

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para Obtención del Grado Académico de:

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de: Catálisis Heterogénea

Título: “Sistemas catalíticos de Pt-Ni-Co para producción
de hidrógeno por reformado en fase acuosa de productos
de la hidrólisis de biomasa lignocelulósica”

presenta:

Ing. Liza Ainalen Dosso

Director de Tesis: Dr. Javier Mario Grau

Co-director de Tesis: Dr. Carlos Román Vera

Jurados:

Dr. Sergio Rubén de Miguel
Dr. Manuel Karim Sapag
Dra. Griselda Alejandra Eimer
Dra. Cristina Liliana Padró
Dra. Nora Okulik

Lugar de realización: Instituto de Investigaciones en Catálisis y
Petroquímica – Ing. José Miguel Parera

Año 2016

A mi familia,

A mis amigos,

A mi madre,

A mi amor...

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a mi director Dr. Javier Grau y a mi co-director Dr. Carlos Vera, por su soporte y guía para la elaboración de esta tesis.

Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. Miguel José Parera”, que me brindó mi lugar de trabajo para la realización de esta Tesis. A todo el personal, personal de apoyo, administrativos e investigadores, por su colaboración. A mis compañeros becarios, por compartir experiencias.

A la Facultad de Ingeniería Química y Universidad Nacional de Litoral, por hacer posible mi formación.

A la Dra. De Micco, del Centro Atómico Bariloche, por su ayuda. Al SECEGRIN y CENACA. Se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003), que fue utilizado en esta Tesis.

A los miembros del Jurado, por aceptar la tarea de revisión y por sus sugerencias.

Al soporte financiero de CONICET.

Índice

Índice de Tablas.....	9
Índice de Figuras	13
Resumen	19
Abstract.....	21

Capítulo 1 – Introducción, Objetivos y Metodología

1.1 Introducción	24
1.1.1 Matriz energética mundial y su dependencia de los combustibles fósiles	24
1.1.2 Fuentes energéticas alternativas	26
1.1.2.1 Biocombustibles	27
1.1.2.2 Hidrógeno.....	29
1.2 Objetivos.....	47
1.2.1. Objetivo General	47
1.2.2 Objetivos Específicos.....	47
1.3 Metodología.....	49
1.4. Referencias	51

Capítulo 2 – Técnicas Experimentales

2.1 Preparación de Catalizadores	56
2.1.1 Catalizadores metálicos de Pt-Ni-Co soportados en materiales no conductores:.....	56
2.1.1.1 Soportes comerciales no conductores utilizados.....	56
2.1.1.2. Reactivos, Precursores metálicos y Gases empleados.....	57
2.1.1.3. Metodología de agregado de metales sobre soportes no conductores	60
2.1.2 Catalizadores Metálicos de Pt o Co depositados en esponja de Ni	66
2.1.2.1 Espuma de Ni comercial utilizada	67
2.1.2.2 Descripción del procedimiento de electrodeposición de metales.....	69
2.1.3 Activación de la fase metálica por Reducción en H ₂	73
2.2 Técnicas de Caracterización.....	73
2.2.1 Espectroscopía de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP/MS).....	74
2.2.2. Superficie específica (Sg), porosidad (Vp) y distribución de tamaño de poros (PSD)...	75
2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)	76
2.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	76
2.2.5. Desorción de Piridina a Temperatura Programada (Py-TPD).....	77

2.2.6 Desorción de CO ₂ a Temperatura Programada (CO ₂ -TPD).....	79
2.2.7 Dispersión metálica por quimisorción de CO	80
2.2.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	83
2.2.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	85
2.2.10 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	89
2.2.11 Caracterización de sitios activos mediante Reacciones Modelo	91
2.2.11.1 Deshidrogenación de Ciclohexano(DCH)	93
2.2.11.2 Isomerización de n-heptano (InC7).....	93
2.3 Reactividad Catalítica en APR de soluciones de carbohidratos o sus derivados.....	95
2.3.1 Generalidades del Reformado en fase acuosa (APR)	95
2.3.2 Equipo de Reacción	97
2.3.3 Gases y Reactivos	99
2.3.4 Procedimiento Experimental	100
2.3.5 Análisis de reactantes y productos	100
2.3.6 Mediciones y registro de datos.....	101
2.4 Referencias	102

Capítulo 3 – Estudio Termodinámico y Cinético del Sistema

3.1 Termodinámica.....	107
3.1.1 Sistema de reacción	107
3.1.2. Cálculo de la energía libre de formación de las reacciones de interés	111
3.1.3 Calculo de la conversión de equilibrio	114
3.2. Cinética	117
3.2.1 Mecanismo de reacción de las principales reacciones involucradas	117
3.2.2 Reformado de hidrocarburos oxigenados usando metales soportados	123
3.2.3 Estructura de catalizadores metálicos soportados	124
3.3 Conclusiones.....	126
3.4 Referencias	127

Capítulo 4 – Preparación de catalizadores y estudios preliminares

4.1 Selección de materiales y métodos para la preparación de catalizadores soportados ..	130
4.1.1 Selección del Material Soporte	130
4.1.1.1 Caracterización de acidez (Py-TPD).....	132
4.1.1.2 Análisis del tamaño de poro de los soportes en estudio	133
4.1.2 Promoción de la basicidad en Zeolita LTL	136

4.1.2.1	Modificación en la basicidad del soporte e incorporación del Pt	137
4.1.2.2	Caracterización de la basicidad de los catalizadores modificados.....	138
4.1.2.3	Comportamiento catalítico del catalizador Pt/K-LTL de basicidad modificada	139
4.1.2.4	Promoción de la basicidad de Alumina con Mg (Hidrotalcitas)	144
4.1.2.5	Agregado de platino a las alúminas preseleccionadas.....	145
4.1.3	Puesta a punto de las técnicas de incorporación de metales sobre alúmina	146
4.1.3.1	Impregnación a humedad incipiente (IWI).	147
4.1.3.2	Incorporación de metales por la técnica de combustión de la matriz de urea (CMU)	149
4.1.4	Variación de los porcentajes de Ni y Co en catalizadores preparados por CMU.....	156
4.1.5	Método combinado “mixto” de incorporación de metales.....	156
4.1.6	Disminución de la carga metálica del Pt.	158
4.2.	Catalizadores máxicos.....	159
4.3.	Ensayos en blanco	159
4.3.1.	Reacción de APR de Etilenglicol en ausencia de catalizador.....	159
4.3.2.	Efecto de un inerte (helio) como gas presurizante	160
4.4.	Fluidodinámica del sistema de reacción.....	161
4.4.1.	Regímenes de flujo.....	161
4.4.2	Eficiencia de mojado	163
4.5.	Estudio de Transferencia de Materia	163
4.6.	Ensayos de reproducibilidad	164
4.6.1.	Reproducibilidad de la preparación del catalizador.....	165
4.6.2.	Reproducibilidad de las medidas de reactividad	165
4.7.	Conclusiones.....	167
4.8.	Referencias	168

Capítulo 5 – Caracterización de catalizadores soportados

5.1	Composición Química de Catalizadores	172
5.2.	Dispersión metálica por quimisorción de CO	173
5.3.	Análisis textural (Sg, Vp, PSD)	176
5.4.	Difracción de Rayos X.....	179
5.5.	Reducción a Temperatura Programada (TPR)	181
5.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM) con Micro análisis químico con sonda de electrones EDAX.....	186
5.6.1	SEM-EDAX del Soporte: Alumina spheres 2,1/210	187
5.6.2	SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-CMU (recubierto con oro)	188

5.6.3. SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-IWI (sin dorar).....	191
5.6.4. SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-IWI (muestras recubiertas de oro)	193
5.6.6 SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-MIX (muestras recubiertas de oro).....	196
5.6.7 SEM-EDAX del Pt(1)Ni(3)-MIX (sin dorar).....	197
5.6.8 SEM-EDAX del Pt(1)Ni(3)-MIX (muestras recubiertas de oro)	199
5.6.9 Conclusiones del estudio SEM-EDAX.....	201
5.7 Determinación de especies metálicas en superficie por espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	202
5.7.1 XPS de catalizadores monometálicos de platino: Pt(1)-IWI y Pt(1)-CMU	202
5.8.2 XPS de Catalizadores bimetálicos de Ni(3)Co(3)-CMU	204
5.8.3 XPS de Catalizadores bimetálicos de Pt(1)Ni(3)-Mix.....	206
5.8.4 XPS de Catalizadores bimetálicos de Pt(1)Co(3)-Mix	208
5.7.5 Conclusiones parciales del análisis por XPS	209
5.8 Capacidad de deshidrogenación	209
5.9. Conclusiones.....	213
5.10. Referencias.....	215

Capítulo 6 – Ajuste de la Composición y del método de preparación del Catalizador para APR

6.1 Catalizadores metálicos soportados	219
6.1.1 APR de Etilenglicol sobre catalizadores IWI	221
6.1.2 APR de Etilenglicol sobre catalizadores CMU.....	225
6.1.3 Análisis de estabilidad de los catalizadores en APR de Etilenglicol.	228
6.1.4 Efecto del soporte sobre las propiedades catalíticas.....	230
6.1.6 Efecto de la carga y relación metálica.....	234
6.1.7 Desactivación por coque en catalizadores con precursor H_2PtCl_6	237
6.1.8 Estudio cualitativo de la fase líquida.....	238
6.2. Catalizadores másicos.....	240
6.2.1 Reacción de mallas sin modificar	240
6.2.2 Reacción de mallas modificadas	241
6.3 Conclusiones.....	242
6.4 Referencias	244

Capítulo 7 – APR de glicerol y sorbitol: Efecto de la alimentación sobre las propiedades catalíticas

7.1 Características de preselección de catalizadores	248
--	-----

7.2 Reformado en fase acuosa (APR) de Glicerol	249
7.2.1 Catalizadores de técnica mixta.....	249
7.2.2 Catalizadores con soporte Pural MG63HT	251
7.2.3 Catalizador Pt(1)Co(3)-CMU	252
7.2.4 Catalizador trimetálico Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	254
7.3 Reformado en fase acuosa (APR) de Sorbitol.....	255
7.3.1 Catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix.....	256
7.3.2 Catalizador Pt(1)Co(3)-MG-IWI	257
7.3.3 Catalizador Pt(1)Co(3)-CMU	259
7.3.4 Catalizador Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.....	260
7.3.5 Comparación de selectividades en reformado de sorbitol.	261
7.4 Efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y estabilidad de los catalizadores	263
7.5 Conclusiones.....	266
7.6 Referencias	268

Capítulo 8 – Conclusiones

8.1 Objetivo General.....	270
8.2 Objetivos Específicos.....	271
8.3. Conclusiones.....	272

Índice de Tablas

Tabla 1. 1 Composición Química de Biomosas provenientes de residuos agrícolas y forestales [15]	38
Tabla 1. 2. Comparación de catalizadores bimetálicos de APR con catalizadores monometálicos. [33]	45
Tabla 2. 1 Reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores	58
Tabla 2. 2 Gases Científicos de Alta Pureza de INDURA ARGENTINA S.A.....	59
Tabla 2. 3 Reacciones modelo típicas.	92
Tabla 3. 1 Propiedades termodinámicas para los compuestos involucrados en el reformado de carbohidratos.	109
Tabla 4. 1 Propiedades de las Alúminas Comerciales de SASOL®	131
Tabla 4. 2 Acidez total de los soportes. Resultados ensayo de desorción de Piridina.	133
Tabla 4. 3 Basicidad de las zeolitas y su relación con la electronegatividad del metal agregado.....	139
Tabla 4. 4 Actividad en deshidrogenación de ciclohexano y quimisorción de CO ₂	139
Tabla 4. 5 Conversión, rendimiento y producción de H ₂ a TOS:180 min.....	140
Tabla 4. 6 Comparación catalítica de ambos catalizadores. DHC y APR de etilenglicol a 490 min de reacción.....	146
Tabla 4. 7 Quimisorción de CO en catalizadores IWI.....	149

Tabla 4. 8 . Quimisorción de CO en catalizadores MG-IWI.....	149
Tabla 4. 9 Quimisorción de CO en catalizadores CMU obtenidos en diferentes condiciones de síntesis.	151
Tabla 4. 10 . Quimisorción de CO en catalizadores CMU.....	152
Tabla 4. 11 Quimisorción de CO en catalizadores CMU sustituyendo la fuente oxidante.	153
Tabla 4. 12 Quimisorción de CO en diferentes muestras de Ni(3)Co(3)-MG-CMU... ..	155
Tabla 4. 13 Quimisorción de CO en catalizadores CMU con diferente relación de metales.....	156
Tabla 4. 14 Quimisorción de CO en catalizadores Mix.	157
Tabla 4. 15 . Quimisorción de CO en catalizadores con menor contenido de Pt.	158
Tabla 4. 16 Análisis de Efecto Difusivo en catalizadores según el criterio de Weisz-Prater.....	164
Tabla 4. 17 Ensayos de reproducibilidad en la técnica de preparación CMU.....	165
Tabla 4. 18 Ensayos de reproducibilidad en APR de etilenglicol	166
Tabla 5. 1 Análisis químico de la función metálica soportada medido por ICP/MS. ..	173
Tabla 5. 2 Quimisorción de CO en catalizadores IWI y CMU	174
Tabla 5. 3 Quimisorción de CO en catalizadores Ni-Co de MG- IWI y MG-Mix.....	175
Tabla 5. 4 Resultados de análisis superficial.....	177
Tabla 5. 5 EDAX de Pt(1)Co(3)-CMU en diferentes zonas observadas por SEM	189
Tabla 5. 6 EDAX de Pt(1)Co(3)-CMU en diferentes zonas observadas por SEM	190
Tabla 5. 7 EDAX de Pt(1)Co(3)-IWI en diferentes zonas observadas por SEM	192

Tabla 5. 8 EDAX de Pt(1)Co(3)-IWI en diferentes zonas observadas por SEM	192
Tabla 5. 9 EDAX de Pt(1)Co(3)-IWI en diferentes zonas observadas por SEM	194
Tabla 5. 10 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM.....	195
Tabla 5. 11 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM.....	196
Tabla 5. 12 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM.....	198
Tabla 5. 13 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM.....	199
Tabla 5. 14 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM.....	200
Tabla 5. 15 DCH en catalizadores IWI y CMU	210
Tabla 5. 16 DCH en catalizadores Ni-Co - CMU y Mix.....	211
Tabla 5. 17 . DCH en catalizadores MG-IWI.....	211
Tabla 5. 18 DCH en catalizadores – Mix con 0,5% de Pt.	212
Tabla 6. 1. Conversión, análisis de productos, rendimiento y selectividad a H ₂ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores IWI.	221
Tabla 6. 2 Selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores IWI.....	225
Tabla 6. 3. Conversión, análisis de productos, rendimiento y selectividad a H ₂ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores CMU.	226
Tabla 6. 5 Coque acumulado en catalizadores IWI y CMU, en experimentos de APR de Etilenglicol de diferente duración.....	229
Tabla 6. 6 Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores MG-IWI.....	231
Tabla 6. 7 Selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores Mix.....	233

Tabla 6. 8 Selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores Ni-Co - CMU	235
Tabla 6. 9. DCH en catalizadores Pt-Co-Mix y Pt-Ni-Co – Mix con 0,5% de Pt.	235
Tabla 6. 10. Selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores Pt-Co-Mix y Pt-Ni-Co – Mix con 0,5% de Pt	237
Tabla 6. 11 Coque acumulado en catalizadores Mix y MG-IWI, en experimentos de APR de Etilenglicol de 8 h de duración.	238
Tabla 6. 12 Composición del producto condensado obtenido por APR de Etienglicol sobre catalizadores Mix y recolectado a diferentes tiempos de reacción	239
Tabla 7. 1 . Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en los catalizadores de mejor comportamiento.	248
Tabla 7. 2 Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizadores Pt-Ni y Pt-Co - Mix	250
Tabla 7. 3 Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizadores Pt-Ni y Pt-Co – MG-IWI	252
Tabla 7. 4 Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizador Pt-Co - CMU	253
Tabla 7. 5 . Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizador Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5) – Mix.	255
Tabla 7. 6 . Conversión y selectividad a H ₂ y CH ₄ en APR de Sorbitol a 480 min TOS en catalizador preseleccionados preparados por diferentes métodos.	261

Índice de Figuras

Figura 1. 1 Fuentes de obtención de energía a nivel mundial durante 2012. [3].....	25
Figura 1. 2 Esquema de una Celda de Combustible (FC) tipo PEMFC	33
Figura 1. 3 Componentes constitutivos de la Biomasa [27].....	38
Figura 1. 4 Moléculas modelo simples derivadas de la Glucosa.....	39
Figura 1. 5 Reformado en fase acuosa. Etilenglicol.....	41
Figura 2. 1 Micrografía (100X) de esponja de Ni Celmet decapadas con ácido nítrico 0,1 M...	68
Figura 2. 2 Celda para electrodeposición de metales. A) arreglo y conexión a la fuente de CC, B) detalle de la celda utilizando un ánodo de Pt y como cátodo la esponja de níquel.	70
Figura 2. 3 Dispositivo de electrorreducción y referencias.	72
Figura 2. 4 Diagrama de equipo de Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD) montado en el laboratorio.....	78
Figura 2. 5 Esquema del equipo de quimisorción y desorción de CO ₂	80
Figura 2. 6 Tipos de adsorción del CO sobre el Pt.....	82
Figura 2. 7 Esquema del equipo de quimisorción de CO.....	83
Figura 2. 8 Esquema simplificado de un equipo para realizar XPS	87
Figura 2. 9 Diagrama de equipo de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) montado en el laboratorio.	90
Figura 2. 10 Sistema de reacción con reactor de lecho fijo.....	92
Figura 2. 11. Reacciones reversibles en reformado de nC7.	94
Figura 2. 12 Modelo de Ramaje y col. [47, 48].....	94

Figura 2. 13 Esquema de reacción presentado por Dumesic y col.....	97
Figura 2. 14 a) y b) Fotografías del equipo de reacción en el laboratorio.....	99
Figura 3. 1 $\Delta G_r^\circ/RT$ en función de la temperatura para las reacciones en fase gas de water gas shift (WGS), metanación, reformado de metano con vapor (SRM), reformado de metanol (MeOH), reformado de glicerol (Gly), reformado de etilén glicol (EG) y reformado de sorbitol (Sorb).....	112
Figura 3. 2 $\Delta G_r^\circ/RT$ en función de la temperatura para las reacciones de reformado en fase gas de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 y C_6H_{14} ; $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ y $C_6H_8(OH)_6$ y la reacción de water-gas shift. Las líneas punteadas representan los valores de $\ln(P)$ para presiones de vapor vs temperatura (P en atm) de los compuestos $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, y $C_6H_8(OH)_6$. [2].	113
Figura 3. 3 . Conversión de equilibrio termodinámico.....	116
Figura 4. 1 Modelo de una molécula de Glicerol. Avogadro	134
Figura 4. 2 Modelo de una molécula de Sorbitol. Avogadro.	135
Figura 4. 3 Modelo de una molécula de Glucosa. Avogadro	136
Figura 4. 4 Conversión a Aromáticos en Reformado de n-octano después de 180 min TOS sobre catalizadores de PtKLTL de basicidad diferente.....	141
Figura 4. 5 Relación entre la basicidad del soporte, la electronegatividad del promotor de basicidad y el rendimiento a H ₂ en reformado de n-octano sobre catalizadores de PtKLTL de basicidad diferente.	142
Figura 4. 6 Conversión en función del TOS para catalizadores de basicidad diferente en Reformado de n-octano.	143
Figura 4. 7 Distribución de Regímenes de Flujo en un reactor trifásico de lecho catalítico sólido fijo con alimentación líquida y gaseosa en cocorriente en función del Número de Reynold del Gas (G) y del Líquido (L). Adaptado de ref.[15].	162

Figura 5. 1 Difractograma de Rayos X de la muestra comercial Alumina Spheres 2,5/210 y de los catalizadores monometálicos de Ni(3)-IWI y Co(3)-IWI y del bimetálico Ni(3)Co(3)-IWI.	180
Figura 5. 2 Perfiles de reducción de catalizadores monometálicos de Ni y Co: Ni(3)-IWI, Co(3)-IWI y el bimetálico Ni-Co: Ni(3)Co(3)-IWI.	182
Figura 5. 3 Perfiles de reducción de catalizadores Pt(1)-IWI, Co(3)-IWI y Pt(1)Co(3)-IWI. ..	183
Figura 5. 4 Perfiles de reducción de catalizadores monometálicos de Pt(1)-IWI, Ni(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI.	184
Figura 5. 5 Sistema de plasma utilizado en la preparación de una muestra para su estudio SEM	187
Figura 5. 6 SEM de: a) Partícula de soporte, 1000 aumentos. b) Superficie de partícula, 6000 aumentos.	188
Figura 5. 7 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-CMU con 5000 aumentos. Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) análisis general de la imagen, b) análisis de una partícula.	188
Figura 5. 8 EDAX del catalizador Pt(1)Co(3)-CMU correspondientes a la imagen de la Figura 5.6.....	189
Figura 5. 9 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-CMU con 5000 aumentos. Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) cúmulo de partículas (rojo), b) partícula (azul).	190
Figura 5. 10 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI con diferentes aumentos. Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) cúmulo de partículas, b) partícula sola.	191
Figura 5. 11 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI (sin oro). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) partícula aislada, b) zona de partícula.	193
Figura 5. 12 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI (dorado). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) partícula aislada, b) cúmulo de partículas.	193
Figura 5. 13 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-MIX (sin oro). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).....	195

Figura 5. 14 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-MIX (dorada). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).....	196
Figura 5. 15 Micrografía del catalizador Pt(1)Ni(3)-MIX (sin dorar). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).....	197
Figura 5. 16 Micrografía del catalizador Pt(1)Ni(3)-MIX (sin dorar). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).....	198
Figura 5. 17 Micrografía del catalizador Pt(1)Ni(3)-MIX (dorada). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: superficie y dentro de los poros.....	200
Figura 5. 18. Espectro XPS de Pt4d _{5/2} del catalizador Pt(1)-IWI oxidado.....	203
Figura 5. 19 Espectro XPS de Pt4d _{5/2} del catalizador Pt(1)-CMU oxidado	203
Figura 5. 20 Espectro XPS de Co2p del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU oxidado	204
Figura 5. 21 Espectro XPS de Ni2p del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU oxidado.....	205
Figura 5. 22 Espectro XPS de Ni2p del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU oxidado.....	205
Figura 5. 23 Espectro XPS de Ni2p del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix oxidado.....	206
Figura 5. 24 Zona Ni 2p del Pt(1)Ni(3)-Mix oxidado	207
Figura 5. 25 Espectro en el rango del Pt 4d del Pt(1)Ni(3)-Mix oxidado.	207
Figura 5. 26 Zona Pt 4d del Pt(1)Co(3)-Mix oxidado.....	208
Figura 5. 27 Zona Co 2p. Picos correspondientes a Co+2 (CoO) del Pt(1)Co(3)-Mix oxidado	208
Figura 6. 1 Mecanismo de reacción de APR de etilenglicol, propuesto por Dumesic y col. [1]	220
Figura 6. 2 Selectividad a metano de los catalizadores estudiados a 180 min de reacción.....	222
Figura 6. 3 Rendimiento a H ₂ de los catalizadores IWI.	223

Figura 6. 4 Evolución de la selectividad a H ₂ de los catalizadores Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI en función del tiempo de reacción.	224
Figura 6. 5 Evolución del rendimiento a H ₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores CMU y del catalizador testigo.	227
Figura 6. 6 Evolución del rendimiento a H ₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores preparados con soporte Pural MG63HT y del catalizador testigo.	230
Figura 6. 7 Evolución del Rendimiento a H ₂ catalizadores de preparación mixta entre CMU e IWI en función del tiempo de reacción.	232
Figura 6. 8 Evolución del Rendimiento a H ₂ en función del tiempo de catalizadores Ni-Co de distinta relación másica en la reacción de APR de Etienglicol.	234
Figura 6. 9 Rendimiento a H ₂ en función del tiempo e APR de Etilenglicol de catalizadores con menor carga de Pt.	236
Figura 7. 1 Representación de los caminos de reacción en Reformado en Fase Acuosa de Glicerol y Sorbitol.	247
Figura 7. 2 Rendimiento de H ₂ en reformado en fase acuosa de glicerol del Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-Mix y Pt(1)Ni(3)-Mix.	250
Figura 7. 3 Rendimiento de H ₂ en reformado en fase acuosa de glicerol del Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-Mg-IWI y Pt(1)Ni(3)-MG-IWI.	251
Figura 7. 4 Rendimiento a H ₂ en reformado en fase acuosa de glicerol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Co(3)-CMU.	253
Figura 7. 5 Rendimiento de H ₂ en reformado en fase acuosa de glicerol de Pt(1)-IWI y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.	254
Figura 7. 6 Rendimiento a H ₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Ni(3)-Mix.	257
Figura 7. 7. Rendimiento a H ₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Co(3)-MG-IWI.	258
Figura 7. 8. Rendimiento a H ₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Co(3)-CMU.	259

Figura 7. 9. Rendimiento a H₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix 260

Figura 7. 10 Comparación de rendimiento a H₂ de los mejores catalizadores en APR de sorbitol.
..... 262

Figura 7. 11 Comparación del rendimiento a H₂ con las distintas alimentaciones, etilenglicol,
glicerol y sorbitol, del catalizador Pt(1)-IWI 263

Figura 7. 12 Comparación del rendimiento a H₂ con las distintas alimentaciones, etilenglicol,
glicerol y sorbitol, del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix 264

Figura 7. 13 Comparación del rendimiento a H₂ con las distintas alimentaciones, etilenglicol,
glicerol y sorbitol, del catalizador Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix 265

Resumen

La creciente demanda energética mundial determina la necesidad de buscar nuevas fuentes de energía alternativas.

El Hidrógeno surge como una potencial fuente energética, pero su uso en la industria apenas logra abastecerse con los actuales métodos de obtención del gas a partir de hidrocarburos. Es necesaria la búsqueda de un proceso alternativo y ecológico de obtención de hidrógeno que no compita con las demandas de gas natural y petróleo en las diferentes ramas de la industria.

El grupo de investigación del Dr. Dumesic logró, en 2002, obtener hidrógeno mediante un nuevo método de reformado en fase acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados provenientes de la lixiviación de biomasa. Este tipo de sistemas resulta termodinámicamente más favorable para la obtención de hidrógeno que el reformado en fase gas (GPR) y tiene muchas ventajas sobre los métodos convencionales de reformado con vapor (SR). Por ejemplo, es compatible con alimentaciones de materiales solubles en agua, tipo alcoholes o carbohidratos y produce menos CO como subproducto debido a que los catalizadores utilizados en el proceso, facilitan la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS).

La reacción de APR de hidrocarburos oxigenados se produce a temperaturas relativamente bajas en comparación con el proceso convencional de reformado de alcanos por lo que resulta energéticamente eficiente y se reducen las reacciones de descomposición no deseadas.

Sin embargo, resulta un desafío la obtención de un catalizador de alta actividad en reformado en fase acuosa que además tenga un costo aceptable. Actualmente, los catalizadores más promisorios en esta área tienen una alta proporción de metales preciosos, tales como Pt, Ru, Pd. De hecho, el catalizador más comúnmente utilizado se basa en Pt soportado sobre alúmina, que en diversas investigaciones llega a contenidos metálicos de hasta 7% p/p.

Para la obtención de catalizadores activos y selectivos de menor costo, es necesario reemplazar al menos parte del metal noble por otros metales y buscar la combinación

adecuada de materiales y métodos de preparación que permitan la disminución costos de materias primas y preparación y obtener sistemas catalíticos estables que puedan tener aplicación industrial.

Asimismo, es importante lograr un adecuado tratamiento de alimentaciones obtenidas a partir de residuos lignocelulósicos, ya que estos, si bien no compiten con las fuentes de alimentos, resultan complejos en su composición y son difíciles de tratar en reformado en fase acuosa.

Se busca optimizar la composición y un método de preparación del catalizador metálico soportado para mejorar a su vez, la estabilidad en el tiempo de los catalizadores obtenidos para el adecuado procesamiento de estas alimentaciones.

En la presente Tesis se describe la obtención de sistemas catalíticos que fueron optimizados en actividad, selectividad y costos de preparación, aptos para el procesamiento de moléculas modelo de etilenglicol, glicerol y sorbitol, todos ellos derivados de los lixiviados lignocelulósicos.

Esto se logró con sucesivas selecciones de los distintos materiales, métodos de preparación y combinación, así como la evaluación en sistemas reaccionantes de complejidad cada vez mayor.

Se obtuvo así, un adecuado método de preparación, una mejora en el catalizador modelo y una reducción en la carga del metal precioso utilizado, mediante reemplazo parcial del mismo con otros dos metales de menor valor comercial.

Los catalizadores obtenidos resultaron estables en el tiempo, durante periodos mayores que el catalizador objetivo a mejorar y sus medidas de selectividad y rendimiento mostraron considerables mejoras.

Abstract

The growing global energy demand determines the need to seek new alternative energy sources

Hydrogen emerges as a potential energy power source, but its use in the industry is barely supplied with current methods of obtaining gas from hydrocarbons. It is necessary to search for an alternative and environmentally friendly hydrogen production process, that does not compete with the demands of natural gas and oil in the different industry branches.

The research group of Dr. Dumesic achieved, in 2002, how to obtain hydrogen by a new method in aqueous phase reforming (APR) of oxygenated hydrocarbons from leaching of biomass. This type of system is thermodynamically more favorable for obtaining the reformed hydrogen gas phase (GPR) and has many advantages over conventional methods of steam reforming (SR). For example, it supports feeds of water soluble materials, such like alcohols or carbohydrates and produces less CO byproduct because the catalysts used in the process, facilitate water gas shift reaction (WGS).

The APR reaction of oxygenated hydrocarbons occurs at relatively low temperatures compared to conventional reforming process of alkanes, making it energy efficient and reducing undesired decomposition reactions.

However, it is a challenge to obtain a high activity catalyst to aqueous phase reforming which has an acceptable cost. Currently, the most promising catalysts in this area have a high proportion of precious metals such as Pt, Ru, Pd. In fact, the catalyst most commonly used is based on Pt supported on alumina and in various investigations the metal content reaches loads up to 7% w / w.

To obtain active and selective catalysts with lower cost, it is necessary to replace at least part of the noble metal by other metals and find the right combination of materials and preparation methods that allow decreasing costs of feedstocks and preparation and obtain stable catalytic systems that may have industrial application.

Also, it is important to ensure adequate treatment of lignocellulosic waste derived feeds, that not compete with food sources but are complex in composition and are difficult to treat in aqueous phase reforming.

We seek to optimize the composition and method of preparing the supported metal catalyst to enhance its stability over time and for proper processing of these feeds.

In this thesis we describe the obtention of catalytic systems optimized in activity, selectivity and costs of preparation, suitable for processing model molecules of ethylene glycol, glycerol and sorbitol, all derived from lignocellulosic leachates.

This was achieved by successive selection of different materials, preparation methods and evaluation in reaction systems of increasing complexity.

Capítulo 1

Introducción, Objetivos y Metodología

Liza Dosso

2016

Capítulo 1 – Introducción, Objetivos y Metodología

Aproximadamente el 90% de la energía producida por las estrellas vendrá de las reacciones de fusión del hidrógeno para convertirlo en helio. Más del 6% de la energía generada vendrá de la fusión del helio en carbono. – [1]

“Somos polvo de estrellas...”

Carl Sagan (1934 - 1996)

1.1 Introducción

1.1.1 Matriz energética mundial y su dependencia de los combustibles fósiles

Actualmente la obtención de energía en nuestro planeta está muy ligada a la producción de hidrocarburos no renovables. La gran dependencia de la matriz energética mundial de los hidrocarburos de origen fósil tales como el carbón mineral, el petróleo y el gas natural, y las constantes caídas en el nivel de reservas de estos hidrocarburos hacen prever un colapso a corto tiempo respecto al auto abastecimiento de energía. La Figura 1.1.muestra el estado de la Matriz Energética Mundial del año 2012. El consumo desmedido de combustibles fósiles y el derroche de recursos han acelerado este colapso y han contribuido irresponsablemente al daño medioambiental, ya que la constante

combustión de estos hidrocarburos incrementa los niveles de óxidos de carbono, azufre, nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles que ingresan a nuestra atmósfera respirable. Este incremento en la generación de gases, genera un problema en el balance o autorregulación que la naturaleza realiza en la concentración de estos gases generando problemas de acidificación, contaminación del aire, agua, suelo y modificación de la capa de ozono, disminuyendo nuestro escudo natural de radiación contribuyendo al debilitamiento del medio ambiente y al incremento en la temperatura global debido al efecto invernadero [2].

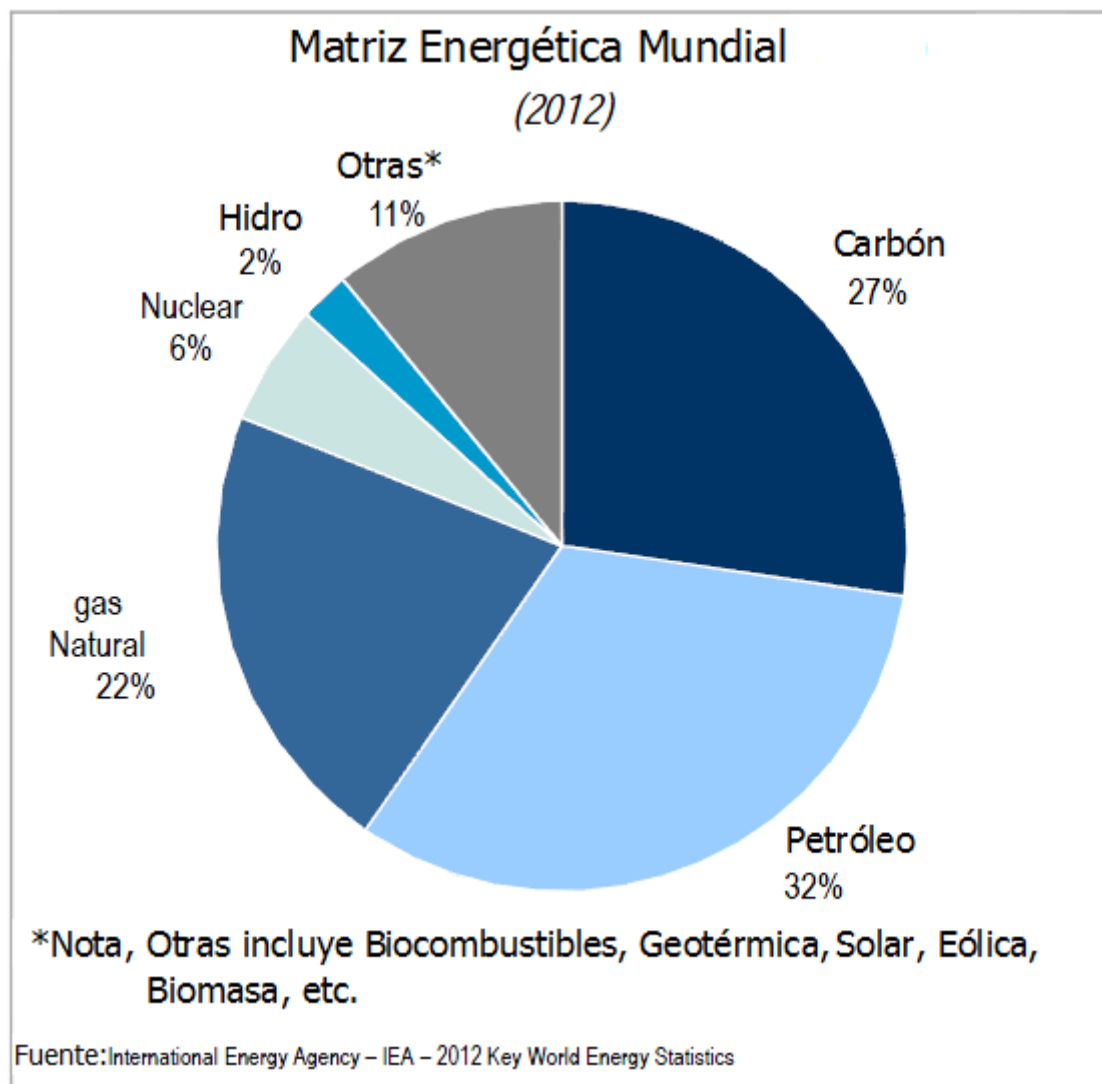


Figura 1. 1 Fuentes de obtención de energía a nivel mundial durante 2012. [3]

Las reservas mundiales de combustibles fósiles fácilmente procesables son limitadas. Su agotamiento fue estimado para los próximos 60 años, siempre que se mantengan los

actuales niveles de consumo. Los países de Medio Oriente concentran más de la mitad de las reservas mundiales de petróleo crudo, mientras que los restantes países presentan yacimientos que ya se encuentran en fase descendente de producción o poseen petróleos más pesados, los cuales necesitan tecnologías de extracción sofisticadas no convencionales, que son más costosas y contaminantes. La desaceleración en el crecimiento de las reservas mundiales de petróleo, junto con los largos períodos necesarios para la concreción de proyectos e inversiones en exploración y desarrollo, generan incertidumbres en el mercado global referidas a la inestabilidad en el precio del crudo, la imposibilidad de mantener un continuo suministro, y la dificultad en lograr un mejoramiento de la calidad del medio ambiente [4]. Esta problemática ha orientado los desarrollos tecnológicos futuros a la búsqueda de fuentes de energía alternativas que permitan abastecer las necesidades energéticas sin depender tan estrechamente de los combustibles fósiles. Este cambio ha generado un revalúo de los proyectos de obtención de combustibles a partir de fuentes renovables [5].

1.1.2 Fuentes energéticas alternativas

De las energías alternativas posibles: la hidráulica, la eólica, la solar e inclusive la atómica, ocupan un lugar fundamental. No obstante, ninguna de ellas constituye una fuente renovable de carbono orgánico, capaz de generar hidrocarburos líquidos de fácil almacenamiento y distribución y además únicos para sustentar la industria petroquímica.

Evidentemente se ha iniciado una era de conversión, de la economía basada en los combustibles fósiles a una economía basada en los carbohidratos provenientes de la biomasa. Para cubrir la etapa de transición se deberán resolver con cierta urgencia las necesidades de generación de hidrógeno ya que los petróleos que quedan por procesar, son cada vez más ácidos y pesados. Esto, sumado a los requerimientos para el cuidado del medioambiente ha multiplicado los procesos de hidrotreamiento y con ellos la demanda de hidrógeno.

El desarrollo de procesos de obtención de bio-hidrógeno podría ser una alternativa para transitar la coyuntura.

Desde hace más de dos décadas, las tecnologías de aprovechamiento de fuentes de energía alternativas se incrementaron notablemente, impulsado por los inconvenientes descritos en la industria petrolera, tales como la alta volatilidad de los precios de los combustibles fósiles, el creciente consumo de energía en los países importadores de energía, las preocupaciones hacia el medio ambiente y el cambio climático, y la disminución en el precio de las tecnologías renovables como resultado de un mayor desarrollo tecnológico [6].

Estos cambios han obligado a reconsiderar la utilización de la biomasa como recurso energético limpio y renovable, como fuente de obtención de energía y productos con alto valor agregado y/o energético de una manera más responsable con el medio ambiente. Países de Europa y Norteamérica han sido pioneros en el desarrollo de estas tecnologías, apoyado por proyectos y programas gubernamentales que estimulan la producción de energías renovables no contaminantes [6].

1.1.2.1 Biocombustibles

La obtención de biocombustibles ha sido estudiada desde hace muchos años y es nuevamente impulsada por diversos países como proyecto viable ya que permite asegurar una fuente de acceso a energía renovable, disminuye la amenaza del cambio climático y, mantiene y desarrolla las actividades agrícolas.

La valorización de la biomasa local como suministro seguro de energía, podría reducir las emisiones de CO₂ de origen fósil y mejorar las economías rurales. La primera generación de biocombustibles e hidrocarburos para la industria química está basada en el uso de azúcares, almidones y aceites de alto valor como materia prima y compite directamente con el mercado de alimentos por lo que su futuro es poco sustentable.

En los últimos años, la producción de biocombustibles líquidos a nivel global se incrementó notablemente, gracias a la aplicación de numerosas políticas y control de precios implementados en distintas partes del mundo, para favorecer el crecimiento del mercado de biocombustibles frente al de los combustibles fósiles [7].

Particularmente en América Latina el uso de combustibles fósiles es cada vez menos

accesible. Los biocombustibles surgen como una alternativa sustentable en el tiempo como respuesta a la acción humana del efecto que produce la quema de éstos, a veces injustificada o irracional para el beneficio del hombre. [8]

La industria del etanol tiene más de 30 años en Brasil. Extraído de la caña de azúcar, con mayor eficiencia energética y sin los impactos sobre los precios alimentarios del producido en EE UU, el etanol brasileño, alternativa real al petróleo, es la punta de lanza de su política energética.[9]

Alcoholes del Uruguay S.A. es una empresa perteneciente en un 90% a ANCAP y en un 10% a PDVSA. Estableció un plan de acción para el desarrollo de la producción de biocombustibles. En Bella Unión se producirá azúcar, etanol, electricidad y alimento animal. En Montevideo en un espacio arrendado a la aceitera COUSA, ALUR producirá biodiesel, alimento animal y glicerol. En Paysandú se producen alcoholes potables e industriales. [10]

En el 2012, alrededor de 40.000 hectáreas de plantaciones de caña de azúcar están dedicadas a la producción de bioetanol en Colombia. [11]

Según un estudio contratado por el Ministerio de Minas y Energía y elaborado por “The Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA) de Suiza, el Centro Nacional de Producción Más Limpia y Tecnologías Ambientales Medellín (CNMPL) y la Universidad Pontificia Bolivariana (sede Medellín), “si todas las plantas existentes de biocombustibles en Colombia operaran a plena capacidad, se podrían reducir alrededor de 1,8 millones de toneladas de dióxido de carbono al año”. Lo que es equivalente al 3% del total de emisiones colombianas de CO₂ en 2008, o al 8% de emisiones causadas por el sector de transporte en el país.

En Argentina, el mayor centro de producción de biodiesel, sustituto del diésel de petróleo, se encuentra en la región del Gran Rosario, el cual creció gracias a la Ley de promoción industrial de Biocombustibles N° 23.086 y gracias a la ubicación en ese sector del cordón industrial aceitero de nuestro país. Todo el biodiesel generado en nuestro país parte de aceites vegetales como materia prima.

La Unión Europea (UE) decidió en 2013 imponer nuevos aranceles a las importaciones de biocombustible de Argentina como una medida que responde a las acusaciones de venta a precios menores a los del mercado. Por su parte, la Cancillería argentina inició

una disputa en la OMC en respuesta a las acciones europeas. [12]

Productores de biodiesel de la Argentina esperan un fallo favorable de la Organización Mundial de Comercio (OMC) a fin del año 2015, para recuperar su acceso a la Unión Europea (UE), el principal mercado para el producto. No obstante estiman que los embarques recién se reanudarían durante los últimos meses de 2016. [13]

Por su parte, la industria del bioetanol, sustituto de las naftas, se centró en la provincia de Tucumán y utiliza bagazo de caña de azúcar como principal materia prima.

Una objeción común a la producción de energía de la biomasa es que podría desviar la producción agrícola de los cultivos alimenticios en un mundo hambriento, incluso provocando una hambruna masiva en los países pobres.

La obtención de biocombustibles de segunda generación es más promisorio y se basa en el uso de recursos más económicos y abundantes como materia prima tales como residuos lignocelulósicos, provenientes de la agricultura o industria forestal o maderera. Entre los residuos sólidos generados en las ciudades, cerca de 40 % son materiales celulósicos o lignocelulósicos que, en su mayoría, no reciben tratamiento alguno, como los pañales desechables usados y el pasto cortado de los jardines.[14]

Esta generación de combustibles está en pleno desarrollo y su química es bastante más compleja. Existe en la actualidad una variedad de procesos y tecnologías que están siendo explorados [15] y que permitirían estas transformaciones. Una revisión general de estos procesos es presentado por Leung y col. En 2007 [16] y Huber y col. durante 2006 [17]. Las tecnologías de conversión de carbohidratos tienen un amplio rango de eficiencia de energía y éste es el mayor desafío para obtener procesos energéticamente eficientes para esta transformación.

1.1.2.2 Hidrógeno

El Hidrógeno es una molécula diatómica compuesta por dos átomos de hidrógeno; a temperatura ambiente es un gas inflamable, incoloro e inodoro. Con un punto de ebullición de tan sólo -252,88 °C y un punto de fusión de -259,13 °C.

En la industria química y petroquímica se requieren grandes cantidades de H₂. Su aplicación principal es para el refinado de combustibles fósiles mediante hidrotratamientos (hidrodesalquilación, hidrodesulfurización e hidrocrackeo) y en la síntesis de amoníaco (proceso de Haber). Posee otros muchos usos como agente hidrogenante, particularmente en el incremento de la saturación de grasas y aceites insaturados (que se encuentran en productos como la margarina), y en la producción de metanol. Es empleado también en la manufactura del ácido clorhídrico, y como agente reductor para minerales metálicos, el hidrógeno líquido se emplea en aplicaciones criogénicas, incluyendo la investigación de la superconductividad. Posee además, muchas aplicaciones en Física e Ingeniería, así como combustible alternativo. [18]

Economía del hidrógeno

En los últimos años, el interés en el hidrógeno como vector energético ha aumentado significativamente para combustible de vehículos y producción de energía estacionaria a partir de pilas de combustible. Esta política energética del hidrógeno presenta como beneficios la reducción del efecto invernadero debido a la centralización de las fuentes de emisión, y la mejora de los beneficios medioambientales en caso de que se produzca a partir de fuentes renovables. El hidrógeno, con un contenido en carbono nulo presenta grandes ventajas medioambientales, ya que su aprovechamiento en pilas de combustible para la producción de energía, no sólo implicaría la reducción de emisiones de CO₂, sino que también podría presentar un impacto positivo en la economía. De este modo, el hidrógeno se postula como un nuevo vector energético complementario de la electricidad y sustitutivo de los combustibles fósiles en el transporte, si bien la evolución tecnológica y la inversión en infraestructuras en la próxima década determinarán el panorama energético futuro.

Actualmente el hidrógeno se usa sobre todo en la industria química, lo que implica que ya están implementados métodos de producción maduros. Sin embargo, para que el hidrógeno constituya la base de un nuevo sistema energético sería deseable que pudiera producirse a partir de energías renovables. Aparentemente, a corto y medio plazo, la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles mediante secuestro de CO₂, podría ser el método más factible para cubrir la demanda y producir hidrógeno a precios

competitivos [19]. No obstante, como alternativa existe la posibilidad de obtener hidrógeno directamente de la biomasa, fuente económica y renovable.

El hidrógeno (H_2) es ampliamente utilizado en la industria, así como para la generación de energía y como combustible en el transporte. Los avances relacionados a investigación, desarrollo y producción de celdas de combustible son cada vez más importantes, pudiendo ser utilizadas en la generación de energía en aplicaciones móviles y estacionarias. En estos dispositivos, la energía química se transforma en eléctrica, y el combustible y oxidante no reaccionan en un proceso de combustión, por lo que no se producen emisiones de gases de efecto invernadero y se contribuye en gran medida al mejoramiento medioambiental [20]. El gas de síntesis (GS), una mezcla de H_2 y monóxido de carbono (CO), también representa gran interés industrial para la obtención de energía y de numerosos compuestos de alto valor, con un crecimiento sostenido en el mercado global que permitirá colocarlo en una posición de privilegio dentro de las energías renovables en los próximos años [21].

Hoy hay dos principales aplicaciones para el hidrógeno. Casi la mitad se emplea para producir amoníaco (NH_3) mediante el proceso de Haber, el cual se utilizará sobre todo como fertilizante, directa o indirectamente. A causa de que la superpoblación mundial y la agricultura intensiva crecen, debido a esto la demanda del amoníaco (y por tanto de hidrógeno) está creciendo. La otra mitad de la producción actual del hidrógeno se utiliza para convertir cadenas largas de hidrocarburos (que son la mayoría en el petróleo sin refinar) en fracciones más ligeras, convenientes para su uso como combustibles. Este último proceso se conoce como hidrocraqueo. El hidrocraqueo representa un área incluso de mayor crecimiento que la del amoníaco, los incrementos en los precios del petróleo animan a las compañías petroleras a extraer un material más pobre, como pueden ser arenas de alquitrán y pizarra de petróleo.

Actualmente, el 48% de la producción de hidrógeno es a partir del gas natural, el 30% del petróleo, y el 18% del carbón; la electrólisis del agua representa solamente 4%. [22,20]

El gran mercado y el incremento también han estimulado que se cree un gran interés en buscar métodos alternativos, más baratos, para la producción de hidrógeno.

De aquí que surja un aumento en la demanda de hidrógeno en el mundo, que parece avanzar de forma sostenida debido a las nuevas tecnologías, la exigencia de encontrar

nuevas fuentes de energía para reemplazar nuestra dependencia por los combustibles fósiles, combinada con la disminución de recursos de petróleo [17] y las crecientes políticas medioambientales, que destacan la prioridad de utilizar una “fuente verde” para la obtención de la energía y los combustibles.

El Hidrógeno en la industria

Usos actuales

Se usa convencionalmente en los más diversos procesos en la industria, que abarcan desde la petroquímica hasta la alimenticia. Los dos procesos más importantes que involucran hidrógeno son:

- La síntesis de amoníaco;
- Procesos de refinería, obtención de fracciones ligeras de petróleo, así como la eliminación de elementos indeseables, como el nitrógeno, azufre, oxígeno y metales (hidrocraqueo).

Otros procesos incluyen:

- Tratamiento de carbón: hidrogenación, hidropirólisis y gasificación hidrogenante.
- Aprovechamiento del gas de síntesis: se emplea en la producción de productos químicos especiales, tales como: síntesis de metanol, síntesis de Fisher-Tropsch, etc.
- Síntesis Orgánica
- Síntesis Inorgánica
- Combustible

Usos futuros. Celdas de combustible

Las celdas de combustible (FC) están basadas en tecnología desarrollada en el siglo

XIX. Son dispositivos electroquímicos en donde la energía química es convertida en energía eléctrica y calor a través de una reacción de combustión electroquímica que puede ser aprovechada a través de un circuito externo. Fueron inventadas por el abogado galés William Grove en 1839, unos pocos años después que Michael Faraday descubriera las leyes de la electrólisis. Grove mostró que era posible producir energía eléctrica y agua haciendo burbujear H_2 y O_2 sobre ciertos metales, es decir, mostró que el proceso inverso a la electrólisis del agua era posible: se puede convertir H_2 y O_2 en agua y obtener energía eléctrica en este proceso.

Casi un siglo después, Francis Bacon desarrolló una celda de combustible utilizando electrocatalizadores de platino y solución alcalina como medio conductor. Esta celda alcalina se perfeccionó rápidamente y en la década del 60 una celda alcalina de 1 kW se utilizó en el módulo espacial Géminis que llevó al primer hombre a la Luna.

Una celda de combustible se compone de un cátodo donde ocurre la reacción de reducción de oxígeno, un ánodo en donde ocurre la oxidación de una especie que puede ser H_2 o un hidrocarburo y un electrolito; estando ambos electrodos conectados a través de un circuito externo. Existen diferentes tipos de FC que se clasifican de acuerdo al electrolito empleado en la celda y también en base a la temperatura de operación. Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones o de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) son las de mayor aplicación en dispositivos móviles. Un esquema de la misma se muestra en la Figura 1.2.

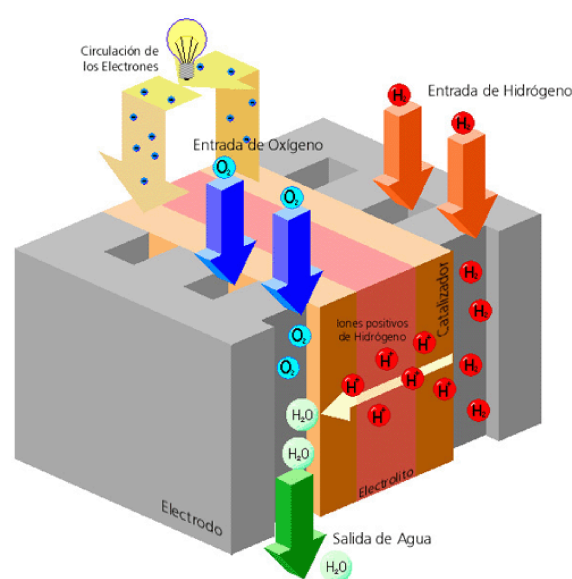


Figura 1. 2 Esquema de una Celda de Combustible (FC) tipo PEMFC

Cabe destacar que en una celda de combustible funcionando idealmente (sin las pérdidas debido a los procesos irreversibles que disipan entropía en los electrodos y en la solución) se puede convertir en energía eléctrica el 83 % del calor que se generaría por combustión. Esto, que parece ser una desventaja de la celda de combustible frente a la generación de trabajo por combustión directa del H₂, no es tal pues una celda de combustible en condiciones reales alcanza rendimientos del 45-50 %, mientras que la mejor máquina térmica que convierte calor en trabajo mecánico típicamente alcanza rendimientos que no superan el 25 %. En términos simples: la misma cantidad de H₂ al alimentar una celda de combustible produce el doble de energía que cuando se lo quema en una máquina térmica. [23]

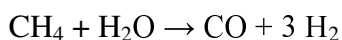
Producción industrial Convencional de Hidrógeno

La producción convencional de hidrógeno molecular a nivel industrial se realiza mediante diversos métodos que requieren la separación del hidrógeno atómico de otros elementos como el carbono (en los combustibles fósiles) y el oxígeno (del agua). [24]. El hidrógeno se extrae tradicionalmente de los combustibles fósiles (habitualmente metano o hidrocarburos) - compuestos de carbono e hidrógeno- por medio de procesos químicos. También puede ser obtenido del agua por medio de producción biológica en un biorreactor de algas, o usando electricidad (por electrólisis del agua)- químicos (por reducción química) o calor (por termólisis); estos métodos están menos desarrollados en comparación con la generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos pero su crecimiento aumenta por sus bajas emisiones en dióxido de carbono permiten reducir la contaminación y el efecto invernadero. El descubrimiento y desarrollo de métodos más baratos de producción masiva de hidrógeno acelerara el establecimiento de la denominada economía de hidrógeno.

Reformado de hidrocarburos: Steam Reforming

El reformado en fase vapor de CH₄ es un proceso ampliamente utilizado a lo largo de

varias décadas para la producción de H₂ a escala industrial, debido al relativo bajo costo de su tecnología y alta eficiencia (aproximadamente 80%). La reacción se da de la siguiente manera:



El gas natural reacciona con vapor de agua sobre un catalizador de níquel colocado en el reformador primario a temperaturas de 1200 K y presión total de 20-30 bar. Puesto que el gas natural contiene impurezas de azufre, se requiere una etapa previa de eliminación de este contaminante para evitar el deterioro de la actividad catalítica. La corriente limpia de metano se hace reaccionar después en un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador de níquel. El gas de salida, conocido como gas de síntesis, es rico en hidrógeno pero contiene una cierta proporción de monóxido de carbono. A su vez el CO se transforma en otro reactor, o incluso en dos, en hidrogeno adicional mediante reacción de desplazamiento de agua o Water Gas Shift, con vapor de agua. El gas resultante tiene un contenido elevado de hidrógeno, junto a dióxido de carbono y cantidades mucho más bajas de metano no convertido y monóxido de carbono remanente, usualmente 1% en volumen.

En lugar de metano, se puede utilizar metanol para la producción industrial de hidrógeno. El metanol se hace reaccionar con vapor de agua sobre un catalizador para producir H₂. Esta es una reacción endotérmica en la que el calor requerido se obtiene de la combustión del gas de cola junto a otra pequeña fracción de metanol. La corriente de hidrógeno se purifica en una unidad de adsorción/desorción, tal como se hace en el reformado de metano. Esta reacción, dada la simplicidad del reactivo, no tiene en cuenta la formación de compuestos oxigenados intermedios, aunque por razones económicas, solo se utiliza allí donde hay un exceso de metanol.

Dada la disponibilidad y buena red de distribución de gases licuados de petróleo (LPG) y de destilados medios, hacen de estas fracciones candidatos idóneos para producción de H₂, sin embargo, se ha dedicado muy poca atención al desarrollo de un proceso basado en estos combustibles. La razón principal es que los problemas derivados de la presencia de compuestos de azufre así como el depósito de coque sobre los catalizadores no están totalmente resueltos. Teniendo en cuenta el impacto de esta tecnología en el medio ambiente, los fabricantes de automóviles la consideran como una de las opciones posibles de generar el H₂ a bordo para alimentar la celda de combustible

que genera la electricidad requerida por el motor eléctrico.

Electrolisis de agua

Cuando los volúmenes de hidrógeno requeridos en una determinada aplicación no son elevados, el hidrógeno se obtiene mediante electrolisis de agua.

La reacción electrolítica se realiza en medio alcalino debido a que en este medio se incrementa la conductividad eléctrica. El hidrógeno producido en el cátodo se debe purificar ya que contiene impurezas de oxígeno y un cierto nivel de humedad. La corriente de hidrógeno se seca mediante un adsorbente y las impurezas de oxígeno se eliminan con un convertidor DeOxO. Además, en el ánodo del electrolizador se produce oxígeno, cuyo volumen es la mitad del volumen de hidrógeno, tal como corresponde a la composición de la molécula de agua.

La mayor parte de los electrolizadores son de tipo tanque con los electrodos alrededor de las celdas. Conviene señalar el hecho de que el hidrógeno producido por electrolisis es del orden de 4.9-5.6 kWh por cada m³ de hidrógeno producido, lo que resulta *al menos dos veces más caro* que el hidrógeno obtenido por reformado del gas natural. Puesto que los electrolizadores convencionales proporcionan H₂ con un coste elevado, se han desarrollado otros procesos electrolíticos. Uno de ellos es la electrolisis en fase de vapor. El potencial reversible de la celda decrece al aumentar la temperatura. Puesto que el coste de electricidad requerida en la electrolisis para producir H₂ a partir de H₂O es proporcional a la fuerza electromotriz de la celda, el coste disminuye con la temperatura. La celda se enfría debido a que el proceso es endotérmico y se mantiene a temperatura constante aportando calor desde el exterior. Esto significa que el calor se convierte por vía electroquímica en H₂ sin pasar por un ciclo de Carnot. Así, a 1500 K la cantidad de energía térmica que se utiliza en la descomposición termoelectroquímica es del 50% del total. Bajo estas condiciones, el coste de producción es 50% más bajo que en el proceso convencional. Otra alternativa económica de producción de H₂ la proporcionan nuevos tipos de electrocatalizadores que son capaces de disminuir el sobrevoltaje, lo que supone una reducción del coste. [25]

Obtención de Hidrógeno a partir de Biomasa

Los procesos de generación de energía convencionales a partir de combustibles fósiles, contribuyen directamente al calentamiento global y a otros efectos agresivos al medio ambiente como lo es el incremento de anhídrido sulfuroso y sulfúrico en la atmósfera, generadores de lluvias ácidas. Esto es porque las alimentaciones utilizadas se toman de fuentes no renovables como el carbón mineral, nafta, gas natural, etc. que además contienen compuestos de azufre como impurezas. La oxidación completa de estos combustibles genera grandes volúmenes de CO₂ que terminan acumulándose en la atmósfera contribuyendo al efecto invernadero. Para superar estos impactos negativos y tener un desarrollo más sostenible, con la provisión de energía necesaria, muchos investigadores están buscando procesos alternativos que generen combustibles más limpios o de menor impacto en la atmósfera al ser utilizados. Una alternativa posible es la utilización de biomasa como materia prima. Estas tienen la ventaja de poseer menores contenidos de azufre y además la biomasa es una excelente alternativa de reciclar el CO₂ generado en la combustión mediante el proceso natural de fotosíntesis. De esta manera la obtención de biocombustibles o biohidrógeno a partir de biomasa se convierte en un procedimiento mucho más respetuoso con el medio ambiente y su desarrollo no sólo está en escala de laboratorio, sino que se están haciendo escalados en plantas piloto y se pretende llegar a producir en forma industrial.

Componentes constitutivos de la Biomasa y derivados

La biomasa de mayor interés para la generación de combustibles es la compuesta por residuos agrícolas y forestales, materia prima que no compite con el mercado de alimentos.

Los principales componentes de la biomasa son celulosa, hemicelulosa, lignina, aceite, fibra, almidón, etc. La Figura 1.3 esquematiza los principales componentes de la biomasa. Estos compuestos pueden ser convertidos en combustibles líquidos y gaseosos por medio de algunos métodos convencionales a saber, pirolisis rápida, gasificación, fermentación, transesterificación, etc. [26]. La mayoría de estos procesos son mucho

más desarrollados y algunos todavía están en estado inmaduro.

Estructura de la pared celular

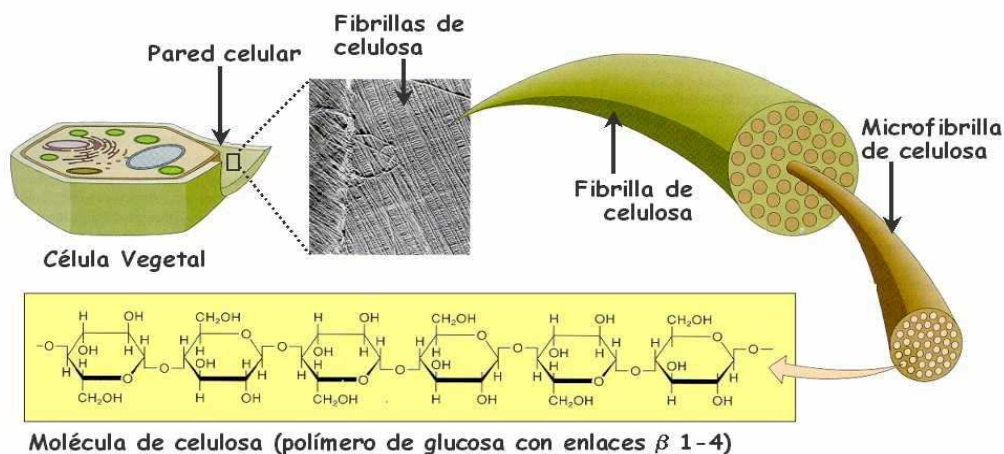


Figura 1. 3 Componentes constitutivos de la Biomasa [27]

Los porcentajes de cada constituyente o composición química de la biomasa se detallan en la Tabla para materias primas de diferente origen.

Como se observa en esta tabla, la celulosa y la hemicelulosa constituyen un elevado porcentaje en peso de la biomasa y están formadas fundamentalmente por cadenas poliméricas basadas en azúcares de C6 (tipo glucosa) y C5 (tipo fructosa). La degradación de estas cadenas mediante un proceso de hidrólisis puede llevar a la obtención de diferentes compuestos de partida, importantes para ajustar un procedimiento de transformación del hidrolizado de un residuo orgánico en un combustible.

Chemical composition of representative biomass sources adapted from Klass [4]

Biomass type	Marine	Freshwater	Herbaceous	Woody	Woody	Woody
Name	Giant brown kelp	Water hyacinth	Bermuda grass	Poplar	Sycamore	Pine
Component (dry wt. %)						
Celluloses	4.8	16.2	31.7	41.3	44.7	40.4
Hemicelluloses		55.5	40.2	32.9	29.4	24.9
Lignins		6.1	4.1	25.6	25.5	34.5
Mannitol	18.7					
Algin	14.2					
Crude protein	15.9	12.3	12.3	2.1	1.7	0.7
Ash	45.8	22.4	5.0	1.0	0.8	0.5
Total	99.4	112.5	93.3	102.9	102.1	101.0

Tabla 1. 1 Composición Química de Biomosas provenientes de residuos agrícolas y forestales [15]

La Figura 1.4 podría resumir algunos de los compuestos que podríamos utilizar como modelos para estudiar el procedimiento de transformación de un azúcar proveniente de celulosa o de hemicelulosa en un combustible.

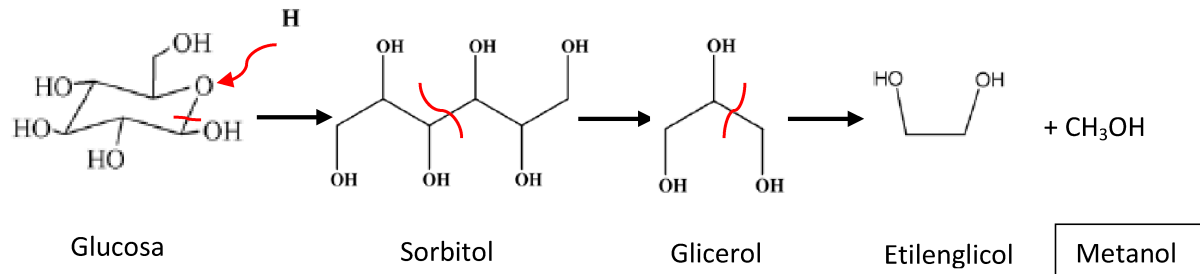


Figura 1. 4 Moléculas modelo simples derivadas de la Glucosa

Vías de transformación de sustancias químicas provenientes de Biomasa

Estos procesos son el reformado con vapor (SR) y el reformado en fase acuosa (APR) para la generación de hidrógeno a partir de sustancias químicas derivadas de la biomasa, los cuales constantemente mantienen un equilibrio con el medio ambiente en lugar de generar un incremento en la producción de dióxido de carbono.

