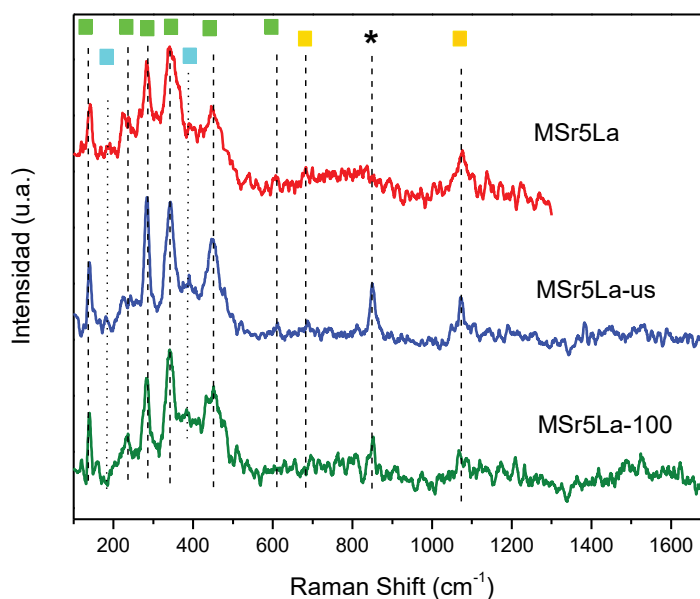


Figura 4.5. Espectros LRS del catalizador monolítico fresco, usado en reacción y usado en la experiencia de estabilidad catalítica.

Mientras que para la muestra fresca solo se presentaron las señales de La₂O₃, La(OH)₃ y La₂O₂CO₃, los espectros de los catalizadores usados en reacción resultaron más complejos. En MSr5La se observan las bandas del La(OH)₃ a 140, 226, 287, 343, 453 y 610 cm⁻¹, y una señal a 1072 cm⁻¹ correspondiente a la fase La₂O₂CO₃ [7]. A 179 y 397 cm⁻¹ aparecen dos bandas débiles que se atribuyen al La₂O₃.

MSr5La-us presenta las mismas señales que el catalizador fresco. Además, se observan dos nuevas bandas a 682 y 848 cm⁻¹. La primera se atribuyó al La₂O₂CO₃ [8]. Mestl y colaboradores [9], en su estudio Raman in situ de Sr/La₂O₃, reportaron la aparición de señales de grupos peróxidos superficiales. Se cree que esta especie de

óxígeno se encuentra entre la más activas para el OCM. Por lo tanto, la señal observada a 848 cm⁻¹ se atribuye a dicha especie activa. Además, las señales del óxido y del oxicarbonato se evidencian con mayor claridad en este catalizador.

El espectro del catalizador usado 100 h en condiciones de reacción, MSr5La-100, no presenta diferencias significativas con respecto a MSr5La-us. Sin embargo, la señal a 450 cm⁻¹ presenta una deformación más evidente. Este fenómeno sugiere que existen componentes en la superficie catalítica que estarían interaccionando con el lantano. Se reporta en bibliografía que los corrimientos de Si-O-Si y Mg-O aparecen en esta región [10-11]. Por lo tanto, esto podría ser una confirmación de la hipótesis: cuando el catalizador monolítico se expone a condiciones de reacción a temperaturas elevadas por un determinado tiempo, la migración de los componentes de la cordierita a la superficie catalítica se vuelve relevante. Estos componentes alcanzan la superficie, siendo los responsables de la mejora catalítica observada. Ha sido estudiado el comportamiento del Mg y Si en la reacción de OCM, y resultaron ser activos y selectivos [12-14]. Este fenómeno puede además, explicar la activación observada durante la evaluación de estabilidad catalítica. Mientras que durante la etapa de calcinación a 850 °C existen interacciones químicas entre la cordierita y el recubrimiento catalítico, durante la reacción a 800 °C ocurre una activación adicional, probablemente debido a que la presencia de agua y dióxido de carbono en el sistema provoca la formación de hidróxidos y carbonatos, promoviendo la migración de los componentes de la cordierita (Si y Mg) a la superficie.

Finalmente, entre 1400 y 1600 cm⁻¹ no se detectan señales de C-C, por lo que puede descartarse la posible deposición de C en la superficie del catalizador.

4.3.3.2. Resultados SEM y EDX.

En la Figura 4.6 se presenta la micrografía SEM de MSr5La-us y los perfiles de concentración a lo largo de la pared del monolito y del recubrimiento catalítico de los diferentes componentes, obtenidos por EDX. La micrografía SEM muestra claramente que el recubrimiento, luego de ser expuesto a la reacción, conserva una morfología homogénea. Se descartan la presencia de grietas confirmando la buena adherencia del catalizador a las paredes del monolito. Además, si se compara la micrografía SEM de este catalizador estructurado con el del fresco, no se detectan diferencias significativas (Capítulo 3) [1]. En la Figura 4.6 (izquierda) se muestra la variación de concentraciones atómicas de los componentes en las diferentes posiciones del catalizador (pared de monolito y recubrimiento). Si se analiza la variación de la concentración de Sr, puede evidenciarse que la misma es homogénea tanto en la cordierita como en la capa catalítica. La concentración de La es aproximadamente nula en la cordierita y comienza a ser relevante luego de la interfaz cordierita-catalizador. Las concentraciones de Al, Si y Mg son aproximadamente constantes en la cordierita y disminuyen en la capa catalítica, pero no llegan a ser nulas. En la superficie la concentración de Al es de aproximadamente 15 % p., la de Si de 20 % p. y la de Mg de 17 % p. Estos valores son cuasi volumétricos debido a las condiciones de medida del instrumento. Por lo que esta experiencia es útil para estudiar la evolución de las concentraciones de las diferentes especies. De esta manera, se puede concluir que existe migración de los componentes de la cordierita a la superficie de los catalizadores y que contrariamente, el estroncio también migra hacia la pared del sustrato. Esto se encuentra en concordancia con los resultados de LRS discutidos en líneas anteriores.

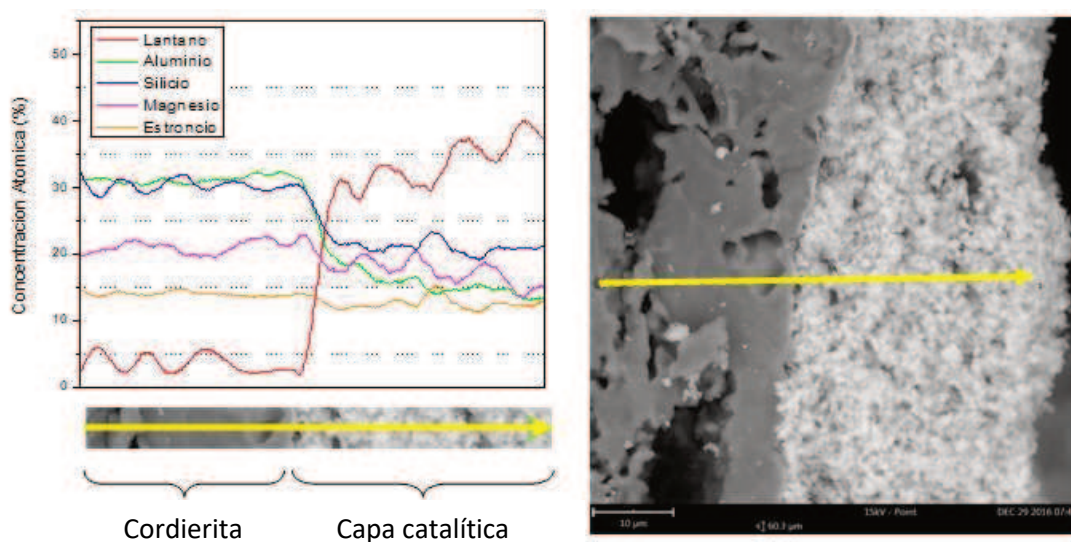


Figura 4.6. Mapeo lineal de concentración de la muestra usada MSr5La-us, y micrografía SEM de dicha muestra.

La micrografía de MSr5La-100 se presenta en la Figura 4.7 (derecha). Se puede observar claramente que luego de 100 h en reacción no se detectaron cambios del recubrimiento catalítico con respecto al catalizador fresco. Esto confirma aún más la excelente estabilidad mecánica del catalizador sobre el sustrato. A la izquierda de esta figura se presentan las variaciones de concentración atómica en la pared del monolito y en el recubrimiento catalítico. El comportamiento del Sr y La se muestran muy similares a los observados en MSr5La-fresco y MSr5La-us. Los componentes de la cordierita, magnesio, aluminio y silicio, presentaron también comportamientos muy similares a los de las demás muestras observadas. Sin embargo, exhibieron una diferencia muy importante: cerca de la superficie, las concentraciones de estos tres componentes aumentan significativamente. A su vez, si se analiza la superficie catalítica, se evidencia una mayor concentración de estos componentes. Por ejemplo, en el caso de la evolución de la concentración de Mg se observa que no varía mucho de la cordierita al recubrimiento. Como se discutió anteriormente, la presencia de los componentes del sustrato en la capa catalítica puede ser la responsable del aumento de rendimiento. Estos pueden estar modificando el medio del La y Sr, generando más sitios activos para el OCM.

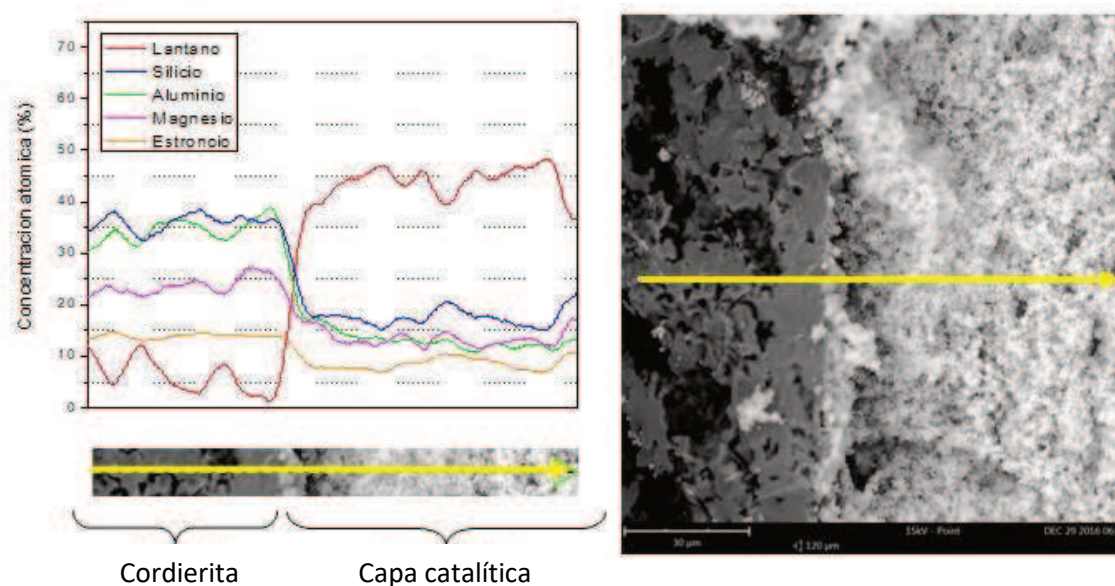


Figura 4.7. Perfil lineal de conc. de la muestra usada MSr5La-100, y micrografía SEM.

En la Figura 4.8 se presentan las micrografías SEM del catalizador monolítico MSr. Estas imágenes fueron tomadas sobre la pared de un canal del monolito, donde se observa la cordierita y unas zonas de círculos blancos. Se analizó la composición elemental en varios puntos de la pared y se obtuvo un valor de aproximadamente el 3 % p. de Sr. Sin embargo, en las zonas blanquecinas esta composición fue del 27 % p. Este fenómeno estaría indicando que 3 % p. de Sr se encuentra bien disperso en las paredes del sustrato, y lo que resta se acumula en estas zonas que se reflejan en la micrografías como círculos blancos. Se cree que el Sr promueve los óxidos básicos como MgO y La₂O₃ creando vacancias de oxígeno, que resultan ser los sitios activos para la reacción de OCM, dando lugar al satisfactorio comportamiento catalítico presentado en la Sección 4.3.1 [15-17].

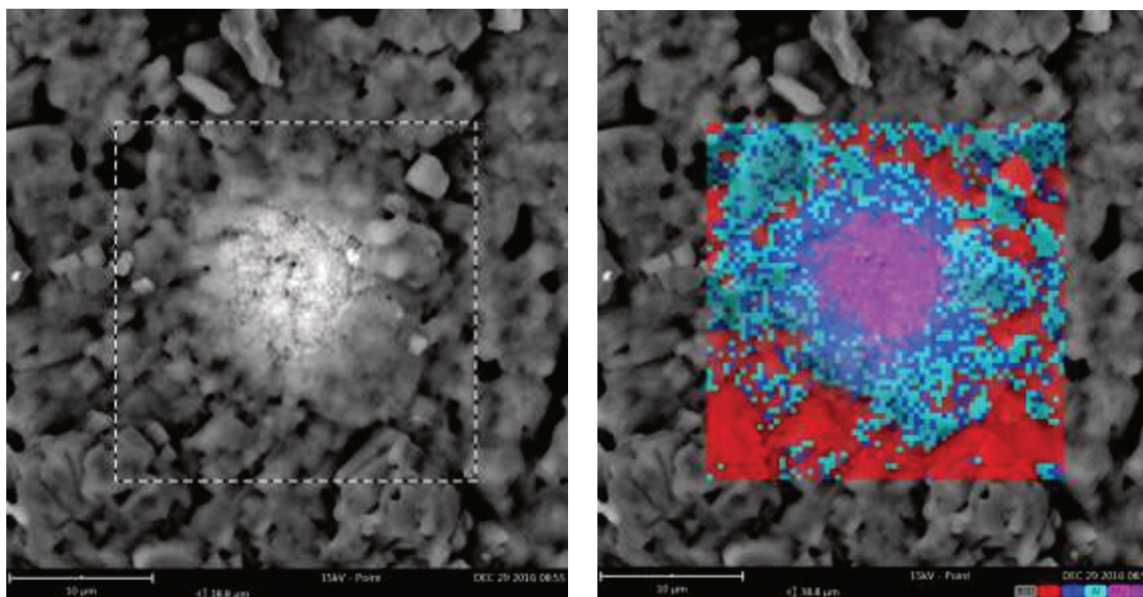


Figura 4.8. Mapeo elemental de un área de las paredes de MSr.

4.3.3.4. Resultados de XPS

En la Tabla 4.2 se incluyen las relaciones atómicas superficiales entre los componentes de la cordierita (Si, Al y Mg) y el lantano para MSr5La, MSr5La-us y MSr5La-100. La presencia de Si, Al y Mg en la superficie del recubrimiento catalítico de MSr5La se encuentra claramente demostrada mediante la relación *componente cordierita/La*, lo cual confirma lo observado en el análisis EDX presentado en el Capítulo 3 [1]. Notablemente, estos componentes migran de la estructura monolítica al recubrimiento catalítico. Si se analiza la composición superficial de MSr5La-us, se puede observar que la concentración de los componentes de la cordierita aumentan con respecto al catalizador fresco (MSr5La). Las relaciones atómicas de Si/La, Al/La y Mg/La son 1,49, 0,26 y 0,66, respectivamente. Estos valores demuestran, que el fenómeno de migración se refuerza cuando el catalizador se expone a condiciones de reacción a elevadas temperaturas. Asimismo, cuando la muestra permanece durante 100 h expuesta a estas condiciones las relaciones Si/La y Mg/La aumentan, no así la relación Al/La (Tabla 4.2 para MSr5La-100). Esto sugiere que el tiempo durante el cual

se someten las muestras a condiciones de reacción favorece la migración de, al menos Mg y Si. Al analizar los valores, se puede concluir que la migración de Mg es mayor que la de Si y Al. De hecho, el MgO ha sido extensamente estudiado en la reacción de OCM, y se establece como uno de los óxidos más activos [18-21].

Finalmente, se concluye que cuando el catalizador se expone a reacción a elevadas temperaturas la migración de los componentes de la cordierita se ve favorecida, y este es uno de los factores que influye en la mejora de actividad catalítica observada. Más específicamente, el Mg puede ser el responsable del aumento de rendimiento a C₂, debido a la creación de nuevos sitios activos. Diversos autores reportaron los efectos beneficiosos del La promovido por Mg [22-23]. V.R. Chaudary y colaboradores [24], estudiaron la actividad de diferentes relaciones La/Mg para el OCM y concluyeron que esta relación afecta la basicidad de la reacción y la superficie específica generando diferentes comportamientos catalíticos.

Tabla 4.2. Resultados de relaciones atómicas superficiales obtenidos por XPS.

Catalizador	Si/La	Al/La	Mg/La	Sr/La
MSr5La	0.62	0.06	0.03	0.11
MSr5La-us	1.49	0.26	0.66	0.46
MSr5La-100	2.02	0.26	1.05	0.52

En la Tabla 4.2 también se muestra la relación Sr/La de MSr5La, MSr5La-us y MSr5La-100. Esta relación es de 0,11 para el catalizador fresco, 0,46 para el usado en reacción y 0,52 para el evaluado durante 100 h. Este resultado evidencia que la migración Sr a la superficie catalítica también se ve favorecida con el tiempo en

reacción y las altas temperaturas. Como ya se estableció anteriormente, el Sr es el responsable en crear las vacancias de oxígeno que son los sitios activos para la reacción.

En la Figura 4.9 se muestra el espectro XPS de la región O 1s de MSr5La-us y MSr5La-100. En MSr5La-us aparecen tres señales a 528,4, 531,5 y 533,2 eV. La señal a menor energía de enlace correspondería al oxígeno de red. A 531,5 eV aparecen las señales del ion peróxido (O⁻), carbonatos (CO₃²⁻) e hidróxido (OH⁻). Esta señal puede deberse a una contribución de las tres especies. Por lo tanto, se confirma lo observado por LRS, la presencia de oxicarbonato de lantano, de hidróxido de lantano y de las especies de oxígeno activas para OCM (O⁻) en la superficie catalítica de las muestras. La última señal a 533,2 eV puede asignarse a la especie superóxido (O₂⁻), los mismos resultan ser los más activos para la reacción de estudio [25]. Se cree que las especies de oxígeno deficientes de electrones son las más activas, y se las establece como las responsables de la abstracción del hidrógeno de la molécula de metano para formar los radicales metilo (etapa limitante de la reacción) [26]. En el espectro del O 1s de MSr5La-100 no se detectaron diferencias significativas con respecto a MSr5La-us.

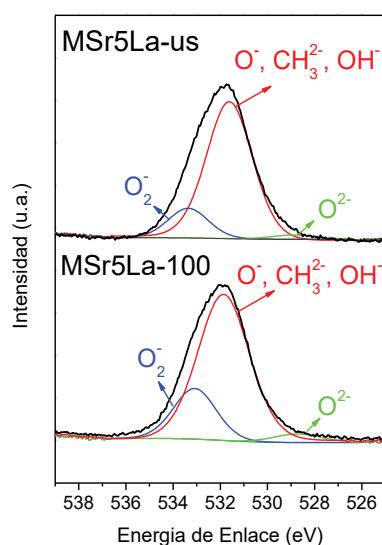


Figura 4.9. Espectro XPS del O 1s para los catalizadores usados en MSr5La-us y MSr5La-100.

El espectro del O 1s de catalizador monolítico fresco se presentó en el capítulo anterior, donde se observó que la contribución del oxígeno de red fue mayor que en los catalizadores usados en reacción, y no se detectó la presencia de especies superóxido. La mayor concentración de oxígeno de red se atribuyó a la presencia de los óxidos de la cordierita en la superficie catalítica (MgO, SiO₂, Al₂O₃). En los catalizadores expuestos a condiciones de reacción, la proporción de especie de oxígeno de red es menor y aparece la señal del superóxido, lo que se corresponde con lo visto por LRS. Cuando se expone el catalizador a las condiciones de reacción a 800 °C, las especies activas de OCM (O⁻ y O₂⁻) adquieren relevancia. Por lo que este fenómeno se relaciona con el aumento de rendimiento a C₂ que ocurre durante 70 h de reacción, ya que se genera una mayor cantidad de sitios activos.

El aumento de sitios activos que se describe previamente, puede deberse a la continua formación y descomposición de fases carbonato, oxicarbonato e hidróxido. Estas fases son extremadamente inestables a 800 °C y se descomponen en óxidos. Sin embargo, la presencia de H₂O y CO₂ en el medio, puede estar continuamente promoviendo su formación. Pudiendo ser éste, el fenómeno que favorece la migración de los componentes de la cordierita a la superficie del catalizador. Además, la presencia de estos componentes en la capa catalítica se podría relacionar con el incremento de especies O⁻ y O₂⁻ en la superficie.

Los factores descritos anteriormente pueden ser las razones por las cuales se evidencia el aumento de rendimiento a C₂ durante la reacción. Y esto, a su vez, confirma la existencia de interacciones químicas entre los componentes de la cordierita y los del recubrimiento catalítico.

4.4. Factores relevantes de la reacción de OCM en catalizadores en polvo y monolíticos tipo panal de abeja.

Como se mencionó previamente, la reacción de OCM posee características homogéneas/heterogéneas. Ha sido extensamente estudiado en bibliografía la formación de radicales metilo, como etapa limitante de reacción. Esta formación ocurre en la superficie del catalizador y luego, los radicales se acoplan en la fase gas produciendo etano y posteriormente etileno [5]. Por lo tanto, cuando el catalizador en polvo se deposita en monolitos de cordierita, se hace posible lograr una relación *fase gas/superficie del catalizador* más favorable para incrementar la formación de radicales metilo en la superficie. Mejorando esta relación, se logran mejores comportamientos catalíticos en OCM. Esto se esquematiza en mayor detalle en la Figura 4.10, donde puede observarse lo que estaría ocurriendo en el recubrimiento catalítico y en la fase gas del sistema monolítico. Es por las razones descritas anteriormente que se hace de suma importancia establecer una óptima relación entre la fase gas y la superficie del recubrimiento catalítico.

Para estudiar mejor el sistema y el efecto beneficioso de incorporar Sr/La₂O₃ en monolitos, diferentes formulaciones en polvo y monolíticas fueron preparadas y evaluadas en reacción. Una de las mayores causas de este efecto podría ser la homogeneidad en la distribución del flujo de gases a lo largo del lecho catalítico. Lo que puede resultar en mejoras en la transferencia de masa dentro de los canales del monolito, incrementando la velocidad de reacción global.

La eficiencia de los procesos de transferencia de masa en catalizadores monolíticos depende del espesor del recubrimiento catalítico depositado en las paredes del sustrato, y de la homogeneidad del flujo de gases a lo largo del lecho catalítico, entre otras causas. Cuando la capa catalítica posee un espesor elevado, la resistencia a la difusión se hace mayor. En los catalizadores monolíticos presentados

en este capítulo, el espesor del recubrimiento fue sólo de 30 µm. Por lo que se puede descartar una resistencia de masa adicional si se compara con las partículas individuales. En este sentido, en trabajos recientes de Merino y colaboradores se reportan espesores de 50 µm depositados sobre monolitos metálicos; en los mismos se descartan resistencias a la difusión adicionales para la reacción de Fischer-Tropsch [27]. Por otro lado, el flujo de gases es más homogéneo en los canales del monolito que en un lecho catalítico en polvo, con la ventaja adicional de poseer una menor pérdida de carga, lo que resulta en un mejor contacto entre flujo de gases y superficie catalítica, incrementando la velocidad de reacción. Una discusión en mayor detalle sobre este tema se puede encontrar en trabajos de Moujlin y colaboradores [28].

En este capítulo, también se demuestra que las interacciones entre la pared de la cordierita y el recubrimiento catalítico es otra causa importante de las mejoras catalíticas observadas en las experiencias. Más específicamente, del aumento de conversión de metano y rendimiento a etano y etileno. Estas interacciones químicas se originan a causa de la incorporación de Mg y Si en el recubrimiento catalítico de Sr/La₂O₃, fenómeno que se incrementó luego de exponer el catalizador un tiempo bajo condiciones de reacción a 800 °C. Mediante EDX, se corroboró la migración de estos componentes. La presencia de especies peróxido en la superficie de los catalizadores monolíticos expuestos a condiciones de reacción se observó por primera vez mediante LRS. Estas especies junto con las de los superóxidos se confirmaron por XPS.

Finalmente, se puede establecer que cuando el catalizador se expone a condiciones de reacción a 800 °C se produce continuamente la formación y descomposición de fases carbonato, oxicarbonato e hidróxido. Este fenómeno se considera el responsable de promover la migración de Mg, Si y Al de las paredes del monolito a la capa catalítica, generando más especies peróxido y superóxido, especies activas en OCM. A menor temperatura (600 °C) no se observó mejora en el comportamiento catalítico. Esto es así, probablemente debido a que esta temperatura

no es suficiente para provocar la movilidad de las especies presentes en la estructura, y la capa catalítica no se enriquece en magnesio, silicio o aluminio.

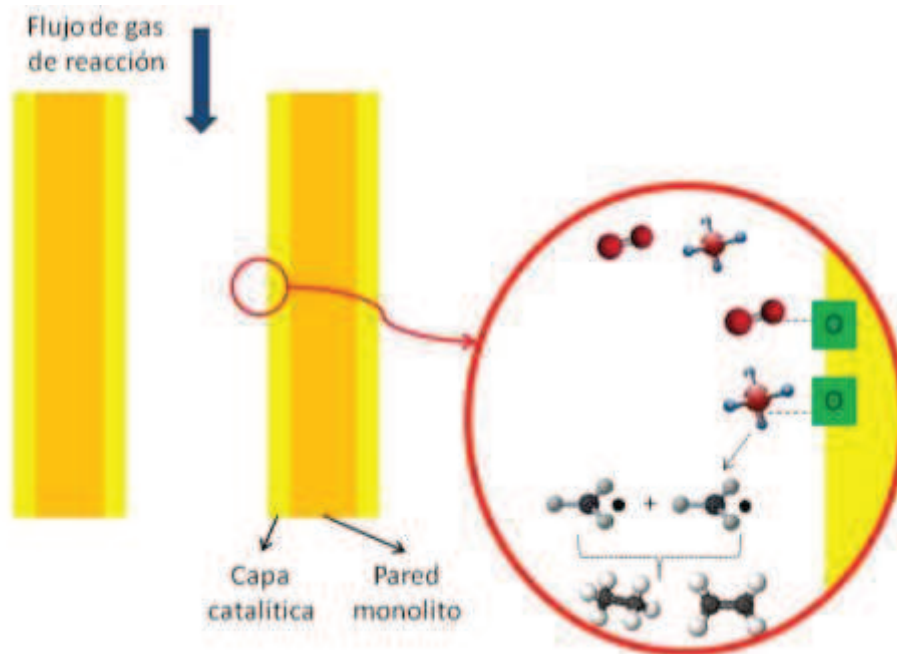


Figura 4.10. Esquema de diagrama de reacción sobre la capa catalítica dentro de los canales del catalizador monolítico.

