

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA

I N C A P E



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

DOCTORA EN INGENIERIA QUÍMICA

En el campo de: Catálisis heterogénea

**Título: “Desarrollo y optimización de catalizadores de Ru para la
obtención de hidrógeno de alta pureza en reactores de membrana
a partir de gas natural”**

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de
Ingeniería Química (UNL – CONICET)

Autora: Ing. Betina M. C. Faroldi

Director: Ing. Laura M. Cornaglia

Co-director: Ing. Eduardo A. Lombardo

Miembros del Jurado de Tesis:

- ▣ **Dra. Teresita Garetto**
- ▣ **Dra. Nora Nichio**
- ▣ **Dra. Norma Amadeo**

Año de presentación: 2012

Índice

Agradecimientos	5
Resumen	7
CAPÍTULO I: <i>Introducción</i>	
1. Introducción general	9
2. Hidrógeno como combustible	10
3. Viabilidad económica del hidrógeno	11
3.1. Breve historia del hidrógeno en Argentina	11
3.2. Hidrógeno en el nuevo siglo	12
3.2. Perspectivas del hidrógeno en Argentina	13
4. Celdas de combustibles	13
5. Métodos para la obtención de hidrógeno	17
6. Configuración del sistema de reacción	19
7. Producción de hidrógeno en reactores de membrana	21
8. Catalizadores para DRM, POM y reacciones combinadas	24
9. Objetivos generales y específicos	28
10. Referencias	29
Capítulo II: <i>Materiales y métodos</i>	
1. Preparación de los catalizadores	33
2. Caracterización superficial y volumétrica	36
2.1. Difracción de rayos X (DRX)	36
2.2. Análisis textural. Fisisorción de N ₂ .	37
2.3. Reducción a temperatura programada (TPR)	39
2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	40
2.5. Espectroscopia láser Raman	40
2.6. Quimisorción de CO	42
2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	42
2.8. Espectroscopia de iones dispersados - Ion scattering spectroscopy (ISS)	44
2.9. Espectroscopia UV-Visible	47
2.10. Estudio de la adsorción de CO seguida mediante FTIR.	49
Estabilidad térmica de las especies.	
2.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	51
2.12. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)	52
2.13. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	52
2.14. Espectroscopias de emisión por plasma acoplada inductivamente (ICP)	56
3. Evaluación Catalítica	57
3.1. Sistema de lecho fijo	57
3.2. Sistema de reactor de membrana	60
4. Referencias	66

CAPÍTULO III: *Catalizadores Ru soportados sobre sistemas binarios de La₂O₃-SiO₂*

1. Introducción	67
2. Estudio de las especies químicas presentes en los soportes	70
3. Estudio de las especies de Ru luego de diferentes tratamientos térmicos	78
3.1. Catalizadores calcinados	78
3.2. Catalizadores tratados en argón in situ	80
4. Comparación de un soporte y un catalizador reducido mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.	92
5. Evaluación catalítica de los catalizadores de Ru/La ₂ O ₃ -SiO ₂ en reactor de lecho fijo para la reacción de reformado seco de metano	93
6. Estudios de los catalizadores usados	97
7. Modelo propuesto para catalizadores Ru/La ₂ O ₃ -SiO ₂ con diferentes cargas de La ₂ O ₃	98
8. Conclusiones parciales	100
9. Referencias	101

CAPÍTULO IV: *Catalizadores de Ru soportados en oxicarbonato de lantano de alta superficie específica*

1. Introducción	104
2. Resumen de los sólidos sintetizados	106
3. Estudio de las fases presentes en los soportes mediante DRX y espectroscopia Láser Raman	107
4. Caracterización de los catalizadores	110
5. Estabilidad de los catalizadores. Reformado seco.	114
6. Reformado seco y combinado de metano	116
7. Caracterización in situ de los catalizadores	118
8. Estudios de catalizadores usados en la reacción de reformado combinado	130
9. Conclusiones parciales	133
10. Referencias	135

CAPÍTULO V: *Catalizadores de Ru soportados sobre titanosilicato microporoso ETS-10*

1. Introducción	137
2. Optimización del titanosilicato microporoso ETS-10	139
3. Caracterización de los catalizadores	143
4. Evaluación catalítica de los sólidos en la reacción de reformado seco de metano	159
5. Conclusiones parciales	163
6. Referencias	164

CAPÍTULO VI: *Catalizadores de Ru para la producción de hidrógeno en reactores de membrana*

1. Introducción	167
2. Elección de los mejores catalizadores de Ru para ser utilizados en la producción de H ₂ ultrapuro en un RM.	169
3. Comportamiento catalítico de los catalizadores (Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂ y Ru2MR) en el reactor convencional de lecho fijo para el reformado combinado de metano.	170
4. Comparación de dos reactores de membrana contruídos con dos membranas diferentes de Pd-Ag	174
4.1. Caracterización de las membranas	174
4.2. Rendimiento de los reactores de membrana empleando Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂ como catalizador	177
5. Comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru en el reactor de membrana M2	182
5.1. Estudio del efecto del área de permeación	182
5.2. Estudio del efecto de la relación CO ₂ /CH ₄ en la producción de hidrógeno	185
6. Conclusiones parciales	198
7. Referencias	200

CAPÍTULO VII: *Conclusiones*

Sistema catalítico Ru/La ₂ O ₃ -SiO ₂	202
Sistema catalítico Ru/La ₂ O ₂ CO ₃	203
Sistema catalítico Ru/ETS-10	204
Aplicación en el reactor de membrana	205
Conclusiones finales	206
Actividades futuras	207

Agradecimientos

Terminar una Tesis de doctorado es la culminación de un largo tiempo de trabajo, estudio y esfuerzo; lo cual sería muy difícil de lograr sin el apoyo y estímulo de varias personas.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores que me acompañaron en esta etapa de formación. A Laura Cornaglia por su importante aporte y participación en el desarrollo de esta Tesis. Además, por su ayuda no sólo en sentido académico, sino también humano que en todo momento fue cordial y desinteresada. A Eduardo Lombardo, por sus aportes científicos y sus charlas productivas.

A la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por brindarme todo gratuitamente. A CONICET y a la ANCYT por el apoyo económico.

A los profesores miembros de nuestro grupo de investigación, que me contuvieron y aconsejaron, siempre muy bien predispuestos: Alicia, Flaca, Vivi, Laury, Elsa, Claudio, Bety y Eduardo. Por sus charlas de carácter científico y personal, altamente enriquecedoras en ambos ámbitos. Además, agradezco al personal de los talleres de la Facultad de Ingeniería Química y del INCAPE.

Quiero dar gracias también a mis compañeros del laboratorio, los que están y los que no: A Alejandro, Paola, Leandro, Emanuel, Aneley, John, Leticia, Nadia, Leonardo, Inés, Carolina, Ezequiel, Ana, María Laura... a quienes llevaré siempre en mi corazón ya que con ustedes viví momentos inolvidables. Además, un cariño muy especial a mis compañeros de estudio: A Soledad, Debora, Juan Pablo, Hernán y Francisco.

A mis compañeros de oficina y de entepiso: Rami, Nando, Fer, Juampi, Nico, Sole y Albana... por sus silencios, sus charlas y su respeto en mis momentos de concentración.

También quiero agradecer a los Dres. Silvia Irusta y Jesús Santamaria por recibirme en sus laboratorios en la Universidad de Zaragoza. A mis compañeros del laboratorio NFP:

A Ismael, Laura, Leyre, Sarita, Miguel E., Miguel U., Nuria, Natalia, Jone, Indrig, Blanca, Patricia, Virginia... por hacerme sentir cómoda con uds.

Expreso agradecimientos muy cariñosos a mi familia. A mi papá, Javier, Adrián, Luciana, Dori, Choche, a mis primos y a mi abuela que siempre creyeron en mí y no me dejaron sola en ningún momento. También a Santi que nos llenó de amor en esta última etapa.

A Juan Manuel por tolerar mis ausencias y darme ánimo para seguir adelante. También a su familia que estuvo muy cerca y me brindó su apoyo.

Por último, dedico unas palabras especiales a quién fue mi luz y guía en este largo camino. A la persona que me enseñó que la perseverancia y el esfuerzo son los caminos para lograr los objetivos. Con todo el amor de mi corazón le digo... *Gracias Mamá!*

Betina

Resumen

El reformado seco de metano ha cobrado importancia en los últimos años como medio de obtención de H_2 de alta pureza. Con el objetivo de reducir el consumo energético y aumentar la producción de hidrógeno, se ha propuesto acoplar el reformado con dióxido de carbono (endotérmico) y la oxidación parcial (exotérmico). Este proceso que podría ser autotérmico confiere un valor agregado fundamental a dichas reacciones en estudio. Actualmente se busca desarrollar un catalizador de menor costo que posea alta actividad y alta resistencia a la deposición de carbón, garantizando así un sistema estable.

En el presente trabajo de Tesis se estudiaron catalizadores de Ru soportados sobre distintos sustratos con el objetivo de aumentar y optimizar la superficie específica y dispersión metálica, para aplicarlos en reactores de membrana (RM) para la producción de hidrógeno. Como soportes se investigaron sistemas binarios $La_2O_3-SiO_2$, oxicarbonatos de lantano ($La_2O_2CO_3$) y titanosilicatos ETS-10. Los catalizadores de Ru en una primera etapa, se evaluaron en un reactor convencional de lecho fijo operando en condiciones diferenciales.

En los sistemas binarios de $La_2O_3-SiO_2$ se prepararon soportes con diferentes contenidos de La_2O_3 . A dichos sólidos se incorporó Ru, mediante impregnación a humedad incipiente. Los catalizadores se evaluaron catalíticamente después de distintos tratamientos térmicos y atmósferas. Se observó la formación del disilicato de lantano, el cual es un compuesto de alta estabilidad. Mediante el empleo combinado de técnicas de caracterización se logró caracterizar las especies activas de Ru. Con estas evidencias se propusieron modelos representativos de los catalizadores con diferentes contenidos de lantano.

Por otra parte, se sintetizó una fase de oxicarbonato de lantano ($La_2O_2CO_3$) de alta superficie específica. Se estudió el efecto del método de secado y de la incorporación de Ru en la actividad catalítica y estabilidad. En los soportes sintetizados está presente la fase de $La_2O_2CO_3$ -tipo Ia que no se modifica al incorporarle el metal activo. Sin embargo, en los catalizadores usados en reformado combinado se detectó la presencia de la fase de $La_2O_2CO_3$ -tipo II. Debido a la reactividad de las especies de lantano se llevaron a cabo estudios de Raman in situ exponiendo a los catalizadores a las diferentes

atmósferas de reacción. Se completó el estudio mediante quimisorción de CO, reducción a temperatura programada y XPS.

En tercer lugar, se estudió el titanosilicato ETS-10 como sustrato ya que posee propiedades adecuadas para dispersar fases de Ru. Se han seguido diferentes alternativas de incorporación de rutenio: impregnación a humedad incipiente (RuH), intercambio iónico (RuI) y en el gel de síntesis (RuG). Además, se estudió el efecto del tiempo de síntesis en la superficie específica y el volumen de poros de los soportes. Mediante microscopia electrónica de barrido y transmisión se observó la morfología, tamaño y distribución de las partículas de Ru en los soportes. Se complementó la caracterización utilizando otras técnicas, tales como ICP, TGA, TPR, UV-Vis y XPS. Los catalizadores RuH y RuI fueron activos y estables para la reacción de reformado seco de metano. Estos resultados muestran la potencial aplicación de estos sólidos como soporte en catalizadores de Ru para la producción de H₂.

Finalmente, las mejores preparaciones obtenidas se ensayaron en RM de Pd-Ag para el reformado seco y combinado de metano. Se estudió el comportamiento de un catalizador en RM contruídos con dos membranas diferentes. Además, se analizó el efecto del área de permeación y de la relación de reactivos en función del caudal del gas de arrastre. Para ambos sólidos, se utilizaron distintas composiciones de la mezcla de alimentación con y sin O₂, buscando aumentar la conversión de metano y favorecer la producción de H₂. Se analizaron distintos parámetros que permiten caracterizar el funcionamiento de los reactores de membrana (η , recuperación de H₂ y H₂ permeado/CH₄ alimentado). Se observaron comportamientos diferentes para cada sólido para las diferentes reacciones y relaciones de reactivos estudiadas.

Capítulo I

Introducción

I.1. Introducción general

Las necesidades energéticas mundiales, imprescindibles para el mantenimiento de la vida en nuestro planeta, están conduciendo a un notable desgaste de las fuentes de energía no renovables. Hasta ahora la humanidad se ha dedicado casi exclusivamente a consumir los grandes depósitos de carbón y petróleo generados a lo largo de millones de años, perturbando con ello el ciclo del dióxido de carbono (CO_2). Conforme a las estimaciones de la Agencia Internacional de Energía, las emisiones totales de CO_2 en 2009 alcanzaron 29,0 Gt [1]. La generación de electricidad contribuyó con el 41%, seguida del transporte con 23%, la industria con el 20%, los servicios con el 6% y otros usos con 10%, como se muestra en la Figura I.1. Una gran parte de estas emisiones de CO_2 es absorbida por los océanos, otra parte consumen las plantas, pero aún queda otra porción que se acumula en la atmósfera y continuando a lo largo de décadas, es responsable del efecto invernadero.

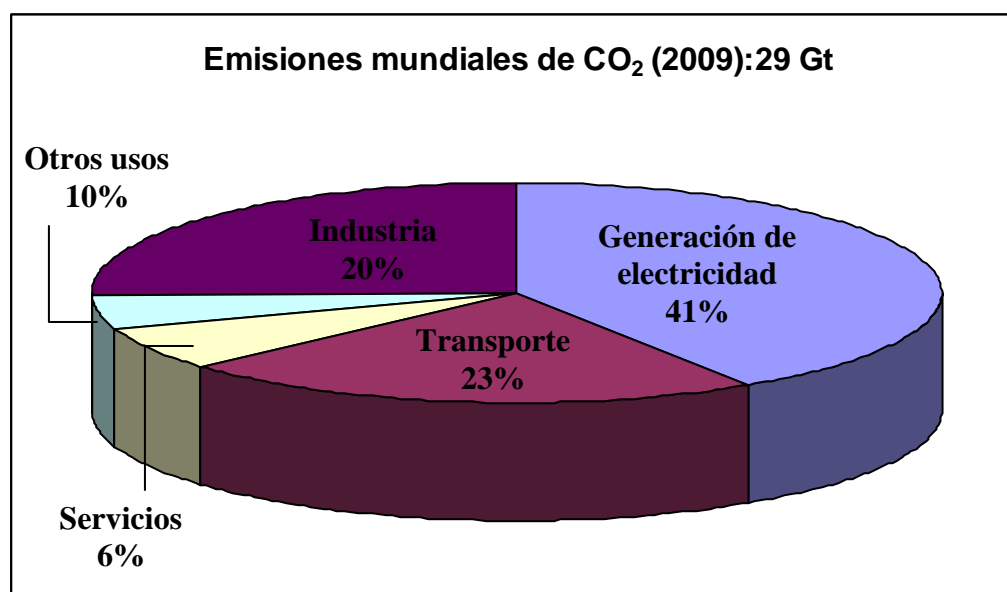


Figura I.1. Emisiones mundiales de CO_2 por sectores en 2009 [1].

Los contaminantes presentes en la atmósfera son los principales causantes de problemas como el efecto invernadero y la variación de los regímenes climatológicos, entre otros, que están afectando seriamente a la humanidad. Como consecuencia surge la necesidad de buscar nuevas soluciones que contribuyan al mejoramiento de estos problemas sin recurrir a limitaciones en la producción de energía, ya que esto implicaría un retraso en el desarrollo económico, cultural y tecnológico.

Los beneficios e intereses de la energía alternativa como solución energética van más allá de la reducción de costos únicamente, además brindan la oportunidad de reducir la dependencia con los combustibles fósiles como también de disminuir la contaminación ambiental.

Una posible solución se encuentra en cambiar de base energética utilizando un combustible con el cual se puedan eliminar o reducir notablemente las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

I.2. Hidrógeno como combustible

El hidrógeno es uno de los escenarios que se consideran para sustituir al petróleo. Este elemento no es una fuente primaria de energía como el carbón, el petróleo o el gas natural. No lo encontramos libre en la naturaleza. Se trata de un “transportador de energía”, como la electricidad, por lo que como ella tiene que ser producido a partir de otras formas de energía. Ambos, electricidad e hidrógeno, se denominan “vectores” energéticos. Son formas “nobles” de energía, y complementarias: se pueden transformar una en otra, y aprovechar las ventajas de cada una de ellas sobre la otra en las cuestiones de almacenamiento, transporte, producción y uso [2].

La elección del hidrógeno se debe a:

- La existencia de varias bases de obtención a partir de recursos renovables, gas natural, de agua, etc.
- Que puede sustituir a los combustibles utilizados actualmente.
- El producto de combustión es esencialmente no contaminantes.
- Que podría suplir las deficiencias en el sector del transporte.
- Es un vector de energía que puede ser almacenado, transportado y utilizado para las necesidades energéticas del presente y del futuro.

Desarrollar tecnologías con el hidrógeno permitirá que los recursos renovables y los tradicionales se utilicen para lograr una mayor reducción de las emisiones totales a la atmósfera.

La tecnología del hidrógeno haría posible lo siguiente:

- Producir en todo el mundo grandes cantidades de energía de manera económica y eficiente.
- Así, las provisiones de energía mundial podrían ser liberadas de la dependencia del monopolio de los combustibles fósiles.
- La recuperación de la energía a partir del gas natural podría mejorarse hasta en un 50%.
- El acceso a la producción de energía eléctrica y térmica distribuida.
- Los sistemas de suministro de energía podrían reducirse a escalas que permitan cubrir las necesidades locales.

Algunas fuentes sostienen que si se retrasa el desarrollo de las tecnologías del hidrógeno, entonces también se estarán retrasando las tecnologías relacionadas a las energías renovables que se requieren para suprimir las emisiones de CO₂.

I.3. Viabilidad económica del hidrógeno

I.3.1. Breve historia del hidrógeno en Argentina

En nuestro país, se impuso la tecnología de reformado con vapor de gas natural para producir gas de síntesis, debido al desarrollo de la industria petroquímica a mediados del siglo pasado y a la existencia de importantes reservas de gas natural. El gas de síntesis (mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno), luego de un proceso de purificación, genera hidrógeno con la pureza adecuada para ingresar a la planta de síntesis de amoníaco, siendo este el primer paso para producir fertilizantes nitrogenados.