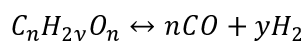
Para generar H₂ a través de procesos de reformado catalítico, todos estos compuestos de biomasa se convierten en hidrocarburos oxigenados solubles en agua como glicerol, metanol, sorbitol, etilenglicol, etc.

Reformado catalítico con Vapor: GPR o SR

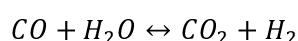
El proceso de reformado catalítico convencional con vapor (SR). La reacción de reformado con vapor es uno de los procesos industriales que ocurren más comúnmente.

Consta de los dos procesos siguientes. [28,29]

1. La primera etapa implica el proceso catalítico de alta temperatura (973 K – 1373 K) de hidrocarburos con vapor de agua para producir gas de síntesis (CO + H₂).



2. El segundo paso es la reacción de desplazamiento del gas de agua de baja temperatura (150°C – 270°C).



Recientemente se introdujo un nuevo proceso de reformado, denominado Reformado en Fase Acuosa (APR) por Dumesic y sus colaboradores, que tiene muchas ventajas sobre los procesos convencionales de reformado. [30]

Reformado en fase acuosa: APR

El proceso de reformado en fase acuosa (APR) es un método único que genera hidrógeno a partir de soluciones acuosas de hidrocarburos oxigenados en un proceso de un reactor de un solo paso en comparación a las tres o más etapas de reacción requeridas para la generación de hidrógeno a través de procesos convencionales que utilizan combustibles fósiles no renovables. El paso clave del proceso de APR es que el reformado se hace en la fase líquida. El proceso de APR se realiza a temperaturas (150°C a 270°C) donde la reacción de desplazamiento del gas de agua es termodinámicamente favorable, por lo que es posible la generación de hidrógeno con cantidades bajas de CO en un solo reactor químico. Además, el proceso de APR se produce a presiones (típicamente de 15 a 50 bar) en donde el efluente rico en hidrógeno puede ser purificado eficazmente. Las vías de reacción y los retos de selectividad en APR de polioles pueden ser representados por la Figura 1.4. El camino de reacción para la producción de H₂ y CO₂ por APR de hidrocarburos oxigenados involucra la ruptura de enlaces C-C; C-H y O-H para formar otras especies sobre la superficie del catalizador. La selección del catalizador adecuado favorecerá uno u otro camino de reacción.

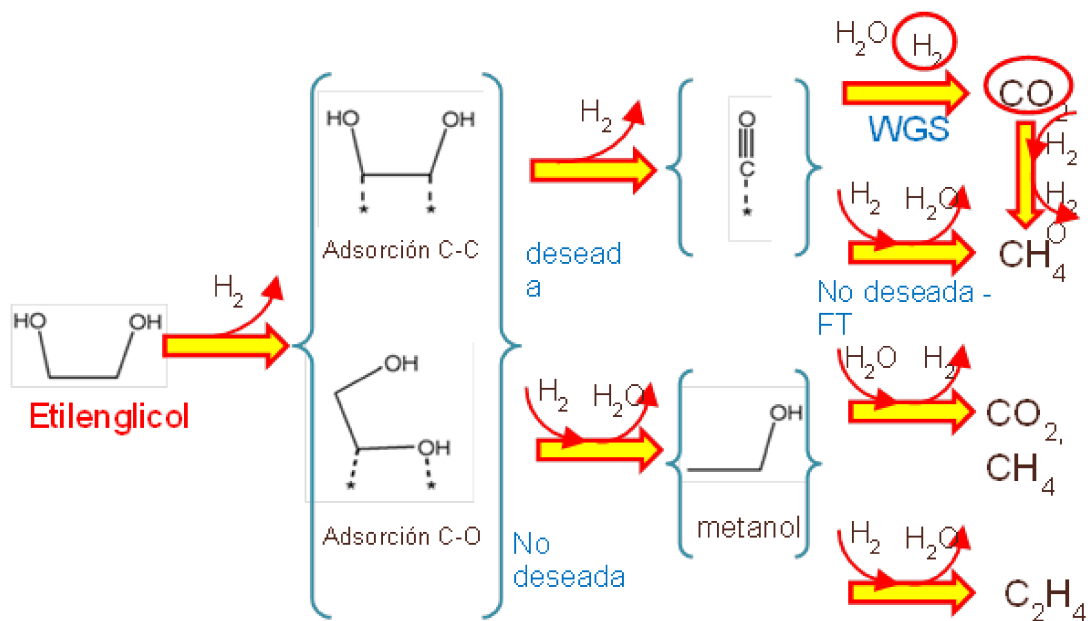


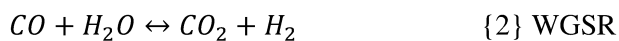
Figura 1. 5 Reformado en fase acuosa. Etilenglicol

Como en fase vapor, las reacciones químicas generales de APR se dan como:

1. La oxidación de hidrocarburos oxigenados:



2. Reacción de desplazamiento del gas de agua:



El proceso requiere compuestos oxigenados solubles en agua tales como azúcares, alcoholes de azúcar, o glicerol. El uso de otros componentes de la biomasa (por ejemplo, celulosa, hemicelulosa, almidones, etc.) requiere que primero se convierten en compuestos solubles en agua. Los hidrocarburos oxigenados deben tener una estequiometría de 1:1, por ejemplo, metanol, etilenglicol, glicerol, xilosa, glucosa, sorbitol, etc. Todos estos contienen las mismas funcionalidades de polioles más grandes, incluyendo enlaces C-C, C-O, C-H, y O-H, y también grupos O-H en átomos de carbono adyacentes.

Algunas biomásas leñosas que contienen una relación C/O distinta de 1:1 conducen a la

formación de una cantidad adicional de alcanos. Esto es debido a que el carbono unido con el oxígeno sólo conducen a la eventual formación de hidrógeno y dióxido de carbono.

Comparación de los Procesos de APR y GPR

El APR de hidrocarburos oxigenados tiene muchas ventajas sobre los métodos convencionales de GPR o SR. [30-32]

1. Este proceso es compatible con alimentaciones de materiales solubles en agua y produce menos subproducto CO debido a que facilita la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Por ejemplo, cuando el etilenglicol es reformado en fase acuosa, se produce inicialmente CO y H₂ y, finalmente, el CO₂ y H₂ continuando la reacción de desplazamiento del gas de agua.

Ruptura del enlace C-C que lleva a CO y H₂,



2. La reacción de APR de hidratos de carbono se producen a temperaturas relativamente bajas (~ 273°C) en comparación con el proceso convencional de reformado de alcanos (~ 620°C).

3. Método energéticamente eficiente.

4. Una temperatura más baja reduce las reacciones de descomposición no deseadas que se observan comúnmente cuando los carbohidratos se calientan a una temperatura elevada.

5. La reacción de desplazamiento del gas de agua se favorece termodinámicamente

a la temperatura que se produce el APR, por lo tanto produce bajos niveles de CO en un proceso catalítico de un solo paso.

Problemas a resolver para impulsar el APR de derivados de biomasa

Desarrollo de catalizadores eficientes y más económicos

La vía catalítica deseada para la producción de H₂ implica la escisión de enlaces C-C, C-H y O-H que se adsorben sobre la superficie del catalizador. Un buen catalizador para la producción de hidrógeno debería mejorar la escisión del enlace C-C y promover la eliminación de las especies CO adsorbido por reacción de desplazamiento del gas de agua. No debe facilitar la escisión del enlace C-O e hidrogenación de CO o CO₂.

Si la escisión del enlace C-O se lleva a cabo o la hidrogenación se produce durante el reformado, se lleva a cabo la formación de hidrocarburos, la cual es una reacción secundaria desfavorable en el proceso de producción de hidrógeno.

Los catalizadores de metales preciosos son ampliamente utilizados en forma soportada en materiales porosos tales como carbón activado, γ -alúmina, sílice, sílice-alúmina, o polímeros orgánicos. La propiedad catalítica definitiva resulta de la combinación del tipo de metal y material utilizado como soporte. El catalizador entonces, debe cumplir las dos reglas esenciales, a saber: oxidación de hidrocarburos oxigenados y la reacción de desplazamiento del gas de agua.

A veces el metal sólo mejora el proceso de oxidación y no la reacción de desplazamiento del gas de agua. Así, el CO puede actuar como veneno en la superficie del metal, dando como resultado el retraso de todo el proceso.

Entre los metales preciosos se ha informado que el orden descendente de la actividad de los metales hacia la producción de hidrógeno es:

Pt > Ru > Rh.

Pero el soporte de alúmina reduce significativamente la actividad catalítica [30]. El Pt sobre carbón activado muestra el mejor rendimiento para la producción de hidrógeno. Aunque los catalizadores de Ru producen menos cantidad de gas, tienen una buena selectividad para la producción de hidrógeno.

Con toda su masa con actividad catalítica, los catalizadores de níquel Raney resultan ser más activos que los catalizadores metálicos soportados hasta ahora probados. Hasta la fecha, sólo metales del grupo VIII se han explorado como catalizadores para APR. El orden de los rendimientos de hidrógeno de estos metales para APR y la selectividad de los soportes se informa de la siguiente manera: [33]

Actividad metálica: Pt > Ni-Raney > Ru \approx Pd > Ir

Selectivity of supports: Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂

El Pt/Al₂O₃ ha surgido como el catalizador de referencia para APR, pero el alto costo de Pt viró hacia la búsqueda de nuevos catalizadores similares o que tienen actividad catalítica comparable al Pt/Al₂O₃. Dumesic y su grupo también informó sobre catalizadores bimetalicos para APR. [13] Ellos encontraron que los catalizadores bimetalicos como Pt-Ni, Pt-Co, Pt-Fe y Pd-Fe muestran mayor actividad y mayor turn over frequency (TOF) para la producción de hidrógeno que los catalizadores monometálicos como Pd o Pt para APR de etilenglicol. Los autores comentaron que la formación de la aleación disminuye la fuerza de la interacción de CO e hidrógeno con la superficie del catalizador lo cual aumenta la disponibilidad de los sitios activos para la escisión de C-C. También atribuyeron el mayor TOF obtenido en el catalizador bimetalico a la mejora de la actividad del Pt debido a los efectos de la aleación de los metales (Ni, Co y Fe). Sin embargo, parece que el rendimiento catalítico observado es intrínseco a los metales (Ni, Co y Fe) y no al Pt ya que estos metales tienen una mayor escisión C-C que el Pt y Pd y las proporciones de los metales a Pt o Pd en los bimetalicos es ≥ 1 . Cabe destacar que Pd/Fe₂O₃ (Tabla 1.2) muestra mayor TOF que los catalizadores bimetalicos de Pt y Pd. Estos catalizadores se preparan mediante impregnación a humedad incipiente de los soportes con precursores metálicos. El rendimiento de Pd/ Fe₂O₃ se atribuyó a la sinergia de la actividad de escisión C-C de nanopartículas de Pd y el efecto promotor del soporte Fe₂O₃ en la WGS. Los catalizadores Pd/ Fe₃O₄ y Pd/ Fe₂O₃ fueron preparados por co-precipitación y por el método de impregnación de humedad incipiente respectivamente. La co-precipitación

produce nanopartículas de Pd altamente dispersas y mayor resistencia a la sinterización que el método de impregnación.

Una vez más, el rendimiento del catalizador Pd/ Fe₃O₄ se atribuyó a una mayor efecto sinérgico de las pequeñas nanopartículas de Pd y al efecto de promoción de la WGS de la magnetita.

Active Metal	Transition Metal	Bimetallic catalyst	TOF (min ⁻¹)	Comparison with monometallic
Ni	Sn	Raney ®-NiSn	1.1, 1.4 with H ₂ selectivities of 47 and 93 for RANEY ®- Ni, RANEY ®- NiSn respectively at 273°C	Comparable performance with platinum-based catalysts for production of hydrogen from ethylene glycol, glycerol, and sorbitol
Pt	Ni, Co Fe	PtNi/Al ₂ O ₃ , PtCo/Al ₂ O ₃ , Pt1Fe9/Al ₂ O ₃	2.8–5.2 at 483 K 0.3–4.3 at 453 to 483 K	2.1–3.5 times higher than Pt/Al ₂ O ₃ Three times higher than Pt/Al ₂ O ₃
Pd	Fe	Pd1Fe9/Al ₂ O ₃ Pd/Fe ₂ O ₃	1.4 and 4.3 at 453 and 483 K respectively 14.6, 39.1 and 60.1 at 453, 483 and 273°C respectively	2.1–3.5 times higher than Pt/Al ₂ O ₃ Three times higher than Pt/Al ₂ O ₃ 39–46 times higher than Pd/Al ₂ O ₃ at the same reaction conditions. Higher intrinsic activity and TOF

Tabla 1. 2. Comparación de catalizadores bimetálicos de APR con catalizadores monometálicos. [33]

Chu y colaboradores informaron también sobre la APR de etilenglicol sobre catalizadores de Co/ZnO preparados por el método de co-precipitación. [34] Se observó que en Co/Zn <2 resultan ZnO y espinela ZnCo₂O₄ como principales fases. Con una relación Co/Zn ligeramente mayor que 2, detectaron una pequeña cantidad de Co₃O₄, pero los catalizadores reducidos se componen de Co altamente disperso y ZnO. Se encontró que los catalizadores de Co/ZnO dan selectividades más altas a hidrógeno que

el catalizador RANEY ®Ni a conversiones similares.

Resulta evidente que se han estudiado gran cantidad de metales y soportes para el reformado en fase acuosa de derivados de la biomasa. Sin embargo, poco se ha hablado respecto a las grandes cargas metálicas en los catalizadores estudiados.

Estudios realizados en 2010 por Xiao y col. utilizan catalizadores soportados de Ni y Co con un 20% de carga metálica [35]. Kim y col. trabajaron en 2012 con catalizadores con cargas de Pt de 1%, 3% y hasta 7% [36 - 38]. En otros casos además, los precursores metálicos utilizados, son sales costosas. Este es el caso del nitrato de tetramin platino, preferido en la preparación de catalizadores de reformado, por su capacidad de no modificar la acidez del soporte.

Los desafíos con los que nos encontramos son, no solo relacionados a la efectividad del catalizador en cuanto a rendimiento y selectividad, sino también a la reducción de costos mediante la disminución de carga metálica, reducción de tiempos de preparación y la utilización de reactivos más económicos.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo General

El principal objetivo de este trabajo es el desarrollo de un catalizador metálico soportado que permita la producción continua, estable y económicamente viable de hidrógeno por el método no convencional de reformado en fase acuosa (APR) de productos derivados del lixiviado de biomasa lignocelulósica. Para esto, se buscó ajustar un procedimiento de preparación de un catalizador multimetálico basado en Pt, Ni y Co, en el cual se estabilizara una fase metálica altamente dispersa y fácilmente reducible. El APR de compuestos oxigenados sigue principalmente dos rutas: la de fragmentación o ruptura de los enlaces C-C por descarbonilación demandante de centros metálicos altamente dispersos y la de ruptura del enlace C-O mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación que se incrementa sobre partículas metálicas formadas por conglomerados de átomos y cuando el soporte del catalizador tiene además centros ácidos activos. Modificando la carga metálica, la metodología de fijación de precursores e incorporando promotores o inhibidores de reacciones indeseables como la de metanación, se planteó el desarrollo de un catalizador con una alta actividad, óptima selectividad, estable en el tiempo y, sobre todo, más económico que los actualmente utilizados de altas cargas de metales nobles. Este catalizador, debería permitir el APR de soluciones que contengan los productos derivados de la hidrólisis de biomasa, entendiendo como tal, los restos orgánicos de industrias como la maderera, azucarera y alimenticia, en general.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para lograr el objetivo general el desarrollo del catalizador fue encarado seleccionando el soporte adecuado, desarrollando técnicas de incorporación de precursores metálicos y modificando la composición y la relación de metales de la función activa. La evaluación de los resultados fue llevada a cabo a través de la comparación de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de la fase activa de los catalizadores obtenidos mediante el

uso de un reactivo modelo simple como el Etilenglicol. En una segunda fase, las muestras de mejor rendimiento fueron utilizadas para el APR de compuestos de mayor complejidad analizando la estabilidad de los catalizadores desarrollados. Este estudio del sistema catalítico se complementó con un estudio termodinámico y un análisis de los sitios de reacción para desarrollar el catalizador más adecuado y evaluarlo en condiciones óptimas para la reacción objetivo. En resumen el trabajo se desarrolló en tres fases:

Ajuste de condiciones de proceso necesarias para llevar a cabo la descomposición de carbohidratos con la máxima capacidad de producción de H_2 , minimizando el consumo de energía mediante la utilización de la menor temperatura de reacción que permita la evolución termodinámica de la reacción y minimice el deterioro de la fase activa del catalizador utilizando alimentaciones puras. Este ajuste se realizó mediante un exhaustivo análisis termodinámico del sistema.

Desarrollo de catalizadores Pt-Ni-Co, soportados o másicos, para reformado en fase acuosa de carbohidratos para producir hidrógeno a ser usado como combustible o materias primas de la industria. Se analizarán las variables de síntesis (composición Pt/Ni/Co, acidez y porosidad de soporte, efecto de incorporación y activación de precursores metálicos) que influyen la actividad, selectividad y la estabilidad de estos catalizadores. También las posibles causas de desactivación del catalizador. Este objetivo se desarrolló verificando el comportamiento catalítico de los diferentes prototipos de catalizador desarrollados a través del APR de Etilenglicol.

Verificación del comportamiento catalítico de los mejores catalizadores obtenidos utilizando como alimentaciones soluciones acuosas más complejas de derivados de biomasa tales como glicerol y sorbitol. Este análisis preliminar se realiza con el objeto de analizar la estabilidad de los catalizadores y seleccionar definitivamente el de mejores perspectivas de aplicación con un lixiviado real.

1.3 Metodología

Los resultados de los estudios realizados se presentan en esta tesis en 8 capítulos.

El primer capítulo es introductorio y plantea la problemática que se pretende resolver, objetivos y metodología empleada en el desarrollo del trabajo.

En el capítulo 2 se describen los métodos de preparación de catalizadores, selección de soportes y técnicas empleadas para la incorporación de metales soportados. Los reactivos utilizados, las técnicas de caracterización fisicoquímica y de propiedades catalíticas en la reacción de APR de etilenglicol como molécula modelo. Se describe el equipo de reacción utilizado, y el procedimiento experimental general para las reacciones de reformado en fase acuosa en el equipo de trabajo utilizado.

El capítulo 3 establece las condiciones termodinámicas alcanzadas por sistemas de reformado en fase gas y en fase líquida. También se analiza la viabilidad termodinámica del sistema de reacción y un análisis de las condiciones experimentales más óptimas para llevar a cabo las experiencias. Se estudia la Cinética del sistema para un mejor entendimiento del manejo de las condiciones operativas.

En el capítulo 4 se muestran los detalles de la síntesis de los catalizadores, la selección de los materiales y métodos. Se establecieron los blancos del sistema. Se revisó la problemática de la eficiencia de mojado, de los problemas difusivos y repetitividad de experimentos.

El capítulo 5 describe la caracterización de los Catalizadores desarrollados. Se puso énfasis en el uso de los datos de adsorción de CO a 298 K como herramienta de caracterización para la evaluación de dispersión metálica. La caracterización se complementó con pruebas de difracción de rayos X, XPS, micrografías SEM y estudios de TPR sobre catalizadores bimetálicos para analizar la sinergia entre los distintos metales en cuanto a su reductibilidad. Se realizó un detallado estudio de las propiedades metálicas de los catalizadores sintetizados mediante la técnica de calcinación de la matriz de urea y los cambios generados en la actividad metálica cuando los precursores metálicos son sometidos a este método de preparación. Se buscó determinar si un tratamiento térmico acelerado, de alta temperatura, como el que implica el método de

combustión de la matriz de urea, mejora la dispersión y anclaje de la fase activa.

El capítulo 6 detalla la selección del Catalizador mediante Reformado en Fase Acuosa de Etilenglicol. Expone los resultados de las reacciones test para la elección de los catalizadores de mejores resultados que serán utilizados posteriormente en el reformado de alimentaciones más complejas.

En el capítulo 7 se estudió el efecto del tipo de reactivo sobre la actividad catalítica. Se determinó cómo se comportan los catalizadores previamente seleccionados con alimentaciones más pesadas.

Capítulo 8. Discusión de los resultados obtenidos y conclusiones

1.4. Referencias

- [1] http://es.wikipedia.org/wiki/Nucleosíntesis_estelar
- [2] M.L. McKinney, R Schoch, L. Yonavjak, “Environmental Science: Systems and Solutions “: Jones & Bartlett Learning (2012).
- [3] “2012 Key World Energy STATISTICS” international energy agency iea (2015)
- [4] N.A.Owen, O.R. Inderwildi, D.A. King, Energy Policy38(2010)4743–4749
- [5] <http://www.eia.doe.gov>
- [6] “RenewableS 2012 GLOBAL STATUS REPORT” <http://www.ren21.net>
- [7] “World Energy Outlook 2011” 4 <http://www.iea.org>
- [8] <http://latinoamericarenovable.com/2013/01/18/los-biocombustibles-en-america-latina-una-alternativa-para-el-futuro/>
- [9] <http://www.revistasculturales.com/articulos/25/politica-exterior/759/1/etanol-brasile-o-la-solucion-que-nadie-quiere-ver.html>
- [10]http://www.onsc.gub.uy/onsc1/images/stories/Publicaciones/RevistaONSC/r41/41_6.pdf
- [11] <http://www.elspectador.com/noticias/economia/colombia-se-producen-biocombustibles-sostenibles-articulo-344776>
- [12] <http://www.ictsd.org/bridges-news/puentes/news/ue-derechos-antidumping-contrabiodiesel-argentino>
- [13] <http://www.lanacion.com.ar/1837960-biodiesel-esperan-un-fallo-favorable-a-la-argentina>
- [14] P.I. Delfín-Alcalá, C. Durán de Bazúa, RICA, 19 (2003)
- [15] Klass, D. L. “Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals.” Academic Press, San Diego, CA (1998).

- [16] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, *Int. J. of Hydrogen En.*, 32 (2007) 3238 – 3247.
- [17] G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Catal. Today* 111 (2006) 119–132.
- [18] <http://es.wikipedia.org/wiki/Dihidrógeno>
- [19] P.K. Cheekatamarla, A.M. Lane, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 49 (2004) 140.
- [20] “La economía del hidrógeno – una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI: 1. Producción y almacenamiento de hidrógeno.” J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel.
- [21] Infiniti Research Group, 2014
- [22] <http://motorfull.com/2008/09/la-produccion-actual-de-hidrogeno-podria-abastecer-a-mas-de-100-millones-de-coches>
- [23] H. R. Corti, *Ciencia Hoy* 17 (2007) 34-45.
- [24] https://es.wikipedia.org/wiki/Producción_de_hidrógeno
- [25] J.L.G. Fierro, *Lychnos* 6(2011) .
- [26] A. Tanksale, J.N. Beltramini, G. M. Lu, *Ren. and Sust. En. Rv.* 14 (2010) 166–182
- [27] <http://www.euita.upv.es/varios/biologia>
- [28] A. Hartstein, *Hydrogen Coordination Meeting* (2003).
- [29] C.E.G. Padro, V. Putsche, “Survey of the Economics of Hydrogen Technologies”, National Renewable Energy Laboratory (1999).
- [30] R. D. Cortright, R. R. Davda and J. A. Dumesic, *Nature* 418 (2002), 964-967
- [31] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, and J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B.* 56 (2005) 171-186
- [32] C. Cao, Y. Wang, R. Rozmiarek, *Catal. Today* 110(2005), 92–97

- [33] R. R. Davda and J. A. Dumesic, *Chem. Commun.*, (2004) 36–37.
- [34]. X. Chu, J. Liu, B. Sun, R. Dai, Y. Pei, M. Qiao and K. Fan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335(1–2) (2011) 129–135.
- [35] N. Luo, K. Ouyang, F. Cao , T. Xiao, *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 489–495.
- [36] H. Kim, H. Park, T. Kim, K. Jeong, H. Chae, S. Jeong, C. Lee, C. Kim, *I.J. of Hydrogen En.* 37 (2012) 8310–8317
- [37]. H. Kim, H. Park, T. Kim, K. Jeong, H. Chae, S. Jeong, C. Lee, C. Kim, *Catal.Today* 185 (2012) 73– 80
- [38] H. Kim, T. Kim, H. Park, K. Jeong, H. Chae, S. Jeong, C. Lee, C. Kim, *I.J. of Hydrogen En.* 37 (2012) 12187-12197.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

Liza Dosso

2016

Capítulo 2 – Técnicas Experimentales

En este Capítulo se especifican los materiales empleados y se describen los equipos, métodos y técnicas utilizadas en la preparación, caracterización y medida de la reactividad de los catalizadores estudiados.

Como objetivos se ha planteado el desarrollo de catalizadores Pt-Ni-Co soportados para reformado en fase acuosa (APR) de carbohidratos para producir hidrógeno y alcanos livianos que puedan tener aplicación como combustible o como materias primas de la industria petroquímica. En los experimentos de preparación desarrollados se analiza el efecto de las variables de síntesis (composición Pt/Ni/Co, acidez y porosidad de soporte, efecto de aditivos y promotores, técnicas de incorporación de la fase metálica) sobre la actividad, selectividad y la estabilidad de estos catalizadores. También se estudian las causas de desactivación y se propone un procedimiento de regeneración que permita el reciclado del catalizador.

A modo de resumen las variables que se analizan para la selección del catalizador más promisorio para la reacción son:

- Catalizadores Pt-Ni-Co, soportados en materiales no conductores.

- * Selección del soporte más adecuado

- * Modificación de la basicidad del soporte

- * Selección de la carga y combinación de metales adecuada

- * Selección del método de preparación más adecuado.

- Catalizadores Pt-Co, soportados en esponjas de níquel

- * Electrodeposición de Platino y/o Cobalto en una malla de Níquel Celmet

- Análisis de las causas de desactivación.

2.1 Preparación de Catalizadores

2.1.1 Catalizadores metálicos de Pt-Ni-Co soportados en materiales no conductores:

El catalizador base utilizado en este estudio es de platino (Pt) soportado en una base comercial no conductora. Debido a que la reacción se realiza en fase líquida, la carga inicial de Pt es elevada, influyendo esto fuertemente en el costo del catalizador. Para lograr un catalizador efectivo y estable, la dispersión metálica debe mantenerse en el tiempo. Con el objeto de reducir el contenido de Pt y mantener una actividad, selectividad y estabilidad aceptable, este catalizador ha sido modificado con níquel y cobalto. El segundo metal, de menor costo también contribuye con actividad metálica al catalizador y se espera que contribuya a mantener una alta dispersión del Pt. También se pretende analizar el efecto del soporte sobre los metales y del método de incorporación y activación de los metales al catalizador.

2.1.1.1 Soportes comerciales no conductores utilizados

Desde el desarrollo de la técnica de reformado en fase acuosa se han estudiado diferentes catalizadores soportados para hallar las características de los candidatos adecuados para las reacciones necesarias.

Grupos como el de Dumesic y col. [1] prepararon catalizadores de platino soportado en diversos óxidos, para determinar la influencia del soporte en la selectividad del catalizador. Se halló que soportes tales como TiO_2 , carbón y Al_2O_3 eran más selectivos a la producción de H_2 , mientras que soportes de mayor acidez, tales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2 , ZnO y SiO_2 han demostrado ser más selectivos hacia alcanos, así como demostrar rendimientos a hidrógeno más moderados.

Por lo estudiado hasta el momento, la naturaleza del soporte podría ser más importante en la selectividad y el rendimiento que la dispersión del propio metal [1]

Para analizar el efecto del soporte se preparó una serie de catalizadores, preseleccionando como soportes, óxidos no conductores de diferentes propiedades ácido/base. Para aumentar la selectividad a H₂ es necesario evitar que el soporte cuente con sitios ácidos, que catalizan las reacciones de deshidratación y, por el contrario, se cuente con soportes neutros o básicos, que aumentan la selectividad a H₂[1].

Los soportes óxidos no conductores comerciales seleccionados en primera instancia fueron:

-Alúmina comercial Sasol: Alumina Spheres 2,5/210

-Alúmina comercial Sasol: Pural MG63HT

-Zeolita Y intercambiada con potasio (Zeolita K/LTL)

-Zeolita Y intercambiada con sodio (Zeolita NaY)

2.1.1.2. Reactivos, Precursores metálicos y Gases empleados

En la introducción se estableció que para la reacción de reformado en fase acuosa es necesario un catalizador que promueva a escisión de enlaces C-C, C-H y O-H que se adsorben sobre la superficie. Además debe promover la eliminación de las especies CO adsorbidas, mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua y no debe facilitar la escisión del enlace C-O o la hidrogenación de CO o CO₂, ya que esto lleva a reacciones secundarias indeseadas.

Según trabajos de Dumesic y col. [1, 2], se analizó el comportamiento de diversos metales soportados en SiO₂, la actividad en el reformado en fase acuosa de distintos metales puede ordenarse en forma decreciente de la siguiente manera:

Actividad metálica en reformado de etilenglicol: Pt ≈ Ni > Ru ≈ Pd > Ir

Por otro lado, se estableció en posteriores publicaciones que tanto el Níquel (sobre todo en forma de Ni-Raney y combinado con Sn) y el Cobalto, tienen gran capacidad en la escisión del enlace C-C, así como buena actividad en la reacción de gas de agua. La combinación de estos metales con el platino en catalizadores bimetálicos dio buenos resultados en la reacción de reformado en fase acuosa de etilenglicol [3]

Teniendo en cuenta además, el bajo costo de estos metales respecto al platino, la utilización de los mismos para aumentar la actividad de los catalizadores de platino resulta por demás de interesante.

Se decidió evaluar distintas combinaciones metálicas a fin de establecer la combinación adecuada para obtener mayor producción y selectividad a hidrógeno a través del reformado en fase acuosa, así como la relación atómica entre dichos metales y la carga metálica total que establezca una relación de compromiso entre una buena actividad y un menor coste económico.

Reactivo	Marca	CAS Number	Pureza
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	Alfa	20634-12-2	reactivo analítico
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	108374-32-9	reactivo analítico
H_2PtCl_6	Sigma Aldrich	16941-12-1	reactivo analítico
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Biopack	13478-00-7	puriss. p.a., $\geq 98.5\%$ (KT)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cicarelli	7791-20-0	Pro-análisis (A.C.S.)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Anedra	10101-97-0	ACS reagent, 99%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Biopack	10026-22-9	ACS reagent, $\geq 98\%$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cicarelli	7791-13-1	Pro-análisis (A.C.S.)
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Anhedra	10026-24-1	reactivo analítico

Tabla 2. 1 Reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores

Los gases utilizados en los tratamientos a los que se someten los precursores del catalizador fueron gases científicos de alta pureza y se detallan a continuación. Su contenido de impurezas puede leerse en la Tabla 2.2.

- Aire Extra Puro, Grado 4.7
- Helio Ultra Puro, Grado 5.0
- Hidrógeno Extra Puro, Grado 4.8
- Nitrógeno Extra Puro, Grado 4.8
- CO₂ Research, Grado 5.0

Antes de su utilización todos los gases son secados, haciéndolos pasar a través de un filtro de Tamiz Molecular 5A. En el caso específico del hidrógeno y el nitrógeno, estos gases además fueron purificados de trazas de oxígeno mediante filtros tipo Oxy-Trap.

Gases Científicos	Grado	Pureza(%)	H ₂ O	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	THC	Ar	PH ₃
Acetileno Extra Puro Abs. Atómica	2.7	99,7								10
Aire Extra Puro	4.7	19,5 - 23,5%	3	Bce.		10		3		
Aire Ultra Zero	5.0	20-22%	2	Bce.		0.5	0.5	0.1		
Argón Extra Puro	4.8	99,998	3	10	5			3		
Argón Ultra Puro	5.0	99,999	1	4	2			1		
Helio Extra Puro	4.8	99,998	3		5					
Helio Ultra Puro	5.0	99,999	1	5	1			1		
Helio BIP	5.7	99,9997	0,02	1	0,01	0,5	0,5	0,1		
Hidrógeno Extra Puro	4.8	99,998	5		4			5		
Hidrógeno Ultra Puro	5.0	99,999	2	4	1	0,5	0,5	1		
Nitrógeno Extra Puro	4.8	99,998	3		5			1		
Nitrógeno Ultra Puro	5.0	99,999	1		2	0,5	0,5	1		
Óxido Nitroso Abs. Atómica	2.6	99,6	50		3,2%					
Oxígeno Aeronáutico	2.5	99,5	5	5		10	10	5		
Oxígeno Extra Puro	4.4	99,994	2	15				0,5	35	
Oxígeno Ultra Puro	5.0	99,999	0.5	5				2	3	
CO ₂ Research	5.0	99,999	3	5	1	0,5	0,5	1		
CO ₂ SFE	5.5	99,995	2	2	0,5		0,5	0,5	0,5	
CO ₂ SFE / SFC	6.0	99,999	0,25					0,01		

Tabla 2. 2 Gases Científicos de Alta Pureza de INDURA ARGENTINA S.A.

2.1.1.3. Metodología de agregado de metales sobre soportes no conductores

En este apartado se describen los procedimientos seguidos para modificar el óxido soporte y preparar los catalizadores, así como los tratamientos térmicos correspondientes.

Para el agregado de metales al soporte no conductor se utilizó la conocida técnica de impregnación a humedad incipiente de soluciones de las sales precursoras de concentración adecuada, disueltas en agua. Esta técnica tiene una amplia aceptación como metodología industrial en la preparación de catalizadores a gran escala. Como aditamento superador y a fin de tratar de mejorar la dispersión de la fase metálica y la interacción con el soporte generando mayores puntos de anclaje de los precursores sobre el óxido no conductor, algunos catalizadores fueron co-impregnados con una solución acuosa de urea y luego de una evaporación lenta y controlada de la solución impregnante, fueron calcinados de manera especial, método que luego describiremos como de la combustión de la matriz de urea. Los resultados en cuanto a propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores obtenidos por ambos métodos se compararon para determinar si es posible aumentar la actividad del catalizador modificando la dispersión de la fase metálica de esta manera particular.

Modificación del soporte base

Previo a la utilización de los materiales seleccionados como soportes, se realizó una estabilización térmica y un acondicionamiento del tamaño de partícula a fin de lograr una base homogénea que pueda ser utilizada en reactores de laboratorio y cuyas propiedades catalíticas puedan ser evaluadas sin inconvenientes difusivos internos. Para ello los soportes fueron sometidos a un tratamiento térmico de 3 h en mufla a 600 °C. En los casos en que el material comercial se provee en forma de polvo, el mismo fue pelletizado en un pastillero de acero inoxidable 316 en una prensa, manteniendo el material 15 min a 8 Tn/cm². El material comercial provisto en pellets y los pellets

obtenidos a partir del material comercial provisto en polvo, fueron molidos y tamizados a tamaño de malla 35-80 según norma ASTM para su caracterización y su evaluación en reactor de laboratorio.

Impregnación de precursores metálicos a humedad incipiente (IWI)

Este método presenta la ventaja de ser sencillo y muy reproducible. Consiste en añadir al soporte de granulometría acotada y térmicamente estabilizado, un volumen de disolución igual a su volumen de retención, conteniendo la cantidad deseada del precursor metálico.

Se trabaja con una solución de alta concentración, cuyo volumen se corresponde con el volumen de poros del soporte, es decir el líquido será completamente adsorbido y todo el precursor quedará sobre el soporte luego de secar el material. En este método, según la carga a depositar, puede requerir una alta concentración de especies en la solución de impregnación; esto puede favorecer que el precursor forme especies poliméricas que se depositan en la boca de los poros y restringe la difusión de especies al interior de los mismos. Esto limita en algunos casos la utilización de esta vía de preparación

Los sólidos usados más comúnmente para soportar partículas metálicas son óxidos inorgánicos. Se utilizan procesos de intercambio iónico (catiónicos y aniónicos) con protones o grupos hidroxilos superficiales para fijar el compuesto metálico a la superficie del soporte. Además pueden ocurrir reacciones de intercambio de ligandos entre los hidroxilos superficiales y los ligandos unidos al ión metálico, resultando en una interacción uniforme fuerte precursor-soporte.

En principio, las interacciones son controladas por:

- i. El tipo de soporte y el estado de su superficie: número de grupos funcionales, tipo y grado de su acidez y/o basicidad.
- ii. La solución de impregnación: pH, solvente, concentración del compuesto metálico y la presencia de iones que compiten.

Secado: Es un tratamiento térmico suave a una temperatura de 100 a 110 °C. Su objetivo es remover el solvente usado en la etapa de deposición del precursor.

Un secado lento se puede lograr en estufas de secado; un secado medianamente veloz en secadores de lecho fluidizado; y un secado rápido por un proceso de secado spray [4-6].

Se realiza para eliminar la solución acuosa que permanece en los poros, se sabe que esta operación puede causar movimientos substanciales de la solución y por lo tanto una redistribución significativa de los precursores aún presentes en estado disuelto en las partículas del soporte.

En nuestro caso de estudio, las muestras preparadas por IWI fueron estabilizadas 24 h a temperatura ambiente (TA), luego de la impregnación con el precursor metálico y luego fueron secadas lentamente incrementando la temperatura de la estufa de TA hasta 110°C en un lapso de 6 h y mantenidas a 110°C durante 12 h adicionales.

Preparación de catalizadores multimetálicos.

Los métodos más comunes involucran la impregnación directa del soporte con una solución que contiene los precursores de Pt y/o sus promotores en condiciones controladas de pH y temperatura. Otros métodos más sofisticados están basados en la impregnación de complejos organometálicos bimetálicos [5,6], la adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador [8] y métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación [9, 10]. Un tipo especial de método de preparación es la oxidación-reducción [11]. Particularmente el método de reacción superficial, algunas veces llamado método de reducción catalítica, involucra la reacción redox entre hidrógeno adsorbido y precursor del segundo metal en solución [12-14].

Método de coimpregnación húmeda de precursores metálicos

La técnica de coimpregnación húmeda ofrece la ventaja de un número reducido de pasos en comparación con las técnicas de impregnación sucesivas.

Las sales precursoras de los catalizadores bi y trimetálicos son co-impregnadas sobre el soporte con exceso de humedad. El soporte sólido se suspende en la solución mediante agitación. La solución se evapora lentamente con baño de agua, con agitación, hasta la obtención de un producto seco. El secado del catalizador se completa en estufa a 110 °C durante una noche.

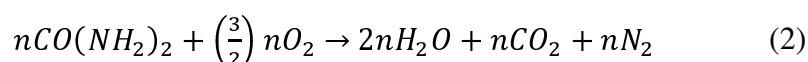
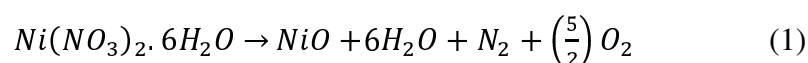
Método de Combustión de la Matriz de Urea (CMU)

Esta técnica, desarrollada por González-Cortés y col. [15], permite una mejora en la dispersión de la fase metálica, así como un aumento en las irregularidades superficiales de esta fase, favoreciendo las reacciones superficiales deseadas.

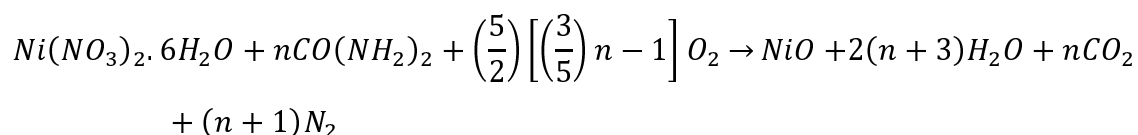
Este proceso involucra una reacción redox entre el combustible y un oxidante, una reacción exotérmica y autopropagada en la cual el calor generado es mayor al que se necesita para iniciar el proceso de combustión. El calor necesario para la calcinación de los precursores es provisto entonces, por la reacción redox.

Un ejemplo para calcular la relación combustible/oxidante resulta de analizar el siguiente caso. Siendo el precursor metálico nitrato de níquel el oxidante y, la urea el combustible a utilizar, se considera que el H₂O, CO₂ y N₂ son los productos gaseosos que se forman en la combustión.

Teniendo en cuenta la reacción de descomposición del nitrato de níquel y la reacción de oxidación del combustible, planteamos:



La reacción global, entonces:



La proporción combustible/oxidante, que controla el consume de oxígeno es $\varphi = \left(\frac{3}{5}\right)n$, que depende del número de moles del combustible. La composición estequiométrica óptima se obtiene cuando no es necesario el agregado de oxígeno molecular, es decir, cuando $\varphi = 1$. [15]

Esto implica que la relación molar Urea/metál, debe ser cercana a 5/3, sin embargo, la existencia de otras reacciones que se puedan llevar a cabo en el medio, como la hidrólisis de la urea, la descomposición térmica o incluso la descomposición de los nitratos, no se tuvieron en cuenta en este análisis teórico, simplemente se trata de una condición de operación estequiométrica que puede ser utilizada como referencia.

Varios grupos de investigación han utilizado esta técnica variando la relación U/M siempre en valores mayores a 5/3.

En el presente trabajo, una solución acuosa de urea y los precursores metálicos se mezclan en una proporción elegida urea/moles totales de metal y se agrega el soporte, el cual se mantiene con agitación 3 h a 50°C [16].

Eliminación del exceso de agua: Se evapora el exceso de solución a 50°C; es importante controlar la temperatura en este paso, ya que la urea comienza a descomponerse a temperaturas por encima a los 50°C.

La evaporación del exceso de agua se controla cada 20 o 30 minutos y finaliza cuando la consistencia de la mezcla se asemeja a un barro muy húmedo, entonces se procede a la calcinación.

Activación de precursores por termo descomposición lenta y rápida

Los precursores metálicos depositados en la superficie y una vez evaporada el agua de la solución que los llevó a su lugar de anclaje, deben descomponerse térmicamente para liberar y oxidar el metal que transportan. Este proceso puede llevarse a cabo en forma lenta o rápida. La Calcinación constituye un tratamiento a temperaturas medianamente elevadas con el objetivo de descomponer el compuesto precursor [4-6].

La calcinación se lleva a cabo en atmósfera oxidante, y suceden las siguientes transformaciones:

- i. Descomposición del precursor y formación de una especie oxidada.
- ii. Reacción del óxido formado con el soporte.
- iii. Sinterización del precursor o de las especies oxidadas formadas

La calcinación afecta parámetros tales como reducibilidad del metal, dispersión y distribución del metal en el producto final.

La calcinación afecta la reducibilidad sólo en el caso en que, debido a tratamientos de altas temperaturas, se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido metálico formado y el soporte. Aunque una disminución en la facilidad de reducción puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor en la calcinación para lograr alta dispersión del metal en el catalizador final.

Termo descomposición lenta

En este procedimiento el soporte impregnado y seco se coloca formando un lecho fijo en un reactor de calcinación de cuarzo a través del cual se regula un paso constante de un flujo de aire. El reactor se coloca dentro de un horno eléctrico que posee un sistema de control programado de temperatura. Una vez colocado, el soporte impregnado y se calienta de temperatura ambiente a la temperatura de final de calcinación a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La temperatura final adoptada para la calcinación de los precursores metálicos utilizados en la preparación de estos

catalizadores fue de 450°C y una vez alcanzado este valor, las condiciones se mantienen durante un período de 3h, momento a partir del cual se suspende en calentamiento y se deja enfriar el reactor manteniendo el flujo de aire.

Termo descomposición rápida

En este procedimiento se calcina la muestra a temperatura elevada y durante un periodo de tiempo corto [17].

Para producir una combustión violenta de la matriz de urea y evitar así la sinterización de la fase metálica, el catalizador debe colocarse en un ambiente a 500°C; esto se consigue pre-calentando un horno a 500°C, introduciendo el catalizador y manteniéndolo dentro del mismo solo un periodo de tiempo de unos cuantos minutos.

Preparación combinada IWI y CMU

Con el avance de la Tesis fue necesario probar el comportamiento catalítico de muestras en las cuales los metales de mayor concentración (Ni o Co) fueran incorporados al soporte mediante el método CMU y finalmente el Pt fuera introducido por IWI convencional.

2.1.2 Catalizadores Metálicos de Pt o Co depositados en esponja de Ni

El segundo tipo de catalizadores propuestos para su estudio en el plan de tesis corresponde a catalizadores metálicos soportados en materiales conductores, específicamente aquellos que pueden obtenerse a partir de mallas o esponjas metálicas rígidas de níquel.

2.1.2.1 Espuma de Ni comercial utilizada

Debido a que la acidez del soporte es altamente influyente en la selectividad del catalizador, se optó por diseñar catalizadores con platino o cobalto soportado en mallas Ni-Celmet ®.

Ni-Celmet ® es un metal poroso hecho a partir de níquel o de una aleación de níquel y cromo. El proceso de fabricación implica la aplicación de un recubrimiento electroconductor sobre espuma plástica. Luego viene el enchapado con níquel y después la retirada de la espuma plástica a través de tratamiento térmico.

Sumitomo Electric Industries, Ltd., un fabricante de cables de fibra óptica y alambres eléctricos, ha desarrollado el nuevo Ni-Celmet como una alternativa de alta capacidad para el Celmet.

El novedoso material no solamente es más liviano sino que posee mayor conductividad eléctrica, características muy valiosas del electrodo colector de corriente positiva que se usa en las baterías de níquel-hidrógeno que equipan los autos híbridos. [43 18]. En esta tesis hemos utilizado este material como soporte de distintas cargas de Pt o Co de manera de regular la actividad catalítica del níquel y verificar su aplicación a la reacción objetivo de producción de hidrógeno o hidrocarburos livianos a partir de derivados de biomasa.

Acondicionamiento y Evaluación de la esponja rígida de Níquel utilizada

Como paso previo a la incorporación de los otros metales de la terna, fue necesario establecer el procedimiento de limpieza de la esponja rígida de níquel utilizada como base de estos catalizadores. Se trata de acotar el método de desengrase y decapado más adecuado para su acondicionamiento. Para ello se utilizó una metodología sencilla de pretratamiento con un solvente orgánico y un ácido inorgánico diluido durante un tiempo razonable y su observación microscópica posterior. Se tomaron 2 muestras de la esponja de níquel, se cortaron en forma de disco del mismo diámetro que el diámetro

interno del reactor de APR (92 mm). Se procedió a tratar las mismas, una con alcohol etílico al 98% y la otra con ácido nítrico diluido, al 2%, durante 12 horas previo a su enjuague con agua destilada y secado en estufa. Se observaron las superficies de ambas esponjas en un microscopio óptico a diferentes aumentos.

Se determinó que el tratamiento con ácido nítrico diluido es más efectivo para el decapado de la superficie que el realizado con alcohol, aunque requiere un lavado más cuidadoso de la esponja para evitar la formación de nitratos de níquel en la superficie.



Figura 2. 1 Micrografía (100X) de esponja de Ni Celmet decapadas con ácido nítrico 0,1 M.

Análisis de la composición de la esponja

Se tomó una porción de material que se disolvió con ácido nítrico y la solución obtenida se analizó por ICP.

Para el presente trabajo, se utilizó una malla Níquel Celmet de composición: 87,4% Ni, 1,4% Cr y 11,2% de Fe.

Se cortaron porciones de esponja de tamaño adecuado para cubrir completamente la sección transversal del reactor de reformado. Las mismas conformaron pequeños cilindros de 9 mm de diámetro y 1 mm de altura.

2.1.2.2 Descripción del procedimiento de electrodeposición de metales

Se trata de tomar uno de los tres metales de la terna propuesta (en este caso el Ni que es el más económico) y, sobre una superficie extendida del mismo que puede estar dada por una esponja rígida (Ni-Celmet ®), incorporar el Pt y el Co de modo de que el conjunto trabaje como un catalizador bi o trimetálico. Se trata de encontrar una alternativa para obtener un catalizador eficiente en APR de carbohidratos disminuyendo las cargas de los metales más costosos de modo de reducir la inversión necesaria para desarrollar el proceso.

Para la incorporación de los metales a las mallas, una vez decapada la superficie de la esponja de níquel se deberán depositar los precursores de cobalto o platino. Para ello se prevé la utilización de los métodos de deposición catalítica o recarga y la utilización de electrodeposición de manera de conseguir en ambos casos, cargas metálicas de concentración controlable de los depósitos.

Depósito de cobalto sobre la esponja de níquel

El depósito de cobalto sobre la esponja de níquel se realizó por vía electroquímica, utilizando una corriente eléctrica continua (CC) controlada, es decir fue realizado por electrodeposición.

Para depositar cobalto sobre la esponja de níquel se utilizó una solución acuosa de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (24 g/L), cuya concentración de Co fue de aproximadamente 5 g/L, a la cual se agregó $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (36,7 g/L) y H_3BO_3 (30g/L). El pH de la solución se estabiliza en 5,5.

Metodología de electrodeposición

El tratamiento se realizó en un reactor de dos electrodos como el que se muestra en la Figura 2.2.

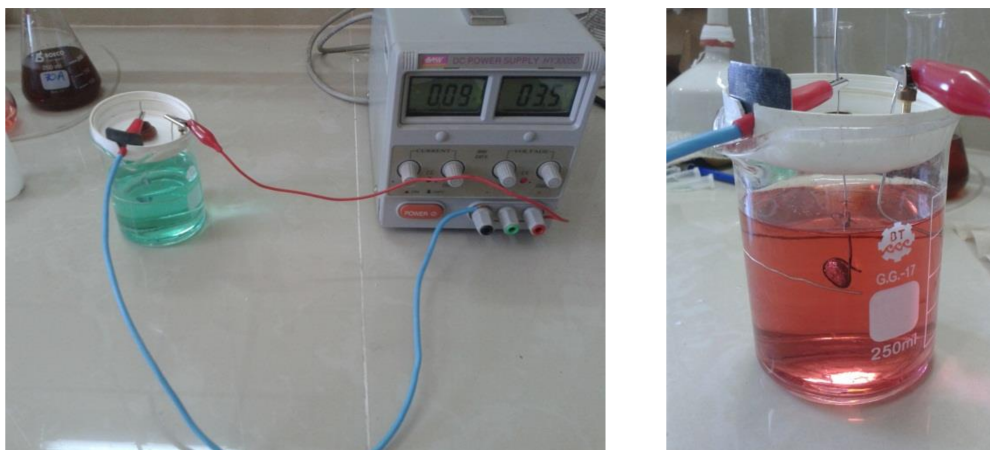


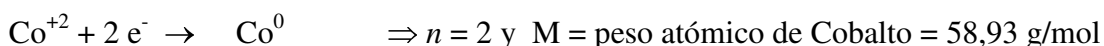
Figura 2. 2 Celda para electrodeposición de metales. A) arreglo y conexión a la fuente de CC, B) detalle de la celda utilizando un ánodo de Pt y como cátodo la esponja de níquel.

Como electrodo de trabajo se utiliza un disco de esponja de Ni-Celmet de 9 mm de diámetro y 1 mm de espesor, el cual se suspende en el electrolito mediante un contacto eléctrico apropiado. Este electrodo trabajará en el reactor conectado a una fuente de CC como cátodo. Como contra electrodo se utilizara un electrodo de platino, el cual se conecta a la fuente como ánodo.

Una vez conectados ambos electrodos a la fuente y regulada la agitación del electrolito mediante un buzo magnético, se sube el potencial de la fuente hasta que se observa una generación incipiente de hidrógeno en el cátodo. El voltaje de celda se estabilizó aproximadamente en 2,3 Volt. La corriente se estabiliza en un valor que dependerá de la superficie del cátodo, pero para este caso fue de aproximadamente 1 Amp. La cantidad de cobalto depositada dependerá del tiempo de electrólisis y puede ser calculada mediante la Ley de Faraday. Trabajando con diferentes tiempos de electrodeposición pueden conseguirse cubrimientos diferentes de la esponja de Ni por una capa de cobalto metálico.

$$m = \frac{Q}{q n} \cdot \frac{M}{N_A} = \frac{1}{q N_A} \cdot \frac{QM}{n} = \frac{1}{F} \cdot \frac{QM}{n} = \frac{1}{96485} \cdot \frac{QM}{n} = \frac{I \cdot t}{96485} \cdot \frac{M}{n}$$

De acuerdo a la reacción electroquímica, en la electrodeposición de cobalto se ponen dos electrones en juego:

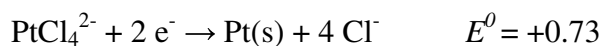
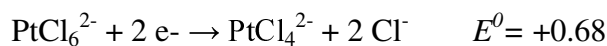


Midiendo la corriente de celda y el tiempo de electrólisis es posible calcular la masa de cobalto depositada.

Depósito platino sobre la esponja de níquel o níquel/cobalto

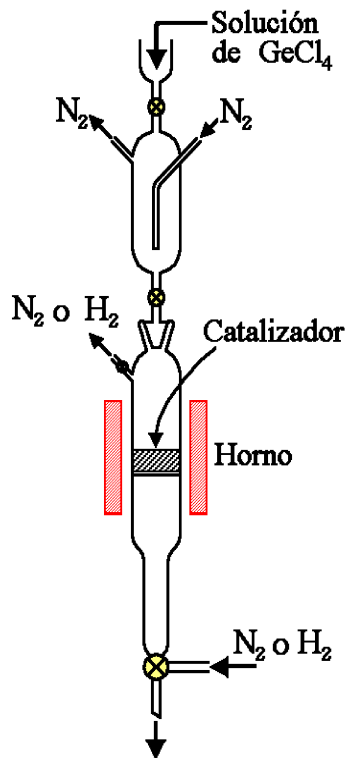
El depósito de platino sobre la esponja de níquel o níquel modificada con cobalto se realizó por reducción catalítica, utilizando hidrógeno como agente reductor pre-adsorbido sobre la esponja, es decir fue realizado por electrorreducción.

Para reducir platino sobre la esponja metálica se prepararon soluciones de $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{Cl}_2$ en agua de diferente concentración de Pt. La reducción del anión PtCl_6^{2-} se realiza en dos etapas según las siguientes reacciones. Los electrones los provee el H_2 pre adsorbido que pasa a H^+ .



Metodología de Electrorreducción

Este método se conoce también como método de la recarga [19]



- ❖ Catalizador monometálico se reduce (500 °C, 1 h, H₂)
- ❖ Se enfría a temperatura ambiente en flujo de H₂
- ❖ Se agrega la solución de GeCl₄ en la ampolla y se desgasa por burbujeo de N₂
- ❖ Se introduce la solución y se mantiene en contacto con el catalizador (1h, H₂)
- ❖ Se drena la solución y se seca a 100 °C (H₂, 12 h)
- ❖ El catalizador se activa por reducción directa (H₂, 500 °C, 2 h) (in situ)

Figura 2. 3 Dispositivo de electrorreducción y referencias.

La Figura 2.3 muestra el dispositivo utilizado para la electrorreducción de Pt sobre las esponjas metálicas siguiendo esta metodología.

Es un método alternativo que permite depositar un metal donde se ha adsorbido una burbuja de hidrógeno. La esponja se sumerge dentro de un recipiente de vidrio el cual contiene una solución acuosa de HCl 0,2 N. El recipiente es colocado en un sonicador. A continuación se hace burbujear hidrógeno durante 5 min encendiendo el sonicador de manera que se formen pequeñas burbujas de hidrógeno algunas de las cuales quedarán adsorbidas en la esponja. Seguidamente se adiciona el electrolito con la concentración de Pt deseada y se continúa con la agitación mediante ultrasonido durante 30 min. Por último se descarga la solución, se mide el volumen final y se analiza el metal remanente en la solución para evaluar la cantidad de Pt que se ha reducido y depositado en la esponja. El procedimiento puede repetirse para diferentes

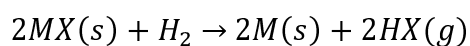
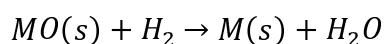
concentraciones de Pt inicial de modo de obtener esponjas con diferentes contenidos de Pt depositado.

2.1.3 Activación de la fase metálica por Reducción en H_2

Consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metal (átomos metálicos, clusters de metal pequeños) [4-6].

Comúnmente se emplea la reducción con hidrógeno.

El proceso de reducción de óxidos y haluros puede representarse por:



Las reacciones de reducción son topoquímicas, es decir se inician en distintos sitios en la superficie del sólido, seguidas de una propagación de la zona de reacción desde dichos centros a través del sólido [7].

2.2 Técnicas de Caracterización

La caracterización de catalizadores se realizó mediante diversas técnicas fisicoquímicas.

El análisis químico global de los catalizadores finales se realizó mediante la técnica de espectroscopía de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP/MS), el análisis químico superficial fue determinado por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Las propiedades cristalinas se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX) y las texturales como la superficie específica o la porosidad o volumen de poros, por adsorción de nitrógeno utilizando el método de BET y BJH.

La fase metálica soportada se caracterizó utilizando técnicas tales como Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Quimisorción de CO. La acidez y basicidad de los soportes se determinó mediante técnicas fisicoquímicas de termo desorción a temperatura programada de moléculas sonda tales como piridina (TPD) (sitios ácidos), CO₂ (sitios básicos).

También se emplearon Reacciones Test para la caracterización de centros activos. Las reacciones utilizadas son: Deshidrogenación de ciclohexano (DHC), de actividad proporcional al número de átomos metálicos expuestos y a los arreglos que estos átomos forman superficialmente. Para analizar el grado de desactivación de los catalizadores utilizados en reacción se evaluó el porcentaje de coque acumulado en el transcurso de una reacción. La determinación se llevó a cabo mediante un experimento de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) y analizando los gases de combustión.

2.2.1 Espectroscopía de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP/MS)

El contenido de metales la fase soportada (Pt, Ni, Co) en los catalizadores se determinó por Espectroscopia de Masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP/MS). El equipo utilizado fue un ARL modelo 3410 con argón. A la muestra sólida debidamente pesada y colocada en una cápsula de porcelana, se le agregan aproximadamente unos 20 ml de una solución acuosa de H₂SO₄ (50%v/v) y se calienta a 250°C a reflujo en una plancha calefactora durante 2 horas con el fin de asegurar la completa disociación de los cationes metálicos de la muestra. Una vez fría, se diluye y enrasa a volumen. Luego una alícuota se coloca en el nebulizador del ICP y se mide la cantidad de átomos del catión M por volumen de muestra. Con este valor se puede determinar la cantidad porcentual en peso del catión M⁺ en la muestra sólida inicial. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M⁺. El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar.

2.2.2. Superficie específica (Sg), porosidad (Vp)

La determinación de la textura de un material es fundamental al momento de su selección como soporte de un catalizador ya que deberá al menos permitir el ingreso de los reactivos para poder alcanzar los centros activos y el egreso de los productos de la reacción que sean de interés. La textura está básicamente caracterizada por propiedades tales como superficie específica (Sg), porosidad o volumen total de poros (Vp) y distribución de tamaño de poros (PSD). Para materiales de porosidad media como los que hemos seleccionado, las medidas de las propiedades texturales se realizan mediante la adsorción en equilibrio de nitrógeno a -196°C . La superficie específica (Sg) se obtiene utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [20]. De acuerdo a este método, las moléculas adsorbidas en una capa pueden actuar como sitios de adsorción de moléculas en la siguiente capa. La determinación del área superficial equivalente se obtiene a partir de los datos de la isoterma de adsorción, donde utilizando datos de presión relativa y volumen adsorbido en condiciones estándar de temperatura y presión (STP), se puede determinar el volumen de monocapa (V_m).

A partir de este valor y conociendo el área de la molécula de adsorbida ($\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$), multiplicando por el número de Avogadro (L) podemos calcular Sg como: $Sg = V_m \cdot \sigma \cdot L$.

El volumen total de poros (Vp) se define como el volumen líquido a una presión relativa cercana a la presión de saturación, ubicada siempre después del paso de condensación capilar. El volumen de líquido de diferentes adsorbentes cerca de la presión de saturación es constante e independiente del adsorptivo (Regla de Gurvich) [21]. Luego el $V_p = W_a / \rho_f$ donde W_a es la cantidad de adsorbente adsorbida y ρ_f la densidad del adsorbente.

Las medidas de las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C se realizaron en un equipo de adsorción volumétrico de adsorción-desorción, Micromeritics ASAP 2010. La muestra de aproximadamente 0,1 g es previamente desgasada a 200°C durante 12 h. La medida se realizó a -196°C (77 K) temperatura del N_2 líquido utilizando N_2 como adsorbato. Con los datos obtenidos se calculó el valor de Sg mediante el método BET y el volumen total de poros Vp.

La distribución de tamaños de poros fue evaluada mediante el método BJH (Barrett-Joiner- Halenda).

2.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utiliza para caracterizar las fases presentes en un sólido cristalino brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos constitutivos.

Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en un Difractómetro de Rayos X marca Shimadzu XD-D1. Una muestra de aproximadamente 0,3 g seca en estufa se muele a polvo. Luego es colocada sobre un porta muestra con una espátula y sobre ella se hace incidir una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1,54 Å y filtro de Ni, operado a 40 KV y 40 mA, con ángulos de incidencia que varían a velocidad constante de barrido de 2°/min desde $2\theta = 5^\circ$ hasta 80° . El espectro es adquirido por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados.

2.2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR), permite el estudio de la reducibilidad de las especies adsorbidas en un soporte sólido y el grado de interacción entre los metales y el material base. De acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede identificar la especie de que se trata. Los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, tales como la naturaleza del medio reductor, pre-acondicionamiento de la muestra y velocidad de calentamiento. Sin embargo, cuando cada experimento se realiza bajo las mismas condiciones, esta técnica da información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras [20, 22]. La reducibilidad se mide por consumo de H_2 al someter a la muestra a un proceso de calentamiento.

Para la realización de estos experimentos se utilizó un equipo Ohkura TP 2002S equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Una masa conocida de soporte impregnado se trató en aire a 450°C durante 1 h, luego se llevó a temperatura ambiente con pasaje de aire y se barrió el aire por pasaje de Ar durante 15 minutos, a continuación se pasó la mezcla reductora (5% H₂/Ar) a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el sistema se aumentó la temperatura en forma lineal desde temperatura ambiente hasta 700°C con una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹.

Durante todo el experimento se monitoreó la concentración de hidrógeno en la corriente de gases que pasa por la muestra. En caso de que una dada especie se reduzca, se detecta un consumo de hidrógeno que se relaciona con la reducción de la especie. El consumo de hidrógeno se registró en función de la temperatura.

2.2.5. Desorción de Piridina a Temperatura Programada (Py-TPD)

La Desorción de Temperatura Programada (TPD) de moléculas básicas como amoníaco (NH₃), piridina (Py), isopropilamina o butilamina juega un rol importante para determinar la acidez superficial de un catalizadores sólidos [24]. La TPD es un método dinámico que involucra un pretratamiento de la muestra para eliminar cualquier especie adsorbida en la superficie activa. Luego se selecciona la molécula sonda más conveniente, en nuestro caso piridina, la cual se pone en contacto con el material bajo condiciones de saturación produciéndose la adsorción. La interacción o fuerza de enlace de la molécula sonda con la superficie dependerá del grado de acidez de sitio en donde se haya adsorbido. En el caso de la Py generalmente hay una adsorción débil (fisisorción) en todo el soporte y una adsorción más fuerte (quimisorción) sobre los sitios ácidos. Para que el proceso de desorción ocurra, debe producirse un incremento de la vibración de la molécula adsorbida y éste se logra aumentando la temperatura. La temperatura, por lo tanto en el método experimental de medida, se incrementa con una velocidad controlada, mientras que una corriente constante de gas inerte (carrier de barrido) se hace circular sobre la muestra. El gas inerte arrastra las moléculas desorbidas las cuales se cuantifican mediante un detector de ionización de llama (FID). La señal del FID es proporcional a la cantidad de moléculas desorbidas, la cantidad desorbida a una temperatura específica provee información acerca del número, fuerza y heterogeneidad

de los sitios de adsorción, en nuestro caso sitios ácidos. Posteriormente los datos son graficados como cantidad desorbida en función de la Temperatura.

La operatoria detallada de esta técnica fue la siguiente: una muestra de catalizador fue impregnado a humedad incipiente con piridina pura (Merck, 99,9%) y el exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se coloca la muestra soportada sobre lana de cuarzo en un reactor de cuarzo. Se hizo pasar un flujo constante de nitrógeno ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a través de la muestra durante todo el experimento. Una primera etapa de desorción de piridina débilmente adsorbida (fisorción) fue realizada por calentamiento a 110°C durante 2 h. Finalmente, la temperatura del horno se incrementó hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La salida del reactor fue directamente conectada al detector de ionización de llama.