4.5. Conclusiones

En este capítulo se demuestra que cuando el catalizador en polvo Sr/La₂O₃ se deposita en las paredes de estructuras monolíticas de cordierita, se observa un importante aumento en la conversión de metano, selectividad a etano y etileno, y en el rendimiento a C₂. Se sugiere que este incremento de actividad catalítica surge por la combinación de dos factores, físicos y químicos. Los mismos consisten en: a) un flujo más homogéneo debido a la estructura monolítica resultando en un mejor contacto de reactivos en la fase gas y la superficie del catalizador, lo que genera un marcado aumento de rendimiento a C₂; y b) la migración de Mg y Si de la cordierita al recubrimiento catalítico, fenómeno que se promueve a altas temperaturas (800 °C). Este último fenómeno no tiene lugar a bajas temperaturas (600 °C), probablemente

debido a la baja movilidad de las especies presentes en la cordierita a dicha temperatura. Para alcanzar estas conclusiones, se llevó a cabo un estudio sistemático en el cual se evaluaron catalíticamente diversas formulaciones, y luego se caracterizaron mediante diferentes técnicas (EDX, XRD, BET, XPS, LRS) para comprender su comportamiento.

4.6. Referencias

- [1] B.M. Sollier, L.E. Gomez, A.V. Boix, E.E. Miró; *Appl. Catal. A: Gen.*, 532 (2017) 65 - 76.
- [2] E.V. Kondratenko, M. Schlüter, M. Baerns, D. Linke, M. Holena, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1668-1677.
- [3] E.E. Wolf, *Methane conversion by oxydative process: Fundamental and Engineering Aspects*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, Springer Science + Business Media LCC, New York U.S., 1992.
- [4] A.M. Jastrzebska, E. Karwowska, A.R. Olszyna, A. Kunicki, *Surf. Coat. Technol.*, 271 (2015) 225 - 233.
- [5] O. Sanz , I. Velasco, I. Reyero, I. Legorburua, G. Arzamendi, L. M. Gandía, M. Montes, *Catal. Today*, 27 (2016) 131-139.
- [6] E.E. Wolf, *Methane Conversion by Oxydative Process: Fundamental and Engineering Aspects*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, Springer Science + Business Media LCC, New York, U.S, 1992.
- [7] A.M. Jastrzebska, E. Karwowska, A.R. Olszyna, A. Kunicki, *Surf. Coat. Technol.* 271 (2015) 225–233.
- [8] S.I. Boldish, W.B. White, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Spectrosc.*, 35 (1979) 1235 - 1242.
- [9] G. Mestl, H. Knözinger, J.H. Lunsford, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97 (1993) 319 - 321.
- [10] V. Stefov, Z. Abdija, M. Najdoski, V. Koleva, V.M. Petrusevski, T. Runcevski, R.E. Dinnebier, B. Soptrajanov, *Vib. Spectrosc.* 68 (2013) 122–128.
- [11] A. El khalfia, E. Ech-chamikha, Y. Ijdiyaoua, M. Azizana, A. Essaftia, L. Nkhailia, A.E. Kissania, E. Tomasella, *Vib. Spectrosc.* 89 (2017) 44–48.
- [12] P. Schwach, W. Frandsen, M.G. Willinger, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 560–573.

- [13] P. Schwach, N. Hamilton, M. Eichelbaum, L. Thum, T. Lunkenbein, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 574–587.
- [14] N. Hiyoshi, K. Sato, *Fuel Process. Tech.* 151 (2016) 148–154.
- [15] Z. Kalenik, E.E. Wolf, *Catal. Today* 13 (1992) 255–264.
- [16] A. Aseem, G.G. Jebe, M.T. Conato, J.D. Rimer, M.P. Harold, *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 132-143.
- [17] S.J. Conway, J.A. Greig and G.M. Thomas, *App. Catal. A: Gen.*, 66 (1992) 199-212.
- [18] T.W. Elkins, S.J. Roberts, H.E. Hagelin-Weaver, *Appl. Catal. A: Gen.* 528 (2016) 175–190.
- [19] P. Schwach, W. Frandsen, M.-G. Willinger, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. of Catal.* 329 (2015) 560–573.
- [20] L. Tang, D. Yamaguchi, L. Wong, N. Burke, K. Chiang, *Catal. Today* 178 (2011) 172– 180.
- [21] A. Vatani, E. Jabbari, M. Askarieh, M.A. Torangi, *J. of Natural Gas S. and Eng.* 20 (2014) 347-356.
- [22] Z. Gao, Y. Shi, *J. Nat. Gas Chem.* 19 (2010) 173–178.
- [23] V.R. Choudhary, S.T. Chaudhari, A.M. Rajput, V.H. Rane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 9 (1989) 555–556.
- [24] V.R. Choudhary, V.H. Rane, S.T. Chaudhari, *Fuel* 79 (2000) 1487–1491.
- [25] M.S. Islam, D.J. Ilett, S.C. Parker, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9637–9641.
- [26] M.C. Alvarez-Galvan, N. Mota, M. Ojeda, S. Rojas, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 171 (2011) 15–23.
- [27] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033–1042.
- [28] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2 (2013) 346–353.



CAPÍTULO 5

Catalizadores Sr-La/CaO

OCM



5. Catalizadores de Sr-La-Ca obtenidos a partir del aprovechamiento de desechos de la industria avícola.

5.1. Introducción

En los capítulos anteriores se analizó el sistema Sr/La₂O₃ depositado sobre diferentes estructuras. Este sistema fue extensamente estudiado en literatura y en la presente tesis se investigó su comportamiento catalítico al ser soportado sobre diferentes estructuras. Además, se propuso mejorar la actividad y selectividad de este catalizador en la reacción de OCM. Para continuar con estos estudios, se decide agregar un componente más a la formulación del catalizador. En literatura se reportan a los catalizadores tri-componentes con excelente desempeño en OCM [1-2]. Es por eso que en este capítulo se evaluará el agregado de Ca al sistema. Dado que el radio iónico entre los iones metálicos Ca y La es aproximadamente igual (0,99 y 1,15 Å, respectivamente), se puede esperar que uno de estos iones se incorpore en la red del óxido del otro metal [3]. La sustitución de iones La en la matriz del CaO puede causar defectos en la red generando vacancias de oxígenos, los cuales son los sitios activos de la reacción de OCM [4].

El agregado de Ca al sistema se realizó a partir de dos fuentes: una sintética, obtenida a partir de un precursor comercial, y otra proveniente de cáscaras de huevo de gallina, el cual es uno de los principales desechos de la industria avícola. De esta manera, se obtuvieron los materiales Sr-La-Ca con diversas composiciones, los cuales se depositaron en monolitos cerámicos de cordierita tipo panal de abeja. Se

seleccionaron estas estructuras debido a que en el Capítulo 3 y 4, se presentaron como las mejores para la reacción de OCM.

Los materiales preparados se evaluaron en la reacción de OCM obteniendo resultados promisorios. Y luego, los mismos se caracterizaron mediante diversas técnicas para comprender en mayor detalle sus comportamientos.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Preparación de catalizadores en polvo.

Dos catalizadores con distintos contenidos de Sr, La y Ca fueron sintetizados mediante mezcla mecánica. Para ello, se utilizaron diversas cantidades de sales de SrCO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich) y CaCO_3 . Las fuentes de calcio empleadas en este estudio provienen de cáscaras de huevo de gallina y de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Sigma-Aldrich). Las cáscaras, cuya composición es alta en carbonato de calcio (91.7 % CaCO_3 , 0.91 % MgO , y el resto materia orgánica) se acondicionaron previamente a su uso. En primer lugar se eliminó la membrana testácea presente en la parte interna de la cáscara. Luego, se lavó con agua destilada y por último se molió hasta obtener un polvo. El precursor de calcio en polvo obtenido se mezcló en un mortero con cantidades adecuadas de las sales de Sr y La y se calcinó a 900 °C por 6 h obteniendo Sr (16 % p.) /La (10 %p.) /CaO, denominado Sr16La10CaO. De esta manera, se asegura la descomposición total de carbonatos [5]. Del mismo modo se obtuvo Sr (5% p.) /La (5% p.) /CaO y se lo nombró como Sr5La5CaO.

Para estudiar la influencia de la fuente de calcio, se sintetizó un catalizador de la misma manera que Sr16La10CaO, pero con el calcio proveniente de la sal $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ comercial (Sigma-Aldrich) y se lo denominó Sr16La10CaO_AC.

Además, se prepararon catalizadores de Sr/CaO y La/CaO con el objetivo de analizar la interacción entre los distintos componentes. Estos materiales se prepararon también mediante mezcla mecánica, y la formulación de los mismos fue de La (5 %p.) / CaO y Sr (5 %p.) / CaO. Luego de la etapa de calcinación se los denominó La5CaO y Sr5CaO, respectivamente.

5.2.2. Preparación de catalizadores monolíticos

Debido a los buenos resultados obtenidos con los monolitos cerámicos, extensamente descritos en los capítulos 3 y 4, se decidió soportar los catalizadores en dichas estructuras para lo cual se utilizó la técnica de washcoating como se describió en el Capítulo 3. Finalmente, las muestras se calcinaron en mufla de aire a 850 °C por 4h con rampa de calentamiento de 5 °C/min. Las mismas se denominaron: M(Sr5CaO), M(La5CaO), M(Sr5La5CaO), M(Sr16La10CaO) y M(S16La10CaO_AC).

5.2.3. Caracterización de muestras

La morfología de los cubrimientos se examinó con un microscopio de barrido electrónico mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) y para conocer la concentraciones relativas de las especies se utilizó la Espectroscopia de Microanálisis Elemental (EDX). Las distintas especies presentes en la superficie catalítica se analizaron mediante Espectroscopia Foelectrónica de rayos X (XPS). Por último, las fases presentes en el catalizador se estudiaron mediante Difracción de Rayos X (DRX).

5.2.4. Estudios del comportamiento catalítico

Las evaluaciones de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, construido en cuarzo cuyo diámetro interno de entrada es de 16 mm y, debajo del lecho catalítico, éste se reduce a 3 mm. El análisis de los gases se realizó en un cromatógrafo (GC-2014 Shimadzu). La mezcla de reacción consistió en 64% CH₄, 8% O₂ y 28% He. La relación *masa de fase activa de catalizador/flujo total de reactivos* se fijó en 0.166 mg cm⁻³ min. Los catalizadores se evaluaron entre 300 y 800 °C. El balance total de carbono se mantuvo en 97%. Se determinaron la conversión de metano (X_{CH₄}), Selectividad a C₂ (S_{C₂}) y Rendimiento a C₂ (Y_{C₂}) según:

$$X_{CH} = \frac{\text{ppm de CH}_4 \text{ reaccionadas}}{\text{ppm de CH}_4 \text{ iniciales}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{C_2} = \frac{2 \times \text{ppm de (etano+etileno)}}{\text{ppm de CH}_4 \text{ reaccionadas}} \quad (2)$$

$$Y_{CH_4} = \frac{X_{CH_4} \times S_{C_2}}{100} \quad (3)$$

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Adherencia de capa catalítica

En la Figura 5.1 se observa la pérdida de masa de la capa catalítica versus el tiempo de tratamiento. En la totalidad de los catalizadores, en los primeros 10 minutos del test se registra la mayor pérdida de masa activa y luego, la cantidad de masa remanente en el recubrimiento se mantiene constante. El catalizador que exhibió la mayor pérdida, de aproximadamente 20 %, fue el M(La5CaO). El agregado de 5 % p. de Sr a este catalizador, muestra una mejora en la adherencia, el mismo exhibe una

pérdida de masa del 7 %. Por otro lado, el catalizador con Sr y CaO sin la presencia de La, $M(\text{Sr}_5\text{CaO})$, presenta una adherencia mayor, del 95 %.

En el catalizador con mayor contenido de Sr y La basado en calcio proveniente de la industria avícola, $M(\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO})$, la pérdida de masa se mantiene en valores bajos, ~ 4 %. Para comparar, se sintetizó un catalizador a partir de precursores de calcio comerciales, $M(\text{Sr}_{16}\text{La}_{10}\text{CaO_AC})$. Con el mismo, se registraron pérdidas de masa mayores, del 12 %. Esto nos estaría indicando que el precursor de calcio influye en las propiedades de la capa catalítica. Esta diferencia podría deberse al tamaño de las partículas que constituyen el recubrimiento obtenido a partir de precursor de calcio de la industria avícola. Al tener un tamaño distinto, podría generar un mejor anclaje de la película catalítica en los macroporos de la cordierita, y de esta manera mejorar la adherencia mecánica. Esto será estudiado en mayor detalle en la sección siguiente.

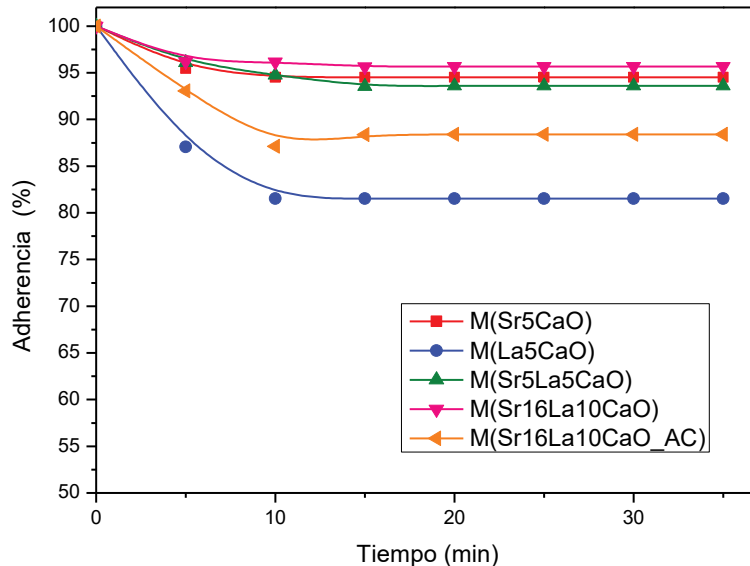


Figura 5.1. Prueba de adherencia de capa catalítica.

5.3.2. Estudios de la morfología de los recubrimientos

En la Figura 5.2 pueden observarse las micrografías SEM de los dos catalizadores con igual contenido de Sr y La obtenidos a partir de distintos precursores. En la imagen 5.2(A), se presenta el recubrimiento del catalizador M(Sr₁₆La₁₀CaO). En la misma puede observarse que el recubrimiento es completo y de morfología homogénea. Además se detecta el ingreso de las partículas de la capa catalítica a los macroporos de la cordierita. Esto sería una de las razones de la elevada adherencia mecánica que presentaron estos sistemas estructurados. El anclaje del recubrimiento catalítico en los macroporos de la estructura promueve la estabilidad de la capa activa. No sólo durante la prueba de adherencia, sino también, durante el experimento de reacción química.

Por otra parte, en la Figura 5.2(B) se observa la micrografía obtenida a partir de un corte transversal del catalizador monolítico, M(Sr₁₆La₁₀CaO_AC). Puede notarse que el recubrimiento presenta grietas y formación de aglomerados. Además, no se detecta el anclaje de las partículas de la capa en los macroporos de la cordierita. Estos factores contribuyen a la inestabilidad mecánica observada en este sistema durante el estudio de adherencia presentado en la sección anterior. La presencia de grietas y aglomerados debilitan la capa catalítica. Además, si las partículas no logran anclarse a la estructura, se producen desprendimientos de la capa catalítica, por lo tanto, de la fase activa.

Estos fenómenos podrían explicar la mejor adherencia de la capa catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de cáscaras de huevo con respecto a los del precursor comercial.

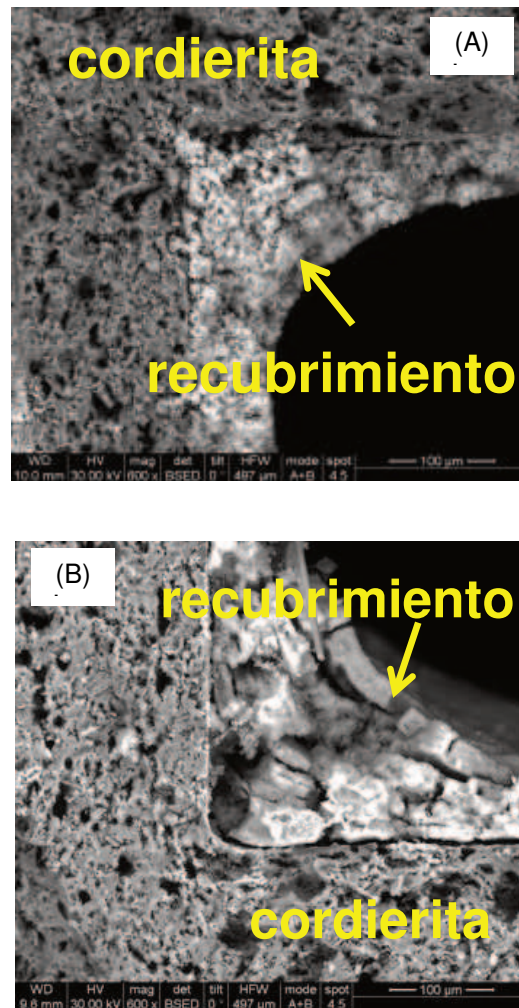


Figura 5.2. Micrografías SEM del recubrimiento de: (A) (M)Sr16La10CaO y (B) (M)Sr16La10CaO_AC.

5.3.3. Comportamiento catalítico

En la Figura 5.3 se presentan los resultados de conversión de metano versus temperatura de los catalizadores en polvo y estructurados. En el gráfico (A) de la Figura se presentan los resultados de los polvos. En todos los casos la conversión de metano aumenta con la temperatura, alcanzando su máximo entre 750 y 800 °C. El catalizador Sr5CaO alcanza un máximo de 13,5 % a 800 °C. En cambio, La5CaO alcanza su máximo de 20,1 % a 750 °C, y al agregarle 5% p. de Sr a este material (Sr5La5CaO), el máximo valor de conversión disminuye a 16,5 % (750 °C). Cuando se

estudió el catalizador con mayores contenidos de Sr y La, Sr₁₆La₁₀CaO, los valores de conversión fueron mayores, se obtuvo un máximo de 24 % a 750 °C. El catalizador obtenido a partir de precursores sintéticos llegó a un valor un poco menor, de 22,3 % a la misma temperatura. Estos resultados sugieren que el aumento de Sr y La favorece la conversión del catalizador, lo cual es coincidente con lo reportado por Kechagiopolous y colaboradores [6]. Otro hecho importante es que el precursor de calcio también influye, aunque levemente, en la actividad catalítica.

En el gráfico de la Figura 5.3 (B) se presenta la selectividad a etano y etileno versus temperatura para los diferentes polvos. El catalizador Sr₅CaO posee valores de selectividad que aumentan con la temperatura, y alcanzan un máximo de 62,5 % a 800 °C. El catalizador La₅CaO exhibe una selectividad significativamente estable entre 500 y 700 °C, con valores entre 59,0 y 64,5 %, y luego decae. Al agregar Sr a este sistema, Sr₅La₅CaO, se alcanza el mismo valor máximo de selectividad que en el caso de Sr₅CaO, pero a 700 °C. Por lo que se sugiere que el agregado de La estaría promoviendo la selectividad de reacción a menores temperaturas. Luego, el catalizador con mayor contenido de Sr y La, Sr₁₆La₁₀CaO, alcanza un máximo de 74,5 % a 800 °C. La muestra preparada a partir de precursor de calcio sintético, alcanza un máximo de 70,5 % a 750 °C.

Los resultados de comportamiento catalítico de los sistemas estructurados se presentan en los gráficos de las Figuras 5.3 (C) y (D). En el gráfico de la Figura 5.3 (C) se incluye la conversión de metano versus la temperatura. Por un lado, el catalizador estructurado M(Sr₅CaO), alcanzó una conversión de 15,8 % a 800 °C, un valor mayor al del respectivo polvo. Por otro lado, el sistema M(La₅CaO) alcanza 20,3 % de conversión a 750 °C. Sin embargo, cuando a dicho sistema se le agrega 5 % p. de Sr, sigue un comportamiento muy similar al previamente mencionado, pero los valores alcanzados en cada temperatura son menores que para el M(Sr₅La₅CaO). Esto estaría indicando que el agregado de Sr desfavorece la conversión de metano. El

catalizador con mayores concentraciones de Sr y La, M(Sr16La10CaO) alcanza un máximo de 25 % a 800 °C. Y el sistema estructurado obtenido a partir de precursor de calcio sintético (M(Sr16La10CaO_AC)), a esta temperatura alcanza un valor de 21 %. Por lo que, nuevamente, en este caso podríamos detectar la mejora catalítica observada con el precursor de calcio reciclado.

Finalmente, en la Figura 5.3 (D) se presenta la selectividad a etano y etileno observada en los sistemas estructurados. Para el caso de M(Sr5CaO) se puede ver que los valores en este caso son mayores que los del respectivo polvo, se alcanzó un máximo valor de selectividad de 70,5 % a 800 °C. Fenómeno que se evidenció en el Capítulo 4 para catalizadores de Sr(5 %p.)/La₂O₃. Cuando estos catalizadores se incorporaron en estructuras monolíticas, la conversión de metano y selectividad a etano y etileno se vio aumentada, lo cual fue atribuido a factores estructurales y químicos. En literatura, se ha estudiado ampliamente a las estructuras monolíticas, debido a que mejoran los procesos de transferencia de masa y energía en los lechos catalíticos, evitando así la posible formación de puntos calientes [7-9]. Además, se detectó la existencia de interacciones químicas entre los componentes de la cordierita (Mg – Al – Si) y los de la fase activa (La – Sr). Sin embargo, M(Sr5CaO) fue el único catalizador de esta serie en exhibir este mismo comportamiento. Los demás, se comportaron de manera similar a sus respectivos polvos. M(La5CaO) alcanza un máximo de 60,4 % a 700 °C, M(Sr5La5CaO) de 61,7 % a 750 °C, M(Sr16La10CaO) 73,9 % a 800 °C y M(Sr16La10CaO_AC) 65 % a 700 °C y este valor se mantiene hasta los 800 °C.

En la Figura 5.4 se introducen las curvas de rendimiento a etano y etileno obtenidas a partir del comportamiento de los catalizadores en polvo y monolíticos. En la Figura 5.4 (A) se presentan los resultados de los catalizadores en polvo. El peor comportamiento fue evidenciado por Sr5CaO, alcanzando un máximo rendimiento de 8,4 % a 800 °C. El catalizador La5CaO, llega a un rendimiento máximo del 13,1 % a

750 °C. Sin embargo, al agregarle Sr, Sr₅La₅CaO, este valor disminuye a 10,3 % para la misma temperatura. Por lo que esto confirma lo dicho anteriormente, de alguna manera, el agregado de Sr al soporte La₅CaO disminuye la actividad catalítica. El catalizador con mayor contenido de Sr y La, Sr₁₆La₁₀CaO, alcanza un rendimiento del 17,3 % a 800 °C, y el correspondiente Sr₁₆La₁₀CaO_AC obtenido a partir de la sal de calcio sintético, alcanzó un 15,8 % a menor temperatura, 750 °C. También este resultado confirma que el material preparado a partir de cáscaras de huevo de gallina mejora el comportamiento catalítico. Esto puede deberse a la presencia de trazas de Mg en las cáscaras [5]. En bibliografía ha sido ampliamente estudiado el comportamiento de este elemento en la reacción de OCM, y los catalizadores de Li/MgO fueron uno de los primeros sistemas en presentar buenos resultados para esta reacción [10-11].

En el gráfico de la Figura 5.4 (B) se exhiben los resultados de rendimiento a C₂ obtenidos con los diferentes catalizadores estructurados. Los catalizadores M(La₅CaO) y M(Sr₅La₅CaO) no mostraron diferencias significativas con respecto a los polvos, los máximos rendimientos fueron de 13 y 10,4 % a 750 °C, respectivamente. El catalizador M(Sr₁₆La₁₀CaO) alcanzó un rendimiento levemente superior al del respectivo polvo, de 18,4 % a 800 °C. Finalmente, el catalizador M(Sr₁₆La₁₀CaO_AC), no presentó diferencias significativas con respecto al respectivo polvo. Sin embargo, si nuevamente se comparan las fuentes de las sales precursoras de calcio, se evidencia una notable mejora cuando el catalizador se prepara a partir de residuos de la industria avícola.