El hidrógeno tiene otras aplicaciones en la industria alimenticia, en la industria farmacéutica y en las refinerías de petróleo [3]. El gas de síntesis, además, es materia prima para obtener una amplia variedad de productos químicos y debido a su gran poder reductor se lo emplea en la industria siderúrgica y en la industria del vidrio. En la industria química, al hidrógeno se lo caracteriza como producto “cautivo”, es decir se lo utiliza en el mismo lugar en que se lo produce. Actualmente existen varias plantas de producción cautiva de hidrógeno, tales como Profértil, Petrobras, Fábrica militar, YPF S.A., Resinfor, entre otras [4]. En tanto en el ámbito del Consejo Nacional de

Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de las universidades estatales, existían grupos de I+D trabajando en los procesos de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos y alcoholes, en algunos casos a través de convenios con la empresa YPF. Se investigaba sobre nuevos catalizadores, diseño de reactores y simulación de procesos.

A mediados de los años 80 y debido a la escasez de recursos fósiles y al deterioro del medio ambiente como consecuencia del uso indiscriminado de los combustibles tradicionales, se comienza a visualizar al hidrógeno como vector de energía [5].

I.3.2. El hidrógeno en el nuevo siglo

A finales del siglo pasado y comienzos de éste las investigaciones en todo el mundo sobre producción, usos y almacenamiento del hidrógeno como vector de energía se incrementaron significativamente tanto en los ámbitos universitarios como en las grandes corporaciones relacionadas con las industrias de la energía y automotriz. Paralelamente se produce un crecimiento notable de desarrollos relacionados con las pilas de combustible.

Como reflejo de la situación internacional, en Argentina surgen nuevos grupos dedicados a investigar en hidrógeno y en pilas de combustible. Se organizan foros y congresos sobre estos temas.

El gobierno nacional, a principios del año 2000, impulsa a través de la Secretaría de Ciencia y Tecnología el desarrollo de áreas prioritarias y en ese sentido apoya proyectos de I + D relacionados con las energías renovables, entre éstos la construcción de una planta piloto de producción y purificación de hidrógeno a partir de la biomasa en dependencias de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (FIUBA). La creación del Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (MINCYT) profundiza esta tendencia, en particular cuando este organismo define áreas de investigación y desarrollo prioritarias y decide estimular la innovación y el desarrollo tecnológico. En el 2005, el MINCYT lanza una convocatoria de proyectos de áreas estratégicas (PAE) y en el marco de la misma se aprueba y se financia un PAE sobre “Producción, purificación y aplicaciones del hidrógeno como combustible y vector de energía”. Este proyecto reúne a más de 120 investigadores argentinos que trabajan sobre estas temáticas.

Las instituciones involucradas son CONICET, CNEA y UBA. Las empresas que apoyan este proyecto son ENARSA, CONUAR, EDENOR e INVAP. Los institutos que trabajan en el proyecto son: Centro Atómico Bariloche y Centro Atómico Constituyentes, ambos de la CNEA; CINDECA, CINSO, INCAPE, INGAR, INIFTA, INTEQUI y PLAPIQUI, centros del CONICET localizados en las provincias de San Luis, Santa Fe y Buenos Aires. Los grupos universitarios que forman parte de este proyecto pertenecen a la Facultad de Ingeniería de la UBA (Laboratorio de Procesos Catalíticos), las Universidades Nacionales de La Plata, del Litoral, de San Luis y del Sur. El Estado, por medio de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y empleando diversos instrumentos de financiación, aportará durante cuatro años (2009-2012) 3 millones de dólares aproximadamente [6].

I.3.3. Perspectivas del hidrógeno en Argentina

Una penetración masiva del hidrógeno como vector combustible requiere una reducción de precios en comparación de los combustibles fósiles (menor o al menos iguales a los precios actuales). Laborde y colaboradores [7] en una publicación reciente calcularon los precios actuales de hidrógeno y pudieron estimar la brecha que existe entre ellos. Se han realizado diecinueve estudios de precios de hidrógeno y fueron publicados por el Departamento de Energía de Estados Unidos utilizando como herramienta el H₂A [8], considerando diferentes tecnologías y capacidades de producción en los EE.UU. Sin embargo, hasta el momento no había registros de los precios argentinos de hidrógeno en su uso como un vector de energía. Ellos concluyeron que el hidrógeno podría ser una alternativa de energía y fundamentalmente podría ser económicamente competitivo con los combustibles fósiles. En este estudio se estimó el primer precio del hidrógeno a producir en la Argentina para su uso como portador de energía, siendo un punto de partida para trabajar en la reducción de costos de los procesos.

I.4. Celdas de combustibles

Las celdas de combustibles (CCs) son generadores electroquímicos que convierten la energía química almacenada en enlaces químicos (H₂, metano, metanol, hidrocarburos) en electricidad y calor. Si bien el concepto de celda de combustible data de la mitad del siglo XIX, es en la última década cuando se lleva a cabo una actividad

intensa con el objetivo de incrementar la flexibilidad de generación de electricidad y de proporcionar sistemas simples y eficientes de generación de electricidad distribuida [1, 9].

Uno de los factores que más ha favorecido el desarrollo de las CCs ha sido el impacto ambiental que tienen los combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica y en la automoción. Este tipo de generadores puede ayudar a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y a disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera en cuanto que las CCs tienen eficiencias eléctricas más elevadas que los motores térmicos convencionales. Estos dispositivos son pilas galvánicas en las que la energía libre de la reacción química se convierte en electricidad. La estructura básica de las CCs es muy similar, y esta constituida por las siguientes partes:

- *Los electrodos.* El ánodo, que suministra los electrones al circuito externo, y el cátodo, que los recibe del circuito externo. Los electrodos son materiales porosos para incrementar el área sobre la cual ocurre la reacción.
- *El electrolito.* El tipo de electrolito utilizado clasifica a las celdas de combustible, y determina el flujo de iones y la temperatura de operación de la misma. Este puede ser ácido, transportando iones H^+ , o alcalino, transportando iones OH^- . Además, puede ser líquido y también sólido, que son adecuados para celdas que funcionen a elevadas temperaturas (Tabla I.1).

Un esquema simplificado de una CC de electrolito polimérico se representa en la Figura I.2 [4]. Los electrodos están expuestos a las corrientes gaseosas o líquidas con el objetivo de suministrar el combustible y el oxidante de forma efectiva (por ejemplo: hidrógeno y aire). Una condición indispensable de los electrodos es que sean permeables a los gases y líquidos, por lo que deben ser de naturaleza porosa. Esta particularidad exige la optimización de la estructura del electrodo para cualquier aplicación práctica. Además, el electrolito debe ser lo más impermeable posible a los gases y líquidos. En las CCs de electrolito polimérico (PEMFC) el hidrógeno se oxida en el ánodo y los protones resultantes de la oxidación se transportan a través de la membrana polimérica hacia el cátodo, donde reacciona con el oxígeno formando agua.

Tabla I.1. Tipos de pilas de combustibles

Pilas de combustibles	Electrolito	Temperatura de operación	Características especiales	Aplicaciones
de combustible alcalina (AFC)	Solución de hidróxido de potasio diluido	60 a 120 °C	Alta eficiencia, adecuada sólo para hidrógeno y oxígeno puros	Sistemas espaciales, sistemas de defensa
de membrana de intercambio de protones (PEM)	Membrana de polímeros conductora de protones	20 a 120 °C	Comportamiento de operación muy flexible, densidad de alta potencia	Vehículos, generación descentralizada de energía (planta pequeñas)
de ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	160 a 220 °C	Eficiencia limitada, problemas de corrosión	Generación de electricidad descentralizada, potencia y calor combinados
de carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos diluidos	600 a 650 °C	Control de proceso complejo, problemas de corrosión	Generación de electricidad centralizada y descentralizada, potencia y calor combinados
de óxido sólido (SOFC)	Bióxido de Zirconio sólido	850 a 1000 °C	Potencia eléctrico directa del gas natural, tecnología de cerámica (altas temperaturas)	Generación de electricidad centralizada y descentralizada de calor y potencia combinados

Para comparar las CCs con otros sistemas de transformación de energía, como los motores de combustión interna, debe realizarse un análisis de la eficiencia de cada uno de los procesos. Un motor de combustión convierte la energía química en mecánica, que a su vez puede transformarse en energía eléctrica mediante un generador giratorio. La

combustión de un hidrocarburo va acompañada por un aumento de la temperatura, debido a que las reacciones de combustión son muy exotérmicas y los productos de la reacción son gases. El aumento de temperatura produce la expansión de los gases de combustión, que puede producir un trabajo mecánico mediante el movimiento de los pistones en el interior de los cilindros donde tiene lugar la combustión. La eficiencia máxima de este sistema viene dada por la eficiencia de Carnot. Así, en los motores Diésel estas eficiencias son próximas al 25%, y superiores (ca. 50%) para los sistemas más eficientes, por ejemplo: las turbinas de vapor.

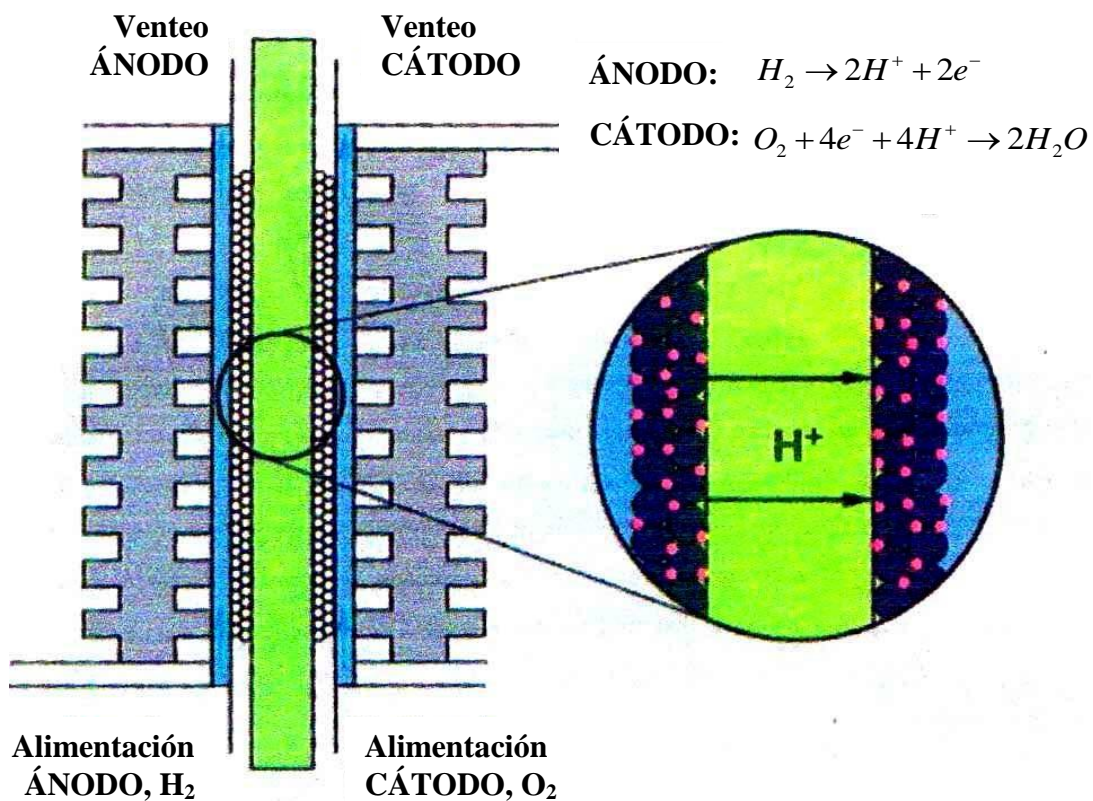


Figura I.2. Esquema simplificado de una celda PEM [4].

En una CC, que no está sometida al ciclo de Carnot, idealmente la energía libre de la reacción puede convertirse completamente en electricidad. En la práctica, sin embargo, los sobrepotenciales de electrodo determinan eficiencias inferiores al 100% [10]. Se debe tener en cuenta también que las reacciones electroquímicas mencionadas son exotérmicas, por lo que la utilización conjunta de electricidad y calor

(cogeneración) resulta en una eficiencia neta superior. El concepto de cogeneración resulta particularmente atractivo, en términos energéticos, para las aplicaciones estacionarias, como en áreas residenciales, donde el calor y la electricidad se aprovechan simultáneamente.

Las celdas que funcionan a baja temperatura utilizan una membrana polimérica conductora de protones, comercialmente conocida como Nafion (Dupont), que posee un esqueleto fluorocarbonado de gran resistencia química. Estas celdas se conocen como PEM (Proton Exchange Membrane) y se desarrollan desde 1960 inicialmente para el proyecto espacial de la NASA y luego como medio de propulsión de vehículos eléctricos, reemplazando a los motores de combustión interna.

I.5. Métodos para la obtención de hidrógeno

El hidrógeno no se encuentra disponible como tal en la naturaleza, como se ha mencionado anteriormente. Este gas se produce industrialmente, esta producción se ha considerado como tecnología común en el último siglo. A pesar de su amplia utilización como agente químico, su aplicación energética es menor y hasta el momento únicamente se emplea como combustible para vehículos espaciales y en pruebas en ruta de vehículos terrestres de diverso porte.

El hidrógeno se puede producir a partir de fuentes primarias de energía tales como combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural), de diferentes intermediarios (productos de refinería, amoníaco, metanol) y de fuentes renovables (biomasa, biogas, etanol y materiales de desecho). También se puede obtener por electrólisis de agua. Este es un proceso muy común utilizado para pequeñas aplicaciones energéticas. En este caso, la conversión eléctrica y la eficiencia del transporte, sumadas a la eficiencia de la conversión de la electrólisis del agua, hacen que se aproveche menos del 30% del contenido energético de la fuente primaria. La gasificación a partir del coque del petróleo se ha utilizado en las refinerías para la producción de hidrógeno destinado al uso interno, ya que cuando más pesado es el crudo de partida más hidrógeno se requiere para el procesamiento de los productos y mayor cantidad de carbón se genera. Normalmente estas refinerías se ven forzadas a adquirir gas natural extra para producir el hidrógeno necesario y por otra parte el uso del coque del petróleo implica problemas logísticos y medioambientales [11].

A largo plazo el hidrógeno deberá producirse a partir de fuentes renovables de energía, una vez que las tecnologías relacionadas estén completamente desarrolladas y puedan responder a los requerimientos de la demanda energética. Para un futuro inmediato la opción más viable es la producción de H₂ desde combustibles fósiles. Teniendo en cuenta que las reservas de gas natural están sobrepasando las de petróleo crudo, este gas seguirá cumpliendo un rol importante en la producción de H₂ para diferentes procesos químicos.

Dentro de los combustibles fósiles el gas natural contribuye con la menor producción de CO₂. Con el uso de este gas se estaría disminuyendo la contaminación que lleva consigo el CO₂, que junto al gas natural son los mayores contribuyentes del calentamiento global de la atmósfera.

De acuerdo a lo anterior, el gas natural es el combustible que en el presente y en un futuro inmediato, sería apropiado para la producción de H₂. Este gas existe en rocas porosas de la corteza terrestre y es encontrado en cercanías de acumulaciones de petróleo.

Los procesos utilizados para producir hidrógeno a partir de metano son:

- Reformado con vapor de agua
- Reformado con dióxido de carbono o reformado seco
- Oxidación parcial

Este trabajo de Tesis está orientado a la producción de hidrógeno por la combinación de las reacciones de reformado seco y la oxidación parcial de metano.

Las reacciones principales de estos procesos son:

- Reformado de metano con dióxido de carbono:



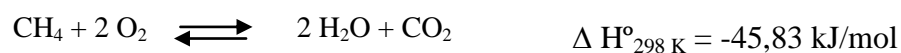
- Oxidación parcial de metano:



- Reacción inversa del gas de agua:



- Oxidación total de metano:



El uso eficiente de los gases responsables del efecto invernadero, CH₄ y CO₂, es un tema central en Catálisis Heterogénea. La reacción entre ambos para la producción de gas de síntesis constituye una alternativa atractiva para su utilización simultánea, contribuyendo a la reducción de su emisión al medio ambiente [12, 13]. Las condiciones de operación del reformado con CO₂, o reformado seco, implican alto riesgo de acumulación de carbón por craqueo de metano o por desproporción de CO.

Las reacciones de formación de depósitos carbonosos son:

- Reacción de craqueo de metano:



- Reacción de Boudouard:



Con el objetivo de reducir el consumo energético y aumentar la producción de hidrógeno, se propuso acoplar el reformado con dióxido de carbono (endotérmico) y la oxidación parcial (exotérmica). Este proceso que podría ser autotérmico confiere un valor agregado fundamental a dichas reacciones en estudio.

I.6. Configuración del sistema de reacción

La producción y purificación de hidrógeno para ser utilizado en celdas de combustibles de baja temperatura implica una serie de etapas ya que estas celdas requieren H₂ de muy alta pureza. Dichas celdas utilizan como catalizadores nanopartículas de platino dispersas sobre partículas micrométricas de carbón. El principal inconveniente de estos catalizadores es que el monóxido de carbono (CO), que puede estar presente con el hidrógeno proveniente del proceso de reformado, se absorbe irreversiblemente sobre la superficie de los mismos y los inactivan. Por esta razón, las celdas de combustible PEM deben ser alimentadas con hidrógeno de alta pureza, que contenga menos de 10 partes por millón de monóxido de carbono (menos de 10 ppm de CO). Además, debe tener bajo contenido de azufre y otras impurezas que puedan dañar el catalizador o la membrana conductora. Por lo tanto, como se muestra en la Figura I.3 luego del reformador se deben montar dos etapas de purificación, tales como la reacción del gas de agua (Water Gas Shift) y la oxidación preferencial de CO. Ambas etapas son

exotérmicas y requieren un óptimo diseño de los reactores y elección de las condiciones operativas. Además, es necesario el desarrollo de catalizadores que posean elevada actividad y selectividad para ambas reacciones.

Cuando el objetivo es producir hidrógeno de alta pureza para ser utilizado en una celda de combustible, estas reacciones pueden ser llevadas a cabo en reactores de membrana que combinan los procesos de reacción y separación en un mismo dispositivo.