Las experiencias se realizaron en un equipo montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 2.4

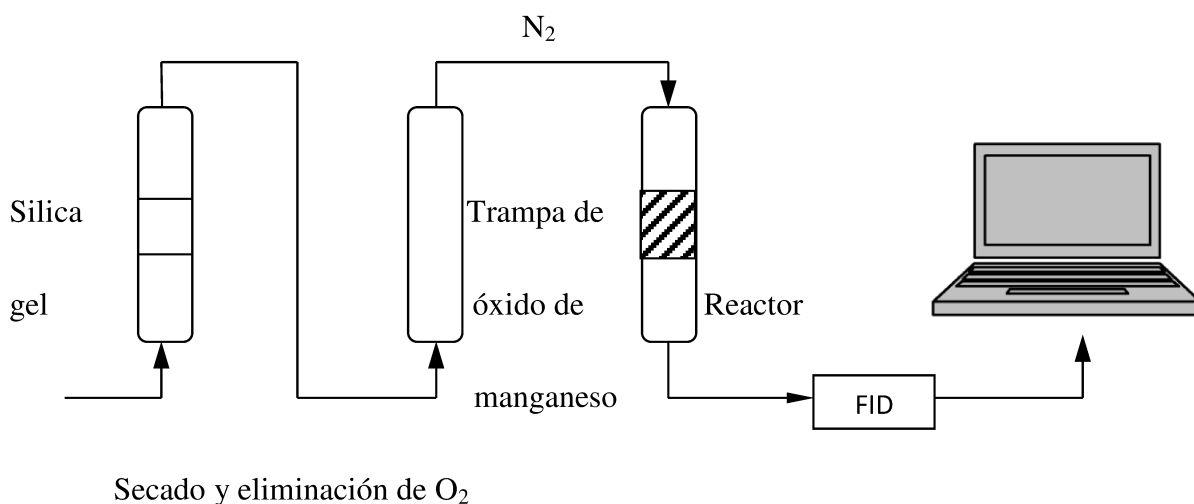


Figura 2. 4 Diagrama de equipo de Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD) montado en el laboratorio.

2.2.6 Desorción de CO₂ a Temperatura Programada (CO₂-TPD)

De manera similar a la medida de acidez de un soporte por TPD de una molécula sonda de carácter básico se puede realizar la medición y caracterización de centros básicos. La basicidad se midió en este caso, por desorción de CO₂ según [25].

En este caso el equipamiento utilizado es similar al anterior, excepto en la manera de cuantificar el CO₂ que se va desorbiendo de la muestra a medida que la temperatura se incrementa.

La operatoria detallada de esta técnica fue la siguiente:

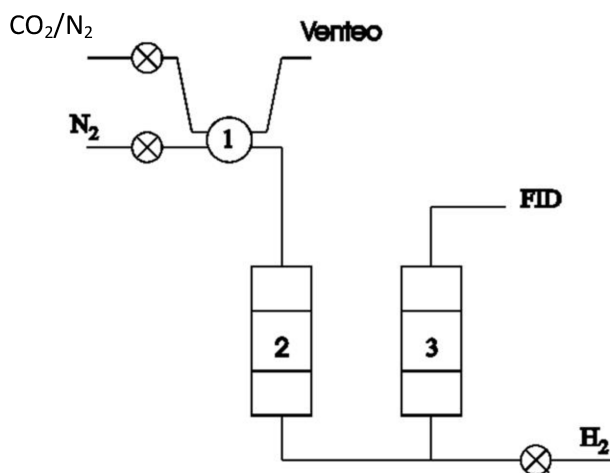
Una muestra de 0,1 g fue soportada sobre lana de cuarzo en un reactor del mismo material. Fue calentada a 100°C y saturada con pulsos de una mezcla de 5 % de CO₂ en N₂. El CO₂ que no es quimisorbido es transformado en CH₄ en un reactor que contiene un catalizador de Ni soportado sobre Kieselgur. Este reactor es alimentado con H₂ y los gases de salida del reactor, el CH₄ producido con una eficiencia del 100% es detectado por el detector FID de un cromatógrafo de gases. El catalizador se considera saturado cuando no se detecta cambios en el tamaño del pulso.

Posteriormente a la saturación del soporte con CO₂, se estabilizó una corriente constante de nitrógeno (40 ml.min⁻¹) como gas de arrastre o barrido que pase a través de la muestra durante todo el experimento. La temperatura del horno se incrementó hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹. La salida del reactor de desorción se envía al metanador y la salida de éste fue directamente conectada al detector de ionización de llama.

El CO₂ desorbido es transformado en CH₄ en el reactor que contiene el catalizador de Ni soportado sobre Kieselgur.

La basicidad total de la muestra se determina integrando el área bajo la curva de desorción.

Las experiencias se realizaron en un equipo de pulso montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 2.5.



Condiciones operativas

- Caudal de H₂ en el metanador = 20 cm³.min⁻¹.
- Caudal de H₂ en el FID = 10 cm³.min⁻¹.
- Caudal de N₂ = 40 cm³.min⁻¹.
- Temperatura del metanador: 400°C

Referencias:

- 1- Válvula de muestreo
- 2- Reactor
- 3- Metanador

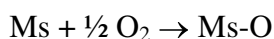
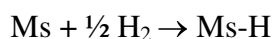
Figura 2. 5 Esquema del equipo de quimisorción y desorción de CO₂

2.2.7 Dispersión metálica por quimisorción de CO

En el procedimiento de preparación de un catalizador metálico soportado es posible la formación de partículas metálicas de tamaño variado. Estas partículas normalmente están formadas por diferente número de átomos. Si imaginamos esas partículas como semiesferas ancladas en la superficie, solo los átomos de la periferia serán capaces de tener actividad catalítica. El tamaño de la partícula relacionado con el número de átomos que la integran y el número de coordinación de cada átomo definirá la capacidad catalítica de cada centro. De este modo, en partículas pequeñas será importante su interacción con el soporte, mientras que en partículas grandes tendrá más peso la interacción del átomo metálico con sus átomos vecinos. Para correlacionar las propiedades catalíticas con el metal depositado es necesario entonces evaluar correctamente el área metálica disponible o el número de átomos metálicos expuestos (M_s). En catalizadores metálicos soportados se define la dispersión del metal (D) como la relación entre los átomos metálicos expuestos (M_s) y el número de átomos metálicos totales (M_T) en una masa de catalizador.

El método más comúnmente empleado para determinar el número de átomos expuestos de un metal en un catalizador soportado, es la quimisorción selectiva de gases [23, 26]. Existen moléculas de gases que se quimisorben selectivamente sobre átomos metálicos expuestos o superficiales. El método de medida consiste en medir el volumen de gas quimisorbido por los átomos metálicos expuestos. La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente en monocapa. Se requiere además conocer la estequiometría de adsorción de la molécula modelo o sonda y que esta estequiometría sea simple para relacionar el número de moléculas de gas quimisorbido con el número de átomos superficiales (M_s).

Las moléculas sonda comúnmente utilizadas para determinar el número de átomos expuestos en un catalizador metálico soportado son H_2 , O_2 o CO , que se unen a los átomos metálicos superficiales formando enlaces con estequiometría perfectamente definida. En los casos del H_2 y el O_2 se produce una adsorción disociativa de la molécula del gas y la estequiometría de adsorción es 1:1, es decir cada átomo de hidrógeno u oxígeno será quimisorbido por un átomo de metal expuesto.



En el caso de $C=O$, la estequiometría de quimisorción es un poco más complicada y pueden darse dos casos dependiendo de la dispersión metálica.

Se acepta [27] que la quimisorción de la molécula de CO sobre Pt se produce a través del extremo del C , por medio de una doble transferencia de electrones desde el orbital enlazante 5σ del CO a los orbitales incompletos $5d$ del platino, para formar un enlace σ y una retrocesión de los electrones de los orbitales $5d$ ocupados del Pt , a los orbitales antienlazantes no ocupados $2\pi^*$ del CO , para formar un enlace π .

Hay distintas formas posibles de quimisorción de la molécula de CO sobre el Pt , siendo las más comunes [28]:

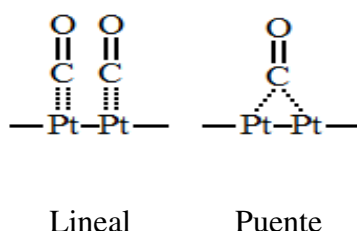


Figura 2. 6 Tipos de adsorción del CO sobre el Pt.

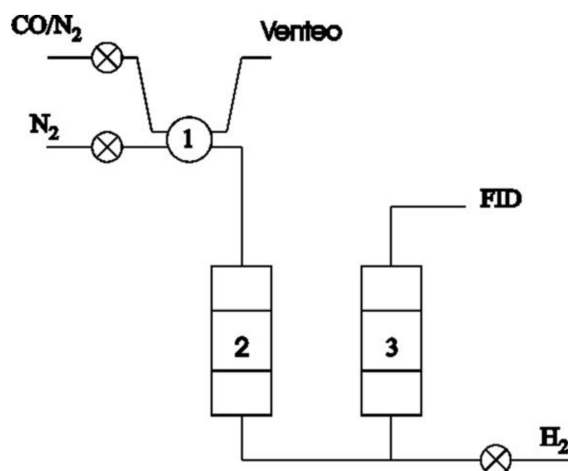
La fracción de moléculas adsorbidas de forma lineal o puente depende fundamentalmente del tamaño de la partícula metálica, siendo la adsorción puente significativa solo en catalizadores con dispersión inferior a 18% [28, 29].

A pesar de la mayor complejidad del CO para determinar correctamente su estequiometría de quimisorción, ésta molécula fue seleccionada por ser un producto intermediario en la reacción de transformación de hidrocarburos oxigenados en H₂ por APR.

La operatoria detallada de esta técnica fue la siguiente:

Los experimentos se realizaron en un equipo de pulso montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 2.7. La muestra de catalizador (0,05 g) se carga soportada sobre un tapón de lana de cuarzo en un reactor del mismo material. Se le hace un barrido con un gas inerte (N₂) y luego se estabiliza un flujo de hidrógeno que la atraviesa, calentándola desde temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de 10°C/min. Alcanzada la temperatura, ésta se mantiene constante durante 1 hora. Este tratamiento provoca la reducción del metal soportado. Luego de esta reducción se hizo circular una corriente de N₂ durante 1 h a 500°C a fin de eliminar el hidrógeno quimisorbido sobre el catalizador y finalmente se enfrió en corriente de N₂ hasta temperatura ambiente. A continuación se inyectan pulsos de 0,57 cm³ de una mezcla de 1,46 % de CO en N₂. Los primeros pulsos son adsorbidos por el metal expuesto y a medida que la superficie metálica se va saturando, el CO que no es quimisorbido sale del reactor arrastrado por el carrier y enviado a un metanador en donde es transformado en CH₄. El metanador consiste en un reactor que contiene un catalizador de Ni soportado sobre Kieselgur. Este reactor es alimentado con H₂ y los gases de salida del reactor y trabaja a una temperatura constante de 400°C, temperatura a la cual la transformación de CO en CH₄ es completa. El CH₄ producido con una eficiencia del 100% es detectado por el detector FID del cromatógrafo. La cantidad de CO adsorbido sobre los catalizadores se determinó por comparación del área de los pulsos adsorbidos

y el área de los pulsos después de la saturación. El catalizador se considera saturado cuando no se detecta cambios en el área del pulso.



Condiciones operativas

- Caudal de H₂ en el metanador = 20 cm³.min⁻¹.
- Caudal de H₂ en el FID = 10 cm³.min⁻¹.
- Caudal de N₂ = 40 cm³.min⁻¹.
- Temperatura del metanador: 400°C

Referencias:

- 1- Válvula de muestreo
- 2- Reactor
- 3- Metanador

Figura 2. 7 Esquema del equipo de quimisorción de CO

2.2.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Fundamentación teórica: La microscopía es la técnica normalmente utilizada cuando se pretende ampliar una imagen para observar detalles de la misma. En su secuencia evolutiva los primeros microscopios fueron los ópticos pero tenían una resolución que no permitía analizar objetos de tamaño inferior al micrómetro. Un sistema óptico muy simple está constituido por una fente luminosa que suministra luz monocromática y una lente condensadora que ilumina la muestra con un haz de rayos paralelos o convergentes. La luz interacciona con los átomos de la muestra en forma elástica. A la salida de la muestra, la onda plana incidente se ha distorsionado y contiene información de ciertas propiedades de la muestra que han sido las causales de la distorsión produciendo un contraste. Las ondas distorsionadas que salen de la muestra pasan luego por una lente objetivo que reúne los rayos de luz de la muestra y los hace incidir en el plano focal o imagen. La figura obtenida en el plano focal es una imagen ampliada de la muestra. La resolución del microscopio óptico puede incrementarse si se utilizaran

longitudes de onda más cortas como fuentes luminosas tales como luz ultravioleta, rayos X o radiación γ . Desde comienzos del electromagnetismo se conoce que las partículas cargadas asociadas con las ondas, pueden ser desviadas de su trayectoria cuando son sometidas a la acción de un campo electromagnético. Estos conocimientos permitieron el desarrollo de lentes electromagnéticas que reemplazaron rápidamente las lentes de vidrio. Tanto el desarrollo de las fuentes de alta energía o de emisión de electrones, como la evolución de las lentes electromagnéticas han sido la base del desarrollo de los microscopios electrónicos. Los componentes de un microscopio electrónico son básicamente los mismos que los de un microscopio óptico aunque con algunas características especiales. Se podrían resumir en los siguientes: A) Fuente de electrones: es un hilo de wolframio que se pone al rojo por efecto Joule con el paso de una corriente eléctrica y emite electrones por efecto termoiónico; B) Ánodo acelerador de electrones: los electrones generados por la fuente poseen una energía cinética de unos pocos eV. Deben ser sometidos a un potencial positivo aplicado a un ánodo acelerador para alcanzar velocidades similares a la de la luz. Si el potencial acelerador del ánodo está en el orden de 40 kV (típico de un SEM), se obtienen longitudes de onda del orden de 0,06 Å; C) Sistema de lentes condensadores: normalmente dos lentes electromagnéticas que iluminan la muestra con un haz de electrones de características apropiadas, paralelo o convergente; D) Bobinas deflectoras del haz de electrones: en un SEM se desvía el haz de electrones en el plano horizontal xy por aplicación de señales en distinta frecuencia. De esta forma se barren áreas de muestra según la magnitud de la señal aplicada; E) Lente objetivo: si se utiliza la técnica del haz convergente, la lente objetivo forma en la superficie de la muestra una imagen de la fuente de tamaño lo más reducido posible. Es la lente principal del SEM.; F) Detector: en SEM las muestras son gruesas y los detectores de la radiación electromagnética generada se colocan en la parte superior de la muestra para la detección en reflexión; G) Sistema de vacío: Los electrones interactúan con la materia, en consecuencia, para el correcto funcionamiento de todos los elementos que componen el cañón electrónico se necesita la existencia de un vacío aproximado del 10^{-6} torr. Usualmente este vacío se consigue mediante una bomba rotativa operando en serie con una bomba difusora o molecular; H) Sistema de refrigeración: las lentes electromagnéticas, la bomba difusora y las fuentes de alimentación necesitan ser refrigeradas. Para ello se utiliza un sistema de refrigeración de circuito cerrado que suministra agua a unos 15°C.

Características instrumentales: Las características de este tipo de microscopio electrónico son: a) La colocación de la lente objetivo en la parte superior de la muestra, que determina la resolución del equipo; b) La utilización de potenciales aceleradores de 1-40 kV; c) La colocación de diversos tipos de detectores en la parte superior de la muestra, debido a su espesor y opacidad; d) La utilización de dos bobinas deflectoras del haz electrónico en las direcciones x e y, que determinan el barrido del área seleccionada de la muestra.

La imagen de la muestra es observada en una pantalla que utiliza, en perfecto sincronismo, el mismo barrido que el utilizado para barrer la muestra con el haz de electrónico. La correspondencia puntual entre las dos áreas, la barrida en la muestra y la utilizada en la pantalla debe ser perfecta. La ampliación de la imagen viene dada por la relación del área brindada por la pantalla que es constante y el área de la zona barrida en la muestra que puede ser modificada de forma continua con un potenciómetro que regula las bobinas deflectoras de haz electrónico. La imagen se produce porque la señal procedente del detector se utiliza para modular la tensión de la pantalla.

En nuestro caso las medidas se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM-35C, con resolución de 100 Å y rango de magnificación de 10X a 180.000X.

Realización de una medida: las muestras de catalizador sólido son molidas y dispersadas por ultrasonido en 1-butanol. La suspensión se fija en una rejilla de cobre/grafito y se seca en estufa para evaporar el disolvente. Finalmente la rejilla se coloca en un portamuestras y éste en la cámara del microscopio. La metodología consistió en hacer observaciones del metal disperso en distintos sectores del campo observado en cada muestra.

2.2.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), es muy utilizada en caracterización de catalizadores debido al elevado contenido de información que suministra, flexibilidad para ser usada en gran variedad de muestras, fácil manejo y por

ser una técnica o destructiva. Una medida de XPS permite detectar elementos presentes en superficie, cuantificarlos y obtener sus estados de oxidación y entornos de coordinación. Es una muy buena herramienta para caracterizar superficies con una penetración de hasta 10 nm.

Fundamentación teórica: esta espectroscopía se basa en la interacción entre la materia y los fotones aplicando el principio fotoeléctrico. El proceso se desarrolla en tres etapas. En la etapa 1 o proceso fotoelectrónico se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética (E_c) igual al exceso de energía del fotón respecto de la citada energía de ligadura que se puede expresar como

$$E_c = h\nu - BE - \Phi$$

Donde E_c : energía cinética del electrón.

BE : energía de enlace del cual los electrones son removidos.

Φ : función trabajo del espectrómetro.

En la etapa 2, un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío, con la emisión de fotones de energía de los rayos-X. Para medir la energía de esos fotones, se utiliza la técnica XRF (X-Ray Fluorescence) que permite cuantificar la composición elemental de la muestra. Estos fotones que provienen de la relajación descrita, pueden ionizar electrones secundarios. Estos electrones son conocidos como electrones Auger y sus E_c no dependen de la energía de la radiación incidente. A diferencia de los electrones primarios, en la tercera etapa, los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger conocido esto como proceso Auger.

Generalmente los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica a diferentes materiales se encuentran en la bibliografía y están presentados como BE , y son independientes de la energía de la fuente de rayos-X para comparar con los valores obtenidos por otros autores. Para irradiar la muestra se usa una fuente de rayos X monoenergética, siendo las más comunes las líneas $K\alpha_{1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente.

Descripción de la Técnica de XPS: Los componentes primarios de un XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos-X, el analizador de energía del electrón y el sistema de registro de datos. La Figura 2.8 representa un esquema de un equipo XPS.

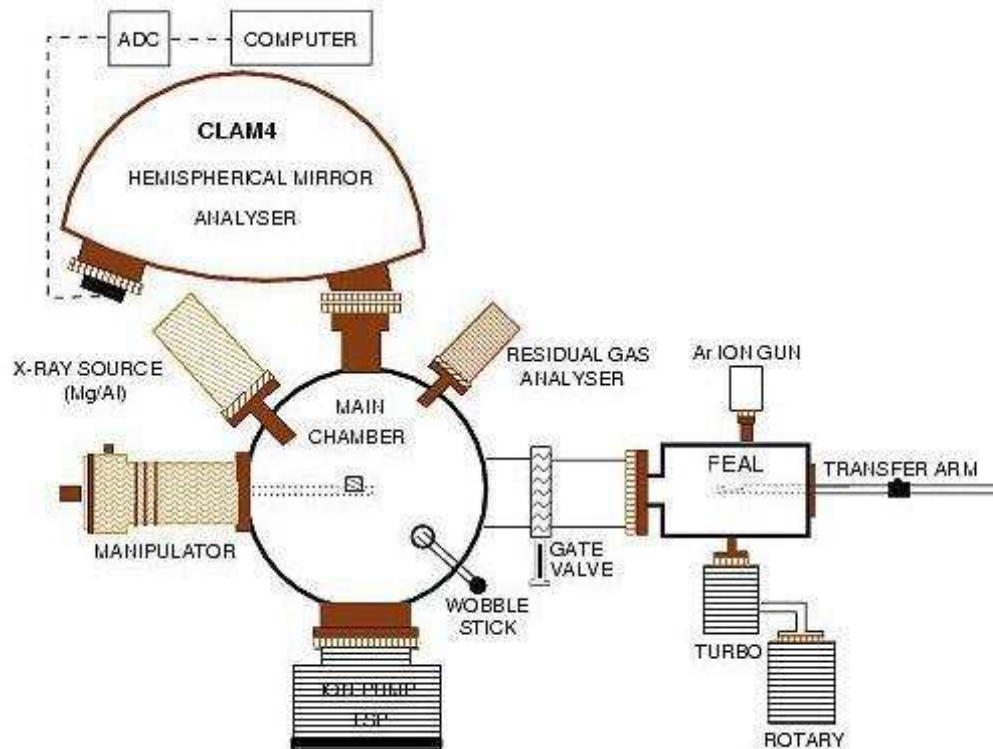


Figura 2. 8 Esquema simplificado de un equipo para realizar XPS

La parte central del equipo la constituye la cámara principal de vacío en donde se coloca la muestra para su análisis. Las causas por las que un experimento debe realizarse en condiciones de alto vacío se deben a que: a) los fotoelectrones deben desplazarse desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de la fase gas; b) la fuente de rayos-X requiere condición de vacío para mantener su operatividad y c) la composición superficial de la muestra debe permanecer invariable durante la medida.

Realización de un experimento: la muestra es introducida en una primera cámara la que se evacúa hasta lograr un pre-vacío de 10^{-3} torr. Luego se continúa evacuado hasta lograr condiciones de ultra-alto vacío 10^{-9} - 10^{-10} torr, condición que se puede lograr en forma lenta y después de algunas horas de trabajo. Alcanzado el ultra-alto vacío la muestra se trasvasa a la cámara principal mediante una barra o lanza unida al porta muestra y manipulando una serie de válvulas adecuadas. Dentro de la cámara principal,

la muestra puede ser orientada y se puede seleccionar la zona de la superficie a estudiar mediante manipuladores mecánicos guiados por una cámara de video.

Las fuentes de rayos-X más utilizadas son las que emplean ánodos de Mg o Al. La radiación es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo para aprovechar el rango de energía en el que la intensidad de la radiación es máximo, evitar picos satélites de fluorescencia de rayos X e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor degradando la muestra. El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de uso pocos centímetros hasta zonas de 50 micras. La focalización dependerá de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema de detección multicanal. El equipo utilizado en las medidas de XPS fue VG-Microtech Multilab que utiliza una radiación Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV) y un flujo de energía de 50 eV.

La presión de cámara de análisis se mantuvo en 4.10^{-10} Torr. Las muestras analizadas fueron reducidas *in situ* en corriente de H₂ en la cámara de pretratamiento del equipo, en las mismas condiciones operativas de los catalizadores.

Las áreas de los picos fueron estimadas calculando la integral de cada pico luego de la sustracción del background y realizando una deconvolución de la curva experimental con una combinación de curvas Lorentzianas/Gaussianas en proporciones adecuadas. Las energías de enlace (BE: Binding Energy) utilizadas como referencia corresponden a la señal de C 1s a 284,6 eV o Al 2p 74,5 eV, que dan valores de BE con una precisión de $\pm 0,2$ eV.

La deconvolución de los espectros permite determinar las relaciones atómicas superficiales de las especies presentes en la muestra. Estas relaciones atómicas superficiales se estiman a partir de la integración de la señal de intensidad corregida por un factor de sensibilidad atómico, tabulado [30 38]. Conocer la concentración superficial de los metales es muy importante para poder interpretar el fenómeno catalítico.

2.2.10 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Durante el ciclo operativo de un catalizador que trabaja con hidrocarburos, la formación y acumulación de coque es una de las causas principales de desactivación. La cantidad y calidad del coque acumulado es muy importante para predecir la estabilidad del catalizador en estudio y poder modificar su diseño a fin de mejorar su ciclo operativo.

La Oxidación a Temperatura Programada (TPO) es la técnica más ampliamente usada en el estudio del coque depositado en un catalizador desactivado. Esta técnica brinda información acerca de la distribución del coque, cantidad total y del tipo de coque, facilidad de eliminación según su grado de polimerización, que se deposita sobre la superficie del catalizador [31].

La técnica se basa en la oxidación a temperatura controlada del depósito carbonoso acumulado utilizando una mezcla oxidante (5% O₂ en N₂) alimentada a un reactor de cuarzo en el que se coloca la muestra. La muestra se calienta mediante un horno eléctrico desde temperatura ambiente hasta 800°C. A medida que la temperatura aumenta, en presencia de oxígeno, se produce la combustión del depósito carbonoso. La temperatura de quemado dependerá del grado de hidrogenación o de polimerización del carbón acumulado. A la salida del reactor de quemado, los productos de la combustión son derivados a un reactor de metanación que es coalimentado con una corriente de H₂ y trabaja a 400°C con un catalizador de Ni/Kieselgur. En este reactor todos los productos carbonados (CO, CO₂) se convierten completamente en metano. La detección del metano es simple y muy sensible. Para ello solo se necesita un detector de ionización de llama. Se ha encontrado que la eficiencia de la conversión del metanador depende fuertemente de la concentración de hidrógeno y de la temperatura del metanador. [32]

Se realizaron estudios de combustión a temperatura programada de muestras coqueadas, con el objeto de analizar el porcentaje total de coque presente en las muestras, como también diferenciar el carbono depositado sobre el metal y el soporte [33-37]. Algunos trabajos compararon cantidades de oxígeno consumido y el dióxido de carbono producido y determinaron el contenido de hidrógeno en el depósito carbonoso y la relación H/C. Esta última es de 1 sobre la función metálica y varía entre 0,3 y 0,5 sobre la función ácida en las condiciones de operación utilizadas [38]

Descripción experimental de una medida: La técnica utilizada fue la siguiente: una muestra de 40-60 mg de catalizador coqueado se cargó en un reactor de cuarzo. Luego, el coque fue continuamente oxidado con una corriente ($60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) de 5 % $\text{O}_2:\text{N}_2$ (vol. vol^{-1}). La temperatura del reactor se aumentó desde 30°C hasta 700°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Los gases de salida se alimentaron a un metanador donde el CO_2 y el CO cuantitativamente se transformaron en CH_4 sobre un catalizador de Ni/Kieselgur en presencia de H_2 . La salida del metanador se conectó directamente al detector de ionización de llama (FID) que cuantifica la cantidad de metano producida. La señal fue continuamente monitoreada y graficada en función del tiempo. La concentración de carbón del catalizador se calculó a partir del área del diagrama del TPO por calibración de los experimentos de TPO con muestras estándar de contenidos conocidos de carbón. Conociendo la velocidad de calentamiento de la muestra, se puede transformar el eje de tiempo en eje de temperatura y analizar las temperaturas de inicio de quemado del depósito como así también la máxima temperatura de quemado.

Las experiencias se realizaron en un equipo de montaje en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 2.9.

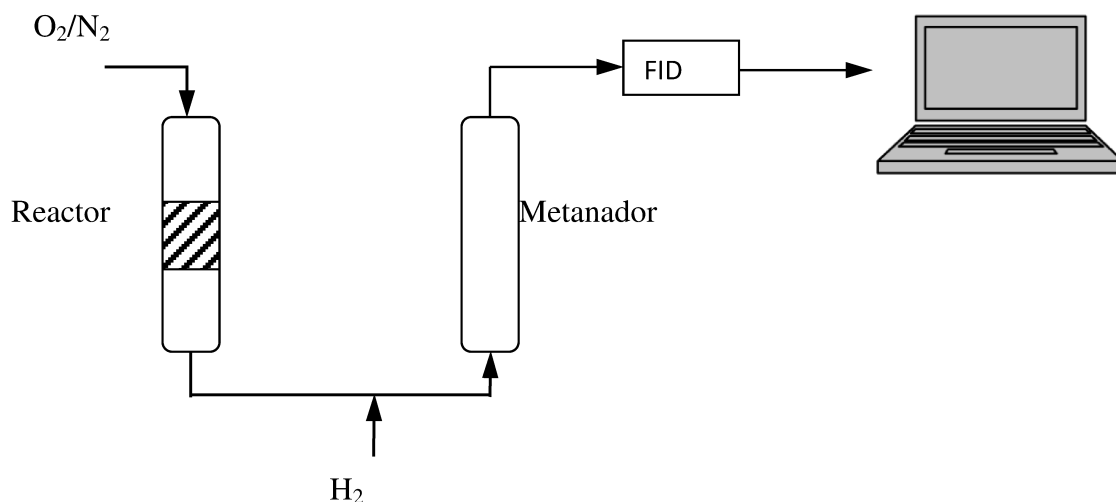


Figura 2. 9 Diagrama de equipo de Oxidación a Temperatura Programada (TPO) montado en el laboratorio.

2.2.11 Caracterización de sitios activos mediante Reacciones Modelo

Una reacción modelo es aquella cuyo mecanismo es sencillo y está perfectamente estudiado. La caracterización de un catalizador mediante una reacción modelo es generalmente un complemento importante de la caracterización mediante las técnicas fisicoquímicas descritas anteriormente.

Las ventajas que presenta esta metodología de caracterización son:

- Permiten la caracterización del sitio activo en condiciones próximas a las de operación del catalizador.
- Aportan evidencias complementarias de algunas técnicas fisicoquímicas de caracterización.
- Se puede evaluar actividad y dispersión de la función metálica, ordenar una serie de catalizadores en función del estado electrónico del metal.
- Caracterizar la acidez o basicidad de un soporte.
- Analizar el efecto de promotores o venenos.

Como desventajas podemos mencionar:

- Generalmente dan resultados cualitativos.
- No siempre es posible encontrar una reacción selectiva a cada función.
- La selectividad de la reacción depende generalmente de la interacción metal-soporte.

Existen reacciones modelo cuya evolución depende exclusivamente de la cantidad de sitios activos metálicos disponibles, otras que dependen de la estructura del sitio activo o de la densidad electrónica de los átomos metálicos en superficie. También existen reacciones modelo para caracterizar sitios ácidos o básicos, etc.

Un resumen de algunas reacciones modelo típicas utilizadas en catálisis para complementar la caracterización fisicoquímica de un catalizador se muestra en la Tabla 2.3.

La Figura 2.10 representa un esquema básico de un sistema de reacción con reactor de lecho fijo, normalmente utilizado para llevar a cabo algunas de las reacciones modelos utilizadas en esta Tesis.

Reacción Modelo	Sitios Activos
❖ Deshidrogenación de Ciclohexano	Metálicos
❖ Hidrogenación competitiva Benceno-Tolueno	Metálicos
❖ Hidrogenólisis de Ciclopentano	Metálicos
❖ Hidrogenólisis de Metilciclopentano	Metálicos
❖ Isomerización de n-heptano	Ácidos y metálicos
❖ Descomposición de Isopropanol	Ácidos y metálicos
❖ Deshidratación y Deshidrogenación de alcoholes	Ácidos y Básicos
❖ Isomerización de 1-buteno	Ácidos y Básicos
❖ Descomposición de 2-metil-3butin-2ol	Ácidos y Básicos
❖ Condensación de Knoevenagel	Basicidad

Tabla 2. 3Reacciones modelo típicas.

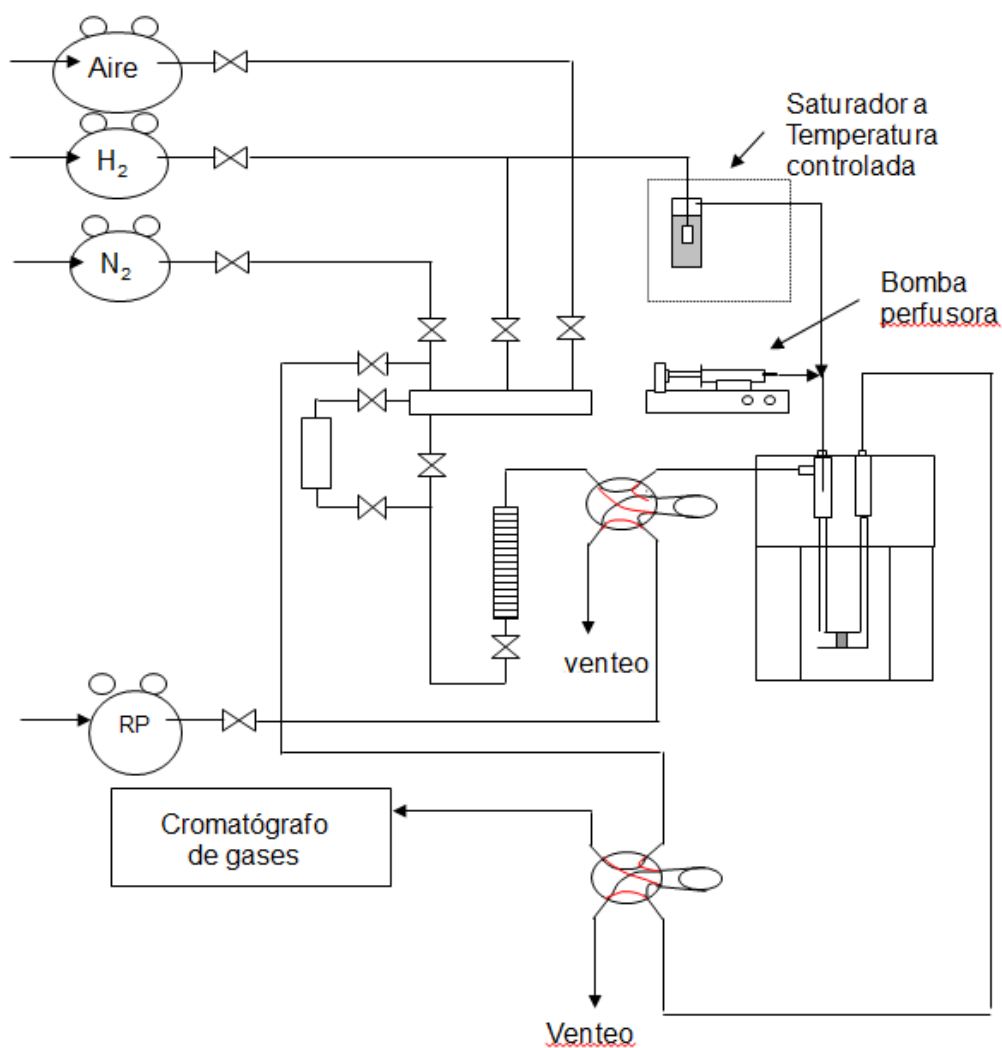


Figura 2. 10 Sistema de reacción con reactor de lecho fijo.

2.2.11.1 Deshidrogenación de Ciclohexano(DCH)

Esta reacción permite evaluar la fase metálica del catalizador, es función del número de átomos de metal expuesto y no del tamaño del cristal, esto quiere decir que es una reacción no sensible a la estructura del catalizador [39].

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio. La masa de catalizador que se usó fue de 100 mg, la temperatura de reacción 300°C, presión 1 atm, caudal de hidrógeno 80 cm³.min⁻¹, caudal de ciclohexano 1,61 cm³.h⁻¹ (Merck 99.9%). Previamente se redujo el catalizador a 500°C durante 1 h con hidrógeno. Las inyecciones se realizaron cada 5 minutos durante 1 hora de reacción. Los productos se analizaron en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea equipado con una columna capilar de cobre de 100 m de longitud, 0.5 mm de diámetro con fase de adsorción de escualeno.

2.2.11.2 Isomerización de n-heptano (InC7).

Es una reacción modelo en el reformado de nafta, produce tolueno, isómeros de C7 y parafinas livianas. Se utilizó para determinar la deshidrogenación de parafinas por parte de los catalizadores.

Fung y col. [40] y Clem [41] determinaron que en el reformado de n-heptano se producen los naftenos de 5 miembros que son los mayores precursores de coque sobre un catalizador de Pt-Re/Al₂O₃ no sulfurado. Proponen un mecanismo de reacción para el reformado de n-heptano para Pt/Al₂O₃ y Pt-Re/Al₂O₃. El modelo contiene 14 parámetros debido a que considera todas las reacciones reversibles.

En la Figura 2.11 se esquematizan las reacciones reversibles.

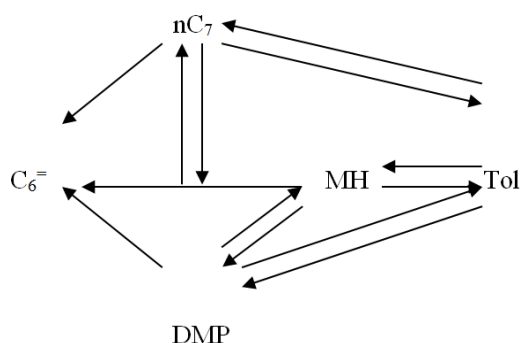


Figura 2. 11. Reacciones reversibles en reformado de nC7.

Donde C6= son olefinas de C6, DMP es dimetilpentano, MH es metilhexano y Tol. es tolueno. Van Trimpont y col.[42-44] estudiaron el reformado de n-heptano sobre Pt/Al₂O₃ y PtRe/Al₂O₃ en el rango de 354-500°C y 450-1650 KPa de presión parcial de hidrógeno, ellos plantearon la deshidrociclización directa y craqueo de nC7. Sun y col. [45, 46] obtuvieron una conclusión similar para Pt-Sn/Al₂O₃ en un rango de temperatura y presión de 450-500°C y 800-1200 KPa.

Ramaje y col. [47, 48] desarrollaron un modelo cinético de reformado para industria en el cual la fracción de C8 es despreciable.

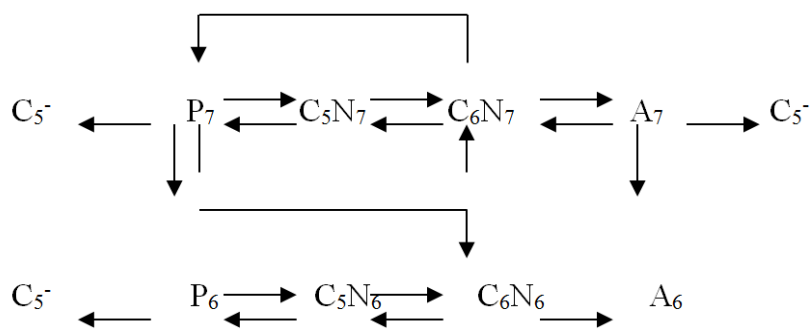


Figura 2. 12 Modelo de Ramaje y col. [47, 48]

En nuestro laboratorio la reacción se llevó a cabo durante 6 h en un reactor de vidrio operado a presión atmosférica a 450°C y con una relación H₂/nC7 = 4 y un WHSV = 7,3 h-1, cargándose 150 mg de catalizador. En todos los casos, el catalizador fue reducido in situ en corriente de H₂ 1 h a 500 °C.

Los productos se analizaron en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea equipado con una columna capilar de cobre de 100 m de longitud, 0,5 mm de diámetro con fase de adsorción de escualeno.

Para las reacciones de isomerización de n-heptano, deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano se aseguró de que procedieron bajo control químico sin problemas en la transferencia de masa, según lo estipulado por el cálculo del módulo de Weisz-Prater ($\eta \ll 0,01$) y el número Damköhler ($Da = 0$). Los coeficientes de transporte másico se estimaron de correlaciones ya conocidas. Este criterio teórico de confirmación de ausencia de control difusivo fue verificado mediante medidas experimentales de actividad catalítica realizadas trabajando con partículas de catalizador de diferente tamaño (confirmación de ausencia de control difusivo interno) y para un tamaño de partícula adecuado, trabajando con diferentes masas de catalizador pero manteniendo la misma relación de caudal de reactivo alimentado respecto a la masa de catalizador seleccionada, es decir para un mismo reactor, trabajando con diferentes alturas de lecho catalítico. La constancia de la conversión obtenida en estos experimentos asegura la ausencia de control difusivo externo.

2.3 Reactividad Catalítica en APR de soluciones de carbohidratos o sus derivados

2.3.1 Generalidades del Reformado en fase acuosa (APR)

La tecnología para el reformado en fase acuosa (APR) demostró que era posible convertir soluciones acuosas de compuestos oxigenados, tales como etilenglicol, glicerol, sorbitol, azúcar de maíz, etc., sobre catalizadores heterogéneos y generar hidrógeno o hidrocarburos no oxigenados. La selectividad hacia uno u otro producto variaba en función de la composición de catalizador y de las condiciones de reacción.

El hidrógeno generado tiene múltiples aplicaciones en una refinería, se puede utilizar tanto como combustible o como reactivo en reacciones de hidrogenación y los

hidrocarburos no oxigenados podrían ser utilizados ya sea como combustible o materia prima para síntesis de productos primarios de la industria petroquímica. Estos descubrimientos iniciales fueron patentados por la Fundación Wisconsin Alumni Investigación (WARF), Cortright y Dumesic fundaron Virent en junio de 2002 y obtuvieron una licencia exclusiva para la tecnología particular que ellos desarrollaron [1]. Sus descubrimientos abrieron la puerta para la exploración de la reacción y el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan la obtención de diversos productos a partir de hidrolizado de biomasa.

El H₂ resultante de la reacción, puede ser purificado, de ser necesario, y utilizado como

1. Alimentación para la producción de amoníaco y fertilizantes.
2. Reactivo para la hidrogenación de carbohidratos para producir glicoles.
3. Una corriente de gas rico en hidrógeno para las unidades de gasificación de biomasa utilizadas para la producción de combustible líquido mediante el proceso de Fisher- Tropsch.
4. Una futura fuente de combustible renovable para las celdas PEM.

La producción de hidrógeno por APR de carbohidratos tiene varias ventajas por sobre los métodos existentes vía de reformado en fase gas de hidrocarburos:

1. Elimina la necesidad de vaporizar tanto el agua como el hidrocarburo oxigenado, lo que reduce la cantidad de energía necesaria para producir hidrógeno.
2. Los compuestos oxigenados de interés no son inflamables y no son tóxicos, lo que permite almacenarlos y manejarlos de manera segura.
3. Se lleva a cabo a temperaturas y presiones donde la reacción de gas de agua es favorecida, generando hidrógeno con bajas cantidades de CO en un mismo reactor.
4. Se realiza a presiones (de 15 a 50 bares) donde el efluente rico en hidrógeno puede ser purificado eficazmente utilizando tecnologías de adsorción o de membrana. Además, el dióxido de carbono también se puede separar efectivamente.
5. Las bajas temperaturas minimizan las reacciones indeseables de descomposición que típicamente se encuentran cuando se calienta carbohidratos a elevadas temperaturas.

6. La producción de H_2 y CO_2 por APR de carbohidratos se puede llevar a cabo en un solo paso y en un proceso a baja temperatura, en contraste con lo que ocurre con los sistemas de reformado en fase gas que se utilizan para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos.

2.3.2 Equipo de Reacción

El sistema de reacción utilizado fue diseñado en base al propuesto por Dumesic y col. y descrito en varios de sus trabajos [48]. La Figura 2.13 representa el mismo en forma esquemática y las fotografías muestran detalles de su construcción.

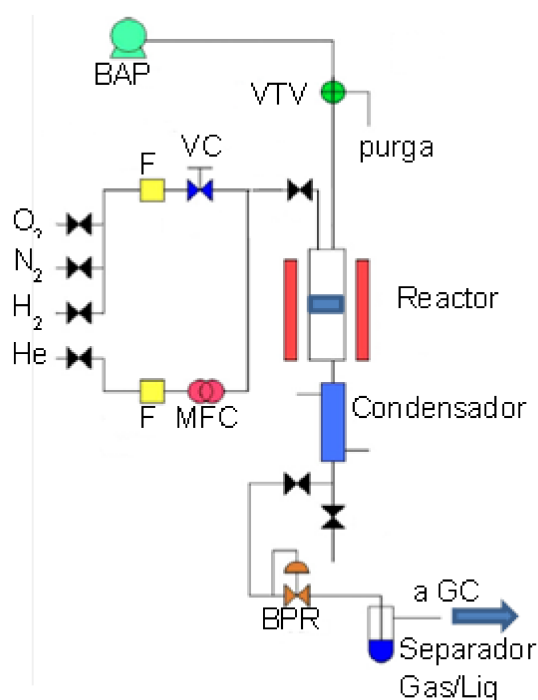


Figura 2. 13 Esquema de reacción presentado por Dumesic y col.

El reformado en fase acuosa debe realizarse a presiones de entre 10 a 50 bares y a temperaturas en el rango de 150 a 250°C, que aseguren que la fase reactiva permanezca en estado líquido, pero cercana al punto de ebullición para la presión elegida, debido a

que cuanto más cerca esté la presión del sistema de la presión de vapor (a la temperatura de reacción seleccionada para la experiencia) menor será la producción de CO [17].

Por esta razón fue necesario desarrollar un sistema de reacción capaz de operar en estas condiciones para llevar a cabo las reacciones.

El sistema experimental de medidas de propiedades catalíticas en APR de compuestos derivados de glucosa está formado básicamente por un reactor de lecho fijo que opera como reactor trifásico, con alimentación líquida sobre un catalizador sólido y con la generación de productos gaseosos.

El reactor es tipo tubular de 9,5 mm de diámetro y 30 cm de largo, construido en acero inoxidable 316, de espesor adecuado para soportar el rango de presiones de trabajo. Es calefaccionado por un horno externo, confeccionado con un tubo de acero calefaccionado por una resistencia eléctrica, aislado con mica y lana mineral, en una carcasa de aluminio. La temperatura del reactor se controla mediante un controlador de temperatura, que mide la temperatura del horno mediante una termocupla tipo K. El proceso de calentamiento y control de temperatura de operación es monitoreado durante todo el experimento. El reactor tiene una entrada de gases conectada a un manifold a través de la cual ingresan los gases necesarios para activar el catalizador por reducción en H_2 in situ y luego purgar el sistema con He o N_2 . El caudal de los gases de pretratamiento es manejado por válvulas de regulación tipo aguja ya que esta operatoria se realiza a presiones bajas (1-2 atm).

Durante un experimento, para presurizar el sistema se utiliza He, el cual es alimentado en el condensador, de manera de asegurar el inundado del reactor y evitar barrer la fase líquida y su contacto con el catalizador. La alimentación líquida se realiza utilizando una bomba de alta presión del tipo de las utilizadas en cromatografía líquida.

Aguas abajo del reactor los productos de salida pasan por un condensador y un separador de fases. Los productos gaseosos son enviados a una válvula de muestreo e inyectados a un Cromatógrafo de gases. El líquido condensado se acumula y separa cada determinado periodo de tiempo. El líquido separado se decanta de manera de separar la fase líquida de la fase orgánica. La fase orgánica gaseosa finalmente se analiza por cromatografía de gases.

La fase acuosa, que debería tener el carbohidrato de partida que no ha reaccionado puede analizarse por HPLC.



Figura 2. 14 a) y b) Fotografías del equipo de reacción en el laboratorio

2.3.3 Gases y Reactivos

La alimentación líquida se introduce al reactor por medio de una bomba HPLC. La alimentación consta de una solución acuosa del reactivo (las concentraciones de las soluciones se preparan de acuerdo al tipo de experiencia), que alimenta la bomba y a su vez, la bomba lleva la solución al reactor, al cual ingresa mediante una aguja fija en la entrada inferior del reactor.

La salida del reactor se conectó a un condensador que se refrigera mediante circulación de agua y este, a un separador de gota. El separador gas-líquido consta de un tubo de acero inoxidable de 34 mm de diámetro, donde descarga el condensado del reactor; la parte superior del mismo, se rellenó de viruta de teflón, a modo de condensador de gota. Los gases de salida pasan por una válvula de muestreo que lleva un volumen de gases conocido hacia el cromatógrafo.

Los gases se analizan en línea mediante un GC Shimadzu 8A con TCD, usando una columna ShinCarbon Restek GC Column Micropacked ST para la separación de productos.

La presión del sistema se controla mediante un back pressure y se mantiene con helio a alta presión. Las cañerías, válvulas y conexiones son en su totalidad de acero inoxidable, ya que cualquier otro material podría no ser inerte al sistema reaccionante.

2.3.4 Procedimiento Experimental

Los experimentos se realizaron con 0,5 g de catalizador que es reducido in situ, en corriente de H₂ durante 1 hora a 500°C.

Luego de la reducción el sistema se purga con He. El catalizador se deja enfriar hasta alcanzar temperaturas inferiores a 100°C.

Posteriormente, se llena el reactor con la solución de reactivo y todo el sistema se presuriza con He, el cual se utiliza para alcanzar la presión del sistema mediante un “back pressure”. Se calienta el sistema de reacción hasta la temperatura de reacción y, una vez alcanzada dicha temperatura, se enciende la bomba con el caudal deseado ajustado. Se realizan mediciones cada 20 minutos.

2.3.5 Análisis de reactantes y productos

Los gases se analizan en línea mediante un GC Shimadzu 8A con TCD, usando una columna ShinCarbon Restek GC Column Micropacked ST para la separación de productos.

La presión del sistema se controla mediante un back pressure y se mantiene con helio a alta presión. Las cañerías, válvulas y conexiones son en su totalidad de acero inoxidable, ya que cualquier otro material podría no ser inerte al sistema reaccionante.

2.3.6 Mediciones y registro de datos

Para los ensayos se midieron: el rendimiento a H₂, la conversión de carbono a productos gaseosos, la selectividad a H₂ y la selectividad a alcanos, según lo expresado por [17]:

$$\text{Rendimiento a H}_2 = \frac{\text{H}_2 \text{ obtenido experimentalmente}}{\text{H}_2 \text{ calculado teóricamente}} \times 100$$

$$\text{Conversión de C a gas} = \frac{\text{C en los productos gaseosos}}{\text{C alimentado al reactor}} \times 100$$

$$\text{Selectividad a H}_2 = \frac{\text{Moléculas de H}_2 \text{ producidas experimentalmente}}{\text{Átomos de C en productos gaseosos}} \times \frac{1}{R} \times 100$$

donde R es la relación H₂/CO₂ para el reformado, en este caso: 5/2 para el etilenglicol, 7/3 para el glicerol y 13/6 para el sorbitol.

$$\text{Selectividad a CH}_4 = \frac{\text{CH}_4 \text{ producido experimentalmente}}{\text{C alimentado al reactor}} \times 100$$

Se destaca que las selectividades del H₂ y el CH₄ no están calculadas sobre la misma base, por lo que no suman 100%.

2.4 Referencias

- [1] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright¹, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 171–186.
- [2] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 13–26.
- [3] G.W. Huber, J.W. Shabaker, T. E. Steven and J. A. Dumesic, *Appl. Catal., B*, 2006, 62, 226–235.
- [4] S. R. De Miguel, G. T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Appl. Catal.* 45 (1988) 61.
- [5] D. R. Ardiles, S.R. de Miguel, A. A. Castro, and O. A. Scelza, *Appl. Catal.* 24 (1986) 175.
- [6] A.K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, and Y. Chauvin, J., *Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2590.
- [7] B.C. Lippens, Chem. Week B1 6 (1966) 366, D.C. Cocke, E.D. Jonson, and R.P. Merrill, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 163.
- [8] D. F. Cox, G. B. Hoflund, and H. A. Laitien, *Langmuir* 1 (1985) 269.
- [9] G. Baronetti, S. De Miguel, O. Scelza, A. Fritzler, and A. Castro, *Appl. Catal.* 19 (1985) 77.
- [10] F.M. Dautzenbaerger, J.H. Helle, P. Biloen, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 63 (1985) 119.
- [11] M. Miechelot, Thèse Poitiers (1986).
- [12] C. Montassier, J.C. Menezos, J. Moukolo, J. Naja, C.C. Hoang and J Barbier, J. *Molec. Catal.* 70 (1991) 65.
- [13] J.C. Menezos, N. F. Denanot, S. Peyrovi and J.- Barbier, *Appl. Catal.* 15 (1985) 353.

- [14] H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq and F. Figueras, *J. Catal.* 119 (1989) 97.
- [15] L. González-Cortés, F. E. Imbert, *Appl. Catal., A.* 452 (2013) 117– 131
- [16] S. González-Cortés, T. Xiao, M. Green, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, (2006), 817-824.
- [17] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards, *Fuel* 87, (2008), 3483–3489.
- [18] <http://www.washingtonhispanic.com/nota9260.html>
- [19] C.L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier, *Appl. Catal. A.* 134 (1996) 319-329
- [20] Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd ed., Academic Press, London (1982).
- [21] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.; *Adsorption by powders and Porous Solids: Principles, methodology and applications*, Academic Press, San Diego, CA, USA (1999).
- [22] J. Falconer and J. Schuwarz. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (2) (1983) 141.
- [23] D. Vermaire and P. van Berge. *J. Catal.* 116 (1989) 309.
- [24] M. Skotak and Z. Karpinski, *Polish J. Chem. MIC Technical Publications*, 75, (2004) 1953-1959.
- [25] J. Yan, D. Yu, P. Sun, H. Huang, *Chin J Catal* 32, 405(2011).
- [26] T.E. Whyte, Jr. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 8 (1973) 117.
- [27] S. Shu Sung, R. Hoffmann; *J.Am.Chem.Soc.*, 107 (1985) 578-584.
- [28] H.L Gruber, *J.Phys.Chem.*, 66 (1962) 48-54.
- [29] T.A. Dorling, R.L. Moss, *J.Catal.*, 7 (1967) 378-385.
- [30] D. Brigg, Search M.P. (Eds), John Willey & Sons, 1993.
- [31] P. A. Webb, *Polish J. Chem. MIC Technical Publications*, (2003)

- [32] S. C. Fung, C. A. Querini, *J. Catal.*, 138 (1992) 240.
- [33] J.R. Franck et g. Martino, in “Deactivation and poisoning of catalysts”, J. Oudar et H. Wise (Eds) Dekker, New York, 1985, p. 205.
- [34] F Carusso, E.L. Jablonski, J.M. Gra, J.M. Parera, *Appl. Catal.* 61 (1989) 195.
- [35] B.B. Zharkov, L.B. Galperin, V.L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A.N. Frasilnikoc et I.D. Yukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32 (1986) 457.
- [36] J. Babier, E.J. Churin, J.M. Parera, J. Riviere, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [37] C.L. Pieck, E.L. Jablonski, J.M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [38] J. Babier, B. Delmon, G.F. Froment, *Elsevier, Amsterdam*, (1987), p.1.
- [39] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins, *J. Catal.* 6 (1996) 92.
- [40] K. Liu, S.C. Fung, C. Ho., D.R. Rumschitzki, *J Catal* 169 (1997) 455.
- [41] K.R. Clem, *Ph D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana*, 1977.
- [42] P.A. Van Trimpont, G.B. Marin, G.F. Froment, *Appl. Catal.* 24 (1986) 53.
- [43] P.A. Van Trimpont, G.B. Marin, G.F. Froment, *Ind Eng Chem Fund* 25 (1986) 544.
- [44] P.A. Van Trimpont, G.B. Marin, G.F. Froment, *Ind Eng Chem Res* 27 (1988) 51.
- [45] S. Z Sun, H.X Weng, X.J. Mao, F.Y. Liu, *Chem, React. Eng. Tecnology* 8 (1992) 10.
- [46] S. Z Sun, H.X. Weng, X.J. Mao, F.Y. Liu, *Chem, React. Eng. Tecnology* 8 (1992) 18.
- [47] M.P. Ramaje, K.R. Graziani, P.H. Schipper, F.J. Krambeck, *Chem Eng Sci* 35 (1950) 41.

[48] M.P. Ramaje, K.R. Graziani, P.H. Schipper, F.J. Krambeck, B.C. Choi. *Adv. Chem. Eng.* 13 (1987) 193.

[49] G.W. Huber, J. A. Dumesic, *Catal. Today* 111 (2006) 119–132

Capítulo 3

Estudio Termodinámico y Cinético del Sistema

Liza Dosso

2016

Capítulo 3 – Estudio Termodinámico y Cinético del Sistema

En este capítulo se estudia la termodinámica del sistema con el objeto de determinar las condiciones de reacción adecuadas para maximizar la actividad catalítica.

Asimismo, se estudia la cinética del sistema y el impacto sobre esta, de las características de los catalizadores.

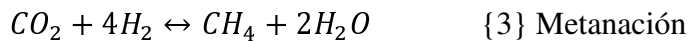
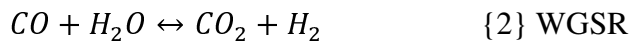
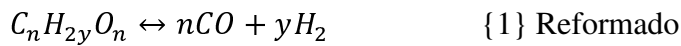
3.1 Termodinámica

En el presente capítulo se planteará el estudio de la termodinámica del proceso para la generación de hidrógeno a partir del reformado de etilenglicol, glicerol, sorbitol y glucosa. Las reacciones que se deben tomar en consideración incluyen el reformado, la reacción inversa de gas de agua (WGS) y alguna reacción secundaria, como la metanación.

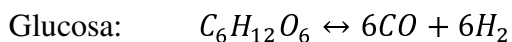
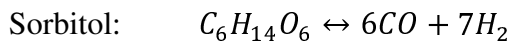
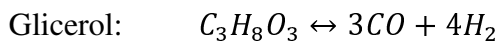
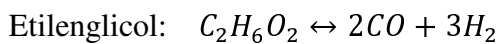
3.1.1 Sistema de reacción

El sistema de reacciones del reformado de hidrocarburos oxigenados está regido por tres reacciones principales:

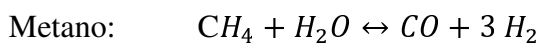
- El reformado de carbohidratos para formar CO e H₂,
- La reacción inversa de gas de agua (WGS) y
- Reacciones secundarias indeseables que consumen H₂, siendo la más típica la reacción de metanación.



Se estudiarán las reacciones {1}, {2}, {3} planteando la reacción de reformado para distintos compuestos modelo:



Estos compuestos tienen una relación C:O de 1:1. La factibilidad y rango en el que las correspondientes reacciones de reformado son favorecidas termodinámicamente, se comparará con las reacciones clásicas de reformado de hidrocarburos, e.g. el reformado de metano con vapor de agua:



Para poder realizar el análisis se deberá calcular la energía libre de Gibbs para todas las reacciones.

Los datos disponibles en bibliografía corresponden a los compuestos individuales y estos son:

- La energía libre de Gibbs de formación en el estado estándar y a 25°C.
- La entalpía de formación en el estado estándar y a 25°C.
- Correlaciones para la capacidad calorífica a presión constante.

En la Tabla 3.1 se incluyen estos y otros datos para los compuestos de interés. La fuente es la base de datos termoquímicos del NIST (National Institute of Standards and Technology) [1].

Compuesto	ΔG°_f a 25 °C, J / mol	ΔH°_f a 25 °C, J / mol	Coefficiente A, Cp	Coefficiente B, Cp	Coefficiente C, Cp	Coefficiente D, Cp
H ₂ (g)	0	0	-10,68	0,07821	-3,86E-02	7,99E-09
CO (g)	-137400	-110530	29,25	-0,004766	1,52E-05	-6,49E-09
CO ₂ (g)	-394600	-393520	20,86	0,06801	-4,76E-05	1,30E-08
CH ₄ (g)	-50790	-74800	-0,703029	108,4773	-42,52157	5,862788
H ₂ O (g)	-228600	-242000	8,22	0,00015	1,34E-06	2,70E-23
H ₂ O (l)	-237190	-285830	-204	1523,29	-3196,413	2474,455
Glucosa (aq)	-917200	-1261500	10,764	0,8372	-0,000499	9,57E-08
Glicerol (g)	-448490	-576900	-10,68	0,07821	-3,86E-05	7,99E-09
Etilen glicol (g)	-302600	-387500	6,122	0,3005	-2,00E-01	4,90E-08
Sorbitol (g)	-831040	-1101670	-----	-----	-----	-----
Metanol (g)	-166200	-238600	-----	-----	-----	-----

Tabla 3. 1 Propiedades termodinámicas para los compuestos involucrados en el reformado de carbohidratos.

La entalpía de reacción en el estado estándar se puede calcular utilizando la Ley de Hess:

$$\Delta H_r^0 = \sum (v_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{productos}} - \sum (v_i \Delta H_{f,i}^0)_{\text{reactivos}} \quad (3.1)$$

Donde v_i son los coeficientes estequiométricos de la reacción. Esta ecuación nos permite obtener la entalpía estándar de reacción, ΔH_r^0 , conociendo las entalpías de formación de cada producto y reactivo, ΔH_f^0 , y la estequiometría de la reacción en particular. Las entalpías estándares de formación de muchos compuestos químicos están normalmente disponibles en la literatura, a la temperatura de referencia de 25°C. A otras temperaturas, la entalpía de los compuestos en su estado estándar se pueden calcular por medio de la integración de la ecuación de Kirchoff:

$$\Delta H_{f,T}^0 = \Delta H_{f,298K}^0 + \int_{298}^T C_p dT \quad (3.2)$$

$$\Delta H_{r,T}^0 = \sum (N_i \Delta H_{f,T,i}^0)_{\text{productos}} - \sum (N_i \Delta H_{f,T,i}^0)_{\text{reactivos}} = \Delta H_{r,298K}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.3)$$

donde:

$$\Delta C_p = \sum (N_i C_{p,i})_{\text{productos}} - \sum (N_i C_{p,i})_{\text{reactivos}} \quad (3.4)$$

El coeficiente de capacidad calorífica puede estimarse si se dispone de los coeficientes de correlación polinómica (ver Tabla 1).

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3$$

Análogamente al caso de la entalpía de reacción, la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción ΔG_r^0 es igual a la sumatoria de la energía de Gibbs de formación de reactivos y productos, con índices v_i iguales a los coeficientes estequiométricos de la reacción.

$$\Delta G_{r,T}^0 = \sum (v_i \Delta G_{f,T,i}^0)_{\text{productos}} - \sum (v_i \Delta G_{f,T,i}^0)_{\text{reactivos}} \quad (3.5)$$

De nuevo aquí ocurre que los valores de ΔG_f^0 (energía libre de Gibbs de formación en el estado estándar) se reportan normalmente sólo a 25°C. El valor de la energía libre del sistema a una temperatura arbitraria se puede conocer haciendo uso de la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\left\{ \frac{d \left[\frac{\Delta G}{T} \right]}{dT} \right\}_P = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad (3.6)$$

La aplicación de la ecuación anterior a la energía libre de formación del compuesto en su estado estándar y su integración desde la temperatura de referencia hasta una temperatura arbitraria del sistema da como resultado:

$$\frac{\Delta G_{f,T}^0}{T} = \frac{\Delta G_{f,298K}^0}{298K} + \int_{298}^T \frac{\Delta H_{f,T}^0}{T^2} dT \quad (3.7)$$

El conocimiento de $\Delta G_{r,T}^0$ resulta fundamental para el cálculo de la constante de equilibrio termodinámico de la reacción a una dada temperatura:

$$K_T = \exp \left[\frac{-\Delta G_{r,T}^0}{RT} \right] \quad (3.8)$$

Lo normal es que se disponga de información sólo de las constantes ΔG_f^0 y ΔH_f^0 a 25°C. Para el cálculo de la constante de equilibrio con la ecuación (3.8) pueden utilizarse las ecuaciones anteriores, pero puede ocurrir que no se disponga tampoco de información del coeficiente de capacidad calorífica a presión constante. Sin embargo para temperaturas no demasiadas altas, puede utilizarse la ecuación de la isocora de van't Hoff (3.9), con la aproximación de que el calor de reacción es una función suave de la temperatura y puede considerarse constante en ese rango.

$$\left\{ \frac{d[\ln(K_T)]}{dT} \right\}_P = \left[\frac{-\Delta H_{r,T}^0}{RT^2} \right] \approx \left[\frac{-\Delta H_{r,298}^0}{RT^2} \right] \quad (3.9)$$

En estas condiciones:

$$K_T = K_{298} \exp \left[\frac{-\Delta H_{r,298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K} \right) \right] \quad (3.10)$$

Considerando que las reacciones bajo estudio se realizan a temperaturas inferiores a 300 °C y que existe poca información termodinámica disponible, esta última será la ecuación a utilizar en la mayoría de los casos.

3.1.2. Cálculo de la energía libre de formación de las reacciones de interés

Con objeto de analizar la factibilidad de las reacciones, se calcularon los valores de ΔG_r^0 , utilizando las reacciones (3.8) y (3.10).

Valores negativos de ΔG_r^0 indican que la reacción es factible mientras que valores positivos indican que la reacción no está favorecida termodinámicamente. Los resultados se grafican en la Figura 3.1.

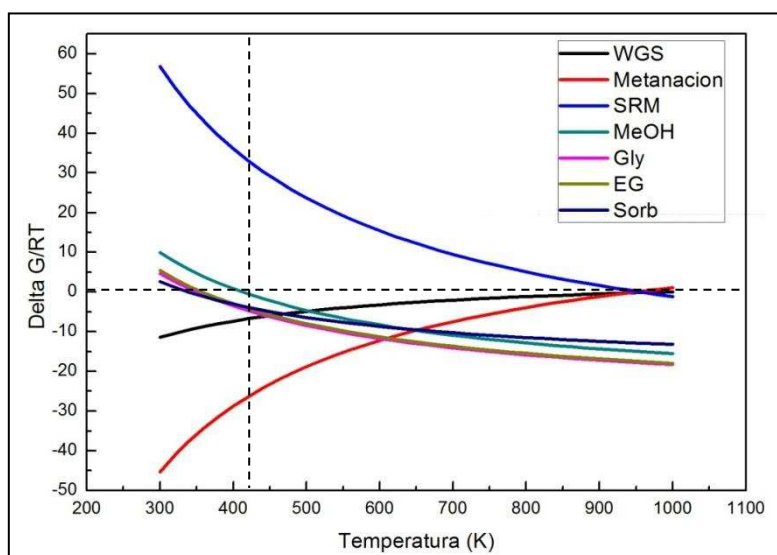


Figura 3. 1 $\Delta G_r/RT$ en función de la temperatura para las reacciones en fase gas de water gas shift (WGS), metanación, reformado de metano con vapor (SRM), reformado de metanol (MeOH), reformado de glicerol (Gly), reformado de etilén glicol (EG) y reformado de sorbitol (Sorb).