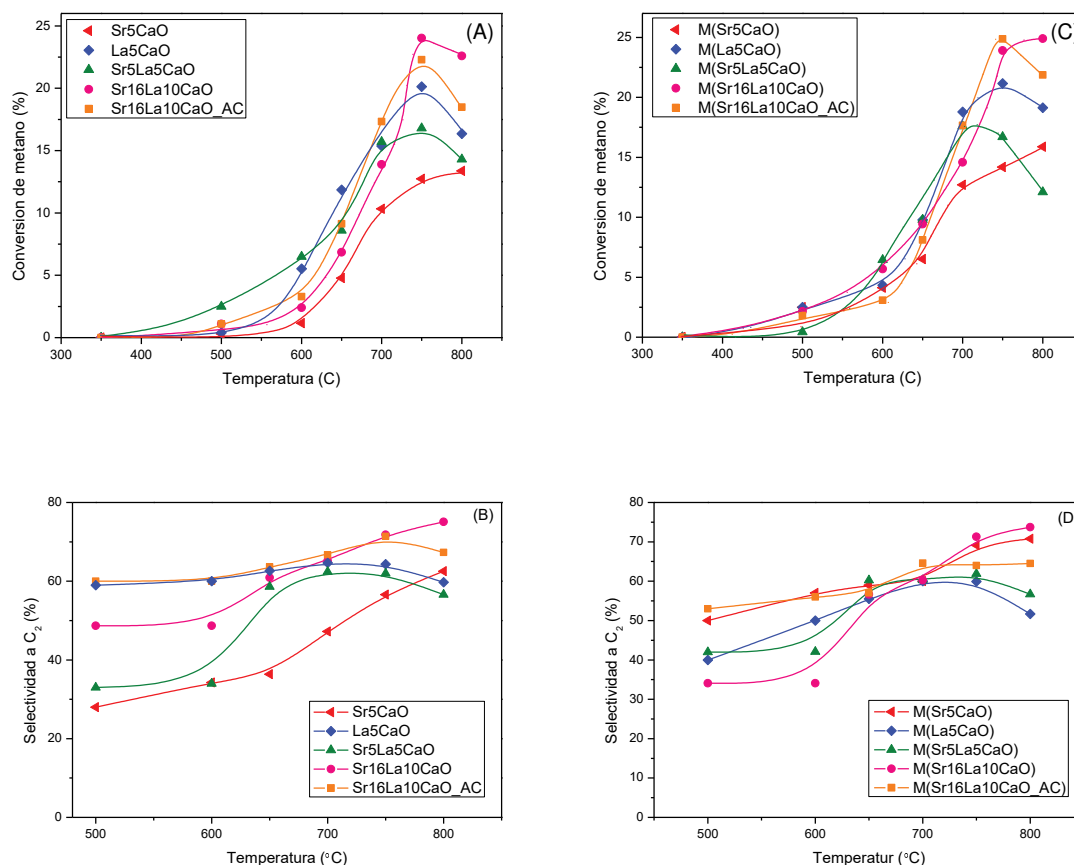


Figura 5.3. (A) Conversión de metano observada en catalizadores en polvo. (B) Selectividad a C₂ para catalizadores en polvo. (C) Conversión de metano para catalizadores monolíticos. (D) Selectividad a C₂ para catalizadores monolíticos.

Por otro lado, el catalizador M(Sr5CaO), exhibió un rendimiento máximo del 12 % a los 800 °C. Este valor es significativamente mayor que el del respectivo polvo. En capítulos anteriores, un comportamiento similar se observó en catalizadores monolíticos de Sr / La₂O₃, el rendimiento se duplica cuando se deposita la película catalítica en estructuras monolíticas. Para esta serie de catalizadores, esto ocurre sólo con el sistema Sr / CaO, en el caso de M(Sr16La10CaO) el aumento es de aproximadamente del 1 %, por lo que no se puede asegurar un beneficio significativo de la estructura del soporte.

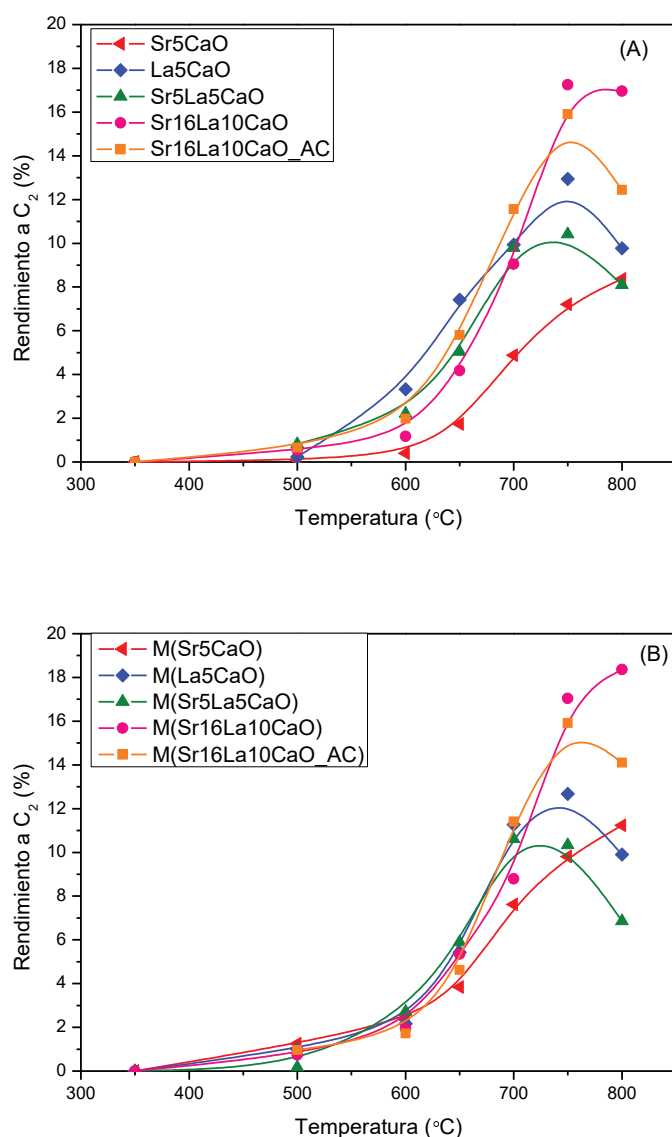


Figura 5.4. Rendimiento a etano y etileno: (A) catalizadores en polvo y (B) catalizadores monolíticos.

Para estudiar en mayor detalle el catalizador con el cual se lograron los mejores resultados catalíticos, M(Sr16La10CaO), se realizaron experimentos adicionales en condiciones de reacción. El test catalítico se llevó a cabo con una primera etapa de calentamiento desde 550 °C hasta 800 °C, seguida de un enfriamiento (ver Figura 5.5 (A)). Durante dicha evaluación no se detectaron diferencias significativas entre los valores medidos durante el calentamiento y enfriamiento. Si se compara con lo

reportado en los Capítulos 3 y 4, donde en los catalizadores estructurados de Sr/La₂O₃ se observaba un aumento del rendimiento en la etapa de enfriamiento, puede evidenciarse que el comportamiento aquí es diferente. Dicho fenómeno fue atribuido a una activación química, debida a la migración de los componentes de la cordierita (Mg – Si – Al) a la capa catalítica. Se concluyó que estos elementos estarían interaccionando con la capa catalítica generando mayores sitios activos para la reacción de OCM.

Luego, para determinar si en los sistemas Sr-La/CaO existe influencia de los efectos estructurales como los que se reportaron en los capítulos anteriores, se molió el catalizador monolítico M(Sr16La10CaO). En el gráfico de la Figura 5.5 (B) se presentan los resultados obtenidos con dicho catalizador. Se puede observar que entre 650 y 800 °C los valores de rendimiento a C₂ son levemente menores al moler la estructura. Esto nos indicaría que la geometría posee influencia en la actividad catalítica, específicamente en la selectividad, cuyos valores son los que disminuyen. Por lo tanto, seguirían existiendo efectos estructurales que benefician el desempeño de los catalizadores en reacción. Previamente, se concluyó que la geometría de la estructura monolítica homogeniza la capa catalítica favoreciendo los procesos de transferencia de masa y energía debido a la relación *fase gas/superficie de catalizador*. Sin embargo, en esta serie de formulaciones catalíticas no se observaron mejoras generales al depositar la capa catalítica en una estructura. Esto puede ser así debido a que, si bien se mejora la homogeneidad de la capa, también se pierden sitios activos del catalizador al estar una parte del recubrimiento en contacto con la pared del sustrato estructurado. Los posibles efectos químicos serán estudiados en las siguientes secciones.

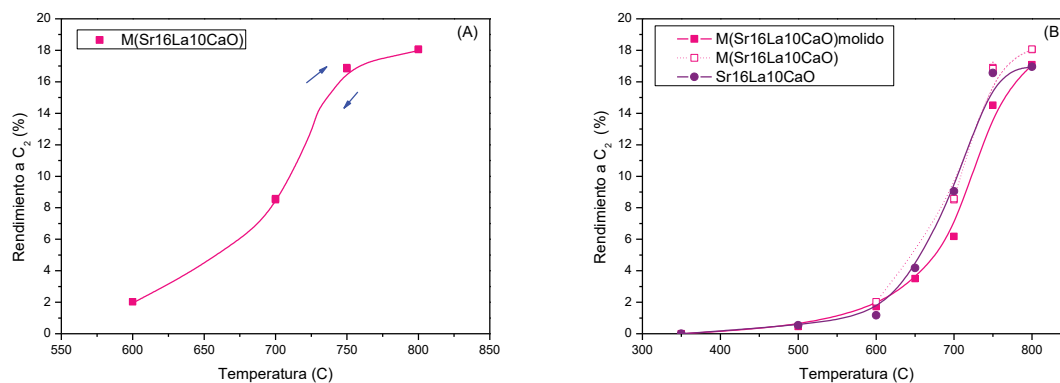


Figura 5.5. Evaluaciones catalíticas sobre M(Sr16La10CaO): (A) Efecto del calentamiento y enfriamiento en el rendimiento a C₂. (B) Efecto de molienda del catalizador estructurado, rendimiento a C₂ versus temperatura (comparación con el catalizador en polvo).

5.3.4. Difractogramas de Rayos X

En el difractograma del catalizador en polvo Sr5La5CaO (Figura 5.6), se detectan las señales principales de la especie Ca(OH)₂ (PDF #44-1481) y, en menor medida, las de CaCO₃ (PDF #5-586). Además, aparecen señales poco intensas del La(OH)₃ (PDF #36-1482). El hidróxido y carbonato de calcio puede provenir del contacto de la muestra con el ambiente [12].

En la muestra Sr16La10CaO se detectan las mismas señales que en el catalizador previamente descrito. Sin embargo, aquellas del carbonato de calcio resultan menos intensas y aparecen nuevas del La(OH)₃ y las principales del SrCO₃ (PDF #5-418). La disminución de la intensidad de las señales de carbonatos podría deberse a que el sistema presenta menor cantidad de calcio, por lo que la carbonatación sería menor. Además, la aparición de nuevas señales de La y Sr se corresponde con la mayor concentración de estos elementos en el sistema catalítico.

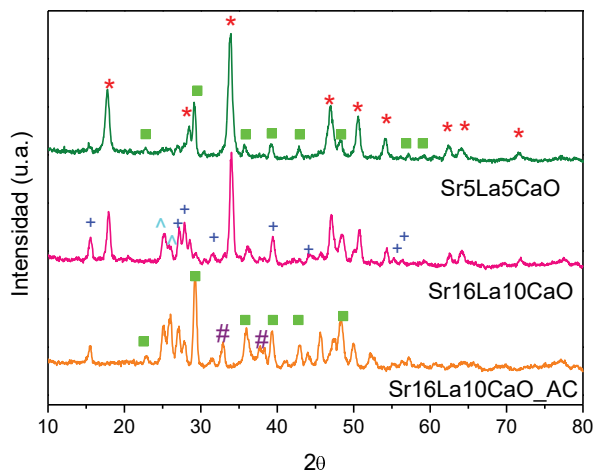


Figura 5.6. Difractogramas de rayos X de catalizadores en polvo. (^) SrCO_3 , (*) Ca(OH)_2 , (+) La(OH)_3 , (■) CaCO_3 , (#) CaO .

Por otro lado, Sr16La10CaO_AC presenta en su mayoría señales del calcio en la fase CaCO_3 . Asimismo, se detectan señales nuevas, de menor intensidad que se corresponden con las del CaO (PDF #37-1497). Esto indica que el óxido no alcanza a hidratarse y/o carbonatarse en su totalidad, sino que parte del mismo se mantiene en la fase CaO . Además, se exhiben las señales de La(OH)_3 y SrCO_3 al igual que el catalizador con misma composición proveniente de cáscaras de huevo.

Estas fases son las que se detectan en condiciones ambiente. Sin embargo, numerosos estudios indican que las mismas no estarían presentes en la atmósfera de reacción, debido a que se trabaja en presencia de CH_4 y O_2 a temperaturas elevadas [13-14]. En bibliografía se reporta que el lantano se podría encontrar como $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y/o La(OH)_3 , el calcio como CaO y el estroncio como SrCO_3 [6].

5.3.5. Análisis EDX y XPS

En la Tabla 5.1 se presentan las relaciones atómicas entre los elementos activos de la capa catalítica calculadas a partir de análisis EDX y XPS. Puede observarse que

en el catalizador M(Sr5La5CaO), las relaciones Sr/Ca y La/Ca son mayores cuando son calculadas a partir de datos de XPS (0,09 y 0,05), que cuando lo son mediante EDX (0,03 y 0,01). Esto estaría indicando un enriquecimiento de la superficie de la capa catalítica en Sr y La. Comportamientos similares se presentan en M(Sr16La10CaO) y M(Sr16La10CaO_AC).

Tabla 5.1. Relación de concentraciones atómicas superficiales.

Catalizador	La/Sr	Sr/Ca	La/Ca
M(Sr5La5CaO)	0.53 ^a	0.03 ^a	0.01 ^a
	0.54 ^b	0.09 ^b	0.05 ^b
M(Sr16La10CaO)	0.6 ^a	0.1 ^a	0.06 ^a
	0.4 ^b	0.4 ^b	0.18 ^b
M(Sr16La10CaO_AC)	0.6 ^a	0.1 ^a	0.05 ^a
	0.15 ^b	1.1 ^b	0.15 ^b

^a Calculado a partir de datos de EDX

^b Calculado a partir de datos de XPS

Sin embargo, comparando los dos catalizadores con igual composición pero provenientes de material orgánico y sintético, se puede detectar un enriquecimiento de la superficie en Sr mucho mayor en este último. En este sentido, Kanellopoulos y colaboradores en su estudio de catalizadores Sr-La-Ca postularon que, si bien el Sr acelera el proceso de regeneración de sitios activos en la superficie catalítica, a partir de una determinada concentración su presencia comienza a ser desfavorable [10]. A altas concentraciones, este componente envenena la superficie debido a que la satura con carbonatos ultra estables. Esto dificulta el proceso de formación y descomposición de carbonatos que son los responsables de promover la vía selectiva de la reacción.

El hecho de tener la superficie catalítica más concentrada en Sr, hace que M(Sr16La10CaO_AC) sea menos activo y selectivo que M(Sr16La10CaO).

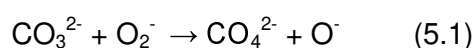
Tabla 5.2. Energías de enlace y porcentaje de incidencia de las distintas especies de oxígeno observadas en la zona de O 1s mediante XPS para M(Sr16La10CaO) y M(Sr16La10CaO_AC).

	O ²⁻	OH ⁻ / CO ₃ ²⁻ / O ⁻	O ₂ ⁻
M(Sr16La10CaO_AC)	528,3 eV (3 %)	530,7 eV (67 %)	532,2 eV (30 %)
M(Sr16La10CaO)	528,2 eV (5 %)	531,0 eV (50 %)	533,0 eV (45 %)

Además, para estudiar en mayor detalle la diferencia catalítica observada con los diferentes precursores de calcio, se analizó la zona del O 1s mediante XPS. En la Tabla 5.2 se presentan las concentraciones de las diferentes especies de oxígeno observadas. En el catalizador obtenido a partir de precursor de calcio sintético (M(Sr16La10CaO_AC)), aparece la especie de óxido de red, O²⁻, a 528,3 eV con una abundancia del 3 % [15-18]. A 530,7 eV se evidencia la señal correspondiente a OH⁻ /CO₃²⁻/O⁻ con un porcentaje de 67 % del total de las especies oxígeno. Las especies OH⁻ y CO₃²⁻ provienen de la carbonatación e hidratación de los componentes del catalizador, Sr – La - Ca. La especie peróxido, O⁻, es considerada una de las más activas para la reacción de OCM [16-22]. Este mismo comportamiento fue observado en los catalizadores de Sr/La₂O₃ [23-25]. Además, aparece la especie O₂⁻ a 532,2 eV, con un porcentaje de 30 %. Esta es la especie superóxido, considerada como la más activa para la reacción de OCM. En efecto, se plantea en bibliografía, que las especies de oxígeno deficientes de electrones son las más efectivas para la reacción [25-26].

Por otro lado, M(Sr16La10CaO), el catalizador obtenido a partir de desechos de la industria avícola, exhibe la presencia de las mismas especies de O 1s, pero con algunas diferencias. El O²⁻ aparece a 528,2 eV y con un porcentaje del 5 %; se presenta la señal del OH/CO₃²⁻/O⁻ a 531,0 eV con 50 % de abundancia; y la especie superóxido O₂⁻ surge a los 533,0 eV representando un porcentaje del 44 %. En este caso, la diferencia más notable con respecto al catalizador M(Sr16La10CaO_AC) son las concentraciones relativas. En el caso del sistema estructurado obtenido a partir de cáscaras de huevo, se observa una concentración mayor de superóxidos, O₂⁻. Siendo esta la especie más activa para la reacción, podría ser una de las explicaciones de la mejora catalítica observada con este catalizador.

La presencia de superóxidos y peróxidos es beneficiosa para la reacción OCM, se cree que estos se generan debido a defectos superficiales o vacancias de oxígeno que se crean al incorporar elementos con distinto radio iónico a la matriz de un óxido. En este caso, sería debido a la incorporación de Sr en la matriz de La₂O₃-CaO. Ferreira y colaboradores [27] reportan en sus trabajos que la creación de especies peróxido se genera por interacción de los oxoaniones carbonatos con el ión superóxido.



Al tener una concentración de Sr mayor en la superficie, se generarían especies carbonatos ultraestables, cómo ya se discutió previamente, y se vería desfavorecida la formación de especies peróxido. Puede ser por esta misma razón, que hay menor concentración de superóxidos en la superficie catalítica de M(Sr16La10CaO_AC), el cual posee mayor concentración de Sr [20].

Con respecto a lo observado para catalizadores estructurados de Sr/La₂O₃, presentados en los capítulos anteriores, se denota una marcada diferencia en las

especies de oxígeno. En el capítulo 3, se observaban sólo dos señales, las mismas aparecen a 530,7 y 532,0 eV cuando se analizaron los catalizadores estructurados. El pico a menor energía fue asignado al oxígeno de la red (más del 60 % del total de la señal) y el de mayor energía se le asignó a las especies ion peróxido O^- , OH^- y CO_3^{2-} [28]. La mayor proporción de oxígeno de red en esos catalizadores se le atribuyó a la presencia de MgO , Al_2O_3 y SiO_2 en la superficie catalítica. Como ya fue discutido, se detectó una migración de estas especies desde la cordierita a la capa catalítica modificando la superficie original. En cambio, en los sistemas Sr – La – Ca, se evidencia solo un 5 % de la especie de oxígeno de red. Esto podría deberse a la no migración de los componentes de la cordierita a la capa catalítica. En los siguientes párrafos se discutirá este fenómeno a partir de mapeos lineales de concentración obtenidos por EDX. Esto explicaría, de alguna manera, las causas de la escasa mejora catalítica observada al depositar las películas activas en estructuras monolíticas.

En la Figura 5.6 se introduce un análisis EDX en un perfil lineal desde la estructura de la cordierita al recubrimiento catalítico. Puede observarse que en la misma se ubican mayormente los componentes de la cordierita, Al, Mg y Si. En el recubrimiento catalítico se encuentra mayormente calcio, lantano y estroncio. Se evidencia la presencia de Si, el cual proviene del procedimiento de deposición de la capa catalítica. Además, se observa la presencia de Mg, pudiendo provenir de las cáscaras de huevo de gallina, que contienen aproximadamente 1 % de MgO . El aluminio aparece en la capa catalítica, pero en muy menor medida. Si recordamos lo observado en el capítulo anterior, con catalizadores Sr/ La_2O_3 , se detectaba una mayor migración de los componentes de la cordierita a la superficie catalítica. Por lo que en $M(Sr_{16}La_{10}CaO)$ se puede considerar que la migración de Mg, Al y Si de la cordierita al recubrimiento es aproximadamente nula.

Además, en el sistema Sr/La₂O₃ se observaba una concentración de estroncio bastante homogénea tanto en la cordierita como en el recubrimiento catalítico. Se estableció entonces, que el Sr podría estar influenciando a los óxidos de la cordierita generando mayor cantidad de sitios activos en el catalizador, lo que no se estaría evidenciando en este caso. Se atribuye al Sr la capacidad de ingresar en la red de los óxidos, generando vacancias de oxígeno, que se cree que son los sitios activos del catalizador [26, 29-30]. Esta podría ser también una de las causas de la escasa mejora catalítica observada al depositar la fase activa en las paredes de la estructura. Podría deberse a una mayor afinidad del Sr con el Ca del recubrimiento que con los óxidos de la cordierita. Esto además confirma lo visto por XPS, la acumulación del estroncio en la superficie catalítica, generando la estabilidad de carbonatos que desfavorece la actividad y selectividad de la reacción, como se discutió anteriormente.

Por otro lado, en capítulos anteriores se ha atribuido la migración de especies a la formación y descomposición de carbonatos en la superficie del catalizador Sr(5 %p.)/La₂O₃ durante la reacción química. Se cree que este fenómeno podría estar inestabilizando o desordenando la interfase de la reacción y, de esta manera, promoviendo la migración de las especies presentes en la cordierita hacia el recubrimiento catalítico. En los catalizadores estudiados en este capítulo se tiene mayor contenido de Sr en la capa catalítica, lo que genera la formación de carbonatos ultraestables y estos no se podrían descomponer tan fácilmente promoviendo el fenómeno de migración.

Resultados muy similares se evidenciaron con los demás catalizadores presentados en este capítulo.

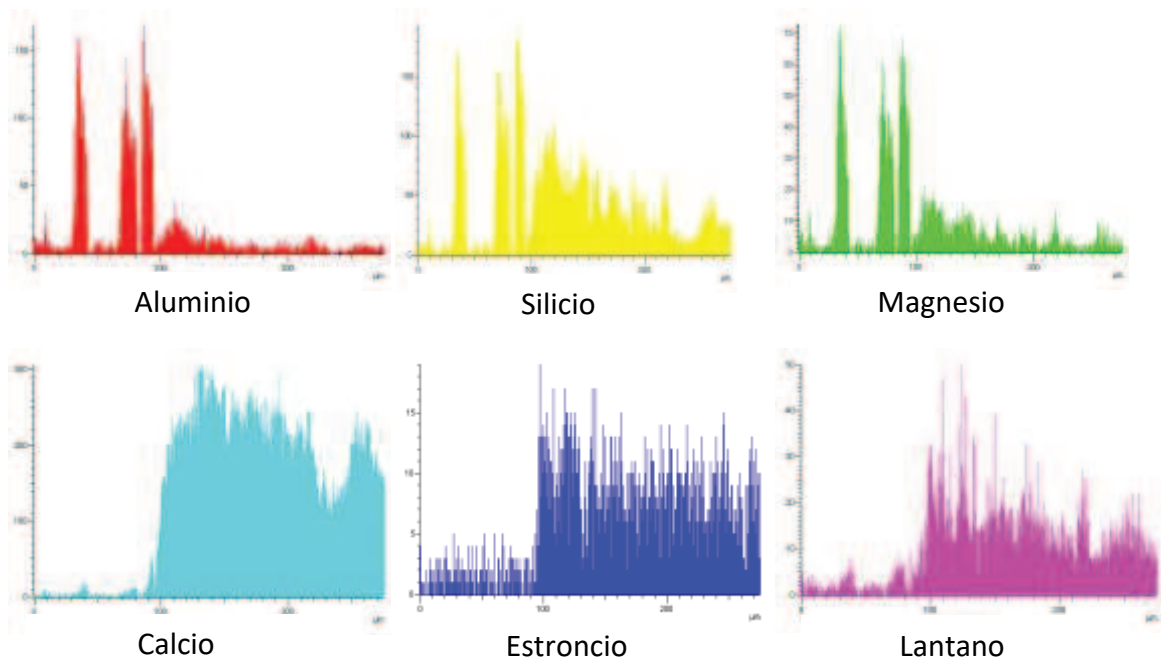
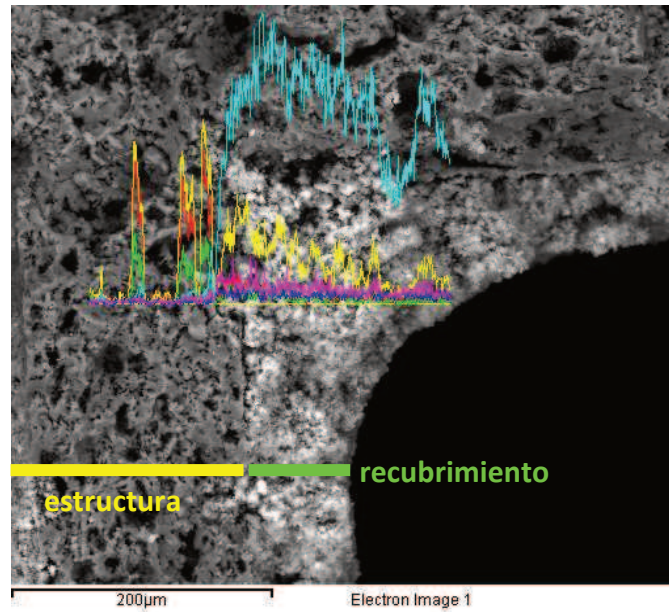


Figura 5.6. Perfil lineal de EDX sobre un corte transversal del catalizador M(Sr₁₆La₁₀CaO). Desde la estructura de cordierita a la capa activa.