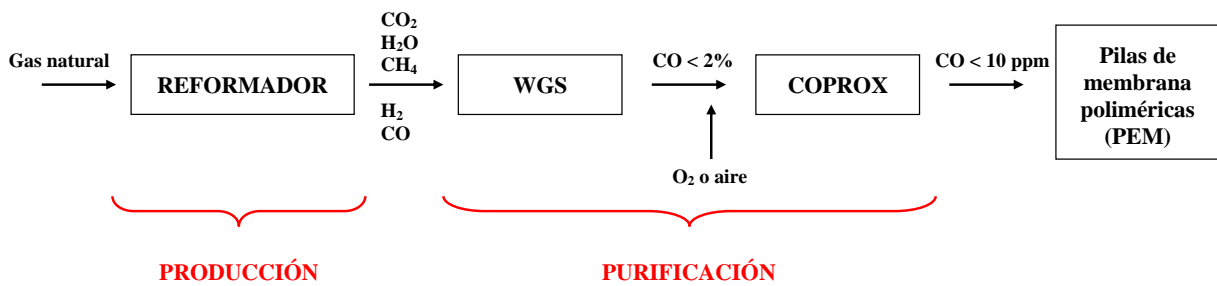


Figura I.3. Esquema simplificado del proceso de producción y purificación de H₂ a partir de gas natural.

La separación con membranas es considerada corrientemente como uno de los métodos más promisorios, debido a su bajo consumo de energía, a su operación fácil y continua y a los menores costos de inversión.

Una membrana selectiva es una película delgada que puede selectivamente dejar pasar (permear) un componente de una mezcla. En relación a la separación y purificación de H₂ gaseoso, esto significa que tanto las moléculas de hidrógeno ó las impurezas pueden interaccionar selectivamente con la membrana o permear a través de ella. Esta fase permeable puede estar hecha de una gran variedad de materiales, desde sólidos inorgánicos a diferentes tipos de polímeros. El proceso de transporte a través de la misma es el resultado de una fuerza impulsora, que generalmente está asociada con un gradiente de concentración, presión, temperatura ó potencial eléctrico.

De acuerdo con la definición de IUPAC, un reactor de membrana (RM) es un dispositivo que combina en una sola unidad las propiedades de separación de una membrana con las características particulares de un reactor catalítico. La membrana no sólo juega el rol central de un separador sino que también forma parte del reactor en si

mismo. El RM es un dispositivo que selectivamente remueve un producto del sistema de reacción, dando la posibilidad de alcanzar conversiones más altas que las de un proceso tradicional bajo las mismas condiciones de operación.

Con la aplicación de este tipo de sistemas se alcanza un mayor rendimiento en reacciones que están limitadas por el equilibrio termodinámico. Para solucionar este problema, los reactores de membrana cuentan con una membrana selectiva, de forma que el hidrógeno se va separando a medida que se va formando, llevando a que una mayor parte del metano reaccione con CO₂.

I.7. Producción de hidrógeno en reactores de membrana

Los procesos que utilizan membranas están considerados muy promisorios para la producción de hidrógeno de alta pureza. Las membranas de paladio han sido objeto de un interés creciente debido a la propiedad de este metal de permear selectivamente el hidrógeno debido a su alta solubilidad y movilidad en la red metálica. El H₂ molecular se adsorbe disociativamente sobre la superficie del Pd, los átomos de H difunden a través de la membrana, para luego recombinarse y desorberse. En este mecanismo de solución-difusión, donde el paso limitante es la difusión del hidrógeno atómico, el flujo de hidrógeno sigue la ley de Sieverts. La dependencia con la presión presenta un exponente ideal igual a 0,5 [14].

Para alcanzar el objetivo de alta selectividad y elevada permeabilidad, la idea es depositar capas delgadas y continuas de un material altamente selectivo como el Pd y sus aleaciones sobre un soporte poroso. Esto resulta en una membrana compuesta basada en paladio. Estas membranas ofrecen una clara ventaja sobre las de Pd autoportantes de paredes gruesas (50-70 μm de espesor) en término de alcanzar flujos de H₂ más altos y además con menor costo del metal noble. Por ello, el interés de producir membranas compuestas con películas de Pd de espesores de 5-10 μm depositados sobre tubos porosos cerámicos o de acero inoxidable [15-17]. Otra ventaja es que poseen una estructura con mejores propiedades mecánicas que las membranas densas.

Un inconveniente que presenta la utilización de este tipo de películas es que el Pd tiende a formar hidruros (Pd-H) que presentan transiciones de fase a temperaturas inferiores a los 300 °C. La nucleación y crecimiento de la fase β, que posee una

constante de red mayor a la fase α , originan tensiones en el metal y por ende el resquebrajamiento de la membrana.

El paladio puede formar aleaciones con plata, cobre, oro, itrio, rutenio y tantalio [15,18]. Las aleaciones tienen la ventaja de disminuir la temperatura crítica de transición del hidruro, lo que disminuye las roturas durante los ciclos térmicos. Algunas aleaciones son incluso más permeables al hidrógeno que el paladio puro. Las aleaciones conteniendo Au o Cu son resistentes al envenenamiento por azufre. Por otra parte la utilización de altos porcentajes de los otros metales (40% en el caso del Cu) reduce notablemente el costo de las membranas [19].

En las últimas décadas ha crecido el interés hacia los procesos de reformado seco de metano (DRM), motivado porque ambos gases son responsables del efecto invernadero. Uno de los problemas de esta reacción, es el elevado requerimiento energético, debido a que es una reacción altamente endotérmica. Dentro de las estrategias que pueden plantearse para obtener una mayor producción de H_2 y desplazar la reacción de DRM hacia los productos, es utilizar una membrana selectiva al hidrógeno para extraerlo del medio de reacción.

Numerosos trabajos han sido publicados sobre reactores de membrana para la reacción de reformado seco de metano empleando diferentes combinaciones de membranas y catalizadores tales como: membranas de Pd cerámicas compuestas y catalizadores de Pt, Ru, Pd, Rh, Ir / Al_2O_3 [20]; membrana sílica/mulita ($3 Al_2O_3 - 2 SiO_2$) y sólidos de Pt/ Al_2O_3 [21]; membrana de alúmina con deposición de Ru como catalizador [22]; membrana de SiO_2 /alúmina y Rh/ Al_2O_3 [23], película de Pd soportada sobre acero inoxidable poroso y catalizadores de Ni [24]. Todos han reportado un aumento en la conversión de metano cuando se extrae el hidrógeno del medio de reacción. Sin embargo, solamente los dos últimos y los trabajos realizados en el grupo de INCAPE [25-28] han empleado membranas con alta selectividad al hidrógeno. Los resultados obtenidos dependen de las condiciones en que se llevan a cabo las reacciones tales como la relación masa de catalizador/flujo de reactivos (W/F), relación CO_2/CH_4 en la alimentación, selectividad y permeación de la membrana y de la actividad y deposición de carbón del catalizador.

Se puede aumentar el interés práctico de esta reacción acoplando este proceso con una reacción exotérmica, como por ejemplo con la oxidación parcial con O_2 (POM). Al combinar estas reacciones podrían obtenerse potenciales ventajas económicas y también

permitiría modificar la relación H_2/CO variando las concentraciones de O_2 y CO_2 . Existen pocos trabajos experimentales de empleo de reacciones de reformado de metano y oxidación parcial acopladas en un reactor de membrana [29]. Por otra parte, se han reportado varios trabajos de modelado de sistemas que estudian el reformado autotérmico (ATR) en distintas configuraciones del reactor [30-32].

Múnera et al. [29] estudiaron además las variables operativas del reactor de membrana, tales como el efecto del área efectiva de permeación, altura del lecho catalítico, presión, caudal de gas de barrido, etc. De esta manera encontraron las mejores condiciones de operación para el reformado seco y el reformado combinado de metano para el $Rh/La_2O_3-SiO_2$. Ellos compararon el reformado combinado de metano y el reformado seco en el mismo sistema. Las conversiones de CH_4 y el flujo de H_2 permeado presentaron valores mayores cuando se empleó la reacción combinada de metano, con una relación $CO_2/CH_4= 1,9$ y con un caudal elevado de gas de arrastre.

Tiemersma y colaboradores [30] realizaron un estudio teórico de modelado de un reactor de membrana para la producción autotérmica de hidrógeno. Ellos estudiaron la viabilidad conceptual de un reactor de membrana de lecho fijo para el reformado autotérmico (ATR) de metano para la producción de hidrógeno ultrapuro. Ellos obtuvieron que cuando se opera el sistema adiabáticamente, la operación autotérmica se puede lograr, sin embargo, existen grandes variaciones de temperatura axial en la entrada del reactor. Esto es una desventaja que altera la vida útil de la membrana y el rendimiento del catalizador. También evaluaron diferentes modos de funcionamiento del sistema, tales como la refrigeración de la pared del reactor con gas de barrido o la alimentación distribuida de O_2 a lo largo de la longitud del reactor para moderar el perfil de temperatura. Ellos concluyeron que la producción de H_2 en un reactor autotérmico es factible. Sin embargo, la membrana debe colocarse fuera de la región de entrada, donde los gradientes de temperatura son elevados en detrimento de su vida útil.

De acuerdo a los estudios teóricos combinados con los experimentales se ha logrado diseñar un reactor de manera tal que se minimizen los puntos calientes y éstos no se localizen en la región que se encuentra la membrana [29]. Para esto se colocó un lecho de 0,8 cm por encima de la parte superior de la membrana. Se ha reportado que la velocidad de reacción del metano con O_2 es aproximadamente dos órdenes de magnitud más rápido que con CO_2 o H_2O [33, 34]. Por lo tanto, este diseño permite que la reacción de oxidación se produzca en la región superior del lecho del catalizador, por

encima del comienzo de la membrana. De esta manera se garantiza el normal funcionamiento y una larga vida útil del reactor de membrana.

I.8. Catalizadores para el reformado seco, oxidación parcial de metano y reacciones combinadas

El reactor de membrana permite que se mejore el rendimiento respecto al hidrógeno. Pero a su vez, requiere el empleo de catalizadores que sean activos, estables y que no formen residuos carbonosos ya que esto causaría la desactivación del catalizador y el deterioro de la membrana.

Recientemente, Pieterse et al. [35] informaron de que los catalizadores basados en Ni proporcionan una actividad suficiente para el uso de estos sólidos en reactores de membrana, pero su resistencia a la desactivación depende del sustrato y de los promotores utilizados. La desactivación de los catalizadores basados en Ni se relaciona con la elevada tendencia a la formación de coque y el sinterizado de la fase activa de metal [36]. El primer factor puede ser suprimido por el aumento de la relación vapor/metano (S/C), pero al hacerlo se incrementa la sinterización. Además, aumentar la cantidad de vapor alimentado, requiere más calor, lo que hace que el proceso sea menos eficiente en energía. La relación S/C, por lo tanto, prácticamente se limita a un valor de 3. Otro enfoque consiste en desactivar los sitios que conducen a la formación de carbón. Los trabajos de los grupos de Rostrup-Nielsen y Nørskov [37-40] de catalizadores basados en Ni fueron pioneros en esta dirección. Ellos han llevado a una comprensión más detallada sobre el papel del potasio [41], azufre [42] o de oro [43] para suprimir los sitios de nucleación para la formación de coque. Estos aditivos se unen preferentemente a los sitios de terrazas y bordes; y por lo tanto se suprime la actividad de los sitios de nucleación de carbón [40], pero simultáneamente también es menor la actividad.

Los catalizadores basados en metales nobles, como Ru [44,45], Rh [46,47], Ir [48], Pt [49,50] y Pd [51] poseen propiedades catalíticas promisorias y una menor propensión a la formación de coque con respecto al Ni. Si bien estos metales poseen costos más elevados, se utilizan en muy bajas proporciones en los catalizadores (<1 % p/p). Además, se ha reportado que los metales nobles como Rh y Ru son más activos que el Ni para la reacción de reformado seco de metano [12]. Las diferentes combinaciones de metal y soporte afectan la actividad catalítica y la deposición de carbón de esta reacción. Solymosi et al. [52] reportaron que la actividad catalítica de los

catalizadores de metales nobles soportados sobre alúmina disminuye en el siguiente orden Ru>Pd>Rh>Pt>Ir.

Además, el Ru se ha utilizado como elemento activo en varias reacciones productoras de hidrógeno, siendo este metal una alternativa interesante debido a su alta resistencia a la deposición de carbón y a su bajo precio comparado con los otros metales nobles. La actividad y selectividad de los catalizadores de Ru depende del estado de oxidación del metal el cual cambia con las diferentes condiciones de reacción. Por otra parte, el soporte influye fuertemente en el tipo de especies de carbón depositadas. Nagaoka et al. [13] reportaron el siguiente orden de actividad en catalizadores de Ru soportado: Ru/MgO>Ru/Al₂O₃>Ru/TiO₂>Ru/SiO₂. Este orden está en concordancia con la basicidad del soporte, indicando que la habilidad de adsorción de CO₂ sobre el soporte determina la actividad catalítica. Ferreira-Aparicio et al [53] reportaron un rol activo del soporte, cuando comparan Ru/SiO₂ con Ru/Al₂O₃, proponiendo un mecanismo de reacción diferente para cada catalizador.

Para la mayoría de los catalizadores soportados, la relación H₂/CO obtenida fue siempre menor a la unidad, debido a la ocurrencia en simultáneo de la reacción inversa del gas de agua (RWGS). Portugal et al. [54] han reportado catalizadores basados en NaY y Mordenita intercambiadas con Ru. Ellos observaron relaciones H₂/CO cercanas a 1, indicando que se minimizó la reacción RWGS. Por otra parte, estos metales soportados sobre zeolita mostraron una buena estabilidad térmica sin deposición de carbón. Teniendo en cuenta estos resultados, sólidos como el titanosilicato microporoso ETS-10, de propiedades similares a las zeolitas podrían ser utilizados como soportes. La incorporación simultánea de Ti octaédrico [TiO₆]²⁻, y Si tetraédrico [SiO₄], en materiales microporosos ha conducido a una nueva familia de titanosilicatos cristalinos microporosos. Este titanosilicato presenta algunas ventajas sobre otros materiales similares, como son: la posibilidad de síntesis partiendo de diferentes fuentes de Ti; la obtención de una fase pura en ausencia de agente estructurante; la alta capacidad de intercambio iónico y sustitución isomórfica permitiendo la modificación de sus propiedades de adsorción y catalíticas; la hidrofiliidad y basicidad. Se han reportado escasos trabajos donde utilizan al ETS-10 como soportes de catalizadores, sin embargo se presentan resultados alentadores relacionados con la actividad y selectividad del titanosilicato. Anderson y colaboradores [55] han sintetizados Pt/ETS-10 para reformado de n-hexano presentando estos sólidos una selectividad muy elevada.

Además, Santamaría y colaboradores [56] han utilizado catalizadores de Pt/ETS-10 para la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, CO₂ y H₂O.

En trabajos previos [25, 26] se ha estudiado el rol del La₂O₃ en catalizadores de Rh empleando distintas técnicas de caracterización fisicoquímica. Las fases de oxicarbonato de lantano podrían participar en el ciclo catalítico proveyendo sitios activos que reaccionen con el carbón depositado impidiendo su acumulación. La dispersión del Rh en estos sólidos presenta valores muy bajos; sin embargo, empleando sistemas binarios lantano-sílice se obtuvieron dispersiones de hasta 80% [27].

En un trabajo preliminar a lo planteado en esta Tesis, se ha estudiado en el grupo, a los catalizadores de Ru soportados sobre óxido de lantano [28]. Se encontró que poseen buena actividad y estabilidad para el DRM. La caracterización mediante espectroscopía Láser Raman y reducción a temperatura programada (TPR) de estos catalizadores indicó que el Ru(III) interacciona fuertemente con el lantano. Esta observación concuerda con la presencia de Ru(III) en la superficie. Sin embargo, al aumentar el contenido de Ru a 1,2% en peso, se observó la aparición de Ru(IV) que podría ser responsable de la desactivación de este sólido en las condiciones desfavorables de trabajo del reactor de membrana (menor presión parcial de H₂ que en los reactores convencionales). El catalizador más efectivo Ru(0,6)/La₂O₃ mostró una alta estabilidad en el reactor de membrana, permitiendo además recuperar el 80% del hidrógeno total producido.

En la oxidación parcial de metano se han empleado numerosos catalizadores, entre ellos de Ni [57-60], Pt [61], Ru/TiO₂ [62], Ru/Ta₂O₅-ZrO₂ y Ru/Nb₂O₅-ZrO₂ [63]. Enger et al. [64] publicaron un artículo extenso sobre la oxidación catalítica parcial de metano hacia gas de síntesis. Ellos también realizaron estudios termodinámicos y de los aspectos relacionados con el transporte de energía y de masa. Además presentan la comparación tanto teórica como experimental de pruebas que apuntan a las diferencias en el mecanismo de reacción inherentes a los metales de transición. Estas diferencias están relacionadas a la disociación del metano, la unión preferencial con determinados sitios, la estabilidad de las especies OH superficiales, el tiempo de residencia de las especies activas en la superficie y las contribuciones de los átomos de oxígeno de la red y las especies del soporte. La disociación de metano requiere una superficie de metal reducido, pero a temperaturas elevadas los óxidos de las especies activas pueden reducirse mediante la interacción directa con el metano o por la reacción con H, H₂, C o CO.

La combinación de reacciones de oxidación con las de reformado de metano ha sido reportada en la bibliografía. Souza et al. [65] aplicaron con éxito esta estrategia utilizando catalizadores de Pt soportado, éstos formaron pequeñas cantidades de carbón y se desactivaron lentamente. En otro trabajo [57] se estudió simultáneamente el reformado de metano con vapor y CO₂ y la oxidación parcial sobre NiO/MgO/SiO₂-Al₂O₃.

Otros trabajos estudian el reformado seco y la oxidación parcial combinadas [65-68]. En estas investigaciones se emplearon reactores convencionales de lecho fijo y/o lecho fluidizado con catalizadores de Ni [66-68] y Pt [67].

Ruckenstein y colaboradores [66] encontraron que a medida que la relación O₂/CO₂ aumenta, la conversión de CH₄ aumenta mientras que la conversión aparente de CO₂ pasa a través de un máximo. Por otra parte, Schmal y colaboradores [65] mostraron que para catalizadores de Pt, un aumento de la relación O₂/CH₄ en la alimentación no sólo aumenta la conversión de CH₄ sino que también mejora la estabilidad del catalizador. Además, el exceso de O₂ evita el depósito de residuos carbonosos sobre la superficie catalítica, sin embargo los rendimientos de H₂ y CO disminuyen debido a la ocurrencia de la combustión total de metano.