Como puede verse de la Figura 3.1, el reformado de metano con vapor tiene valores negativos de energía libre sólo a temperaturas muy altas (1000 K), mientras que en el caso del reformado de carbohidratos esto ocurre a bajas temperaturas (350-400 K). Para el caso de las reacciones de WGS y metanación, la tendencia es completamente opuesta a la de la reacción de reformado.

Los resultados obtenidos son completamente análogos a los publicados por Davda et al. [2]. A modo de comparación, se toma la Figura 3.2 de la contribución referenciada. El estudio se realizó con una serie de diversos hidrocarburos oxigenados, bajo condiciones similares a las aquí planteadas y se compararon con alcanos de similares pesos moleculares.

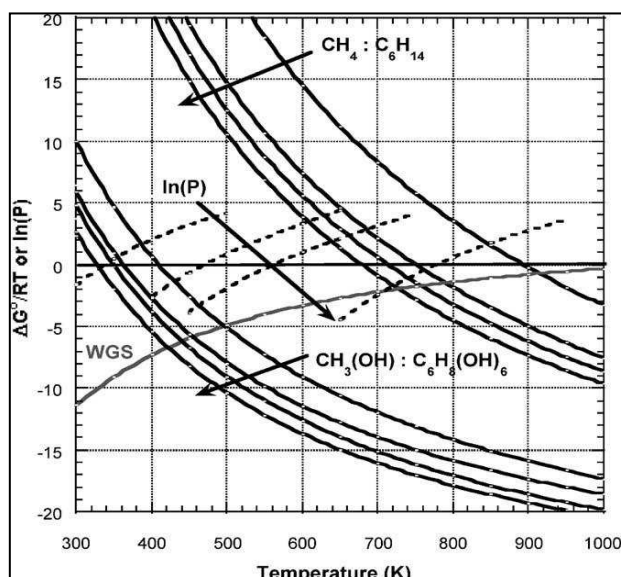


Figura 3. 2 $\Delta G^\circ_r/RT$ en función de la temperatura para las reacciones de reformado en fase gas de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 y C_6H_{14} ; $\text{CH}_3(\text{OH})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ y $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ y la reacción de water-gas shift. Las líneas punteadas representan los valores de $\ln(P)$ para presiones de vapor vs temperatura (P en atm) de los compuestos $\text{CH}_3(\text{OH})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, y $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$. [2].

Puede verse que para el reformado en fase vapor de hidrocarburos oxigenados se necesitan temperaturas significativamente más bajas que las necesarias para hidrocarburos no oxigenados con similar cantidad de número de carbonos [2].

En consecuencia, el reformado con vapor de hidrocarburos oxigenados que tienen una relación C:O de 1:1 ofrecería la posibilidad para producir CO e H_2 a temperaturas relativamente bajas. La Figura 3.1 también muestra que el valor de ΔG°_r para la reacción de WGS es más favorable a temperaturas más bajas.

Por lo tanto, es posible producir H_2 y CO_2 por reformado con vapor de compuestos oxigenados que utilizan un proceso catalítico de un solo paso, ya que la reacción de WGS es favorable a las mismas temperaturas bajas en la que el reformado con vapor de carbohidratos, lo que favorece la obtención de H_2 en el sistema planteado.

Sin embargo, el reformado en fase vapor de hidrocarburos oxigenados a bajas temperaturas puede estar limitado por las presiones de vapor de estos reactantes. Según Davda et al. [2] resulta evidente que el reformado de metanol, etilenglicol y glicerol en fase vapor puede llevarse a cabo a temperaturas cercanas a 277°C , ya que los valores de ΔG°_r son favorables y las presiones de vapor de estos reactantes oxigenados son superiores a 1 atm. Por el contrario, el reformado en fase vapor de sorbitol debe llevarse a cabo a temperaturas cercanas a 477°C .

Mención aparte merece la reacción de metanación la cual, según los cálculos realizados y expuestos en la Figura 3.1, está más favorecida a menores temperaturas. Dado que esta es una reacción representativa de las reacciones indeseables, se debe poner especial atención en las condiciones que favorezcan su selectividad.

Para el análisis termodinámico del sistema de reformado en fase acuoso, donde hay un equilibrio bifásico gas-líquido es necesario disponer de datos de energía libre en cada fase para cada compuesto. Se debe adoptar también modelos de mezcla (ideal, no ideal, coeficientes de actividad) para simular el comportamiento de las soluciones miscibles y de los gases permanentes disueltos (ley de Henry). Este análisis más completo se omitió pues solo se pretendían obtener las tendencias generales, que se pueden obtener del sistema en fase gas. Tratamiento similar ha sido llevado a cabo por otros autores [2].

3.1.3 *Calculo de la conversión de equilibrio*

Para obtener la conversión en condiciones de equilibrio termodinámico debe en principio establecerse cuales son las reacciones que conforman el sistema de reacciones. En este caso, se definió previamente que el sistema de reacciones queda a grandes rasgos, definido por las 3 reacciones más importantes {1}, {2} y {3}.

Si se supone que alguna de las reacciones tiene severas restricciones cinéticas, por ejemplo, porque el catalizador utilizado no la favorece, puede suponerse que no transcurre y solo se considera el conjunto de reacciones restantes.

Consideraremos 3 casos, un sistema donde solo ocurre el reformado del carbohidrato (reacción {1}), un sistema donde ocurren reformado y reacción de WGS ({1} y {2}), y un sistema donde son factibles reformado, WGS y metanación ({1}, {2} y {3}). Las ecuaciones de equilibrio asociadas son:

$$K_r = \frac{p_{CO}^n p_{H_2}^y}{p_{C_nH_{2y}O_n}} \quad \{1\} \text{ Reformado}$$

$$K_{WGS} = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{H_2O} p_{CO}} \quad \{2\} \text{ Water gas shift}$$

$$K_m = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{H_2}^2} \quad \{3\} \text{ Metanación}$$

El valor de las constantes K_r , K_{WGS} y K_m se determinará con las ecuaciones 3.8 y 3.10. Para hallar la composición del sistema en el equilibrio se debe plantear el balance de masa, sujeto a alguna condición de contorno. La condición de contorno elegida en nuestro caso será la de sistema discontinuo cerrado (no entra ni sale materia del sistema) y presión constante (volumen variable). El equilibrio se resolverá en fase gas y las tendencias generales (de X_{eq} en función de la temperatura) se extrapolarán como válidas al sistema general trifásico. Luego, el balance de masa y las demás variables del sistema pueden escribirse como:

$$N_{total} = N_{H_2O} + N_{C_nH_{2y}O_n} + N_{CO} + N_{H_2} + N_{CO_2} = \sum N_i$$

$$V = \frac{N_{total} R T}{P}$$

$$p_i = \frac{N_i R T}{V}$$

$$n N_{C_nH_{2y}O_n}^o + N_{H_2O}^o + 2 N_{CO_2}^o + N_{CO}^o = n N_{C_nH_{2y}O_n} + N_{H_2O} + 2 N_{CO_2} + N_{CO}$$

(Balance de oxígeno)

$$2y N_{C_nH_{2y}O_n}^o + 2 N_{H_2O}^o + 2 N_{H_2}^o + 4 N_{CH_4}^o = 2y N_{C_nH_{2y}O_n} + 2 N_{H_2O} + 2 N_{H_2} + 4 N_{CH_4}$$

(Balance de hidrógeno)

$$n N_{C_nH_{2y}O_n}^o + N_{CO_2}^o + N_{CH_4}^o + N_{CO}^o = n N_{C_nH_{2y}O_n} + N_{CO_2} + N_{CH_4} + N_{CO}$$

(Balance de carbono)

El sistema de ecuaciones se resolvió con el programa MatLab R2013b y los resultados pueden verse en la Figura 3.3.

Como puede verse, en los rangos de temperatura de interés, la conversión es siempre completa, aun cuando la única reacción interviniente es la de reformado de carbohidratos.

A bajas temperaturas la conversión es mejorada por la intervención de la reacción de WGS, al reaccionar por esta vía el CO remanente. Cuando interviene por último la metanación, la conversión es completa en cualquier condición pero a costa de la selectividad hacia hidrógeno, que se ve disminuida.

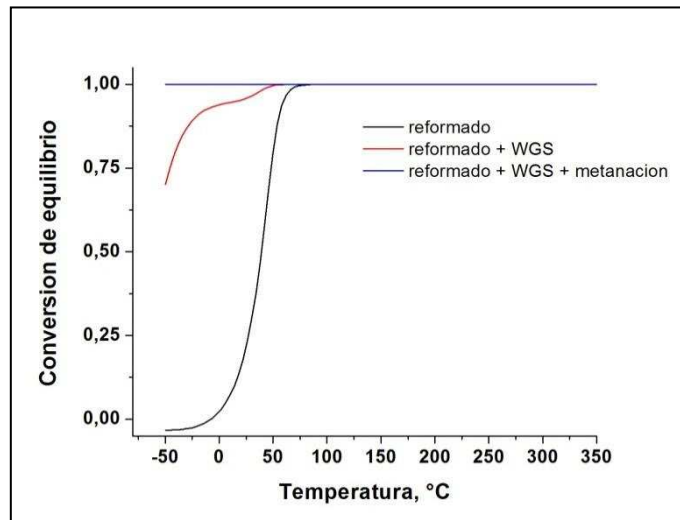


Figura 3.3 . Conversión de equilibrio termodinámico.

Por lo tanto, es posible asegurar en esta instancia que, mientras un catalizador sea capaz de favorecer las reacciones de reformado y WGS inversa, se obtendrá la máxima producción de hidrógeno que el reactivo pueda proveer.

3.2. Cinética

Producidos a bajas temperaturas tanto el H_2 como el CO_2 pueden presentar problemas de selectividad ya que son termodinámicamente inestables con respecto a los alcanos y agua.

Las reacciones de metanación y Fischer-Tropsch pueden formar productos indeseables a partir de la reacción de H_2 y CO y/o CO_2 [2]. La reacción de metanación es un equilibrio altamente exotérmico que está favorecido a bajas temperaturas por esta razón. Además, está favorecida a altas presiones, ya que el equilibrio se desplaza hacia el lado de la reacción donde hay menor número de moles.

Por estos motivos, es deseable tener una idea precisa de cuáles son las condiciones que favorecerían una u otra reacción dentro del sistema.

3.2.1 Mecanismo de reacción de las principales reacciones involucradas.

Distintos autores han estudiado ampliamente sistemas similares al estudiado en esta tesis, pero en fase gas y con una molécula más simple, como es el etanol.

En trabajos tales como el realizado por Vaidya y col. [3], se establecen las tres mismas reacciones planteadas para nuestro sistema, pero para el etanol. El planteo de la velocidad de reacción, aun con simplificaciones tales como considerar una velocidad de primer orden respecto al etanol, no considerar la formación de coque, etc. lleva a expresiones complejas, que involucran las presiones parciales de los reactivos tanto en el numerador como en el denominador.

En todos los casos que se pueden encontrar en la bibliografía, se encuentran expresiones de velocidades de reacción extremadamente complejas, cuyas verificaciones requieren numerosos estudios de compuestos intermediarios de reacción.

Objetivamente, podemos concluir que para una molécula orgánica de mayor peso molecular, la expresión de la velocidad de reacción, siguiendo un mecanismo del tipo

LHHW por ejemplo, arribaría a expresiones sino más engorrosas, al menos de similares características.

Este tipo de estudio escapa a los objetivos planteados por la presente tesis, por lo que se intentará hallar una expresión que nos permita un mejor entendimiento del sistema de reacción, sin llegar a la verificación de la veracidad de la expresión.

No existe actualmente un consenso en cuanto al modelo cinético que abarque las reacciones involucradas en el APR de compuestos hidrogenados, ya que cada molécula agrega un grado distinto de complejidad al sistema y una serie de reacciones indeseables que pueden acompañar. Sin embargo, podemos diagramar un modelo esquemático que permita darnos una idea de la influencia de las distintas variables, (a saber, presiones parciales, temperatura, tipo de metal, etc.) en la velocidad de reacción de nuestro sistema.

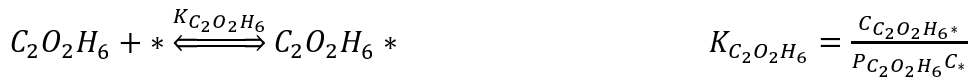
Por este motivo, establecemos en primer lugar, los lineamientos de ciertas condiciones que nuestro planteo va a seguir:

- Vamos a tener en cuenta 3 reacciones principales que ocurren de manera simultánea: APR, WGS, Metanación.
- Consideramos el soporte como carente de sitios ácidos, por lo que no se plantean reacciones del tipo de deshidratación.
- El metal provee 1 (un) tipo de sitio donde ocurren todas las reacciones
- No vamos a tener en cuenta la formación de coque para la expresión de la velocidad de reacción.
- Planteamos un mecanismo del tipo LHHW, ya que es evidente según los estudios reportados que la velocidad de reacción puede tomar un orden negativo respecto de hidrógeno o reactivos y productos, indicando un peso relativo importante de los términos de adsorción.

Planteamos el caso particular del etilenglicol, para definir las ideas generales del comportamiento del sistema.

Etilenglicol $C_2O_2H_6$

Planteamos todos los pasos de reformado, comenzando por la adsorción de la molécula del hidrocarburo oxigenado:



Se considera como reacción lenta limitante la escisión del primer enlace C-H. Esta es la opción más considerada en la bibliografía. Nótese que este paso está limitado por el apantallamiento del carbono por los hidrógenos ubicados en hibridación sp^3 y la relativamente alta energía de enlace C-H. Los pasos subsiguientes de deshidrogenación se facilitan por el cambio de hibridación del carbono, posiblemente.

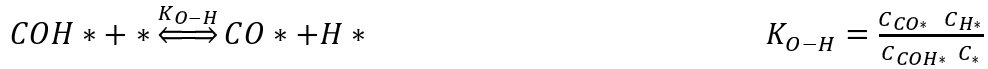


Los pasos con constantes de equilibrio 1 a 3 se suponen irreversibles, debido a la mayor reactividad de la molécula una vez que el apantallamiento se pierde y el carbono presenta coordinación incompleta.

Otros autores proponen un grado variable de hidrogenación del hidrocarburo, antes de la rotura de enlace C-C. Todos los autores coinciden en que existe necesariamente un reactivo intermediario en el estado adsorbido, para este sistema, y que es un oxigenado de un átomo de carbono, de modo que esta rotura C-C debe llevar a fragmentos COH_n . Este paso de ruptura de enlace C-C también es considerado como irreversible. Para el caso simple que nos ocupa:

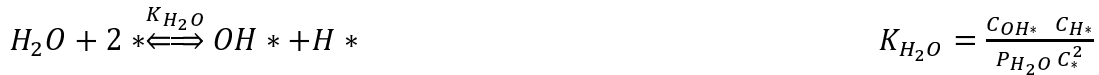


$K_1, K_2, K_3, K_{C-C} \rightarrow \infty$



donde el símbolo * representa un sitio activo superficial. Para lo que respecta al planteo, vamos a asumir que este sitio es de un único tipo, provisto por una única fase metálica, descartando cualquier tipo de sitio aportado por el soporte.

Asimismo, consideramos para este esquema, que los pasos de adsorción que involucran etilenglicol, agua, H₂ y CO₂ están cuasi-equilibrados.



Para continuar con el reformado, debe reaccionar el compuesto C1 oxigenado. Esto puede ocurrir mediante la inserción de hidrógeno para dar metanol o mediante la reacción de water gas shift para dar CO₂ e H₂ [4]. Teniendo en cuenta que la formación de metanol es marginal, sólo consideramos el equilibrio de water gas shift:



Finalmente, podemos escribir el balance de sitios:

$$C_T = C_{C_2O_2H_6*} + C_{C_2O_2H_5*} + C_{C_2O_2H_4*} + C_{C_2O_2H_3*} + C_{C_2O_2H_2*} + C_{COH*} + C_{CO*} + C_{CO_2*} + C_{OH*} + C_{H*} + C_*$$

Vamos a considerar, como se supone frecuentemente, que las especies adsorbidas más abundantes son: EG, CO, H₂O y H₂. Esto nos permite despreciar la adsorción de las especies intermedias en la reacción de reformado, de acuerdo a la hipótesis de que el

paso más importante, lento, de la reacción de reformado es la adsorción de la molécula del reactivo. Por lo tanto, la expresión de los sitios activos totales queda como.

$$C_T = C_{C_2O_2H_6^*} + C_{CO^*} + C_{OH^*} + C_{H^*} + C_*$$

$$C_{C_2O_2H_6^*} = K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} C_*$$

$$C_{H^*}^2 = K_{H_2} P_{H_2} C_*^2 \quad C_{H^*} = \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} C_*$$

$$K_{H_2O} P_{H_2O} C_*^2 = C_{OH^*} C_{H^*} = C_{OH^*} \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} C_*$$

$$C_{OH^*} = \frac{K_{H_2O} P_{H_2O} C_*^2}{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} C_*} = \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} C_*$$

$$C_{CO_2^*} = \frac{P_{CO_2} C_*}{K_{CO_2}}$$

$$C_{CO^*} = \frac{C_{CO_2^*} C_{H^*}}{K_{WGS} C_{OH^*}} = \frac{P_{CO_2} C_* \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} C_*}{K_{CO_2} K_{WGS} \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} C_*}$$

$$C_{CO^*} = \frac{P_{CO_2} K_{H_2} P_{H_2}}{K_{CO_2} K_{WGS} K_{H_2O} P_{H_2O}} C_*$$

Reemplazando

$$C_T = K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} C_* + \frac{P_{CO_2} K_{H_2} P_{H_2}}{K_{CO_2} K_{WGS} K_{H_2O} P_{H_2O}} C_* + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} C_* + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} C_* + C_*$$

$$C_T = \left(K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} + \frac{P_{CO_2} K_{H_2} P_{H_2}}{K_{CO_2} K_{WGS} K_{H_2O} P_{H_2O}} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{\sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} + 1 \right) C_*$$

$$C_T = \left(K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} + \frac{P_{CO_2} K_{H_2} P_{H_2}}{K_{CO_2} K_{WGS} K_{H_2O} P_{H_2O}} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \left(\frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{K_{H_2} P_{H_2}} + 1 \right) + 1 \right) C_*$$

La velocidad de reacción

$$r = k_{RXN} C_{C_2O_2H_6} C_*$$

Reemplazando

$$r = k_{RXN} K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} C_* C_* = k_{RXN} K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} C_*^2$$

$$r = \frac{k_{RXN} K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} C_T^2}{\left(K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} + \frac{P_{CO_2} K_{H_2} P_{H_2}}{K_{CO_2} K_{WGS} K_{H_2O} P_{H_2O}} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \left(\frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{K_{H_2} P_{H_2}} + 1 \right) + 1 \right)^2}$$

$$r = \frac{K_* P_{C_2O_2H_6}}{\left(K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6} + K_{**} \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \left(K_{***} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + 1 \right) + 1 \right)^2}$$

Esta es esencialmente la misma ecuación deducida por Shabaker et al. [5], aunque este plantea que la reacción de WGS no está en equilibrio, por lo que su expresión final es ligeramente distinta. Ambas expresiones coinciden en las tendencias fundamentales:

-La velocidad de reacción presenta un orden negativo respecto del hidrógeno.

-La velocidad de reacción presenta un orden negativo respecto de CO₂. Un aumento de las presiones parciales de CO₂ e H₂ generaría una disminución en la velocidad de reacción. En este sentido serían útiles aquellos tipos de reactor que realizan una remoción continua de los productos desde el medio de reacción, como por ejemplo, reactores de membrana [6].

-La velocidad de reacción es de orden fraccionario o negativo respecto del reactivo a reformar y puede estar auto inhibida por la excesiva quimisorción de hidrocarburo oxigenado si la concentración es elevada. Ordenes aparentes de 0,4-0,8 han sido reportados por Shabaker et al. [5].

-El paso limitante que controla la velocidad global de reacción está relacionada a la escisión de un enlace C-H de la molécula a reformar y ocupa dos sitios metálicos adyacentes.

-El mecanismo completo necesita de una superficie que catalice ruptura de enlaces C-H, C-C, H-H y O-H. Esto limita la búsqueda de catalizadores promisorios a los elementos de transición de la tabla periódica.

La expresión cinética ha sido simplificada por algunos autores, para reducir el número de parámetros de fito. Por ejemplo, D'Angelo la reduce considerando la influencia dominante de las concentraciones de EG y H₂, considerando las variables del estado líquido y la constancia de la concentración del solvente, agua [7].

$$r = \frac{k_{Sh} C_{EG}^{liq}}{\left[1 + \sqrt{K'_{H_2} C_{H_2}^{liq}} + K'_{EG} C_{EG}^{liq} + \frac{K''_{H_2}}{\sqrt{C_{H_2}^{liq}}} \right]^2}$$

Considera que $K_{H_2O} P_{H_2O}$ es prácticamente constante debido a los caudales altamente diluidos que se utilizan y que $\frac{K_{C_2O_2H_6} P_{C_2O_2H_6}}{K_{WGS} K_{H_2O} P_{H_2O}}$ es mucho menor a 1 debido a las bajas concentraciones de los reactivos.

Esto es lo mismo que considerar $K_{WGS} \Rightarrow \infty$ y $K_{H_2O} P_{H_2O} = cte$ para nuestro caso.

3.2.2 Reformado de hidrocarburos oxigenados usando metales soportados

En consecuencia, la producción de hidrógeno a través del reformado en fase acuosa de carbohidratos requeriría un catalizador eficiente que promueva reacciones de reformado (escisión de C-H y C-C seguidas de WGS) e inhiba las reacciones de formación de alcano (escisión de C-O seguida de hidrogenación); es decir, que la selectividad a H₂ del

reformado en fase acuosa depende de la capacidad de los catalizadores de preferir una u otra reacción.

En el capítulo 1 de esta Tesis se hizo mención de investigaciones previas de otros grupos de trabajo respecto al comportamiento de diferentes metales frente a este tipo de reacciones.

Dumesic y col. [2] destacan la actividad catalítica de metales como Pt, Ru, Ni, Ir y Rh para la escisión de enlaces C-C. Sin embargo, un catalizador eficaz para el reformado no sólo debe estar activo para la escisión del enlace C-C, debe además ser activo para la reacción de WGS para eliminar el CO de la superficie metálica a las bajas temperaturas. A este respecto, Grenoble y col. [8] han informado de las actividades catalíticas relativas a la reacción de WGS sobre diferentes metales soportados sobre alúmina. Reportan que Pt, Ru y Ni también muestran actividad apreciable.

Por último, para obtener una alta selectividad para la producción de hidrógeno, el catalizador no debe facilitar las reacciones secundarias no deseadas, tales como metanación de CO y la síntesis de Fischer-Tropsch. Metales como Ni o Co, sobre todo el primero, tienen buena actividad para este tipo de reacciones indeseables.

Por las razones expuestas, se buscó combinar los tres metales de manera de favorecer las reacciones deseadas y minimizar aquellas que disminuyen la selectividad a H₂.

3.2.3 Estructura de catalizadores metálicos soportados

Teniendo en cuenta el tipo de reacciones involucradas en el reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados es probable que los catalizadores más eficaces se basarían en metales del Grupo VIII, ya que estos metales en general, muestran actividades más altas para la ruptura de enlaces C-C.

Metales como el Pt, favorecen reacciones como la deshidrogenación. Su estructura de arreglo atómica, cúbica centrada en las caras (fcc) provee planos cristalográficos del tipo 100, 111 o 110; con sitios de adsorción del tipo lineal, donde se pueden producir deshidrogenaciones, o puente, donde se pueden producir la ruptura del enlace C-C.

Cabe destacar que la longitud del enlace C-C es menor que la del enlace C-O, por lo que nos interesan sitios del tipo "puente corto", por sobre los "puente largo"

Por lo tanto, este tipo de metal de transición es, adecuado tanto para reacciones poco sensibles a la estructura, tales como la deshidrogenación de hidrocarburos oxigenados, para reacciones sensibles a la estructura, como la ruptura del enlace C-C.

Para acompañar a este metal, debe seleccionarse un segundo metal de las mismas características. El Co, por ejemplo, posee una estructura del tipo hexagonal compacta, que provee sitios de anclaje on-top y "puente corto", entre dos átomos. Esto favorece la ruptura de enlaces C-C y no las reacciones del tipo metanación.

El Ni por su parte, comparte una estructura fcc que provee el mismo tipo de sitio que el platino. Se considera que este metal favorecerá las mismas reacciones, aunque es bien sabido que el níquel tiene una alta actividad en reacción de metanación, por lo que habrá que tener especial cuidado en el control de las selectividades.

3.3 Conclusiones

El análisis termodinámico indica que no existen limitaciones termodinámicas a la conversión de carbohidratos a hidrógeno, en todo el rango de temperaturas de interés práctico. Particularmente, el reformado de carbohidratos es posible a temperaturas menores que las necesarias para el reformado de hidrocarburos no oxigenados. Pero también se ven favorecidas ciertas reacciones indeseables, bajo las mismas condiciones de trabajo.

La revisión de los aspectos cinéticos del sistema indica que el paso limitante es probablemente la reacción superficial de comienzo de la deshidrogenación, con ruptura de enlace C-H. El término de la cadena de pasos elementales estaría provisto por el equilibrio de water gas shift. La expresión de velocidad de reacción más probable tiene orden negativo en hidrógeno, lo que concuerda con los antecedentes experimentales.

La presión de los gases producto de la reacción desfavorecen la velocidad de reacción, por lo que un reactor de tipo lecho fijo permitiría controlar esta variable en mejor medida que un reactor discontinuo.

El catalizador adecuado es aquel que favorezca la ruptura del enlace C-C (y C-H), favorezca la reacción de WGS e inhiba las reacciones de metanación y deshidratación.

Se establece entonces, que el catalizador más adecuado estará compuesto principalmente por una fase metálica dispersa sobre un soporte neutro o básico.

Los metales propuestos para la preparación de catalizadores en esta tesis, cumplen con los requisitos para favorecer las reacciones deseadas del sistema. Es necesario un ajuste de sus proporciones para minimizar el efecto de la reacción de metanación.

3.4 Referencias

- [1] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [2] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright¹, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 171–186
- [3] P.D. Vaidya; A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6614-6618
- [4] J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. R. Davda, R. D. Cortright and J. A. Dumesic, *Catal. Letters*, 88 (2003) 1–8
- [5] J.W. Shabaker, R.R. Davda, G.W. Huber, R.D. Cortright, and J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B*, 56 (2005) 171–186
- [6] N. D'Angelo, V. Ordonsky, J.C. Schouten, J. van der Schaaf, T.A. Nijhuis, *ChemSusChem*, 7 (2014) 2007-2015
- [7] N. D'Angelo, Doctoral Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands, (2014).
- [8] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.

Capítulo 4

Preparación de catalizadores y estudios
preliminares

Liza Dosso

2016

Capítulo 4-Preparación de catalizadores y estudios preliminares

Como paso previo al desarrollo y estudio del catalizador y de la reacción de Reformado en Fase Acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados, se realizaron una serie de experimentos que se describen en este Capítulo con el fin de:

- Seleccionar materiales que pudieran ser adecuados como soportes de la fase metálica activa, en el caso de los catalizadores soportados.
- Ajustar las variables y verificar la fiabilidad de las técnicas de preparación propuestas para soportar los metales en los materiales seleccionados.
- Evaluar el funcionamiento del sistema, confirmando la reproducibilidad de los ensayos catalíticos y la ausencia de problemas difusivos.

La selección de soportes se realizó fundamentalmente en base a su acidez/basicidad y características texturales. Con los soportes más adecuados, se preparan catalizadores con cargas de metales que varían de 1% a 6% en peso. Asimismo, se realiza la puesta a punto de las técnicas de incorporación de metales, para asegurar su reproducibilidad y la mayor actividad metálica hacia las reacciones deseadas. De igual manera, se busca el agregado de un precursor que permita estabilizar, mediante la generación de acidez, la fase metálica del metal más activo, en nuestro caso, el Pt. Esto se lograría agregando un precursor ácido solo en el caso del platino, que nos permita mantener cierto control sobre la acidez generada. Se sabe que el cloro actúa como agente de redispersión en atmósfera oxidante y como agente estabilizador, en atmósfera reductora. [1]

Se evalúa la repetitividad de la metodología de preparación de los catalizadores, evaluando las propiedades de catalizadores preparados en las mismas condiciones pero en lotes diferentes.

Se utilizan las técnicas de deposición de metales descritas en el Capítulo 2, para la elaboración de los catalizadores bimetálicos másicos.

Finalmente, se plantea la puesta en marcha del sistema de reacción y la determinación de su modo de trabajo. Al respecto, como la termodinámica del sistema ha sido tratada en el capítulo anterior, en este apartado se estudia el comportamiento del sistema en ausencia de catalizador para determinar si existe reacción en fase homogénea.

Se realiza la selección de las condiciones de reacción de modo de asegurar ausencia de interferencias difusionales en los experimentos de laboratorio. Se realizan medidas de repetitividad de los experimentos catalíticos, evaluando resultados obtenidos con el mismo catalizador en experimentos de evaluación catalítica diferentes realizados en idénticas condiciones y la estabilidad de los catalizadores en reacción, evaluando su respuesta catalítica en experimentos de larga duración.

4.1 Selección de materiales y métodos para la preparación de catalizadores soportados

4.1.1 Selección del Material Soporte

En función de los trabajos publicados en bibliografía se decidió preseleccionar a los óxidos metálicos no conductores de porosidad media, como materiales adecuados para soportar los metales activos. Estos materiales, superficialmente neutros o básicos, son promisorios para la preparación de los catalizadores metálicos soportados, ya que la ausencia de acidez mejora la selectividad del catalizador. Se ha verificado que la presencia de centros ácidos activos en el catalizador disminuye sensiblemente la selectividad a hidrógeno.

Separados algunos materiales de estas características se evaluó su acidez superficial, y sus propiedades texturales: tamaño de poros, que permitan la correcta difusión de reactivos y productos, superficie específica, que permita la dispersión de la fase activa en un volumen razonable. Como factor de selección adicional se consideró la disponibilidad y costo del material, que pueda conseguirse fácilmente y que no afecte el precio final del catalizador.

En el laboratorio se dispone de una serie de materiales, de origen comercial, cuyas propiedades, en cuanto a estabilidad térmica y mecánica, son conocidas y cuya aptitud en la preparación de los catalizadores metálicos soportados para APR fue evaluada.

Se consideraron como soportes, dos zeolitas o tamices moleculares de poro medio:

- Zeolita K-LTL
- Zeolita Na-Y

Además, para el desarrollo de esta investigación, se trabajó con alúminas comerciales de SASOL, con diferentes características y composiciones. Las alúminas son materiales mesoporosos de radio medio 30-100 Å, por lo que no tienen limitaciones para el ingreso de los reactivos. Se seleccionaron dos de ellas para la preparación de los catalizadores de metal soportados en función de su superficie, volumen de poro y composición. Las seleccionadas fueron:

γ -Al₂O₃ pura; Alumina Spheres 2,5/210

Mg/Al; PURAL MG63HT, material tipo hidrotalcita

En la Tabla 4.1 se puede observar las características de las alúminas SASOL disponibles.

Denominación Comercial	Sg (m ² /g)	Vp (mL/g)	Contenido de Al ₂ O ₃ (%)	Aditivos
PURAL SB	252	0,35	76,6	
DISPERAL Alumina	171	0,50	78,1	
SIRAL 20	430	0,75	80,2	19,8 % SiO ₂
PURAL MG63HT	~200	0,50	36,8	63,2 % MgO
Alumina Spheres 2,5/210	204	0,75	98,1	Contiene Si, Fe, Ti
Alumina Spheres 1,0/160	163	0,45	97,8	Contiene Si, Fe, Ti
Extrudates 1,8/230	262	0,40	96,7	

Tabla 4. 1 Propiedades de las Alúminas Comerciales de SASOL®

En capítulos anteriores se comentó el efecto de la acidez del soporte sobre la selectividad de los catalizadores de metal soportado en APR de carbohidratos. Según lo reportado por distintos grupos de investigación, al crecer la acidez del soporte, aumenta su selectividad a alcanos y disminuye su selectividad a H₂ [2]. La acidez del material

base también afecta directamente la estabilización de partículas o clusters de pequeño tamaño de la fase metálica soportada.

Es conocido que los mayores valores de dispersión metálica se obtienen cuando trabajamos con soportes más ácidos [3,4]. En nuestro caso particular, si nuestro interés es desarrollar un catalizador selectivo a H_2 , necesitaremos un soporte con ausencia de centros ácidos pero que pueda generar y conservar una elevada dispersión de la fase metálica activa. Esto podría conseguirse con la incorporación de otros metales que, estabilizados en la superficie, impidan la sinterización de los átomos de Pt (efecto geométrico) o mediante la generación sobre la superficie del soporte neutro de centros de anclaje metálico, mediante la técnica adecuada, que permitan mantener una elevada dispersión. En el caso de las sílice-alúminas, cuanto más cercana a 1 sea la relación Al/Si, más ácida se vuelve la superficie del material.

De los soportes enviados por SASOL, fueron seleccionadas la Alumina Spheres 2,5/210, que resulta la alúmina de mayor pureza, y la mezcla de óxido de magnesio con alúmina, la PURAL MG63HT, que a pesar de que es necesaria una calcinación prolongada en su activación, contiene un óxido básico como resulta el MgO, que podría modificar la actividad metálica mediante un efecto de transferencia electrónica, por lo que su aplicación puede, en principio, resultar interesante.

4.1.1.1 Caracterización de acidez (Py-TPD)

La acidez de los materiales estudiados se cuantificó mediante el ensayo de desorción de piridina a temperatura programada. El procedimiento de medida se describe en el capítulo 2. Este es un ensayo que caracteriza los sitios ácidos totales (Broensted y Lewis) de un sólido y que permite tener una cuantificación de densidad de fuerza ácida, débil, media y fuerte, evaluada en función de la temperatura de desorción de la piridina pre-adsorbida.

Se impregnaron con Piridina aproximadamente 100 mg de cada soporte. Se dejó evaporar la Piridina no adsorbida y la fisisorbida, colocando las muestras en estufa a 100°C durante 24 hs. Transcurrido este tiempo, se realizaron los correspondientes

ensayos de desorción, manteniendo un caudal de gas de barrido constante y modificando la temperatura de la muestra. Los resultados se exponen en la Tabla 4.2.

Soporte	masa (g)	Área de Piridina desorbida			
		Total (u. a)	Débil (%)	Media (%)	Fuerte (%)
Zeolita K-LTL	0,1040	1.871.088	3	23	74
Zeolita Na-Y	0,1084	2.721.203	8	12	80
Alúmina Pural MG63HT	0,1050	3.408.845	18	23	59
Alúmina Spheres	0,1063	4.393.644	21	23	56

Tabla 4. 2 Acidez total de los soportes. Resultados ensayo de desorción de Piridina.

A partir de los resultados obtenidos, reportados en la Tabla 4.2, se realizó una clasificación de los materiales de acuerdo a su acidez total creciente. Se observa que las alúminas SASOL, a pesar de tener una acidez total alta, son los soportes que aportan menor concentración de sitios de elevada acidez, lo cual podría aportar a una mayor selectividad a H₂.

Una vez obtenidos los perfiles de desorción de piridina en función de la temperatura, se integraron las áreas bajo las curvas. Existe una relación directa entre las unidades de área bajo la curva de desorción de Piridina y la acidez total del sólido. De aquí se obtuvo que la acidez total de los soportes aumenta de acuerdo a: Zeolita K-LTL < Zeolita Na-Y < Alúmina Pural MG63HT < Alúmina Spheres.

4.1.1.2 Análisis del tamaño de poro de los soportes en estudio

El segundo criterio de selección de soportes, ha sido el análisis de su estructura porosa de manera de evaluar las posibilidades de difusión interna de las distintas moléculas que podrían ser utilizadas como alimentación. Se debe tener en cuenta que, en cuanto a reactivos, el reformado en fase acuosa presenta cierta complejidad y no deben existir

impedimentos difusivos para el correcto desarrollo de las reacciones de interés que conducen a la formación de H₂.

Para analizar posibles impedimentos estéricos de los materiales a seleccionar como soportes se utilizó el Software Avogadro [5 1] para analizar la estructura de dos de las moléculas que se pueden utilizar como alimentación.

Avogadro es un editor molecular diseñado para química computacional, modelado molecular, bioinformática, ciencias de los materiales y áreas relacionadas [62]. Es un software de licencia libre, bajo licencia GNU GPL, que nos permite plantear la estructura de la molécula para poder determinar el tamaño de las mismas, de acuerdo a las medidas de sus enlaces y los ángulos entre estos. Por lo tanto, resulta útil en primera aproximación para predecir problemas difusivos del tipo interno.

Para considerar la selección de un soporte adecuado, se tuvo en cuenta el modelado de dos especies, de complejidad media, que pueden ser utilizadas como alimentación, a saber: glicerol y sorbitol.

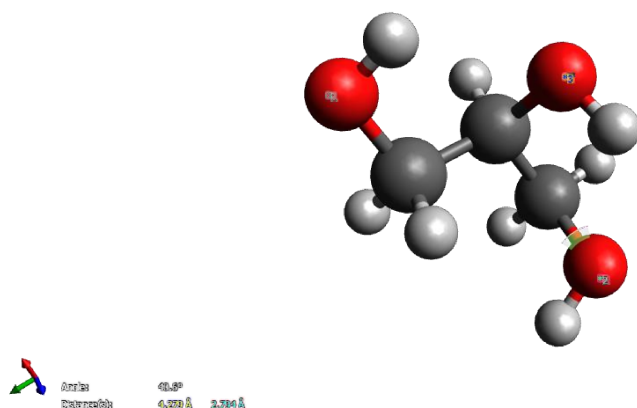


Figura 4. 1 Modelo de una molécula de Glicerol. Avogadro

Podemos observar, con las mediciones realizadas con el programa, que se estima que esta molécula no presenta tamaños mayores a 4.5 Å, entre sus átomos más alejados. El mayor ángulo entre 2 enlaces es de 41°. No resulta demasiado voluminosa y podemos suponer que no presentaría mayores problemas difusivos en soportes de porosidad media o mesoporosidad, como son las zeolitas consideradas.

Sin embargo, los residuos lignocelulósicos resultan muy diversos en cuanto a su composición, como ya se estableció en el Capítulo 1. Por esta razón, dado que la intención en cuanto al diseño de los catalizadores de esta Tesis, es considerar su uso para el tratamiento en reformado de residuos agrícolas hidrolizados, no debemos dejar de considerar alimentaciones más voluminosas y de mayor complejidad.

Por esta razón consideramos propicio simular, al menos un polialcohol de mayor peso molecular. En este caso hemos seleccionado al sorbitol, cuyo reformado resulta de gran interés dada el elevado rendimiento a H_2 que se puede obtener en un reformado de 100% de selectividad.

El resultado de la simulación se ilustra en la Figura 4.2.

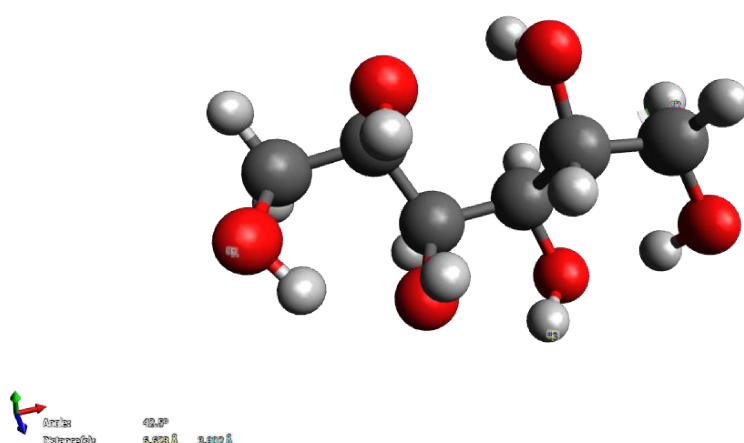


Figura 4. 2 Modelo de una molécula de Sorbitol. Avogadro.

Aquí se hace más evidente que los polialcoholes pueden presentar problemas de difusión si son expuestos a catalizadores de poros muy reducidos. El sorbitol posee dimensiones que van desde 4 Å hasta algo más de 6.5 Å. Si tenemos en cuenta que las zeolitas del tipo L tienen tamaños de boca de poros, que apenas superan los 7 Å y que las zeolitas del tipo Y pueden alcanzar tamaños de boca de poro de 9 Å en el mejor de los casos, se puede suponer que la molécula puede presentar cierta “incomodidad” dentro de los poros de un catalizador de soporte zeolítico.

Por otra parte, los compuestos intermedios que participan en el reformado en fase acuosa catalítico todavía están en estudio. Bien puede suceder que las zeolitas cuenten

con alguna selectividad del tipo “forma”, que impida la formación de productos indeseables, por lo que en principio no se descartan.

Finalmente, un caso más “extremo” es el de la molécula de glucosa. La forma hidrogenada de esta molécula puede esquematizarse de la siguiente forma:

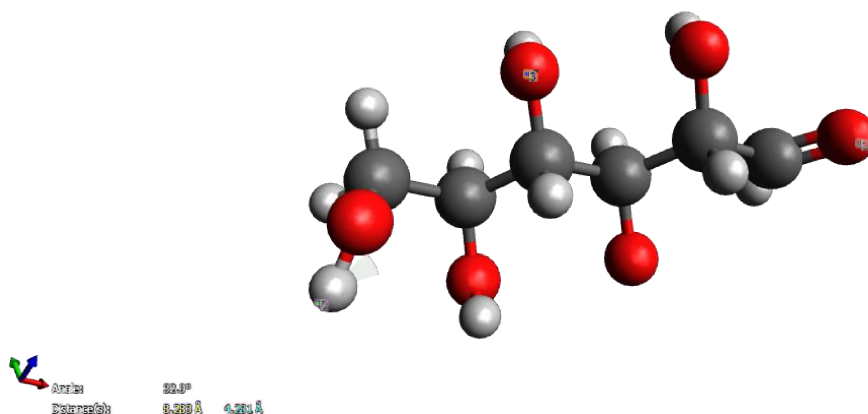


Figura 4. 3 Modelo de una molécula de Glucosa. Avogadro

Podemos observar que presenta una forma ramificada, con átomos de oxígeno, bastante voluminosos y dimensiones que abarcan desde 4-5 Å hasta 8-9 Å.

En este caso, el tamaño de la molécula dificulta su movimiento dentro de canales del tamaño de los que poseen las zeolitas. Por esta razón, este tipo de soporte se descarta, comprendiendo que los problemas difusivos de moléculas complejas deben ser tenidos en cuenta, si se desea utilizar estos catalizadores con alimentaciones más complejas, mezclas de alcoholes y azúcares.

4.1.2 Promoción de la basicidad en Zeolita LTL

A pesar de que la estructura de las zeolitas podría presentar problemas del tipo difusivo para algunas moléculas de este sistema de hidrolizados de biomasa, resulta interesante

estudiar el efecto de la incorporación de promotores de basicidad sobre la capacidad del metal depositado para producir hidrógeno, soportado sobre estos soportes de baja acidez.

Se decidió realizar un estudio aumentando la basicidad de la zeolita K-LTL mediante el agregado de metales alcalinotérreos y estudiar su efecto sobre las propiedades catalíticas de Pt depositado.

La evaluación de este efecto sobre el Pt, fue realizada a través de un ensayo de deshidrogenación de ciclohexano en fase gas. No obstante el objetivo del estudio es desarrollar un catalizador metálico de basicidad promovida que sea efectivo en la producción de H₂ por APR de derivados de biomasa.

Se estudió puntualmente, el efecto del agregado de óxidos básicos de metales alcalinos incorporados al soporte, sobre la capacidad deshidrogenante del metal activo (Pt) soportado en el catalizador.

4.1.2.1 Modificación en la basicidad del soporte e incorporación del Pt

El ensayo se realizó utilizando como soporte de partida, una zeolita comercial potásica tipo K/LTL. La variación en la basicidad del soporte se consiguió mediante la estabilización de óxidos de metales alcalinos dentro de la estructura de la zeolita. Para ello, se procedió a ajustar el tamaño de partícula de la zeolita a 35-80 mesh, utilizando un catalizador comercial estabilizado en mufla a 600°C. Posteriormente, se impregnó a humedad incipiente (IWI) el soporte calcinado con soluciones de nitratos (Ca, Sr y Ba) de manera de obtener 3% en peso de cada óxido promotor. El soporte impregnado se secó y calcino nuevamente 3h a 600°C para descomponer los nitratos y formar los óxidos correspondientes.

La incorporación del Pt se realizó por impregnación a humedad incipiente de una solución de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ de concentración adecuada para obtener 1% peso de Pt en el catalizador. Este precursor metálico, luego se seca 12 h a 110°C y calcina 3 h a 450°C. En la calcinación al descomponerse el precursor, se elimina el nitrato y el amoníaco suele reducir al Pt que queda anclado al soporte. La descomposición de este

precursor se realiza sin modificar la acidez del soporte. En el caso de utilizar un precursor clorado del tipo H_2PtCl_6 o $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, los iones cloruro que quedan en superficie podrían modificar la acidez del soporte. Finalmente los sólidos se secaron en estufa, a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h y luego se calcinaron en aire 3 h a 300°C . Finalmente fueron reducidos en H_2 durante 3h a 500°C . Los catalizadores resultantes se identificaron como: PtKLTL, PtKBaLTL, PtKSrLTL, PtKCaLTL, según el tipo de metal alcalino terreo que modifica al soporte.

4.1.2.2 Caracterización de la basicidad de los catalizadores modificados

La distribución de centros de diferente fuerza básica, se analizó mediante la técnica que se describe en el Capítulo 2 de desorción de CO_2 a temperatura programada (CO_2 -TPD). Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 3. Esta caracterización se realiza para poder relacionar las propiedades básicas del soporte con el desempeño del catalizador en reacciones de reformado, buscando así las causas de las modificaciones del comportamiento catalítico.

La basicidad de los óxidos de metales alcalinos crece según aumenta el número atómico del metal. Esta afirmación ha sido ya debidamente fundamentada. La incorporación de un porcentaje constante en peso en los soportes es de esperar que genere un efecto global similar. Lo interesante es analizar qué tipo de fuerza básica es la que es mayoritariamente promovida con esta modificación.

Catalizador	PtKLTL	PtKCaLTL	PtKSrLTL	PtKBaLTL
MW _{XO} (g/mol)	--	56	104	153
Electronegatividad	0,82	0,89	0,95	1,00
Bas Total	45,0	52,6	53,5	66,1
Bas débil	12,9	6,7	22,3	38,6
Bas media	26,1	21,3	19,9	18,5
Bas fuerte	6,0	24,6	11,3	9,0

MW_{XO}: peso molecular del óxido metálico agregado al soporte comercial.

Tabla 4. 3 Basicidad de las zeolitas y su relación con la electronegatividad del metal agregado

Los resultados de la Tabla 4.3. muestran que efectivamente la basicidad total de los soportes modificados sigue la tendencia esperada. No obstante si observamos la distribución de fuerza básica media y fuerte lograda sigue una tendencia opuesta.

4.1.2.3 Comportamiento catalítico del catalizador Pt/K-LTL de basicidad modificada

Una vez obtenidos los catalizadores de Pt sobre Zeolita LTL de basicidad modificada, se procedió a evaluar las propiedades físicas y catalíticas de la función metálica. La dispersión metálica se midió por quimisorción de CO. La capacidad deshidrogenante del Pt modificado, se evaluó mediante la reacción de deshidrogenación de ciclohexano en fase gas. Los cambios observados de la capacidad aromatizante y generadora de hidrógeno en estos catalizadores de Pt/KLTL modificados con el agregado de óxidos de diferente basicidad al soporte fueron correlacionados también con la densidad de sitios de fuerza básica diferente. La Tabla 4.4 muestra los resultados obtenidos.

Catalizador	PtKLTL	PtKCaLTL	PtKSrLTL	PtKBaLTL
Bas media	26,1	21,3	19,9	18,5
Bas Total	45,0	52,6	53,5	66,1
Conv CH,%	50,4	43,2	38,4	30,8
%D	42	36	39	38

Tabla 4. 4 Actividad en deshidrogenación de ciclohexano y quimisorción de CO₂.

Siendo Conv. CH la conversión a ciclohexano y %D, el porcentaje de dispersión.

La dispersión metálica dio valores similares que oscilan entre 42-36% sin relación con la basicidad del soporte. En cambio, la conversión de ciclohexano a 60 min de reacción se correlaciona con la basicidad media y disminuye con el incremento de basicidad total. Aparentemente estos sitios de basicidad media son los responsables de modificar la capacidad del Pt para deshidrogenar cicloparafinas.

La producción de H₂ y aromáticos se midió en reformado de n-heptano (nC₇) y de n-octano (nC₈), a través de la reacción de deshidrociclización de n-parafinas. A partir del análisis de los productos de la reacción se determinó la conversión (X) y distribución de especies obtenidas con cada catalizador.

La Tabla 4.6 muestra resultados de deshidrociclización de n-heptano después de 180 min de reacción. En este caso es notable el crecimiento de actividad y rendimiento a aromáticos que produce el aumento de basicidad fuerte del catalizador. La Tabla también muestra cómo esto genera un aumento de la producción de hidrógeno, el cual está expresado como: moles producidos cada 100 moles de heptano reaccionado. Se observa también una correlación entre el rendimiento a nafténicos (Y_{CC5-7}) con los resultados obtenidos en deshidrogenación de ciclohexano mostrados en la Tabla 4.5. Al aumentar la basicidad del soporte disminuye la capacidad craqueante del catalizador y no hay modificaciones apreciables de la capacidad isomerizante que se mantiene muy limitada por la ausencia de acidez.

Catalizador	PtKLTL	PtKCaLTL	PtKSrLTL	PtKBaLTL
Bas fuerte	6,0	24,6	11,3	9,0
Bas Total	45,0	52,6	53,5	66,1
Conv nC ₇ , %	50,85	62,5	61,3	55,40
Y _{C2-C6}	2,69	2,37	2,57	2,32
Y _{iC4-iC8}	5,47	5,87	5,86	6,91
Y _{C=4-7}	0,12	0,17	0,19	0,19
Y _{CC5-7}	1,60	2,35	2,36	2,56
Y _{Bz}	0,18	0,25	0,27	0,22
Y _{Tol}	40,77	51,52	50,04	43,19
Prod H ₂ , mol	160,81	204,25	198,23	171,97

Tabla 4. 5 Conversión, rendimiento y producción de H₂ a TOS:180 min.

En cuanto a la deshidrociclización de n-octano, estabilizados después de 180 min de reacción, se observa un notable el crecimiento de actividad y rendimiento a aromáticos que produce el aumento de basicidad fuerte del catalizador. Estos resultados se muestran en la Figura 4.3 en donde se indica el aumento de la capacidad aromatizante de la serie en reacción con n-octano. Se observó también una correlación entre el rendimiento a nafténicos con los resultados obtenidos en deshidrogenación de ciclohexano mostrados en la Tabla 4.5.

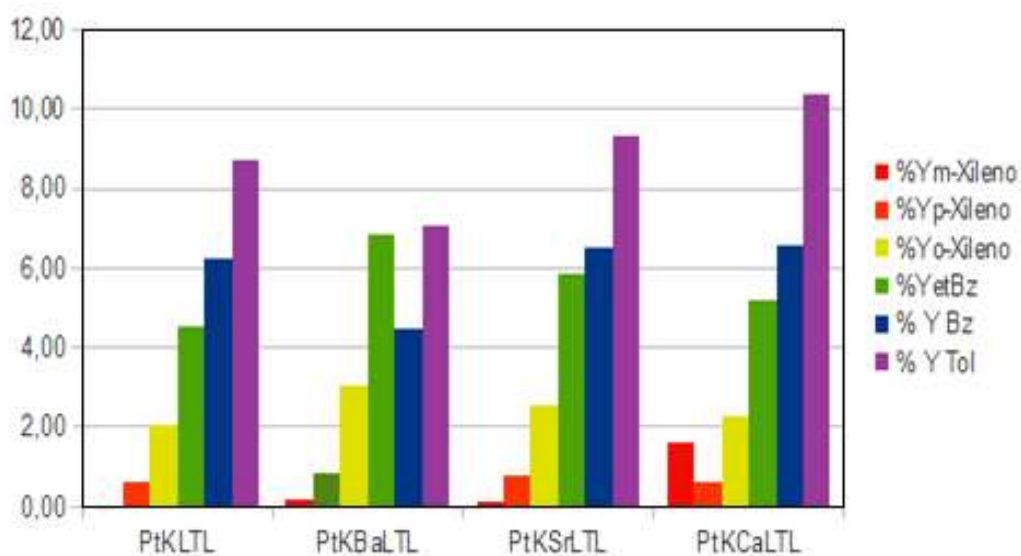


Figura 4. 4 Conversión a Aromáticos en Reformado de n-octano después de 180 min TOS sobre catalizadores de PtKLTL de basicidad diferente

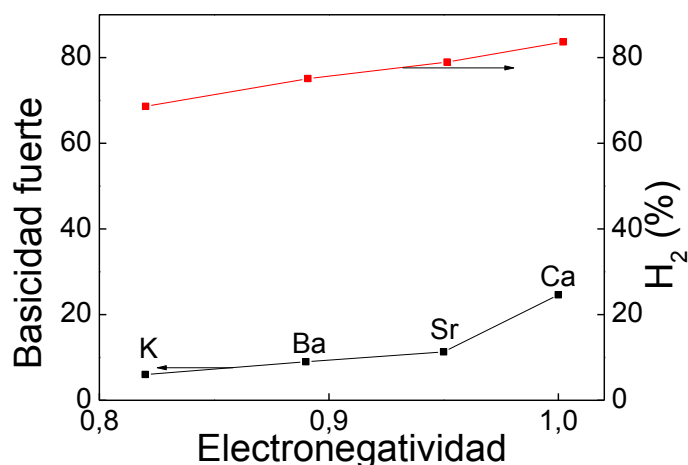


Figura 4. 5 Relación entre la basicidad del soporte, la electronegatividad del promotor de basicidad y el rendimiento a H₂ en reformado de n-octano sobre catalizadores de PtKLTL de basicidad diferente.

El porcentaje de sitios básicos aumenta con la electronegatividad del metal alcalino o alcalino térreo presente en forma de óxido en la red de la zeolita, así como también la producción de H₂ en las experiencias de Deshidrogenación de n-octano.

En cuanto al efecto de los promotores básicos sobre la estabilidad del catalizador, en reformado de n-octano, después de 120 min de reacción se alcanza un estado cuasi-estacionario estable (Figura 4.6). Los catalizadores modificados con los promotores alcalinos tienen menor actividad inicial que el catalizador de referencia de Pt pero se estabilizan más rápidamente y mantienen un nivel de conversión superior al final del test que el Pt/Zeolita K-LTL.

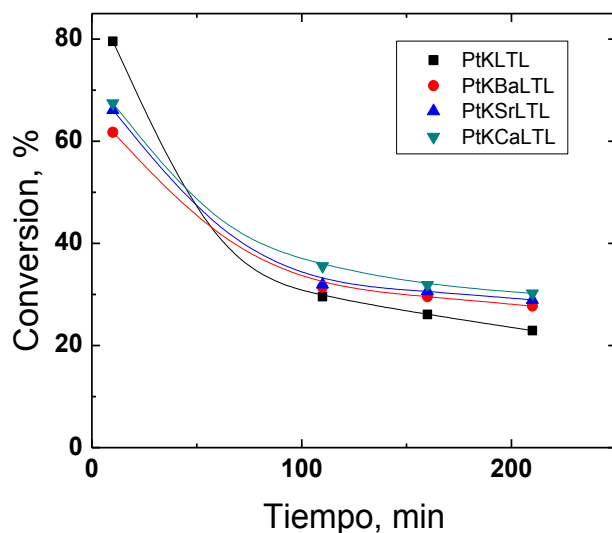


Figura 4. 6 Conversión en función del TOS para catalizadores de basicidad diferente en Reformado de n-octano.

Las reacciones analizadas demuestran que un aumento en la basicidad del soporte mejora la capacidad deshidrogenante del catalizador y, además, lo estabiliza, disminuyendo la velocidad de caída de la actividad catalítica. La utilización de un catalizador de platino soportado en zeolita modificado con un promotor de basicidad, da un catalizador con alta selectividad a aromáticos. Esto es una alternativa para incrementar los recursos de hidrógeno y aromáticos en una refinería. La correlación del aumento de producción de hidrógeno con la concentración de centros básicos fuertes aparentemente es la clave para lograr este objetivo. Para esta serie, el catalizador Pt/K-LTL modificado con Calcio fue el que presentó mejores resultados. En estos experimentos no se trabajó con MgO, pero por su mayor electronegatividad, (Electronegatividad= 1,31), se estima que la modificación del soporte con este óxido promotor, puede mejorar la capacidad del Pt para la producción de aromáticos e hidrógeno a partir de alcanos lineales o la capacidad de generar hidrógeno a partir de derivados de biomasa.

4.1.2.4 Promoción de la basicidad de Alúmina con Mg (*Hidrotalcitas*)

Teniendo en cuenta que las zeolitas podrían tener problemas difusivos al trabajar con moléculas de mayor tamaño, productos de la hidrólisis de lignocelulosa o carbohidratos, efectos que deben ser estudiados con mayor detalle, el material seleccionado para el desarrollo del catalizador metálico más adecuado fue la Alúmina comercial Sasol.

De las alúminas disponibles se preseleccionaron dos para evaluar el efecto de la basicidad del soporte sobre el Pt depositado: a) Alúmina Spheres 2,5/210 y b) Alúmina Pural MG63HT. De estos dos soportes finalmente uno será utilizado para la selección del método de incorporación de metales más adecuado y para el estudio de la relación metálica Pt/Ni o Co, óptima.

La Alúmina Spheres 2,5/210 se comercializa en forma pellets esféricos de 2,5 mm de diámetro, tienen una resistencia mecánica al aplastamiento de 65 N y un área superficial que puede variar entre 200 a 220 m²/g de soporte. Para evitar problemas difusivos internos en la evaluación de las propiedades catalíticas en los reactores de laboratorio y lograr una correcta evaluación de las propiedades catalíticas de los catalizadores, el soporte fue molido y tamizado hasta un tamaño de partícula de 35-80 mesh. Dado que esta alúmina se comercializa en forma de γ -alúmina, no fue necesario un acondicionamiento térmico previo.

La Alúmina Pural MG63HT en cambio, se comercializa en forma de polvos de tamaños de partícula que van desde 3 a 18 μm . Tiene una composición MgO:Al₂O₃ que varía entre 62-64:38-36, con un máximo de impurezas de 350 ppm de SiO₂ y 200 ppm de Fe₂O₃.

Para el caso de este material, fue necesaria una activación térmica. En un trabajo realizado con este soporte [7], se destaca que, después de una calcinación de 3 horas a 550°C, el sólido reporta un área superficial de 200 m²/g de soporte. Por lo que, previo su tratamiento térmico, la alúmina Pural MG63HT se pastilló y se molió a tamaño de partícula 35-80 mesh. Finalmente, el sólido molido se calcinó en flujo de aire durante 3 h a 600 °C. Se seleccionó una temperatura de calcinación ligeramente superior debido a que el tratamiento térmico del método de incorporación de metal por combustión de la

Matriz de Urea alcanza temperaturas de 500°C, por lo que preferimos estabilizar la alúmina a una temperatura que garantice su estabilidad estructural.

Este soporte se utilizó principalmente para intentar contrarrestar la modificación de acidez del soporte que pueda provocar el precursor del Platino. Los catalizadores preparados con el mismo tendrán como precursor el H_2PtCl_6 .

4.1.2.5 Agregado de platino a las alúminas preseleccionadas.

La incorporación del Pt al soporte se realizó por impregnación a humedad incipiente (IWI) de una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ o H_2PtCl_6 de concentración adecuada para obtener 1% peso de Pt en el catalizador.

Utilizando $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, una vez impregnado el precursor metálico, se seca 12 h a 110°C y se calcina 3 h a 450°C. Al descomponerse el precursor en el proceso de calcinación, se elimina el nitrato y el amoníaco suele reducir al Pt que queda anclado al soporte. La descomposición de este precursor no modifica la acidez del soporte.

En cambio, realizando el mismo procedimiento con el precursor H_2PtCl_6 , luego de la calcinación, parte del cloro queda anclado en la superficie del sólido. Esto modifica ligeramente la acidez superficial y permite estabilizar las partículas de Pt. En este caso, se busca estudiar esta estabilidad y por esta razón, se busca contrarrestar el efecto del cloro con un soporte que contenga sitios básicos, que diluyan la presencia de los sitios ácidos provocados por la adición de cloro. En este caso se utilizó Pural MG63HT.

Finalmente se secaron los sólidos resultantes en estufa, a 100 °C durante 24 h para luego calcinarlos en aire 3 h a 300 °C y realizar una pre-reducción en H_2 3h a 500 °C.

El catalizador resultante preparado a partir de Alumina Spheres 2,5/210 se identificó como: Pt(1)-IWI, y el preparado a partir de Alúmina Pural MG63HT, se lo denominó Pt(1)-MG-IWI.

Se compararon los catalizadores de Pt impregnado sobre ambas alúminas mediante una serie de ensayos catalíticos preliminares, de deshidrogenación de ciclohexano y de

reformado en fase acuosa de etilenglicol. Ambos catalizadores fueron evaluados en igualdad de condiciones dando lugar a los resultados que se muestran en la Tabla 4.6

Catalizador	Conv a Bz.	Rend. a H ₂	Select. a H ₂	Select. a CH ₄
Pt(1)-IWI	93,44	13,83	36,33	0,83
Pt(1)-MG-IWI	77,84	13,68	27,89	0,50

Tabla 4. 6 Comparación catalítica de ambos catalizadores. DHC y APR de etilenglicol a 490 min de reacción

Puede observarse que para ambos ensayos, el catalizador Pt(1)-IWI es el de mejores resultados. Esto puede deberse a que la acidez del precursor del platino del catalizador Pt(1)-MG-IWI modifica la actividad para APR.

Sí se observa una diferencia en la selectividad a metano, por lo que se puede estimar que: o bien el MgO disminuye la selectividad a productos indeseables, o la fase metálica se encuentra más estabilizada, y menos propensa a mejorar la reacción de metanación.

4.1.3 Puesta a punto de las técnicas de incorporación de metales sobre alúmina

La puesta a punto de las técnicas de incorporación de metales a la alúmina, fue realizada para estudiar el efecto de las variables en la metodología de carga de metales sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas finales de los catalizadores.

Para este estudio se utilizó la Alumina Spheres 2,5/210 de SASOL, la cual fue previamente molida a tamaño 35-80 mesh y mantenida 12 h en estufa a 110°C. El metal se incorpora al soporte siguiendo los dos métodos de agregado de precursores metálicos que se describen en el Capítulo 2 de esta Tesis, A) impregnación de precursores disueltos en agua a humedad incipiente (IWI) y B) impregnación de precursores disueltos en una solución acuosa de urea, secado y combustión controlada de la matriz de úrea formada (CMU). También se preparó una serie de catalizadores en la que se ensayó una combinación de ambos métodos, a los que se denominaron catalizadores mixtos (Mix). Se analizó el efecto de las variables operativas en la preparación y de la utilización de distintas sales precursoras sobre las propiedades de los catalizadores obtenidos.

Posteriormente se utilizó la alúmina Pural MG63HT para la preparación de nuevos catalizadores con la combinación de metales más conveniente y con sales precursoras cloradas.

En todos los casos se realizaron medidas de dispersión metálica por quimisorción de CO sobre las fases metálicas estabilizadas, como método de ajuste válido en primera aproximación.

4.1.3.1 Impregnación a humedad incipiente (IWI).

Por este método se preparó un catalizador base, Pt(1%)/Al₂O₃, con 1% en peso de Pt, que es utilizado como comparación o referencia de los demás catalizadores obtenidos con las distintas variaciones metodológicas empleadas y además se prepararon catalizadores monometálicos de Ni o Co, con una carga porcentual en peso de 3% dada la menor actividad deshidrogenante de estos metales, respecto al Pt. Seguidamente, se prepararon catalizadores bimetálicos, de combinación de todos los metales, a saber Pt-Ni, Pt-Co y Ni-Co.

Para la puesta a punto de este método es necesario conocer el volumen de poros (V_p) del soporte. Este se determinó, en forma experimental, sobre muestras calcinadas y secas en estufa 12 h a 110°C. El V_p es necesario para establecer el volumen de solución de la sal precursora del metal a impregnar. La determinación experimental del volumen total de retención de las alúminas resultó en un valor de 1,02 mL/g y 1,01 mL/g respectivamente para γ -Al₂O₃ y Mg/Al.