En la Tabla 5.3 se presentan las Temperaturas Tammann y de fusión de los carbonatos de Sr, La y Ca [31]. La Temperatura Tammann es la temperatura a la cual las especies comienzan a adquirir movilidad [32]. Como puede observarse en la tabla, la Temperatura Tammann del oxicarbonato de lantano y carbonato de calcio es de 480

y 410 °C, respectivamente. Esto indica, que en las temperaturas de reacción (entre 500 y 800 °C), algunas especies presentan cierta movilidad. Sin embargo, la temperatura del SrCO₃ es muy elevada, demostrando la estabilidad de la especie. Por lo tanto, en este caso, al tener una concentración elevada de Sr en el recubrimiento catalítico, se hace más difícil la formación y descomposición de carbonatos, como se discutió anteriormente. Estos valores de temperatura, estarían confirmando la inexistencia de factores químicos que potencien la actividad y selectividad de los catalizadores.

Tabla 5.3. Temperaturas Tammann y de Fusión de las especies carbonato

Especies	Temperatura Tammann (°C)	Temperatura Fusión (°C)
CaCO₃	410	825
La₂O₂CO₃	480	960
SrCO₃	740	1497

5.4. Conclusión

En el presente trabajo se logró aprovechar cáscaras de huevo de gallina para la obtención de catalizadores de Sr-La/CaO, los cuales, al ser depositados en monolitos cerámicos de cordierita, resultaron activos y selectivos para la reacción de OCM. Las estructuras catalíticas con mayor contenido de Sr y La resultaron más activos que la de menor contenido. Los recubrimientos de los sistemas obtenidos a partir de cáscaras de huevo exhibieron una muy buena adherencia. Los mismos mostraron una morfología homogénea y un recubrimiento completo. Por XPS y EDX pudo detectarse una acumulación de Sr en la superficie del catalizador obtenido a partir del precursor

de calcio comercial. A partir de un determinado valor de concentración de Sr, la actividad catalítica se ve negativamente afectada debido a que esto promueve las reacciones no selectivas. Por DRX pudo observarse que el calcio se encontraba mayormente en forma de hidróxido y carbonato. En los catalizadores con mayor contenido de estroncio y lantano, se detectaron las señales del $\text{La}(\text{OH})_3$ y del SrCO_3 .

5.5. Referencias

- [1] L. Olivier, S. Haag, H. Pennemann, C. Hofmann, C. Mirodatos, A.C. van Veen, *Catal. Today* 137 (2008) 80–89.
- [2] E.V. Kondratenko, M. Schlüter, M. Baerns, D. Linkea, M. Holena, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1668-1677.
- [3] M. Becker, M. Baerns, *J. Catal.* 128 (1991) 512-519.
- [4] V.H. Rane, S.T. Chaudhari, V.R. Choudhary, *J. of Natural Gas Chem.* 19 (2010) 25–30.
- [5] C. Bergamasco, *Tesina Lic. Química*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, 2016.
- [6] P.N. Kechagiopolous, L. Olivier, C. Daniel, A.C. Van Veen, J.W. Thybaut, G.B. Marin, C. Mirodatos, in *Small Scale Gas to Liquid Fuel Synthesis*, N. Kanellopoulos, Florida, CRC Press, 2015.
- [7] O. Sanz , I. Velasco, I. Rejero, I. Legorburua, G. Arzamendi, L.M. Gandía, M. Montes, *Catal. Today*, 27 (2016) 131-139.
- [8] J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2 (2013) 346–353.
- [9] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033–1042.
- [10] P. Schwach, W. Frandsen, M.G. Willinger, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 560–573.

- [11] P. Schwach, N. Hamilton, M. Eichelbaum, L. Thum, T. Lunkenbein, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 574–587.
- [12] B.M. Faroldi, J.F. Múnera, L.M. Cornaglia, *Appl. Catal. B: Environ.* 150–151 (2014) 126–137.
- [13] A. Orera, G. Larraz, M.L. Sanjuán, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2103–2110.
- [14] R.P. Taylor, G.L. Schrader, *Ing. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1016–1023.
- [15] H. Yamashita, Y. Machida, A. Tomita, *Appl. Catal. A: Gen.* 79 (1991) 203–214
- [16] J. Song, Y. Sun, R. Ba, S. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Sun, Y. Zhu, *Nanoscale* 7 (2015) 2260–2264.
- [17] M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplasb, O.M. Løvvika, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, *J. Electron Spectros. and Related Phenomena* 184 (2011) 399–409.
- [18] H. Vidal, S. Bernal, R. T. Baker, D. Finol, J. A. Pérez Omil, J. M. Pintado, J. M. Rodríguez-Izquierdo, *J. of Catal.* 183 (1999) 53–62.
- [19] Y. Osada, S. Koike, T. Fukushima, S. Ogasawara, T. Shikada, T. Ikariya, *Appl. Catal.* 59 (1990) 59–74.
- [20] J.-L. Dubois, H. Mimoun, C.J. Cameron, *Chem. Lett.* 6 (1990) 967–970.
- [21] M. Iwamoto, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3079.
- [22] P.J. Gellings, H.J.M Bouwmeester, *Catal. Today* 58 (2000) 1–53.
- [23] B.M. Sollier, L.E. Gomez, A.V. Boix, E.E. Miró, *App. Catal. A: Gen.* 532 (2017) 65–76.
- [24] B.M. Sollier, L.E. Gomez, A.V. Boix, E.E. Miró, *App. Catal. A: Gen.*, 550 (2018) 113–121.
- [25] K. Otsuka, A.A. Said, K. Jinno, T. Komatsu, *Chem. Lett.* 16 (1987) 77.
- [26] U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlogl, M. Baerns, *ChemCatChem* 3 (2011) 1935–1947.
- [27] V.J. Ferreira, P. Tavares, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10535–10541.

[28] J.M. Moggia, V.G. Milt, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 216–225.

[29] G. Gayco, D. Wolf, E.V. Kondratenko, M. Baerns, J. Catal. 178 (1998) 441–449.

[30] H. Borchert, M. Baerns, J. Catal. 168 (1997) 315–320.

[31] D.R. Glasson, M.A. Sheppard, Glasson and Sheppard: Reactivity of Lime and Related Oxides. XIX, 327-329.

[32] <http://www.che.ncku.edu.tw/facultyweb/leeyl/94%20界面現象/> , Chapter 7: Solid Surfaces.



CAPÍTULO 6

Catalizadores Sr-Ce-La

OCM



6. Catalizadores nanoestructurados de Sr-Ce-La para OCM

6.1. Introducción

En los capítulos anteriores se estudió en detalle el sistema Sr-La₂O₃ obteniéndose muy buenos comportamientos catalíticos. Especialmente altos rendimiento a C₂ y buena estabilidad catalítica. En el presente capítulo se propone agregar Ce a este sistema con el objetivo de mejorar la selectividad y estabilidad. El CeO₂ ha sido ampliamente estudiado en bibliografía por sus propiedades redox. Esto puede resultar interesante para disminuir la posible formación de coque en la superficie de los catalizadores y por consiguiente aumentar la durabilidad del material [1]. Es por esto que se sintetizó, en primer lugar, un catalizador La₂O₃-CeO₂, y se evaluó en reacción de OCM obteniéndose muy buenos resultados. Por lo tanto, en segundo lugar, se decidió agregar Sr (5 % p.) al sistema, y nuevamente se obtuvieron resultados prometedores. Finalmente, se depositó este último en monolitos de cordierita y se evaluó en reacción, reflejando un muy buen comportamiento.

Por otro lado, en los últimos años, se reportaron excelentes resultados con sistemas nanoestructurados, como las nanofibras cerámicas. Estos sistemas probaron aumentar la estabilidad catalítica y reducir las temperaturas de operación [2-5]. Por lo tanto, y al haber obtenido resultados prometedores con los catalizadores en polvo y monolíticos de Ce-La y Sr-Ce-La, en este capítulo se estudian nanofibras de ambos sistemas. Las mismas se sintetizaron por el método de electrospinning o electrohilado. Esta síntesis se realizó durante una estancia de investigación en el Laboratoire de Matériaux a Porosité Controlée (MPC) del Institut des Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

Específicamente, cuatro sistemas $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con diferentes composiciones fueron estudiados. Luego, se analizaron estos sistemas pero con el agregado de 5 % p. de Sr. Los mismos fueron sintetizados y evaluados en reacción de AOM, y luego caracterizados por una variedad de técnicas para comprender sus comportamientos.

6.2. Experimental

6.2.1. Preparación de soluciones

Para preparar las soluciones que se utilizaron luego en la máquina de electrospinning, se pesaron 1,16 g totales de sales. Estas se disolvieron en una mezcla de 40 mL de etanol y 8 mL de agua destilada. Las sales precursoras utilizadas fueron $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma Aldrich, 99.9 %), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.9 %) y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.9 %) en las cantidades necesarias para obtener las diferentes composiciones de catalizadores. Dicha mezcla se agitó continuamente a temperatura ambiente durante 15 min y se agregaron 4 g de PVP (36000 wt. Sigma-Aldrich). Finalmente, la solución resultante se dejó en agitación continua a temperatura ambiente durante toda la noche.

6.2.2. Técnica de electrospinning

Las soluciones se introdujeron en el interior del inyector de la máquina de electrospinning.

Se trabajó con los siguientes parámetros de la máquina: 30 y 40 kV, flujo de aire de entrada - salida: 20 - 30, 30 - 40, 40 - 50, 50 - 60 y 60 - 70 m^3/h . Velocidad del hilo 5 mm/seg, Temperatura y humedad ambientes.

Finalmente, la muestra se retiró del colector y se calcinó en una mufla con flujo de aire pasante a 625 °C por 10 h con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min.

Las concentraciones nominales de los diferentes catalizadores se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Concentraciones nominales de las diferentes muestras estudiadas.

	Ce (% p.)	La (% p.)	Sr (% p.)	La/Ce
LaCe0.1	90	10	-	0,11
LaCe0.2	80	20	-	0,25
LaCe1	50	50	-	1
LaCe3	25	75	-	3
SrLaCe0.1	85,7	9,3	5	0,11
SrLaCe0.2	76,2	19	5	0,25
SrLaCe1	47,6	47,6	5	1
SrLaCe3	23,8	71,4	5	3

6.2.3. Preparación de catalizadores en polvo

Se prepararon algunos catalizadores en polvo para comparar el desempeño catalítico de las nanofibras. De esta manera, se preparó un óxido mixto La-Ce por el método citrato. Para ello, se utilizaron como precursores al $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich) y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma Aldrich) en cantidades necesarias para obtener una relación molar La/Ce de 3. Estas sales fueron disueltas en agua, y se les agregó ácido cítrico en cantidades necesarias para cumplir con una relación molar de ácido/(Ce+La) = 1. La solución final se calentó a 80 °C y se dejó en agitación continua hasta obtener un gel viscoso. Luego, dicho gel se secó a 120 °C por 24 h para formar un material "esponjoso", que luego se calcinó a 625 °C por 6h. Este catalizador se denominó LaCe3_polvo.

Por otro lado, al catalizador LaCe3_polvo se le agregó 5 % p. de Sr para comparar con el sistema nanoestructurado SrLaCe3. Para ello, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %) se disolvió en agua y se le agregó el LaCe3_polvo en cantidades

necesarias para obtener las concentraciones finales deseadas. La mezcla se dejó en continua agitación a 80 °C hasta obtener una pasta. Luego, esta pasta se secó en estufa a 120 °C durante toda la noche y se calcinó a 625 °C por 6h. Finalmente se obtuvo SrLaCe3_polvo.

6.2.4. Preparación de catalizadores monolíticos

Se sintetizó un monolito con el catalizador en polvo SrLaCe3_polvo mediante la técnica de washcoating. Para ello se preparó una suspensión acuosa al 20 % p. del catalizador con el agregado de 1 % p. de sílice coloidal. Los monolitos de cordierita se cortaron de 1 x 1 cm de área transversal, por 2 cm de largo. Los mismos se lavaron con agua y acetona, y se recubrieron sus paredes externas con teflon. Se sumergieron en la suspensión de washcoating a una velocidad controlada y se dejaron en ella durante 30 segundos. Luego se retiraron de la suspensión y se llevaron a estufa a 100 °C por 1 h. Este proceso se repitió tantas veces como fue necesario hasta alcanzar la carga de catalizador deseada. Finalmente, el catalizador monolítico se calcinó a 625 °C por 10 h, y se lo denominó SrLaCe3_monolito.

6.2.5. Caracterización

Las distintas muestras fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas. La morfología de las mismas se estudió por espectroscopía SEM con análisis de EDX para conocer concentraciones volumétricas. Las diferentes fases presentes en los catalizadores se estudiaron mediante DRX, y el estado de oxidación de las especies así como también las relaciones de concentración superficiales se estudiaron mediante XPS. Finalmente, para comprobar la efectividad de la etapa de calcinación, los catalizadores se analizaron mediante TGA.

6.2.6. Evaluación catalítica

Las evaluaciones de actividad catalítica se realizaron en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica, construido en cuarzo cuyo diámetro interno de entrada es de 16 mm y, debajo del lecho catalítico, éste se reduce a 3 mm. El análisis de los gases se realizó en un cromatógrafo (GC-2014 Shimadzu). La mezcla de reacción consistió en 64% CH₄, 8% O₂ y 28% He. La relación *masa de fase activa de catalizador/flujo total de reactivos* se fijó en 0.166 mg cm⁻³ min. Los catalizadores se evaluaron entre 300 y 800 °C. El balance total de carbono se mantuvo en 97%. Se determinaron la conversión de metano (X_{CH_4}), Selectividad a C₂ (S_{C_2}) y Rendimiento a C₂ (Y_{C_2}) según:

$$X_{CH} = \frac{\text{ppm de CH}_4 \text{ reaccionadas}}{\text{ppm de CH}_4 \text{ iniciales}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{C_2} = \frac{2 \times \text{ppm de (etano+etileno)}}{\text{ppm de CH}_4 \text{ reaccionadas}} \quad (2)$$

$$Y_{CH_4} = \frac{X_{CH_4} \times S_{C_2}}{100} \quad (3)$$

6.3. Resultados

6.3.1. Optimización de parámetros de la máquina de electrospinning

En primer lugar, se buscó el correcto set de parámetros de operación de la máquina de electrospinning. Para ello, se trabajó con la solución de LaCe3 y se evaluaron diferentes parámetros.

En la Figura 6.1 pueden observarse las imágenes SEM de las distintas muestras finalmente obtenidas con diversos parámetros de operación. Por ejemplo, con el mayor voltaje (40 kV) y el mayor flujo de aire de entrada y salida (60-70 m³/h) se observa claramente la ausencia de nanofibras. Al disminuir el voltaje a 30 kV y mantener el flujo de aire (60-70 m³/h), pareciera que se obtiene una morfología similar

a fibras, pero las mismas no se encuentran muy bien definidas. Al disminuir el flujo a 50-60 m³/h e igual voltaje (30 kV) no se obtienen nanofibras. En cambio, con un voltaje mayor 40 kV se obtienen zonas donde se observan nanofibras, pero la morfología no es homogénea y se evidencian aglomeraciones. Con este voltaje (40 kV) y menor flujo de aire, 40 - 50 m³/h, no se obtienen nanofibras; tampoco con 30 - 40 m³/h y 30 kV.

Finalmente, con una diferencia de potencial de 30 kV y un flujo de 40 - 50 m³/h se obtienen nanofibras de morfología homogénea. Por lo tanto, este fue el set de parámetros con el cual se trabajó en todos los casos para obtener las diversas muestras de nanofibras.

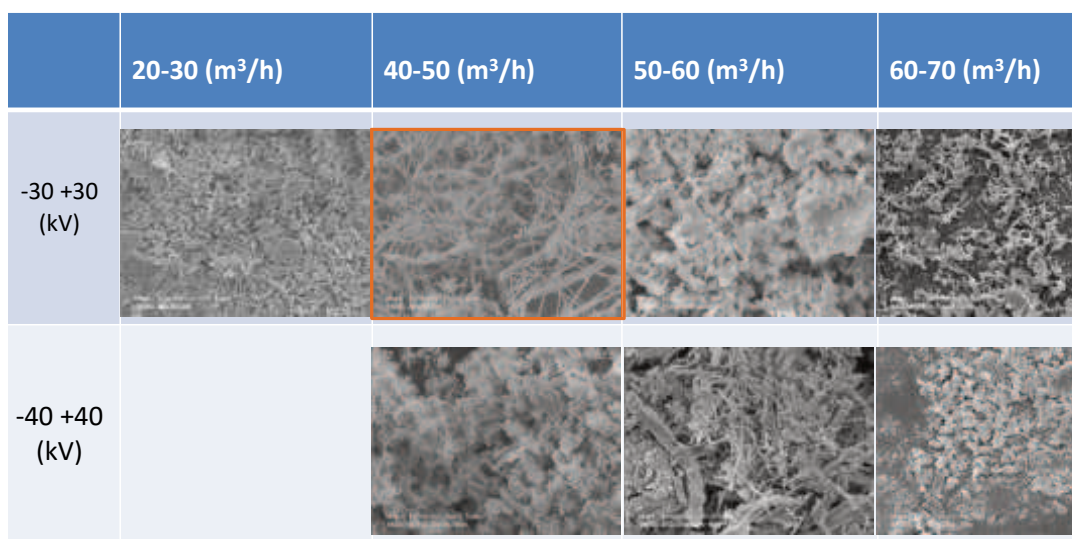


Figura 6.1. Micrografías SEM de LaCe₃ obtenido con diferente parámetros de operación.

6.3.2. Análisis morfológico mediante micrografía SEM

En la Figura 6.2 se presentan las micrografías SEM de una muestra obtenida sólo con el polímero PVP (A), sin la presencia de sales en la solución; luego una muestra obtenida con la solución de LaCe_{0.1} sin calcinar (B) y una tercera muestra obtenida luego de calcinar LaCe_{0.1} (C). Puede observarse en las imágenes los valores de diámetro de nanofibras. En el caso de la muestra obtenida sólo con el

polímero PVP (Fig. 6.2(A)) se puede detectar un valor alto del diámetro de fibras, en su mayoría con un valor mayor a los 500 nm, siendo algunas de $\sim 1 \mu\text{m}$. Al agregar las sales a la solución el tamaño de nanofibras disminuye siendo aproximadamente de 400 nm (Fig. 6.2(B)). Esto puede ser así debido a que la presencia de sales aumenta la conductividad de la solución, lo cual es muy favorable para la síntesis por electrospinning. Finalmente, en la imagen C, puede observarse que al calcinar la muestra, el diámetro decrece aún más, llegando en algunos casos hasta los 150 nm. Esto es así debido a que se elimina el polímero durante la etapa de calcinación a alta temperatura ($> 600 \text{ }^\circ\text{C}$) y se forman los óxidos mixtos ($\text{La}_x\text{O}_y\text{-Ce}_2\text{O}_3$).

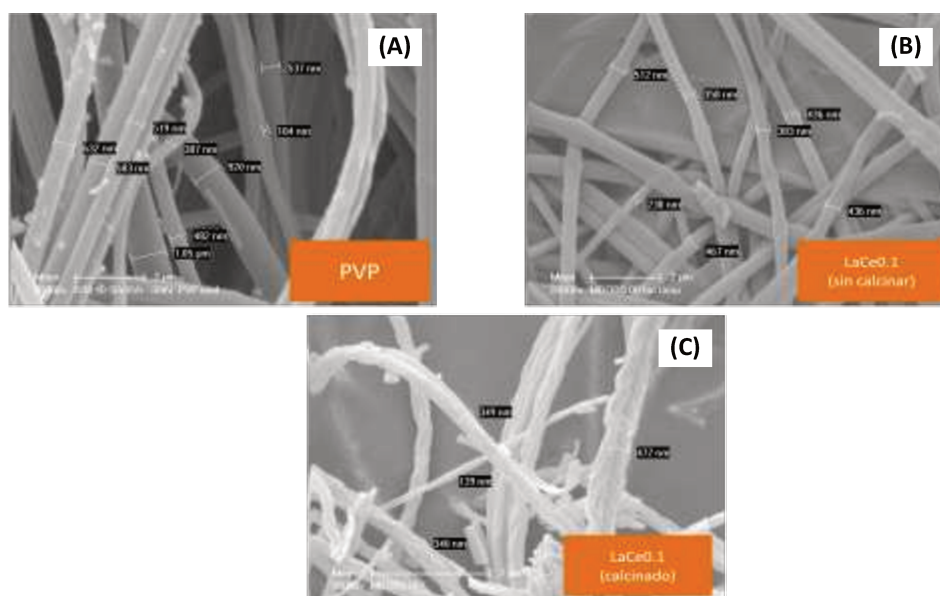


Figura 6.2. Micrografías SEM de: (A) nanofibras de PVP, (B) nanofibras de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y PVP, (C) LaCe0.1 .

Por otro lado, en la Figura 6.3 se presentan las distintas muestras de LaCe obtenidas para las cuatro composiciones (A-D). En ellas se puede observar la presencia de nanofibras, además de la homogeneidad y uniformidad de las muestras. En 6.3 (E)-(F) se introducen imágenes con mayores zoom. Para el caso de LaCe0.1 se detectan una zona donde existen nanofibras de bajo diámetro ($\sim 140 \text{ nm}$) unidas formando un tubo de mayor diámetro (entre 350 y 450 nm). El mismo fenómeno se observa en la muestra LaCe0.2 . Sin embargo, la muestra LaCe3 se presenta

levemente diferente, se detectan nanofibras sueltas de 200 nm de diámetro. En el medio de la imagen se observa un tubo de mayor tamaño compuesto de varias nanofibras pegadas.

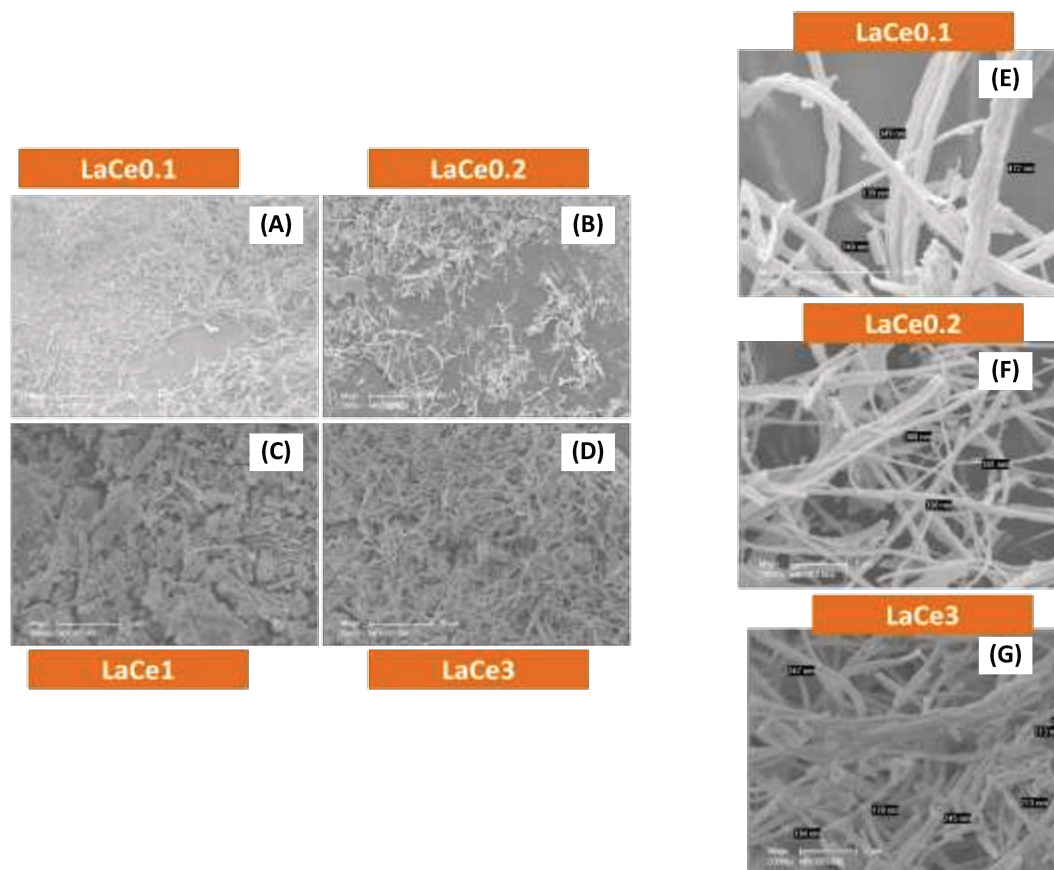


Figura 6.3. Micrográficas SEM de las muestras LaCe con diferentes composiciones.

En la Figura 6.4 se muestran las micrográficas SEM de las cuatro muestras SrLaCe. En las primeras cuatro imágenes (Fig. 6.4 (A)-(D)) puede observarse que las muestras poseen una morfología homogénea y uniforme. En SrLaCe0.1 (Fig. 4(E)) se detectan nanofibras más cortas que en el caso de LaCe0.1, lo que estaría indicando que el agregado de Sr disminuye el largo de fibras. En las otras tres muestras no se detecta este fenómeno. Por el contrario, en el caso de SrLaCe3, el diámetro de las fibras resulta de aproximadamente 170 nm. El mismo es menor al obtenido para LaCe3, lo que sugiere que el agregado de Sr aumenta la conductividad de la solución

utilizada en la máquina de electrospinning, mejorando las condiciones de síntesis y disminuyendo el tamaño final de las nanofibras.