En esta Tesis se plantea el estudio de las reacciones de reformado seco y reformado combinado de metano que presenta la ventaja de disminuir el consumo energético, ya que no se han encontrado trabajos experimentales previos en reactores de membrana en otros grupos de trabajo. Está enfocada al desarrollo de catalizadores de Ru y al empleo de diferentes relaciones de reactivos (CO₂/CH₄/O₂) de manera de conseguir altos valores de conversión y de relación H₂/CO en un reactor de membrana a bajas temperaturas de operación.

En el caso de los catalizadores de Ru, la oxidación del metal puede ser un factor clave en el mecanismo de reacción [69]. El CO₂ activado sobre el soporte La₂O₃ oxidaría el Ru⁰ para dar Ru-Ox, seguido de la transferencia de oxígeno a la especie Ru-CH_x para dar CO e hidrógeno y regenerar el Ru metálico.

I.9. Objetivos generales y específicos

Como objetivo general se plantea aplicar los reactores de membrana en procesos catalíticos que involucren reacciones productoras de hidrógeno a partir de metano. En esta tesis, se buscó ampliar el espectro de reacciones usadas en el reactor de membrana, utilizando la POM y DRM combinadas, ya que presentan la ventaja de disminuir el consumo energético.

Para desarrollar catalizadores activos, estables y sin deposición de carbón en las condiciones de operación del reactor de membrana se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Buscar y optimizar nuevos métodos de incorporación del metal para obtener catalizadores estables, de menor costo y con alta selectividad a la producción de hidrógeno.
- Investigar la aplicación de soportes basados en lantano que permitan controlar la interacción metal-soporte (Ru-La).
- Aplicar técnicas de caracterización in situ para identificar las propiedades fisicoquímicas de los metales y su interacción con el soporte empleado.
- Correlacionar el comportamiento catalítico de las formulaciones en los reactores de lecho fijo y de membrana con las características fisicoquímicas de los sólidos desarrollados con el fin de optimizar la producción de hidrógeno.

I.10. Referencias

- [1] World Energy Outlook, International Energy Agency; 2009.
- [2] L. R. Rodríguez Cano, G. García Herbosa. Hydrosolar 21. Frío e Hidrógeno mediante energías renovables. Asociación Española del Hidrógeno (<http://aeh2.org/>).
- [3] W. Zittel, R. Wurster. Hydrogen in the energy sector, www.hyweb.de/knowledge/w-I-energiew-eng.html; 1996.
- [4] M. Laborde, F. R. González. Potencialidades del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica, CYTED. ISBN: 978-987-26261-1-2; 2010.
- [5] J. Rifkin. La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la tierra. Buenos Aires: Editorial Paidós; 2004.
- [6] Página web de Red de Hidrógeno CYTED. www.redhidrogenocytcd.com.ar
- [7] V. A. Gregorini, D. Pasquevich, M. Laborde. Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 5844-5848.
- [8] H2A case of studies. Electronically available in, http://www.hydrogen.energy.gov/h2a_prod_studies.html.
- [9] Foro Mundial para la Armonización de los Reglamentos sobre vehículos (CEPE – W.P.29), documento GRPE-58-02; 2007.
- [10] UK Carbon Reduction Potential from Technologies in the Transport Sector, Londres; 2006.
- [11] J. Múnera. Tesis doctoral, FIQ-INCAPE, CONICET, UNL; 2005.
- [12] M. Bradford, M. Vannice. Catal. Rev.-Sci.Eng. 41(1) (1999) 1-42.
- [13] K. Nagaoka, M. Okamura, K. Aika. Catal. Comm. 2 (2001) 255-260.
- [14] M. Laborde, F. R. González. La Energía del hidrógeno. CYTED. ISBN: 978-987-26261-0-5; 2010.
- [15] S. Adhikari, S. Fernando. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 875-881.
- [16] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma. J. Membr. Sci. 244 (2004) 55-68.
- [17] G. Zeng, A. Goldbach, H. Xu. J. Membr. Sci. 326 (2009) 681-687.
- [18] O. Hatlevik, S. K. Gade, M. K. Keeling, P. M. Thoen, A.P. Davidson, J. Douglas Way. Sep. Pur. Tech. 73 (2010) 59-64.
- [19] F. Roa, J.D. Way. Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 5827-5835.
- [20] E. Kikuchi, Y. Chen. Stud. Surf. Sci. Catal. 107 (1997) 547-553.

-
- [21] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal. A: Gen.* 237 (2002) 239-252.
- [22] F. Paturzo, A. Galluci, G. Basile, P. Vitulli, P. Pertici. *Catal. Today* 82 (1-4) (2003) 57-65.
- [23] P. Lee, P. Hacıoğlu, S.T. Oyama. *Top. Catal.* 29 (2004) 45-57.
- [24] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, S. Menad. *J. Catal.* 231 (2005) 331-343.
- [25] J. Munera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo. *Appl. Catal. A: Gen.* 245 (2003) 383-395.
- [26] L. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E. Lombardo. *Appl. Catal. A: Gen.* 263 (2004) 91-101.
- [27] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 147-158.
- [28] B. Faroldi, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 38-46.
- [29] J. Múnera, C. Carrara, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo. *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 204-211.
- [30] T. Tiemersma, C. Patil, M. van Sint Annaland, J. Kuipers. *Chem. Eng. Science* 61 (2006) 1602-1616.
- [31] M. Dogan, P. Dusko, J. Grace, A. M. Adris, C. Jim. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 1 (A2) (2003) 1-12.
- [32] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, Z. Mi. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2507-2514.
- [33] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P. Forzatti. *J. Catal.* 255 (2008) 259-268.
- [34] C. Huang, A. T-Raissi. *J. Power Sources* 163 (2007) 637-644.
- [35] J.A.Z. Pieterse, J. Boon, Y.C. van Delft, J.W. Dijkstra, R.W. van den Brink. *Catal. Today* 156 (2010) 153-164.
- [36] J. Sehested. *Catal. Today* 111 (2006) 103-110.
- [37] J.R. Rostrup-Nielsen, *Steam Reforming Catalysts*, Danish Technical Press, Copenhagen; 1975.
- [38] J.K. Nørskov, S. Holloway, N.D. Lang. *Surf. Sci.* 137 (1984) 65-78.
- [39] J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov. *Adv. Catal.* 47 (2002) 85-133.
- [40] H.S. Bengaard, J.K. Nørskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen. *J. Catal.* 209 (2002) 365-384.
- [41] H.S. Bengaard, I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, J.R. Rostrup-Nielsen, J.K. Nørskov. *J. Catal.* 187 (1999) 238-244.

- [42] J.R. Rostup-Nielsen. *J. Catal.* 85 (1984) 31–43.
- [43] F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek, J.K. Nørskov, I. Stensgaard. *Science* 279 (1998) 1913–1915.
- [44] J.G. Jakobsen, T.L. Jørgensen, I. Chorkendorff, J. Sehested. *Appl. Catal. A* 377 (2010) 158–166.
- [45] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice. *J. Catal.* 183 (1999) 69–75.
- [46] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi. *J. Catal.* 141 (1993) 287–299.
- [47] M.F. Mark, W.F. Maier. *J. Catal.* 164 (1996) 122–130.
- [48] W. Cai, F. Wang, E. Zhan, A.C. van Veen, C. Mirodatos, W. Shen. *J. Catal.* 257 (2008) 96–107.
- [49] J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher. *J. Catal.* 171 (1997) 279–286.
- [50] S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, G. Fendley, D.E. Resasco. *J. Catal.* 194 (2000) 240–249.
- [51] A. Yamaguchi, E. Iglesia. *J. Catal.* 274 (2010) 52–63.
- [52] F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdohelyi. *Catal. Lett.* 11 (1991) 149-156.
- [53] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, J. Anderson, A. Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 183-196.
- [54] U. Portugal, C. Marques. E. Araujo, E. Morales, M. Giotto, J. M. Bueno. *Appl. Catal. A: Gen.* 193 (2000) 173-183.
- [55] A. Philippou, M. Naderi, N. Pervaiz, J. Rocha, M. Anderson. *J. Cat.* 178-1 (1998) 174-181.
- [56] V. Sebastian, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría. *Appl. Catal. A: Gen.* 366-2 (2009) 242-251.
- [57] V. Choudhary, B. Uphade, A. Mamman. *Appl. Catal. A: Gen.* 168 (1998) 33-46.
- [58] F. Pompeo, N. Nichio, O. Ferretti, D. Resasco. *Inter. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1399-1405.
- [59] B. Enger, R. Lodeng, A. Holmen. *Appl. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 15-26.
- [60] T. Maniecki, K. Bawolak-Olczak, P. Mierczyński, W. Maniukiewicz, W. Józwiak. *Chem. Eng. J.* 154 (1-3) (2009) 142-148.
- [61] J. Araujo, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, C. Hori, J. G. Fierro, J. M. Bueno. *Appl. Catal. B: Env.* 84 (2008) 552-562.
- [62] Y. Boucouvalas, Z. Zhang, A. Efstathiou, X. Verykios. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1) (1996) 443-452.

- [63] V. Choque, N. Homs, R. Cicha-Szot, P. Ramírez de la Piscina. *Catal. Today* 142 (2009) 308-313.
- [64] B. C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen. *Appl. Catal. A: Gen* (2008) 1–27.
- [65] MMVM Souza, M. Schmal. *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 19-24.
- [66] E. Ruckenstein, Y. Hang Hu. *Appl. Catal. A: Gen.* 154 (1997) 185-205.
- [67] L. Mo, X. Zheng, Q. Jing, H. Lou, J. Fei. *Energy & Fuels* 19 (2005) 49-53.
- [68] Q. S. Jing, X. M. Zheng. *Energy* 31 (2006) 2184–2192.
- [69] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki. *Appl. Catal. A: Gen.* 179 (1999) 247-256.

Capítulo II

Materiales y métodos

En este capítulo se describen los distintos equipos y procedimientos que han sido utilizados para el desarrollo de esta Tesis. Se detallan los diferentes materiales y métodos utilizados para la preparación de soportes y catalizadores. También se muestran brevemente los fundamentos básicos de las técnicas de caracterización utilizadas, y se describen en forma detallada los equipos empleados para las evaluaciones catalíticas en reactores de lecho fijo y de membrana.

II.1. Preparación de los catalizadores

II.1.1. Ru/La₂O₃-SiO₂. Materiales: La(NO₃)₃.6H₂O. Pureza: grado de reactivo analítico (Marca: Anedra) y SiO₂. Aerosil 200 (Marca: Degusa). RuCl₃.3H₂O. Pureza: grado de reactivo analítico (Marca: Alfa Aesar).

Se prepararon soportes con 15, 27, 40 y 50 % en peso de La₂O₃ sobre SiO₂ mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente de sílice calcinada previamente a 900 °C, con La(NO₃)₃.6H₂O. Se secaron en estufa a 110 °C durante 12 h. Luego todos los soportes fueron calcinados a 550 °C en flujo de aire. El metal se agregó usando una solución acuosa de RuCl₃.3H₂O, mediante la misma técnica. La concentración de Ru fue de 0,6 % en peso.

II.1.2. Ru/La₂O₂CO₃. Materiales: La₂O₃. Pureza: grado de reactivo analítico (Marca: Aldrich). RuCl₃.3H₂O. Pureza: grado de reactivo analítico (Marca: Alfa Aesar).

Se sintetizó una fase de oxicarbonato de lantano para ser utilizada como soporte en catalizadores de Ru. Se partió de La₂O₃ al cual se le realizó un calentamiento controlado hasta 650 °C durante 6 h en flujo de O₂ puro. Luego se agregó en una solución de ácido acético, se agitó durante 5 min y se secó a 80 °C hasta sequedad de la solución. A continuación se secaron en rotavapor (MR) o en estufa de vacío (MV)

(Tabla 1). El secado en rotavapor (Marca: Büchi, Modelo: R-124) se realizó durante 6 h a 80 °C y en estufa de vacío a 80 °C durante 12 h. Luego todos los soportes fueron calcinados a 400 °C. El metal se agregó usando una solución de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mediante impregnación húmeda (Ru1) o la incorporación del mismo en la preparación del soporte (Ru2) (Tabla II.1). La concentración de Ru en todos los casos fue de 0,6% en peso.

Tabla II.1. Soportes y catalizadores sintetizados.

Sólido	Secado	Incorporación rutenio
MR	Rotavapor	-
MV	Estufa de vacío	-
Ru2MR	Rotavapor	Durante la síntesis del soporte
Ru1MV	Estufa de vacío	Impregnación húmeda
Ru2MV	Estufa de vacío	Durante la síntesis del soporte

Se utilizaron fases de referencia preparadas anteriormente en el grupo de trabajo [1], como es el caso del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -tipo Ia y tipo II. Para preparar la fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -tipo II, se calentó La_2O_3 (Anedra) en flujo de CO_2 seco usando un programa de temperatura que consistió en una rampa lineal de 5 °C min^{-1} desde 25 a 650 °C, luego otra rampa lineal de 2 °C min^{-1} desde 650 a 700 °C y finalmente una isoterma a 700 °C durante 30 min. Para la preparación de la fase de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -tipo Ia, el La_2O_3 (Aldrich 99,99 % Gold Label) fue calentado desde 25 a 500 °C, con una velocidad de 10 °C min^{-1} en flujo de He. El flujo fue luego cambiado a CO_2 seco y se mantuvo a temperatura constante a 500 °C durante 1 h.

II.1.3. Ru/ETS-10. Para preparar un gel de composición 4,4 Na_2O /1,4 K_2O /TiO₂/5,5 SiO₂/125 H₂O, se utilizó como fuente de silicio 25,5-28,5 % SiO₂, 7,5-8,5 % Na₂O (Merck), como fuente de titanio, anatasa, 99,9 % (Aldrich), y como sales NaCl (Carbo Erba), KCl (Riedel de Haen) y KF (Aldrich).

Se pesó 23,22 g de agua y luego se agregó 5,06 g de NaCl y 1,23 g KCl. Se agitó hasta que se disuelvan. Luego se agregó a la solución anterior 17,69 g de solución de silicato sódico (28,5 % SiO₂; 8,5 % Na₂O), poco a poco para que el gel no se vuelva

duro, e incrementando la agitación hasta que la solución sea homogénea. Se dejó agitando durante 3 h o hasta que se obtuvo una solución transparente. Posteriormente, se agregó 1,57 g de KF y se agitó hasta que se disuelva durante 20 min aproximadamente. Por último, se agregó 1,22 g de TiO₂ y se agitó por 1 hora más hasta obtener un gel de color blanco.

El gel se introdujo en un autoclave y se sometió a diferentes tiempos de síntesis (6, 12, 24 y 48 h) a 230 °C. Luego de este tiempo, se enfrió y se abrió el autoclave. Se eliminó el licor madre sobrenadante y se recogió el contenido sólido. El sólido se lavó con agua en una centrifuga en ciclos de 20 min a 10.000 rpm. Después de cada ciclo el agua se eliminó del vial de centrifugación por decantación volviendo a cargar agua limpia antes de comenzar el nuevo ciclo. Este proceso se repite hasta que el agua de lavado tuvo un pH entre 9 y 10. El sólido se secó a 100 °C en una estufa durante 12 horas. A los materiales sintetizados con un tiempo de síntesis de 24 h se le incorporó Ru, utilizando como compuesto precursor RuCl₃.3H₂O (Pureza: grado de reactivo analítico -Marca: Aldrich). Se siguieron 3 estrategias: a) intercambio iónico (RuI) con soluciones diluídas (0,0015 M) (RuI-SD) y concentradas (0,005 M) (RuI-SC) durante 21h; b) impregnación a humedad incipiente (RuH); c) incorporación de Ru en el gel de síntesis (RuG).

En las Tablas II.2 y II.3 se listan los soportes y catalizadores sintetizados mediante las diferentes técnicas:

Tabla II.2. Soportes preparados en esta Tesis

Catalizador	Método de preparación soporte	Secado	Calcinación, T (°C)
La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	Impregnación humedad incipiente	Estufa	550, aire
La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	Impregnación humedad incipiente	Estufa	550, aire
La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	Impregnación humedad incipiente	Estufa	550, aire
La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	Impregnación humedad incipiente	Estufa	550, aire
MR	Tratamiento con ácido acético	Rotavapor	400, O ₂
MV	Tratamiento con ácido acético	Estufa de vacío	400, O ₂
ETS-10	Síntesis hidrotermal	Estufa	-

Tabla II.3. Catalizadores preparados en esta Tesis

Catalizador	Carga de Ru (%w)	Método de incorporación de Ru
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	0,6	Impregnación humedad incipiente
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	0,6	Impregnación humedad incipiente
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	0,6	Impregnación humedad incipiente
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	0,6	Impregnación humedad incipiente
Ru2MR	0,6	Incorporación en la síntesis
Ru1MV	0,6	Impregnación húmeda
Ru2MV	0,6	Incorporación en la síntesis
RuH	0,6	Impregnación humedad incipiente
RuG	0,5	Incorporación en el gel de síntesis
RuI-SD	1	Intercambio iónico
RuI-SC	4	Intercambio iónico

II.2. Caracterización superficial y volumétrica

Con el fin de estudiar las propiedades superficiales y volumétricas de los sólidos obtenidos se utilizó una combinación de técnicas instrumentales.

II.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva.

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas), es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda. La

condición para que se de una interferencia constructiva del haz con ángulo θ es la siguiente:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \text{II.1}$$

siendo d es la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de rayos X. Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\operatorname{sen}\theta = n\lambda/2d$ la interferencia será constructiva. En los demás ángulos las interferencias son destructivas. Esta ecuación, de enorme importancia para la interpretación de la difracción de rayos X, es llamada *Ley de Bragg*.

Esta técnica es utilizada para identificación de especies presentes en los catalizadores. Los difractogramas de los soportes y de los catalizadores frescos y usados fueron obtenidos en un instrumento Shimadzu modelo XD-D1 equipado con un tubo de rayos X con radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. Los patrones se obtuvieron con una velocidad de barrido de $1^\circ \text{C min}^{-1}$ de manera continua en el rango de $2\theta = 10^\circ$ y 80° . Este equipo posee una base de datos que permite la identificación de las especies del sólido en análisis.

II.2.2. Análisis textural. Fisorción de N_2 .

II.2.2.1. Superficie BET

La adsorción de gases se usa ampliamente para determinar el área de un material finamente dividido o poroso. De la isoterma se obtiene la capacidad de la monocapa V_m , expresada como un volumen de gas en condiciones normales. El área superficial del sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas de la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, según la ecuación:

$$A = \frac{V_m a_m N \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}}{22,414}$$

donde, V_m es el volumen de la monocapa en cm^3 (STP) g^{-1} , a_m es el área de la molécula de adsorbato en nm^2 , N es el número de Avogadro, 22,414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y A es el área específica.