Conocido el volumen de poro se pesa una masa de soporte a impregnar, seco 12 h en estufa a 110°C, y se calcula el volumen de solución necesario para inundar todos sus poros. Con este dato se prepara la solución acuosa de la sal precursora del metal de concentración adecuada a la concentración de metal que se desea tener en el catalizador. Luego el soporte húmedo se deja en reposo durante 12 h y a continuación se seca lentamente, 0,5°.min⁻¹, para evaporar el agua de los poros pero sin arrastrar al precursor metálico que quedará levemente fisisorbido en los sitios de anclaje del sólido. Si la carga metálica deseada es muy elevada puede que se necesiten más de un tratamiento de impregnación/secado del soporte. Una vez adicionada la totalidad del precursor

metálico dentro de los poros se procede a su descomposición térmica. Estas sales, al descomponerse durante los tratamientos térmicos, desprenden el nitrógeno en forma de óxidos, sin modificar la acidez del soporte. Por esta razón, se prefieren en la preparación de catalizadores de reformado de carbohidratos.

En un primer lote se utilizaron como precursores metálicos soluciones de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y/o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y como soporte Alumina Spheres 2,5/210.

Se impregnó o co-impregnó (en el caso de los bimetálicos) una masa del soporte determinada y se dejó Posteriormente, el precursor seco se calcinó 3 h a 500°C en aire con un caudal de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, para obtener los óxidos metálicos correspondientes. Para la calcinación, el soporte impregnado con el precursor y seco, se coloca en un reactor de cuarzo y se ajusta el caudal de aire de barrido. Seguidamente se calienta llevándolo de temperatura ambiente hasta 180°C a $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Alcanzado este escalón se mantiene la temperatura durante 1 h para eliminar toda el agua inter cristalina del soporte. Seguidamente se continúa calentando hasta la temperatura final de calcinación. Completado este tratamiento se realiza un barrido del lecho de catalizador con un gas inerte durante 30 min de manera de desorber todo el oxígeno adsorbido en la muestra. A continuación se lleva el catalizador hasta su temperatura de reducción. La reducción del metal se realiza en flujo de hidrógeno ($30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) y a una temperatura de 500°C .

La nomenclatura utilizada para identificar estas muestras fue la siguiente: M(%)-METODO, dónde: M=metal, (%)= porcentaje en peso del metal en el catalizador, METODO: Abreviatura del método de preparación, en este caso IWI. Se dará por entendido que de no especificar, el soporte utilizado será Alumina Spheres 2,5/210. Así, los catalizadores preparados por IWI se denominan: Pt(1)-IWI; Ni(3)-IWI; Co(3)-IWI; Pt(1)Ni(3)-IWI; Pt(1)Co(3)-IWI y Ni(3)Co(3)-IWI.

Los resultados de quimisorción de CO sobre estos catalizadores se observan en la siguiente Tabla.

Catalizador	$\mu\text{molCO/g cat}$
Pt(1)-IWI	48,73
Co(3)-IWI	2,47
Ni(3)-IWI	1,84
Pt(1)Co(3)-IWI	25,01

Pt(1)Ni(3)-IWI	8,61
Ni(3)Co(3)-IWI	35,21

Tabla 4. 7 Quimisorción de CO en catalizadores IW I

Se observa que el agregado de Co o Ni al catalizador de Pt por el método de IW I genera en ambos casos catalizadores con menor capacidad de adsorción de CO. Esto puede ser interpretado considerando que la co-impregnación de ambos precursores genera mayor número de átomos de Pt tapados por Co o Ni, es decir con menor número de átomos de Pt expuestos o bien que los átomos de Pt superficiales tienen menor energía de enlace para mantener adsorbida la molécula de CO, es decir que el CO en superficie es más fácil de extraer o más reactivo. Esto podría ser beneficioso para la generación de H₂ a través de la reacción de desplazamiento de agua (WGS).

Finalmente, se prepararon catalizadores metálicos por IW I sobre la alúmina Pural MG63HT. Luego del acondicionamiento del soporte, y de los tratamientos térmicos previos, se impregnaron con soluciones acuosas de concentración adecuada de las sales precursoras. Los precursores metálicos utilizados fueron H₂PtCl₆, Ni(NO₃)₂ y Co(NO₃)₂. Estos catalizadores fueron denominados Pt(1)MG-IW I, Pt(1)Ni(3)MG-IW I, Pt(1)Co(3)MG-IW I, con las letras MG para identificar el soporte.

Los resultados de quimisorción de CO sobre estos catalizadores se observan en la Tabla 4.8.

Catalizador	μmol CO/g cat
Pt(1)MG-IW I	45,33
Pt(1)Co(3)MG-IW I	26,13
Pt(1)Ni(3)MG-IW I	16,99

Tabla 4. 8 . Quimisorción de CO en catalizadores MG-IW I

Se observa que la basicidad del soporte no modifica la dispersión o la fuerza de quimisorción del CO sobre los átomos metálicos expuestos. Igual a lo observado con alúmina pura, el catalizador de Pt es el que mayor cantidad de CO quimisorbe.

4.1.3.2 Incorporación de metales por la técnica de combustión de la matriz de urea (CMU)

La técnica de preparación de catalizadores metálicos soportados por el método de Combustión de la Matriz de Urea se detalló en el Capítulo 2 de la Tesis. En este Capítulo sin embargo, se describirá como fueron ajustadas las variables de preparación de esta técnica para maximizar las propiedades buscadas de dispersión metálica, estabilización del metal en la superficie de los catalizadores y reproducibilidad de la preparación. Para esto, se prepararon una serie de catalizadores modificando distintos puntos críticos del método y luego se caracterizaron los catalizadores obtenidos con ensayos de quimisorción de CO para determinar cuáles fueron los pasos a seguir que nos condujeron a una fase metálica más dispersa.

4.1.3.2.1 Ajuste de condiciones operativas del método de CMU

Se parte de Alumina Spheres 2,5/210, previamente acondicionada y soluciones de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y/o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de concentración adecuada para obtener 1 % p/p de Pt y 3 % p/p de Ni o Co en el catalizador final.

Las condiciones fueron optimizadas para la preparación de catalizadores monometálicos de Ni o Co, muestras en las que se alcanza la menor dispersión cuando son preparadas por el método de impregnación a humedad incipiente.

La técnica descrita por Luo y col [8] establece como necesario un ajuste de pH de la solución resultante de la mezcla de urea con los precursores metálicos. Además, González-Cortés y col. [9] describen en la técnica operatoria la utilización de una relación moles de urea/moles totales de metal=10, así como un tiempo de calcinación de 10 minutos como el adecuado para la total eliminación de la urea.

Las modificaciones analizadas para la puesta a punto fueron:

- Ajuste de pH a 7 con ácido nítrico o amoníaco (ApH)
- Sin ajuste de pH (SpH)
- Relación Moles de urea/Moles totales metal = 5 (U/M=5)
- Relación Moles de urea/Moles totales metal = 10 (U/M=10)
- Secado total a 323 K (ST)
- Secado a 323 K hasta humedad incipiente (HI)

- Tiempo de calcinación 10 minutos (C=10)
- Tiempo de calcinación 15 minutos (C=15)
- Tiempo de calcinación 20 minutos (C=20)

La Tabla 4.9 muestra el efecto de las modificaciones aplicadas en cada caso sobre la capacidad de quimisorción de CO de los catalizadores obtenidos.

Catalizador	Modificación	umol CO/gcat
Ni(3)-CMU	ApH, U/M=10, ST, C=10	0,19
Ni(3)-CMU	SpH, U/M=10, HI, C=10	28,68
Ni(3)-CMU	SpH, U/M=10, HI, C=15	27,72
Ni(3)-CMU	SpH, U/M=10, HI, C=20	22,50
Co(3)-CMU	ApH, U/M=10, ST, C=10	2,01
Co(3)-CMU	SpH, U/M=10, HI, C=10	7,47
Co(3)-CMU	SpH, U/M=5, HI, C=10	6,44

Tabla 4. 9 Quimisorción de CO en catalizadores CMU obtenidos en diferentes condiciones de síntesis.

Con estos resultados, se determinó que la secuencia de preparación adecuada es:

- Sin ajuste de pH (SpH)
- Relación Moles de urea/Moles totales metal = 10 (U/M=10)
- Secado a 323 K hasta humedad incipiente (HI)
- Tiempo de calcinación 10 minutos (C=10)

Una vez ajustada la técnica, se preparó la primera serie de catalizadores de esta manera. Se prepararon catalizadores mono y bimetalicos. Se denominaron: Pt(1)-CMU, Ni(3)-CMU; Co(3)-CMU, Pt(1)Ni(3)-CMU, Pt(1)Co(3)-CMU, Ni(3)Co(3)-CMU.

Los óxidos formados se reducen en flujo de H₂, 1 h a 500°C, en el propio reactor antes de su evaluación catalítica.

Los resultados de quimisorción de CO de estos catalizadores se muestran en la Tabla

Catalizador	umolCO/g cat
--------------------	---------------------

Pt(1)-CMU	49,39
Co(3)-CMU	7,47
Ni(3)-CMU	35,04
Pt(1)Co(3)-CMU	30,78
Pt(1)Ni(3)-CMU	19,87
Ni(3)Co(3)-CMU	50,90

Tabla 4. 10 . Quimisorción de CO en catalizadores CMU.

La capacidad de quimisorción de CO de los catalizadores preparados por el método de CMU resulta ser superiores a la de los catalizadores con igual carga metálica preparados por el método tradicional de IWI. Esto indicaría que mediante la técnica de incorporación de metales por CMU es posible obtener superficies metálicas más dispersas. Esta afirmación debería ser verificada con otros ensayos de caracterización física o catalítica.

4.1.3.2.2 Efecto del agregado de un oxidante durante la CMU

En base a los resultados de incrementos de dispersión metálica obtenidos con el método de CMU a partir de nitratos impregnados, se buscó verificar la bondad del procedimiento partiendo de otros precursores metálicos. Para ello se emplearon sales cloradas, de níquel o cobalto y ácido cloroplátnico o sulfatos de níquel o cobalto, para la co-impregnación del soporte con la solución de úrea.

Los resultados no fueron los esperados ya que para conseguir un incremento de la dispersión es necesaria la combustión violenta de la matriz formada y para ello se necesita de la presencia del nitrato que actúa como oxidante. Para constatar este efecto, se prepararon catalizadores por CMU sin oxidante y con el agregado de ácido nítrico al 65% como fuente de nitratos. Las muestras fueron identificadas como Pt(1)(Cl)-CMU, Ni(3)Co(3)(SO₄)-CMU, Pt(1)(Cl)-CMU (HNO₃) y Ni(3)Co(3)(SO₄)-CMU (HNO₃), donde entre paréntesis se especifica el precursor metálico y oxidante utilizado.

En diálogo con uno de los autores de la técnica, el Dr. Gonzales-Cortes, confirmaba: “Hemos observado que, aumentando el pH de la solución de impregnación, la combustión es menos violenta que cuando se lo disminuye con la adición de ácido nítrico. En este caso debe seguir estrictamente las normas de seguridad, ya que es posible la formación de nitrato de urea (explosivo)”. Experimentalmente, es posible observar la formación de este nitrato de urea en las paredes de los recipientes donde se realiza la combustión violenta, por lo que hay que ser muy cuidadoso al agregar el ácido nítrico a la mezcla de urea y precursores metálicos.

Las etapas optimizadas para la preparación de catalizadores por CMU, fueron:

- Se elabora una solución acuosa de urea, ácido nítrico y los precursores metálicos. Se mezclan en una proporción molar U/M=10 y una proporción molar Ác. Nítrico/Urea=3 [10] y se agrega el soporte. El sistema se mantiene con agitación 3 h a 50°C [9].
- Luego se evapora el exceso de solución a 50°C hasta humedad incipiente.
- Finalmente se calcina la muestra durante 10 minutos en mufla a 500 °C.

A continuación se detalla la comparación de la capacidad de quimisorción de CO de los catalizadores obtenidos. Efectivamente, los catalizadores que combustionan en ausencia de oxidante tienen una pobre capacidad de adsorción de CO. (Tabla 4.11)

Catalizador	μmol CO/gcat
Pt(1)(Cl)-CMU	3,4
Pt(1)(Cl)-CMU (HNO ₃)	31,1
Ni(3)Co(3)(SO ₄)-CMU	2,7
Ni(3)Co(3)(SO ₄)-CMU (HNO ₃)	14,0

Tabla 4. 11 Quimisorción de CO en catalizadores CMU sustituyendo la fuente oxidante.

Como se observa en estos resultados, partiendo de sulfatos o cloruros metálicos, aún en presencia de ácido nítrico como oxidante no se obtiene una mejora importante en la quimisorción de CO. Es importante destacar el efecto de la acidez del medio acuoso durante la preparación del catalizador por este procedimiento. No se logra el mismo efecto que cuando el agente oxidante es incorporado en el precursor, por lo que esta técnica de preparación se descarta.

Sí destacamos la evidencia del efecto del oxidante en la efectividad de la combustión de la urea, conforme a lo establecido por Gonzales-Cortés y col. [9] ya que, sin una fuente oxidante provista por los nitratos, la cantidad de sitios de anclaje de CO de la fase metálica resulta extremadamente pobre. Esto evidencia la importancia del oxidante en los métodos de combustión.

En segundo lugar, se observa que proveer una fuente de nitratos externa, tal como el ácido nítrico, mejora la cantidad de sitios, para ambos casos de estudios. Sin embargo, ninguno supera los alcanzados por el método IWI, que había sido el más pobre en cuanto a la cantidad de sitios por tipo de metal, en primer lugar.

Este método de preparación, con sustitución de sales precursoras, no resultó ser conveniente, por lo que los catalizadores preparados de esta manera fueron descartados para las sucesivas pruebas de caracterización y de actividad catalítica que se realizaron posteriormente.

4.1.3.2.3 Método de Combustión de la Matriz de Urea sobre el soporte con MgO

Diversos estudios determinan que para reformados de hidrocarburos es necesario contar con catalizadores que no posean actividad ácida, ya que esta conduce las reacciones de los hidrocarburos oxigenados hacia la deshidratación, lo que no permite obtener el mayor rendimiento a hidrógeno. [2]

Por esta razón, en la presente tesis se pretendió determinar el comportamiento de catalizadores neutros o básicos.

Determinamos que el agregado de metales alcalinoterreos pueden aumentar la basicidad de los soportes. La empresa SASOL donó una serie de alúminas entre las cuales se encontraba la PURAL MG anteriormente mencionada. Esta alúmina posee un 63% de óxido de magnesio y, sin activar, posee similares proporciones de sitios ácidos débiles, medios y fuertes que las Alumina Spheres. Se procede a la activación de la alúmina mediante una calcinación de 3 horas en flujo de aire a 500°C para asegurar la presencia del óxido básico de Mg.

Posteriormente a esta activación, se estudió la influencia del soporte en los catalizadores de menor actividad de la serie para determinar si el soporte modificado con óxido básico favorece la actividad en reformado en fase acuosa de los mismos.

Así, se prepararon 2 muestras de catalizador NiCo(3-3)-MG-CMU mediante el método de la matriz de urea sobre el soporte de alúmina modificada.

Para ambos casos, se midió la quimisorción de CO, llegando a los siguientes valores:

Ni(3)Co(3)-MG-CMU	CO/g cat
Muestra 1	14,73
Muestra 2	39,19

Tabla 4. 12 Quimisorción de CO en diferentes muestras de Ni(3)Co(3)-MG-CMU.

Como puede observarse en la Tabla 4.12, para dos lotes diferentes del mismo tipo de catalizador, no se obtuvieron valores similares de quimisorción de CO. Durante el preparado de los catalizadores por el método CMU sobre este soporte, pudo observarse un precipitado transparente sobre las paredes del recipiente, posiblemente algún compuesto de urea. Como mencionamos anteriormente, la urea es sensible a la acidez del medio por lo que, la presencia de un óxido básico en el soporte podría alterar los equilibrios de la urea y no permite garantizar la reproducibilidad de la técnica para este soporte.

Para verificar el efecto, se realizó una medida de pH de un blanco de agua destilada antes y después del agregado del soporte activado. Se encontró que, en contacto con 0,300 g del soporte, 50 ml de líquido sobrenadante (agua destilada) veía modificado su pH en casi un 25% hacia valores más básicos, pasando de pH=6,62 a pH=8,22.

Por esta razón, la utilización de este soporte para la preparación de catalizadores por el método CMU queda descartada.

4.1.4 Variación de los porcentajes de Ni y Co en catalizadores preparados por CMU

Una vez ajustado el procedimiento de incorporación de metales por el método de Combustión de la Matriz de Urea se prepararon tres catalizadores bimetalicos Ni-Co, con distinta relación másica de metales, para determinar cómo afecta esta relación a la actividad catalítica y si se produce algún tipo de mejora en la selectividad y rendimiento de las reacciones involucradas en el APR.

La variación en el porcentaje de cada metal elegida para su evaluación resultó de la siguiente manera: Ni(1,5)Co(4,5)-CMU, Ni(1,0)Co(5,0)-CMU y Ni(0,5)Co(5,5)-CMU. El porcentaje de metal total fue mantenido constante en un valor del 6%.

Las medidas de QCO para los catalizadores Ni-Co muestran, en la Tabla 4.13, que la relación porcentual con mejor anclaje de CO es la Ni(1,5)Co(4,5).

Catalizador	CO/g cat
Ni(3)Co(3)-CMU	50,90
Ni(1,5)Co(4,5)-CMU	59,69
Ni(1)Co(5)-CMU	42,10
Ni(0,5)Co(5,5)-CMU	30,50

Tabla 4. 13 Quimisorción de CO en catalizadores CMU con diferente relación de metales.

Además, el método prueba su efectividad para mantener dispersa la fase metálica sobre el soporte, ya que se observan valores similares de dispersión, para la misma carga metálica.

4.1.5 Método combinado “mixto” de incorporación de metales.

Como ya se destacó en la descripción de la técnica, una de las causas del aumento de dispersión metálica que se consigue por el método de CMU es el incremento de irregularidades superficiales producidas mediante la combustión violenta de la urea. En

la preparación de catalizadores multimetálicos de Pt la combustión de la matriz en presencia de los precursores de Co o Ni junto con el precursor del Pt puede resultar riesgoso si consideramos que la mayor proporción de Co o Ni puede tapar parcialmente átomos de Pt. De esta manera, surgió la idea de combinar ambas técnicas de preparación de catalizadores soportados, sacando provecho del aumento en las irregularidades superficiales provocadas en los catalizadores Ni(3)-CMU y Co(3)-CMU, posterior a la CMU, se planteó realizar sobre estos una impregnación de un precursor de Pt. A este nuevo catalizador lo denominamos “mixto”, identificándolo con el sufijo Mix.

Tomando alúmina como soporte se prepararon dos catalizadores bimetálicos, Pt(1)Co(3)-Mix y Pt(1)Ni(3)-Mix, mediante la operatoria siguiente:

- Se prepararon catalizadores utilizando soluciones de Ni(NO₃)₂ y/o Co(NO₃)₂ de concentración adecuada para obtener 3 % p/p de Ni o Co en el catalizador final por el método CMU.
- Los catalizadores resultantes, fueron impregnados con una solución de H₂PtCl₆ de concentración y cantidad adecuada para obtener 1 % p/p de Pt en el catalizador final. Una vez impregnado el soporte, se estabilizó 12 h a temperatura ambiente, luego se secó en estufa 12 h a 110 °C para eliminar el exceso de humedad. Posteriormente, el precursor seco se calcinó 3 h a 450°C en aire con un caudal de 30 cm³.min⁻¹, para obtener los óxidos metálicos correspondientes.

Catalizador	CO/g cat
Pt(1)Co(3)-Mix	33,42
Pt(1)Ni(3)-Mix	21,54

Tabla 4. 14 Quimisorción de CO en catalizadores Mix.

En los valores de quimisorción de CO se verifica que los catalizadores preparados por técnica mixta tienen una cantidad de sitios de adsorción de CO comparable con sus pares preparados por CMU.

Esta metodología combinada mediante la cual el metal de menor actividad debe ser incorporado en mayor concentración mediante la metodología de CMU y el platino de

menor carga y mayor actividad se lo introduce sobre un metal base disperso, puede resultar la técnica más idónea para la preparación de los catalizadores de APR.

4.1.6 Disminución de la carga metálica del Pt.

Ya se estableció previamente, que uno de los objetivos del presente trabajo es disminuir la utilización de grandes cantidades de Pt en los catalizadores de APR. En trabajos de Dumesic y col [11**] o de Kim y col. [12-14] se estudian catalizadores para reformado en fase acuosa de cargas de Pt que van desde un 1% hasta un 7% p/p.

El impacto económico de tal cantidad de Pt, sobre la elaboración del catalizador, puede hacer inviable su utilización a gran escala.

Pero para poder disminuir dicha carga y aun así obtener buena actividad catalítica en APR, es necesario efectuar un “reemplazo” de dicha carga con los metales de similares características catalíticas y menor costo.

Se prepararon por técnica mixta 2 catalizadores de 0,5% de Pt. Un trimetálico con base CMU de Ni(0,5)Co(4,5), que fue la relación que maximizó la quimisorción de CO. Otro, bimetálico, con base CMU de 3% p/p de Co, que tiene menor actividad en reformado, pero también en reacción de metanación.

Los catalizadores se denominaron Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix y Pt(0,5)Co(3)-Mix.

Catalizador	CO/g cat
Pt(0,5)Co(3)-Mix	31,69
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(3,5)-Mix	43,87

Tabla 4. 15 . Quimisorción de CO en catalizadores con menor contenido de Pt.

Se obtuvo una buena cantidad de sitios de anclaje de CO, por lo que en principio, estos catalizadores prometen tener una actividad interesante en reformado en fase acuosa, que se evaluará más adelante.

4.2. Catalizadores másicos

Se prepararon catalizadores másicos con la metodología descrita en el Capítulo 2 para las mallas de Ni-Celmet®. Se cortaron discos de malla de 0,9 cm de diámetro, con una masa promedio de 0,0540 g.

En primer lugar se realizó una electrodeposición de Co en los discos de mallas de Ni-Celmet®, hasta obtener un porcentaje de Co de 12% en cada disco.

En otros discos, se depositó una carga de 1% de Pt mediante el proceso de electrorreducción.

Los discos fueron probados en reacción de reformado en fase acuosa de etilenglicol.

4.3. Ensayos en blanco

En esta sección se detallan las experiencias que permitieron garantizar el correcto funcionamiento del sistema y la fiabilidad de las mediciones de velocidad de reacción catalítica en cada experimento.

4.3.1. Reacción de APR de Etilenglicol en ausencia de catalizador

Se realizaron pruebas con el reactor relleno de carburo de silicio (material inerte), alimentación con una solución de 10 % etilenglicol en agua destilada, a una presión de 17 bar y 200°C de temperatura (emulando las condiciones de reacción), encontrándose que el sistema se comportó de manera coherente y hubo una correcta separación de fases a la salida del separador gas-líquido (no se hallaron restos de humedad en la toma de muestra de gases).

Bajo estas condiciones, no se detectaron gases de salidas distintos al gas carrier, helio. Esto confirma que en las condiciones de reacción adoptadas y con el sistema de evaluación catalítica empleado no hay reacción en ausencia de catalizador, es decir en fase homogénea.

4.3.2. Efecto de un inerte (helio) como gas presurizante

Para llevar a cabo la reacción de reformado en fase líquida, es necesario elevar la presión del sistema por encima de la presión de vapor de la solución a la temperatura de reacción. De esta manera evitamos la vaporización de compuestos que no sean H₂, CO, CO₂ o CH₄.

Para elevar la presión del sistema además, se tuvo que seleccionar un gas inerte a la reacción de APR, estable y seguro. Bajo estas condiciones se analizaron en reacción: nitrógeno, argón y helio. Tanto el nitrógeno como el argón, al encontrarse en mayor proporción en la mezcla de gases a la salida del reactor, produjeron señales de respuesta tan altas en el cromatógrafo, que solaparon las señales de respuesta de los productos gaseosos obtenidos. Por esta razón, fueron descartados. El helio en cambio, al ser el gas carrier del cromatógrafo, es “ignorado” por el detector y no solapa las señales de los productos de reacción. Por esta razón, la presión del sistema se eleva 1 o 2 bar por encima de la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción seleccionada, con helio como gas inerte.

4.4. Fluidodinámica del sistema de reacción

Para la realización de los experimentos de evaluación catalítica de las muestras se utiliza un reactor tipo trickle bed, co-corriente ascendente, descrito en el Capítulo 2.

4.4.1. Regímenes de flujo

El flujo de gas y líquido a través de un reactor tubular relleno de un catalizador sólido, presenta diferentes grados de interacción afectando la forma de contacto entre las fases presentes, por ello es importante determinar el régimen de flujo del sistema de evaluación del catalizador.

En este sistema, se optó por trabajar con valores de caudales líquidos y gaseosos fijos. El caudal de gases se fija el $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, mientras que las soluciones líquidas se introducen en el reactor mediante una bomba de alta presión a un caudal de $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. El diámetro interno del reactor es de $0,96 \text{ cm}$ y la composición del flujo de gases varía durante toda la reacción, concentrándose en gases como H_2 , CO , CH_4 y CO_2 , a medida que la reacción avanza por lo tanto, también irán cambiando su densidad y su viscosidad durante la duración del experimento.

Cuando fluyen en co-corriente un gas y un líquido a través de un lecho de catalizador pueden reconocerse cuatro regímenes de flujo determinados por los caudales de cada fase fluida. Según los caudales máscicos por unidad de área de las fases se pueden tener las siguientes situaciones, el diagrama de Sato (Figura 4.7) distingue [15]:

1) Para caudales de líquido y gas bajos, se tiene la fase gas como continua y el líquido disperso en forma de riachuelos o flujo laminar por lo que puede suceder que el sólido este mojado a trozos por el líquido y a trozos por el gas. Se tiene el denominado régimen percolador (régimen de flujo “trickle”), régimen de goteo, o de flujo continuo de gas.

2) Para caudales altos de líquido y de gas suficientemente bajos, se tiene la fase líquida como continua y el gas disperso en forma de burbujas. Se tiene el denominado régimen de flujo de burbujas o “bubble”. La transición con 1) no está clara pero como primera aproximación se da para velocidades de líquido del orden de $30 \text{ kg}/(\text{m}^2.\text{s})$ y de gas $< 1 \text{ kg}/(\text{m}^2.\text{s})$.

3) Para valores de gas altos y bajos de líquido, se tiene el líquido disperso en forma de gotas a través del gas continuo. Se tiene el denominado flujo en spray (spray regime).

4) Para valores altos de gas y líquido se obtiene un flujo pulsado con fuertes interacciones entre las fases. Se tiene el denominado pulsed flow regime. Se da frecuentemente en reactores comerciales.

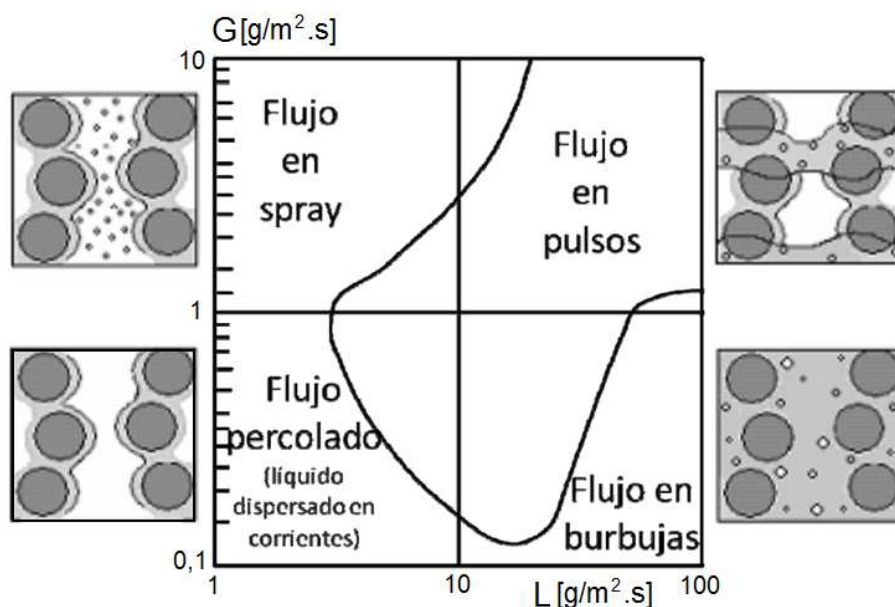


Figura 4. 7 Distribución de Regímenes de Flujo en un reactor trifásico de lecho catalítico sólido fijo con alimentación líquida y gaseosa en cocorriente en función del Número de Reynold del Gas (G) y del Líquido (L). Adaptado de ref.[15].

Mediante el cálculo del número de Reynolds de las dos fases, podemos determinar el tipo de flujo que tenemos en el reactor.

En nuestras condiciones experimentales, los valores de Re para la fase líquida y fase gaseosa son: el número de Re_L calculado para la mezcla líquida de 10% de etilenglicol en agua, alcanza valores de $2,23 \times 10^{-2}$, corresponde a flujos bajos. El valor del número de Reynolds para la fase gas, sin embargo, varía para todo el experimento, desde valores de $Re_G=5,6$ hasta valores de Re_G del orden de 1×10^3 .

Por lo tanto, el régimen de flujo del sistema pasa de un flujo percolado “trickle” hasta un flujo en spray, a medida que avanza la reacción y la mezcla de gases modifica su composición.

4.4.2 Eficiencia de mojado

Un factor muy importante a tener en cuenta en la evaluación de las propiedades catalíticas es la eficiencia de mojado del líquido en el catalizador. Esto es, cuál es la porción de superficie expuesta de la partícula de catalizador que es “mojada” por la corriente líquida.

Las reacciones involucradas en el reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados son de naturaleza exotérmica por lo que, dentro de los poros de la partícula de catalizador, una excesiva producción de calor podría generar una vaporización de la fase líquida y desplazar la corriente de reactivos líquidos hacia afuera del poro.

Por esta razón, en APR los reactores se utilizan en modo de inundación del lecho catalítico, lo que permite una mayor eficiencia de mojado de la superficie con la fase donde se encuentran los reactivos primarios.

4.5. Estudio de Transferencia de Materia

Debido a que este es un sistema trifásico, es importante analizar la resistencia a la difusión en los poros, por lo cual se utiliza el criterio de Weisz-Prater para reacciones irreversibles.

Este criterio considera el número adimensional Φ , el cual compara la cantidad de reactivo que reacciona sobre la superficie del catalizador con la cantidad de reactivo que

llega desde el seno de la fase fluida hasta la superficie catalítica y puede calcularse mediante observaciones experimentales.

$$\Phi = \frac{L_c^2(-r_{obs})\rho_P}{D_{e,A}C_{A,s}} \quad 4.1$$

Para este criterio tenemos dos casos:

- Si el valor $\Phi \gg 1$ significa que los valores del denominador, relacionados a la velocidad de migración del reactivo hasta la superficie catalítica, son mucho menores a los valores de las variables del numerador, relacionados a la velocidad de reacción en la superficie catalítica. En este caso, existen problemas difusivos en los poros.
- Si el valor de $\Phi \ll 1$, por el contrario, la velocidad de difusión hacia la superficie del catalizador será mucho mayor que la velocidad de reacción y por lo tanto no se presentan problemas del tipo difusivo.

El tamaño de partícula utilizado en los experimentos fue de 35-80 mesh. Esto implica un tamaño de partícula de entre 0,05 y 0,0178 cm de diámetro. Según Busto [16] este tamaño de partícula minimiza los efectos de problemas difusivos en reactores trickle bed.

En la Tabla 4.16 podemos observar los valores del módulo Φ para distintos catalizadores. En todos los casos, se observan valores menores a 1, lo cual indica que no hay limitaciones de difusión interna para este sistema.

Catalizador	Pt(1)-IWI		Pt(1)-CMU		Pt(1)Co(3)-CMU	
	0,05	0,0178	0,05	0,0178	0,05	0,0178
v^{Obs} (mol/h)	0,00089		0,00164		0,00161	
Φ	0,00014849	1,8819E-05	0,00027407	3,4735E-05	0,00027027	3,4253E-05

Tabla 4. 16 Análisis de Efecto Difusivo en catalizadores según el criterio de Weisz-Prater

4.6. Ensayos de reproducibilidad

Para validar la metodología de preparación de catalizadores y el sistema de evaluación de propiedades catalíticas utilizado, se realizaron experimentos de evaluación de reproducibilidad. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

4.6.1. Reproducibilidad de la preparación del catalizador

La reproducibilidad del método de preparación de catalizadores se verificó en los catalizadores preparados por Combustión de Matriz de Urea. El método de activación de catalizadores metálicos soportados por IWI es bastante preciso ya que no presenta la complejidad de la combustión de la urea y la calcinación se lleva a cabo siempre siguiendo el mismo programa de calentamiento de la muestra. La reproducibilidad en la preparación de catalizadores mediante CMU rápida se determinó evaluando la dispersión metálica obtenida en muestras preparadas en diferentes batches. Para medir la dispersión del metal se realizó el ensayo de quimisorción de CO. Se evaluó repetitividad sobre sucesivas preparaciones de catalizadores Ni(3)-CMU.

Ni(3)-CMU	1	2	3
$\mu\text{mol CO/gcat}$	30,1	30,5	28,7

Tabla 4. 17 Ensayos de reproducibilidad en la técnica de preparación CMU.

La variación en las capacidades de adsorción de los catalizadores no fue mayor al 6%. Se puede concluir que una vez ajustada la técnica de preparación, la reproducibilidad es aceptable.

4.6.2. Reproducibilidad de las medidas de reactividad

Para determinar la reproducibilidad de los experimentos de evaluación de propiedades catalíticas en las mismas condiciones de operación se realizó una serie de experiencias con tres catalizadores distintos. Con cada uno se llevaron a cabo 2 experiencias de reformado en fase acuosa, de 180 minutos de duración. Se midieron el rendimiento a H_2 , la conversión de C a gases, selectividad a H_2 y rendimiento a CH_4 .

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 4.18. Para un mismo catalizador, las diferencias entre los valores de las mediciones no superan el 10% lo cual también fue considerado aceptable.

	Pt CMU		PtCo CMU		PtCo IWI	
	1	2	1	2	1	2
Rend H_2	7,4	8,3	12,4	12,6	12,2	12,0
Conv. C a gas	20,5	22,3	38,9	40,2	27,1	27,1
Select. H_2	36,1	37,0	31,9	31,3	45,1	44,5
Rend. CH_4	7,4	8,3	12,4	12,6	12,2	12,1

Tabla 4. 18 Ensayos de reproducibilidad en APR de etilenglicol

4.7. Conclusiones

Se concluye que, si bien la zeolita K-LTL podría ser un buen soporte para catalizadores metálicos destinados a APR de derivados de la hidrólisis de lignocelulosa, debido a su baja acidez, el riesgo a que existan problemas difusivos por su reducido tamaño de poro limita su utilización.

La alúmina comercial Alumina Spheres 2,5/210 ofrece una alternativa viable para la preparación de catalizadores de APR, dada su alta pureza, lo que garantiza una acidez reducida y buenas propiedades mecánicas.

El método de preparación del catalizador por Combustión de la Matriz de Urea genera sitios de anclaje del metal en el soporte que facilita la formación de pequeñas partículas de metal estables logrando una fase metálica más dispersa que la de aquellos preparados por simple impregnación a humedad incipiente.

Es fundamental que la sal precursora del metal sea un nitrato que provea la fuente oxidante para la preparación por el método CMU. El agregado de un oxidante externo no favorece la combustión de la urea de igual manera, ya que la variación del pH genera precipitación del nitrato.

No es posible la preparación de catalizadores por el método de combustión de la matriz de urea sobre soportes que aumenten la basicidad del medio acuoso. El método no arroja resultados consistentes en sucesivas preparaciones.

El posible preparar catalizadores de buena actividad catalítica mediante la combinación de las dos técnicas. Asimismo, también se obtuvieron dos catalizadores promisorios para APR, con cargas reducidas de Pt, el metal más costoso.

El sistema sin catalizador es completamente inerte en condiciones de reacción. Se verificó la ausencia de problemas difusivos y la repetitividad de experiencias.

4.8. Referencias

- [1] J . P . Bournonville, G. Martino, S.S. Science and Catal., 6, (1980) 159–166]
- [2] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright¹, J.A. Dumesic, App. Catal. B, 56 (2005) 171–186.
- [3] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronina, App. Catal. B, 97 (2010) 57–71.
- [4] C. Morterra, G. Magnacca, Catal. Today, 27 (1996) 497-532.
- [5] Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Avogadro_%28software%29
- [7] A. Laskowska, M. Lipińska, M. Zaborski, J. of Eng. and Tech., 2 (2011) 25-33
- [8] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards, Fuel 87, (2008), 3483–3489.
- [9] S. González-Cortés, T. Xiao, M. Green, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, (2006), 817-824.
- [10] A. Chu , M. Qin, Rafi-ud-din, B. Jia, H. Lu, X. He, X. Qua, Materials Research Bulletin 47 (2012) 2475–2479
- [11] J.W. Shabaker, G.W. Huber, and J.A. Dumesic, J. Catal (2004) 180
- [12-]H. Kim, H. J. Park, T. Kim, K. Jeong, H. Chae, S. Jeong, C. Lee, C. Kim, Catal. Today 185 (2012) 1-8.
- [13]H. Kim, H. J. Park, T. Kim, K. Jeong, H. Chae, S. Jeong, C. Lee, C. Kim, Int. J. of Hydrogen Energy 37 (2012) 8310–8317.

[14+]H. Kim, H. J. Park, T. Kim, K. Jeong, H. Chae, S. Jeong, C. Lee, C. Kim, *Int. J. of Hydrogen Energy* 37 (2012) 12187-12197.

[15] Llamas J.D., "Etude expérimentale de la maldistribution des fluids dans un réacteur à lit fixe en écoulement co-courant descendet de gaz et de liquide", Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Lorraine, Francia (2009)

[16] M. Busto. "Extensión del uso de catalizadores superácidos para la transformación de hidrocarburos pesados". Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química, Argentina (2009)

Capítulo 5

Caracterización de catalizadores soportados

Liza Dosso

2016

Capítulo 5 – Caracterización de catalizadores soportados

El objetivo de este Capítulo es determinar cuáles son las características que determinan la efectividad de los catalizadores para el reformado en fase acuosa. Para ello se caracterizaron las propiedades de mayor interés de los catalizadores obtenidos en el Capítulo 4.

El listado de catalizadores caracterizados es:

Preparados por IWI, sobre Alumina Spheres 2,5/210: Pt(1)-IWI, Ni(3)-IWI, Co(3)-IWI, Pt(1)Ni(3)-IWI, Pt(1)Co(3)-IWI y Ni(3)Co(3)-IWI.

Preparados por IWI, sobre hidrotalcita Pural MG63HT: Pt(1)Ni(3)-MG-IWI y Pt(1)Co(3)-MG-IWI.

Preparados por CMU, sobre Alumina Spheres 2,5/210: Pt(1)-CMU, Ni(3)-CMU, Co(3)-CMU, Pt(1)Ni(3)-CMU, Pt(1)Co(3)-CMU y Ni(3)Co(3)-CMU. Además, los bimetalicos Ni(1,5)Co(4,5)-CMU, Ni(1)Co(5)-CMU, Ni(0,5)Co(5,5)-CMU.

Preparados por la técnica mixta, sobre Alumina Spheres 2,5/210: Pt(1)Ni(3)-Mix y Pt(1)Co(3)-Mix. Además, los de carga de platino reducida Pt(0,5)Co(3)-Mix y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.

A continuación se presentan y analizan los resultados de la caracterización realizada a los catalizadores metálicos soportados en Al_2O_3 y Mg/Al sin uso, como procedimiento previo a su aplicación en reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados. Las técnicas empleadas son: análisis químico total, mediante digestión de la muestra y ICP/MS; dispersión metálica, por quimisorción de CO; área superficial, adsorción de N_2 y técnica BET; estructura cristalina de precursores calcinados, por DRX; reducibilidad de fase metálica, mediante reducción a temperatura programada (TPR); capacidad de producir hidrógeno, mediante la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano, identificación de especies metálicas y concentración de las mismas en superficie,

mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con analizador EDAX.

5.1 Composición Química de Catalizadores

La composición química de la fase metálica de los catalizadores de Pt, Ni o Co, preparados sobre γ -Al₂O₃ pura e hidrotalcita Mg/Al se analizaron por Espectroscopía de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP/MS). Los resultados se muestran en la Tabla 5.1. La nomenclatura utilizada ha sido identificar el metal seguido por los métodos de IWI, CMU y Mix.

Los resultados del análisis químico de los catalizadores finales muestran que las cargas metálicas reales obtenidas por los tres métodos de incorporación de precursores utilizados, son similares a las teóricas. Estos son compatibles con las técnicas de adición de metales utilizadas ya que todas ellas conllevan una impregnación a humedad incipiente de una solución de sal previamente titulada. Los valores reales solo difieren de los valores teóricos esperados en menos de un 5%, lo cual resulta un error aceptable.

Nº	Catalizador	Pt (%)	Co(%)	Ni(%)
1	Pt(1)-IWI	0,98	--	--
2	Pt(1)-CMU	0,99	--	--
3	Pt(1)-MG-IWI	1,02	--	--
4	Pt(1)(Cl)-CMU	1,01	--	--
5	Pt(1)(Cl)-CMU (HNO ₃)	1,05	--	--
6	Ni(3)-IWI	--	--	2,98
7	Ni(3)-CMU	--	--	2,83
8	Co(3)-IWI	--	3,02	--
9	Co(3)-CMU	--	2,89	--
10	Pt(1)Co(3)-IWI	1,02	3,05	--
11	Pt(1)Ni(3)-IWI	1,01	--	3,10
12	Ni(3)Co(3)-IWI	--	3,01	3,06
13	Pt(1)Co(3)-CMU	0,97	2,87	--
14	Pt(1)Ni(3)-CMU	0,96	--	2,94
15	Ni(3)Co(3)-CMU	--	2,99	2,87
16	Pt(1)Co(3)-MG-IWI	0,95	3,04	--
17	Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	0,98	--	3,07
18	Ni(0,5)Co(5,5)-CMU	--	5,37	0,45
19	Ni(1,0)Co(5,0)-CMU	--	4,89	0,94
20	Ni(1,5)Co(4,5)-CMU	--	4,33	1,46
21	Ni(3)Co(3)(SO ₄)-CMU	--	2,79	2,99
22	Ni(3)Co(3)(SO ₄)-CMU (HNO ₃)	--	2,83	2,91
23	Pt(1)Co(3)-Mix	1,03	2,89	--
24	Pt(1)Ni(3)-Mix	1,05	--	2,94

Tabla 5. 1 Análisis químico de la función metálica soportada medido por ICP/MS.

5.2. Dispersión metálica por quimisorción de CO

Una medida eficiente de la cantidad de sitios metálicos en superficie es la evaluación de la capacidad del catalizador de adsorber la molécula de CO. El CO se quimisorbe

fuertemente sobre los sitios metálicos soportados y se fisisorbe débilmente sobre la superficie del soporte. La medida de la cantidad de CO quimisorbida es proporcional a la cantidad de átomos metálicos expuestos.

El monóxido de carbono es uno de los productos del reformado de carbohidratos y de hecho, debemos recordar que un buen catalizador de reformado debe promover la ruptura del enlace C-C, lo cual implica el anclaje del átomo de C al sitio metálico, por lo que la elección de CO como molécula sonda de los sitios catalíticos resulta apropiada.

El número de centros metálicos activos en los catalizadores se determinó utilizando pulsos de una mezcla N_2+CO . El CO se quimisorbe selectivamente sobre el metal. La cuantificación se realizó en un reactor de cuarzo con 0,05 g de catalizador reducido. Los resultados obtenidos han sido utilizados como medida de ajuste de las técnicas de preparación. Por la importancia de esta medida se resumen los resultados obtenidos para las primeras dos series de catalizadores en la Tabla 5.2.

Nº	Catalizador	CO/g cat
1	Pt(1)-IWI	48,73
2	Pt(1)-CMU	49,39
3	Co(3)-IWI	2,47
4	Co(3)-CMU	7,47
5	Ni(5)-IWI	1,84
6	Ni(5)-CMU	35,04
7	Pt(1)Co(3)-IWI	25,01
8	Pt(1)Co(3)-CMU	30,78
9	Pt(1)Ni(3)-IWI	8,61
10	Pt(1)Ni(3)-CMU	19,87
11	Ni(3)Co(3)-IWI	35,21
12	Ni(3)Co(3)-CMU	50,90

Tabla 5. 2 Quimisorción de CO en catalizadores IWI y CMU

En este caso podemos observar el efecto del método de preparación en la dispersión de la fase metálica. Comparando de a pares los catalizadores por tipo de metales, vemos

que los preparados por el método de Combustión de la Matriz de Urea poseen una mayor dispersión de la fase metálica.

Se observa que los monometálicos de Pt(1), a pesar de su menor carga metálica, tienen mayor capacidad de quimisorción de CO que los de Ni(3) y Co(3). Los bimetálicos de Pt(1)Co(3)-CMU y Pt(1)Ni(3)-CMU presentan valores menores al Pt(1) puro. Según Ko y col. [1], la adición de Ni a los catalizadores de Pt-Al₂O₃ disminuye la cantidad de sitios activos para la adsorción de CO, pero mejora la actividad en presencia de H₂.

En Ni(3)Co(3)-CMU se produce un efecto sinérgico entre ambos metales, que disminuye la temperatura de reducción a valores por debajo de los necesarios para la reducción de los óxidos y/o aluminatos de Ni o Co separados [2]. Esto podría explicar el aumento de la capacidad de adsorción de CO respecto a los mono metálicos de Ni o Co, ya que al disminuir la temperatura de reducción del bimetálico, aumenta el porcentaje de metal reducido necesario para la adsorción de CO. Lógicamente, este bimetálico tiene además, una mayor carga metálica total y, por supuesto, una mayor disposición para sitios de anclaje de la molécula de CO.

Por lo tanto, el método de preparación tiene un impacto directo en el número de sitios aptos para el anclaje de la molécula de CO. Esto parece confirmar el hecho de que el método CMU genera, con la combustión violenta de la urea, importantes irregularidades en la superficie metálica y probablemente eso explique estos sitios activos.

Nº	Catalizador	CO/g cat
13	Pt(1)Co(3)-Mix	33,42
14	Pt(1)Ni(3)-Mix	21,54
15	Pt(1)Co(3)-MG-IWI	31,62
16	Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	16,99
17	Ni(1,3)Co(4,5)-CMU	59,69
18	Ni(1)Co(5)-CMU	42,10
19	Ni(0,5)Co(5,5)-CMU	30,50
20	Pt(0,5)Co(3)-Mix	31,69
21	Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	43,87

Tabla 5. 3 Quimisorción de CO en catalizadores Ni-Co de MG- IWI y MG-Mix.

La Tabla 5.3 lista la capacidad de quimisorción de CO de los catalizadores preparados, o bien sobre otro soporte, o bien con la combinación de las técnicas IWI y CMU. Todos los casos muestran una capacidad de anclaje de moléculas de CO similar a las presentadas por sus pares preparados por CMU.

En el caso de los catalizadores con carga reducida de platino, observamos un número de sitios similar, aunque menor, al presentado por los catalizadores de Pt puro. Esto nos da la pauta, que su actividad en reacción de APR puede ser similar a la del catalizador testigo Pt(1)-IWI.

5.3. Análisis textural (Sg, Vp, PSD)

Resultó necesario analizar el impacto del método de preparación de los catalizadores sobre la medida de superficie del soporte, así como la posible modificación en el tamaño y volumen de los poros. Ya establecimos previamente la importancia de estos aspectos en los posibles problemas difusivos que la alimentación podría presentar.

Se realizó el análisis en los catalizadores cuyo soporte fue Alumina Spheres 2,5/210, para los casos de los catalizadores preparados por IWI y CMU. La Tabla 5.4 muestra las medidas de superficie BET para los distintos metales y métodos de preparación.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V poro (cm ³ /g) (BJH)
Alúmina Spheres	209	5,21E-01
Pt(1)-IWI	215	5,25E-01
Co(3)-IWI	206	5,16E-01
Ni(3)-IWI	218	5,42E-01
Pt(1)Co(3)-IWI	194	4,71E-01
Pt(1)Ni(3)-IWI	200	4,93E-01
Ni(3)Co(3)-IWI	197	4,44E-01
Pt(1)-CMU	211	5,15E-01
Co(3)-CMU	201	5,05E-01
Ni(3)-CMU	201	5,01E-01
Pt(1)Co(3)-CMU	201	4,96E-01
Pt(1)Ni(3)-CMU	206	5,12E-01
Ni(3)Co(3)-CMU	192	4,63E-01

Tabla 5. 4 Resultados de análisis superficial.

Puede observarse que en ningún caso, la superficie no cambia más de un 8% respecto a la superficie original del soporte. Si bien es cierto que en los catalizadores CMU muestran en general, menores valores de superficie, esta disminución no es tan significativa como para atribuírsela al método de preparación. Lo que si puede observarse, es que el área disminuye al aumentar el porcentaje de metal agregado, dentro de los catalizadores con el mismo método de preparación, lo cual tiene sentido considerando que dada la carga metálica total, pasamos de 1% p/p de metal a un 6% p/p de metal que se encontrará distribuido sobre la superficie del metal.

Respecto al volumen de poro, se puede observar que no se modifica grandemente al aumentar el porcentaje de metal agregado. Asimismo, el diámetro promedio de los poros de los catalizadores no aumentó en ningún caso, más del 6%. Además, no varía de manera que resulte un inconveniente para la difusión de las moléculas reactivas.

Se concluye entonces que, si bien el porcentaje de metal genera una disminución en el área del soporte, dicha disminución no es significativa. El método de preparación no influiría en la modificación de la superficie del soporte.

5.4. Difracción de Rayos X

Dado que las cargas metálicas utilizadas en la preparación de todos los catalizadores utilizados en este trabajo de Tesis, no fueron en ningún caso superiores al 6% en peso, las señales de fases cristalinas soportadas son muy débiles y solo se observaron especies de Ni o Co cuando los porcentajes de metal fueron >del 3% en peso. Las especies de Pt no fueron detectadas por las bajas cargas utilizadas.

Los difractogramas de Rayos X realizados a los catalizadores de níquel y cobalto permiten verificar la conservación de la fase cristalina de la γ - Al_2O_3 antes y después de la incorporación de metales y de los tratamientos térmicos de descomposición de precursores en superficie. En cada caso se observaron especies de NiO y Co_3O_4 como así también la presencia de NiAl_2O_4 y CoAl_2O_4 .

La γ - Al_2O_3 muestra picos característicos a 37° ; $39,2^\circ$; $45,7^\circ$; 61° y 67° según Iriondo y col. de acuerdo a lo publicado en la carta para este material [3]. En los catalizadores de Ni, mono y el bimetalico Ni-Co, se observan picos de y NiO a $32,5^\circ$; 44° y 62° y NiAl_2O_4 a $32,5^\circ$. Los catalizadores de Co, mono y bimetalico Ni-Co muestran picos de Co_3O_4 a 31° ; $59,5^\circ$ y 65° y el correspondiente a CoAl_2O_4 , a 65° .

Se muestra la Figura 5.1 a continuación.

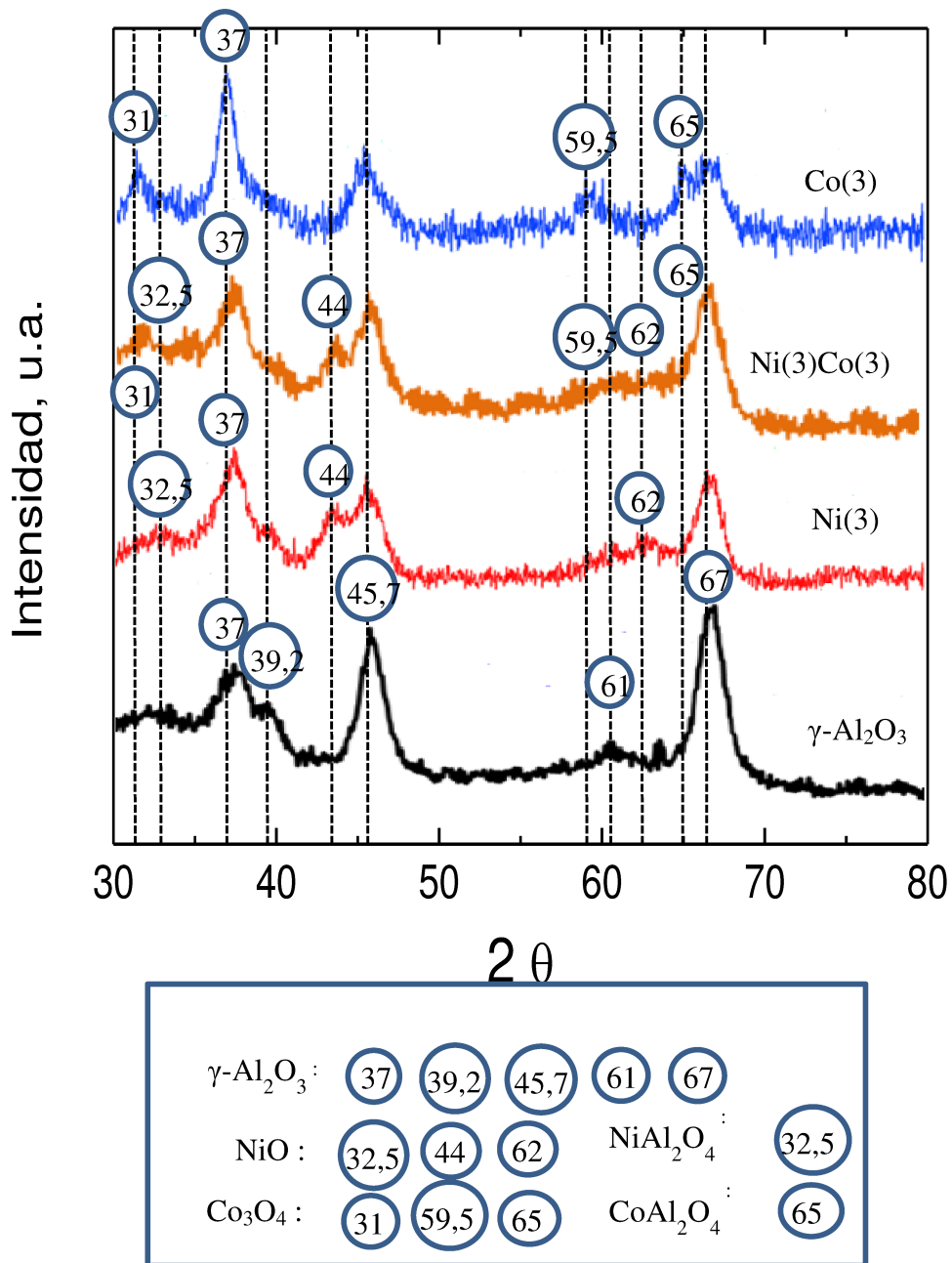
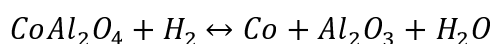
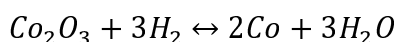
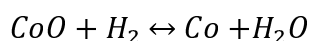
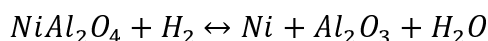
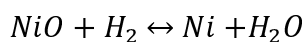
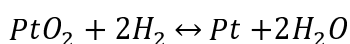


Figura 5. 1 Difractograma de Rayos X de la muestra comercial Alumina Spheres 2,5/210 y de los catalizadores monometálicos de Ni(3)-IWI y Co(3)-IWI y del bimetalico Ni(3)Co(3)-IWI..

5.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Debido a que la función activa de estos catalizadores es la fase metálica soportada, luego de calcinar los precursores y antes de cuantificar sus propiedades catalíticas, es necesario realizar una reducción in situ de las especies metálicas oxidadas. En este trabajo se ha empleado al platino, al níquel y al cobalto como fase activa cuya reducción evoluciona según las siguientes reacciones:



La activación/reducción de los catalizadores se llevó a cabo in situ previa a la realización del experimento de reformado en fase acuosa para evitar el contacto de los metales reducidos con el aire y su oxidación.

Para determinar las temperaturas adecuadas para la reducción de los óxidos metálicos soportados, se realizaron ensayos de reducción a temperatura programada a todos los catalizadores. Los resultados fueron agrupados por familias, comparado el perfil de reducción de los catalizadores mono y bimetálicos con distinta combinación de metales. La Figura 5.2 muestra los perfiles de reducción de especies soportadas obtenidos con los catalizadores monometálicos de Ni o Co soportados en alúmina y el obtenido con el catalizador bimetálico de Ni-Co: Ni(3)-IWI, Co(3)-IWI, Ni(3)Co(3)-IWI.

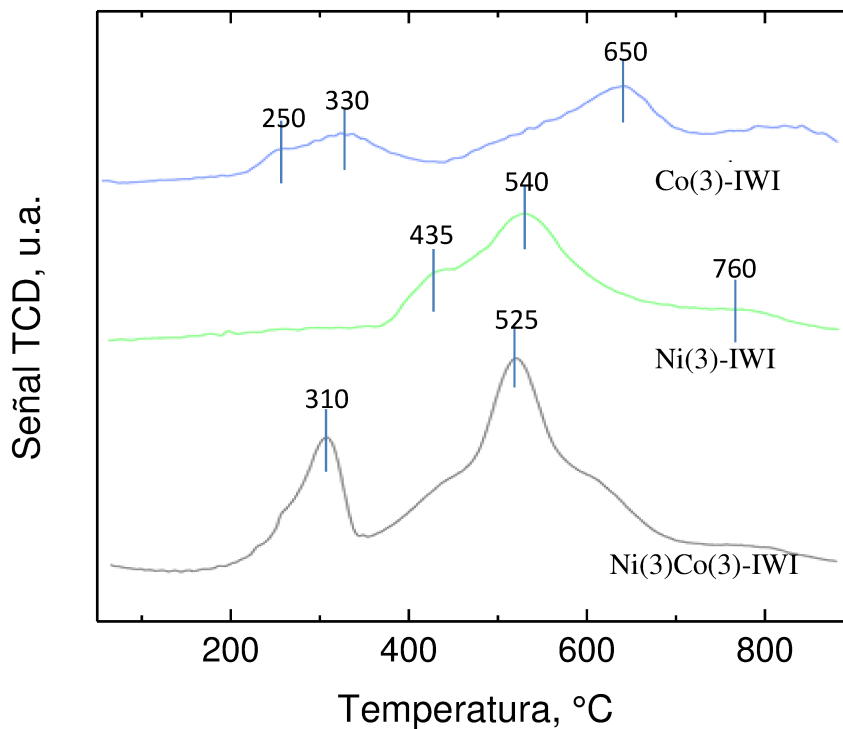


Figura 5. 2 Perfiles de reducción de catalizadores monometálicos de Ni y Co: Ni(3)-IWI, Co(3)-IWI y el bimetalico Ni-Co: Ni(3)Co(3)-IWI.

El Co(3)-IWI muestra tres picos de reducción. El consumo de H_2 a 250 °C se atribuye a la reducción de Co_3O_4 a CoO , el consumo a 330°C, a la reducción de CoO a Co y el pico a 650°C probablemente se debe a la reducción de especies de cobalto aluminatos [4]. Para el catalizador de Ni(3)-IWI, es espectro de reducción es similar. El primer pico de reducción a 435°C se atribuye a la reducción de Ni^{2+} en la fase de NiO de baja interacción con la alúmina, y el segundo pico a 540°C puede asociarse con la reducción del Ni^{2+} de especies NiO con alta interacción con el soporte mientras que el pico a 760°C podría corresponder a reducción de Ni proveniente de especies $NiAl_2O_4$ [5, 6]. Las fase espinela de níquel o cobalto son más difíciles de reducir que los respectivos óxidos debido a la fuerte interacción de los metales con el soporte

El catalizador bimetalico Ni(3)Co(3)-IWI, muestra dos picos de reducción a 310°C y 525°C, ambos a menor temperatura de reducción que la correspondiente a la reducción

de los óxidos de Ni o Co, puros. Esto indica que existe un efecto sinérgico entre las especies de Ni y Co que ayuda a la reducción de la fase metálica del catalizador.

La Figura 5.3 muestra los perfiles de reducción de especies soportadas obtenidos con los catalizadores monometálicos de Pt o Co soportados en alúmina y el obtenido con el catalizador bimetalítico de Pt-Co, preparados por IWI: Pt(1)-IWI, el catalizador testigo para el presente trabajo, Co(3)-IWI y Pt(1)Co(3)-IWI.

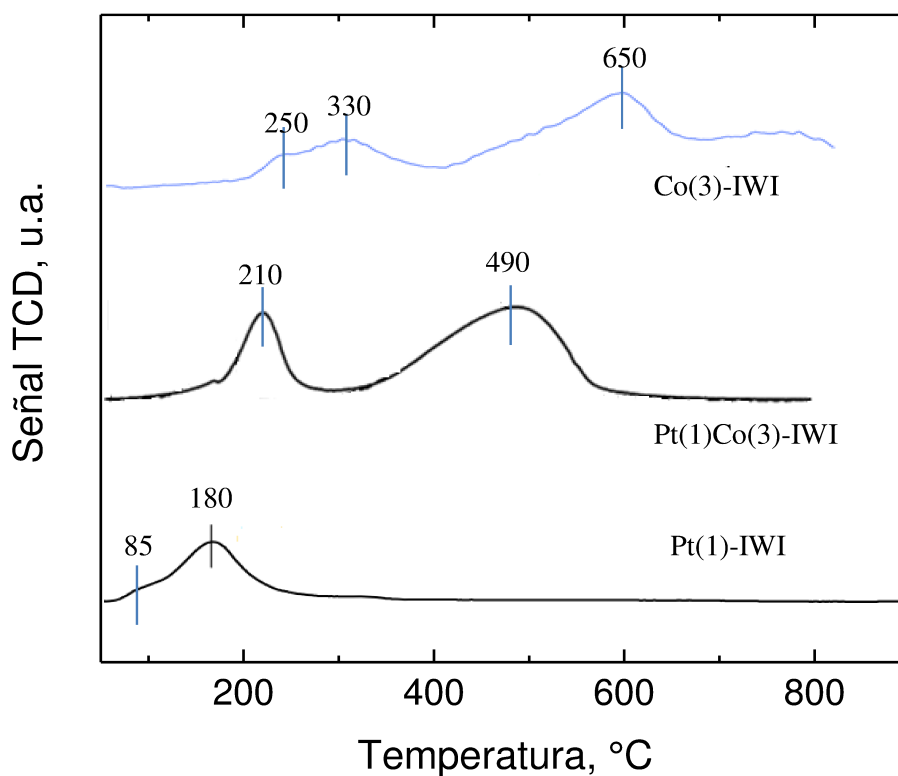


Figura 5. 3 Perfiles de reducción de catalizadores Pt(1)-IWI, Co(3)-IWI y Pt(1)Co(3)-IWI.

En el catalizador Pt(1)-IWI se observa un máximo de reducción a la temperatura de 180 °C y un pequeño hombro alrededor de los 85 °C, este perfil está relacionado con la dispersión del óxido de platino, PtO₂, sobre la alúmina. Estos resultados coinciden con los reportados por otros autores [7]. La reducción del catalizador monometálico de Co fue analizada en la Figura 4.6. Presenta consumos de H₂ a 250 °C que se atribuye a la reducción de CoO a Co₃O₄, a 330°C, debido a la reducción de CoO a Co y a 650°C por

reducción de Co desde la espinela CoAl_2O_4 . La curva de reducción del catalizador bimetalico $\text{Pt}(1)\text{Co}(3)\text{-IWI}$ muestra que la adición de Pt desplaza los picos de reducción de los óxidos de cobalto a temperaturas menores, inclusive del cobalto que forma la espinela con el aluminio. Este comportamiento de los catalizadores bimetalicos que contienen metales nobles ha sido explicado por la capacidad de disociación de H_2 de estos metales. El hidrógeno atómico migra superficialmente “spillover” y contribuye a la nucleación y reducción de los óxidos de cobalto que se encuentran en la superficie del catalizador [8].

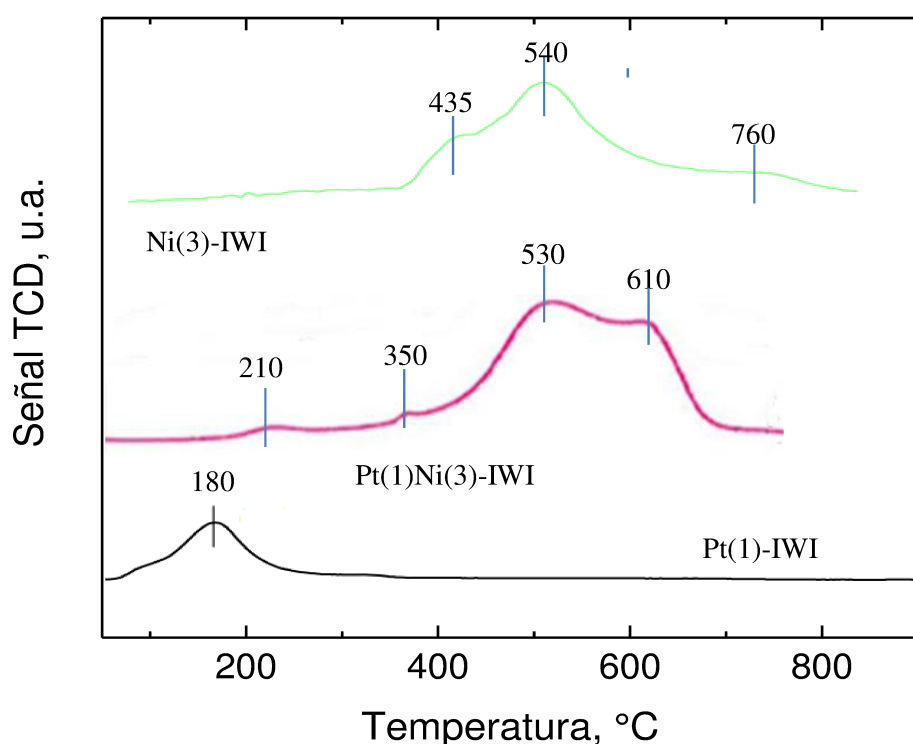


Figura 5. 4 Perfiles de reducción de catalizadores monometálicos de $\text{Pt}(1)\text{-IWI}$, $\text{Ni}(3)\text{-IWI}$ y $\text{Pt}(1)\text{Ni}(3)\text{-IWI}$.