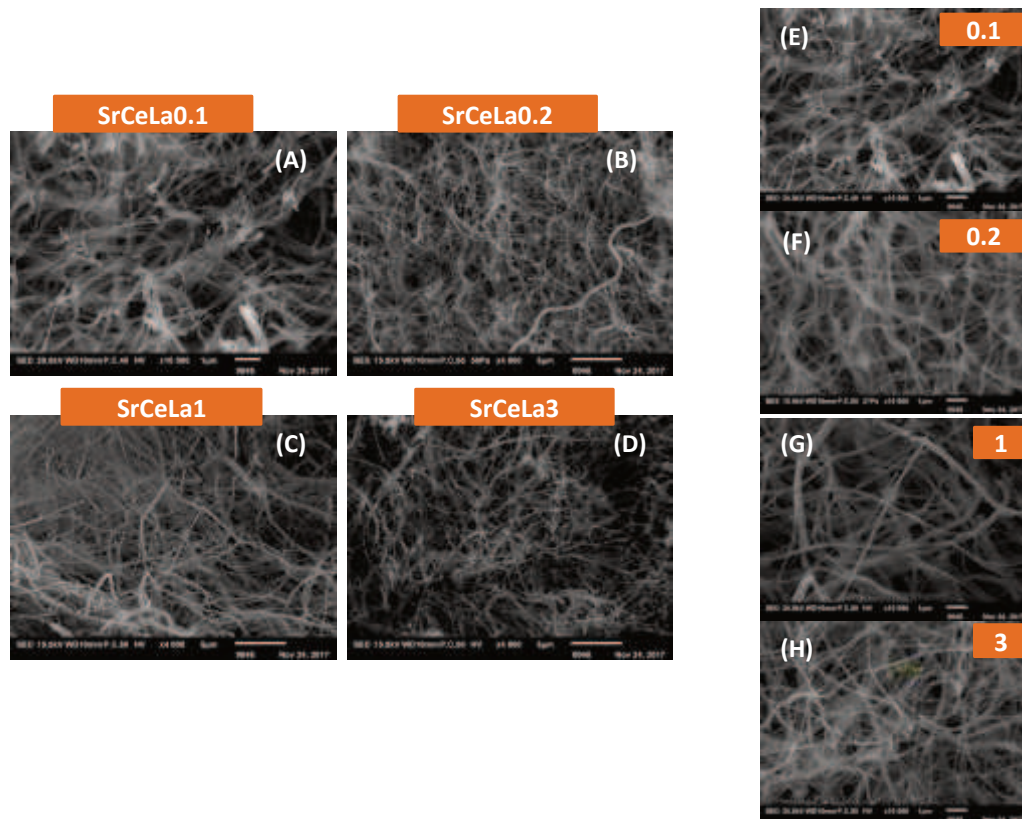


Figura 6.4. Micrografías SEM de las cuatro muestras de SrLaCe con distinta composición.

6.3.3. Análisis de fases mediante DRX

El análisis de fases presentes en las diferentes muestras, se realizará mediante Difracción de Rayos X (DRX). En la Figura 6.5 se presentan los difractogramas de los cuatro catalizadores LaCe con diferente composición. En el caso del LaCe0.1 se detectan las señales correspondientes al CeO_2 a $2\theta = 27,19, 31,62, 45,17, 53,48$ and $56,34^\circ$ [6]. No se evidencian señales correspondientes a La, lo que indica que el mismo se encuentra bien disperso en la superficie del óxido de cerio [7]. Además, la concentración de lantano es baja en dicha muestra, lo que también contribuye a la imposibilidad de observarlo por DRX.

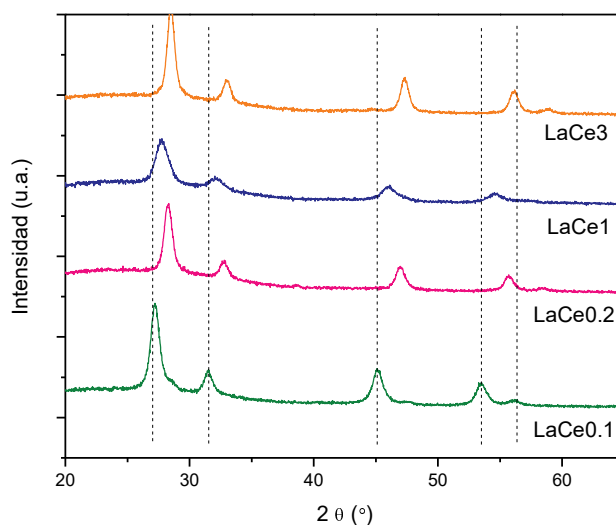


Figura 6.5. Difractogramas de Rayos X de CeLa0.1, CeLa0.2, CeLa1 y CeLa3. (línea punteada) CeO₂.

Por otro lado, al aumentar la concentración de lantano en LaCe0.2, las señales de CeO₂ se ven desplazadas. Este desplazamiento coincide con la cantidad de La agregado en la muestra. Según las tarjetas de DRX, el desplazamiento se relaciona con la formación de un óxido mixto formado por 20 % La y 80 % Ce [Carta (04-004-2579)]. Liang y colaboradores [8] estudiaron la formación de óxidos de La_xCe_{1-x}O_{2-0.5x}. Al analizar las muestras por DRX solamente reportaron la presencia de las señales de la ceria fluorita. Esto fue así para todos los óxidos estudiados, exhibiendo corrimientos en las señales según la cantidad de La agregada a la muestra.

El mismo fenómeno se observa en LaCe1 y LaCe3, las señales CeO₂ se encuentran corridas, y el corrimiento se corresponde con la concentración de La de la muestra. Por ejemplo, en LaCe1 se detecta la formación del óxido estequiométrico La₂Ce₂O₇.

Los resultados previamente mencionados, se encuentran en concordancia con Noon y colaboradores para el caso de La₂O₃-CeO₂ [2]. Estos autores establecieron que en sus muestras se detectaba la presencia de soluciones sólidas y reacciones entre

La_2O_3 y CeO_2 , como la reducción parcial de ceria a Ce_7O_{12} y la incorporación de iones La^{3+} en la red cúbica del óxido [9, 10].

En la Figura 6.6 se observan los perfiles de difracción de SrLaCe. Los resultados fueron similares a los observados en la serie LaCe. Sin embargo, aparecen nuevas señales a $2\theta = 5,34, 25,90, 35,35, 36,78$ y $44,11^\circ$, que corresponden a la fase SrCO_3 [11]. La muestra SrLaCe0.1 presenta señales muy similares a LaCe0.1, se observa la señal del CeO_2 y algunas nuevas señales de la fase SrCO_3 . Esto sugiere la presencia de dos fases CeO_2 y SrCO_3 y no se forman soluciones sólidas. No se encuentran diferencias significativas con SrLaCe0.2, solamente señales más claras de SrCO_3 . Sin embargo, en SrLaCe1 y SrLaCe3 se observan señales claras de carbonato de estroncio y desplazamiento de las señales del CeO_2 . Dicho desplazamiento se corresponde con la fase $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ en SrLaCe1 y $\text{Ce}_{0,33}\text{La}_{0,67}\text{O}_{1,67}$ en SrLaCe3 [Carta (01-084-4176) y (04-018-7404)].

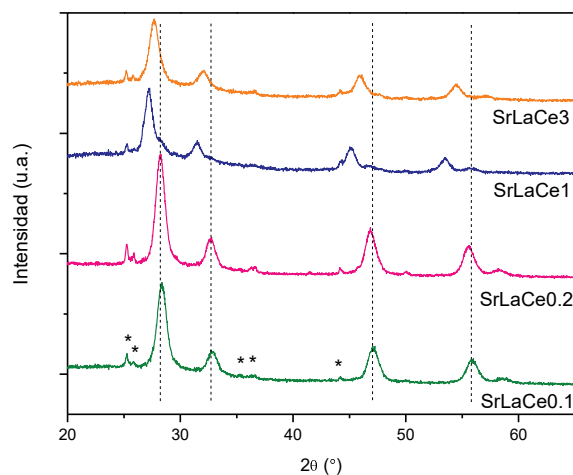


Figura 6.6. Difractograma de Rayos X de catalizadores SrLaCe. (línea punteada) CeO_2 , (*) SrCO_3 .

6.3.4. Análisis EDX

En la Tabla 6.2 se presentan los resultados del análisis de EDX en las muestras: SrLaCe0.1, SrLaCe0.2, SrLaCe1 y SrLaCe3. La muestra SrLaCe0.1 exhibe un

porcentaje de Sr del 4.7 % p., valor muy cercano al de preparación (5 % p.). Los valores de La y Ce resultan de 1.9 y 16.0 % p. respectivamente, lo que resulta en una relación La/Ce de 0.11, muy similar al nominal. La concentración de oxígeno resulta en 57.2 % p., lo que depende de los óxidos, hidróxidos y/o carbonatos formados. La presencia de C en la muestra se debe a la formación de carbonatos, lo que se discutirá en las próximas secciones.

Las demás muestras, SrLaCe0.2, SrLaCe1 y SrLaCe3, mostraron valores de Sr, O y C similares a los descriptos para SrLaCe0.1. Además, la relación La/Ce resultó en 0,26, 1,07 y 3,18, respectivamente en cada una de ellas.

Este hecho sugiere que, durante la etapa de síntesis, no existe deposición preferencial de componentes en el film colector. A su vez, las nanofibras se componen aproximadamente con los valores teóricos esperados durante la síntesis.

Tabla 6.2. Concentración atómica de diferentes componentes en las muestras SrLaCe, obtenidos mediante análisis EDX.

	Sr (at.%)	La (at.%)	Ce (at.%)	O (at.%)	C (at.%)
SrLaCe0.1	4.7	1.9	16.0	57.2	20.2
SrLaCe0.2	4.7	4.9	18.6	48.2	23.6
SrLaCe1	4.5	8.7	8.0	60.4	18.4
SrLaCe3	4.6	18.5	5.8	47.9	23.2

6.3.5. Resultados de análisis termogravimétricos.

Se realizaron análisis termogravimétricos en una muestra de nanofibras obtenidas sólo con el polímero PVP y se observó una descomposición total de muestra a los 600 °C. Esto nos confirma que la temperatura de calcinación (625 °C) es suficiente para proporcionar la eliminación total del polímero en las muestras obtenidas. Además, se realizaron análisis en nanofibras no calcinadas de SrLaCe3 y

se calculó una pérdida de masa del 84 %, lo que se corresponde con la cantidad de PVP presente en la muestra.

6.3.6. Análisis de superficie catalítica mediante XPS

Los resultados de XPS de las muestras LaCe3 y SrLaCe3 se resumen en la Tabla 6.3 y en la Figura 6.7. Ambos análisis fueron realizados con las muestras luego de ser expuestas a condiciones de reacción. Puede observarse que en LaCe3, la energía de enlace del La 3d_{5/2} es de 835,6 eV y la de su correspondiente satélite se ubica a + 4,0 eV (Fig. 6.7(A)). Ambas especies de lantano, La₂O₃ y La(OH)₃, poseen energías de enlace similares [12, 13]. Sunding y colaboradores [14] reportaron valores de 835,0 eV para el óxido de lantano y de 835,2 eV para el hidróxido. La energía de enlace en esta muestra, LaCe3, se encuentra desplazada a mayores valores, por lo que sugiere la existencia de un entorno químico del La diferente. Este fenómeno confirma lo observado por DRX, la presencia de un óxido mixto de La y Ce. El catalizador SrLaCe3 exhibe un comportamiento muy similar al detallado para LaCe3.

Tabla 6.3. Resultados del análisis XPS.

Muestra	Energía de Enlace (eV)						
	La 3d _{5/2}	La 3d _{3/2}	Ce 3d _{5/2}	Ce 3d _{3/2}	O 1s	C 1s	Sr 3d
LaCe3	835,6	852,4	882,9	901,0	528,3/8,9 ^a	286,8	-
	839,6	856,4	888,4	907,6	530,6/44,8	291,0	
			898,1	916,5	533,4/46,3		
SrLaCe3	835,3	852,1	882,5	901,0	529,7/14,7	286,2	134,8 ^b
	839,1	855,9	888,8	907,1	530,1/21,0	290,8	136,6
			898,5	916,5	532,8/64,3		

^a Porcentaje de cada especie de oxígeno.

^b Señal Sr 3d_{5/2} y señal 3d_{3/2}.

En la región del Ce 3d (ver Fig. 6.7(B)) se observan seis componentes. Los valores de energía de enlace del Ce 3d_{5/2} en LaCe₃ son de 882,9, 888,4, 898,1 eV. Según lo discutido por Paparazzo y colaboradores [15], estos valores de energía de enlace se corresponden con la especie Ce⁴⁺. Dicho fenómeno se correlaciona con los pre tratamientos realizados sobre las muestras analizadas: calcinación en aire a 625 °C y reacción en atmósfera oxidante. Se cree que bajo condiciones de reacción, el cerio se encuentra totalmente oxidado. El catalizador SrLaCe₃ no presenta diferencias significativas con LaCe₃ en la región del Ce 3d.

Por otro lado, en la región del O 1s del LaCe₃ aparecen tres señales de oxígeno a 528,3, 530,6 y 533,4 eV (ver Fig. 7.6(C)). El pico a menor energía de enlace corresponde al oxígeno de red (O²⁻) y representa el 8,9 % de la totalidad de los oxígenos. Mientras que a 830,6 eV aparece otra señal atribuida a las especies peróxido, hidróxido y carbonatos. Dicha señal representa el 4,8 % de los oxígenos. El último pico, a 533,4 eV, es el pico principal de la región, con una concentración del 46,3 %. En trabajos previos del grupo, esta última señal se identificó con la especie superóxido (O₂⁻) [16]. Islam y colaboradores [17] estudiaron la formación de especies peróxido y superóxido, y las mismas fueron consideradas responsables de la activación de la molécula de metano en la reacción de OCM sobre catalizadores de Sr-La₂O₃. Se cree que las especies oxígeno deficientes de electrones, como O⁻ y O₂⁻, en la superficie catalítica promueven el aumento del rendimiento a C₂ [4, 18]. Por otro lado, el catalizador SrLaCe₃, presenta una concentración significativamente mayor de superóxido, aproximadamente del 64 % del total. Esto sugiere que la superficie del SrLaCe₃ posee una mayor cantidad de sitios activos que el LaCe₃. Este fenómeno será discutido en mayor detalle en la siguiente Sección.

En la muestra SrLaCe₃ también se analizó la región Sr 3d y se detectaron dos componentes, Sr 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, a 134,8 y 136,6 eV respectivamente. Estos valores de energía de enlace se corresponden con la fase SrCO₃ [4, 19]. Las especies

carbonatos existen debido a que la temperatura de calcinación es de 625 °C, y el carbonato de estroncio se descompone por encima de los 1200 °C. Además, en la región del C 1s se detectan las señales de los carbonatos, lo que confirma su presencia en la superficie catalítica. Esta señal también se observa en el catalizador LaCe3, debido a que los carbonatos de lantano se descomponen a más de 700 °C [20].

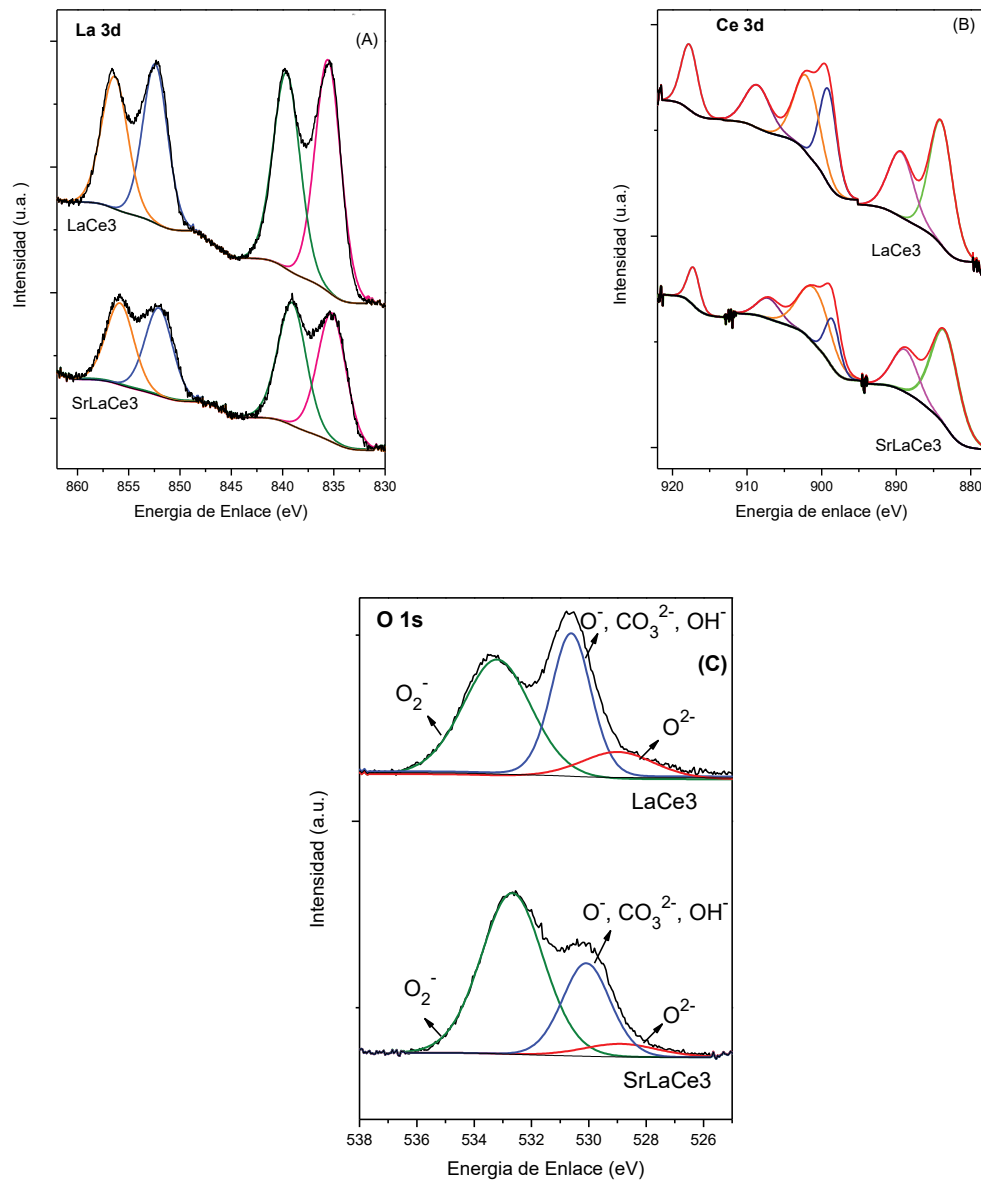


Figura 6.7. Resultados de XPS de SrLaCe3 y LaCe3: (A) Región La 3d, (B) Región Ce 3d y (C) Región O 1s.

6.3.7. Comportamiento catalítico

6.3.7.1. Catalizadores en polvo y monolíticos

En primer lugar, se preparó un catalizador en polvo de óxido de lantano y cerio siguiendo la síntesis de Ferreira y colaboradores [18, 21]. Se mantuvo una relación La/Ce de 3, y este catalizador se denominó LaCe3_polvo. En la Figura 6.8 pueden observarse los valores de conversión de metano, selectividad a etano y etileno y rendimiento a C₂ versus temperatura. Se evidencia una conversión máxima de 20 % a 750 °C para LaCe3_polvo (Fig. 6.8(A)). Además, se observa que la selectividad aumenta con el aumento de la temperatura alcanzando un máximo de 75 % a 700 °C (Fig. 6.8 (B)). Y, finalmente, este catalizador alcanza un rendimiento máximo de ~ 15 % a 750 °C (Fig. 6.8 (C)).

Debido a los resultados previamente mencionados para LaCe3_polvo, se decidió agregar Sr al sistema debido a la buena actividades catalítica alcanzada en capítulos anteriores con este promotor. De esta manera, se preparó SrLaCe3_polvo y se evaluó en reacción arrojando los resultados que se observan en la Figura 6.8. Se exhibe una conversión de metano que aumenta con el aumento de temperatura (Fig. 6.8(A)), y alcanza un máximo de 27 % a 750 °C. La selectividad también aumenta con el aumento de temperatura llegando al 70 % a la misma temperatura (Fig. 6.8 (B)). Por último, el rendimiento máximo alcanzado fue de ~19 % a 750 °C (Fig. 6.8 (C)). Esto nos demuestra que el agregado de Sr promueve la actividad de la reacción debido a que se obtiene un rendimiento mayor a igual temperatura que en LaCe3_polvo.

Finalmente, debido a los resultados prometedores obtenidos con SrLaCe3_polvo se decidió soportar este catalizador en monolitos cerámicos para estudiar su comportamiento. De esta manera, se obtuvieron los resultados que se presentan en la Figura 6.8 para SrLaCe3_monolito. Se alcanza un valor de conversión máximo de 29

% a 800 °C, una selectividad de 75 % a 750 °C y un rendimiento máximo de 21 % a 750 °C.

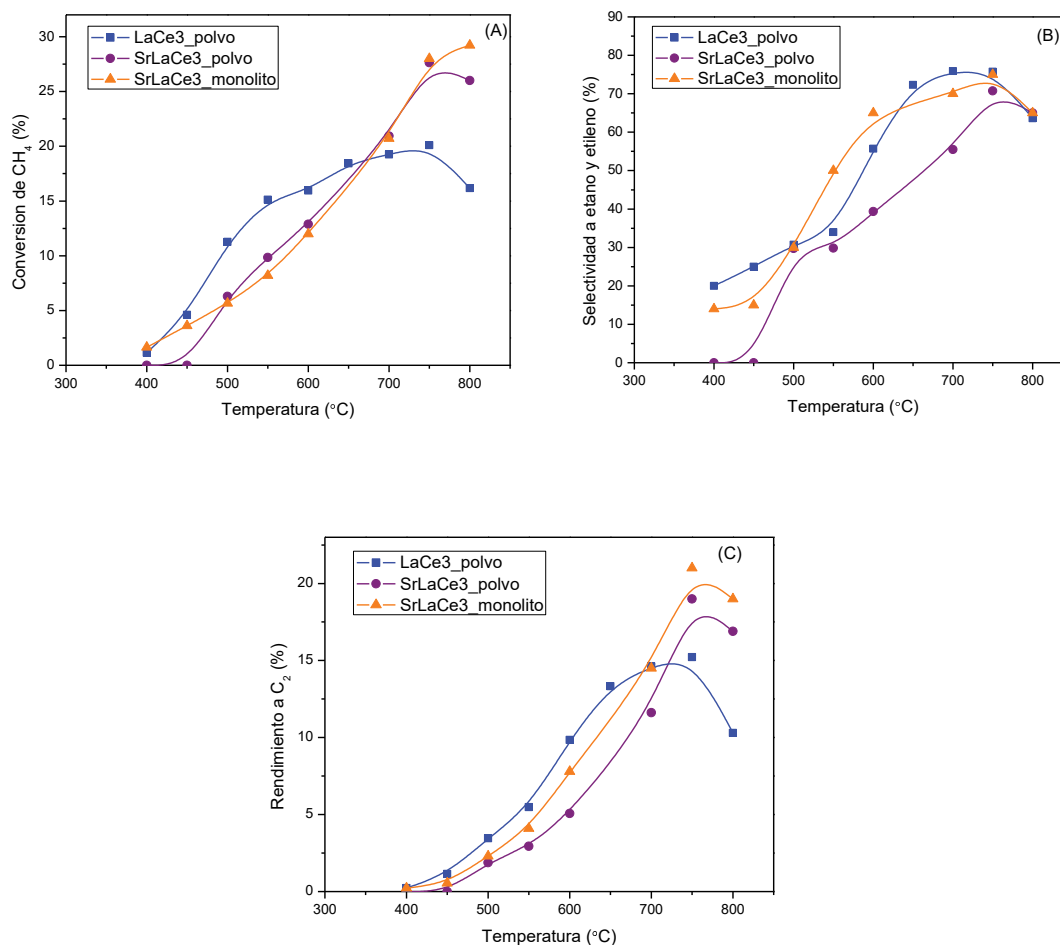


Figura 6.8. Comportamiento catalítico de LaCe3_polvo, SrLaCe3_polvo y SrLaCe3_monolito vs. temperatura: (A) Conversión de metano (B) Selectividad a etano y etileno (C) Rendimiento a C₂.

6.3.7.2. Catalizadores nanoestructurados

Debido a los resultados prometedores previamente presentados, se decidió preparar sistemas LaCe y SrLaCe mediante la técnica de electrospinning para obtener nanofibras. Además, se estudiaron diferentes relaciones La/Ce para conocer su influencia en la reacción de OCM, como se presentaron anteriormente en la sección 6.2.2. En la Figura 6.9 se presentan los resultados de comportamiento catalítico de

distintos sistemas LaCe. En 6.9 (A) se presentan los resultados de conversión de metano versus temperatura para LaCe0.2, LaCe1 y LaCe3. Puede observarse que para los tres catalizadores la conversión aumenta con el aumento de la temperatura, alcanzando a 600 °C un máximo de 24,6 y 14,1 % para LaCe3 y LaCe0.2, respectivamente. Sin embargo, LaCe1 alcanza un máximo de 20,3 % a 550 °C.

La selectividad a etano y etileno se presenta en la Figura 6.9 (B), en todos los casos esta aumenta con el aumento de temperatura. LaCe3 muestra valores prácticamente uniformes entre 350 y 550 °C, los cuales poseen una tendencia al aumento de 34,4 a 40,3 %. Este valor aumenta notablemente cuando se alcanzan los 600 °C, llegando a un máximo de 62,4 %. El mismo comportamiento se observa para el caso de LaCe1, pero con valores de selectividad un tanto menores. Este catalizador alcanza un valor máximo de 55 % a 600 °C. Para el caso de LaCe0.2 la selectividad es nula entre los 350 y 400 °C y comienza a crecer a partir de los 450 hasta los 600 °C, donde alcanza su valor máximo de 40,1 %.

En la Figura 6.9(C) se presenta el rendimiento a C₂ para los sistemas nanoestructurados LaCe. Los tres catalizadores alcanzan el máximo a 600 °C, siendo este valor de 15,4, 10,3 y 5,6 % para LaCe3, LaCe1 y LaCe0.1, respectivamente. Estos valores nos demuestran que claramente existe una influencia del contenido de lantano en la reacción. Siendo que al aumentar la cantidad de La presente en el catalizador, mejora el comportamiento del mismo en OCM. Por otro lado, si se compara con lo presentado en el apartado anterior, en LaCe3_polvo, puede evidenciarse también una clara influencia de la nanoestructura. Debido a que para el caso de las nanofibras (LaCe3) se alcanza un valor de máximo rendimiento a C₂ muy similar al alcanzado por el catalizador en polvo, LaCe3_polvo, pero a una temperatura mucho menor. Por lo tanto, esto sugiere que la nanoestructura mejora las condiciones de reacción, disminuyendo las temperaturas para obtener los mejores comportamientos.