La forma más común de calcular el área específica de un sólido, a partir de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller [2] (BET) para describir la isoterma. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir [3], pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de la monocapa, hasta la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se

considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se escribe normalmente como:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m C} \quad \text{II.2}$$

donde V_m es la capacidad de la monocapa, C es una constante, P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación del vapor.

V_m y C se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 , donde V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa (P/P_0) expresado en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ en condiciones normales. Esta representación tiene una parte lineal en un rango limitado de presiones relativas en el que se produce la adsorción en monocapa. El rango de linealidad puede variar considerablemente dependiendo de la naturaleza del sólido. El rango lineal para las isothermas tipos II y IV está entre 0,05 y 0,35 de presión relativa, mientras que para las de tipo I suele estar a presiones relativas entre 0,02 y 0,12.

Se midieron las isothermas de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ de los soportes y catalizadores, usando un instrumento de adsorción de gases automático Quantachrome Autosorb. Antes de realizar las medidas las muestras fueron desgasadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo un vacío de $1,33 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ durante 2 h.

II.2.2.2. Método t-plot

Lippens y de Boer [4] demostraron que para una amplia variedad de sólidos macroporosos, existe una relación lineal entre el volumen adsorbido de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (V_{ads}) por unidad de masa y el espesor estadístico de la capa adsorbida (t). La pendiente de dicha recta es directamente proporcional a la superficie específica. Para sólidos que contengan microporos, al inicio la adsorción de las moléculas de nitrógeno procede en la superficie del sólido, incluyendo microporos, mesoporos y la superficie externa de los cristales. Los microporos estarán completamente llenos del adsorbato cuando el espesor " t " coincide con el radio de los mismos, a partir de este valor, la superficie de adsorción será la de los mesoporos (si los hubiera) más la superficie externa, por esto se observa una inflexión en la curva "t plot".

La pendiente de la recta que sigue a esta inflexión está asociada a la superficie total menos la correspondiente a los microporos, es decir superficie externa y superficie de

mesoporos. Mientras que la extrapolación de dicha recta al origen proporciona el volumen total de los microporos, a partir del cual se obtiene la superficie correspondiente a los mismos. Leofanti et al. [5] mencionan que uno de los mejores métodos para determinar el volumen de microporos es el “t”, asimismo en este trabajo se describen las tres formulaciones matemáticas más usadas para determinar el valor estadístico del espesor t:

$$t = 3,54(5/\ln(P/P_s))^{1/3} \quad (\text{Halsey})$$

$$t = 3,7(5/\ln(P/P_s))^{1/3} + P/P_s^{1/2} - 0,8 \quad (\text{Cranston-Inkley})$$

$$t = (13,99/(0,034 - \log p/p_s))^{1/2} \quad (\text{Harkins-Jura}) \quad \text{II.3}$$

En esta tesis fue usado el modelo matemático propuesto por Harkins y Jura [6] descrito en la ecuación II.3 debido a que en el grupo de trabajo se comprobó que es el modelo matemático que mejor ajustaba los valores experimentales.

II.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada consiste en la reducción de un sólido mediante una corriente gaseosa en un dispositivo que permite variar la temperatura en forma programada. Generalmente el gas reductor es hidrógeno diluido en un gas inerte, y la información química se obtiene analizando la variación de la concentración del mismo como consecuencia de la reducción. De la experiencia se obtienen una serie de picos, cada uno de ellos representa la reducción de una especie química particular del sólido. La posición del pico en el perfil determina la naturaleza química y el entorno de la especie, mientras que el área del pico refleja la concentración del componente presente en el sólido.

Esta técnica se llevó a cabo en un equipo Okhura TP-20025 con TCD, el cual permite que las muestras sean pretratadas in situ. Como gas reductor se utilizó una mezcla de 5 % v/v de hidrógeno (99,995%), en argón (99,995%). Para el pretratamiento se empleó N₂ (99,6%) a 550 °C durante 1 h. La corriente gaseosa proveniente del reactor se pasó a través de una trampa de tamiz molecular 5A (Aldrich) de modo de retener el H₂O previo al ingreso al detector.

Las muestras (100 mg) se colocaron en un reactor de cuarzo de 7 mm de diámetro interno, soportadas en un lecho de lana de cuarzo. Las experiencias de TPR se realizaron empleando un caudal de mezcla reductora de 25 cm³ min⁻¹ (STP).

II.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico gravimétrico es una de las técnicas de análisis en la que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

Como en cualquier técnica analítica existen diversos factores que afectan a la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. En el caso del análisis termogravimétrico, debido a la naturaleza dinámica de los cambios producidos en la muestra en función de la temperatura, hay un elevado número de factores que pueden influir en la medida. A continuación se detallan algunos de los más importantes:

- Velocidad de calentamiento de la muestra
- Atmósfera en la que se realiza el análisis
- Geometría del horno y del portamuestras
- Sensibilidad del equipo
- Composición del portamuestras

Los análisis termogravimétricos de los catalizadores fueron llevados a cabo en un equipo marca Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Los sólidos fueron calentados hasta una temperatura de 900 °C con una velocidad de 10 °C min⁻¹ y un flujo de 90 ml min⁻¹ de aire ó N₂.

II.2.5. Espectroscopia Láser Raman

La interacción entre la radiación incidente (el fotón) y la molécula da lugar a una excitación de la molécula. La molécula se relaja, pudiéndolo hacerlo de dos maneras, volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado diferente. Si regresa al estado energético al que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida. Esto sucede en la inmensa mayoría de las interacciones y constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. En el caso en que no regrese al estado inicial la energía liberada será distinta a la absorbida, de modo que ha ocurrido un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado. De modo

que la energía que se libera es menor que la que se absorbe, por tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de radiación.

La espectroscopía Raman es una herramienta importante para la dilucidación de la estructura molecular, al permitir localizar diferentes grupos funcionales o enlaces químicos en las moléculas. Los espectros vibracionales Raman se obtienen en forma distinta que los espectros IR de modo que la información suministrada es complementaria.

La muestra se irradia con un haz láser cuya longitud puede ser cualquiera entre ultravioleta, visible, infrarrojo cercano o infrarrojo y se estudia la luz dispersada. Ésta presenta frecuencias que cambian con respecto a la línea excitante. De modo que en la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y dispersado. Esta diferencia con respecto a la línea excitante no depende de la longitud de onda de la línea excitante. De modo, que si el desplazamiento Raman se normaliza respecto a la frecuencia del haz incidente, se obtiene el mismo valor de frecuencia en las bandas Raman observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra.

El efecto Raman resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Para observar un efecto vibracional en el infrarrojo la vibración deberá producir un cambio en el momento dipolar permanente de la molécula. Por otra parte, para que una vibración sea activa en el efecto Raman se debe cambiar la polarizabilidad de la molécula durante la vibración.

Los espectros de Láser Raman se adquirieron con un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscópico Olympus (50X), equipado con un detector CCD enfriado a $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un Láser de Argón Spectra Physics. La potencia del Láser se fijó en 30 mW. Las medidas in situ se realizaron empleando una celda marca Linkam acoplada al sistema Raman. Esta celda permite hacer tratamientos térmicos a los catalizadores con diferentes alimentaciones, incluso con mezclas reactivas diluidas, hasta temperaturas elevadas ($T < 1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Todas las muestras fueron reducidas en un flujo de H_2 (5%)-Ar a temperatura programada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) desde temperatura ambiente hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante el calentamiento se tomaron espectros a temperaturas intermedias. Después de la reducción se trataron las muestras en diferentes atmósferas reaccionantes que se detallan en el capítulo IV.

II.2.6. Quimisorción de CO

La dispersión de un catalizador es el cociente del número de átomos de metal expuestos y el número total de los átomos de metal presentes. Este parámetro es de gran importancia ya que determina la cantidad de metal que puede actuar como sitio activo en las reacciones que se estudian. Los valores de dispersión de la fase metálica de un catalizador dependen de diversos factores, como puede ser el precursor metálico utilizado, su interacción con el soporte, el método de preparación y la temperatura de reducción, etc.

Las medidas de dispersión de los catalizadores fueron obtenidas mediante quimisorción de CO en un sistema de vacío convencional. Las muestras fueron reducidas a 400 ó 550 °C durante 1 h en flujo de H₂ y luego desgasadas durante 1 h a 400 ó 550 °C en un vacío dinámico de 7.10⁻⁵ Pa. Posteriormente se realizaron dos isotermas a temperatura ambiente. Se realizó una primera isoterma para determinar los moles totales de CO adsorbidos. Posteriormente, se efectuó una evacuación a temperatura ambiente durante 1 h y se efectuó una segunda isoterma para determinar los moles de CO adsorbidos reversiblemente. Mediante la diferencia de estos valores se determinaron los moles adsorbidos irreversiblemente y se calculó la dispersión mediante la siguiente ecuación:

$$D = \frac{N_{ads}}{N_{Ru}}$$

Donde D es la dispersión, N_{ads} son los moles de CO adsorbidos irreversiblemente y N_{Ru} son los moles de Ru presentes en el catalizador.

El CO se puede adsorber de diferentes maneras sobre los sitios de Ru, en las cuales se arriban a distintas relaciones Ru/CO (iguales a 0,5, 1 y 2). Se consideró una relación Ru/CO igual a 1 como una solución de compromiso entre todas las posibles. En el caso de los metales nobles, la quimisorción con H₂ puede ser errónea debido a la ocurrencia del fenómeno de spillover.

II.2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X consiste en la excitación, mediante un haz de rayos-X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características de los tipos de átomos presentes en la superficie.

La diferencia entre la energía del haz emitido ($h\nu$) y la energía cinética (EK) del fotoelectrón emitido permite determinar la energía de enlace (EE) de los átomos de la muestra en estudio.

$$EE = h\nu - EK \quad \text{II.4}$$

donde, h = constante de Planck [$4,14 \times 10^{-15}$ eV s] y ν = frecuencia de la onda [Hz].

Análisis cuantitativo

El cálculo de las concentraciones relativas entre dos elementos se obtiene a partir de la integración de las señales de XPS. El área correspondiente para un determinado átomo (i), es igual a la intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EK_i , cuya expresión se muestra en la Ecuación II.5:

$$I_i = J(h\nu) \cdot N_i \cdot \sigma_i^x(h\nu, \Theta, x) \cdot \lambda(EK_i) \cdot T(EK_i) \quad \text{II.5}$$

Donde:

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

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

N_i = densidad de átomos de la especie i .

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

Θ = ángulo de eyección del electrón [radianes].

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

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

Esta expresión es válida para superficies planas y materiales homogéneos. Si se realiza el cociente entre dos clases de átomos, y se despeja la relación de sus densidades atómicas (concentración relativa), se obtiene la Ecuación II.6:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B^x \cdot \lambda(EK_B) \cdot T(EK_B)}{I_B \cdot \sigma_A^x \cdot \lambda(EK_A) \cdot T(EK_A)} \quad \text{II.6}$$

Para el procesamiento de los espectros de XPS se empleó el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK), que utiliza la Ecuación II.6 para el cálculo de las concentraciones relativas. Las secciones de fotoionización fueron extraídas de los datos publicados por Scotfield. La función empleada para determinar el camino libre medio

inelástico (λ) se muestra en la Ecuación II.7. Se observa una dependencia con la energía cinética, aunque esta función no posee una justificación física, describe la dependencia con la energía en forma razonable. Una extensa discusión fue publicada por Powell [7] y Ebel [8, 9]. El valor p es un exponente promedio para todos los materiales y es igual a 0,7414 [10].

$$\lambda(EK) = a.EK^p \quad \text{II.7}$$

La función de transmisión del analizador varía con la apertura seleccionada y el modo de las lentes. El programa de adquisición del espectrómetro calcula este parámetro a partir de la Ecuación II.8 fijando los valores de a y b .

$$T(EK) \propto a.EK^b \quad \text{II.8}$$

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

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos X con un ánodo de Mg operado a 200 W. En ciertos casos se empleó una fuente monocromática Al $K\alpha$ para evitar la interferencia de los picos satélites $K\alpha_{3,4}$. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5×10^{-10} kPa. La presión durante la medida fue menor a $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Las muestras se sometieron a tratamientos en flujo de H_2/Ar a 400 °C en la cámara de reacción del instrumento. Las regiones espectrales correspondientes al C 1s, Ru 3d, Ru 3p, O 1s, Si 2p, Si 2s, La 4s, La 3d, Na 1s y Ti 2p se registraron para cada muestra. El procesamiento de los datos se realizó con el programa CasaXPS.

II.2.8. Espectroscopia de iones dispersados (ISS)

La espectroscopia de iones dispersados de baja energía (LEIS o ISS, del inglés *Low Energy Ion Scattering Spectroscopy* o *Ion Scattering Spectroscopy*) es una técnica que permite estudiar la composición elemental y la estructura atómica de una superficie

[11-13]. Esta técnica consiste en bombardear la superficie de una muestra con iones a bajas energías (0,5-10 keV) y analizar la distribución en energía de las partículas dispersadas en un ángulo fijo. Examinando el espectro de energía de los proyectiles dispersados en un ángulo fijo se observan picos a energías características que se relacionan directamente con la masa de los átomos de la superficie. En superficies cristalinas, las intensidades de estos picos varían fuertemente con la dirección de incidencia del haz.

Esta técnica emplea iones con energías primarias bajas por dos razones fundamentales. La primera es la alta sección eficaz en la interacción elástica ión-átomo. Las trayectorias de los iones proyectados forman “conos de sombra” con radios típicos del orden de las distancias interatómicas, impidiendo que el proyectil penetre muchas capas. El segundo motivo es la alta probabilidad de neutralización de los iones de gases nobles para energías de unos pocos keV. Esto resulta en una sensibilidad muy alta a la superficie. Sólo los iones que interaccionan con la primera capa de átomos de la superficie tienen probabilidad de sobrevivir como tales y pueden ser detectados por el analizador. Un alto porcentaje de las partículas son neutras y no pueden ser detectadas empleando analizadores de energía electrostáticos.

En ISS las energías cinéticas de los proyectiles y de las partículas involucradas en la colisión están por encima de las centenas de eV, mientras que las energías de ligadura en el sólido son típicamente de algunos eV. La colisión primaria ión – átomo de la superficie puede describirse dentro de un modelo de colisión binaria [12]. En función de esto, se considera una colisión elástica (clásica y no relativista) entre dos partículas, una de ellas inicialmente en reposo en el sistema de laboratorio (Figura II.1). Por conservación de energía y de impulso en la colisión se obtiene la energía final del proyectil E_p [13]:

$$E_p = E_0 \frac{\left(\cos \delta_p \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \delta_p}\right)^2}{(A+1)^2} \quad \text{II.9}$$

con $A = M_B / M_p$, el cociente entre las masas del blanco (M_B) y del proyectil (M_p), E_0 la energía inicial del proyectil y δ_p el ángulo de dispersión del proyectil. Si la masa del proyectil es menor a la masa del blanco ($M_p < M_B$, $A > 1$), sólo corresponde el signo positivo y δ_p puede variar entre 0° y 180° . En cambio si $M_p > M_B$ ($A < 1$) ambos signos son válidos y existe un ángulo de dispersión máximo.

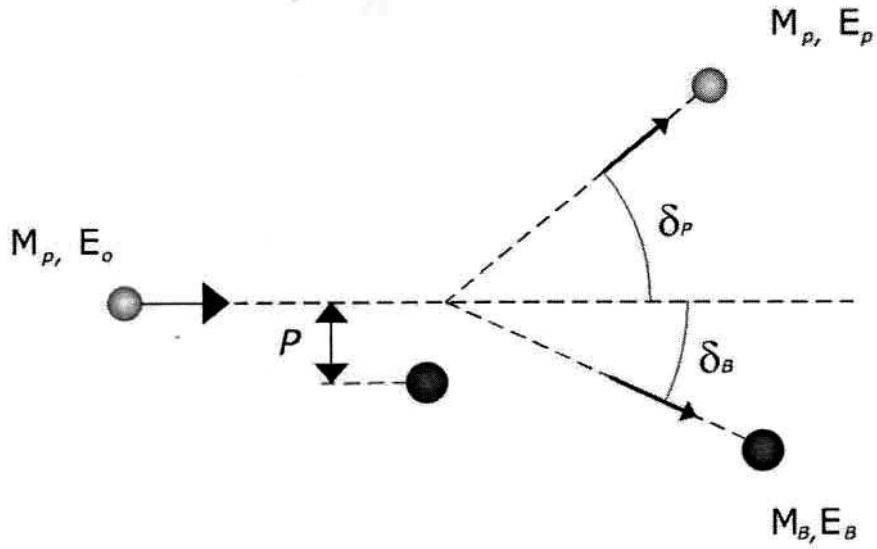


Figura II.1. Diagrama esquemático de una colisión entre dos partículas, en el sistema de laboratorio.

De la misma manera, se puede obtener la energía del átomo blanco eyectado (*recoil*):

$$E_B = E_0 \frac{4}{(A+1)^2} A \cos^2 \delta_B \quad \text{II.10}$$

siendo δ_B el ángulo de dispersión del átomo blanco.

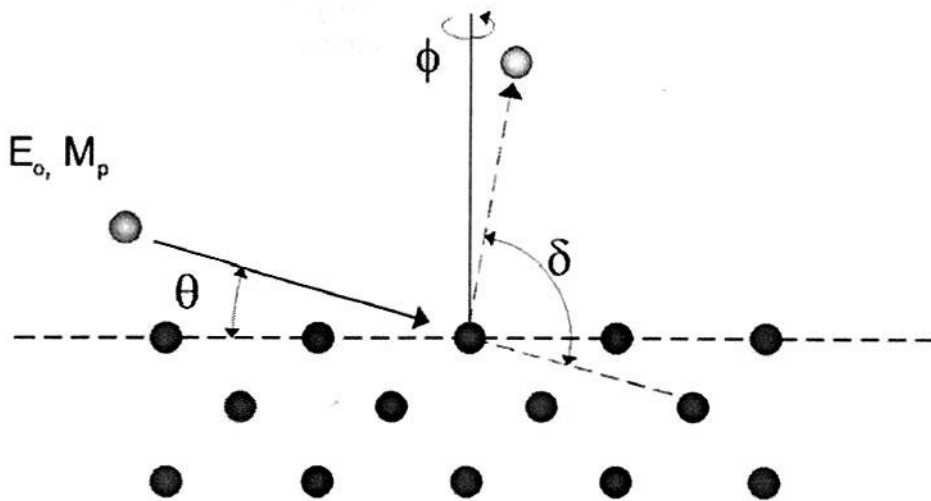


Figura II.2. Esquema de la dispersión de un proyectil atómico en la superficie de un cristal. En el proceso también se pueden emitir átomos de la superficie.