Por último, la Figura 5.4 muestra los perfiles de reducción de especies soportadas obtenidos con los catalizadores monometálicos de Pt o Ni soportados en alúmina y el obtenido con el catalizador bimetalico de Pt-Ni.

Si se observa el perfil de consumo de hidrógeno del catalizador bimetalico Pt(1)Ni(3)-IWI se pueden identificar cuatro picos de reducción. Estos se muestran a 210 °C, 350 °C, 530 °C y 610 °C. El de menor temperatura podría corresponder a la reducción del PtO₂. Al igual que en el caso de Pt(1)Co(3)-IWI, la reducción del Pt en presencia de Ni se retrasa, indicando una interacción entre ambos metales. De igual manera la reducción del NiO de menor y mayor interacción con el soporte que en el catalizador mono metálico se presentaba alrededor de 435°C y 540°C tienen desplazamientos de 85°C y 10°C respectivamente hacia menores temperaturas de reducción. Finalmente también la reducción del Ni de la espinela de NaAl₂O₄ se produce a menor temperatura en presencia de Pt que en el catalizador monometálico. Evidentemente la capacidad de disociación de H₂ y el spillover de hidrógeno atómico facilita la reducción del Ni.

Para nuestro sistema se ha fijado una temperatura de reducción que permita estabilizar la mayor parte de los óxidos metálicos reducidos, pero que además no sea tan elevada que provoque la sinterización de las partículas metálicas de Pt. Puede observarse que a 500°C todavía quedan especies de Ni o Co sin reducir pero el Pt en ambos casos, ha sido reducido completamente. Dado que el Pt es el metal de mayor actividad en reformado en fase acuosa, la elección de esta temperatura nos permite asegurar que Pt se encuentra completamente reducido y activado.

Los óxidos de Ni y Co tienen mayores dificultades de reducción debido a su fuerte interacción con el soporte del tipo alúmina, que impide su correcta reducción a metal.

Por otro lado, la combinación de metales parece influir en las temperaturas de reducción, ya que se observa un corrimiento en el pico de consumo de hidrógeno del platino hacia temperaturas de reducción un poco más elevadas en presencia de un segundo metal.

Se considera adecuada la selección de temperatura de reducción de 500°C, ya que a dicha temperatura, la fase metálica de Pt se encuentra completamente reducida y también parte de la fase de Ni y/o Co, además de evitar la sinterización de las partículas metálicas.

5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM) con Micro análisis químico con sonda de electrones EDAX

La Microscopía electrónica de barrido o **SEM** (*Scanning Electron Microscope*), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. El sistema de microanálisis EDAX permite la realización de rápidos análisis químicos de elementos de número atómico Z mayor que 11 (Na) y concentraciones superiores a 0,5 wt %.

Esta técnica permite identificar partículas en la superficie del catalizador y analizar su composición. Se realizaron observaciones por SEM sobre distintos catalizadores para determinar el efecto del método de la CMU, tratando de verificar si el procedimiento de preparación modificaba la superficie generando partículas metálicas más dispersas.

Paralelamente, se realizaron análisis EDAX sobre las muestras, para establecer cuál es la composición superficial de los catalizadores bimetálicos y su relación con los distintos métodos de preparación.

Se analizaron los catalizadores: Pt(1)Co(3)-CMU, Pt(1)Co(3)-IWI, Pt(1)Co(3)-MIX y Pt(1)Ni(3)-MIX. Además se analizó una muestra de la alúmina soporte, Alumina Spheres 2,5/210 para determinar si microscópicamente es posible observar una variación entre el soporte y los catalizadores metálicos soportados.

La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. De esta forma, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Algunas muestras fueron “doradas” mediante la aplicación de un plasma de oro. Este procedimiento permite recubrir uniformemente la superficie a analizar con una fina capa

de oro. Este plasma se aplica en vacío durante una hora en el dispositivo ilustrado en la Figura 5.5.

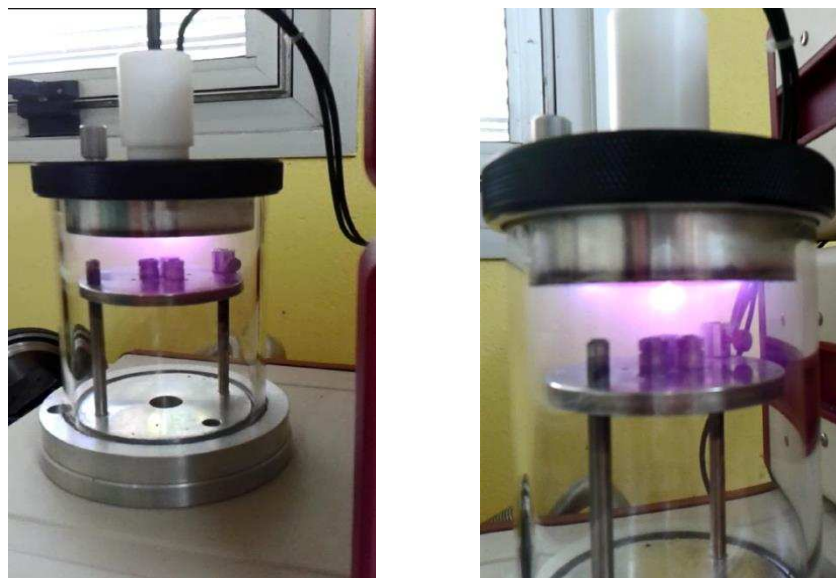


Figura 5. 5 Sistema de plasma utilizado en la preparación de una muestra para su estudio SEM

El tratamiento superficial con oro le da conductividad eléctrica a la muestra para poder mejorar la observación y amplificar la imagen ya que permite aumentar la potencia del bombardeo de electrones. Este tratamiento si bien mejora la imagen puede interferir con algunos metales tales como el Pt por lo que a veces el microanálisis da lecturas erróneas de la concentración de Pt en superficie. Una forma de solucionar esta interferencia es hacer un microanálisis con menor resolución, en una muestra sin dorar y luego repetir la observación dorando la muestra. A continuación discutiremos algunos resultados obtenidos mediante la aplicación de esta técnica.

5.6.1 SEM-EDAX del Soporte: Alumina spheres 2,1/210

Para tener un parámetro de referencia, las primeras observaciones se realizaron sobre el soporte, alúmina, libre de metales. La Figura 5.6 muestra dos micrografías del soporte.

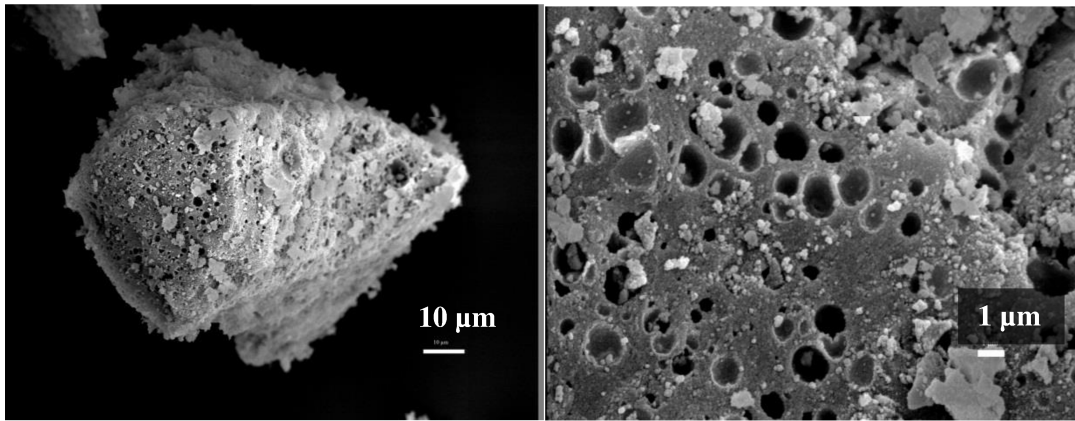


Figura 5. 6 SEM de: a) Partícula de soporte, 1000 aumentos. b) Superficie de partícula, 6000 aumentos.

En las micrografías del soporte se pueden observar una cantidad importante de defectos superficiales tales como cráteres y partículas irregulares sobre la superficie de la partícula, así como estructuras de forma de “terrazas” y escalones. Asimismo, se observan macroporos con partículas más pequeñas en su interior.

5.6.2 SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-CMU (recubierto con oro)

Para este caso, se tomaron los microanálisis EDAX de las muestras doradas, luego de cubrirlas con oro. La medición de la concentración de Platino resulta difícil, ya que su señal se superpone con la señal del oro. La Figura 5.7 muestra una imagen de la superficie de este catalizador.

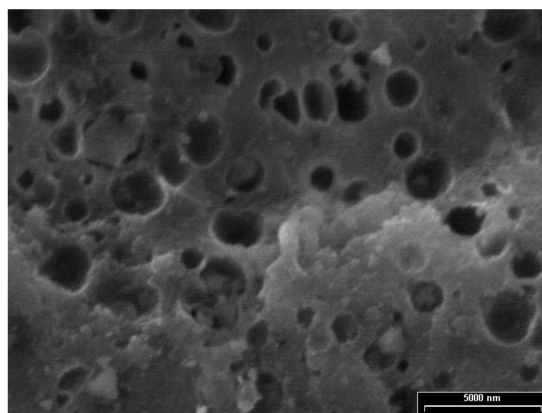


Figura 5. 7 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-CMU con 5000 aumentos. Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) análisis general de la imagen, b) análisis de una partícula.

Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5.8. y los resultados de las áreas de los picos observados se resumen en la Tabla 5.5.

Elemento	Superficie		Partícula	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	87,56	96,98	83,95	96,23
Pt	9,27	1,42	12,71	2,01
Co	3,16	1,6	3,35	1,76

Tabla 5. 5 EDAX de Pt(1)Co(3)-CMU en diferentes zonas observadas por SEM

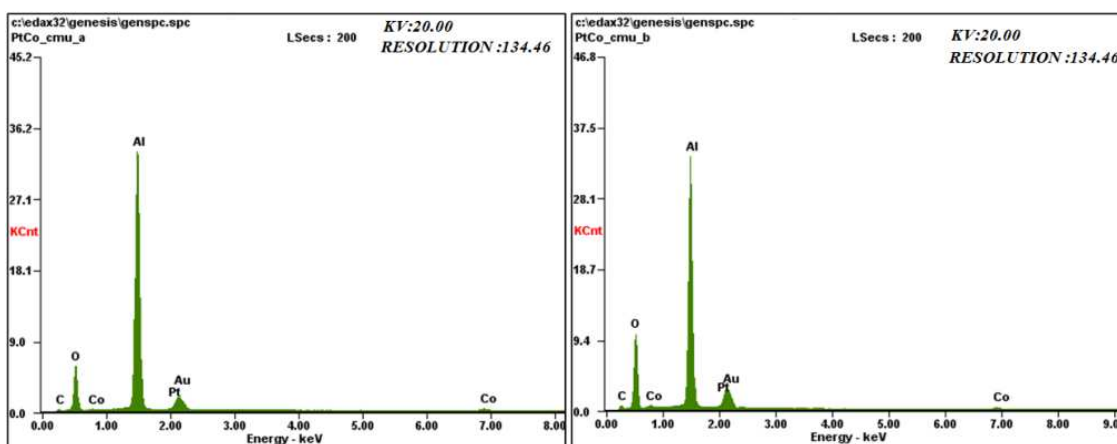


Figura 5. 8 EDAX del catalizador Pt(1)Co(3)-CMU correspondientes a la imagen de la Figura 5.6.

En la Tabla 5.5 se pueden observar la relación másica y atómica de la superficie en general y de una de las pequeñas partículas que observan en la micrografía. La relación atómica del Pt y el Co se mantiene cercana a 1:1 en ambos casos, pero las pequeñas partículas tienen una mayor proporción de metales.

Se observa una mayor proporción másica superficial de Pt.

Con una ampliación de imagen (5000X) se continuó el análisis con otra partícula del mismo catalizador. La Figura 5.9, muestra la micrografía obtenida.

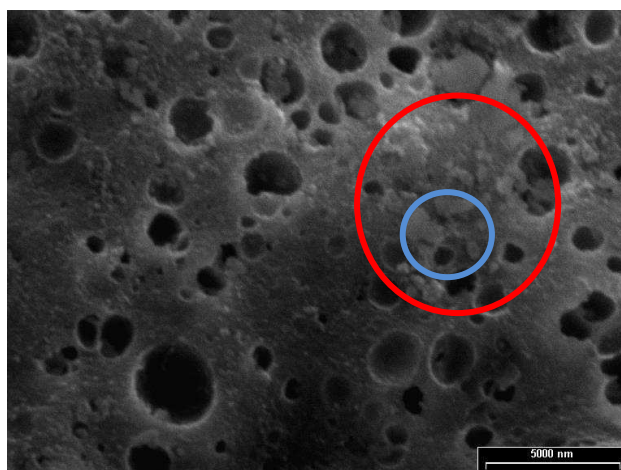


Figura 5. 9 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-CMU con 5000 aumentos. Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) cúmulo de partículas (rojo), b) partícula (azul).

Se realizó el EDAX sobre el cúmulo de partículas de la zona superior derecha y luego, puntualmente sobre una de esas partículas. Los resultados se muestran en la Tabla 5.6.

Elemento	Cúmulo de partículas		Partícula	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	82,92	95,79	89,08	97,34
Pt	13,07	2,09	8,01	1,21
Co	4,01	2,12	2,9	1,45

Tabla 5. 6 EDAX de Pt(1)Co(3)-CMU en diferentes zonas observadas por SEM

En este caso, la relación atómica se mantiene en valores cercanos a 1:1, sin embargo, en el cúmulo de partículas es notoria la acumulación de metal. Si bien es cierto que el oro entorpece la medición de Pt, si observamos el porcentaje másico superficial de Co podemos ver que este se mantiene alrededor del 3,3% en todos los casos. Esto podría ser un indicio de la uniformidad de deposición de metal que la técnica CMU ofrece.

5.6.3. SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-IWI (sin dorar)

En primera instancia, se analizaron las partículas sin previo agregado de la capa de oro. La calidad de las micrografías es inferior, pero el análisis de Pt es más confiable. La Figura 5.10 muestra las micrografías tomadas en distintas escalas sobre las que se realizó el EDAX.

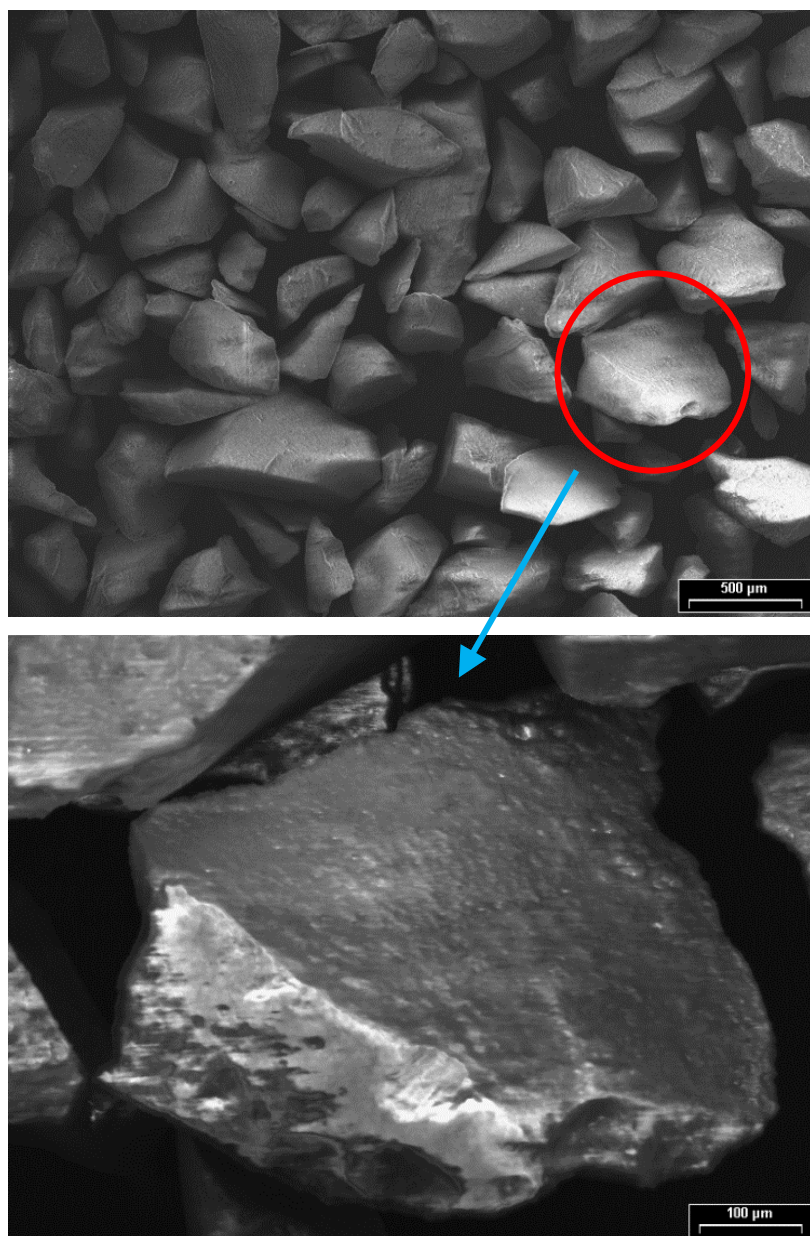


Figura 5. 10 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI con diferentes aumentos. Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) cúmulo de partículas, b) partícula sola.

Para ambos casos, los resultados EDAX se muestran en la Tabla 5.7:

Elemento	Cúmulo de partículas		Partícula	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	83,59	94,61	84,5	95,47
Pt	8,61	1,35	9,66	1,51
Co	7,8	4,04	5,83	3,02

Tabla 5. 7 EDAX de Pt(1)Co(3)-IWI en diferentes zonas observadas por SEM

Puede determinarse que en la superficie general, se mantiene una relación atómica de Pt:Co correspondiente a 1:3. En la partícula aislada, la relación atómica disminuye a 1:2, pero sigue habiendo mayor proporción del Co que la observada en catalizadores preparados por CMU.

La Figura 5.11 muestra dos micrografías de la superficie del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI si dorar y con mayor ampliación. Se trata de una partícula localizada sobre la que se realiza en EDAX y en una zona aislada de la partícula. Los resultados del microanálisis se muestran en la Tabla 5.8.

Elemento	Superficie		Acercamiento	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	85,18	94,25	87,22	95,46
Pt	4,98	0,76	5,33	0,81
Co	9,85	4,99	7,45	3,73

Tabla 5. 8 EDAX de Pt(1)Co(3)-IWI en diferentes zonas observadas por SEM

Para este caso, la relación atómica Pt:Co tiene proporciones mayores de cobalto, llegando a 1:7 y 1:5. Esto podría indicar que la distribución de los metales no es igual para todas las partículas, cuando se utiliza este método de preparación.

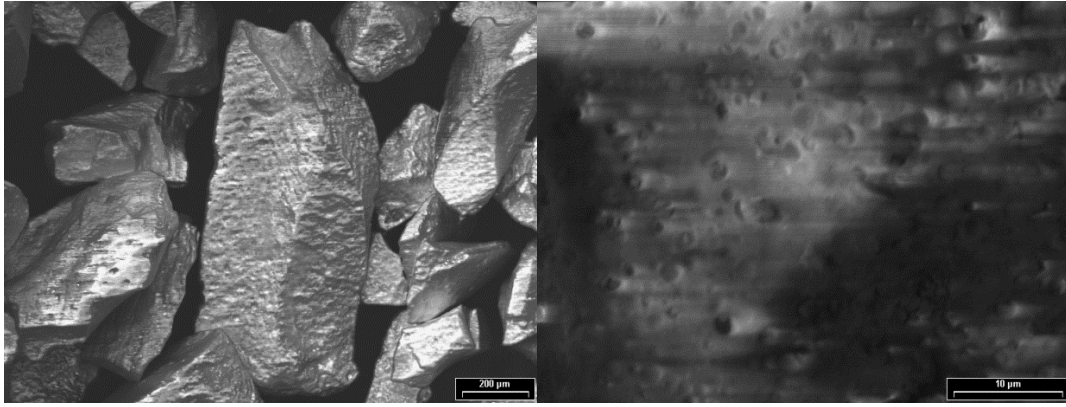


Figura 5. 11 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI (sin oro). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) partícula aislada, b) zona de partícula.

5.6.4. SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-IWI (muestras recubiertas de oro)

A continuación, se muestran micrografías SEM del mismo catalizador, pero con la aplicación de un dorado por plasma. La Figura 5.12 muestra la micrografía obtenida sobre la que se realizaron dos microanálisis: uno sobre un cúmulo de partículas y sobre una partícula aislada.

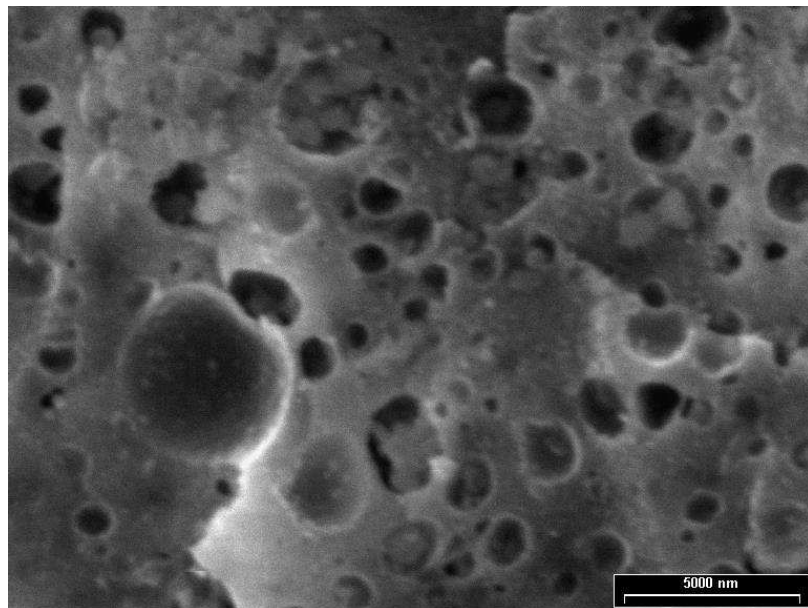


Figura 5. 12 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-IWI (dorado). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX: a) partícula aislada, b) cúmulo de partículas.

Nuevamente, los análisis sobre esta micrografía se realizaron en una zona donde aparecen partículas depositadas acumuladas y en una partícula aislada. La Tabla 5.9 muestra los resultados obtenidos.

Elemento	Cúmulo de partículas		Partícula	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	81,83	93,9	82,03	94,36
Pt	9,39	1,49	10,39	1,65
Co	8,77	4,61	7,58	3,99

Tabla 5. 9 EDAX de Pt(1)Co(3)-IWI en diferentes zonas observadas por SEM

Se pueden observar relaciones atómicas de 1:3 o de menor proporción de Co. Esto puede deberse a que la señal del oro se suma a la del Pt.

Resumiendo, los porcentajes de Co, en cada micrografía se obtuvieron valores tales como: 9,85%; 7,45%; 7,8%; 5,83%; 8,77% y 7,58%. En este caso, el porcentaje del metal en los distintos puntos varía en mayor medida, por lo que se puede concluir que se ha obtenido una distribución de la fase metálica no homogénea.

5.6.5. SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-MIX (sin dorar)

Como en el caso anterior la primera observación se realiza sobre una muestra sin dorar. La Figura 5.13 muestra la micrografía obtenida.

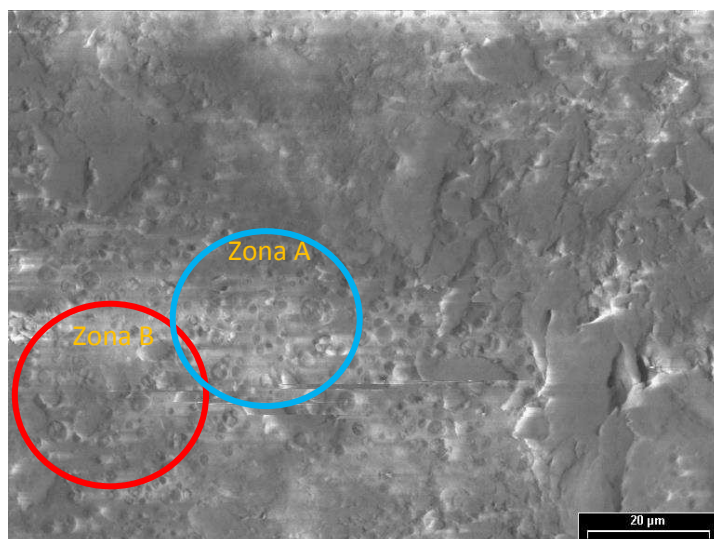


Figura 5. 13 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-MIX (sin oro). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).

Los resultados del microanálisis en las zonas indicadas se muestran en la Tabla 5.10.

Elemento	zona A		zona B	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	86,96	93,15	84,87	92,4
Cl	4,39	3,58	3,8	3,15
Co	5,83	2,86	7,89	3,93
Pt	2,82	0,42	3,45	0,52

Tabla 5. 10 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM

Se puede apreciar una relación Pt:Co cercana a 1:7, indicando una alta concentración del cobalto en la superficie de esta partícula. También el microanálisis detecta cloro en superficie, proveniente del precursor metálico de Pt utilizado.

5.6.6 SEM-EDAX del Pt(1)Co(3)-MIX (muestras recubiertas de oro)

En la muestra dorada se amplificó aún más la imagen (Figura 5.14) y se analizaron nuevamente dos zonas de apariencia diferente: A) en la parte inferior izquierda dónde se ve una partícula blanca de forma irregular y B) en un cúmulo de varias particulitas.

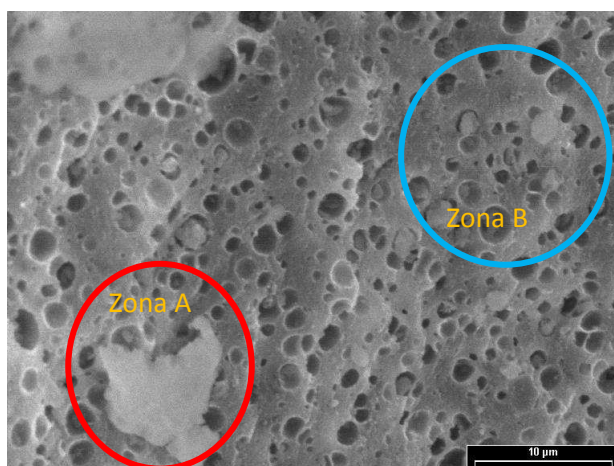


Figura 5. 14 Micrografía del catalizador Pt(1)Co(3)-MIX (dorada). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).

Los resultados del microanálisis se muestran en la Tabla 5.11.

Elemento	Zona A		Zona B	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	78,43	92,26	80,06	92,66
Cl	13,21	2,15	11,45	1,83
Co	3,07	2,75	2,88	2,53
Pt	5,29	2,85	5,6	2,97

Tabla 5. 11 EDAX de Pt(1)Co(3)-MIX en diferentes zonas observadas por SEM

Evidentemente, los aglomerados irregulares de la zona A poseen mayor cantidad de Platino, ya que la relación permanece cercana a 1:1. Aquí nuevamente aparece a duda de la interferencia del oro.

5.6.7 SEM-EDAX del Pt(1)Ni(3)-MIX (sin dorar)

En la Figura 5.15, la primera micrografía corresponde a una visión general de las partículas de catalizador sin dorar y la segunda a una partícula ampliada. En ambas imágenes se le realizó el análisis EDAX teniendo en cuenta y descartando el cloro en el análisis.

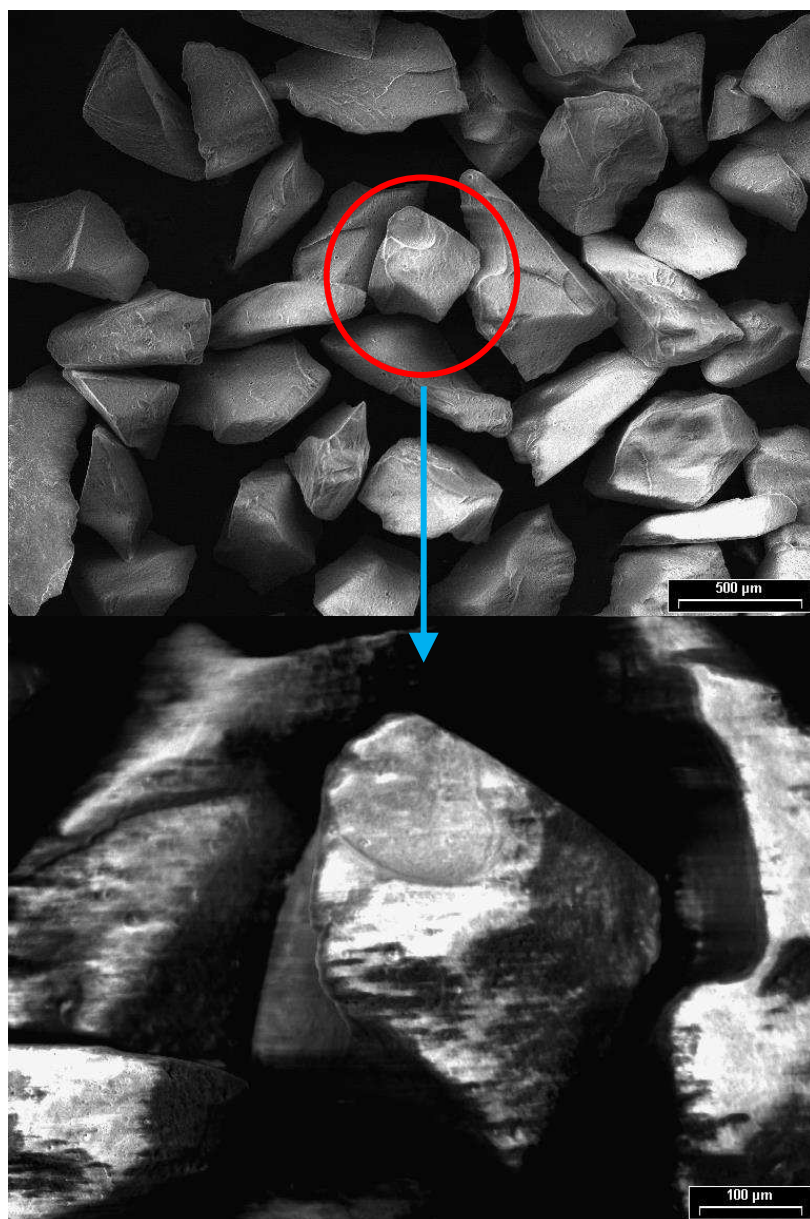


Figura 5. 15 Micrografía del catalizador Pt(1)Ni(3)-MIX (sin dorar). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).

Los resultados del microanálisis se muestran en la Tabla 5.12.

Elemento	Conjunto de partículas				Superficie de la partícula			
	Con Cl		Sin Cl		Con Cl		Sin Cl	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	81,65	91,58	84,3	94,2	84,07	93,47	86,91	96,29
Pt	5,96	0,92	6,31	0,98	7,81	1,2	8,32	1,28
Ni	9,1	4,69	9,39	4,82	4,61	2,35	4,77	2,43
Cl	3,29	2,81	0	0	3,52	2,98	0	0

Tabla 5. 12 EDAX de Pt(1)Ni(3)-Mix en diferentes zonas observadas por SEM

El análisis EDAX de la imagen del conjunto de partículas revela que la relación entre el Pt:Ni resulta 1:5. Cinco átomos de Ni por cada átomo de Pt. Además, el cloro se encuentra presente en una proporción de casi 3% de los átomos expuestos en la superficie. En la superficie de la partícula el microanálisis EDAX muestra, una relación Pt:Ni más pareja, cercana a 1:2. El Cl sigue presente en una proporción cercana al 3%.

La siguiente micrografía (Figura 5.16) es de una partícula diferente, y el análisis de EDAX se realizó en una porción de superficie del mismo tamaño que la anterior.

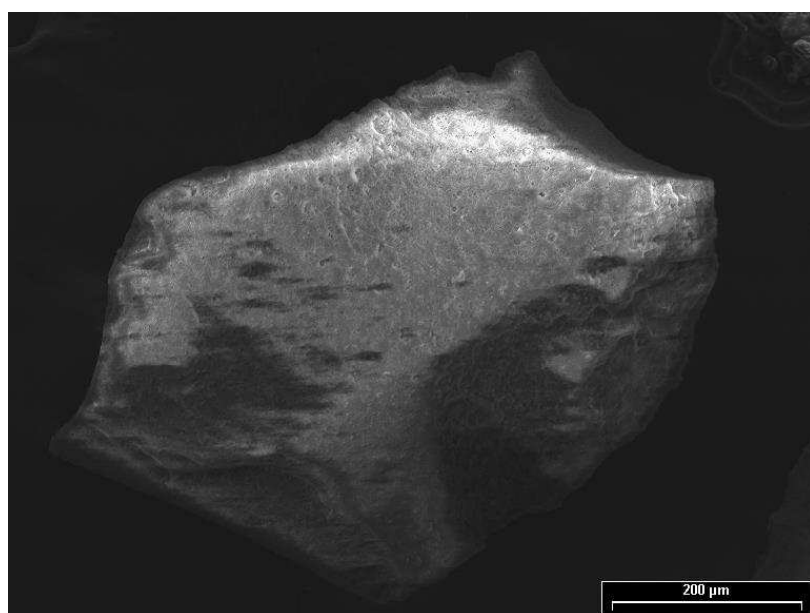


Figura 5. 16 Micrografía del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix (sin dorar). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: A) y B).

En la Tabla 5.13 se observan los valores obtenidos en el análisis EDAX, con y sin consideración de la presencia de cloro.

Elemento	Considerando el Cl		Descartando el Cl	
	Wt %	At %	Wt %	At %
AlK	82,82	91,49	86,29	94,8
PtM	4,54	0,69	4,89	0,74
NiK	8,46	4,29	8,82	4,45
ClK	4,19	3,52	0	0

Tabla 5. 13 EDAX de Pt(1)Ni(3)-Mix en diferentes zonas observadas por SEM

El Ni en este caso es más predominante, indicando un relación atómica Pt:Ni aproximada de 1:6.

Del análisis global de este catalizador podemos observar que presenta partículas con diferente relación atómica de Pt:Ni. Este catalizador muestra en algunas zonas mayor presencia de Pt, pero en promedio la relación con el Ni es de 1 átomo de Pt por cada 5 o 6 átomos de Ni. Es posible que la mayor concentración de Pt en algunas zonas se deba a la diferencia en el método de agregado de los metales , en este caso el agregado de Pt se realiza por IWI después del agregado de Ni por CMU.

El cloro mantiene constante su proporción en la superficie de las partículas.

5.6.8 SEM-EDAX del Pt(1)Ni(3)-Mix (muestras recubiertas de oro)

La imagen dorada de las partículas en general no revela diferencias con los otros catalizadores. La Figura 5.17 muestra una imagen es de una partícula con un aumento de 4400X. En esta imagen se destaca la presencia de partículas dentro de los poros del soporte. Para cuantificar la distribución metálica en toda la superficie se han realizado microanálisis EDAX en la superficie y dentro de un poro del catalizador.

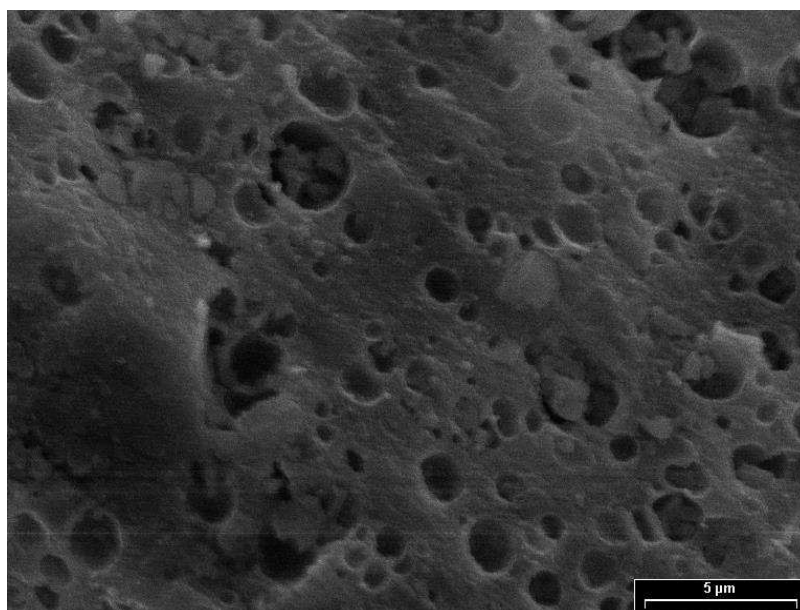


Figura 5. 17 Micrografía del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix (dorada). Sobre esta imagen se realizaron dos EDAX en distintas zonas: superficie y dentro de los poros.

El resultado del microanálisis se muestra en la Tabla 5.14.

Se analizó puntualmente la superficie y después se analizó puntualmente dentro de los poros que se pueden observar a simple vista.

Elemento	Superficie		Poros	
	Wt %	At %	Wt %	At %
Al	84,58	93,93	83,6	94,14
Pt	8	1,23	9,97	1,55
Cl	3,15	2,66	2,88	2,47
Ni	4,27	2,18	3,55	1,84

Tabla 5. 14 EDAX de Pt(1)Ni (3)-Mix en diferentes zonas observadas por SEM

En este caso, la distribución de elementos no difirió grandemente dentro y fuera de los poros. La relación Pt:Ni más pareja puede deberse a la escasez de Ni en esta partícula sumada a la medición de Pt solapado con oro.

Se observa que la relación Pt:Ni se mantiene más cercana a la unidad, dentro y fuera de los poros. Esta diferencia con las imágenes sin dorar se deben a que el oro genera interferencias en la cuantificación del Pt, ya que los picos de los elementos se superponen. A su vez, el Ni no presenta una distribución superficial uniforme.

5.6.9 Conclusiones del estudio SEM-EDAX.

Las relaciones Pt:M, siendo M: Co o Ni presentan siempre una superioridad del segundo metal, lo cual mantiene coherencia con la carga metálica adoptada.

El Ni y el Co tienen menos presencia superficial relativa a su masa que el platino.

No existe una clara predisposición de relación Pt:M de acuerdo al método de preparación empleado. Sin embargo, para el caso del catalizador preparado por el método de IWI, existen puntos de marcada superioridad atómica del metal secundario, el cobalto y su distribución varía bastante de partícula a partícula.

En el caso de los catalizadores preparados por la técnica mixta, cabe destacar que luego de la calcinación rápida de la matriz de urea y posterior impregnación con el precursor de platino, los catalizadores son nuevamente calcinados a 450 °C durante 3 horas, lo cual podría generar una sinterización de la primera fase agregada, cobalto o níquel.

El catalizador Pt(1)Co(3)-CMU presenta una distribución de la fase cobalto pareja para todas las partículas analizadas.

El Cloro permanece presente en la superficie en los casos en donde se utilizó el precursor ácido cloroplatínico. Es conveniente considerar cómo puede su presencia afectar al sistema de reacción.

5.7 Determinación de especies metálicas en superficie por espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las medidas de XPS fueron utilizadas para determinar el estado químico de los componentes metálicos activos en los catalizadores sintetizados. En un estudio XPS de catalizadores de Pt/Al₂O₃ lo primero que debemos conocer es que la señal Al2p del soporte se superpone con la señal Pt4f del componente activo, usualmente empleada para el análisis del Pt, lo cual constituye un problema. Esto complica el análisis directo del Pt a partir de su señal de mayor intensidad. Para resolver este problema se utiliza una señal de menor intensidad, Pt4d, la cual no se superpone con las líneas espectrales de los demás componentes. Aclarado esto a continuación se dan algunos ejemplos de catalizadores estudiados mediante esta técnica, partiendo de los más simples y tratando de interpretar resultados obtenidos sobre las muestras más complejas.

5.7.1 XPS de catalizadores monometálicos de platino: Pt(1)-IWI y Pt(1)-CMU

El primer catalizador estudiado será el de Pt/ γ -Al₂O₃ preparado por impregnación a humedad incipiente con 1% en peso de metal. Se sabe que las propiedades redox un metal noble como el Pt son fijadas por su interacción con el soporte [9-11]. Esta interacción metal-soporte hace que el Pt pueda existir sobre la superficie del soporte en dos estados de oxidación diferentes.

La Figura 5.18 presenta la región espectral de la línea de Pt4d_{5/2} con sustracción del espectro background de una muestra del precursor del catalizador Pt(1)-IWI, calcinado y desorbido en ultra vacío 3 h a 200°C. La descomposición del espectro en componentes individuales indica la presencia de diferentes estados del platino en la superficie del catalizador: el estado reducido (metálico) con una energía de enlace $E_b(\text{Pt}4d_{5/2}) = 314.4\text{--}314.7$ eV y el estado oxidado con $E_b(\text{Pt}4d_{5/2}) = 317.6\text{--}318.2$ eV [12-14]. Algunos autores como J.Z. Shyu and K. Otto [14] identifican la señal del Pt⁰ a $E_b(\text{Pt}4d_{5/2}) = 314,2 \pm 0,3$ eV; Pt²⁺ a $E_b(\text{Pt}4d_{5/2}) = 315,3 \pm 0,3$ eV y Pt⁴⁺ a $E_b(\text{Pt}4d_{5/2}) = 317,0 \pm 0,3$ eV.

De acuerdo a estos datos y analizando el espectro de nuestra muestra podríamos establecer que existe la presencia de Pt^{2+} (315 eV) mayoritariamente, pero también existe Pt^{4+} (317 eV) y Pt^0 (314 eV).

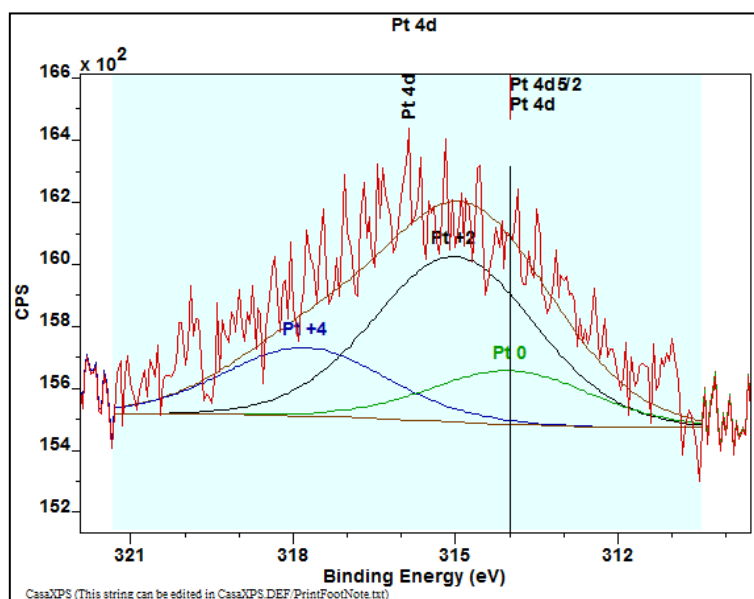


Figura 5. 18. Espectro XPS de $\text{Pt}4d_{5/2}$ del catalizador Pt(1)-IWI oxidado

Algo similar ocurre con el catalizador de Pt(1)-CMU, cuyo pico Pt 4f se solapa con el Al 2d y en su zona 4d presenta picos como los anteriores. La Figura 5.19 nos muestra el espectro de $\text{Pt}4d_{5/2}$ después de la sustracción de su background de la muestra Pt(1)-CMU oxidada. Sin embargo la relación de especies es diferente, con señales de menor intensidad y predomina la señal del Pt^{2+} .

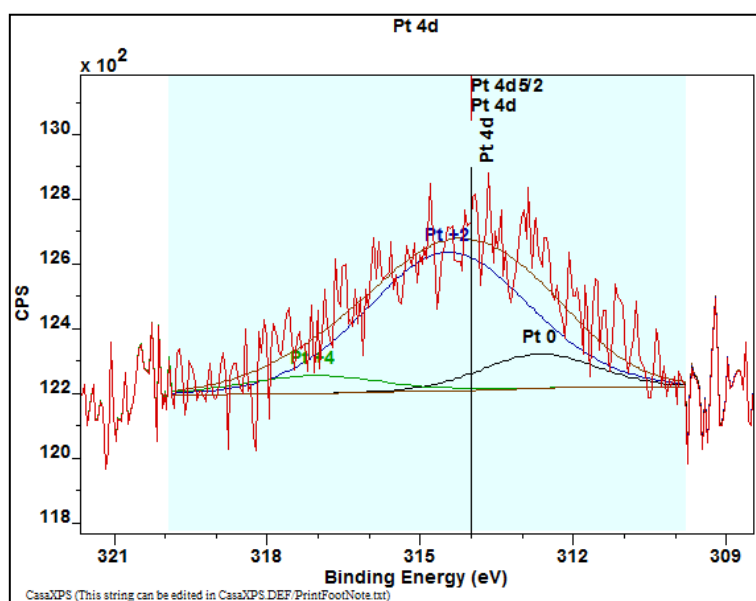


Figura 5. 19 Espectro XPS de $\text{Pt}4d_{5/2}$ del catalizador Pt(1)-CMU oxidado

5.8.2 XPS de Catalizadores bimetálicos de Ni(3)Co(3)-CMU

Se analizó también el catalizador bimetálico NiCo preparado por la técnica de combustión de la matriz de urea, Ni(3)Co(3)-CMU. El análisis se realizó en la zona de Co2p y Ni2p, tratando de identificar la presencia de óxidos con sus picos característicos.

La Figura 5.20 presenta la región espectral de la línea de Co2p con sustracción del espectro background de una muestra del precursor del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU, calcinado y desorbido en ultra vacío 3 h a 200°C. Es posible distinguir los estados de oxidación del Co usando los espectros satélites de Co2p[15].

- Co^{+2} tiene satélites observables a 789 eV
- En el caso del Co_3O_4 , el cual es en realidad es un estado de oxidación mixto entre Co^{+2} y Co^{+3} , podemos observar satélites debido a los estados +2 y +3, que se encuentran más pronunciados a 790 y 805 eV.

Comparando con este trabajo, en nuestro espectro observamos la presencia de ambos tipos de óxidos en el catalizador bimetálico. Se observa un importante “corrimiento” respecto a los 2p_{1/2} y 2p_{3/2}, hacia la izquierda. Parece evidente la presencia de CoO, por observarse una marcada presencia de los satélites de CoO.

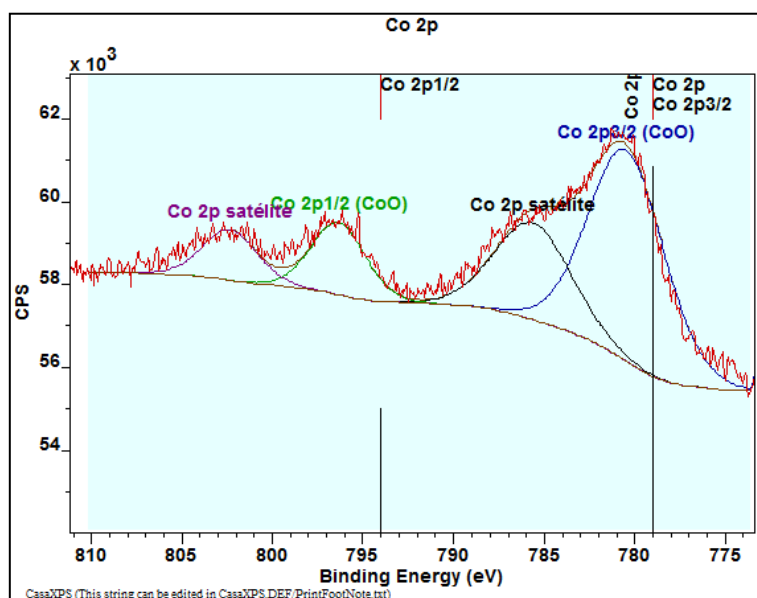


Figura 5. 20 Espectro XPS de Co2p del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU oxidado

La Figura 5.21 presenta la región espectral de la línea de Ni2p con sustracción del espectro background de una muestra del precursor del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU,

calcinado y desorbido en ultra vacío 3 h a 200°C. Para identificar las especies en este caso, se toma en cuenta lo analizado en el trabajo de Grosvenor y col.[16]. Según estos trabajos, en la zona 2p del níquel presenta satélites importantes debido a la interacción con el oxígeno y un pico doble conformado por 2 ondas a 854 y 856 eV.

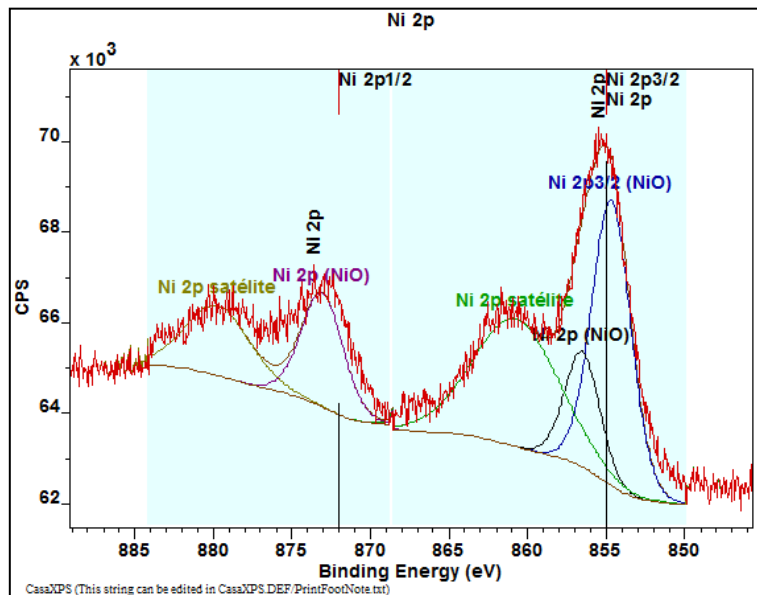


Figura 5. 21 Espectro XPS de Ni2p del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU oxidado

La Figura 5.22 muestra un detalle del espectro del Ni 2p 3/2 para NiO en donde se observa un doble pico:

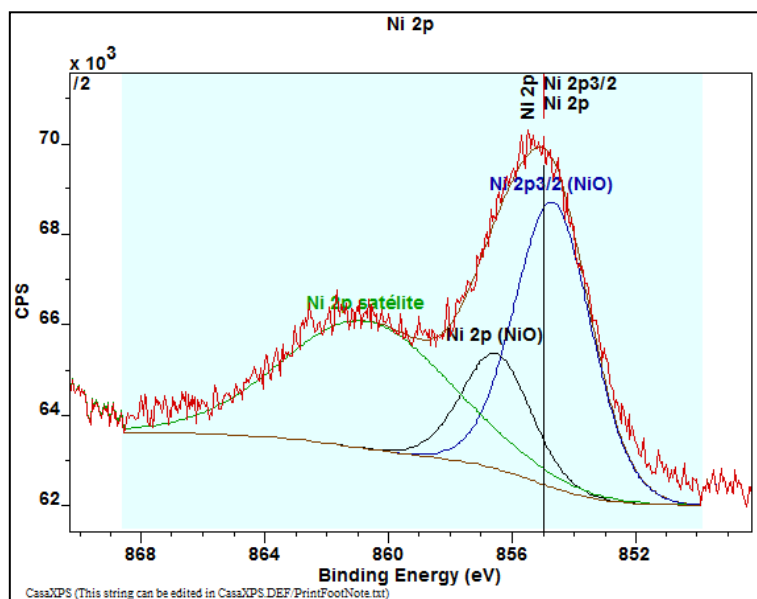


Figura 5. 22 Espectro XPS de Ni2p del catalizador Ni(3)Co(3)-CMU oxidado

De acuerdo a lo expuesto en el trabajo de Achouri y col. [17], el punto máximo del pico mayor (formado por la doble deconvolución) se encuentra en el valor 855 eV del Ni 2p_{3/2}. El “corrimiento” hacia valores más altos, evidencia una interacción con el soporte de alúmina, del tipo espinela. Sin embargo, este efecto no resulta evidente en las zonas del espectro correspondiente al aluminio y el oxígeno, por lo que puede que no sea tan importante la porción de Ni que forma espinelas.

5.8.3 XPS de Catalizadores bimetálicos de Pt(1)Ni(3)-Mix

El catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix fue analizado en su región Ni 2p, sobre todo en la región comprendida entre 850 y 870 eV. (Figura 5.23)

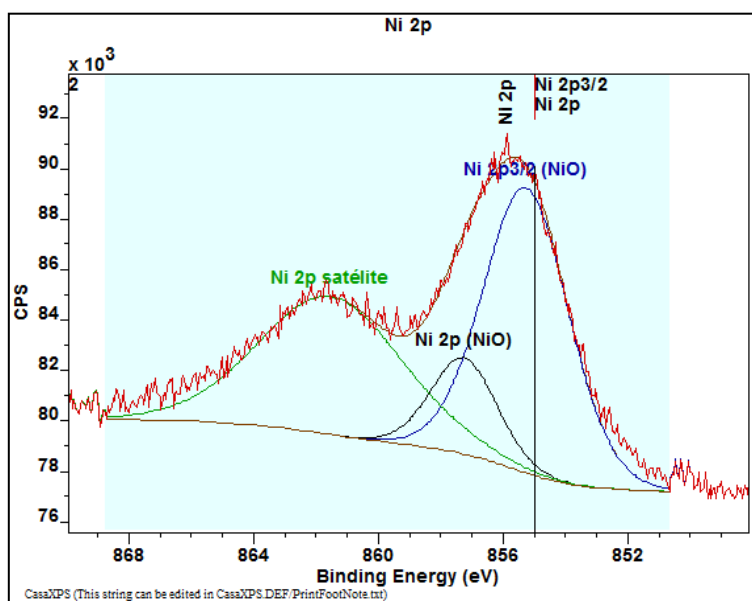


Figura 5. 23 Espectro XPS de Ni2p del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix oxidado

Aquí, en la deconvolución, se puede lograr gracias a un doble pico a los 856 eV que pertenece al NiO.

En trabajos sobre catalizadores de Pt-Ni soportados sobre alúmina, [18] se observa una interacción de reducción entre el platino y el níquel, que se evidencia en un corrimiento del pico mayor del níquel hacia valores de energía de enlace por debajo de 855 eV. En este estudio no se ha observado la misma interacción. (Figura 5.24)

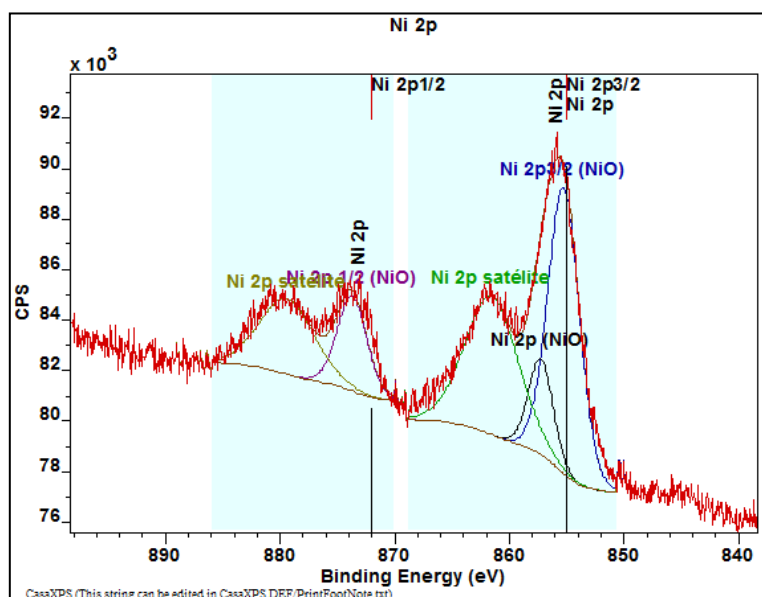


Figura 5. 24 Zona Ni 2p del Pt(1)Ni(3)-Mix oxidado

No se puede imitar el análisis del Pt 4f porque para los catalizadores analizados en la tesis, existe un solapamiento de esta zona con la Al 2d.

En la porción del espectro que corresponde al Pt 4d (Figura 5.25), se pueden observar que la deconvolución es posible en un solo pico:

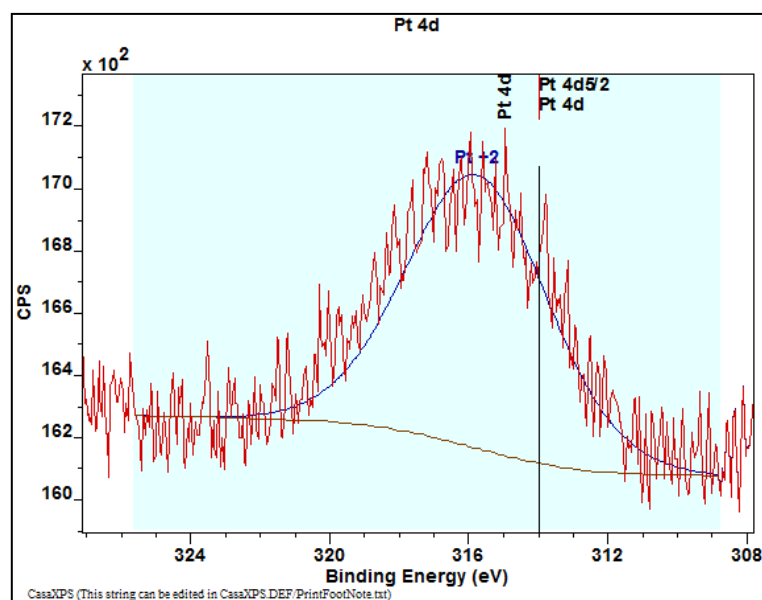


Figura 5. 25 Espectro en el rango del Pt 4d del Pt(1)Ni(3)-Mix oxidado.

Este pico que presenta un corrimiento de 314 eV a 316 eV es el Pt +2. Esto sí podría indicar que el Pt cede electrones para la formación de Ni 0.

5.8.4 XPS de Catalizadores bimetálicos de Pt(1)Co(3)-Mix

En el XPS de la región del Pt 4d (Figura 5.26) se observa la deconvolución de los picos de Pt⁺², Pt⁰ y Pt⁺⁴. Es decir que el platino presenta especies oxidadas y una pequeña porción de platino metálico.

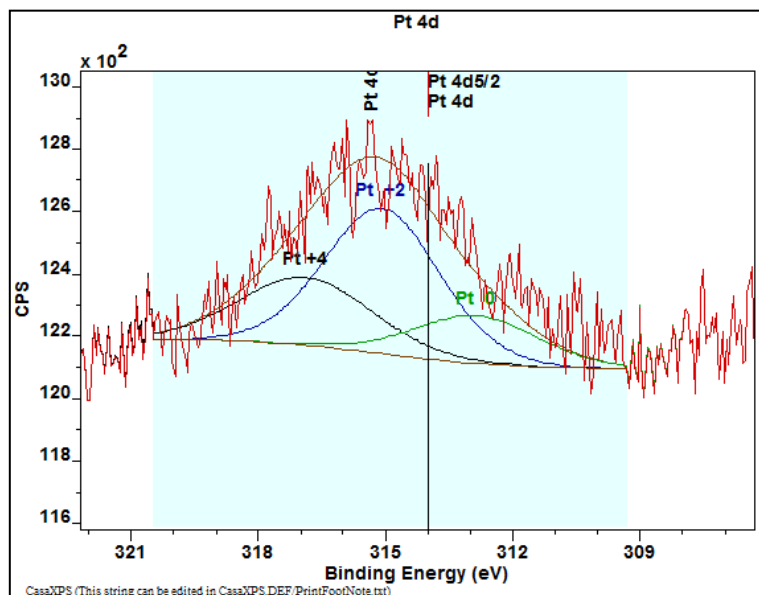


Figura 5. 26 Zona Pt 4d del Pt(1)Co(3)-Mix oxidado

Además, la región del cobalto muestra los picos y satélites propios del compuesto CoO. (Figura 5.27)

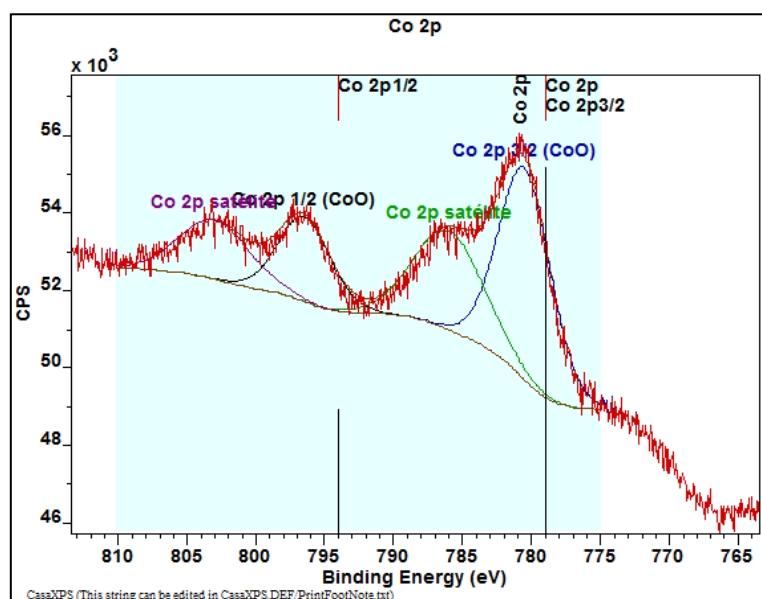


Figura 5. 27 Zona Co 2p. Picos correspondientes a Co+2 (CoO) del Pt(1)Co(3)-Mix oxidado

Cómo se observa en la figura, los satélites bien definidos evidencian mayoritariamente la presencia de esta especie Co^{+2} .

5.7.5 Conclusiones parciales del análisis por XPS

Se observa predominantemente la presencia de Pt^{+2} en todos los casos, siendo esta la especie predominante que se debe oxidar para obtener la fase metálica de interés.

En todos los casos dónde tenemos cobalto, la especie predominante observada parece ser el CoO . Esto indica que el estado más común del cobalto en los catalizadores calcinados, ya sea por combustión rápida o luego aplicando una activación lenta, es el Co^{+2} .

En los catalizadores donde tenemos Ni, existen varias especies oxidadas del mismo. En el catalizador $\text{Ni}(3)\text{Co}(3)\text{-CMU}$, parece evidenciarse la presencia de una interacción importante entre el níquel y la alúmina. Este comportamiento también se observa en el catalizador $\text{Pt}(1)\text{Ni}(3)\text{Mix}$ y puede que solape el efecto de sesión de electrones del Pt.

5.8 Capacidad de deshidrogenación

La reacción de deshidrogenación de ciclohexano caracteriza la capacidad del catalizador para deshidrogenar moléculas orgánicas. Para el caso de catalizadores para APR, esta reacción simple nos ayudará a estimar su comportamiento en la reacción objetivo.

En primera instancia los experimentos se realizaron sobre las series de catalizadores IWI y CMU, para comparar el impacto del método de preparación en la actividad de deshidrogenación. Los resultados se exponen en la Tabla 5.15.

Al ser la reacción de deshidrogenación, una reacción insensible a la estructura del sitio activo, las medidas de conversión de ciclohexano son directamente proporcionales al número de átomos metálicos expuestos y pueden ser correlacionadas con los experimentos de quimisorción de CO .

N°	Catalizador	Conv a Bz.
1	Pt(1)-IWI	93,44
2	Pt(1)-CMU	95,37
3	Co(3)-IWI	5,72
4	Co(3)-CMU	4,72
5	Ni(5)-IWI	27,34
6	Ni(5)-CMU	33,83
7	Pt(1)Co(3)-IWI	77,32
8	Pt(1)Co(3)-CMU	79,10
9	Pt(1)Ni(3)-IWI	51,95
10	Pt(1)Ni(3)-CMU	79,48
11	Ni(3)Co(3)-IWI	20,26
12	Ni(3)Co(3)-CMU	34,11

Tabla 5. 15 DCH en catalizadores IWI y CMU

Analizando los resultados, podemos observar que en casi todos los casos, los catalizadores preparados por el método CMU alcanzan una mayor conversión a benceno. En el caso de los catalizadores de cobalto, en cambio, la conversión fue similar y muy baja comparada con las de los demás catalizadores.