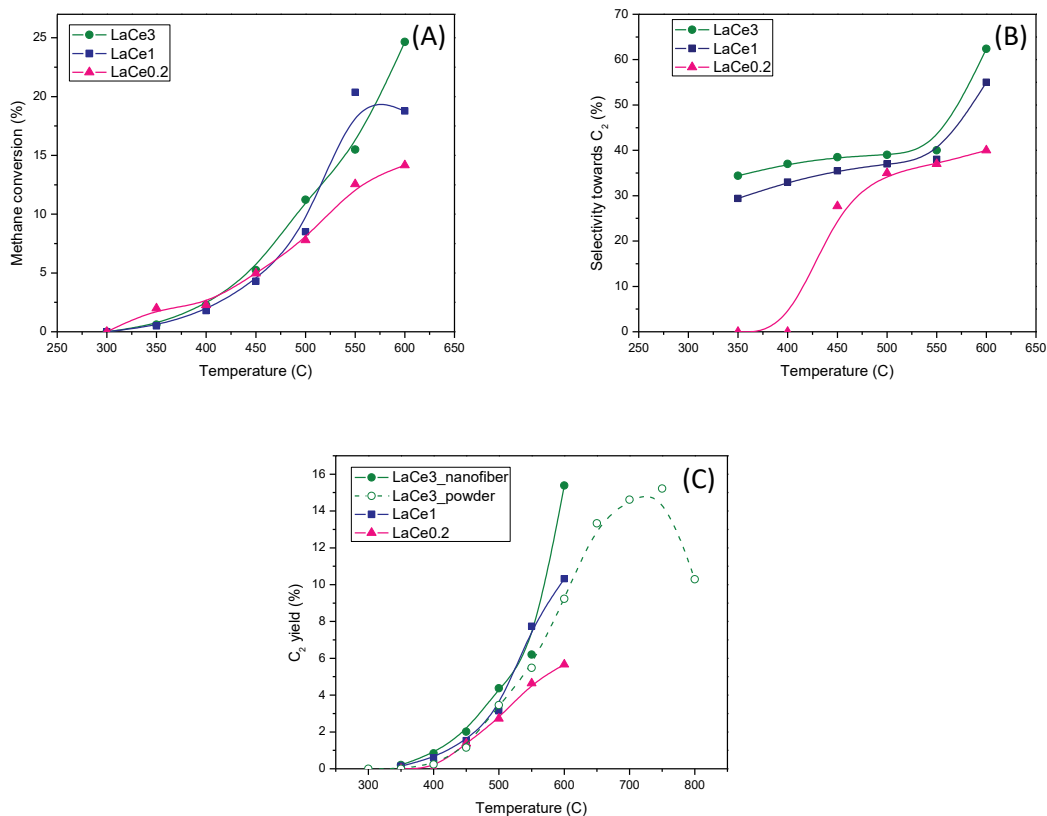


Figura 6.9. Comportamiento catalítico de nanofibras CeLa vs. temperatura: (A) Conversión de metano (B) Selectividad a etano y etileno (C) Rendimiento a C₂.

En la Figura 6.10 se presenta el comportamiento catalítico de las muestras de nanofibras SrLaCe. En la Figura 6.10(A) se presentan los valores de conversión versus temperatura para los cuatro sistemas. En el caso del SrLaCe3, la conversión de metano aumenta de 0 a 10,6 % a 350 °C, y estos valores aumentan levemente hasta 500 °C. A los 600 °C se alcanza el máximo de 28,5 %. Para conocer lo que sucedía con el catalizador a mayores temperaturas, se lo expuso a 700 °C por unos minutos obteniéndose un valor de conversión de metano levemente inferior al obtenido a los 600 °C. Un comportamiento muy similar se observa para el caso de SrLaCe1, pero las conversiones resultaron inferiores, alcanzando un máximo valor de conversión de 19,1 a 600 °C. Para SrLaCe0.2 y SrLaCe0.1, la conversión aumenta con el aumento de temperatura y alcanza su máximo valor de 14,3 y 13,6 %, respectivamente.

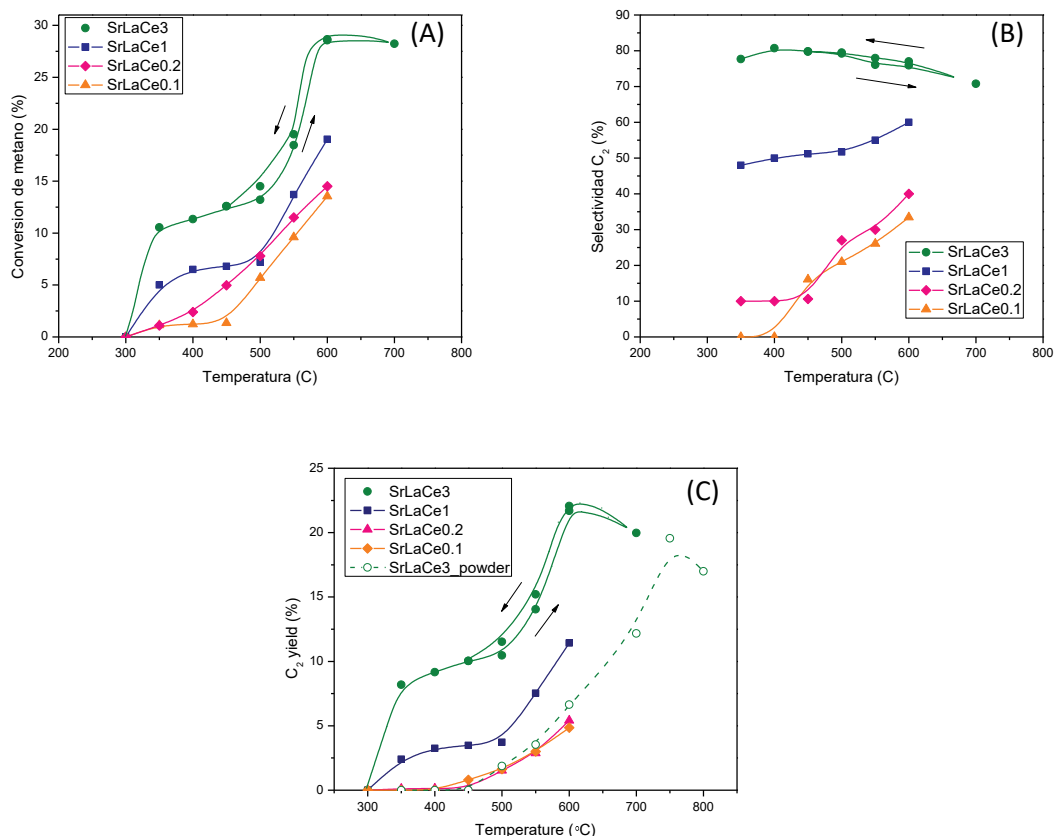


Figura 6.10. Comportamiento catalítico de nanofibras SrCeLa vs. temperatura: (A) Conversión de metano (B) Selectividad a etano y etileno (C) Rendimiento a C₂.

En la Figura 6.10 (B) se presentan los valores de selectividad a C₂ para los distintos catalizadores SrLaCe. Para SrLaCe0.1 y SrLaCe0.2 la selectividad aumenta con la temperatura alcanzando valores de 39,3 y 33,5 % a 600 °C. El catalizador SrLaCe3 presenta un perfil de selectividad suave, variando de 77 a 80 % entre 350 y 500 °C. A partir de los 500 °C la selectividad decrece levemente, llegando a un valor de 70 % a los 700 °C. En SrLaCe1 se observa un comportamiento similar, pero con un aumento de valores de selectividad de 47,7 a 59,6 % entre los 350 - 600 °C.

En la Figura 6.10(C) se presentan los valores de rendimiento a C₂ de los catalizadores SrLaCe. Los sistemas con menor contenido de La presentaron los menores rendimientos, de aproximadamente 5 % para SrLaCe0.1 y SrLaCe0.2. Como se dijo anteriormente, la concentración de cerio en el catalizador desfavorece su

comportamiento catalítico. La ceria podría estar disminuyendo el carácter básico del catalizador, lo cual es negativo para la reacción de OCM. Cuando la concentración de lantano y cerio es igual, en SrLaCe1, el comportamiento catalítico mejora. En este caso se alcanza un rendimiento de 11,6 % a los 600 °C. Finalmente, el catalizador con el mejor desempeño fue SrLaCe3. En este último, el rendimiento a C₂ aumenta con el aumento de temperatura y se llega a un valor de 21,7 % a los 600 °C. Al igual que en la serie LaCe, analizada en los párrafos anteriores, el catalizador con mayor contenido de La resulta el más activo para OCM. Más aún, si se comparan LaCe3 y SrLaCe3, se evidencia una clara mejora al agregar el Sr como promotor en el sistema catalítico. Esto puede estar relacionado con lo descrito en la Sección 6.3.6, sobre las especies oxígeno detectadas por XPS. La superficie catalítica de SrLaCe3 posee una mayor cantidad de superóxidos O₂⁻ (~ 64 %) que LaCe3 (~ 46%). Como se describió anteriormente, las especies oxígeno deficiente de electrones son las más activas para la reacción de OCM, siendo los superóxidos los más activos [17]. Además, el Sr ha sido ampliamente estudiado en este proceso de acoplamiento oxidativo de metano [22-24]. Ha sido reportado su efecto al introducirse en las redes de los óxidos, lo cual genera defectos en la red y vacancias de oxígeno [25, 26]. Estos defectos de la red se encuentran estrictamente relacionados con las especies peróxidos (O⁻) y superóxidos (O₂⁻).

Otras pruebas fueron realizadas sobre SrLaCe3 para comprender el comportamiento observado entre 350 y 500 °C dónde el rendimiento a C₂ aumenta levemente y luego éste se amplía significativamente a los 550 °C. La evaluación catalítica fue repetida, y se tomaron valores de conversión, selectividad y rendimiento al aumentar la temperatura y luego al enfriar el reactor, a los mismos valores de calentamiento. Esto se observa también en la Figura 6.10, dónde puede verse que al enfriar los valores son levemente superiores entre 600 y 450 °C. Es así como los resultados descritos pueden relacionarse con lo reportado por Karakaya y

colaboradores [1]. En su estudio del mecanismo de reacción de OCM con catalizadores de nanofibras $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, sugieren que tanto las reacciones en fase gas como las que ocurren en la superficie del catalizador, tienen un rol muy importante en la activación del CH_4 , y en la formación de C_2+ y CO_x . A pesar de los diferentes sitios activos que pueden existir en cada superficie catalítica particular, es generalmente conocido que la activación de la molécula de metano ocurre mediante la formación del radical CH_3^\bullet . Las reacciones de formación de este radical CH_3^\bullet controlan la velocidad de reacción global. Karakaya y colaboradores proponen dos posibles caminos heterogéneos de formación de radicales metilo. Uno es la reacción de la molécula de metano con los oxígenos adsorbidos en la superficie catalítica [27, 28]. Este paso es promovido por las vacancias de oxígeno producidas al introducir un promotor en la red del óxido creando defectos, como es el caso del Sr discutido anteriormente. Este fenómeno puede ser el que prevalece a bajas temperaturas, entre 400 y 500 °C. Por otro lado, Takanabe e Iglesia [29] proponen el segundo camino heterogéneo. Sugieren que los enlaces O-H en la molécula de H_2O (497 kJ mol^{-1}) son más fuertes que los enlaces C-H de la molécula CH_4 (439 kJ mol^{-1}), y la activación de metano puede ocurrir también al reaccionar el CH_4 con radicales OH^\bullet . Estos radicales se pueden encontrar en la superficie catalítica, y prevalecen a altas temperaturas. Por lo tanto, este fenómeno puede ser la causa del sorprendente aumento de rendimiento que se evidencia entre 550 y 600 °C. Además, existen otras reacciones en fase gas que pueden contribuir a la formación de radicales CH_3^\bullet , mediante las vías oxidativas y no oxidativas [30, 31]. Sin embargo, la ruta mediante fase gas tiene menor influencia en la reacción total que la vía heterogénea.

Por otro lado, si se compara el comportamiento de SrLaCe3 con el del polvo SrLaCe3_polvo y monolito SrLaCe3_monolito se evidencia una clara mejora al utilizar nanofibras. La nanoestructura aumenta los valores de rendimiento y permite al catalizador alcanzar su mejor comportamiento a menor temperatura, 150 °C menos.

Este fenómeno fue reportado por otros autores, que lo atribuyen a mejoras en los procesos de transferencia de masa en el lecho catalítico constituido por nanofibras [32].

Finalmente, el rendimiento a C_2 de SrLaCe3 se encuentra entre los más altos rendimientos reportados a estas temperaturas. Se cree que los catalizadores tri-componentes muestran los mejores desempeños en reacción de OCM [33]. Notablemente, Othman y colaboradores [34] reportan excelentes rendimientos, de ~ 39 % (el más alto hasta el momento) con microreactores compuestos por membranas de fibra hueca de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF). Sin embargo, estos valores se obtienen a altas temperaturas, 900 °C.

6.5. Conclusiones

Se pudieron sintetizar catalizadores en polvo y monolíticos de SrLaCe y LaCe activos y selectivos para la reacción de OCM. Se sintetizaron nanofibras compuestas por sistemas de LaCe y SrLaCe con diferentes relaciones La/Ce, mediante la técnica de electrospinning. Esto fue corroborado mediante microscopía SEM, donde se observó la obtención de muestras homogéneas y uniformes. Los sistemas nanoestructurados resultaron activos y selectivos para la reacción de OCM, alcanzando altos valores de rendimiento a C_2 a bajas temperaturas (600 °C). Siendo el mejor catalizador, el SrLaCe3, con un rendimiento del 22 % a 600 °C. Por DRX se pudo evidenciar la presencia de óxidos mixtos de La-Ce en las muestras LaCe y SrLaCe en nanofibras. Mediante XPS se detectó la presencia de especies oxígeno activas para OCM. Estas fueron las especies deficientes de electrones, peróxido (O^-) y superóxido (O_2^-), esta última encontrándose en altas concentraciones en la superficie de SrLaCe3.

6.5. Referencias

- [1] C. Karakaya, H. Zhu, B. Zohour, S. Senkan, R.J. Kee, Detailed Reaction Mechanisms for the Oxidative Coupling of Methane over $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ Nanofiber Fabric Catalysts, *ChemCatChem*, 9 (2017) 4538-4551.
- [2] D. Noon, A. Seubsai, S. Senkan, Oxidative Coupling of Methane by Nanofiber Catalysts, *ChemCatChem*, 5 (2013) 146-149.
- [3] P. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhu, Y. Sun, Exploiting shape effects of La_2O_3 nanocatalysts for oxidative coupling of methane reaction, *Nanoscale*, 5 (2013) 10844-10848.
- [4] J. Song, Y. Sun, R. Ba, S. Huang, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Sun, Y. Zhu, Monodisperse Sr- La_2O_3 hybrid nanofibers for oxidative coupling of methane to synthesize C_2 hydrocarbons, *Nanoscale*, 7 (2015) 2260-2264.
- [5] Y.-H. Hou, W.-C. Han, W.-S. Xia, H.-L. Wan, Structure Sensitivity of $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane, *ACS Catalysis*, 5 (2015) 1663-1674.
- [6] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, Cobalt deposited on micro and nanometric structures of ceria and zirconia applied in diesel soot combustion, *Molecular Catalysis*, (2018).
- [7] A.M. Lacoste, I.S. Tiscornia, A.V. Boix, CO preferential oxidation on cordierite monoliths coated with $\text{CuO-CeO}_2/\text{SBA-15}$ catalysts. Further insights into the physico-chemical aspects of the catalytic behavior, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 14238-14251.
- [8] S. Liang, E. Broitman, Y. Wang, A. Cao, G. Veser, Highly stable, mesoporous mixed lanthanum–cerium oxides with tailored structure and reducibility, *Journal of Materials Science*, 46 (2010) 2928-2937.

- [9] A.G. Dedov, A.S. Loktev, I.I. Moiseev, A. Aboukais, J.F. Lamonier, I.N. Filimonov, Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures, *Applied Catalysis A: General*, 245 (2003) 209-220.
- [10] X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, D. Stöver, Lanthanum–Cerium Oxide as a Thermal Barrier-Coating Material for High-Temperature Applications, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1438-1442.
- [11] H. Iida, A. Fujiyama, A. Igarashi, K. Okumura, Steam reforming of toluene over Ru/SrCO₃-Al₂O₃ catalysts, *Fuel Processing Technology*, 168 (2017) 50-57.
- [12] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia, Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃–SiO₂ oxides, *Applied Catalysis A: General*, 369 (2009) 15-26.
- [13] G.R. Gallaher, J.G. Goodwin, C.S. Huang, M. Houalla, XPS and Reaction Investigation of Alkali Promotion of Rh/La₂O₃, *Journal of Catalysis*, 140 (1993) 453-463.
- [14] M.F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O.M. Løvvik, T.E. Norby, A.E. Gunnæs, XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 184 (2011) 399-409.
- [15] E. Paparazzo, XPS studies of damage induced by X-ray irradiation on CeO₂ surfaces, *Surface Science*, 234 (1990) L253-L258.
- [16] B.M. Sollier, L.E. Gómez, A.V. Boix, E.E. Miró, Oxidative coupling of methane on Sr/La₂O₃ catalysts: Improving the catalytic performance using cordierite monoliths and ceramic foams as structured substrates, *Applied Catalysis A: General*, 532 (2017) 65-76.

- [17] M.S. Islam, D.J. Ilett, S.C. Parker, Surface Structures and Oxygen Hole Formation on the La₂O₃ Catalyst. A Computer Simulation Study, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 9637-9641.
- [18] V.J. Ferreira, P. Tavares, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Ce-Doped La₂O₃ based catalyst for the oxidative coupling of methane, *Catalysis Communications*, 42 (2013) 50-53.
- [19] M.V. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova, L.M. Plyasova, G.S. Litvak, V.A. Rogov, V.V. Kaichev, E.M. Slavinskaya, P.A. Kuznetsov, I.A. Polukhina, Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on Mn(Fe)-substituted Sr(La) aluminates, *Applied Catalysis A: General*, 357 (2009) 193-205.
- [20] J.M. Moggia, V.G. Milt, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, Surface characterization of Co,K/La₂O₃ catalysts used for the catalytic combustion of diesel soot, *Surface and Interface Analysis*, 35 (2003) 216-225.
- [21] (!!! INVALID CITATION !!! {}).
- [22] L. Cong, Y. Zhao, S. Li, Y. Sun, Sr-doping effects on La₂O₃ catalyst for oxidative coupling of methane, *Chinese Journal of Catalysis*, 38 (2017) 899-907.
- [23] V.R. Choudhary, S.A.R. Mulla, V.H. Rane, Oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane over strontium-promoted rare earth oxide catalysts, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 71 (1998) 167-172.
- [24] S.L. González-Cortés, J. Orozco, B. Fontal, Oxidative transformation of methane on 1.5 mol% Sr²⁺/La₂O₃-supported nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 213 (2001) 259-271.
- [25] G. Mestl, H. Knözingers, J.H. Lunsford, High Temperature in Situ Raman Spectroscopy of Working Oxidative Coupling Catalysts, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 97 (1993) 319-321.

- [26] V. Stefov, Z. Abdija, M. Najdoski, V. Koleva, V.M. Petruševski, T. Runčevski, R.E. Dinnebier, B. Šoptrajanov, Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. IX: Spectra of protiated and partially deuterated cubic magnesium caesium phosphate hexahydrate, *Vibrational Spectroscopy*, 68 (2013) 122-128.
- [27] P.N. Kechagiopoulos, J.W. Thybaut, G.B. Marin, Oxidative Coupling of Methane: A Microkinetic Model Accounting for Intraparticle Surface-Intermediates Concentration Profiles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 1825-1840.
- [28] J.W. Thybaut, J. Sun, L. Olivier, A.C. Van Veen, C. Mirodatos, G.B. Marin, Catalyst design based on microkinetic models: Oxidative coupling of methane, *Catalysis Today*, 159 (2011) 29-36.
- [29] K. Takanae, E. Iglesia, Rate and Selectivity Enhancements Mediated by OH Radicals in the Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Mn/Na₂WO₄/SiO₂, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 7689-7693.
- [30] S.C. Reyes, E. Iglesia, C.P. Kelkar, Kinetic-transport models of bimodal reaction sequences—I. Homogeneous and heterogeneous pathways in oxidative coupling of methane, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993) 2643-2661.
- [31] Q. Chen, P.M. Couwenberg, G.B. Marin, Effect of pressure on the oxidative coupling of methane in the absence of catalyst, *AIChE Journal*, 40 (1994) 521-535.
- [32] A. Farsi, S.S. Mansouri, Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) S28-S34.
- [33] E.V. Kondratenko, M. Schlüter, M. Baerns, D. Linke, M. Holena, Developing catalytic materials for the oxidative coupling of methane through statistical analysis of literature data, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 1668-1677.

[34] N.H. Othman, Z. Wu, K. Li, An oxygen permeable membrane microreactor with an in-situ deposited Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_{3-δ} catalyst for oxidative coupling of methane, Journal of Membrane Science, 488 (2015) 182-193.



CAPÍTULO 7

Catalizadores Pt-Cu/ Al_2O_3

COPrOx



7. Oxidación Preferencial de CO (COPrOx) utilizando Pt-Cu/Al₂O₃ depositado en soportes estructurados.

7.1. Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de la reacción de Oxidación Preferencial de CO (COPrOx) mediante el desarrollo de catalizadores estructurados preparados a partir de un metal noble, como el Pt, acompañado por un metal de transición, como el Cu. Para tal fin se prepararon catalizadores bimetalicos soportados sobre alúmina. Los metales nobles fueron ampliamente estudiados para la reacción, contemplando en este grupo a aquellos catalizadores de Pt [1-4], Pd [5,6], Ru [7-9], Rh [10,11], y se puede incluir también al oro [12-13].

Los catalizadores basados en Pt se encuentran entre los más estudiados dentro del grupo de los metales nobles. Primeramente, se estudió el comportamiento de este metal en diferentes soportes [1-4, 14]. Luego, se reportaron mejoras en actividad y selectividad con el agregado de promotores [15-16]. Dentro de estos promotores se encuentran otros metales nobles [17-18] o de transición [19-20], entre los cuales se pueden formar compuestos intermetálicos o aleaciones. En particular, la presencia de un promotor compuesto por un metal de transición, o su óxido, proporciona sitios activos para la adsorción y disociación de O₂. Una de las mejoras observadas con respecto a un catalizador no promovido radica en la generación de este nuevo sitio [21], ya que, por ejemplo en el catalizador Pt/Al₂O₃ existe un solo sitio activo, el cual es ocupado completamente por el CO a temperaturas moderadamente bajas. Los metales alcalinos o los óxidos reducibles también demostraron promover al Pt en la reacción de COPrOx [22-23].

En este Capítulo, cómo en los anteriores, se discutirán resultados obtenidos mediante la deposición de estos catalizadores sobre monolitos cerámicos de cordierita y espumas de alúmina. Los mismos serán caracterizados mediante diferentes técnicas para determinar sus propiedades y comprender su comportamiento catalítico.

7.2. Experimental

7.2.1. Preparación de catalizadores en polvo

En primer lugar fueron preparados catalizadores en polvo basados en Pt-Cu/Al₂O₃. Los mismos se sintetizaron por el método de impregnación húmeda. Con el fin de estudiar la influencia de diferentes composiciones de Pt y Cu en la reacción, se prepararon catalizadores con concentraciones nominales de cobre de 4 y 8 % p., y de platino de 0,2 y 0,5 % p.

Para llevar a cabo la preparación se partió de alúmina comercial en polvo (γ -Al₂O₃, PURALOX SBA 230), de 210 m²·g⁻¹ de superficie específica, la cual fue calcinada en mufla utilizando una rampa de 2 °C·min⁻¹ hasta 500 °C, por dos horas.

Luego, a esta alúmina se le incorporó Cu mediante impregnación húmeda a partir de la sal de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O, Merck 99,9%), en las cantidades necesarias para obtener las concentraciones deseadas. Se agregó agua destilada (20 mL) y se calentó en placa calefactora a 110 °C con agitación continua hasta evaporar gran parte del agua y obtener una pasta. Luego, se dejó en estufa a 120 °C durante toda la noche y se calcinó en flujo de aire a 300 °C durante 3 h.

Posteriormente se agregó Pt al sólido calcinado, Cu/Al₂O₃, de forma similar a la detallada en el paso anterior pero a partir de sal de nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂, Aldrich 99,9 %). Finalmente, la muestra se calcinó en flujo de aire a 300 °C por 3 h.

Una vez calcinados, los catalizadores fueron analizados mediante Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma acoplada por Inducción (ICP),

determinándose concentraciones de Pt y Cu (% p.) similares a los valores nominales [21]. En la Tabla 7.1 se pueden observar las concentraciones resultantes.

Tabla 7.1. Composición química de catalizadores (ICP).

Catalizador	Pt (% p.)	Cu (% p.)
Pt0.2Cu4/Al ₂ O ₃	0,18	3,81
Pt0.2Cu8/Al ₂ O ₃	0,26	7,35
Pt0.5Cu4/Al ₂ O ₃	0,44	3,74
Pt0.5Cu8/Al ₂ O ₃	0,44	8,10

Además se prepararon catalizadores monometálicos Pt0.5/Al₂O₃ y Cu8/Al₂O₃, de manera análoga a los bimetálicos.

7.2.2. Preparación de catalizadores estructurados

Las estructuras utilizadas fueron monolitos de cordierita y esponjas de alúmina. En el primer caso la preparación se llevó a cabo utilizando un sustrato de cordierita Corning, de 400 celdas por pulgada cuadrada. Al igual que con los catalizadores estructurados presentados en capítulos previos, se cortaron piezas de cordierita con una sección cuadrada de 1 x 1 cm, y 2 cm de longitud. Las mismas se limpiaron con acetona y agua.