Cuando se irradia la superficie de un sólido cristalino con un haz de iones monoenergético (E_0) y de masa (M_p) como se describe en la Figura II.2, la dispersión de los iones se puede representar como una secuencia de colisiones binarias. Considerando que el tiempo de la interacción es pequeño comparado con los períodos asociados a los fonones del sólido, la aproximación anterior es válida [11]. Además, se puede realizar un tratamiento clásico de la colisión debido a que la longitud de onda de De-Broglie del ión incidente es pequeña comparada con las distancias interatómicas. El espectro de energía de los átomos del blanco emitidos y de los proyectiles dispersados, en un ángulo fijo δ (Figura II.2), presenta una serie de picos a energías características dependiendo de las colisiones de incidencia del haz. Los valores de estas energías coinciden con los calculados usando las ecuaciones II.9 y II.10. De acuerdo con estas ecuaciones, para un ángulo de dispersión fijo, la energía de los proyectiles dispersados o de los átomos emitidos en colisiones únicas sólo depende del cociente entre las masas. De esta manera, estudiando la energía de las partículas se pueden identificar las masas de los átomos de la superficie.

Los experimentos se realizaron en el equipo UniSpecs. Se utilizó una presión de He de 2×10^{-5} Pa. La energía del cañón de iones fue de 1,5 keV y los espectros se tomaron a intervalos de 5 min.

II.2.9. Espectroscopia UV-Visible

Cuando un material transparente (ya sea sólido, un líquido o un gas) es irradiado con una radiación electromagnética, parte de la energía es absorbida por los átomos y moléculas del material, que como consecuencia pasan de un estado de más baja energía o fundamental ψ_0 a un estado de mayor energía o excitado ψ_1 .

Para que se produzca esta absorción, la energía de los fotones excitantes $h\nu$ debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado fundamental y algún estado excitado del material transparente. Es decir,

$$\Delta E = E(\psi_1) - E(\psi_0) = h\nu \quad \text{II.11}$$

Por lo tanto, en un haz monocromático, sólo parte de la radiación es absorbida, y el resto, es transmitida. Los fotones de energía diferente producen distintos efectos en la materia; la absorción en las diferentes regiones del espectro electromagnético produce diferentes transiciones energéticas.

Dado que parte de la energía $h\nu$ de una frecuencia determinada se absorbe, la intensidad de la radiación disminuye, lo que sirve a efectos prácticos para la identificación o cuantificación de compuestos. El sistema puede volver al estado basal por conversión de la energía de excitación en calor, por reemisión de radiación fluorescente o fosforescente, o por la producción de una reacción fotoquímica.

La energía total de una molécula involucrada a transformaciones fisicoquímicas se puede considerar como la suma de cuatro componentes:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} + E_{cinética} \quad \text{II.12}$$

El componente rotacional implica energías menores que el componente vibracional, que a su vez implica energías mucho más bajas que el componente electrónico.

Para un mismo estado electrónico, existen un estado vibratorio fundamental y varios excitados, y para cada estado vibracional, existen un estado rotatorio fundamental y varios excitados. Las radiaciones de microondas o del IR lejano, producen transiciones en los estados de rotación; las radiaciones comprendidas dentro de la región del infrarrojo, con energías más elevadas que las anteriores, producen cambios en los estados de vibración. La radiación UV-Vis debido a sus altas energías produce transiciones electrónicas. En los espectros electrónicos, existen además, contribuciones de movimientos vibracionales y rotacionales y, por ello, el espectro de absorción UV-Vis da como resultado una banda ancha y no una banda aguda como cabría que esperar. Debido a que esta absorción de radiación ultravioleta-visible resulta generalmente de la excitación de los electrones de enlace, las bandas de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio.

Una banda de absorción tiene dos características principales:

- La posición del máximo de absorción, designado por $\lambda_{m\acute{a}x}$ que corresponde a la longitud de onda responsable de la transición.
- La intensidad de la absorción, que depende de la diferencia de energía entre los dos estados y de la probabilidad de la transición.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis se registraron en un Jasco V 670 equipado con un espectrómetro de reflectancia difusa con una velocidad de barrido de 200 nm/min en un rango de 200-600 nm. Se utilizó sulfato de bario como blanco estándar.

II.2.10. Estudio de la adsorción de CO seguida mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Estabilidad térmica de las especies.

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda (λ) entre 0,7 y 1.000 μm o entre 14.300 y 400 cm^{-1} expresado en números de onda (ν). Este intervalo se divide a su vez en 3 regiones, Tabla II. 4 [14].

Tabla II.4. División de la región de infrarroja.

Región del IR	Longitud de onda (λ)	Número de onda (ν)
Cercano	0,78 – 2,5	14.300 – 4000
Medio ^a	2,5 – 25	4000 – 400
Lejano	25 - 100	400 - 40

^a Región empleada en esta tesis.

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

Espectrómetros con transformada de Fourier

El desarrollo de la espectroscopia FTIR tuvo su inicio en la invención por Michelson, en 1981, del interferómetro de doble haz, en el que se basan la mayoría de los interferómetros usados en la actualidad en espectroscopia IR. El interferómetro de Michelson es un dispositivo en el que se divide un haz de radiación en dos haces que, tras recorrer caminos de distinta longitud, son de nuevo recombinados. De esta forma, se crea una interferencia entre ambos haces. Mediante un detector se miden las variaciones de intensidad del haz que emerge en función de la diferencia de camino recorrido por los haces separados.

El interferómetro consiste en dos espejos planos perpendiculares entre sí, uno de los cuales puede moverse en dirección perpendicular a su superficie, a una velocidad constante. Entre los dos espejos se sitúa un separador (beamsplitter), donde parte de la radiación que llega de la fuente se refleja hacia uno de los espejos y parte se transmite

hacia otro el espejo. Después de que los haces vuelven al separador, interfieren y, de nuevo, una parte se transmite y la otra se refleja. Debido al fenómeno de interferencia, la intensidad del haz que llega al detector varía con la diferencia de camino que recorren los haces de radiación en las dos ramas del interferómetro. Este patrón de interferencia se denomina interferograma y contiene la información espectral en un espectrómetro FT.



Figura II.3. Celda de Infrarrojo empleada para realizar los experimentos de adsorción y desorción de CO.

La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas, a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Debe recordarse que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no

absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O₂ o N₂.

Para la realización de estos experimentos se empleó un equipo de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fournier (FTIR) marca Shimadzu IR Prestige-21, modelo 8101 M, equipado con un detector de alta sensibilidad DLATGS.

Las muestras para las experiencias de adsorción de CO fueron preparadas comprimiendo sólidos puros a 2 ton cm⁻² para obtener una pastilla autosoportada. Éstas fueron montadas en una celda infrarroja transportable con ventanas de CaF₂ y con un horno externo (Figura II.3).

El pretratamiento fue realizado en un sistema de alto vacío. Las muestras primero fueron reducidas a 400°C durante una hora en flujo de H₂ y luego desgasadas durante una hora a 400°C en un vacío dinámico de 7.10⁻⁵ Pa.

Los espectros de la pastilla de catalizador fueron tomados cuando la celda se enfría a temperatura ambiente, luego de agregar 1,3.10³ y 6,6.10³ Pa de CO, después de la evacuación a temperatura ambiente y a 100, 200 y 300 °C. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm⁻¹ y una captura de 80 Scans.

II.2.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica se fundamenta en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. A nivel general, un microscopio electrónico difiere de uno óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta, es proporcional a la longitud de onda del haz incidente.

Así cuanto más corta es, menor es el tamaño que podemos diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra rastreándola.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce

a la obtención de la imagen. Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0,05 Å.

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas de los soportes y de los catalizadores. Se utilizaron dos instrumentos SEM: Hitachi S2300 y JEOL JSM-6400 operando a 3-20 kV. Las imágenes de SEM fueron obtenidas de los sólidos recubiertos con oro por sputtering, ya que las mismas no son conductoras.

II.2.12. Espectroscopía de rayos X dispersiva en energía (EDS)

En esta técnica, Microanálisis con sonda de electrones (EDS), un haz de electrones finamente enfocado, a través de una serie de lentes electromagnéticas, incide sobre la muestra en estudio. La energía de este haz es suficiente para excitar los electrones de la muestra, los que dan lugar a la emisión de rayos X con una energía característica de cada elemento. El microanalizador presente en el equipo permite detectar las diversas longitudes de onda y determinar en forma precisa la composición de la muestra. Este método permite llevar a cabo un análisis elemental en forma cualitativa y cuantitativa.

Los análisis EDS realizados, sobre las diversas muestras analizadas en este trabajo de tesis, se llevaron a cabo con el Microscopio electrónico de barrido JEOL, anteriormente mencionado.

A los efectos de ser analizada por esta técnica las muestras fueron cubiertas previamente por grafito por sputtering, lo cual evita posibles interferencias en las señales, logrando también una mayor sensibilidad de la técnica.

II.2.13. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón situado en la parte superior del microscopio (Figura II.4). Este cañón puede ser termoiónico (W o LaB₆) o de emisión de campo.

Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a través de una elevada diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una determinada

energía cinética. La longitud de onda que les corresponde entonces viene dada por la ecuación de *de Broglie* [14]:

$$\lambda = h / \left[2m_0 eV \left(1 + eV / 2m_0 c^2 \right) \right]^{1/2} \quad \text{II.13}$$

donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, m_0 es la masa residual del electrón, e es la carga del electrón, V es la diferencia de potencial y c es la velocidad de la luz.

En la Tabla II.5 se muestran las diferentes longitudes de onda del electrón para los voltajes de aceleración más comunes en microscopias.

Tabla II.5. Longitudes de onda del electrón cuando está sometido a diferentes voltajes de aceleración

kV	100	200	300	400
$\lambda(\text{Å})$	0,0370	0,0251	0,0197	0,0164

Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la abertura objetiva para mejorar la coherencia del haz.

Cuando el haz interacciona con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. La lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta lente de objetivo tiene una importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen.

La imagen producida en el objetivo estará afectada por una serie de aberraciones entre las que cabe destacar las aberraciones esférica y cromática así como también el astigmatismo.

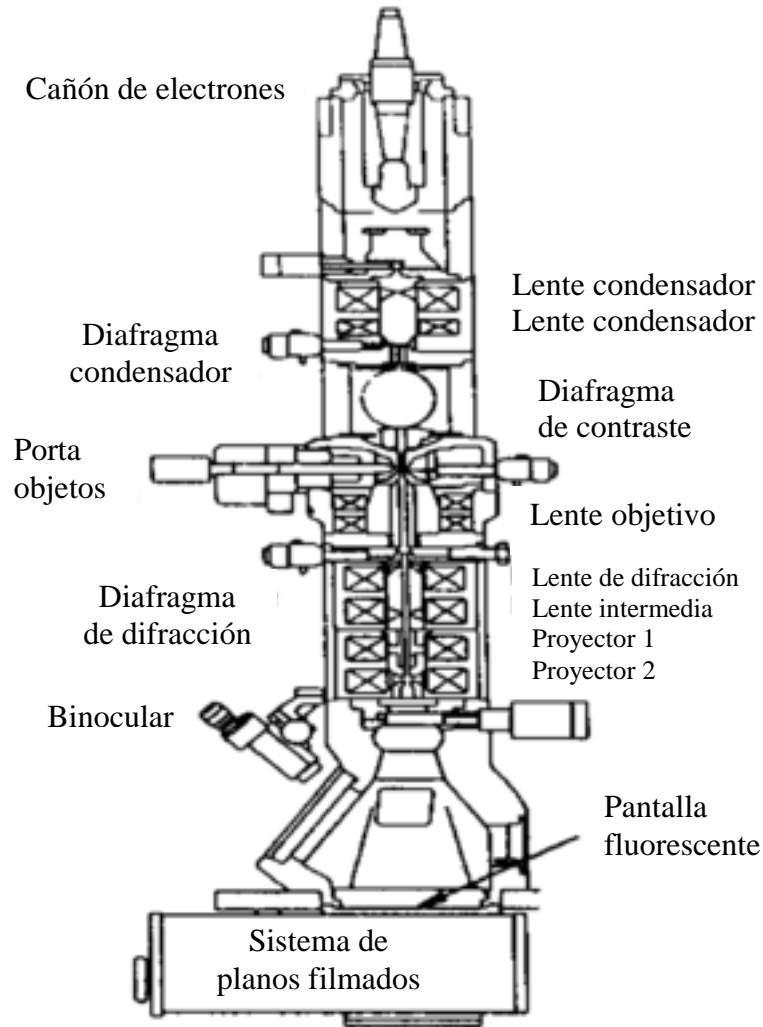


Figura II.4. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Contraste en el microscopio electrónico de transmisión

La interpretación del contraste en las imágenes obtenidas con un TEM es una herramienta muy poderosa en la investigación científica. En la microscopía óptica la mayor fuente de contraste es la absorción de luz. En este tipo de microscopio la absorción no contribuye significativamente al contraste de la imagen; en este caso el contraste puede ser debido a tres posibles mecanismos: a) contraste de fase, b) contraste por difracción y c) contraste por espesor-masa. Estos mecanismos de contraste podrían operar uno a uno o mezclados [15].

Contraste de fase: En microscopía óptica es posible limitar la sección transversal del haz de luz utilizando colimadores o aberturas. En un TEM también se utiliza este mecanismo. Una de las aberturas más importantes en este microscopio es la abertura objetiva, su posición puede verse en la Figura II.4. Usando esta abertura se puede

umentar la profundidad de foco. Si el haz transmitido y los haces difractados pasan a través de la abertura objetiva interactúan entre ellos. Ahora, puesto que las ondas de los electrones difractados habrán sufrido un corrimiento de fase con respecto a los que forman el haz transmitido, entonces se formará un patrón de interferencia, en el plano de la imagen, que estará influido de manera importante por las diferencias de fase que traen las ondas que lo forman [15]. La imagen formada de esta manera se conoce como imagen por contraste de fase y se formará cualesquiera que sea el tipo de muestra. La resolución posible en una imagen por contraste de fase, es limitada por las aberraciones, en especial la esférica, presentes en el sistema óptico del TEM.

Contraste por difracción: Este tipo de contraste [15] de muestras cristalinas surge cuando la abertura objetiva se inserta para dejar pasar solamente el haz transmitido. De manera tal que aquellas regiones de la muestra que difractaron intensamente aparecerán oscuras en la imagen, en tanto que aquellas regiones que dispersaron pobremente aparecerán brillantes (campo claro). Es posible inclinar la trayectoria del haz de electrones hasta que uno de los haces difractados pase por la abertura objetiva, quedando bloqueado el haz transmitido (campo oscuro).

Contraste por espesor-masa: Este contraste en cualquier tipo de muestra se forma de la misma manera que en el caso anterior, es decir formando la imagen con un solo haz. Su origen es, principalmente, por dispersión elástica incoherente [15]. La intensidad de dispersión de una muestra amorfa y las componentes inelásticas de dispersión de un cristal decaen rápidamente como función del ángulo de Bragg, es decir, para ángulos grandes la intensidad de la dispersión disminuye bruscamente. Átomos con número atómico alto dispersarán mayores cantidades de electrones que átomos con número atómico pequeño, debido a que poseen diferente sección transversal de dispersión y el número de eventos de dispersión es diferente. En la práctica este mecanismo se usa para mejorar el contraste de la imagen y no permite la ocurrencia de franjas de la red cristalina. De modo que, el hecho de contraste por difracción nos conduce a perder la información contenida en el contraste de fase.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en instrumentos TEM 200 y 300. Marca TECNAI T20 y T30, de FEI.

II.2.14. Espectroscopias de emisión por plasma acoplada inductivamente (ICP)

Los atomizadores no sólo transforman los componentes de las muestras en átomos o iones elementales sencillos, sino que también, durante el proceso, excitan una parte de estas especies a estados electrónicos superiores. La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas ultravioleta y visible que son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos. Históricamente, la espectroscopia de emisión atómica requería la atomización y excitación mediante llama, arco eléctrico y chispa eléctrica. Estos métodos todavía tienen aplicaciones importantes para el análisis de elementos metálicos. Sin embargo, actualmente las fuentes de plasma se han convertido en las más importantes y más ampliamente utilizadas en espectroscopia de emisión atómica. La fuente de plasma de acoplamiento inductivo es, con mucho, más importante que el plasma de corriente continua y el plasma por microondas [16].

Espectroscopia de emisión con fuentes de plasma

Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menor cantidad. Una vez que se han formado los iones de argón en un plasma, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente; la temperatura puede llegar a ser de 800°C. Existen tres tipos de plasma de alta temperatura: plasma de acoplamiento inductivo (ICP), plasma de corriente continua (DCP) y plasma inducido por microondas (MIP).

La fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

La fuente típica de plasma de acoplamiento inductivo denominada antorcha. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón. Dependiendo del diseño de la antorcha, la velocidad de consumo total de argón es de 5 a 20 L min⁻¹. El diámetro del tubo más grande es de 2,5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción, refrigerada por agua, que está alimentada por un generador de radiofrecuencia, capaz de producir una potencia de

0,5 a 2 kW a unos 27 o 41 MHz. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con el campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias circulares; el calentamiento óhmico es consecuencia de la resistencia que presentan los iones y electrones a este movimiento.

La temperatura del plasma así formado es lo suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro exterior de cuarzo. Para lograrlo, se hace fluir argón de forma tangencial alrededor de las paredes del tubo, este flujo enfría las paredes interiores del tubo central y centra el plasma radialmente.

Preparación de la muestra y equipo utilizado

Los catalizadores ETS-10 fueron digeridos utilizando ácido fluorhídrico concentrado y agua regia (ácido nítrico concentrado + ácido clorhídrico concentrado). Los análisis químicos fueron realizados mediante la técnica de plasma inductivo acoplado (ICP) con un instrumento (Perkin Elmer P-40).

II.3. Evaluación Catalítica

II.3.1. Sistema de lecho fijo

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores preparados frente a la reacción de reformado seco de metano ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) y reacción de reformado combinado de metano (reformado seco + oxidación de metano), se realizaron ensayos de actividad y estabilidad catalítica. Para ello se empleó un sistema reaccionante, equipado con cuatro fuentes de suministro de gases de reacción, tres de los cuales son reactivos y el otro que para nuestro caso es el argón actúa como diluyente de la mezcla (CH_4 , CO_2 , O_2 , Ar).