En ningún caso, el agregado de un segundo metal al platino dio como resultado una mejora en la actividad deshidrogenante respecto a la de ambos catalizadores monometálicos de Platino. Esto indica que, el Níquel y el Cobalto, no promueven la actividad deshidrogenante del Platino.

Para el caso de los catalizadores Ni-Co, ambos mostraron actividades interesantes, pero inferiores a los de Platino puro. Dado que en el catalizador de Ni(3)Co(3)-CMU se observó un aumento importante de actividad, se ensayaron catalizadores con la misma carga total de metal (6%), pero modificando la relación porcentual entre el Ni y el Co. Los resultados de Deshidrogenación de Ciclohexano para esta serie de catalizadores se detallan en la siguiente tabla:

Nº	Catalizador	Conv a Bz.
1	Ni(3)Co(3)-CMU	34,11
2	Ni(1,3)Co(4,5)-CMU	39,99
3	Ni(1)Co(5)-CMU	28,21
4	Ni(0,5)Co(5,5)-CMU	20,44
5	Pt(1)Ni(3)-Mix	86,18
6	Pt(1)Co(3)-Mix	85,89

Tabla 5. 16 DCH en catalizadores Ni-Co - CMU y Mix.

En la Tabla 5.16 podemos observar que modificando la relación entre los porcentajes másicos de Ni y Co la capacidad de deshidrogenación varía, encontrando un máximo para la relación Ni(1,5)Co(4,5), que corresponde a la mayor quimisorción de CO dentro de los bimetálicos Ni-Co.

También se ensayaron los catalizadores bimetálicos preparados por la técnica mixta entre CMU e IWI. Los resultados demuestran una amplia mejora en la actividad de estos catalizadores respecto a los bimetálicos preparados por IWI y CMU. Esto indicaría que la técnica mixta mejora la estructura metálica adecuada para la deshidrogenación.

Por otra parte, se presentan los resultados de los catalizadores preparados sobre el soporte Pural MG63HT, los cuales también presentaron una buena actividad en deshidrogenación y el hecho de usar un precursor ácido de Platino no parece afectar lo suficiente el soporte como para provocar la formación de metilciclopentano en la reacción.

Nº	Catalizador	Conv a Bz.
1	Pt(1)Co(3)-MG-IWI	81,27
2	Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	67,98

Tabla 5. 17 . DCH en catalizadores MG-IWI

En la Tabla 5.17 podemos constatar que estos catalizadores pueden ser considerados para sus pruebas en APR de hidrocarburos oxigenados, ya que su actividad en deshidrogenación de ciclohexano es muy buena.

Los catalizadores con reducción de carga de Pt también fueron evaluados con esta reacción. Sus resultados se visualizan en la Tabla 5.18 .

Catalizador	Conv a Bz.
Pt(0,5)Co(3)-Mix	81,44
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(3,5)-Mix	84,72

Tabla 5. 18 DCH en catalizadores Mix con 0,5% de Pt.

Presentaron una actividad similar a los mixtos bimetálicos, a pesar de la disminución del porcentaje másico de Pt a la mitad.

5.9. Conclusiones

Las medidas de análisis químico comprueban que los métodos de preparación de catalizadores soportados evaluados permiten obtener valores reales de carga metálica cercanos a los teóricos. Sin embargo, se observa un aumento de la cantidad de sitios de absorción de CO cuando se prepara un catalizador por CMU, respecto al preparado por IWI, sobre todo para el Ni y Co, por lo que resulta una técnica más conveniente para mejorar la dispersión de la fase metálica. Este aumento de la dispersión metálica que refleja la capacidad de quimisorción de CO en los catalizadores preparados por CMU también se comprueba por un incremento en la conversión a benceno, cuando los catalizadores son evaluados mediante la reacción modelo de deshidrogenación de ciclohexano.

Los métodos de preparación no modifican significativamente las características texturales de la alúmina ni su cristalinidad. Al respecto, tiene un efecto más evidente la carga metálica, que al incrementarse afecta principalmente la superficie específica del catalizador y el volumen de poro medio.

El estudio de la interacción metálica en los catalizadores preparados por IWI, mediante DRX, establecen que existe evidencia de una fuerte interacción entre el Ni y/o Co y la alúmina. Esto no se evidenció tan marcadamente en los estudios de XPS sobre el catalizador Ni(3)Co(3)-CMU. Puede que la combustión rápida de la matriz de urea impida una fuerte interacción de los metales y el soporte. Esto facilitaría su reducción a temperaturas menores generando una mayor concentración de partículas metálicas en superficie, lo que explicaría su mayor actividad en las reacciones de QCO y DHC.

Los estudios de reducción a temperatura programada sobre catalizadores bimetálicos Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI confirman que la interacción del níquel con el soporte dificulta su reducción. El platino en estos casos, facilita la reducción metálica si comparamos el perfil de reducción de los bimetálicos con Pt respecto del perfil de los monometálicos de Ni o Co. También existe evidencia de esta interacción metal-soporte en catalizadores mixtos, donde se observan corrimientos en los picos de reducción de sus especies.

El estudio SEM-EDAX no muestra que los métodos de preparación modifiquen la superficie del soporte. El método CMU parece generar una distribución más uniforme de las fases metálicas, pero esta no se mantendría luego de la calcinación de los

catalizadores mixtos. Los catalizadores preparados por IWI, muestran diferencias más evidentes en la distribución de las fases metálicas. En aquellas preparaciones en las que se utilizó el ácido cloroplatínico, el microanálisis EDAX detecta la presencia de cloro superficial.

En cuanto a la evaluación de la capacidad catalítica de generar hidrógeno cuantificada mediante la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, el agregado de Ni o Co al platino parece, no promover la actividad deshidrogenante del Platino.

5.10. Referencias

- [1] Ko, Park, Seo, Lee, Lee, Kim, *Catal. Let.* 110, (2006).
- [2] N. Luo, K. Ouyang, F. Cao, T. Xiao, *Biomass and Bioenergy* 34, (2010) 489 – 495.
- [3] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) N° 86-1410.
- [4] L.B. Backman, A. Rautianinen, M. Lindblad, A.O.I. Krause; *Appl. Catal. A Gen* 360 (2009)183–91.
- [5] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik; *Appl. Catal. A Gen.* 106 (1993) 73-82.
- [6] X. Zhu, P. Huo, Y. Zhang, D. Cheng, C. Liu; *Appl. Catal. B.* 81 (2008) 132-140.
- [7] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, L.M. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin, *Appl. Catal. B.* 97 (2010), 57-71.
- [8] G. Jacobs, Y. Ji, B.H. Davis, D. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, *Appl. Catal. A.* 333 (2007) 177–191.
- [9] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Appl. Catal. A-Gen.* 209 (2001) 415.
- [10] N.M. Rodriguez, S.G. Oh, R.A. DallaBetta, R.T.K. Baker, *J. Catal.* 157 (1995) 676.
- [11] K. Otto, L.P. Haack, J.E. deVries, *Appl. Catal. B-Environ.* 1 (1992) 1.
- [12] G. Corro, J.L.G. Fierro, V.C. Odilon, *Catal. Commun.* 4 (2003) 371.;
- [13] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.* 241 (2006) 378.
- [14] J.Z. Shyu, K. Otto, *Appl. Surf. Sci.* 32 (1998) 246.
- [15] <http://xpssimplified.com/elements/cobalt.php>
- [16] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R. St.C. Smart, N. S. McIntyre, *Surface Science* 600 (2006) 1771–1779.

[17] C. Fauteux-Lefebvre, N. Abatzoglou, N. Braidy, I. E. Achouri, *J. of Power Sources* 196 (2011)7673-7680

[18] Y. Jiang, Q. Kang, J. Zhang, H. Dai, P. Wang, *Journal of Power Sources* 273 (2015) 554-560.

Capítulo 6

Ajuste de la Composición y del método de
preparación del Catalizador para APR

Liza Dosso

2016

Capítulo 6 - Ajuste de la Composición y del método de preparación del Catalizador para APR

El estudio termodinámico y los ensayos preliminares han permitido precisar el sistema catalítico de reacción como paso previo al estudio del catalizador. La selección del catalizador de Pt-Ni-Co más conveniente para la producción de hidrógeno por reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados se llevó a cabo utilizando el etilenglicol como reactivo modelo. El objetivo de este Capítulo es analizar el efecto de:

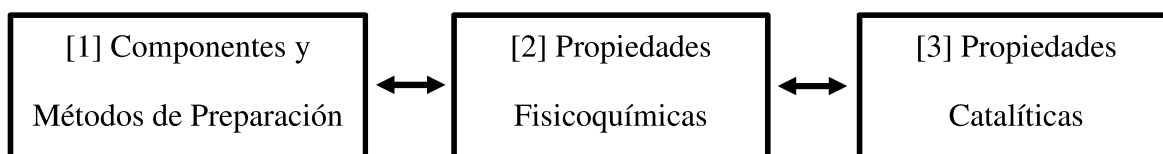
- la carga de Pt y efecto del Ni y/o Co en la fase activa y
- la metodología de incorporación de metales, sobre las propiedades fisicoquímicas y reactividad del catalizador.
- el tipo de precursores metálicos

Para el desarrollo de los catalizadores soportados presentados en este capítulo se utilizaron las alúminas preseleccionadas en los ensayos preliminares: Alúmina Spheres y Alúmina Pural MG63HT. A partir de estos soportes se prepararon catalizadores de Pt de referencia con una carga metálica de 1% en peso de metal. Para analizar el efecto del níquel y el cobalto, se prepararon catalizadores con 1% en peso de Pt y cargas variables de Ni y/o Co, manteniendo constante la carga metálica total de promotor en un 6% en peso. También se analizó el efecto de la disminución de la carga de Pt (0,5% en peso) con la relación de promotor más eficiente para favorecer la producción de hidrógeno. Seguidamente se analizó el efecto del método de incorporación del metal activo al soporte y su activación sobre propiedades, fundamentalmente dispersión metálica obtenida y comportamiento en APR de etilenglicol para obtener H₂. Por último se estudió el efecto del tipo de precursor metálico, analizando el comportamiento del catalizador preparado con diferentes precursores metálicos.

Las propiedades de la función metálica fueron estudiadas en catalizadores soportados en las alúminas seleccionadas y en catalizadores en los que el Pt o el Co fueron soportados en una esponja metálica de Ni, a los que denominamos catalizadores másicos debido a que toda su superficie debería ser activa. Para la organización de este capítulo se

presentan y discuten primero los resultados obtenidos con catalizadores soportados y luego algunos resultados obtenidos con los catalizadores másicos.

La metodología seguida en el trabajo experimental y en el análisis de los resultados se basa en el esquema de relaciones causales que existen en un catalizador entre:



Se trata de establecer correlaciones entre la reactividad de los catalizadores en la conversión de Etilenglicol en H_2 mediante APR (3), sus propiedades fisicoquímicas, responsables de dicha reactividad (2) y, entre éstas y la composición y/o método de preparación del catalizador (1), de forma tal que permitan maximizar el rendimiento y la selectividad a hidrógeno a partir de derivados de biomasa.

6.1 Catalizadores metálicos soportados

Para mejorar el desarrollo de un catalizador metálico soportado a base de Pt se analizaron dos posibilidades. La primera, fue la de modificar la metodología de anclaje del precursor metálico de manera de aumentar su dispersión metálica y su estabilidad, la segunda, la de co-depositarlo con otro metal de manera de mantener una alta dispersión del metal más activo e impedir, por efecto geométrico, la sinterización de las partículas de Pt. Siguiendo estas dos alternativas se prepararon varias series de catalizadores que se describen y caracterizan en los Capítulos 2 y 4, de esta Tesis.

En este Capítulo se evalúa el comportamiento catalítico en la reacción de APR de Etilenglicol de los catalizadores de mejores propiedades metálicas de todos los preparados y a partir de los resultados obtenidos en esta reacción se irá definiendo la mejor opción de composición de la fase metálica y metodología de preparación y estabilización del catalizador que nos llevarán a obtener un catalizador adecuado que

pueda tener un rendimiento aceptable en APR de hidrolizados de biomasa como fuente renovable de hidrógeno. Los ensayos para la selección de los catalizadores más adecuados se realizaron mediante experimentos de reformado en fase acuosa de una molécula modelo simple, como es el etilenglicol. El mecanismo de reacción mediante el cual el etilenglicol puede generar hidrógeno, propuesto por Dumesic y col. [1] fue analizado en la introducción de esta Tesis (Figura 1.5) y propone:

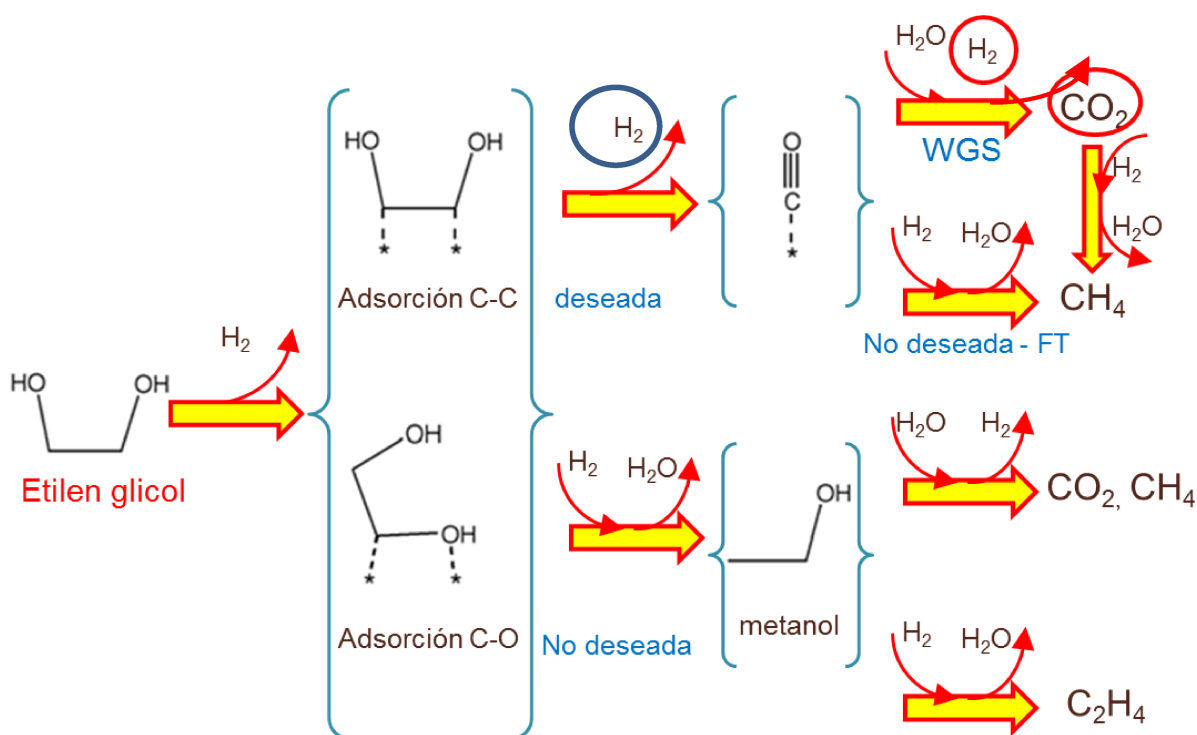
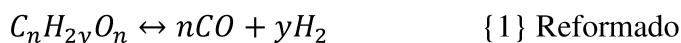


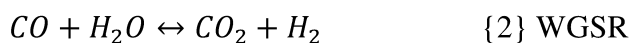
Figura 6. 1 Mecanismo de reacción de APR de etilenglicol, propuesto por Dumesic y col. [1]

Las reacciones deseables a partir de las cuales se genera hidrógeno catalizadas por centros metálicos son:

1. El reformado del hidrocarburo oxigenado, con formación de gas de síntesis:



2. La reacción de desplazamiento del gas de agua:



Los experimentos se llevaron a cabo con 0,5 g de catalizador, a temperatura constante de reacción de 225°C y una presión de 22 bares. Estas condiciones de prueba fueron

seleccionadas de varios estudios que optimizan el APR para un catalizador de Pt de alta carga, de modo de evaluar los nuevos catalizadores en las mejores condiciones de reacción.[1,2].

Para una primera selección, se hicieron ensayos de corta duración, 180 minutos, para analizar la actividad de cada serie de catalizadores. Los catalizadores que resultaron más prometedores fueron sometidos a pruebas de estabilidad para determinar cómo se comportan en periodos prolongados de reacción.

A continuación se detallan los resultados obtenidos.

6.1.1 APR de Etilenglicol sobre catalizadores IWI

Se comparó en reacción la serie de catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente sobre el soporte Alumina Spheres 2,5/210. Los experimentos de corta duración arrojaron los resultados expuestos en la Tabla 6.1.

Catalizador	Composición fase gas (%mol)				Rend H ₂ (%)	Selec H ₂ (%)	Conv C a gas (%)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄			
Pt(1)-IWI	66,5	1,6	31,6	0,3	7,4	79,5	9,3
Ni(3)-IWI	65,7	21,7	10,2	2,5	3,9	74,3	5,3
Co(3)-IWI	37,5	62,5	0,0	0,0	0,1	24,1	0,5
Pt(1)Ni(3)-IWI	40,0	9,4	39,7	10,9	5,5	26,7	20,7
Pt(1)Co(3)-IWI	55,0	2,8	41,8	0,5	6,8	71,7	9,4
Ni(3)Co(3)-IWI	21,8	78,2	0,0	0,0	0,1	11,3	1,3

Tabla 6. 1. Conversión, análisis de productos, rendimiento y selectividad a H₂ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores IWI.

Puede observarse que los catalizadores bimetálicos de Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI tienen rendimientos a H₂ similares al del Pt(1)-IWI, e igual o mayor conversión de C a fase gas, por lo que han sido seleccionados para estudiar su estabilidad en largos

periodos de tiempo. El catalizador de Ni(3)-IWI monometálico solo alcanza un rendimiento a H₂ de 3,9% y los catalizadores de Co(3)-IWI monometálico y Ni(3)Co(3)-IWI preparados por esta metodología no generan H₂ en las condiciones evaluadas.

Si observamos la conversión de etilenglicol a productos de carbono en fase gas, el catalizador bimetalico Pt(1)Ni(3)-IWI es el de mayor actividad de toda la serie, alcanzando valores muy por encima del catalizador de Platino. Los monometálicos de Pt(1)-IWI y Ni(3)-IWI muestran valores relativamente altos y los catalizadores de Co(3)-IWI y Ni(3)Co(3)-IWI, son los menos activos con conversiones que no alcanzan a superar 1,5%. Estos últimos catalizadores son descartados, dado que su actividad es muy baja en las reacciones de formación de H₂.

Teniendo en cuenta la selectividad a reacciones indeseables como la metanación, podemos observar en la Figura 6.2 que aquellos catalizadores que poseen níquel tienen altas selectividades a la producción de metano, mientras que aquellos que contienen cobalto, tienen una selectividad menor a la presentada por el catalizador testigo Pt(1)-IWI.

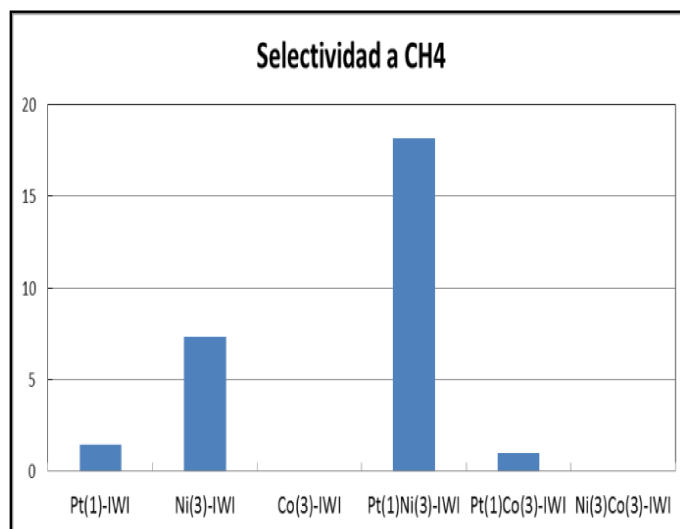


Figura 6. 2 Selectividad a metano de los catalizadores estudiados a 180 min de reacción.

Los resultados obtenidos en los experimentos de 180 min se utilizaron para seleccionar los catalizadores más activos. Con ellos se realizaron experimentos de larga duración. Los seleccionados fueron el catalizador testigo y ambos catalizadores bimetalicos

seleccionados: Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI. Los ensayos se realizaron en las mismas condiciones que los anteriores, pero por periodos de tiempo de 8 a 10 horas. Se estudió la evolución del comportamiento de los catalizadores y se graficó el rendimiento a H₂ en el tiempo, para compararlos con el catalizador testigo. A continuación, la Figura 6.3 muestra el rendimiento a H₂ de los catalizadores en los experimentos realizados.

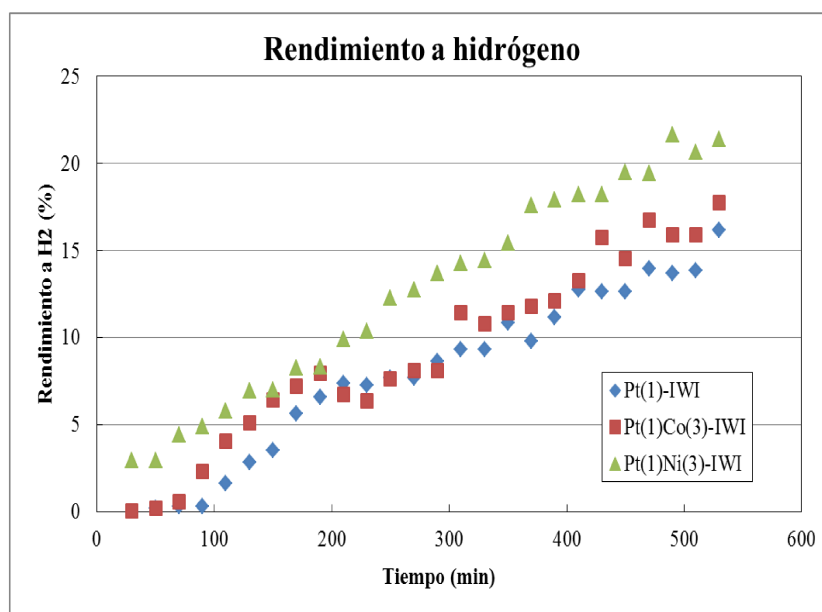


Figura 6. 3 Rendimiento a H₂ de los catalizadores IWI.

Podemos observar que ambos catalizadores bimetálicos conservan un comportamiento similar, en cuanto a estabilidad, al catalizador testigo. Además el crecimiento del rendimiento en el tiempo hasta aproximadamente 8 horas de reacción se corresponde con lo observado por Luo y col. [3].

Tanto Pt(1)Co(3)-IWI como Pt(1)Ni(3)-IWI muestran una mejora en el rendimiento a H₂, siendo el Pt(1)Ni(3)-IWI el que mayores valores alcanza, llegando al 21%, bastante por encima del 16% que muestra el Pt(1)-IWI.

Si analizamos las selectividades a H₂ y a CH₄ desarrolladas por estos catalizadores, hemos observado que estas sufren una “evolución” durante el transcurso de los experimentos, encontrando una estabilidad transcurridos uno 300 minutos de reacción,

que se mantiene a lo largo del tiempo que transcurre la reacción. La evolución de la selectividad a H_2 , para los tres catalizadores estudiados se muestra en la Figura 6.4.

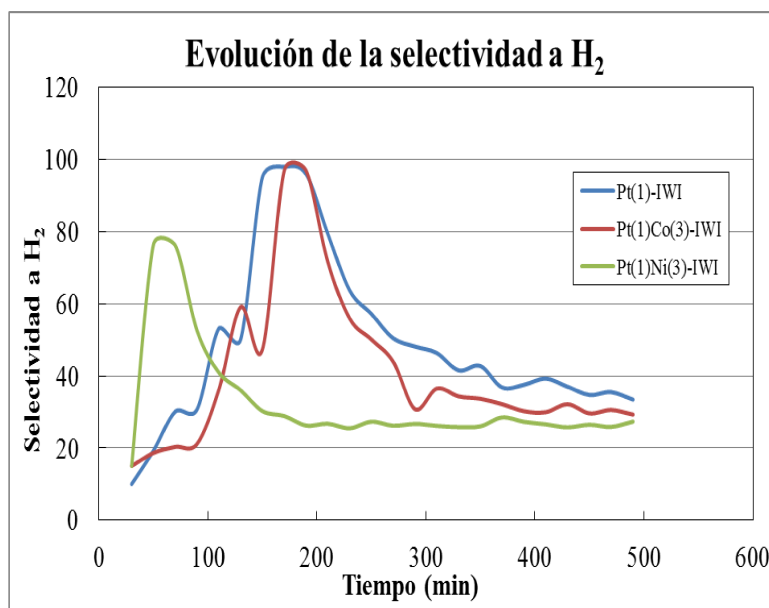


Figura 6. 4 Evolución de la selectividad a H_2 de los catalizadores Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI en función del tiempo de reacción.

A modo ilustrativo, se describen los casos de Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI, pero todos los catalizadores ensayados durante estos periodos de tiempo han presentado un comportamiento similar. Se observa que en el primer periodo del experimento, la selectividad a H_2 aumenta progresivamente hasta alcanzar valores hasta del 100%, en algunos casos. Después de un tiempo, comienza a descender hasta estabilizarse en un valor constante.

La principal reacción de interés, la deshidrogenación del polioliol, puede generar hidrógeno aun cuando la molécula no se descomponga totalmente a compuesto gaseoso. Es así que en principio, los catalizadores poseen una alta selectividad a H_2 que ven disminuida luego de unas horas de reacción, cuando se pierda actividad por la formación de coque y sinterización de la fase metálica y rendimiento a causa de la reacción de metanación.

En la Tabla 6.2 se detallan los valores estabilizados de las selectividades alcanzadas por los distintos catalizadores para los productos H_2 y CH_4 .

Catalizador	Selectividad	
	H ₂	CH ₄
Pt(1)-IWI	36,3	0,8
Pt(1)Co(3)-IWI	30,5	0,5
Pt(1)Ni(3)-IWI	26,7	7,2

Tabla 6. 2 Selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores IWI.

Resulta interesante destacar que, si bien la selectividad a H₂ disminuyó en ambos catalizadores bimetálicos, respecto al catalizador testigo, el agregado de Co al Pt disminuye la selectividad a CH₄ a un poco más de la mitad. Si se observan las fracciones molares en la fase gas, podemos concluir que el rendimiento a H₂ del Pt(1)Co(3)-IWI no aumenta, no por la producción de metano, sino por un pobre rendimiento en la reacción de WGS. Se considera así, que el agregado de una cantidad adecuada de Co al Pt, disminuye la selectividad a reacciones que pueden consumir el H₂ producido por las reacciones de reformado y WGS.

6.1.2 APR de Etilenglicol sobre catalizadores CMU

Siguiendo la misma metodología, se continuó con el estudio de los catalizadores preparados con el método CMU sobre el soporte Alumina Spheres 2,5/210. Los experimentos de corta duración arrojaron los resultados que se muestran en la Tabla 6.3

Catalizador	Composición fase gas (%mol)				Rend H ₂ (%)	Selec H ₂ (%)	Conv C a gas (%)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄			
Pt(1)-IWI	66,5	1,6	31,6	0,3	7,4	79,5	9,3
Pt(1)-CMU	34,2	0,7	64,5	0,5	9,9	31,8	31,2
Ni(3)-CMU	34,6	22,6	26,6	16,2	4,9	18,1	27,0
Co(3)-CMU	38,3	59,2	2,4	0,0	0,2	25,0	0,8
Pt(1)Ni(3)-CMU	34,6	13,0	39,6	12,8	4,8	21,4	23,1
Pt(1)Co(3)-CMU	44,6	4,6	50,5	0,3	10,9	32,3	34,0
Ni(3)Co(3)-CMU	44,1	12,6	27,5	15,8	4,5	25,5	17,5

Tabla 6. 3. Conversión, análisis de productos, rendimiento y selectividad a H₂ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores CMU.

En estos casos, se observa una clara mejora del rendimiento a H₂ en los catalizadores preparados por CMU respecto al catalizador testigo Pt(1)-IWI. El monometálico Pt(1)-CMU y el bimetálico Pt(1)Co(3)-CMU superan el desempeño del Pt(1)-IWI por casi 3 puntos. No sucede lo mismo con los monometálicos de Ni y Co, aunque ciertamente superan a sus pares preparados por el método de impregnación a humedad incipiente tradicional. Tampoco fueron buenos los resultados obtenidos para el Pt(1)Ni(3)-CMU. Considerando las proporciones de CO y CH₄ en la fase gas, este catalizador no debe favorecer apropiadamente la reacción de WGS y sin embargo si posee una alta actividad en la reacción de metanación.

El Ni(3)Co(3)-CMU presentó una mejora considerable de actividad mediante esta metodología de preparación, por lo que se decidió continuar su estudio.

De esta manera, se procedió a realizar los ensayos de 8 a 10 horas con los catalizadores Pt(1)-CMU, Pt(1)Co(3)-CMU y Ni(3)Co(3)-CMU, para luego compararlos con el catalizador testigo.

En la Figura 6.5 podemos observar la evolución del rendimiento a H₂ en función del tiempo de los catalizadores en estudio. Tanto Pt(1)-CMU como Pt(1)Co(3)-CMU superan ampliamente el rendimiento a H₂ del catalizador Pt(1)-IWI. El bimetálico Pt(1)Co(3)-CMU muestra una amplia ventaja sobre el resto de la serie durante los primeros 300 minutos de reacción, pero su actividad disminuye posteriormente. Los valores de rendimiento a H₂ que alcanza hacia el final del experimento, muy similares a

los del Pt(1)-CMU, indicarían que la fase de Co estaría sufriendo algún tipo de desactivación. Por otro lado, resulta muy interesante observar el comportamiento del Ni(3)Co(3)-CMU. Su actividad se estabiliza antes que la de los demás catalizadores y si bien apenas alcanza valores de un 8% de rendimiento a H₂, dado el bajo costo que implica la preparación de este catalizador, es prometedor para su utilización en la industria.

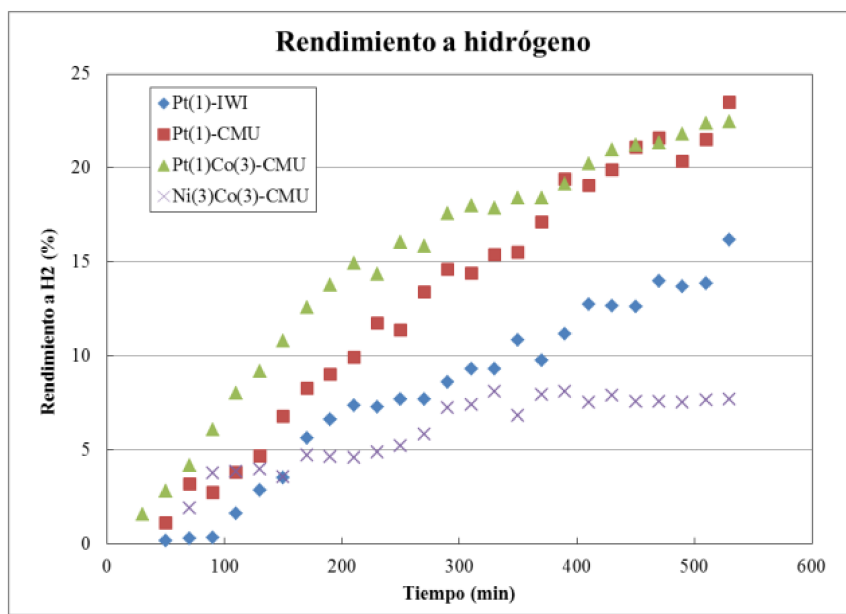


Figura 6. 5 Evolución del rendimiento a H₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores CMU y del catalizador testigo.

Una vez más, para completar el criterio de selección, se debe hacer un análisis de la selectividad a productos, una vez alcanzada su estabilización, por lo que detallamos las selectividades a H₂ y CH₄ en la Tabla 6.4:

Catalizador	Selectividad	
	H ₂	CH ₄
Pt(1)-IWI	36,3	0,8
Pt(1)-CMU	26,9	1,8
Pt(1)Co(3)-CMU	25,9	0,5
Ni(3)Co(3)-CMU	17,6	15,3

Tabla 6.4. Selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 180 min TOS en catalizadores CMU.

Nuevamente vemos que, aunque la selectividad a H_2 no es tan alta como la del Pt(1)-IWI, para el catalizador Pt(1)Co(3)-CMU la selectividad a CH_4 es mucho menor que para el catalizador testigo. De la misma manera que en los casos anteriores, el desempeño respecto a la reacción de WGS debe tenerse en cuenta.

6.1.3 Análisis de estabilidad de los catalizadores en APR de Etilenglicol.

Para caracterizar la desactivación sufrida por los catalizadores durante su período de reacción, se midió la cantidad de coque acumulada en su superficie. Para ello se realizaron los ensayos de oxidación a temperatura programada sobre los catalizadores utilizados en los ensayos de APR de etilenglicol. Mediante estos experimentos, es posible cuantificar la cantidad de coque depositado sobre los catalizadores una vez que estos han sido utilizados en las reacciones de interés y evaluar también el grado de polimerización del coque depositado.

Otra información importante respecto al mecanismo de desactivación puede ser obtenida estudiando los depósitos de coque acumulados en un mismo catalizador pero en períodos de operación diferentes. Para determinar de manera más precisa el tipo de coque formado sobre los catalizadores, se obtuvieron resultados de TPO para los catalizadores IWI y CMU utilizados en los ensayos de 180 minutos y en aquellos seleccionados para realizar los experimentos de 510 minutos. Los resultados se exponen en la Tabla 6.5.

Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores de Pt y de Pt(1)Co(3) preparados por ambos métodos fueron los más estables de la serie y acumularon un depósito de carbón menor al 2% después de 10 h de reacción, siendo el catalizador de Pt(1)-CMU el que acumuló la menor cantidad de coque. Nuevamente se confirma que el método de preparación por CMU, tanto para los catalizadores de Pt-Ni como para los de Pt-Co, parece aumentar tanto su reactividad que también aumenta la producción de coque.

Catalizador	%C	
	3 h	8 h
Pt-IWI	1,3	1,9
Pt-CMU	0,9	1,3
Ni-IWI	4,2	
Ni-CMU	2,5	
Co-IWI	2,1	
Co-CMU	2,4	
PtCo-IWI	0,8	1,3
PtCo-CMU	1,1	1,9
PtNi-IWI	2,6	3,1
PtNi-CMU	2,8	
NiCo-IWI	2,4	
NiCo-CMU	2,6	3,4

Tabla 6.5. Coque acumulado en catalizadores IWI y CMU, en experimentos de APR de Etilenglicol de diferente duración.

Los catalizadores con Níquel, por otro lado, se desactivan más fuertemente y acumulan más coque, superando el 2% aún a cortos periodos de reacción. Evidentemente su actividad deshidrogenante es más importante, indicando esto una mayor predisposición al “ensuciamiento”, por acumulación de coque debida a la mayor actividad metálica. Alrededor del **60%** del coque depositado se forma en las primeras 3 h de reacción. Esto demostraría que una vez estabilizado el catalizador, la formación de coque continúa en forma mucho más lenta. En todos los casos, el quemado completo del coque depositado se completó antes de los 50 minutos del ensayo de TPO, es decir, a temperaturas menores a los 500°C, por lo que podemos concluir que se trata de un carbón muy hidrogenado que puede removerse fácilmente. Esto es una ventaja para la recuperación de propiedades del catalizador, ya que si el coque se elimina a bajas temperaturas, la fase metálica no sufriría una sinterización importante durante el quemado del coque acumulado en el catalizador.

6.1.4 Efecto del soporte sobre las propiedades catalíticas

Para estudiar el efecto de la basicidad del soporte en APR de etilenglicol se analizó el comportamiento de los catalizadores preparados sobre Alúmina PURAL MG 63 HT. Estos catalizadores fueron preparados por el método IWI debido a que éste no se ve afectado por el pH del medio. Se prepararon dos catalizadores bimetálicos: Pt(1)Ni(3)-MG-IWI y Pt(1)Co(3)-MG-IWI. En este caso, el precursor de platino empleado fue ácido hexacloroplatínico.

La evolución del rendimiento a H₂ en función del tiempo de estos catalizadores comparados con el testigo, se muestran en la Figura 6.6.

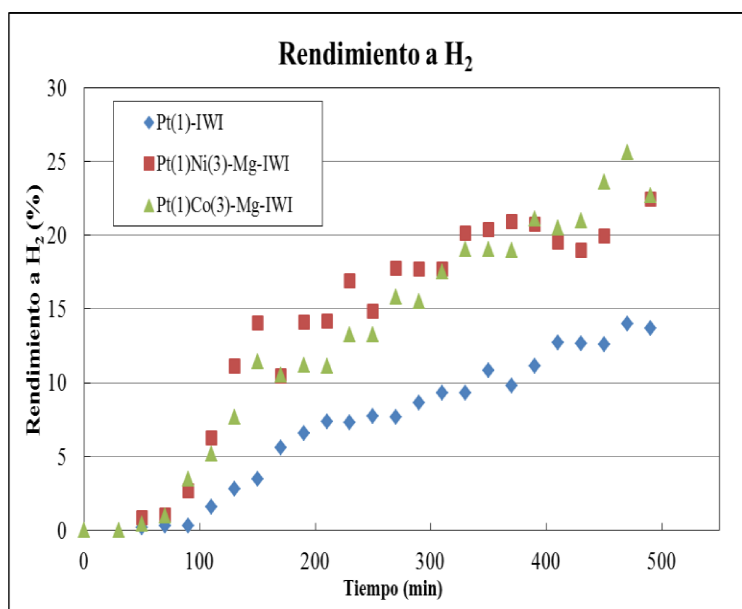


Figura 6.6. Evolución del rendimiento a H₂ en función del tiempo de reacción de los catalizadores preparados con soporte Pural MG63HT y del catalizador testigo.

Además la Tabla 6.6 presenta los valores de selectividad a H₂ y CH₄ y de la conversión de C a productos en fase gas de los catalizadores en estudio.

Catalizador	Selec. a H ₂	Conv. C a gas	Selec. a CH ₄
Pt(1)-IWI	34,54	38,89	0,83
Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	32,09	60,52	6,41
Pt(1)Co(3)-MG-IWI	35,63	67,20	1,94

Tabla 6.6. Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores MG-IWI.

Se observa que ambos bimetálicos presentan mayores rendimientos a H₂, con similares valores de selectividad a hidrógeno a los del testigo. Se observa también que la selectividad a metano es superior para los bimetálicos, siendo su valor más atenuado por el Co que por el Ni. A pesar de la producción del metano, el catalizador de Pt-Co tiene un rendimiento y una selectividad a H₂ superior al catalizador testigo.

Si comparamos los valores de rendimiento y selectividad a H₂ y CH₄ obtenidos con el soporte con Mg (Tabla 6.6 y Figura 6.6) con los equivalentes del catalizador de igual carga metálica pero preparado sobre alúmina, Pt(1)Co(3)-IWI (Tabla 6.2 y Figura 6.3) vemos que el rendimiento a H₂ se ha incrementado en el soporte con Mg de un 17% a un 22,5% y la selectividad pasa de 30,5% a 35,6%. A pesar de que hay un aumento de la selectividad a metano, el soporte con Mg mejora la producción de H₂.

6.1.5 Efecto del método de incorporación y activación de la función metálica

Previamente, determinamos que la adición de cobalto disminuye la selectividad a productos indeseables como metano y la formación de coque, mientras que la incorporación de la fase metálica mediante el método de Combustión de la Matriz de Urea aumenta la actividad general del catalizador, incrementando la conversión del reactivo a productos en fase gaseosa.

Es evidente que el método CMU es una variante superadora en cuanto a la tecnología de preparación del catalizador que genera ciertas irregularidades en la superficie del soporte que provocan un aumento de los sitios de anclaje del metal, generando una superficie metálica activa más estable y dispersa en donde la molécula de CO puede

adsorberse en un mayor número de centros (respecto a los conseguidos mediante la preparación tradicional por el método IWI). Este aumento de centros activos mejora las posibilidades de adsorción y reacción tanto de reactivos como de productos intermedios.

También es evidente que una combustión violenta de la matriz de urea impregnada con los precursores metálicos del Pt y los precursores de los promotores, puede causar un efecto de pantalla de los átomos de promotor (Co o Ni) respecto de los de Pt que podrían quedar tapados por el promotor, más aun estando en una relación inferior.

Para aprovechar la generación de mayor número de sitios de anclaje que genera el método CMU y evitar que partículas de Pt queden tapadas por Ni o Co, se prepararon catalizadores bimetalicos con una técnica “mixta” con el agregado del promotor mediante el método CMU y el agregado del precursor del Pt por el método IWI. Estos catalizadores se denominaron Pt(1)Ni(3)-Mix y Pt(1)Co(3)-Mix y fueron preparados sobre la alúmina pura.

De igual manera que en los casos anteriores, se utilizó el reformado de etilenglicol para analizar el comportamiento general de los catalizadores en APR. Se realizaron experimentos de larga duración para tener en cuenta además, su estabilidad en reacción.

La evolución del rendimiento a H₂ en función del tiempo de estos catalizadores comparados con el testigo, se muestran en la Figura 6.7.

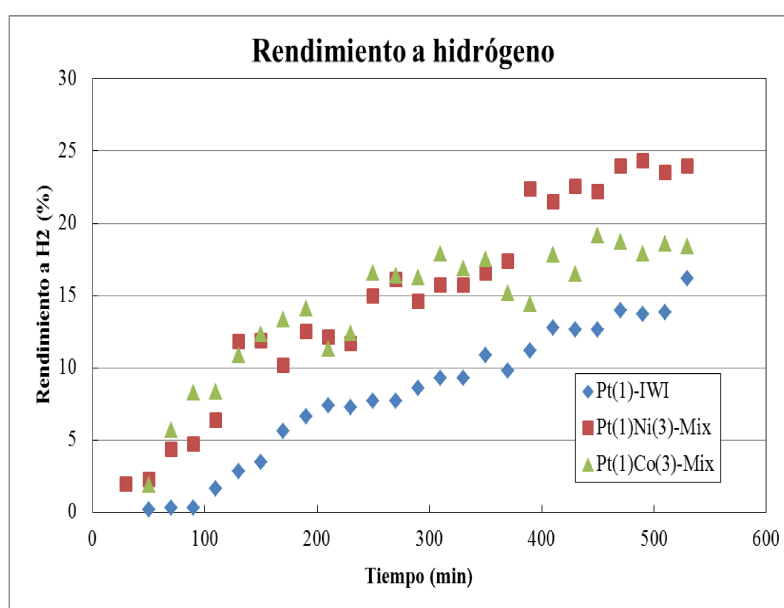


Figura 6.7. Evolución del Rendimiento a H₂ catalizadores de preparación mixta entre CMU e IWI en función del tiempo de reacción.

Al igual que los anteriores catalizadores bimetálicos con platino, el rendimiento a H₂ de estos bimetálicos es superior al del catalizador testigo de Pt(1)-IWI. El Pt(1)Co(3)-Mix alcanza valores de rendimientos de un 18%, mientras que Pt(1)Ni(3)-Mix llega hasta 25% de rendimiento a H₂. Una diferencia entre estos catalizadores es que la actividad del Pt(1)Co(3)-Mix se estabiliza a los 400 minutos de reacción, mientras que el Pt(1)Ni(3)-Mix mantiene una actividad creciente.

Catalizador	Selectividad	
	H ₂	CH ₄
Pt(1)-IWI	36,3	0,83
Pt(1)Ni(3)-Mix	39,6	2,31
Pt(1)Co(3)-Mix	37,1	1,87

Tabla 6.7. Selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores Mix.

Las selectividades a H₂ y CH₄ también se vieron afectadas por el método de preparación mixta, como se detalla en la Tabla 6.7.

Mientras la selectividad a H₂ se mantiene igual o incluso supera a la del catalizador testigo, la selectividad a CH₄ resulta similar, sino menor a la observada en los mismos bimetálicos preparados por cualquiera de los otros dos métodos.

Esto indica que este método de preparación resulta en:

- Una leve mejora en el rendimiento a H₂ del catalizador testigo de un 1-2%.
- Una leve mejora de casi un 1% en la selectividad a H₂.
- Una selectividad a productos indeseables por debajo del 3%.

El empleo de una sal clorada de platino, si bien podría alterar la basicidad del catalizador, podría promover la estabilidad de las partículas metálicas.

Todas estas serían ventajas respecto a los métodos individuales de preparación presentados con anterioridad.

6.1.6 Efecto de la carga y relación metálica

La selectividad a CH_4 que presenta el catalizador de Ni(3)Co(3)-CMU en APR de etilenglicol, resulta demasiado alta. Considerando que el Co parece tener un efecto inhibitor sobre la reacción de metanación, se prepararon catalizadores con distinta relación másica de Ni-Co, pero que conservaban el mismo porcentaje total de metal que el original, es decir, un 6%.

En el capítulo anterior, se mostraron los resultados de deshidrogenación de ciclohexano para esta serie de catalizadores y se encontró que, para esta reacción, el catalizador Ni(1,5)Co(4,5)-CMU resultaba tener mejor actividad. En vista a estos resultados, se comparó este catalizador con el Ni(3)Co(3)-CMU original en una reacción de APR de etilenglicol. La Figura 6.8 muestra la evolución del rendimiento a H_2 para estos dos catalizadores con diferente relación másica Ni/Co.

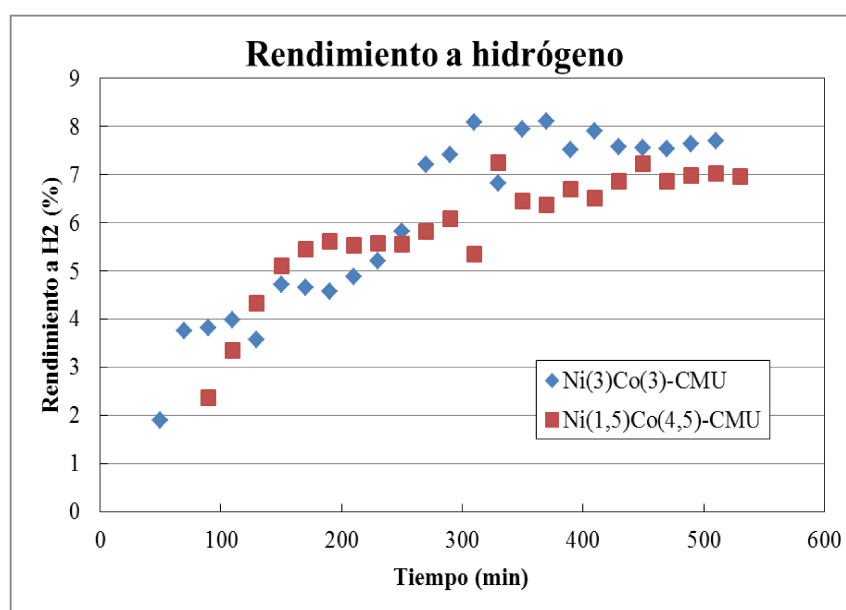


Figura 6.8. Evolución del Rendimiento a H_2 en función del tiempo de catalizadores Ni-Co de distinta relación másica en la reacción de APR de Etienglicol.

Lo que se pudo observar es que el rendimiento a H_2 no disminuyó en gran medida con la variación de relación másica entre ambos metales. Pero la modificación más significativa fue la que se dio en cuanto a selectividades. La Tabla 6.8 muestra la

selectividad a H₂ y CH₄ en ambos catalizadores en APR de Etilenglicol estabilizados después de 500 min de reacción.

Catalizador	Selectividad	
	H ₂	CH ₄
Pt(1)-IWI	36,3	1,8
Ni(3)Co(3)-CMU	17,6	15,3
Ni(1,5)Co(4,5)-CMU	72,4	4,3

Tabla 6.8. Selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores Ni-Co-CMU.

En la Tabla 6.8 podemos comparar las selectividades entre los catalizadores de Ni-Co y el catalizador testigo. La modificación de la relación másica entre el níquel y cobalto no solo disminuyó la selectividad a CH₄, para acercarse más a la del catalizador de platino, sino que aumentó enormemente la selectividad a la producción de H₂. Todo esto sin disminuir en gran medida la capacidad del catalizador de producir hidrógeno, lo que implica una mejora de gran valor a tener en cuenta.

Paralelamente, se analiza la disminución de la carga del metal más costoso, en este caso el platino. Para esto, se analizó disminuir la carga a la mitad, preparando un catalizador bimetalico, del tipo Pt(0,5)Co(3)-Mix y un catalizador trimetalico Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix, dónde tanto el níquel como el cobalto estuviesen incorporados mediante el método CMU. Se utilizó la combinación de Ni y Co que minimizó la producción a CH₄ en el caso de los bimetalicos Ni-Co.

La Tabla 6.9 muestra valores de conversión a benceno de estos catalizadores utilizando para su caracterización, la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano:

Catalizador	Conv a Bz.(%)
Pt(0,5)Co(3)-Mix	81,44
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(3,5)-Mix	84,72

Tabla 6.9. DCH en catalizadores Pt-Co-Mix y Pt-Ni-Co-Mix con 0,5% de Pt.

Ambos catalizadores tienen una elevada actividad deshidrogenante, lo que los vuelve buenos candidatos para una prueba en reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados. Por ello, se realizaron experimentos de APR de etilenglicol de 8 horas de duración para estudiar el comportamiento de estos catalizadores en reacción.

En la Figura 6.9 podemos observar el rendimiento a H_2 en función del tiempo de ambos catalizadores comparados con el catalizador testigo Pt(1)-IWI.

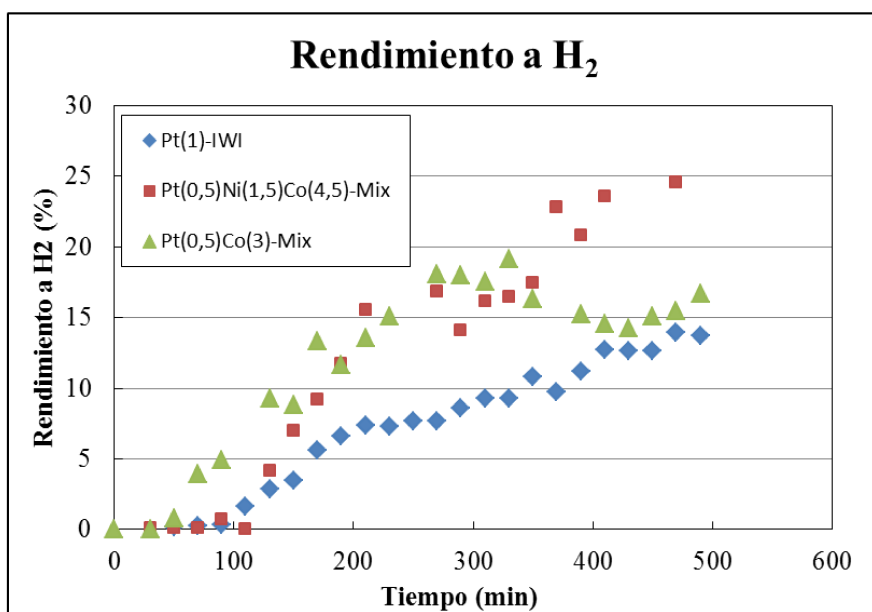


Figura 6.9. Rendimiento a H_2 en función del tiempo e APR de Etilenglicol de catalizadores con menor carga de Pt.

Aquí ocurre algo interesante. Ambos catalizadores con disminución de carga metálica de Pt muestran una capacidad de producción de H_2 más elevada que el catalizador testigo Pt-IWI, con 1% de Pt. Además, la evolución del H_2 muestra que mientras que Pt(0,5)Ni(1,5)Co(3,5)-Mix tiene una producción creciente, Pt(0,5)Co(3)-Mix llega a una meseta de rendimiento a H_2 a los 300 minutos de reacción. Esto estaría indicando que el agregado de Ni al catalizador mantiene la actividad catalítica para la reacción de reformado mejorando su performance para generar H_2 .

Catalizador	Selectividad	
	H ₂	CH ₄
Pt(1)-IWI	36,33	0,83
Pt(0,5)Co(3)-Mix	34,81	1,93
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	56,50	18,26

Tabla 6.10. Selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en catalizadores Pt-Co-Mix y Pt-Ni-Co – Mix con 0,5% de Pt.

Observando los valores de selectividades (Tabla 6.10), vemos que el Pt(0,5)Co(3)-Mix tiene valores muy similares al Pt(1)-IWI, lo que resulta alentador. Sin embargo, si planeamos utilizarlo para alimentaciones más complejas, necesitamos que su actividad se mantenga en el tiempo y es evidente que su estabilización se da tempranamente en el ensayo.

En cambio, el catalizador trimetálico logra mantener rendimiento y selectividad a H₂ superiores, aún con una alta selectividad a metano.

6.1.7 Desactivación por coque en catalizadores con precursor H₂PtCl₆

Los catalizadores soportados preparados por la técnica mixta (CMU-IWI) que se han discutido en la segunda parte de este capítulo, se prepararon buscando una alternativa para mejorar la estabilidad del platino, mediante la utilización de un precursor que genere sitios ácidos superficiales, tal como el H₂PtCl₆. La generación de acidez superficial mediante la incorporación de cloro a un soporte constituido básicamente por alúmina aumenta la interacción metal-soporte y estabiliza en superficie partículas metálicas de menor tamaño. La acidez superficial puede generar modificaciones de la selectividad del catalizador y de su estabilidad por aumentar la velocidad de formación de coque. De este modo se intentó evaluar la importancia de la sinterización del metal y de la velocidad de formación de coque sobre la estabilidad catalítica en la reacción objetivo.

Como se observó en la caracterización mediante micrografía SEM, no se logra una completa eliminación del cloro en la superficie del catalizador, por lo que su efecto sobre la formación de depósitos carbonosos, debe ser analizado.

Se puede visualizar una buena generación de hidrógeno y estabilidad en los catalizadores preparados con este precursor durante los experimentos, por lo que se midió mediante un experimento de oxidación a temperatura programada la cantidad de coque depositado en cada catalizador después del experimento de 8 horas de reacción y así concluir su efecto en la desactivación.

Catalizador	% C
Pt(1)Ni(3)-Mix	9,5
Pt(1)Co(3)-Mix	5,9
Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	16,6
Pt(1)Co(3)-MG-IWI	6,5
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	3,8
Pt(0,5)Co(3)-Mix	2,0

Tabla 6.11. Coque acumulado en catalizadores Mix y MG-IWI, en experimentos de APR de Etilenglicol de 8 h de duración.

Se evidencia, en la Tabla 6.11, que existe una marcada superioridad en la deposición de coque respecto a los catalizadores preparados con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_4$. Este coque sigue siendo altamente hidrogenado y se quema a temperaturas menores a 500°C.

Nuevamente, la presencia de Cobalto disminuye la deposición de coque sobre los catalizadores.

6.1.8 Estudio cualitativo de la fase líquida.

En el APR de hidrocarburos oxigenados se obtienen como productos de reacción una mezcla de gases y líquido que se separa después de pasar por un condensador del equipo de ensayo. Como nuestro objetivo es desarrollar un catalizador capaz de mejorar la producción de hidrógeno, los análisis de los productos se concentraron en la fase gas. No obstante algunos productos de reacción pueden condensar a temperatura ambiente y quedar disueltos en la fase líquida que se separa en el separador de fases. Los hidrocarburos oxigenados disueltos en agua y no reaccionados podrían ser reciclados

como alimentación del reactor. Por ello es importante establecer la composición del producto líquido o al menos identificar que productos líquidos se están generando.

Se analizó mediante cromatografía gaseosa la fase líquida a la salida del condensador, para establecer cualitativamente cuales son los principales subproductos observados en nuestro sistema de reacción. Esto permite evaluar el tipo de reacciones desfavorables por las cuales se pierde la oportunidad de generar hidrógeno, además de la metanación.

Se realizaron inyecciones de 0,5 µl de la solución obtenida a la salida del condensador cada 2 o 3 horas de reacción. Se determinó la proporción de reactivo y productos indeseables, en cada caso.

Estas pruebas se realizaron el dos de los catalizadores que presentan cloro en la superficie: Pt(1)Ni(3)-Mix y Pt(1)Co(3)-Mix. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.12.

Inyección	Pt(1)Co(3)-Mix			Pt(1)Ni(3)-Mix		
	%Etilen.	%Etanol	%Ác. Acético	%Etileng.	%Etanol	%Ác. Acético
1	100	0	0	100	0	0
2	97	2	0	84	16	0
3	89	9	2	52	45	3
4	47	46	7	19	75	6

Tabla 6.12. Composición del producto condensado obtenido por APR de Etienglicol sobre catalizadores Mix y recolectado a diferentes tiempos de reacción.

Se observa una marcada tendencia a los mecanismos de deshidratación con aparición de etanol por encima de los de deshidrogenación y reordenamiento, lo que da lugar a la formación de ácido acético. Este tipo de reacciones ocurren sobre los sitios ácidos y son la principal pérdida de reactivo útil en fase líquida.

6.2. Catalizadores másicos

En esta sección se describe el comportamiento de los catalizadores que fueron preparados por incorporación de una segunda fase metálica a un malla de Ni-Celmet®. Estos catalizadores también fueron puestos a prueba con nuestra molécula “testigo”, el etilenglicol.

Los experimentos se realizaron en el mismo sistema que el utilizado para los catalizadores soportados, con discos de mallas puras o modificadas y condiciones de reacción iguales a las descritas anteriormente.

6.2.1 *Reacción de mallas sin modificar*

Para analizar la actividad intrínseca de la malla de Ni-Celmet® para la reacción de reformado, se realizó un ensayo con 4 discos de 9 mm de diámetro, previamente tratados para la limpieza de los mismos, con condiciones de reducción, temperatura de reacción y caudal de solución de reactivo iguales a las utilizadas para los catalizadores soportados.

La reducción in situ que se realizó entonces, fue de 1 hora en corriente de H₂, a 500°C.

Este experimento no resultó satisfactorio ya que no se registraron cantidades apreciables de los productos de reacción a la salida del sistema.

Las temperaturas de reducción de los catalizadores que contienen Ni siempre son bastante elevadas dada la dificultad de este metal a pasar a su fase metálica [4]. Por esta razón y en vista de los resultados obtenidos anteriormente, se decidió aumentar tanto el tiempo como la temperatura de la reducción in situ realizada. La segunda reducción se realizó entonces a 600°C durante 2 horas en corriente de H₂, manteniendo las demás variables como en el caso anterior. Nuevamente se realizó la experiencia de reformado, pero sin embargo, después de 6 horas de reacción el rendimiento a H₂ apenas alcanzó un 2%.

Si bien este resultado no es satisfactorio desde el punto de vista catalítico, esta malla puede resultar un excelente soporte para una segunda fase metálica ya que es completamente neutra en cuanto a acidez y además puede incluso ofrecer un mínimo de actividad bajo las condiciones adecuadas.

6.2.2 Reacción de mallas modificadas

En el Capítulo 2 se describe el agregado de una segunda fase metálica a las mallas de Ni-Celmet.

Para la evaluación de las propiedades catalíticas de estas mallas modificadas en reformado de APR de etilenglicol, se seleccionaron 4 discos de mallas de 0,9 mm de diámetro, con una masa promedio de 0,055g cada uno. Se los recubrió con níquel mediante electrodeposición hasta que en cada disco se depositó una masa promedio de 0,007 g por disco.

Posteriormente, se recubrieron de un 1% de Pt y luego se probaron en reacción de reformado en fase acuosa de etilenglicol.

Lamentablemente, estos catalizadores tampoco mostraron una actividad destacable en la reacción de reformado. Luego de 4 horas de reacción no mostraban una generación de gas capaz de sostener la presión del sistema. Luego de los experimentos, se determinó que la cantidad de coque depositado sobre los discos fue de un 2,3%

Estos resultados previos no nos permiten sacar conclusiones y se deberá continuar estudiando este sistema. La malla de Ni-Celmet por el momento no ha permitido preparar un catalizador adecuado para APR de hidrocarburos oxigenados para generar H₂.

6.3 Conclusiones

La reacción de reformado en fase acuosa de etilenglicol actúa como un modelo del tipo de sistema que se puede encontrar en el APR de hidrocarburos oxigenados tales como los derivados de residuos lignocelulósicos. Esta molécula provee, en su transformación, todos los productos de interés, así como productos indeseables, por lo que resulta muy útil a la hora de evaluar catalizadores aptos para APR.

El tipo de metal y su combinación con otros es el principal factor a tener en cuenta a la hora de intentar obtener grandes rendimientos e importantes selectividades. El Platino resulta ser el que aporta mayores rendimientos y selectividades a H_2 , mientras que el cobalto inhibe las reacciones indeseables de metanación y la formación de coque. El níquel tiene una buena actividad para el reformado, pero su alta actividad en la reacción de metanación desluce su capacidad de generar hidrógeno. Sin embargo, combinado con cobalto en las proporciones adecuadas, parece ofrecer una excelente posibilidad para producir catalizadores de bajo costo y buena selectividad para APR.

El método de preparación tiene un gran impacto en la capacidad del catalizador de reformar el carbohidrato, ya que es evidente que la reacción necesita de una fase dispersa estable para generar los productos de interés y, el método de incorporación por CMU genera irregularidades en las fases metálicas que son aprovechadas en la reacción. Resulta evidente que cuanto mayor porcentaje metálico posee el catalizador, más significativo el cambio en cuanto a la actividad, al utilizar este método.

La utilización de una técnica combinada de catalizadores bimetálicos de platino permite obtener las mejores ventajas de los dos métodos de incorporación estudiados, además de permitir el uso de distintos precursores de Pt.

El soporte modificado con óxido de magnesio comercial, ofrece ventajas similares a los catalizadores mixtos sobre alúmina comercial. Lamentablemente, debido a la imposibilidad de realizar la técnica de CMU sobre este soporte, no es posible combinarlo con este método de preparación.

El agregado de un precursor de platino de carácter ácido no parece influir directamente en la generación de metano, pero si tiene un efecto marcado en la deposición de coque

sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, también se obtuvieron catalizadores altamente selectivos a H_2 , utilizando H_2PtCl_6 como precursor, lo que resulta un aliciente que nos deja entrever la capacidad del cloro de mantener la actividad del Platino durante todo el experimento.

Por último, las mallas de Ni-Celmet® ofrecen un soporte interesante para catalizadores mixtos de Pt-Co que encontrarían en este material un soporte de propiedades mecánicas ideales para soportar las condiciones de reacción del reformado en fase acuosa pero por el momento no se han encontrado las condiciones apropiadas de preparación ni la relación adecuada de catalizador/alimentación.

6.4 Referencias

- [1] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, and J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B.* 56 (2005) 171-186
- [2] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *App. Catal. B.* 43 (2003) 13–26.
- [3] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P. P. Edwards, *Fuel* 87, (2008), 3483–3489.
- [4] D. Yu, M. Zhu, T.A. Utigard, M. Barati, *Minerals Engineering* 54 (2013) 32–38

Capítulo 7

APR de glicerol y sorbitol: Efecto de la alimentación sobre las propiedades catalíticas

Liza Dosso

2016

Capítulo 7 – APR de glicerol y sorbitol: Efecto de la alimentación sobre las propiedades catalíticas

Ya establecimos en el capítulo 3 que La ruta catalítica para la producción de H_2 y CO_2 mediante el proceso de APR de compuestos oxigenados implica la rotura de enlaces C-C, así como de enlaces C-H y/o O-H para formar especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Un esquema que se ha adaptado del mecanismo propuesto por Davda y col., para el APR de glicerol y sorbitol [1] se muestra en la Figura 7.1.

La fragmentación de estos enlaces se produce con mayor facilidad al emplear catalizadores con metales tales como el Pt, Pd, Rh, Ru [2]. Con la finalidad de producir H_2 los metales como el Pt o el Pd muestran una gran actividad, mientras que el Ni es activo pero produce mayor cantidad de alcanos. En nuestros estudios de APR de Etilenglicol presentados en esta Tesis hemos demostrado que el Co también tiene un efecto inhibitor de la formación de hidrocarburos (metano principalmente) y que a su vez dependiendo del método de incorporación de los metales, puede mejorar el rendimiento y la selectividad a H_2 .

La Figura 7.1 es una representación esquemática de las diferentes rutas de reacción posibles en la formación de hidrógeno, alcanos (que pueden alcanzar un tamaño entre C1 a C15) y principales derivados oxigenados sobre un catalizador metálico para procesar moléculas derivadas de la biomasa. El camino deseado para la producción de H_2 a partir de compuestos oxigenados, como decíamos anteriormente, implica la fragmentación de los enlaces C-C, así como enlaces C-H o O-H para formar CO adsorbido sobre la superficie del catalizador seguido de su eliminación mediante la reacción de intercambio (WGS) para formar CO_2 e H_2 , ya que cantidades elevadas de CO en la superficie del catalizador puede conducir a una baja actividad catalítica. Las rutas que inhiben la formación de H_2 transcurren por la fragmentación de los enlaces C-O y la hidrogenación de CO y CO_2 para dar lugar alcanos que pueden alcanzar tamaños entre C7 a C15 [3], dependiendo del tipo de alimentación, las condiciones de operación y el catalizador empleado en el proceso, siendo una vía en la formación de biocombustibles. Otra vía para la obtención de cadenas largas de alcanos es a través de

la formación de enlaces C-C de dos moléculas que contengan grupos carbonilo mediante una condensación aldólica. También en este esquema se puede observar como bajo la atmósfera de H_2 que se produce en la reacción, tanto el CO como el CO_2 pueden sufrir reacciones de metanación y de Fischer-Tropsch [4].