Se prepararon cuatro catalizadores estructurados por el método de washcoating. Las suspensiones utilizadas se realizaron con cada uno de los cuatro catalizadores en polvo previamente sintetizados y calcinados, los cuales se suspendieron en agua destilada, con una concentración del 20 % p. En la totalidad de los catalizadores fueron necesarias cuatro inmersiones de los monolitos en sus respectivas suspensiones, para alcanzar una carga de catalizador de alrededor del 12 % con respecto a la masa de monolito de cordierita.

Una vez preparados, estos catalizadores se calcinaron en flujo de aire a 300 °C, durante tres horas. Los monolitos fueron denominados de acuerdo a los catalizadores en polvo que les dieron origen, de la siguiente manera: M(Pt0.2Cu4), M(Pt0.2Cu8), M(Pt0.5Cu4) y M(Pt0.5Cu8).

Idénticamente a lo detallado en los párrafos anteriores, se cortaron piezas de 1 x 1 cm, x 2 cm de largo de espumas de alúmina (GoodFellow, 86% porosidad). Se procedió a realizar una suspensión al 20 % p. del catalizador con mayor contenido de metales, Pt0.5Cu8/Al₂O₃. Al realizar el washcoating se necesitó de un equipo de vacío para succionar la suspensión y asegurar el ingreso de la misma en las cavidades internas de la espuma. Se necesitaron tres inmersiones para obtener una carga de masa activa de aproximadamente el 12 %. Finalmente, las estructuras se calcinaron en flujo de aire a 300 °C durante tres horas, y se la denominó E(Pt0.5Cu8).

Además, los catalizadores monometálicos se depositaron sobre monolitos de cordierita de igual manera que los bimetalicos, obteniéndose así MPt0.5 y MCu8.

7.2.3. Evaluación catalítica

Antes de ser evaluados, los catalizadores estructurados fueron reducidos en flujo de H₂(20%)/He, a 5 °C · min⁻¹ hasta 300 °C, durante dos horas. Las condiciones de reacción fueron similares a las empleadas con los catalizadores en polvo [21]. La corriente de alimentación se compuso de 1% CO, 1% O₂, 40 % H₂ y He. El caudal total se ajustó de acuerdo a la masa de catalizador incorporado a cada monolito, manteniendo la relación *Masa de catalizador/Caudal total* = 2,1 mg·cm⁻³·min.

La conversión de monóxido de carbono (X_{CO} , Ecuación 7.1) y la selectividad de oxígeno hacia dióxido de carbono (S_{O_2} , Ecuación 7.2) se calcularon de la siguiente manera:

$$X_{CO} = [(C_{CO}^0 - C_{CO})/C_{CO}^0] \cdot 100 \% \quad (7.1)$$

$$S_{O_2} = \frac{1}{2} [(C_{CO}^0 - C_{CO}) / (C_{O_2}^0 - C_{O_2})] \cdot 100 \% \quad (7.2)$$

Adicionalmente, se realizaron diversos tests de estabilidad catalítica. Para ello, se analizó el catalizador más activo y selectivo en condiciones de reacción a la temperatura de mejor comportamiento durante 22 h. Luego se estudió el agregado de 10 % de CO₂ y 10 % de H₂O por un total de 122 h.

7.2.4. Caracterización

Para conocer las propiedades fisicoquímicas de los distintos materiales, los mismos fueron caracterizados mediante XPS, TPR, ICP. Se estudió la morfología de los recubrimientos y polvos mediante SEM-EDX. Además, se realizaron estudios de estabilidad mecánica de los distintos recubrimientos sobre las estructuras para conocer la adherencia de los mismos.

7.3. Resultados y discusión

7.3.1. Estabilidad mecánica de capa catalítica

En la Figura 7.1 se presentan resultados de estabilidad de capa catalítica de la espuma E(Pt0.5Cu8) y el monolito M(Pt0.5Cu8). Puede observarse que sobre el catalizador monolítico permanece aproximadamente un 80 % de masa activa, y la pérdida del 20 % sucede durante los primeros 10 minutos del test. Estos valores

reflejan una buena adherencia del recubrimiento del catalizador a la estructura, lo que sugiere un apropiado uso en el sistema de reacción y un posterior escalado industrial.

Con respecto a la espuma catalítica, se refleja en la gráfica que sólo permanece en el catalizador un 15 % de masa activa. Esto indica una gran pérdida de catalizador, mayoritariamente durante los primeros 15 min de la prueba de estabilidad mecánica. La débil adherencia presentada por este sistema puede deberse a una mala afinidad entre el recubrimiento y el material de la estructura, por diferencias de potencial Z de ambos materiales o tamaño de partículas.

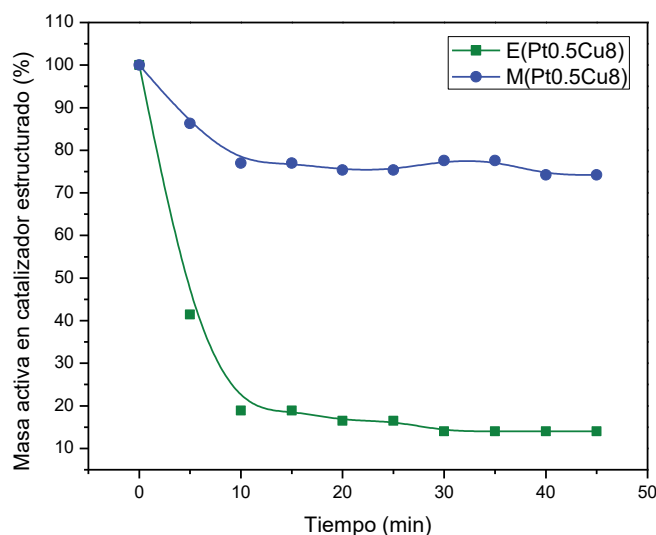


Figura 7.1. Evolución de masa activa de catalizador sobre las estructuras durante la evaluación de estabilidad mecánica.

7.3.2. Estudios de morfología catalítica mediante SEM – EDX.

En la Figura 7.2 se presentan las micrografías del catalizador Pt0.5Cu8/Al₂O₃ en polvo (A - B), monolítico M(Pt0.5Cu8) (C - D) y espuma E(Pt0.5Cu8) (E - F). En las primeras imágenes (A y B) se observa la morfología de las partículas del catalizador en polvo. Se puede detectar una determinada porosidad y una forma aproximadamente esférica. Además, pareciera que éstas están formadas por aglomeraciones de partículas más pequeñas, tal como se ve en la magnificación (B).

En las imágenes del monolito M(Pt0.5Cu8), particularmente en (C) se exhibe un cubrimiento total y homogéneo. En la micrografía (D) pueden observarse las partículas de la figura (B) recubriendo la superficie de la pared monolítica. Además, se muestra que las partículas ingresan en los macroporos de la cordierita, favoreciendo posiblemente la adherencia de la capa catalítica a la estructura, lo cual fue analizado en la sección 7.3.1.

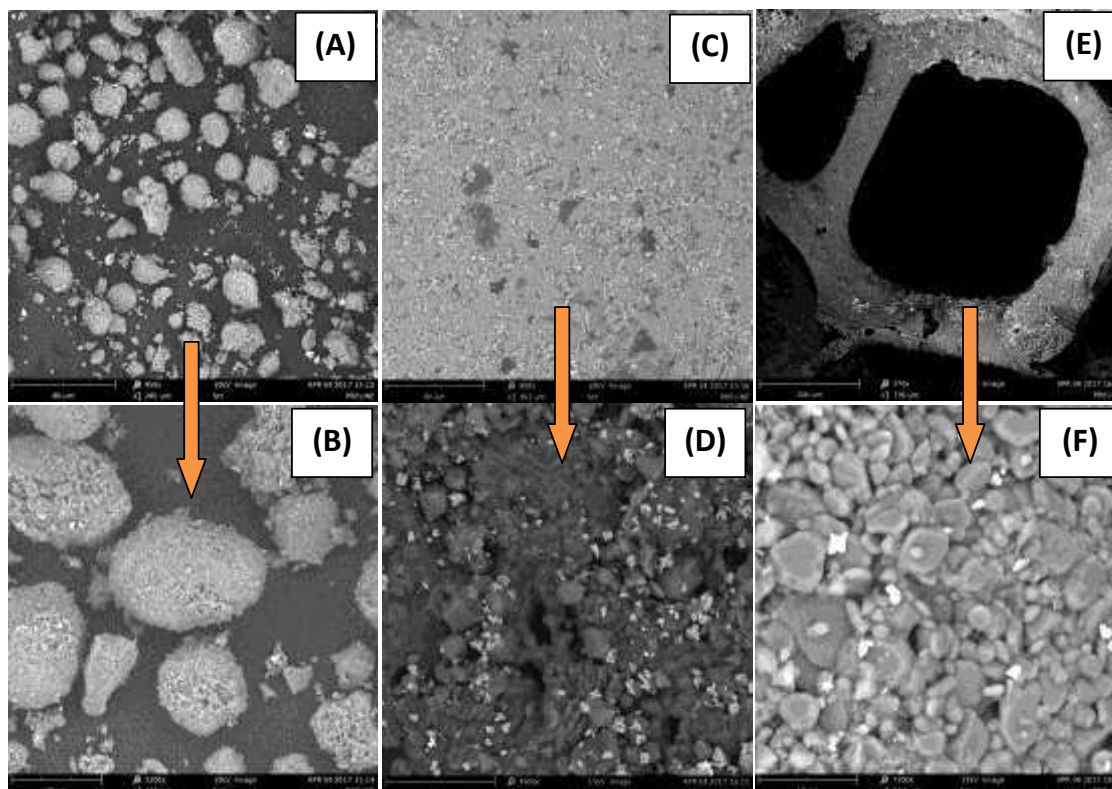


Figura 7.2. (A - B) Micrografías SEM con distinto objetivo del catalizador en polvo Pt0.5Cu8/Al₂O₃. (C - D) Micrografías SEM con distinto objetivo de M(Pt0.5Cu8). (E - F) Micrografías SEM con distinto objetivo de E(Pt0.5Cu8).

En la micrografía (E) se presenta el recubrimiento en la espuma cerámica y puede detectarse que el mismo no es homogéneo, ya que se exhiben partes sin cubrir, lo cual estaría relacionado con la débil adherencia detectada en estos sistemas en la sección 7.3.1, la presencia de aglomerados que pueden desprenderse durante la prueba de estabilidad mecánica. En la última figura, (F), se aprecian también pocas partículas depositadas sobre las paredes de la espuma.

7.3.3. Estudios de Reducción a Temperatura Programada

Los catalizadores monolíticos calcinados M(Pt-Cu), como así también la espuma E(Pt0.5Cu8) fueron analizados mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada. El análisis fue realizado utilizando una corriente de H₂/Ar y una rampa de calentamiento de 10 °C×min⁻¹ hasta 900 °C. Previamente a la reducción, los sólidos fueron tratados in situ en una corriente de Ar a 200 °C durante 30 minutos.

En la Figura 7.3 se presentan los perfiles de reducción de los distintos sistemas estructurados. En todos, se evidencia un pico aproximadamente a 225 °C asociado a la reducción del CuO. Lo cual se corresponde con lo reportado en estudios previos de estos sistemas en polvo [21]. En dicho trabajo se presenta, además, un catalizador monometálico Cu (8 %p.)/Al₂O₃, el cual exhibió dos picos de reducción, cuyos máximos se ubicaron a 276 °C y 312 °C y corresponden a la reducción de CuO. Por su parte, los catalizadores bimetálicos en polvo mostraron un solo pico, asociado a la reducción de CuO. El mismo pico apareció a 265 °C, a menor temperatura. Esto podría estar sugiriendo la presencia de sitios activos Pt-CuOx más estables para la COPrOx [20]. Por otro lado, teniendo en cuenta la presencia de las estructuras, la menor temperatura de reducción en la señal de los catalizadores estructurados con respecto a la del polvo podría deberse a una mejor distribución del flujo de reacción y/o mejor dispersión de la fase activa en la estructura. Particularmente, el pico de reducción de CuO del monolito M(Pt0.5Cu4) se encuentra desplazado levemente a menores temperaturas, sugiriendo una mayor reducibilidad de sitios.

Por otro lado, también se observa un hombro alrededor de 200 °C, que corresponde a la reducción de especies de platino [24].

Finalmente, mediante este experimento se puede comprobar que toda la fase activa presente en estos catalizadores se encuentra reducida antes de comenzar la reacción.

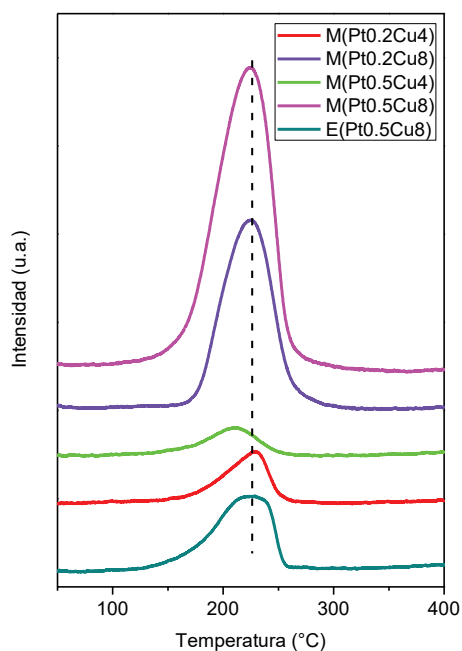


Figura 7.3. Estudios TPR sobre catalizadores estructurados.

7.3.4. Estudios de XPS de la superficie catalítica

Los catalizadores estructurados M(Pt0.2Cu8), M(Pt0.5Cu4), M(Pt0.5Cu8) y E(Pt0.5Cu8) fueron reducidos in situ a 300 °C en la cámara de pre-tratamiento del instrumento antes de ser analizados por XPS. Por otro lado, M(Pt0.5Cu4) se analizó también luego de ser utilizado en la evaluación catalítica para estudiar posibles cambios durante su exposición a la atmósfera de reacción.

En estos catalizadores estructurados, además de estudiar las regiones Cu 2p, Pt 4d, O 1s, Al 2s, Al 2p-Pt 4f, se midieron las regiones Mg 2p y Si 1s, pertenecientes a los componentes de la cordierita. Estas últimas no se introducen en las tablas, sólo fueron analizadas para detectar su presencia en los catalizadores monolíticos, ya que la cordierita está compuesta por: MgO, SiO₂ y Al₂O₃. Se utilizó el ánodo de Mg como

fuente de rayos X y al pico de C 1s como energía de enlace de referencia (284,6 eV).

La Figura 7.4 muestra los espectros de las regiones Pt 4d_{5/2} (A) y Cu 2p (B).

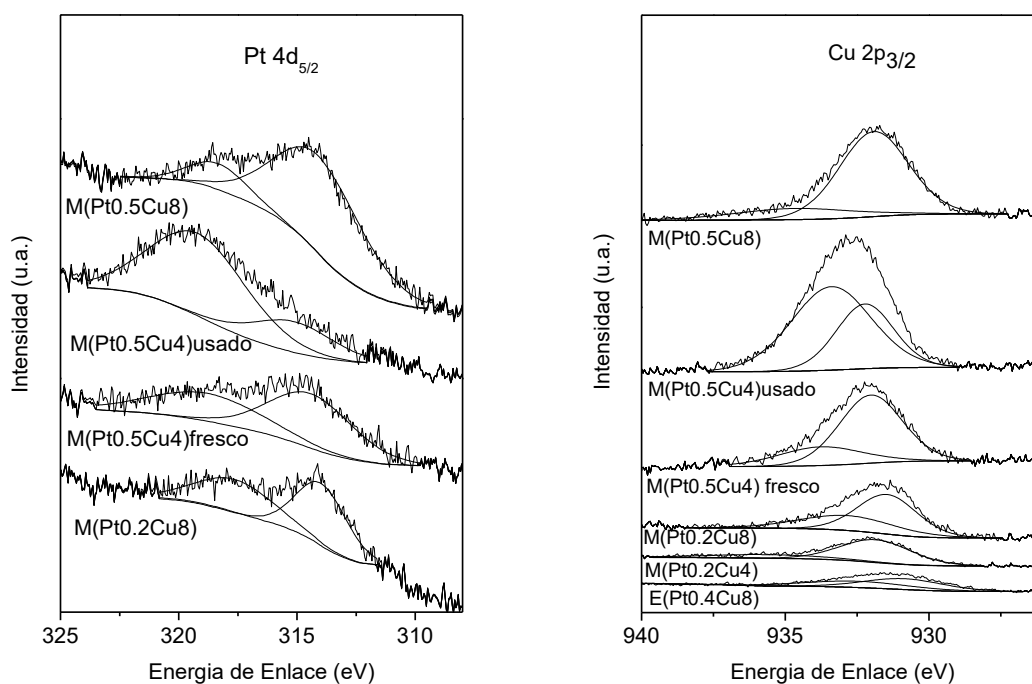


Figura 7.4. XPS en las regiones Pt 4 d_{5/2} (A) y Cu 2p_{3/2} (B). Espectros de catalizadores estructurados Pt-Cu/Al₂O₃.

Las señales de las regiones de Pt 4d fueron deconvolucionadas con dos picos, indicando por lo tanto la presencia de dos especies de platino. La componente principal, alrededor de 314 eV (Tabla 7.2), fue asignada a Pt (0). Aquellas presentes a mayor energía de enlace corresponderían a un estado más oxidado de este metal (PtOx). En el espectro correspondiente a M(Pt0.5Cu4)usado, analizado luego de la reacción, se puede observar un incremento de la componente asociada a PtOx, si se compara con el espectro del mismo catalizador reducido. Esto se corresponde con la exposición de la muestra a las condiciones de reacción. Cabe destacar que no se presentan espectros de la espuma en la región de Pt 4d, ya que no se detectaron

señales de este elemento en la muestra. Esto puede ser debido a que la concentración de Pt es muy pequeña y no logra detectarse por la alta dispersión de fase activa en un soporte de alta superficie, como es la espuma de alúmina.

Tabla 7.2. Resultados XPS de catalizadores estructurados.

Catalizador	Energía de enlace (eV)/FWHM		Relación atómica Pt/Cu	
	Pt 4d _{5/2}	Cu 2p _{3/2}	Superficial	Volumétrica
M(Pt0.2Cu8)	314,0 (2,6)	931,5 (2,5)	0,18	0,01
	317,6 (3,9)	932,9 (3,8)		
M(Pt0.5Cu4)	314,4 (4,2)	932,0 (2,6)	0,27	0,04
	318,8 (5,6)	933,8 (3,4)		
M(Pt0.5Cu4) _{usado}	315,1 (4,0)	932,4 (2,7)	0,21	0,04
	319,2 (4,8)	934,0 (2,7)		
M(Pt0.5Cu8)	314,1 (4,4)	932,0 (3,2)	0,28	0,02
	318,3 (3,4)	936,3 (3,7)		

Los espectros Cu 2p de todas las muestras presentan el desdoblamiento spin-orbital Cu 2p_{3/2}-Cu 2p_{1/2}, tal como fue observado previamente con los catalizadores en polvo [21]. A los fines prácticos, en la Figura 7.4 (B) se presenta para su análisis el desdoblamiento Cu 2p_{3/2}. En los espectros de las muestras frescas la señal del Cu presenta la contribución de dos especies, una mayoritaria a menor energía que corresponde al Cu(0), y otra minoritaria que corresponde al cobre oxidado. Debido a la ausencia de satélites (asociados al Cu²⁺) se puede inferir que la especie Cu oxidado corresponde al Cu¹⁺, que coexistiría con Cu(0) [25]. El caso del catalizador usado en reacción, M(Pt0.4Cu5)usado, la especie mayoritaria en el espectro es la correspondiente al cobre oxidado, pero también se detecta la presencia del Cu(0). La espuma E(Pt0.5Cu8) presenta señales muy débiles debido a que la superficie de la muestra es heterogénea y la fase activa se encuentra altamente distribuida en dicha superficie como se dijo anteriormente.

Por otro lado, la relación atómica superficial Pt/Cu resultó mayor a la obtenida volumétricamente, indicando que existe un enriquecimiento superficial del metal más activo para la reacción, tal como ocurrió con los catalizadores en polvo. En trabajos anteriores se ha atribuido este enriquecimiento superficial de platino a la estrategia de preparación seguida. En la misma se combinó la impregnación de la sal de platino en el material Cu/Al₂O₃ con una temperatura de calcinación relativamente baja (300 °C), la cual previene la formación de la espinela inactiva CuAl₂O₄ y favorece las interacciones Pt-Cu, con el Pt preferencialmente expuesto a los reactivos.

Otro aspecto interesante a destacar es que dicha relación superficial no se modificó sustancialmente con las diferentes cargas metálicas. Estos resultados permitieron concluir que los átomos de platino están situados preferencialmente en la superficie de los catalizadores, y que una pequeña carga de este metal noble es suficiente para obtener un catalizador muy eficiente.

7.3.5. Actividad catalítica

En la Figura 7.5 (A) se presentan los resultados de conversión de CO en función de la temperatura y en la imagen (B) los resultados de selectividad de O₂ a la reacción de COPrOx vs temperatura. Puede observarse que los catalizadores con mayor contenido de platino mostraron mejor comportamiento que aquellos con 0,2 % p. En este sentido, el catalizador M(Pt0.5Cu8) alcanzó 100 % de conversión de CO a 110 °C y se mantuvo hasta los 120 °C, mientras que el catalizador M(Pt0.5Cu4) mostró el máximo de conversión de 96 % a 110 °C. Por otro lado, en los catalizadores con 0,2 % de Pt, las curvas de conversión de CO resultaron muy similares. El monolito con 8 % p. Cu alcanzó la máxima conversión de CO de 84 % a 150 °C, en tanto que con el otro catalizador se obtuvo 87 % de conversión a 160 °C. El comportamiento catalítico de estos materiales señala que un pequeño incremento en la concentración de platino (0,2 a 0,5 % p.) mejora notablemente la conversión de CO a baja temperatura, lo cual

ya se había reportado en trabajos previos del grupo al estudiar los respectivos catalizadores en polvo [21]. Además, con mayor contenido de Cu, se alcanzan mejores resultados.

En la Figura 7.5 se presentan los resultados de monolitos mono-metálicos MCu8 y MPt0.5. Puede observarse que en ambos casos, la conversión y selectividad es menor que en los bi-metálicos. Esto confirma el efecto sinérgico del Pt y Cu que mejora la actividad y selectividad en los catalizadores Pt-Cu. En este sentido, Kugai y colaboradores [16] y Komatsu y colaboradores [20] reportaron que al promover el platino con Cu, se mejoraba notablemente la actividad del catalizador, y más aún en el rango de temperaturas bajas, dentro del cual opera la celda de combustible PEM (80-150°C).

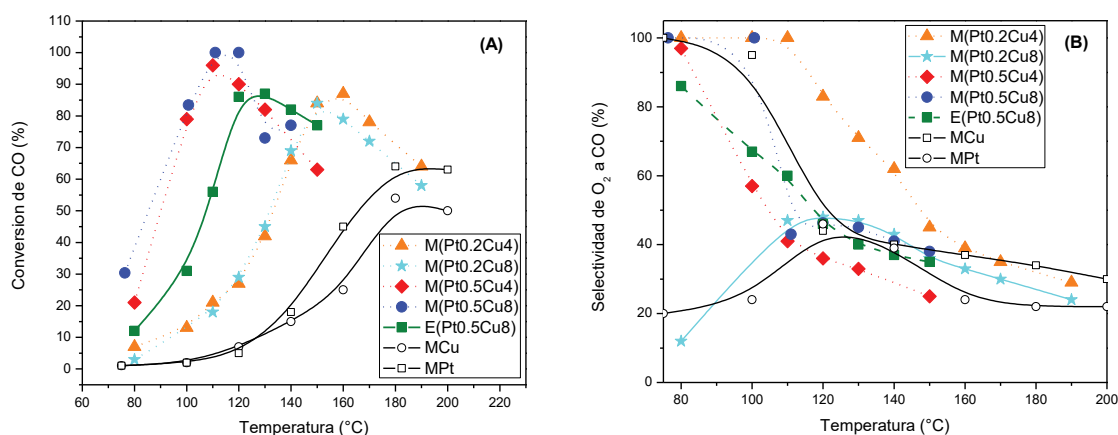


Figura 7.5. (A) Conversión de CO vs Temperatura. (B) Selectividad de O₂ vs Temperatura.

En general los valores de los máximos de conversión que se obtuvieron con los catalizadores estructurados estuvieron muy próximos a los de los catalizadores en polvo previamente estudiados, aunque en el caso de los monolitos con menor contenido de platino, la temperatura a la que se alcanzó el máximo fue alrededor de 30 °C superior [21].

Con respecto a la espuma E(Pt0.5Cu8) puede observarse en la gráfica de la Figura 7.5(A) que el mayor valor de conversión de CO es del 87% a 130 °C. Si se

compara con el sistema monolítico con igual concentraciones de metales, M(Pt_{0.5}Cu₈), se evidencia un claro corrimiento del máximo de conversión a mayores temperaturas, de 110 a 130 °C, y una disminución del 7% de este valor máximo, de 100 a 87 %. Esto estaría indicando que la geometría y material de la estructura influye en el comportamiento catalítico de la reacción. Posiblemente debido a mejoras en los procesos de transferencia de masa y energía, o a una mejor disponibilidad de sitios activos.

Con respecto a la selectividad, los valores decrecen con el aumento de la temperatura en la mayoría de los catalizadores, de manera similar a lo observado en catalizadores en polvo [21]. Sin embargo, en M(Pt_{0.2}Cu_{0.8}) se observa un máximo de selectividad de 48 % a 120 °C. De la misma manera, el mono-metálico MCu presenta un máximo valor de selectividad (43 %) a la misma temperatura (120 °C). El catalizador MPt posee un comportamiento similar al de los demás catalizadores, disminuyendo la selectividad con el aumento de la temperatura.

El hecho de registrar un desempeño catalítico más pobre en materiales basados en Pt mono-metálicos con respecto a los bimetálicos Pt-Cu podría deberse a que la superficie del catalizador se recubre de moléculas de CO y no permite la adsorción de O₂. En tanto que el rol del cobre podría ser debilitar la adsorción de CO sobre los sitios metálicos del Pt debido a una transferencia electrónica del metal noble al otro metal, como así también proveer sitios adicionales para la adsorción/activación de O₂ [21].