Las relaciones de reactivos utilizadas fueron: $[\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}]$ igual a $[1:1:0:1,2]$, $[1:1:0,3:0,9]$, $[1,9:1:0:0,3]$ y $[1,9:1:0,3:0]$. La temperatura de reacción fue de $550\text{ }^\circ\text{C}$ y la presión de 1 atm. Los flujos de cada gas son regulados por controladores de flujo másico MKS (modelo 1259B) conectados a un lector-controlador marca MKS (modelo 247 C). Se utilizó un reactor de lecho fijo, el cual consiste de un tubo de cuarzo de 5 mm de diámetro interno calefaccionado por un horno eléctrico cuyo control se hace con un programador controlador marca Novus (modelo N1100), censando la temperatura con una termocupla tipo K que se halla en contacto con el lecho catalítico. Se cargaron

20-50 mg de catalizador en la parte central del reactor para cada evaluación. Las pruebas de estabilidad se realizaron a un $W/F = 5 \times 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$ y las conversiones se midieron a un $W/F = 4.5 \times 10^{-6} \text{ g h ml}^{-1}$ para todos los sólidos. Las velocidades de reacción fueron obtenidas de la pendiente al origen de la gráfica de conversión vs la velocidad espacial (W/F). Los gases de salida del reactor (CH_4 , CO_2 , H_2 y CO), como la alimentación del mismo, son analizados en un cromatógrafo gaseoso marca Shimadzu (modelo GC- 8A) equipado con una columna Porapak, utilizando He como carrier. El H_2 y CO producidos fueron analizados en un cromatógrafo gaseoso marca SR18610C, equipado con una columna rellena con zeolita A, en este caso se utilizó Ar como gas carrier. Un esquema del montaje experimental es mostrado en la Figura II.5.

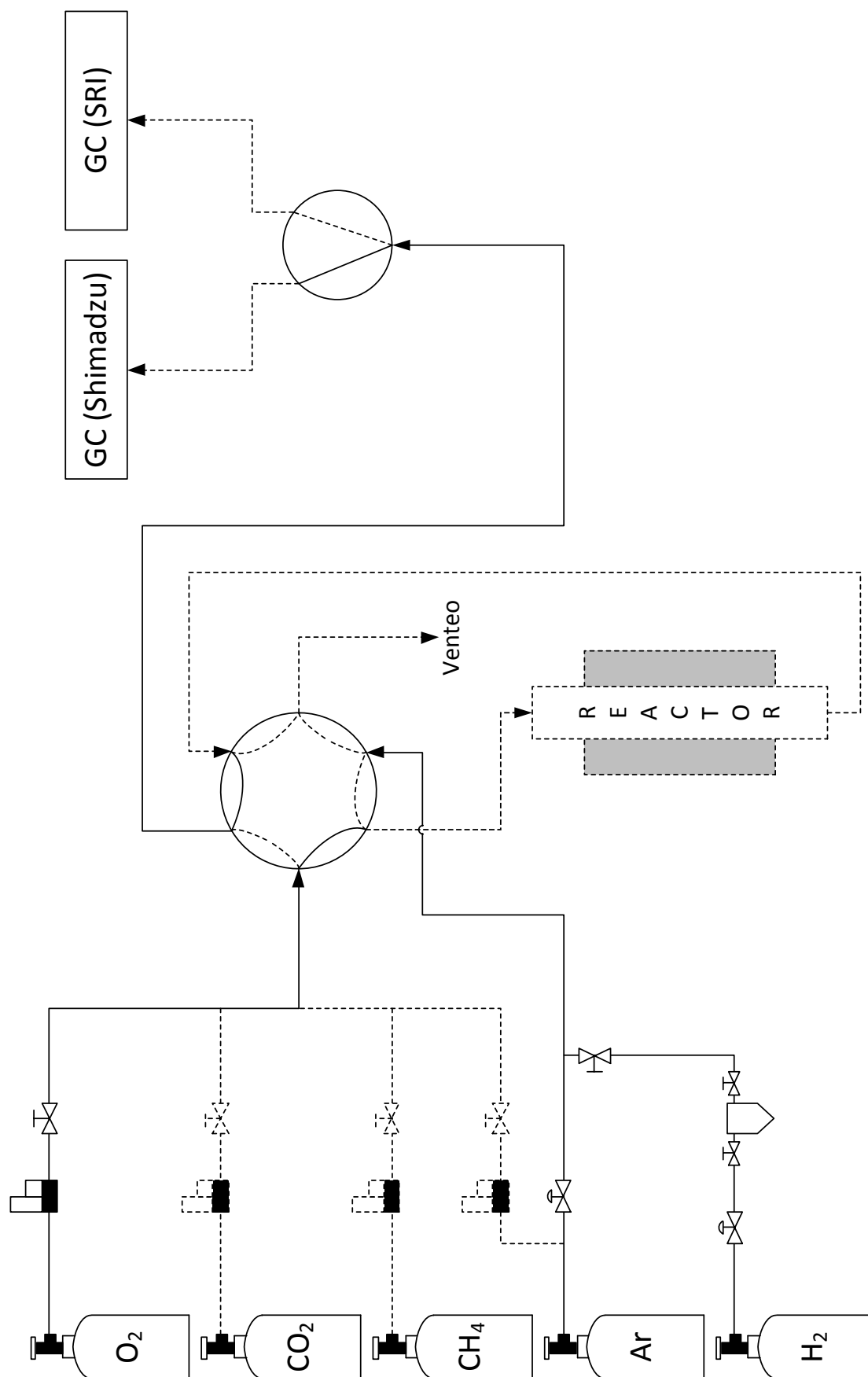


Figura II.5. Esquema del sistema de reacción - sistema de lecho fijo

Los catalizadores fueron calentados en Ar hasta 550 °C y después reducidos por 2 h en hidrógeno puro a 400 ó 550 °C, posteriormente se cambió a flujo de reactivos con el fin de llevar a cabo la reacción.

II.3.2. Sistema de reactor de membrana

Para evaluar el rendimiento de los diferentes catalizadores, la selectividad y la permeación de las membranas; se dispone de un sistema el cual esta compuesto por cuatro fuentes de suministro de los gases de reacción (CH₄, CO₂, O₂ y Ar) y una fuente de H₂. Este último además de utilizarse para la reducción de los sólidos fue utilizado para realizar las medidas de permeación de la membrana, se emplearon cuatro controladores de flujo másico marca Brooks (modelo 5850E), tres de los cuales controlan los gases de reacción y un cuarto que fue utilizado para controlar el gas de barrido (Ar) que se hace pasar a través del lado permeado de las membranas. Estas líneas están conectadas a un lector-controlador de flujo másico brooks modelo 0154E. Las relaciones de reactivos utilizadas fueron: [CO₂:CH₄:O₂:Ar] igual a [1:1:0:1,2], [1:1:0,3:0,9], [1,9:1:0:0,3] y [1,9:1:0,3:0]. La temperatura de reacción fue de 550 °C y la presión de 1 atm. La reacción de reformado seco se caracteriza porque está limitada por el equilibrio termodinámico y, además porque es altamente endotérmica. Luego de superar los 650 °C se obtienen conversiones de CH₄ mayores al 50 %. Sin embargo, cuando se emplea un reactor de membrana se logran conversiones similares trabajando a menor temperatura que en un reactor convencional. Por otra parte, la membrana de Pd-Ag tiene como límite de temperatura de trabajo $T_{\text{máx}} > 600$ °C.

El reactor de membrana consiste en un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 9 mm, en el cual se adaptó mediante uniones de acero inoxidable Swagelock, una membrana comercial densa de Pd-Ag (REB Research and Consulting) de selectividad infinita para el hidrógeno. En el espacio anular entre la membrana y el tubo de cuarzo se empaca la masa de catalizador necesaria para cada prueba diluida con cuarzo molido (70/100) con el fin de tener la altura necesaria de lecho catalítico. Los reactivos entran al sistema de reacción por el lado retenido de la membrana, reaccionando en el lecho catalítico. El H₂ producido permea hacia el lado del permeado y éste a su vez es evacuado del sistema por un gas de arrastre, permitiendo así mantener la fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana.

La configuración del reactor que se empleó para realizar las medidas catalíticas se muestra en la Figura II.6. Se evaluó el catalizador utilizando 4 y 6 cm² de área de permeación. La masa de catalizador utilizada fue de 1,5 g y fue diluido con 8 g de cuarzo para obtener un área de permeación de 4 cm² y con 10 g de cuarzo para 6 cm². Con esta masa de catalizador diluida en cuarzo, se obtuvo una altura de lecho catalítico que permitió obtener el área de permeación deseada más el lecho de 0,8 cm por encima de la membrana (Figura II.7).

Con una altura de lecho de 0,8 cm por encima de la membrana fue suficiente para hacer reaccionar el 10% de O₂ alimentado durante el CRM. De esta manera se evitaron los daños que puede causar el oxígeno en contacto con la aleación de Pd.

Las conversiones y las velocidades de reacción para metano y dióxido de carbono se calcularon de la siguiente forma:

$$X_{CH_4} = ([CH_4]_{(entrada)} - [CH_4]_{(salida)}) / [CH_4]_{(entrada)}$$

$$X_{CO_2} = ([CO_2]_{(entrada)} - [CO_2]_{(salida)}) / ([CO_2]_{(entrada)})$$

$$r_{CH_4} = X_{CH_4} F_t y_{CH_4} / W$$

$$r_{CO_2} = X_{CO_2} F_t y_{CO_2} / W$$

Donde:

X_{CH_4} = Conversión de metano

X_{CO_2} = Conversión de dióxido de carbono

$[CH_4]_{(entrada)}$ = Concentración de metano en los gases de alimentación

$[CH_4]_{(salida)}$ = Concentración de metano en los productos de reacción

$[CO_2]_{(entrada)}$ = Concentración de dióxido de carbono en los gases de alimentación

$[CO_2]_{(salida)}$ = Concentración de dióxido de carbono en los productos de reacción

r_{CH_4} = Velocidad de reacción de metano

r_{CO_2} = Velocidad de reacción de dióxido de carbono

F_t = Flujo total de alimentación

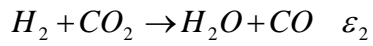
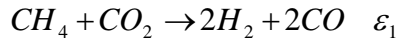
y_{CO_2} = Fracción de dióxido de carbono en la alimentación

y_{CH_4} = Fracción de metano en la alimentación

W = Masa de catalizador

Además, el cálculo de la relación H₂/CO a partir de las conversiones medidas mediante cromatografía se realizó de la siguiente manera:

Planteo de las reacciones de reformado seco de metano y RWGS:



Balance de moles:

$$n_{CH_4} = n_{CH_4}^0 - \varepsilon_1$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (*)$$

$$n_{H_2} = 2 \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$n_{CO} = 2 \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

$$n_{H_2O} = \varepsilon_2$$

Siendo,

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^0}$$

$$X_{CH_4} n_{CH_4}^0 = \varepsilon_1$$

De (*):

$$n_{CO_2}^0 X_{CO_2} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Entonces,

$$\varepsilon_2 = n_{CO_2}^0 X_{CO_2} - n_{CH_4}^0 X_{CH_4}$$

Planteando la relación H₂/CO con $R = \frac{n_{CO_2}^0}{n_{CH_4}^0}$:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} = \frac{3(n_{CH_4}^0 X_{CH_4}) - n_{CO_2}^0 X_{CO_2}}{n_{CH_4}^0 X_{CH_4} + n_{CO_2}^0 X_{CO_2}} = \frac{3 - R \left(\frac{X_{CO_2}}{X_{CH_4}} \right)}{1 + R \left(\frac{X_{CO_2}}{X_{CH_4}} \right)}$$

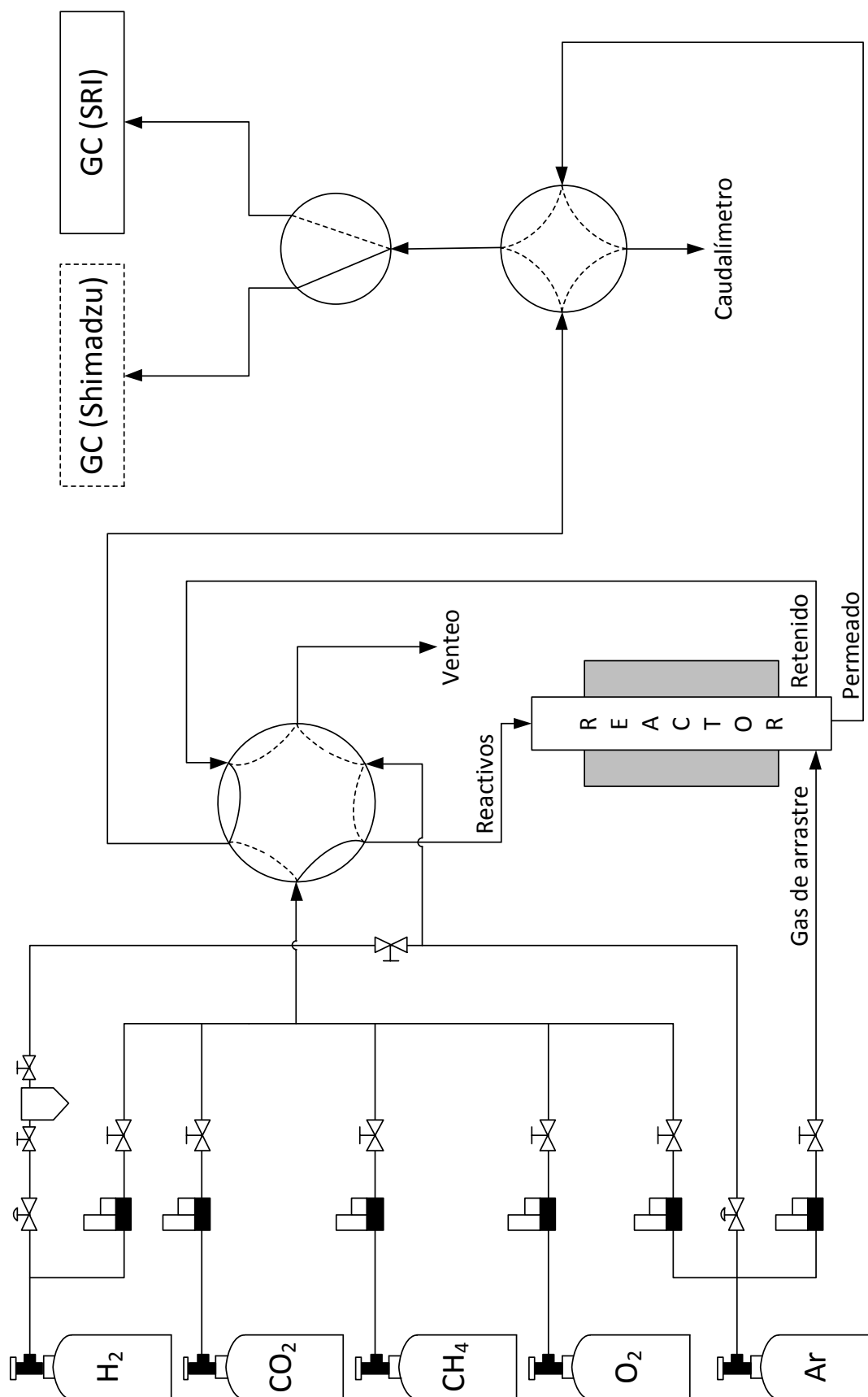


Figura II.6. Esquema del sistema de reacción con reactor de membrana

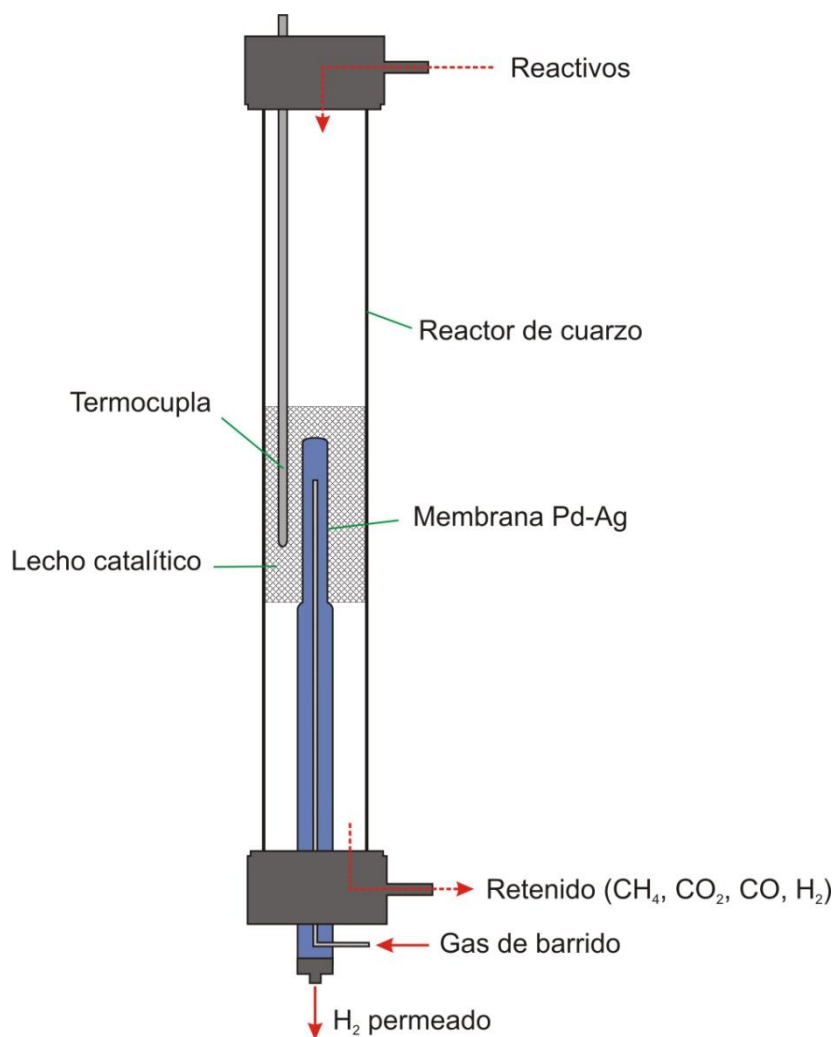


Figura II.7. Esquema de un reactor de membrana

II.3.2.1. Estabilización/activación de las membranas de Pd/Ag

Las membranas antes del primer uso se deben activar/estabilizar. Para esto cada membrana se calentó a 550 °C en flujo de argón a ambos lados de la misma a una velocidad de 0,5 °C min⁻¹. Estando el sistema a esta temperatura se alimenta H₂ puro del lado retenido mientras del lado permeado sigue fluyendo argón (10 ml min⁻¹). Posteriormente, se dejó en un flujo de 10 ml/min de hidrógeno durante 120 horas. Se efectuaron medidas de permeación de la membrana en diferentes tiempos, hasta que para un ΔP determinado, el flujo de H₂ no varió con el tiempo.