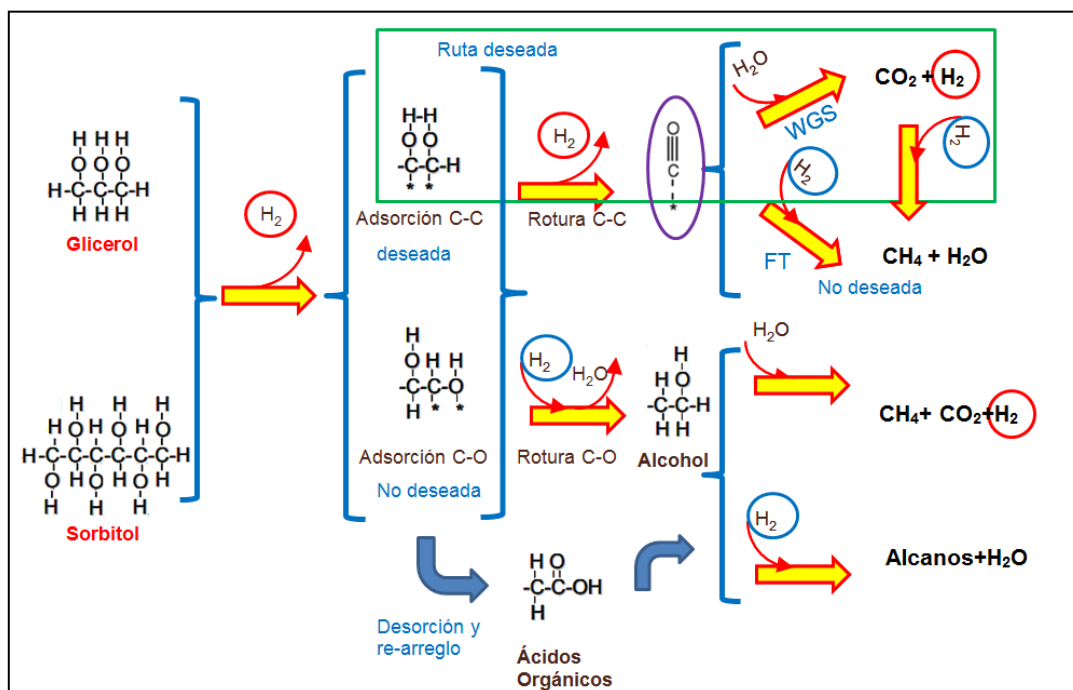


Figura 7. 1 Representación de los caminos de reacción en Reformado en Fase Acuosa de Glicerol y Sorbitol

El desarrollo y selección de catalizadores se ha llevado a cabo utilizando como reacción modelo al APR de etilenglicol, analizando la capacidad de generar hidrógeno de las diferentes funciones metálicas activas y su estabilidad. En este estudio se han optimizado metodologías de incorporación de la función metálica y el efecto de las relaciones entre los metales que la conforman, Pt-Ni-Co. Continuando con este proceso de selección del catalizador más apto y económico para APR de hidrocarburos oxigenados, en este capítulo se busca determinar cuál es la mejor combinación metal-soporte-preparación para afrontar el reformado en fase acuosa de una alimentación de mayor complejidad, tal como el glicerol y el sorbitol. Asimismo se pretende evaluar el efecto de la complejidad de la alimentación en las propiedades catalíticas.

Para este estudio, se seleccionaron los catalizadores de mejor rendimiento y se los comparó con el catalizador testigo, base, que es el Pt(1)-IWI.

Las características a tener en cuenta para la preselección de catalizadores son las vinculadas a una mejor producción de H_2 , maximizando la selectividad al mismo

mediante la reacción de reformado y la reacción de gas de agua y minimizando la selectividad a metanación y a deshidratación.

7.1 Características de preselección de catalizadores

Teniendo en cuenta lo que se busca maximizar, de los experimentos llevados a cabo con etilenglicol se consideró:

- El rendimiento a H₂ del catalizador en APR de etilenglicol
- La selectividad a H₂
- La selectividad a CH₄
- La formación de coque en el catalizador.
- La carga metálica de platino.

Para el análisis del efecto de la alimentación se realizó una preselección de 5 catalizadores, a saber: Pt(1)Co(3)-Mix, Pt(1)Co(3)-Mg, Pt(1)Ni(3)-Mix, Pt(1)Ni(3)-Mg y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix y Pt(1)Co(3)-CMU.

En el capítulo anterior se determinaron los valores de las variables de interés alcanzados por estos catalizadores en APR de Etilenglicol. A continuación, la Tabla 7.1 muestra los valores de conversión y selectividades alcanzadas por estos catalizadores después de 480 minutos de reacción en los experimentos de reformado de etilenglicol.

	Selec. H ₂	Conv. a gas	Selec. CH ₄
Pt(1)-IWI	36,3	38,9	0,8
Pt(1)Co(3)-CMU	25,9	82,4	0,5
Pt(1)Co(3)-Mix	37,1	49,3	1,7
Pt(1)Ni(3)-Mix	39,6	58,5	2,3
Pt(1)Co(3)-MG-IWI	35,6	67,2	1,8
Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	32,1	60,5	6,4
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	56,5	56,9	18,3

Tabla 7. 1 . Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Etilenglicol a 480 min TOS en los catalizadores de mejor comportamiento.

Podemos observar que en todos los casos hay una mejora de rendimiento y selectividad a H_2 , pero sin embargo, en ningún caso se logró alcanzar valores menores de selectividad a CH_4 . Sin embargo, estos valores se mantuvieron por debajo del 2 % en los bimetálicos de Pt y Co y también se tuvo en cuenta que estos catalizadores están preparados con H_2PtCl_6 y en algunos casos, con menor carga de este metal.

7.2 Reformado en fase acuosa (APR) de Glicerol

Una vez preseleccionados los catalizadores, se realizaron experimentos con una alimentación más compleja, como el Glicerol. En el capítulo 2 se detallaron las características de la molécula de glicerol. Es un poliol de 3 carbonos con una masa molecular de 92,09 g/mol y, en reformado en fase acuosa, puede producir idealmente hasta 7 moléculas de H_2 por molécula.

Se probaron los catalizadores en el mismo sistema de reacción, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, con una solución de glicerol al 10 % p/p.

La duración de los experimentos fue de 8 horas y se determinaron los mismos datos que para los estudios previos con etilenglicol, con la salvedad que el factor R en este caso es de 3/7.

7.2.1 Catalizadores de técnica mixta

En primera instancia, se experimentó con los catalizadores preparados por la técnica mixta. Estos catalizadores presentaron una elevada selectividad a H_2 y un excelente rendimiento.

Los resultados obtenidos en cuanto al rendimiento de H_2 en reformado en fase acuosa de glicerol se comparan con el del catalizador testigo y se ilustran a continuación, en la Figura 7.2.

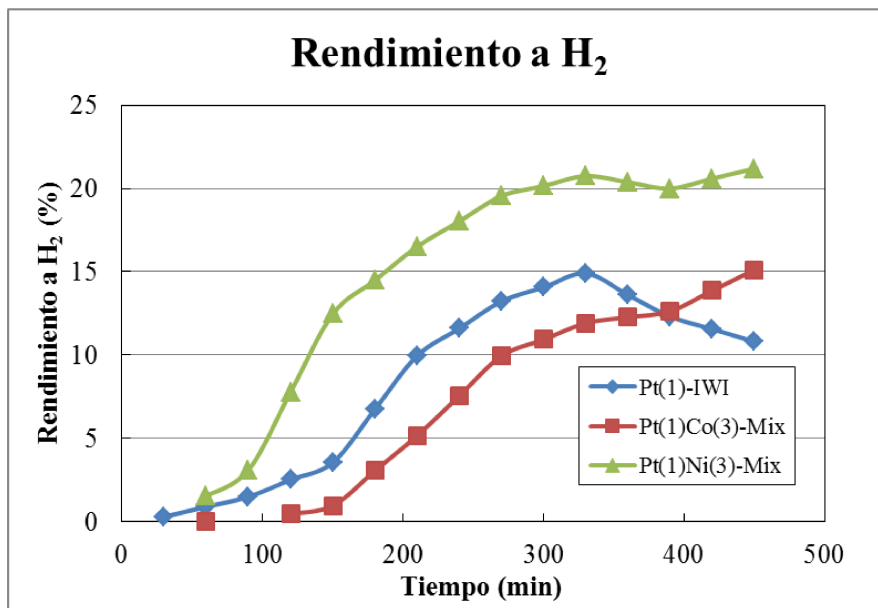


Figura 7. 2 Rendimiento de H₂ en reformado en fase acuosa de glicerol del Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-Mix y Pt(1)Ni(3)-Mix.

Ambos catalizadores muestran un rendimiento creciente durante todo el experimento, diferenciándose así de la pérdida de actividad descrita por Pt(1)-IWI. Esto indicaría que los promotores, tanto Ni como Co, ayudan a mantener la actividad del catalizador durante más tiempo.

Así mismo, Pt(1)Ni(3)-Mix supera el rendimiento de Pt(1)-IWI durante la duración de toda la experiencia.

Respecto a las demás variables, se comparan en la Tabla 7.2

Catalizador	Select. H ₂	Conv. de C a gas	Select. CH ₄
Pt(1)-IWI	35,6	31,1	15,0
Pt(1)Co(3)-Mix	55,5	22,7	7,7
Pt(1)Ni(3)-Mix	41,7	43,3	11,0

Tabla 7. 2 Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizadores Pt-Ni y Pt-Co - Mix

El catalizador mixto de cobalto, que iguala en actividad al de Pt puro, supera su selectividad y disminuye la selectividad a metano prácticamente a la mitad. Sin embargo, el catalizador de Níquel cumple objetivos similares y a su vez, supera ampliamente el rendimiento a H₂ del catalizador testigo, durante toda la experiencia.

7.2.2 Catalizadores con soporte Pural MG63HT

La siguiente “serie” de catalizadores a poner a prueba fueron los preparados por IWI sobre el soporte Pural MG63HT.

Bajo las mismas condiciones explicitadas anteriormente, se realizaron experimentos de reformado de glicerol, encontrando que el comportamiento detallado en la Figura X.3 muestra similitudes en el rendimiento de los catalizadores respecto al testigo. Sin embargo, su estabilidad es mayor, ya que la actividad no cae después de los 300 minutos, como en el caso del Pt(1)-IWI, sino que se mantiene constante.

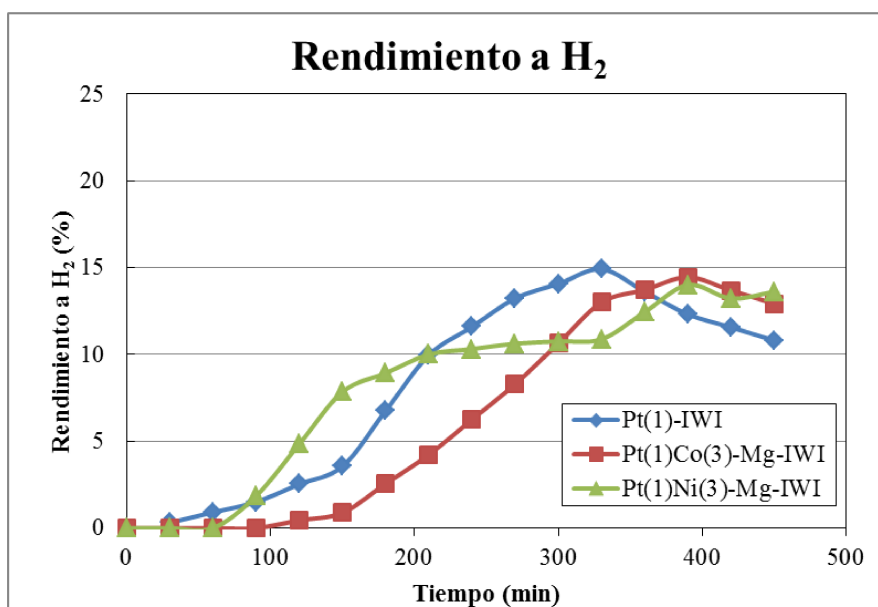


Figura 7. 3 Rendimiento de H₂ en reformado en fase acuosa de glicerol del Pt(1)-IWI, Pt(1)Co(3)-Mg-IWI y Pt(1)Ni(3)-MG-IWI.

Cómo puede observarse en la Figura 7.3, en cuanto a rendimiento no existe una mejora respecto al catalizador base, por lo tanto, es necesario determinar si estos catalizadores pueden presentar ventajas a considerar.

Catalizador	Select. a H ₂	Conv. de C a gas	Select. a CH ₄
Pt(1)-IWI	35,6	31,1	15,0
Pt(1)Co(3)-MG-IWI	61,7	22,5	2,9
Pt(1)Ni(3)-MG-IWI	25,6	48,4	14,6

Tabla 7.3. Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizadores Pt-Ni y Pt-Co – MG-IWI

Los resultados de la Tabla 7.3 muestran que el catalizador bimetálico de Pt(1)Co(3)-MG-IWI tiene una selectividad marcadamente superior a H₂ y una selectividad a metano mucho menor, incluso que la observada por su par Pt(1)Co(3)-Mix (Tabla 7.1).

Respecto al catalizador bimetálico de Pt(1)Ni(3)-MG-IWI, se observa que este presenta una selectividad a H₂ menor, una mayor conversión de carbono a gas y prácticamente la misma selectividad a metano que la del catalizador de referencia Pt(1)-IWI.

7.2.3 Catalizador Pt(1)Co(3)-CMU

En el capítulo 5 se discutió el ajuste de las diversas técnicas de preparación con los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente y por combustión de la matriz de urea. En los catalizadores preparados por CMU fue utilizado como precursor de platino el [Pt(NH₃)₄](NO₃)₂. Esta sal provee nitratos como agente oxidante de la matriz de urea y además su descomposición térmica no deja sobre la superficie del catalizador ningún elemento adicional al óxido del metal.

Dentro de esta serie de catalizadores, el Pt(1)Co(3)-CMU cumple con las condiciones de mejora del rendimiento y selectividad a H₂, junto con una baja selectividad a CH₄ y, además, tiene un depósito de coque menor al 2%, con lo cual, además de ser el más prometedor de sus serie, se perfila cómo un candidato superador integral del Pt(1)-IWI.

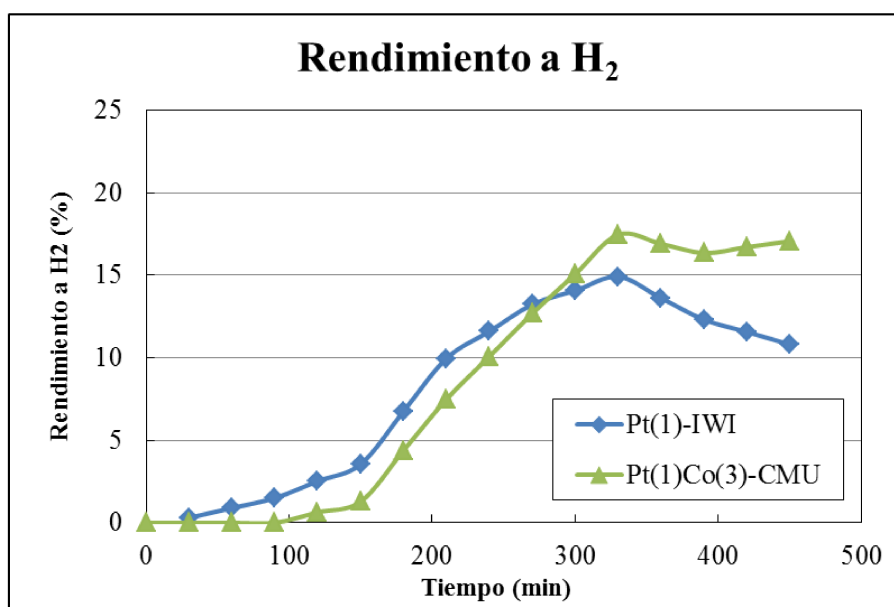


Figura 7.4. Rendimiento a H₂ en reformado en fase acuosa de glicerol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Co(3)-CMU.

La Figura 7.4 nos muestra que en APR de glicerol, este catalizador supera el rendimiento del Pt(1)-IWI después de 280 min TOS y que su actividad se mantiene constante hasta el final del experimento. No se observa una caída del rendimiento a H₂ por desactivación.

Catalizador	Select. H ₂	Conv. de C a gas	Select. CH ₄
Pt(1)-IWI	35,6	31,1	15,0
Pt(1)Co(3)-CMU	65,3	25,9	5,4

Tabla 7.4. Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizador Pt-Co - CMU

En la Tabla 7.4 se registran los valores comparativos de la selectividad a H₂, y a CH₄, que resultan en una mejora en ambos casos, respecto al bimetalico.

Otra vez, el cobalto prueba ser eficaz en el aumento de generación de H₂, más allá de la disminución de la reacción de metanación hay un incremento observado tanto en su rendimiento como en su selectividad a H₂. Esto implicaría un aumento de la actividad catalítica enfocada principalmente en las reacciones de reformado y water gas shift, por sobre la disminución de la reacción de metanación.

7.2.4 Catalizador trimetálico Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix

En un intento de disminuir la carga del metal de mayor valor, se evaluaron catalizadores que puedan reemplazar la disminución de esta fase con una segunda fase metálica. De las dos opciones preparadas, por su alto rendimiento y selectividad a H₂ se seleccionó el catalizador trimetálico Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.

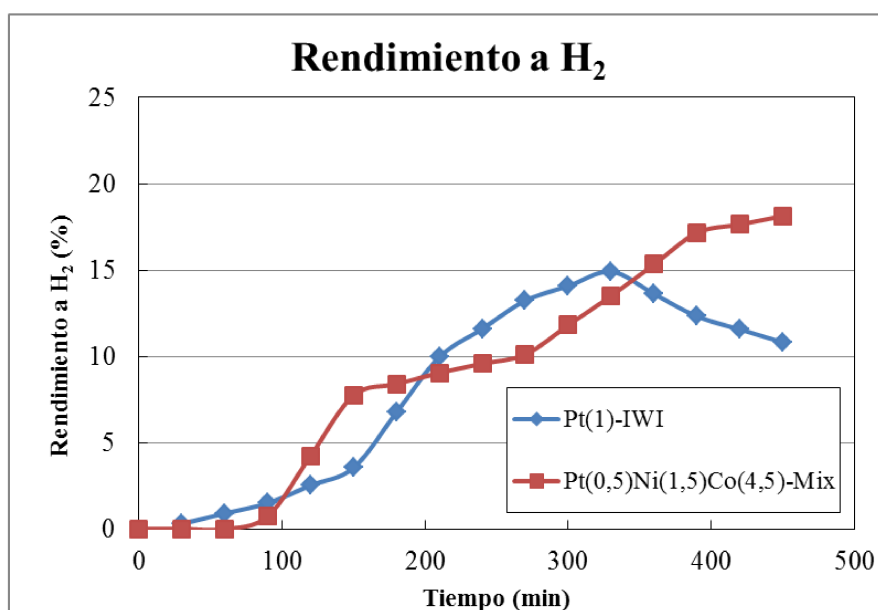


Figura 7.4. Rendimiento de H₂ en reformado en fase acuosa de glicerol de Pt(1)-IWI y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.

La Figura 7.5 compara los rendimientos a H₂ del este catalizador con el de Pt(1)-IWI. En los primeros 300 minutos de reacción, los rendimientos de ambos catalizadores son similares, sin embargo no se observa, pasado ese tiempo, que el rendimiento a H₂ del trimetálico caiga. Es posible destacar además, que con menor carga de platino y una relación adecuada de Ni y Co se consigue la misma capacidad de reformado que la del catalizador de referencia.

La Tabla 7.5 a continuación, permite comparar selectividades.

Catalizador	Select. a H ₂	Conversión de C a gas	Select. a CH ₄
Pt(1)-IWI	35,6	31,1	15,0
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	32,0	55,1	18,8

Tabla 7.3. Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Glicerol a 480 min TOS en catalizador Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5) – Mix.

En este caso, los valores que se busca mejorar no se ven favorecidos. Sin embargo, sí permanecen cercanos. Teniendo en cuenta la reducción de carga del metal noble hace posible establecer que en esta instancia, al menos, el objetivo ha sido cumplido.

7.3 Reformado en fase acuosa (APR) de Sorbitol.

En vistas a pasar a la etapa de reformado de la alimentación más pesada, se realizó una preselección de catalizadores más ajustada. Según los resultados obtenidos en los experimentos con glicerol, se optó por:

- Seleccionar el catalizador bimetálico Pt(1)Ni(3)-Mix. La mejora que determinó su elección fue su alto rendimiento a H₂. Dentro de los preparados de esta manera, cumplió además con los objetivos de mejorar las selectividades a H₂ y CH₄, aumentando la primera y disminuyendo la segunda, respecto al catalizador testigo.
- Seleccionar el catalizador Pt(1)Co(3)-MG-IWI. La serie de catalizadores preparados sobre este soporte presentó rendimientos similares al Pt(1)-IWI, sin embargo, la selectividad a H₂ aumentó considerablemente para este bimetálico. La selectividad a CH₄ además, es la menor presentada en cualquier experimento con glicerol.
- Seleccionar al catalizador Pt(1)Co(3)-CMU. Sigue conservando un buen rendimiento y selectividades, por lo que su baja formación de coque permanece como su mayor atractivo.
- Seleccionar el catalizador trimetálico Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix. Este resulta atractivo por conservar características catalíticas similares al Pt(1)-IWI, aún con bajas cargas de Pt.

Una vez preseleccionados los catalizadores de mejor rendimiento en APR de glicerol, se continuó analizando el efecto del tamaño de la molécula de reactivo para lo cual se realizaron experimentos con sorbitol.

En el capítulo 2 se detalló que el sorbitol es un poliol de 6 carbonos con una masa molar de 182,17 g/mol y, en reformado en fase acuosa, puede producir idealmente hasta 13 moléculas de H₂ por molécula.

Se probaron los catalizadores en el mismo sistema de reacción, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura, con una solución de sorbitol al 10 % p/p.

La duración de los experimentos fue de 8 horas y se determinaron los mismos datos que para los estudios previos con etilenglicol, con la salvedad que el factor R en este caso es de 6/13.

7.3.1 Catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix

En el APR de glicerol con este catalizador, se notó una mejora en cuanto a la estabilidad catalítica.

Se puede observar en la Figura 7.7 que el rendimiento a H₂ es superior al del catalizador testigo y alcanza un estado estable con una ligera disminución en la última hora de evaluación. Durante todo el ensayo este catalizador mantuvo valores de rendimiento superiores a los presentados por el Pt(1)-IWI.

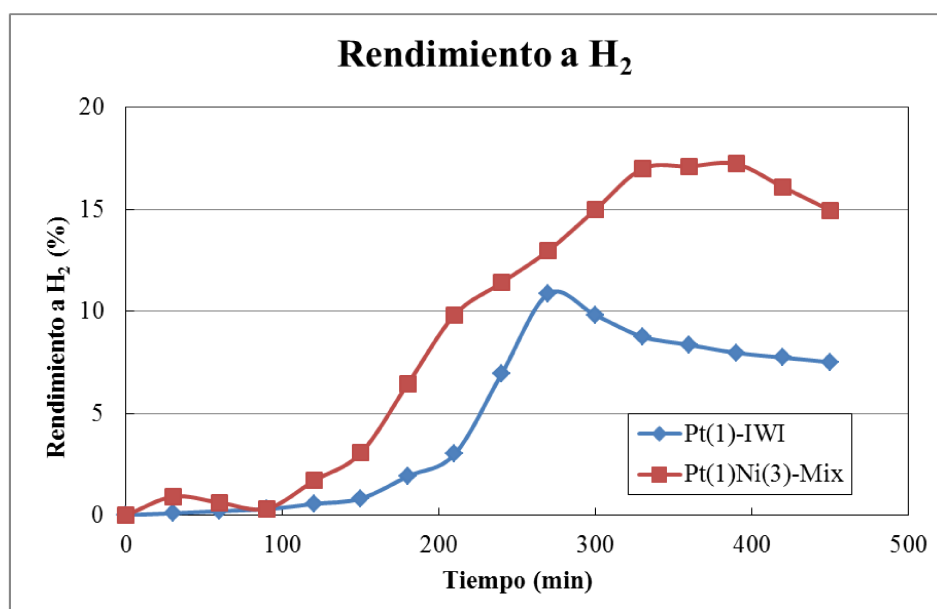


Figura 7.5. Rendimiento a H₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Ni(3)-Mix.

El catalizador testigo muestra rendimientos crecientes hasta los 300 minutos de reacción, donde comienza a decaer su capacidad para producir H₂.

La gran diferencia de rendimientos final, está relacionada a esta pérdida de capacidad de reformado que demuestra el catalizador testigo. Son varias las razones por la que esto podría ocurrir, pero principalmente, puede estar relacionado a la presencia de una mayor cantidad de metal con capacidad reformadora (Pt y Ni). Por otra parte, el agregado de Ni al soporte por el método CMU, parece disminuir su interacción con el soporte y esto permitiría que una mayor cantidad de metal sea reducido a la temperatura de reducción, 500°C.

7.3.2 Catalizador Pt(1)Co(3)-MG-IWI

El segundo catalizador seleccionado, fue el soportado sobre la Pural MG63HT. El Pt(1)Co(3)-MG-IWI demostró buen comportamiento en producción de H₂ en el reformado de etilenglicol y, para el reformado de glicerol, el efecto del cobalto minimizó la selectividad a metano.

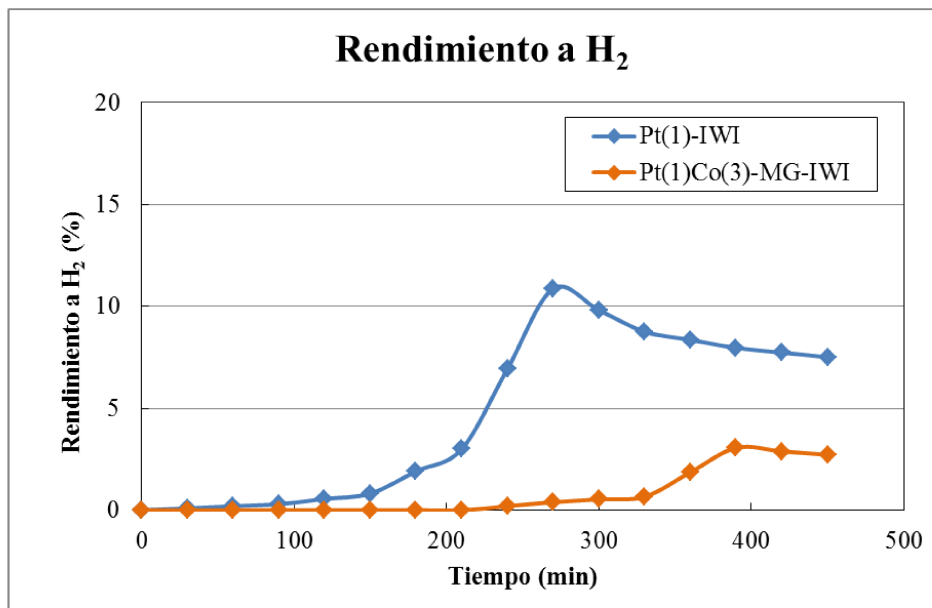


Figura 7.6. Rendimiento a H₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Co(3)-MG-IWI.

En la Figura 7.8 observamos que este catalizador no presenta buena actividad en esta etapa en APR de sorbitol. Su rendimiento a H₂ está muy por debajo del catalizador testigo. Hay que recordar que la deposición de coque en este catalizador era elevada, ya en las etapas de pruebas con etilenglicol (C=6,5%), probablemente el sorbitol, de mayor peso molecular que el etilenglicol, genere mayor concentración de coque superficial que pueda bloquear sitios activos. Además, la capacidad reformadora del cobalto, es menor que la del Pt, porque su estructura cristalina ofrece menos tipos de sitios disponibles para la reacción de WGS. Si se genera coque, este metal pierde más rápidamente capacidad reformadora. Esta suposición podría justificar su bajo rendimiento a H₂ en APR de alimentaciones más pesadas que el glicerol. Un estudio comparativo del comportamiento catalítico de las mejores muestras obtenidas frente a las tres alimentaciones probadas en ARP, permitirá ampliar esta discusión.

El comportamiento de este catalizador también puede estar afectado por la generación de sitios ácidos provenientes del precursor metálico utilizado. Al respecto, puede que la acidez superficial, además de promover la desactivación por coque, modifique la selectividad llevando a una mayor cantidad de reacciones indeseables en fase líquida como podrían ser la formación de ácidos orgánicos, tal como se muestra en el mecanismo esquematizado en la Figura 7.1.

7.3.3 Catalizador Pt(1)Co(3)-CMU

Como se pudo observar anteriormente, este catalizador no difiere demasiado del Pt(1)-IWI en cuanto a su actividad y selectividad a H₂ en reformado de etilenglicol. Sin embargo, en las pruebas con glicerol ha visto mejorada su selectividad a H₂ respecto al catalizador testigo. En la Figura 7.9 se ilustra la comparación de su rendimiento a H₂ con el presentado por el Pt(1)-IWI.

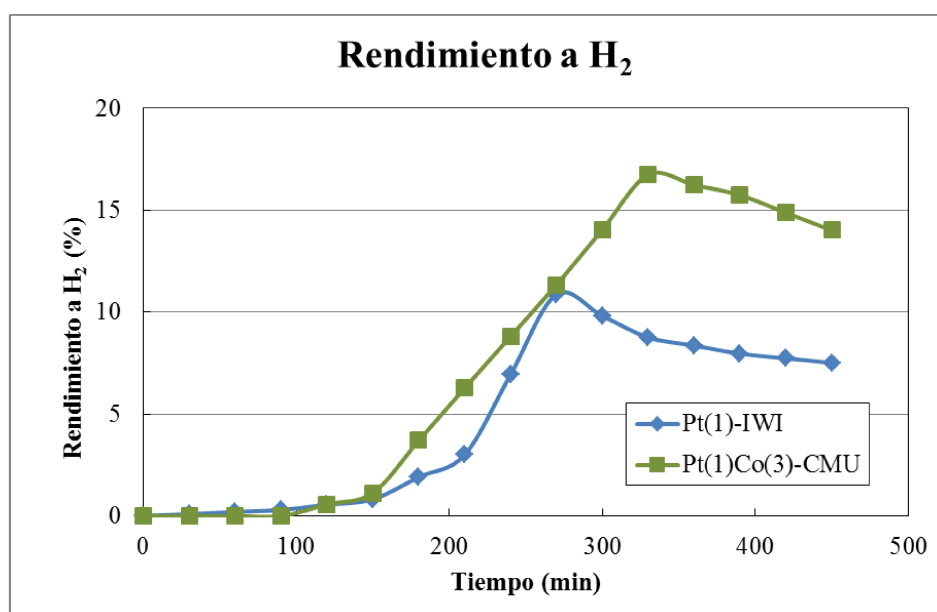


Figura 7. 7. Rendimiento a H₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(1)Co(3)-CMU

En cuanto al rendimiento a H₂ en experimentos de APR de sorbitol, este catalizador muestra una actividad superior al Pt(1)-IWI y la cual mantiene hasta pasados 300 minutos, donde comienza a desactivarse.

El catalizador mantuvo actividad y rendimiento durante más tiempo. Este catalizador no presenta justamente, todas las desventajas que el anterior. De las variables analizadas, la más importante es la ausencia de cloro en la superficie. La observación de este catalizador fresco mediante la técnica SEM mostró una distribución uniforme de Co superficial según el análisis con EDAX.

La ausencia de cloro superficial que pueda promover reacciones indeseables que a su vez generen coque y una mejor distribución de la fase de cobalto, puede ayudar a este catalizador a mantener su actividad por un tiempo mayor.

7.3.4 Catalizador Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix

Uno de los objetivos de esta tesis es comprobar si es posible disminuir la carga metálica de Pt de alto coste y compensar esta reducción incorporando otros metales como Ni o Co para conseguir un catalizador que permita generar H₂ en cantidades equivalentes al catalizador testigo. En esta instancia se evalúa el comportamiento de un catalizador trimetálico con carga reducida, 0,5% en peso de platino.

El Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix, demostró tener un comportamiento catalítico aceptable en los experimentos anteriores con etilenglicol y glicerol, con buenos rendimientos y alta selectividad a H₂. En la Figura 7.10, se ilustra el rendimiento a H₂ que se obtuvo con este catalizador en los experimentos de APR de sorbitol.

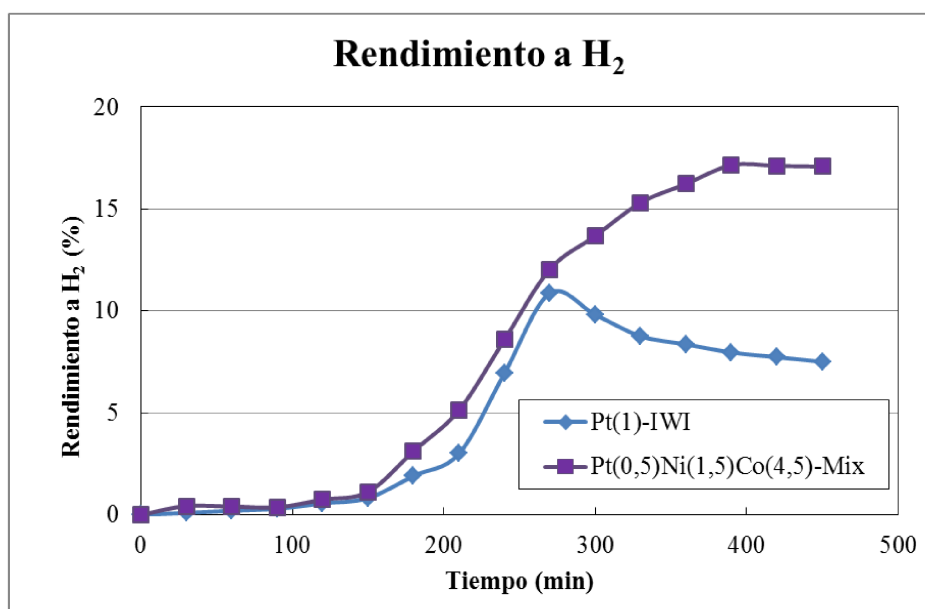


Figura 7.8. Rendimiento a H₂ en APR de sorbitol de Pt(1)-IWI y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.

En los primeros 250 min TOS, el catalizador trimetálico tiene un comportamiento muy similar al presentado por el catalizador testigo. Sin embargo, después de este período, no disminuye su capacidad de producción de hidrógeno, alcanzando la estabilidad hacia el final del experimento.

Aquí se pueden hacer una serie de comentarios:

En primer lugar, el precursor clorado de Pt se agregó en menor cantidad, ya que resultaba de interés disminuir la carga del metal. Esto se traduciría en menos acidez provocada en la superficie, conservando una cierta cantidad de cloro que ayude a mantener el platino disperso.

La carga metálica total de este catalizador es mayor (6,5%) que el resto, esto implica más sitios para promover el reformado y la reacción WGS.

El método de agregado del Ni y el Co (CMU) parece evitar la interacción de los metales y el soporte, lo que impediría que formen espinelas (sobre todo el Ni) que sean más difíciles de reducir.

Resulta prometedor entonces, dada la disminución de metal precioso lograda en este catalizador.

7.3.5 Comparación de selectividades en reformado de sorbitol.

Finalmente, una comparación integral de los catalizadores ensayados en APR de sorbitol, se expone en la siguiente Tabla.

Catalizador	Select. a H ₂	Conv. de C a gas	Select. a CH ₄
Pt(1)-IWI	34,6	22,4	8,9
Pt(1)Ni(3)-Mix	57,4	40,7	8,9
Pt(1)Co(3)-MG-IWI	59,5	5,2	3,9
Pt(1)Co(3)-CMU	64,6	23,1	3,6
Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix	69,5	24,7	15,3

Tabla 7.4. Conversión y selectividad a H₂ y CH₄ en APR de Sorbitol a 480 min TOS en catalizador preseleccionados preparados por diferentes métodos.

En la Tabla 7.5 se detallan las selectividades a H_2 y CH_4 alcanzadas por los catalizadores al final de los experimentos.

Se observa que en todos los casos se supera la selectividad a H_2 del catalizador testigo. La diferencia es más marcada en estas instancias que en los ensayos de reformado de etilenglicol. Esto podría deberse a que reactivos tales como el glicerol y sorbitol permiten obtener mayor cantidad de H_2 por molécula de reactivo, aún si no logran convertir toda la molécula a gases tales como CO_2 y CO . De esta manera, compuestos que hayan quedado en fase líquida pueden darnos hidrógeno previamente, aumentando la selectividad al compuesto de interés.

Nuevamente se verifica que los catalizadores bimetálicos con cobalto presentan las menores selectividades a Metano, es decir el Co en la fase metálica minimiza la reacción indeseable de metanación.

El catalizador trimetálico presenta una excelente selectividad a H_2 , aunque también tiene una elevada selectividad a metano, lo que podría deberse a su carga de Ni (1,5% p/p), que favorece la reacción de metanación y a su vez, que el metal que más favorece la WGS, el Pt, ve reducida su carga a la mitad.

En la Figura 7.11 se pueden comparar los dos catalizadores de mayor rendimiento a H_2 , El Pt(1)Ni(3)-Mix y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.

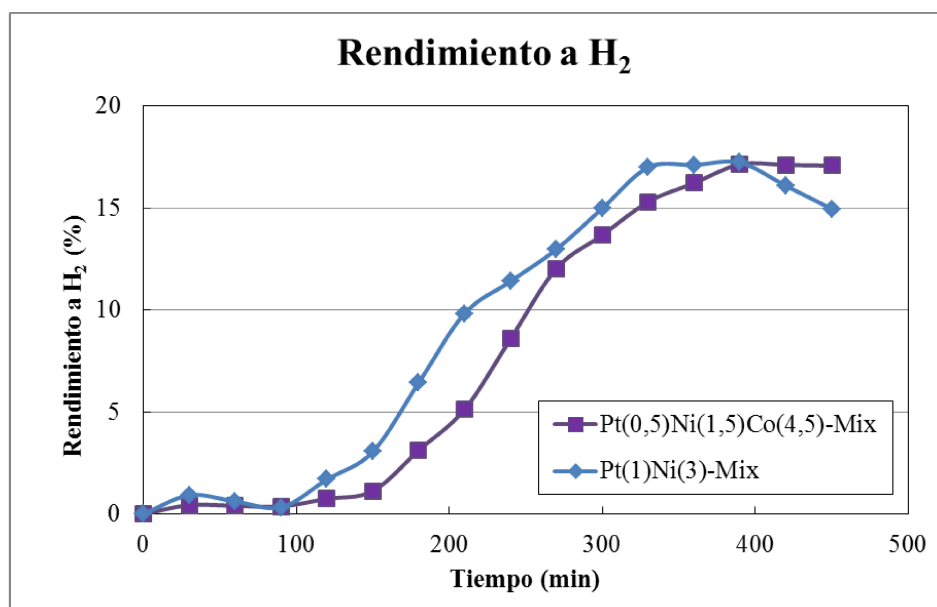


Figura 7.9. Comparación de rendimiento a H_2 de los mejores catalizadores en APR de sorbitol.

Ambos muestran un rendimiento similar durante la duración del ensayo. Esto significa que se logró exitosamente la disminución del metal precioso sin perder actividad.

Se lograron obtener dos catalizadores estables, que mantienen en el tiempo su actividad catalítica en el reformado en fase acuosa de un hidrocarburo oxigenado de 6 carbonos, como es el sorbitol, con selectividades a H_2 de entre 60 y 70% y rendimientos a H_2 que alcanzan un 20%, como vimos en la Tabla 7.5.

7.4 Efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y estabilidad de los catalizadores

Una alimentación de mayor peso molecular puede dar lugar al aumento de reacciones indeseables y a una pérdida de rendimiento a H_2 más pronunciada para el catalizador. En la Figura 7.11 comparamos el rendimiento a H_2 para el catalizador Pt(1)-IWI con las distintas soluciones de etilenglicol, glicerol y sorbitol.

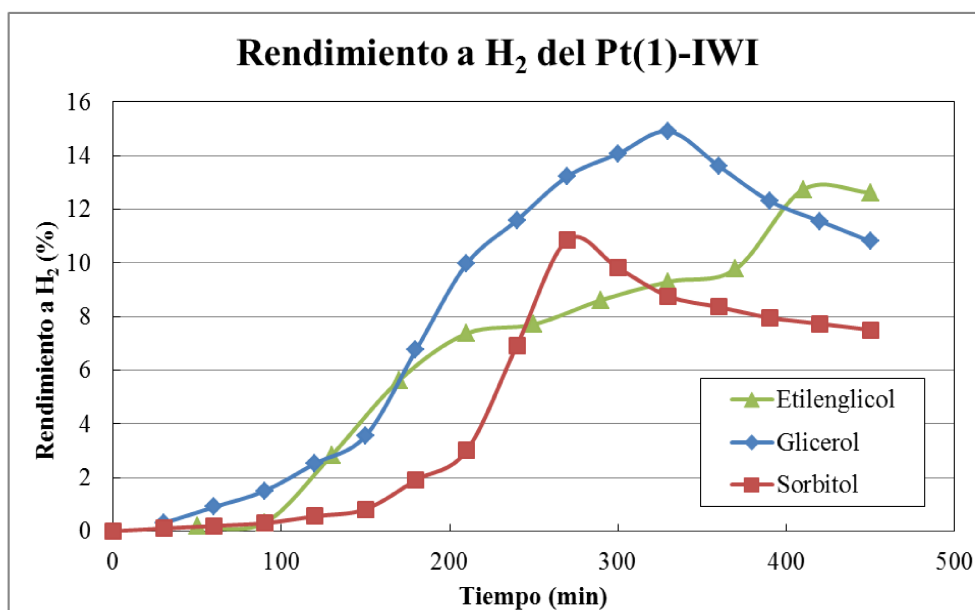


Figura 7. 10 Comparación del rendimiento a H_2 con las distintas alimentaciones, etilenglicol, glicerol y sorbitol, del catalizador Pt(1)-IWI

Los resultados muestran que cuanto más compleja es la molécula reactiva, el valor de máxima capacidad de producir hidrógeno se alcanza más rápidamente. Además, podemos ver que el rendimiento a H_2 aumenta en principio, al aumentar el peso

molecular del reactivo, pero el catalizador se desactiva con mayor velocidad y entonces se estabiliza a valores de rendimiento menores.

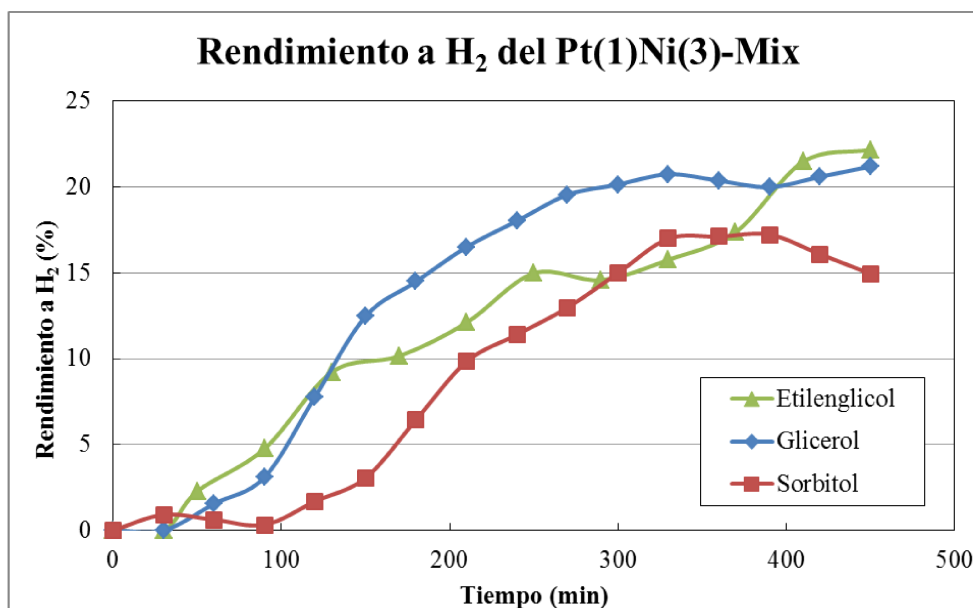


Figura 7. 11 Comparación del rendimiento a H₂ con las distintas alimentaciones, etilenglicol, glicerol y sorbitol, del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix

Para el caso del catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix ilustrado en la Figura 7.12, se puede indicar lo mismo en cuanto a un mejor rendimiento en glicerol, pero en este caso, la pérdida de actividad del catalizador se mantiene para todos los reactivos, aunque es posible notar una estabilización más temprana para el caso del sorbitol.

En la Figura 7.13, el Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix demuestra una buena capacidad de reformado para todas las alimentaciones y una buena estabilidad. Aunque su rendimiento no mejore tanto utilizando glicerol, su capacidad de generar hidrógeno permanece similar para las alimentaciones más pesadas. Es posible que la disminución en el rendimiento a H₂ cuando se utilizan alimentaciones de mayor peso molecular se deba más a la alta selectividad a metano que tiene este catalizador, antes que a su desactivación por coque ya que observamos que era de las más bajas dentro de los catalizadores con precursor de Pt clorado.

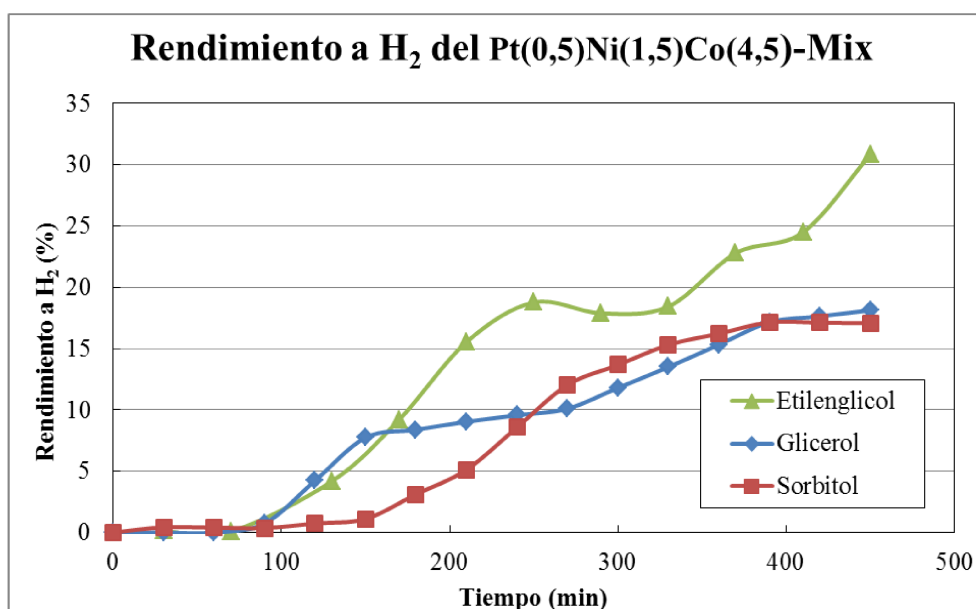


Figura 7. 12. Comparación del rendimiento a H₂ con las distintas alimentaciones, etilenglicol, glicerol y sorbitol, del catalizador Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix.

Aparentemente estos catalizadores podrían tener buen rendimiento a H₂ en APR de alcoholes más pesados y podrían ser considerados también en el APR de azúcares provenientes de la degradación de la lignocelulosa. Si bien es prematuro arriesgar un comportamiento frente a cargas de mayor peso molecular, la tendencia indicaría que podría ser factible continuar el estudio con estos catalizadores.

7.5 Conclusiones

Se seleccionaron catalizadores para su estudio en ensayos de APR de alimentaciones más pesadas que el etilenglicol como el glicerol y el sorbitol. Estos catalizadores fueron seleccionados de acuerdo al rendimiento a H_2 y selectividades obtenidas en los experimentos con etilenglicol, y de acuerdo a su estabilidad, evaluada de acuerdo al rendimiento a hidrógeno en función del tiempo de reacción y al grado de desactivación por coque depositado en las muestras después de los ensayos.

En la etapa de prueba con una alimentación de glicerol al 10%p/p, los catalizadores Pt(1)Co(3)-MG-IWI, Pt(1)Ni(3)-Mix, Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix y Pt(1)Co(3)-CMU fueron los de mejores propiedades catalíticas debido al rendimiento y selectividades demostrados, así como su estabilidad comparados con el catalizador testigo Pt(1)-IWI

En los ensayos de APR de sorbitol, el catalizador Pt(1)Co(3)-MG-IWI resultó con una pobre actividad catalítica, presentando un elevado grado de desactivación. Esto demuestra que no solo el método de preparación afecta la estabilidad de la fase metálica. Al trabajar con cargas más pesadas, más fáciles de polimerizar, la presencia de sitios ácidos en superficie, aportados por el precursor de Pt y observados por SEM-EDAX, como el cloro presente en la superficie se hace más importante y contribuye a la desactivación del catalizador, incrementando la formación de coque.

El catalizador Pt(1)Co(3)-CMU mantiene similar rendimiento a H_2 que el Pt(1)-IWI, pero mejora su selectividad a H_2 y disminuye la selectividad a metano. Es evidente la capacidad del cobalto de favorecer las reacciones de interés.

El catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix muestra excelente rendimiento y selectividad a H_2 , una buena estabilidad en el tiempo y su selectividad a CH_4 no supera la del catalizador testigo, aun cuando su carga metálica de metales activos para la reacción de metanación es alta. Probablemente su alta actividad en la reacción de reformado y de WGS evite que la reacción de metanación se vea favorecida. Además, la carga de Platino bastante alta, favoreciendo las reacciones principales.

Fue posible obtener un catalizador trimetálico con una reducción de la carga de Pt a la mitad de la utilizada inicialmente, sin comprometer el rendimiento o la selectividad a

H₂. Su capacidad de formar metano, sin embargo, resultó bastante alta en todas las etapas de prueba.

Los dos catalizadores de mejor producción de H₂ demostraron mantener su capacidad de generar hidrógeno en largos periodos de reacción, en contraste al catalizador testigo Pt(1)-IWI, que con los cambios de reactivos a moléculas de mayor masa molecular y mayor complejidad, fue perdiendo actividad en tiempos cada vez menores. Esto indica una mejora, ya que se obtuvo catalizadores que pueden reaccionar durante periodos de tiempos más largos, antes de ser necesario un reemplazo o una regeneración.

7.6 Referencias

- [1] R.R Davda, J.W. Shabaker, R.D. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Appl. Catal. B.*, 56 (2005) 171-186.
- [2] G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Catal. Today*, 111 (2006)119-132.
- [3] J.W. Shabaker, J.A. Dumesic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 3105-3112.
- [4] R.D. Cortright, R.R Davda, J.A. Dumesic, *Nature*, 418 (2002) 964-967.

Capítulo 8

Conclusiones

Liza Dosso

2016

Capítulo 8 - Conclusiones

En este capítulo se establecen las conclusiones generales de la tesis para analizar si los objetivos planteados en su inicio se han alcanzado satisfactoriamente y además, detallar aquellas observaciones que hayan surgido del estudio experimental del sistema de reacción.

8.1 Objetivo General

El principal objetivo de este trabajo es el desarrollo de un catalizador metálico soportado que permita la producción continua, estable y económicamente viable de hidrógeno por el método no convencional de reformado en fase acuosa (APR) de productos derivados del lixiviado de biomasa lignocelulósica. Para esto, se buscó ajustar un procedimiento de preparación de un catalizador multimetálico basado en Pt, Ni y Co, en el cual se estabilizara una fase metálica altamente dispersa y fácilmente reducible. El APR de compuestos oxigenados sigue principalmente dos rutas: la de fragmentación o ruptura de los enlaces C-C por descarbonilación demandante de centros metálicos altamente dispersos y la de ruptura del enlace C-O mediante reacciones de deshidratación/hidrogenación que se incrementa sobre partículas metálicas formadas por conglomerados de átomos y cuando el soporte del catalizador tiene además centros ácidos activos. Modificando la carga metálica, la metodología de fijación de precursores e incorporando promotores o inhibidores de reacciones indeseables como la de metanación, se planteó el desarrollo de un catalizador con una alta actividad, óptima selectividad, estable en el tiempo y, sobre todo, más económico que los actualmente utilizados de altas cargas de metales nobles. Este catalizador, debería permitir el APR de soluciones que contengan los productos derivados de la hidrólisis de biomasa, entendiendo como tal, los restos orgánicos de industrias como la maderera, azucarera y alimenticia, en general.

8.2 Objetivos Específicos

Para lograr el objetivo general el desarrollo del catalizador fue encarado seleccionando el soporte adecuado, desarrollando técnicas de incorporación de precursores metálicos y modificando la composición y la relación de metales de la función activa. La evaluación de los resultados fue llevada a cabo a través de la comparación de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de la fase activa de los catalizadores obtenidos mediante el uso de un reactivo modelo simple como el Etilenglicol. En una segunda fase, las muestras de mejor rendimiento fueron utilizadas para el APR de compuestos de mayor complejidad analizando la estabilidad de los catalizadores desarrollados. Este estudio del sistema catalítico se complementó con un estudio termodinámico y un análisis de los sitios de reacción para desarrollar el catalizador más adecuado y evaluarlo en condiciones óptimas para la reacción objetivo. En resumen el trabajo se desarrolló en tres fases:

Ajuste de condiciones de proceso necesarias para llevar a cabo la descomposición de carbohidratos con la máxima capacidad de producción de H_2 , minimizando el consumo de energía mediante la utilización de la menor temperatura de reacción que permita la evolución termodinámica de la reacción y minimice el deterioro de la fase activa del catalizador utilizando alimentaciones puras. Este ajuste se realizó mediante un exhaustivo análisis termodinámico del sistema.

Desarrollo de catalizadores Pt-Ni-Co, soportados o másicos, para reformado en fase acuosa de carbohidratos para producir hidrógeno a ser usado como combustible o materias primas de la industria. Se analizarán las variables de síntesis (composición Pt/Ni/Co, acidez y porosidad de soporte, efecto de incorporación y activación de precursores metálicos) que influyen la actividad, selectividad y la estabilidad de estos catalizadores. También las posibles causas de desactivación del catalizador. Este objetivo se desarrolló verificando el comportamiento catalítico de los diferentes prototipos de catalizador desarrollados a través del APR de Etilenglicol.

Verificación del comportamiento catalítico de los mejores catalizadores obtenidos utilizando como alimentaciones soluciones acuosas más complejas de derivados de biomásas tales como glicerol y sorbitol. Este análisis preliminar se realiza con el objeto de analizar estabilidad de los catalizadores y seleccionar definitivamente el de mejores perspectivas de aplicación con un lixiviado real.

8.3. Conclusiones

Las principales conclusiones que se deducen como resultado de la finalización de este trabajo son los siguientes:

1. Dadas las características del sistema, el reformado en fase acuosa no solo es posible termodinámicamente, sino que puede favorecer las reacciones deseadas, reformado de carbohidratos y reacción de desplazamiento de agua (WGS) para una conversión total, en el rango de temperaturas de trabajo y un buen rendimiento en la producción de H_2 . La reacción de metanación es posible en las condiciones de presión y temperatura de trabajo y aumenta la conversión, en detrimento de la cantidad de H_2 producido.
2. Los metales seleccionados aportan los sitios adecuados para que se produzcan estas reacciones favoreciendo la ruptura del enlace C-C y la reacción WGS, pero también pueden ser activos para la reacción de metanación. El Platino es el metal más reactivo para las reacciones deseadas, mientras que el níquel es activo en reformado y en metanación. El cobalto no favorece los anclajes del tipo “puente largo”, que favorezcan la función de metanación, rompiendo ensambles necesarios para catalizar esta reacción.
3. Se realizó un análisis cualitativo de la cinética del sistema y se observó que El paso limitante es probablemente la reacción superficial de comienzo de la deshidrogenación, con ruptura de enlace C-H. La expresión de velocidad de reacción más probable tiene orden negativo en hidrógeno, lo que concuerda con los antecedentes experimentales. La evacuación del H_2 y del CO_2 del reactor, puede favorecer a la velocidad de reacción.
4. Para la preparación de catalizadores soportados se preseleccionaron materiales y métodos. Las zeolitas básicas tipo K-LTL cuya basicidad es promovida por agregado de metales alcalinos resultaron aptas para producir H_2 a partir de moléculas simples y pequeñas pero se descartaron por el riesgo a que existan problemas difusivos por su reducido tamaño en el tratamiento de soluciones de moléculas más complejas ya que el tamaño de sus poros limita su utilización. Se trabajó con alúminas comerciales, que ofrecen una alternativa viable para la preparación de catalizadores de APR.
5. Diversos métodos fueron utilizados en la preparación de catalizadores metálicos soportados. El método de preparación del catalizador por Combustión de la Matriz de

Urea facilita la formación de pequeñas partículas de metal estables logrando una fase metálica más dispersa que la de aquellos preparados por simple impregnación a humedad incipiente. Sin embargo, se observó que un soporte con alta basicidad como Pural MG63HT, modifica el pH del medio acuoso, imposibilitando la adecuada impregnación de la urea, imprescindible para la implementación de la técnica de combustión de la matriz de urea. Este método es sensible al pH. El método de impregnación a humedad incipiente permitió obtener catalizadores de manera repetitiva y consistente aun en distintos lotes.

6. Se logró preparar catalizadores de buena capacidad de quimisorción de CO mediante la combinación de las dos técnicas, para combinar la dispersión necesaria de los metales Ni y Co y la posibilidad de utilización de cualquier tipo de precursor de platino, que permita adquirir otro tipo de característica deseada, por ejemplo, el anclaje de cloro en la superficie, para buscar disminuir la sinterización del metal. Asimismo, también se obtuvieron dos catalizadores promisorios para APR, con cargas reducidas de Pt, el metal más costoso.
7. Se logró depositar cobalto y platino con cargas de 2 y 1% p/p respectivamente, sobre las mallas de Ni-Celmet® comerciales, con los métodos de deposición utilizados.
8. Se determinó que los métodos de preparación de catalizadores soportados permiten obtener valores reales de carga cercanos a los teóricos. Sin embargo, se refleja en el aumento de la cantidad de sitios de absorción de CO, que la técnica de preparación por CMU puede mejorar la dispersión de la fase metálica. Esto se verifica también en las medidas de conversión a benceno en la reacción modelo de deshidrogenación de ciclohexano. También se observó, en DHC, que el agregado de Ni o Co al platino, parece no promover la actividad deshidrogenante del Platino.
9. Los métodos de preparación no modifican significativamente las características texturales de la alúmina ni su cristalinidad. Al respecto, tiene un efecto más evidente la carga metálica, que al incrementarse afecta principalmente la superficie específica del catalizador y el volumen de poro medio.
10. Los estudios superficiales de DRX y XPS establecen que puede existir una diferencia en la interacción de los metales y el soporte, según el método con el catalizador haya sido preparado. El estudio por DRX de la interacción metálica en los catalizadores preparados por IWI indica que existe evidencia de una fuerte interacción entre el Ni y/o Co y la alúmina. Dado que no se encontró evidencia de una interacción metal-soporte en los estudios de XPS sobre el catalizador Ni(3)Co(3)-CMU se mantiene como hipótesis de que la combustión rápida de la

matriz de urea puede reducir la fuerte interacción de los metales y el soporte que se obtiene durante procedimientos de calcinación lentos llevados a cabo durante varias horas y facilitar su reducción a temperaturas menores.

11. Los estudios de reducción a temperatura programada sobre Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI y los estudios de XPS sobre los catalizadores preparados por técnica “mixta”, dan evidencia de una interacción del Ni y el Co con el Pt que indicaría una contribución a modificar su respuesta catalítica. Los estudios de reducción a temperatura programada sobre catalizadores bimetálicos Pt(1)Co(3)-IWI y Pt(1)Ni(3)-IWI confirman que la interacción del níquel con el soporte dificulta su reducción. El platino en estos casos, facilita la reducción metálica si comparamos el perfil de reducción de los bimetálicos con Pt respecto del perfil de los monometálicos de Ni o Co.
12. El estudio SEM-EDAX no muestra que los métodos de preparación modifiquen la superficie del soporte. El método CMU parece generar una distribución más uniforme de las fases metálicas, pero esta no se mantendría luego de la calcinación cuando se utiliza esta técnica en los catalizadores mixtos. Los catalizadores preparados por IWI, muestran diferencias más evidentes en la distribución de las fases metálicas. En aquellas preparaciones en las que se utilizó el ácido cloroplatínico, el microanálisis EDAX detecta la presencia de cloro superficial.
13. Se realizó una preselección de catalizadores para ser utilizados en reformado en fase acuosa de hidrocarburos oxigenados, utilizando como reacción modelo el APR de etienglicol. El Platino resulta ser el que aporta mayores rendimientos y selectividades a H₂, mientras que el cobalto inhibe las reacciones indeseables de metanación y la formación de coque. El níquel tiene una buena actividad para el reformado, pero su alta actividad en la reacción de metanación disminuye su capacidad de generar hidrógeno. Sin embargo, combinado con cobalto en las proporciones adecuadas, parece ofrecer una excelente posibilidad para producir catalizadores de bajo costo y buena selectividad para APR.
14. En cuanto a los métodos de preparación y soportes utilizados, la técnica híbrida de preparación CMU-IWI, que denominamos “mixta” permite el uso de distintos precursores de Pt y diferentes tipos de interacción entre los metales. El soporte modificado con óxido de magnesio comercial, ofrece ventajas similares a los catalizadores mixtos sobre alúmina comercial.
15. Un precursor de platino de carácter ácido tiene un efecto marcado en la deposición de coque sobre la superficie del catalizador pero se obtuvieron catalizadores

- altamente selectivos a H_2 , lo que resulta un aliciente que nos deja entrever la capacidad del cloro de mantener la actividad del Platino durante todo el experimento.
16. No se han encontrado las condiciones apropiadas de preparación ni la relación adecuada de catalizador/alimentación para las mallas de Ni-Celmet® y fueron descartadas en la primera instancia de selección.
 17. De acuerdo al rendimiento a H_2 y selectividades obtenidas en los experimentos con etilenglicol, y basándose en estabilidad, evaluada de según el rendimiento a hidrógeno en función del tiempo de reacción y al grado de desactivación por coque depositado en las muestras después de los ensayos, se preseleccionaron los catalizadores para procesar alimentaciones más complejas. Los mismos se pusieron a prueba en ensayos con alimentaciones de glicerol y, posteriormente, cuatro catalizadores resultaron de interés para ser evaluados con la molécula de sorbitol Pt(1)Co(3)-MG-IWI, Pt(1)Ni(3)-Mix, Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix y Pt(1)Co(3)-CMU. En los ensayos de APR de sorbitol, Pt(1)Ni(3)-Mix y Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix demostraron una marcada diferencia de estabilidad.
 18. El catalizador Pt(1)Ni(3)-Mix muestra excelente rendimiento y selectividad a H_2 , una buena estabilidad en el tiempo y su selectividad a CH_4 no supera la del catalizador testigo, aún cuando su carga metálica de metales activos para la reacción de metanación es alta. Probablemente su alta actividad en la reacción de reformado y de WGS evite que la reacción de metanación se vea favorecida. Además, la carga de Platino bastante alta, favorecería las reacciones principales.
 19. El catalizador trimetálico PtNiCo con 0,5% en peso de Pt, mostró adecuado rendimiento y selectividad a H_2 . Su capacidad de formar metano, sin embargo, resultó bastante alta en todas las etapas de prueba.
 20. Finalmente, una comparación de la estabilidad en el rendimiento a hidrógeno de las distintas moléculas, nos permite observar que tanto el Pt(1)Ni(3)-Mix, como el Pt(0,5)Ni(1,5)Co(4,5)-Mix mantienen una capacidad de generación de hidrógeno sin disminuir durante largos periodos de tiempo. Esto nos hace suponer, que se debe proveer al catalizador de metales que sean muy activos en la reacción de reformado y WGS, tales como el Ni y el Pt, para mantener esa estabilidad. El Co ayuda a mantener bajos niveles de coque y metano, por lo que es un buen aditivo para compensar la alta actividad en reacciones indeseables del Níquel.

Se concluye de manera general que con el presente trabajo se logró el objetivo principal de alcanzar el desarrollo de un catalizador metálico soportado que permita la producción continua, estable y económicamente viable de hidrógeno por el método no convencional de reformado en fase acuosa (APR).

Para esto, se ajustó un procedimiento de preparación de catalizadores multimetálicos basado en Pt, Ni y Co, con una alta actividad, óptima selectividad, estable en el tiempo y, sobre todo, más económico que los actualmente utilizados de altas cargas de metales nobles.

Se logró además, mediante las combinaciones de metales y técnicas de preparación, que los catalizadores sean aptos para trabajar con alimentaciones más complejas como las de glicerol o sorbitol, dando buenos rendimientos y selectividades en prolongados periodos de tiempo.