Zhang y colaboradores [26] estudiaron sistemas Pt(5%)-Cu-Fe/Al₂O₃ soportados sobre monolitos de cordierita. En dicho trabajo se analizaron diferentes condiciones de operación (concentración de O₂, adición de agua y CO₂, velocidad espacial). Cabe destacar que con un contenido de Pt cinco veces mayor que el estudiado en esta tesis y en condiciones similares, reportaron la conversión total de CO en un intervalo entre 50 y 150 °C.

Por otro lado, el comportamiento de la selectividad de la espuma fue muy similar al del polvo, ya que disminuye al incrementarse la temperatura. Al comparar esta

evolución con la del sistema monolítico, podría entonces afirmarse lo que se sugirió en los párrafos precedentes. Es decir, que los componentes activos (Pt y Cu) se ubican de diferente manera en los recubrimientos de los monolitos y espumas generando distintos comportamientos catalíticos.

7.3.5.1. Algunas consideraciones sobre el mecanismo de reacción

Para la reacción de oxidación preferencial de CO sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ se ha reportado que existe una adsorción competitiva entre CO, H₂ y O₂ sobre un mismo sitio. A bajas temperaturas la superficie se encuentra cubierta por CO e impide la adsorción de O₂ e H₂. Estos últimos pueden adsorberse solo cuando se desorbe el CO, es decir, a temperaturas mayores [21].

Al añadir otro elemento al sistema Pt/Al₂O₃, se mejora notablemente el comportamiento catalítico. En este sentido, Komatsu y colaboradores postularon que cuando el platino se encuentra formando una aleación con cobre, se debilita la adsorción del CO, pero permite la adsorción de oxígeno [20].

En sistemas catalíticos formados por una aleación Pt - M (M: metal de transición), la fase bimetálica se genera en la síntesis o durante el tratamiento de reducción. Sin embargo, cuando el catalizador es sometido a las condiciones de reacción de la COPrOx, el metal noble se segrega y además es posible la formación de un óxido metálico, MOx [22]. Al estar estas especies en íntimo contacto, la presencia de MOx no sólo proporciona el oxígeno reactivo, sino también debilita la adsorción de CO sobre el Pt debido a la fuerte interacción entre ellos.

La existencia de especies Pt-CuOx que se derivan de la aleación de Pt-Cu, funcionan como sitios activos duales donde el CO adsorbido sobre el Pt reacciona con el oxígeno activo proporcionado por CuO en la interfase (Figura 7.6).

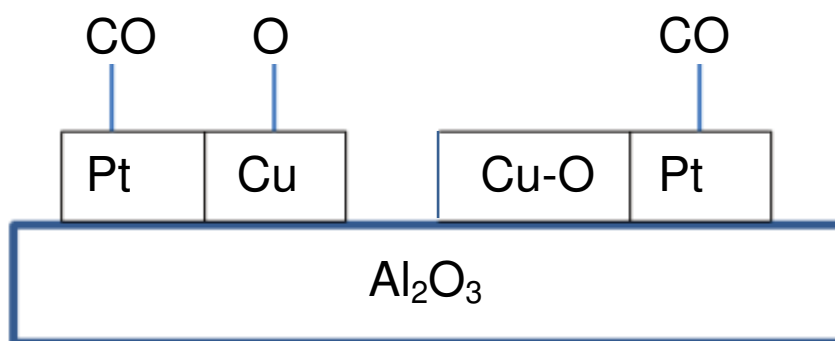


Figura 7.6. Esquema de mecanismo de reacción de COPrOx sobre catalizadores Pt-Cu/Al₂O₃.

7.3.6. Estabilidad catalítica

En la Figura 7.7 se presentan los resultados de estabilidad catalítica del monolito M(Pt0.5Cu8) bajo iguales condiciones de reacción que en el apartado 7.3.5. Se muestran, además, los resultados de estabilidad catalítica luego del agregado de 10 % de CO₂ y de 10 % de H₂O. Puede observarse que, en condiciones de reacción, la conversión se mantiene al 100 % durante 22 h y la selectividad también permanece constante. Luego al agregar al flujo de entrada 10 % de CO₂ se observa que la conversión de CO decrece con el tiempo, llegando al 78 % luego de 120 h. En este caso, la selectividad de O₂ a CO₂ presenta un leve aumento, alcanzando el 60 % previo al agregado de H₂O. Finalmente, cuando se le adiciona a la alimentación 10 % de H₂O se recupera la conversión del 100 %, con una selectividad del 44 %.

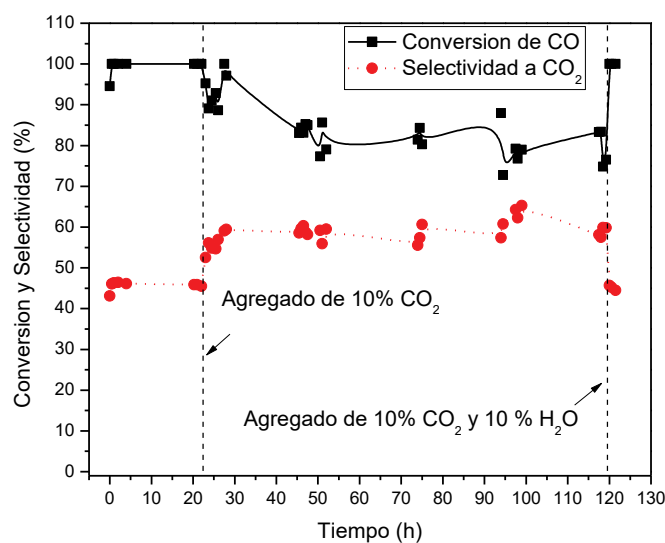


Figura 7.7. Resultados de estabilidad catalítica de M(Pt_{0.5}Cu₈) a 110 °C. Condiciones de reacción: 1% CO, 1% O₂, 40% H₂, 10 % CO₂, 10 % H₂O, balanceados en He.

Según Parinyaswan y colaboradores [27] el CO₂ promueve la reacción inversa de WGS disminuyendo velocidad de reacción por la eliminación de CO. Además, a bajas temperaturas el CO₂ se disocia sobre los sitios de Pt generando una concentración efectiva de CO mayor en la superficie catalítica y, por lo tanto, reduciendo la velocidad de oxidación. Esto podría explicar la disminución de la conversión de CO al introducir 10 % de CO₂ en la corriente de reacción. Estos mismos autores estudian el efecto del agregado de H₂O al sistema en catalizadores Pt-Pd/CeO₂, observando un aumento de la actividad de los catalizadores. Este aumento se lo atribuyen a dos posibles causas: una es que el H₂O promueve la conversión del CO en CO₂; la otra causa es que se forman grupos oxidrilos en la superficie del catalizador debido a la adsorción de agua, y estos grupos son más oxidantes que el propio O₂ aumentando la velocidad de oxidación de CO y H₂O. Esto explicaría el aumento de conversión y la disminución de selectividad observada cuando se le agrega H₂O al sistema.

7.4. Conclusiones

Los resultados catalíticos indican que los catalizadores estructurados resultaron muy activos para la reacción de COPrOx, alcanzando a 110 °C conversiones de CO de 100 y 87 % en el caso del monolito más activo y selectivo, y de la espuma, respectivamente. Además, mediante un test de estabilidad catalítica se puede concluir que bajo condiciones de reacción el mejor catalizador monolítico, M(Pt0.5Cu8), resulta estable en el tiempo inclusive. Por otro lado, dicho catalizador monolítico resulta estable luego del agregado de CO₂ y H₂O al sistema, para simular condiciones de trabajo más cercanas a la realidad.

Mediante microscopia electrónica de barrido se comprobó que el film catalítico cubrió los macroporos de la cordierita. No se evidenciaron muy buenos recubrimientos para la espuma. Esto fue comprobado, además, por la prueba de estabilidad mecánica de capa catalítica sobre ambas estructuras.

Por medio de TPR se observó que las especies activas del sistema se encontraban totalmente reducidas antes de comenzar la reacción, mientras que por XPS se confirma que las especies están reducidas, aunque se observó una pequeña fracción de componentes oxidados superficialmente de Pt y Cu, y un enriquecimiento de Pt y Cu en la superficie.

7.5. Referencias

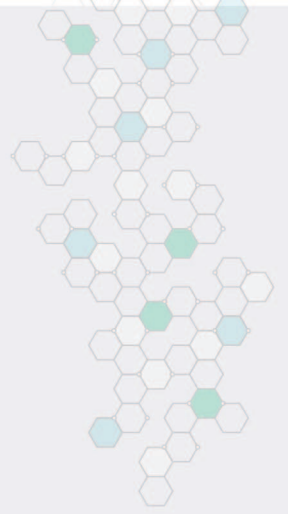
- [1] M.J. Kahlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, J. Catal 171 (1997) 93-105.
- [2] A. Manasilp, E. Gulari, Appl. Catal. B: Environmental 37 (2012) 17-25.
- [3] R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano-Lotina, L. Daza, J. Power Sour. 192 (2009) 114-119.
- [4] I. H. Son, M. Shamsuzzoha, A. M. Lane, Journal of Catalysis 210 (2002) 460 - 465.
- [5] F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, Appl. Catal. B: Environmental 54 (2004) 59-66

- [6] P.V. Snytnikov, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyrunnikov, N.B. Shitova, D.A. Shlyapin, *Appl. Catal. A: General* 239 (2003) 149–156.
- [7] Y.F. Han, M. Kinne, R.J. Behm, *Appl. Catal. B: Environmental* 52 (2004) 123-134.
- [8] Y.H. Kim, S.D. Yim, E.D. Park, *Catal. Today* 185 (2012) 143-150
- [9] C. Wang, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, *J. Power Sourc.* 202 (2012) 200- 208.
- [10] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A: General* 250 (2003) 255-263.
- [11] Y.F. Han, M.J. Kahlich, M. Kinne, R.J. Behm, *Appl. Catal. B: Environmental* 50 (2004) 209-218.
- [12] J. Fonseca, S. Royer, N. Bion, L. Pirault-Roy, M.C. Rangel, D. Duprez, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environmental* 128 (2012) 10-20.
- [13] T. Shodiya, O. Schmidt, W. Peng, N. Hotz, *J. Catal.* 300 (2013) 63–69.
- [14] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl, *J. Catal.* 237 (2006) 1-16.
- [15] T. Mozer, F.B. Passos, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13369-13378.
- [16] J. Kugai, T. Moriya, S. Seino, T. Nakagawa, Y. Ohkubo, H. Nitani, T.A. Yamamoto, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4456-4465.
- [17] Y. Liu, B. Liu, Y. Liu, Q. Wang, W. Hu, P. Jing, L. Liu, S. Yu, J. Zhang, *Appl. Catal. B: Environmental* 142-143 (2013) 615-625.
- [18] S. Y. Chin, O.S. Alexeev, M. D. Amiridis, *J. Catal.* 243 (2006) 329-339.
- [19] D.I. Potemkin, E.Yu. Filatov, A.V. Zadesenets, P.V. Snytnikov, Yu.V. Shubin, V.A. Sobyenin, *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 683–689
- [20] T. Komatsu, M. Takasaki, K. Ozawa, S. Furukawa, A. Muramatsu, *J. Phys. Chem C* 117 (2013) 10483-10491.
- [21] L. E. Gómez, B. M. Sollier, M. D. Mizrahi, J. M. Ramallo López, E. E. Miró, A. V. Boix, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3719-3729.
- [22] K. Liu, A. Wang, T. Zhang, *ACS Catal.* 2 (2012) 1165-1178.

- [23] H. Tanaka, M. Kuriyama, Y. Ishida, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. A: General 343 (2008) 117-124.
- [24] A. Sirijaruphan, J.G. Goodwin, R.W. Rice, D. Wei, K.R. Butcher, G.W. Roberts, J.J. Spivey, Appl. Catal. A: Gen. 281 (2005) 1-9.
- [25] A.M. Lacoste, I.S. Tiscornia, A.V. Boix, Int. J. Hydrogen Energy (2018) 1-14.
- [26] Q. Zhang, L. Shore, R.J. Farrauto, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 10874-10880.
- [27] A. Parinyaswan, S. Pongstabodee, A. Luengnaruemitchai, Int. J. Hydrogen Energy 21 (2006) 1942-1949.

CAPÍTULO 8

Conclusiones Finales



8. Conclusiones Finales y Actividades Futuras

8.1. Conclusiones Finales

8.1.1. Aspectos generales

Durante el trabajo de tesis se estudiaron diversos sistemas catalíticos estructurados para ser aplicados en dos reacciones de oxidación: Acoplamiento Oxidativo de Metano (OCM) y Oxidación Preferencial de Monóxido de Carbono (COPrOx). En principio, se seleccionaron catalizadores previamente estudiados en la bibliografía y reportados como activos y selectivos en las reacciones de análisis. El objetivo fue investigar los efectos de diferentes sustratos estructurados con diversas geometrías en el comportamiento catalítico.

Los sustratos elegidos para trabajar fueron: monolitos de cordierita tipo panal de abeja, y diferentes espumas cerámicas compuestas por alúmina, silicato de aluminio y silicato de circonio estabilizado con magnesio. Para la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano se estudió, en primer lugar, el sistema catalítico Sr/La₂O₃, el cual se depositó en los sustratos estructurados previamente mencionados, realizándose un estudio de estabilidad mecánica del recubrimiento catalítico. Los catalizadores estructurados que resultaron estables mecánicamente fueron los depositados en monolitos de cordierita y en espumas de alúmina. Por lo que estos fueron evaluados en reacción de OCM y, los sistemas monolíticos resultaron doblemente más activos y selectivos que los propios catalizadores en polvo. Es por esto que se profundizó su estudio para comprender las causas de esta mejora.

Para tal fin, se llevaron a cabo diversos experimentos y se encontraron dos causas a la mejora catalítica observada al depositar las capas activas sobre monolitos

de cordierita. La primer causa fue la establecida como la geometría del sustrato, la cual proporciona un flujo de gases más homogéneo resultando en un mejor contacto de reactivos en la fase gas y la superficie del catalizador, lo que genera un marcado aumento de rendimiento a C_2 . La segunda causa sería la incorporación de Mg y Si de la cordierita al recubrimiento catalítico, fenómeno que se promueve a altas temperaturas (800 °C). Además, cabe destacar que el sistema Sr/La₂O₃ sobre monolitos de cordierita, resultó ser estable en condiciones de reacción durante 100 h a elevadas temperaturas (800 °C).

Por esta razón, se continuó el estudio de la reacción de OCM con catalizadores monolíticos, pero con el agregado de un nuevo elemento a las formulaciones, el calcio. Esto fue así, debido a que en la literatura se reportan a los catalizadores tri-componentes con excelentes desempeños en OCM. Además, se decidió aprovechar una fuente de desecho de la industria avícola como precursora del calcio. Por esta razón, se estudiaron diferentes formulaciones de Sr-La/CaO con distintas composiciones de Sr y La. Los catalizadores más activos y selectivos fueron los que contenían mayores concentraciones de Sr y La: Sr(16 % p.)/La(10 % p.)/CaO. Al comparar la fuente de calcio de la industria avícola con una sintética comercial, con la primera se obtuvieron mejores resultados.

Al obtener buenos resultados con el sistema tri-componente, se decidió seguir con el estudio de Sr/La₂O₃ con el agregado del Ce. En primer lugar se preparó un catalizador en polvo Ce-La y otro con el agregado de Sr. Se obtuvieron buenos resultados con ambos a menor temperatura (700 - 750 °C). Más específicamente, el catalizador Sr-Ce-La presentó un buen rendimiento a etano y etileno, de aproximadamente el 18 % a 750 °C. Por lo que se decidió depositar este sistema en un monolito de cordierita y se obtuvo un rendimiento mayor, del 20 %.

Por otro lado, continuando con el estudio de las diferentes estructuras, se decidió analizar la nano-estructura de los catalizadores. Para lo cual se sintetizaron diversos

sistemas La-Ce y Sr-La-Ce con diferentes composiciones por la técnica de electrospinning. Los mismos resultaron muy activos y selectivos para la reacción de OCM. Logrando obtener muy buenos resultados a bajas temperaturas (500-600 °C).

Finalmente, para el estudio de la reacción de COPrOx se seleccionó el sistema catalítico de Pt-Cu/Al₂O₃. Diversas composiciones de Pt y Cu fueron estudiadas, y fueron depositadas en monolitos de cordierita y espumas de alúmina. En todos los casos se obtuvieron catalizadores activos y selectivos para la reacción. Sin embargo, el catalizador que presentó mayor actividad y selectividad fue el de mayor contenido de Pt y Cu. Por otro lado, al comparar las dos estructuras se obtuvieron mejores resultados, nuevamente, con las películas catalíticas depositadas en monolitos de cordierita.

8.1.2. Estudio de catalizadores estructurados para la reacción de OCM

8.1.2.1. Catalizadores estructurados de Sr/La₂O₃

Para estos sistemas se obtuvieron películas catalíticas homogéneas y mecánicamente estables mediante el recubrimiento de monolitos de cordierita con Sr(2 % p.)/La₂O₃ y Sr(5 % p.)/La₂O₃, con la adición de sílice como binder. Sin embargo, se observó una estabilidad mecánica muy débil cuando el monolito de cordierita se recubrió por primera vez con La₂O₃, seguido de la impregnación de Sr. Esto podría deberse a interacciones ácido-base entre el revestimiento de lantana y la solución de nitrato de Sr.

Por otro lado, la espuma de alúmina recubierta mostró una porosidad adecuada para permitir retener las partículas de catalizador, produciendo una película homogénea y estable. En el caso de las demás espumas estudiadas (silicato de aluminio y espumas de zirconia estabilizadas con magnesia), los recubrimientos obtenidos presentaron una adherencia muy baja.

La caracterización mediante XPS de la superficie catalítica de ambos polvos y catalizadores estructurados, indica que el La está presente principalmente como hidróxido y carbonato, y el Sr como carbonato. Sin embargo, en el caso de los catalizadores monolíticos de cordierita, una modificación en la señal de La 3d sugiere una fuerte interacción del La con su entorno químico, muy probablemente con sílice y / o magnesio. Esta interacción podría originarse por la migración de los componentes de cordierita hacia la película catalítica, como se observa por EDX.

Mediante LRS in situ, se confirmó la descomposición de $\text{La}(\text{OH})_3$ y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en La_2O_3 en condiciones de reacción. Mientras que el hidróxido prevalece a baja temperatura, la presencia de oxicarbonatos comienza a ser relevante cuando la reacción tiene lugar a temperaturas superiores a 400°C , y se descomponen en óxido a más de 700°C .

Es importante observar que los catalizadores monolíticos (M)Sr(2 % p.)/ La_2O_3 y (M)Sr(5 % p.)/ La_2O_3 resultaron el doble de activos (en cuanto a producción de etano y etileno) que los correspondientes polvos Sr(2 % p.)/ La_2O_3 y Sr(5 % p.)/ La_2O_3 . Sin embargo, la espuma catalítica de alúmina (FAI)Sr(5 % p.)/ La_2O_3 mostró una conversión de metano similar a la del polvo, pero una mayor selectividad de C_2 ; por lo tanto, el rendimiento de C_2 también fue mayor. En el caso de los catalizadores monolíticos, el aumento en la conversión de metano y en rendimiento de C_2 podría estar relacionado con la interacción de La con la sílice y / o magnesia presentes en la estructura de cordierita.

En el caso del catalizador de espuma cerámica, la mayor selectividad podría originarse por la menor relación fase gas / superficie catalítica (en comparación con el monolito) que desfavorece la combustión en fase gaseosa de los productos C_2 .

El mejor catalizador entre los estudiados en este capítulo resultó ser el catalizador monolítico (M)Sr(5 % p.)/ La_2O_3 , el cual fue estable a 800°C durante un período de tiempo alto (100 h). Además, el rendimiento de C_2 aumentó abruptamente

del 18% al 22,5% durante las primeras 70 horas y luego se mantuvo constante hasta cien horas. Este fenómeno podría deberse a un aumento gradual de las interacciones químicas entre los componentes de cordierita y la capa catalítica. A una temperatura más baja (600 °C), el rendimiento de C₂ fue constante durante las 100 horas de ensayo, lo que indica que esta temperatura no es suficiente para producir dicho efecto.

8.1.2.2. Profundización en el estudio de mejora catalítica observada en sistemas monolíticos de Sr/La₂O₃

En el Capítulo 4 se presenta que cuando el catalizador en polvo Sr/La₂O₃ se deposita en las paredes de estructuras monolíticas de cordierita, ocurre un importante aumento en la conversión de metano y en el rendimiento a C₂. Se sugiere que este incremento de actividad catalítica surge por la combinación de dos factores, físicos y químicos. Los mismos consisten en: a) un flujo más homogéneo debido a la estructura monolítica resultando en un mejor contacto de reactivos en la fase gas y la superficie del catalizador, lo que genera un marcado aumento de rendimiento a C₂; y b) la incorporación de Mg y Si de la cordierita al recubrimiento catalítico, fenómeno que se promueve a altas temperaturas (800 °C). Este último fenómeno no tiene lugar a bajas temperaturas (600 °C), probablemente debido a la baja movilidad de las especies presentes en la cordierita a dicha temperatura. Para alcanzar estas conclusiones, se llevó a cabo un estudio sistemático en el cual se evaluaron catalíticamente diversas formulaciones, y luego se caracterizaron mediante diferentes técnicas (EDX, XRD, BET, XPS, LRS) para comprender su comportamiento.

8.1.2.3. Catalizadores estructurados de Sr-La/CaO

En el estudio de catalizadores Sr-La/CaO para OCM se logró aprovechar cáscaras de huevo de gallina para la obtención de dichos sistemas catalíticos, los

cuales, al ser depositados en monolitos cerámicos de cordierita, resultaron activos y selectivos para la reacción de OCM. Las estructuras catalíticas con mayor contenido de Sr y La resultaron más activos que la de menor contenido.

Los recubrimientos de los sistemas obtenidos a partir de material de desecho de la industria avícola exhibieron una muy buena adherencia. Los mismos se presentaron de morfología homogénea y con un recubrimiento total. Por XPS y EDX pudo detectarse una acumulación de Sr en la superficie del catalizador obtenido mediante el precursor de calcio comercial. Se cree que a partir de un determinado valor de concentración de Sr, la actividad catalítica se ve negativamente afectada debido a que esto promueve las reacciones no selectivas. Por DRX pudo observarse que el calcio se encontraba mayormente en forma de hidróxido y carbonato. En los catalizadores con mayor contenido de estroncio y lantano, se detectaron las señales del $\text{La}(\text{OH})_3$ y del SrCO_3 .

8.1.2.4 Catalizadores Sr-Ce-La.

Se pudieron sintetizar catalizadores en polvo y monolíticos de SrLaCe y LaCe activos y selectivos para la reacción de OCM. Se sintetizaron nanofibras compuestas por sistemas de LaCe y SrLaCe con diferentes relaciones La/Ce, mediante la técnica de electrospinning. Esto fue corroborado mediante microscopía SEM, donde se observó la obtención de muestras homogéneas y uniformes. Los sistemas nanoestructurados resultaron activos y selectivos para la reacción de OCM, alcanzando altos valores de rendimiento a C_2 a bajas temperaturas ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Siendo el mejor catalizador, el SrLaCe₃, con un rendimiento del 22 % a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Por DRX se pudo evidenciar la presencia de óxidos mixtos de La-Ce en las muestras LaCe y SrLaCe en nanofibras. Mediante XPS se detectó la presencia de especies oxígeno activas para OCM. Estas fueron las especies deficientes de electrones, peróxido (O^-) y

superóxido (O_2^-), esta última encontrándose en altas concentraciones en la superficie de SrLaCe3.

8.1.3. Estudio de catalizadores estructurados para la reacción de COPrOx

8.1.3.1. Catalizadores estructurados de Pt-Cu/Al₂O₃

Los resultados catalíticos indicaron que los catalizadores estructurados, resultaron muy activos para la reacción de COPrOx, alcanzando a 110 °C conversiones de CO de 100 y 87 % en el caso del monolito más activo y selectivo, y de la espuma, respectivamente. Además, mediante un test de estabilidad catalítica se puede concluir que bajo condiciones de reacción el mejor catalizador monolítico, M(Pt0.5Cu8), resulta estable en el tiempo. Por otro lado, dicho catalizador monolítico resulta estable luego del agregado de CO₂ y H₂O al sistema, para simular condiciones de trabajo más cercanas a la realidad.

Mediante microscopia electrónica de barrido se comprobó que el film catalítico cubrió los macroporos de la cordierita. No se evidenciaron muy buenos recubrimientos para la espuma. Esto fue comprobado, además, por la prueba de estabilidad mecánica de capa catalítica sobre ambas estructuras.

Mediante TPR se verificó que el pre-tratamiento de reducción en flujo de 20 % H₂/He a 300 °C reduce completamente las especies de Pt y Cu de los catalizadores. Por medio de XPS, se corroboró la presencia de Pt⁰ y Cu⁰ como especies mayoritarias presentes en la superficie catalítica.

8.2. Actividades Futuras

Para continuar trabajando se planea buscar la manera de mejorar la estabilidad mecánica de los recubrimientos catalíticos sobre las espumas cerámicas para estudiar la influencia de dichas geometrías en ambas reacciones (OCM y COPrOx).

Además, se plantean realizar estudios *in situ* de la superficie de los catalizadores. Para, de esta manera, analizar en mayor detalle las especies que están interaccionando durante la reacción.

Debido a los buenos resultados obtenidos con las nanofibras cerámicas se plantea continuar trabajando con las mismas e intentar depositarlas en sustratos estructurados. Además, se buscará la manera de sintetizar estructuras masivas de nanofibras.

Con respecto a la reacción de COPrOx se tienen preparados sistemas nanoestructurados y mesoporosos de Pt-Ce-La. Se prevé evaluar los mismos en reacción, y de esta manera, conocer la influencia de la nanoestructura en la reacción de COPrOx. Además, se ensayará su deposición sobre sustratos estructurados, como los monolitos de cordierita o las espumas cerámicas.