II.3.2.2. Medidas de permeación

Después de estabilizar la membrana se realizaron medidas de permeación. La permeación de H₂ a través de la membrana de Pd/Ag se midió utilizando un reactor de membrana en un rango de temperatura de 400 a 550 °C y una presión trans-membrana de 20 kPa. La permeación se expresa por unidad de área, por tal razón se determinó la altura de la membrana que se encuentra en la zona isotérmica del horno. El reactor cargado con lana de cuarzo se calentó en flujo de Ar a 400 °C, y luego la alimentación fue cambiada a hidrógeno puro para medir permeación. El mismo procedimiento se llevó a cabo para las diferentes temperaturas en estudio.

II.4. Referencias

- [1] S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo. *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 440-447.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [3] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [4] B.C. Lippens, J.H. de Bôer. *J. Catal.* 4 (1965) 319-323.
- [5] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
- [6] W. D. Harkins, G. Jura. *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366-1373.
- [7] C.J. Powell. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 47 (1998) 197-214.
- [8] H. Ebel, M.F. Ebel, P. Baldauf, A. Jablonski. *Surf. Interface Anal.* 12 (1988) 172-173.
- [9] M.F. Ebel, H. Ebel, C. Puchberger, R. Svagera. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 57 (1991) 357-372.
- [10] A. Jablonski. *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 317-321.
- [11] Th. Fauster. *Vacuum* 38 (1988) 129-142.
- [12] H. Niehus, W. Heiland, E. Taglauer. *Surf. Sci. Rep.* 17 (1993) 213-303.
- [13] O. Grizzi, M. Shi, H. Bu, J. W. Rabalais. *Chemistry and Physics of Solids Surfaces VII*. Vansely & Howe, Springer-Verlag (1990) Cap. 10.
- [14] *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. M. Faraldos, C. Goberna, 2002. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España.
- [15] A. Huanosta- Tera. *Rev. mexicana de física* 46 (1) (2000) 91-102.
- [16] *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta edición. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, 2001. McGraw-Hill, Madrid, España.

Capítulo III

Evaluación catalítica y caracterización superficial de catalizadores Ru/La₂O₃-SiO₂

Se investigó el empleo de soportes binarios La₂O₃-SiO₂ para obtener catalizadores de rutenio activos, estables y con altas dispersiones para la reacción de reformado seco de metano.

Se prepararon soportes con 15, 27, 40 y 50 % en peso de La₂O₃ sobre SiO₂ mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. La concentración de Ru en los catalizadores fue de 0,6 % p/p. Los sólidos se evaluaron después de distintos tratamientos térmicos en un reactor convencional de lecho fijo operando en condiciones diferenciales. Los resultados catalíticos muestran que los sólidos tratados en Ar in situ y reducidos a 400 y 550 °C son estables por más de 100 h en reacción.

En todos los casos se observó la formación de la fase disilicato de lantano de baja cristalinidad que presenta una alta estabilidad. El empleo de técnicas tales como quimisorción de CO, FTIR con adsorción de CO, TPR, XPS, ISS, EDS y TEM permitió caracterizar las especies activas de Ru. Con estas evidencias se propusieron modelos representativos de los catalizadores con diferentes contenidos de lantano.

Los valores de TOF_{CH₄} y TOF_{CO₂} presentan un mínimo para el sólido Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ que posee la mayor dispersión. El catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ exhibe el valor más alto de TOF_{CH₄}, con una dispersión de Ru del 35 %.

III.1. Introducción

Los catalizadores de metales nobles, tales como los basados en Rh y Ru, son menos sensibles a la formación de carbón que los de níquel. Se encontró que la velocidad de formación de carbón es mucho más baja en metales nobles, y se atribuyó a una menor disolución de carbón en estos metales [1].

Además, el rutenio posee menor costo comparado con el rodio. Varios estudios [2-11] han demostrado la alta actividad de las formulaciones que contienen Ru. La actividad y selectividad de los catalizadores Ru dependen en gran medida del estado de oxidación del metal [9], que puede cambiar en función tanto de las condiciones de reacción y el soporte utilizado.

El efecto del soporte en el comportamiento catalítico de los catalizadores Ru fue investigado por diversos autores [2-7]. Nagaoka et al. [2] reportaron la actividad catalítica de catalizadores de Ru soportados sobre distintos sustratos, tales como MgO, Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂. Concluyeron que la actividad catalítica fue influenciada por la identidad del soporte y se correlaciona con la basicidad del mismo, indicando que la habilidad de adsorción de CO₂ sobre el soporte (como especies carbonatos) determina la actividad catalítica. Además, Ferreira-Aparicio et al. [3] encontraron un rol activo del soporte en los catalizadores de Ru/SiO₂ y Ru/Al₂O₃, y proponen diferentes mecanismos de reacción para cada catalizador. Bradford y Vannice [4] compararon catalizadores con alta dispersión (> 50%) y encontraron que el TOF disminuyó en el orden de TiO₂> Al₂O₃>> C. Sin embargo, otros autores [5, 7] no reportaron ningún efecto detectable del soporte sobre la velocidad de reacción. En este sentido, Wei e Iglesia [5] reportaron que la velocidad de reacción estuvo fuertemente influenciada por la dispersión de Ru, pero fue esencialmente insensible a la identidad del soporte, aunque ellos no estudiaron soportes con fuerte interacción con el CO₂, como el La₂O₃.

En los catalizadores de metales nobles soportados en sustratos basados en lantano, se reportó [10,12,13] una alta estabilidad, lo cual se atribuyó a la interacción metal-soporte. Para los sólidos de Ru y Rh/La₂O₃, la interacción metal-soporte fue fuerte. Sin embargo, cuando el soporte fue un compuesto binario La₂O₃-SiO₂, se observó una interacción más débil del Rh con el soporte [13].

El óxido de lantano disperso en soportes convencionales (Al₂O₃, SiO₂) puede tener, en sí mismo, interesantes aplicaciones en Catálisis [14-16]. Sin embargo, lo que es particularmente significativo es el hecho de que la caracterización de este sistema binario puede ser crucial para la comprensión del papel del óxido de lantano como promotor cuando los metales nobles se depositan en el sistema La₂O₃/soporte [17, 18]. La aplicación de La₂O₃ ya sea como soporte [19, 20] o como un promotor de M/SiO₂ (M=Ni, Rh, Ru) [21] ha sido estudiado previamente. Estos catalizadores presentaron un buen rendimiento en el reformado de metano con dióxido de carbono.

A pesar del paralelismo discutido en la literatura [22, 23], las analogías entre La₂O₃/SiO₂ y La₂O₃/Al₂O₃ presentadas no implican comportamientos idénticos. Deeba et al. [24] describieron las ventajas de los catalizadores de M/La₂O₃-SiO₂ sobre los de M/La₂O₃-Al₂O₃ para algunas aplicaciones. Por ejemplo, la alúmina puede favorecer la pérdida de la fase activa de metal con mayor facilidad, a través de su incorporación en el sustrato, así como las reacciones adversas debido a la naturaleza y la reactividad de

sus grupos ácidos superficiales, dando lugar a catalizadores que son más sensibles a la desactivación. Por lo tanto, la sílice se puede considerar una alternativa interesante a la alúmina.

El efecto de lantano en la actividad de los catalizadores de metales soportados ha sido publicado recientemente [25, 26]. La adición de La_2O_3 en el catalizador Pd soportado sobre Al_2O_3 resultó en un aumento de la actividad catalítica para el reformado de metano con vapor, asignado a los cambios en la estructura de Pd con el bloqueo del sitio de Pd [25]. En el caso de los catalizadores de níquel, el contenido de La_2O_3 influyó en el tamaño de las partículas de Ni y la cantidad de especies Ni-H en los catalizadores que dió lugar a una mayor actividad para el reformado [26].

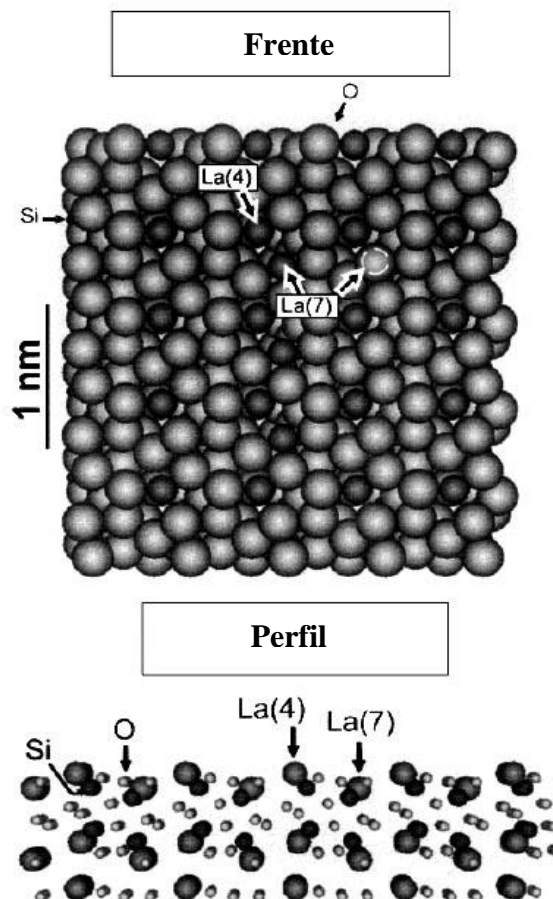


Figura III.1. Proyecciones de frente y perfil del plano (100) correspondiente a la estructura del $La_2Si_2O_7$ [27]. Los números de coordinación del La están indicados entre paréntesis. El radio atómico en la vista de perfil permite una simple visualización de la estructura.

Con respecto al sistema binario $La_2O_3-SiO_2$, Vidal et al. [27] han propuesto un modelo del plano (100) de la estructura cristalina de pirosilicato para comprender el

comportamiento del sistema (Figura III.1). Ellos suponen que el orden de corto alcance del disilicato amorfo es similar al orden de largo alcance de la fase cristalina. En el plano (100) se muestran cationes de La altamente insaturados con coordinación 4 y débilmente insaturados con coordinación 7.

En este capítulo se presenta el desarrollo de catalizadores de Ru soportados en sistemas binarios de La₂O₃-SiO₂ para ser aplicados en la producción de hidrógeno. Se estudiaron diferentes tratamientos térmicos para obtener catalizadores activos, estables para el reformado de metano con dióxido de carbono a temperaturas moderadas (550°C). Las propiedades de los soportes binarios de La₂O₃-SiO₂ y su influencia en la naturaleza de los sitios activos de rutenio fueron estudiados mediante difracción de rayos X, quimisorción de CO, FTIR con adsorción de CO, TPR, XPS, ISS, EDS y TEM.

III.2. Estudio de las especies químicas presentes en los soportes

Los difractogramas de los soportes y de la sílice calcinados a 550 y 900 °C, respectivamente, se muestran en la Figura III.2. En los correspondientes a los soportes binarios aparece un hombro a aproximadamente $2\theta = 29^\circ$ y una pequeña señal muy ancha a $2\theta = 41^\circ$, éstos podrían ser atribuidos a la formación incipiente de la fase La₂Si₂O₇ (Figura III.1), ya que coinciden con las señales principales de la misma (JCPDS N° 21-1014). Como puede observarse, para el soporte con mayor contenido de lantano estas señales son de mayor intensidad. El ancho de estos picos es característico de una fase de baja cristalinidad. En catalizadores soportados en sistemas binarios La₂O₃-SiO₂, Vidal et al. [27] reportaron la formación de la misma fase de disilicato incluso para cargas menores de lantano. El disilicato de lantano podría impedir la formación de las fases de oxicarbonato y de hidróxido de lantano.

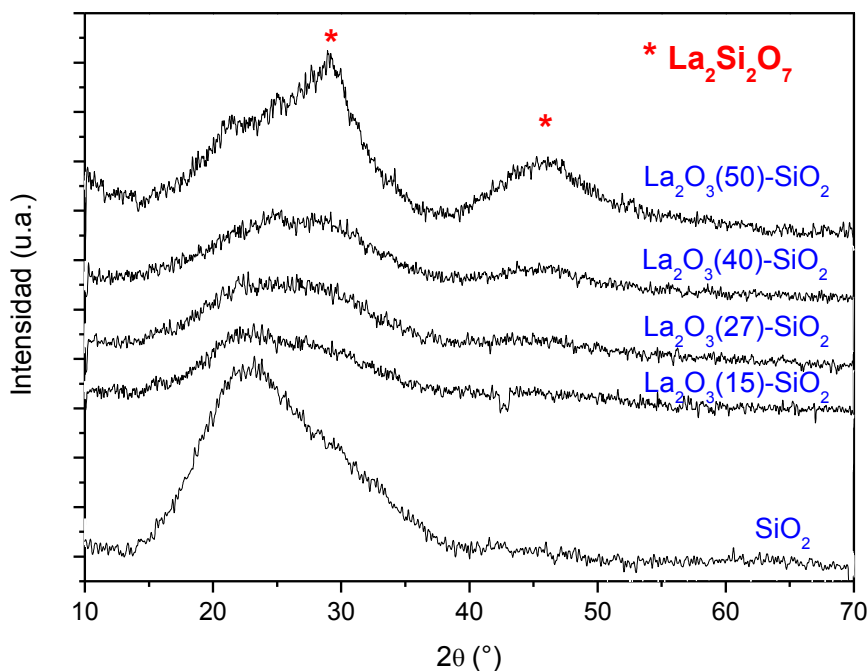


Figura III.2. Difractogramas de los soportes binarios La₂O₃-SiO₂ y de la sílice calcinados.

La técnica de ISS es utilizada para caracterizar sistemas soportados proveyendo información acerca de la composición elemental de la capa más externa, mientras que XPS analiza una profundidad de entre 30-40 Å. En este caso, se ha estudiado la composición superficial de los soportes binarios de La₂O₃-SiO₂ empleando ambas técnicas.

En la Figura III.3 se presentan espectros típicos de ISS para los soportes con diferentes porcentajes de lantano [28]. En los espectros se observan tres señales, asignadas a O, Si y La en 669,6, 954,6 y 1369,9 eV, respectivamente, cuando la energía del haz de iones ⁴He fue de 1500 eV.

La intensidad del pico de O a E = 669,9 eV se normalizó para que se observe más claramente el cambio en las relaciones de intensidades de La/Si para los distintos sólidos.

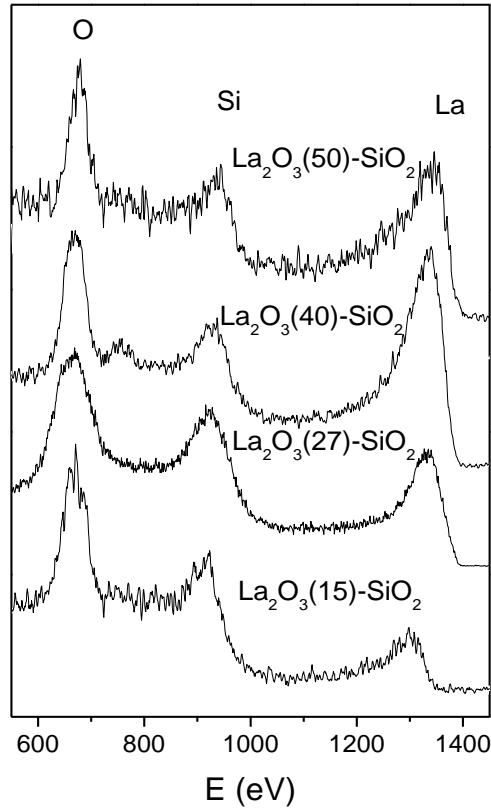


Figura III.3. Espectro típico ISS de los soportes calcinados.

La Figura III.4 muestra la relación superficial La/Si calculada a partir de los datos de ISS. Estos datos se graficaron en función de la carga de La expresadas en [átomos nm⁻²]. Se calculó de la siguiente manera para el sólido con 15% La₂O₃:

$$\text{átomosLa} m^{-2} = \frac{15 \text{ gr La}_2\text{O}_3}{100 \text{ gr soporte}} \times \frac{1 \text{ gr soporte}}{188 \text{ m}^2} \times \frac{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{325,817 \text{ gr La}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol La}}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} \times \frac{6,023 \times 10^{23} \text{ átomosLa}}{1 \text{ molLa}}$$

$$\text{Para La}_2\text{O}_3(15)\text{-SiO}_2: \frac{2,949 \times 10^{18} \text{ átomos La}}{m^2} \times \left(\frac{1 m^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right) = 2,95 \text{ átomos La nm}^{-2}$$

De la misma manera se realizaron los cálculos para los otros soportes sintetizados, resultando los siguientes valores:

$$\text{Para La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2: \frac{6,98 \times 10^{18} \text{ La}}{m^2} \times \left(\frac{1 m^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right) = 6,98 \text{ átomos La nm}^{-2}$$

$$\text{Para La}_2\text{O}_3(40)\text{-SiO}_2: \frac{1,6805 \times 10^{19} \text{ La}}{m^2} \times \left(\frac{1 m^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right) = 16,81 \text{ átomos La nm}^{-2}$$

$$\text{Para La}_2\text{O}_3(50)\text{-SiO}_2: \frac{3,4879 \times 10^{19} \text{ La}}{\text{m}^2} \times \left(\frac{1 \text{ m}^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right) = 34,88 \text{ átomos La nm}^{-2}$$

Como puede observarse la relación La/Si superficial aumenta con la carga de lantano, sin embargo, para el soporte La₂O₃(50)-SiO₂ se observó una relación La/Si significativamente menor. El valor máximo se obtuvo para el sólido de La₂O₃(40)-SiO₂.

Las relaciones atómicas superficiales de XPS se calcularon con el área debajo de la curva de las señales de La 3d_{5/2} y Si 2s. La señal de Si 2p no se consideró debido a su superposición con el pico de La 4p. Como puede observarse en la Figura III.4 la relación de XPS tiene el mismo comportamiento que la calculada con los datos de ISS. Estos resultados indican que el cubrimiento del lantano, probablemente formando un disilicato superficial, aumenta hasta el 40% de La₂O₃ y a partir de esta concentración se podría producir el agregado de partículas de óxido de lantano en la superficie.

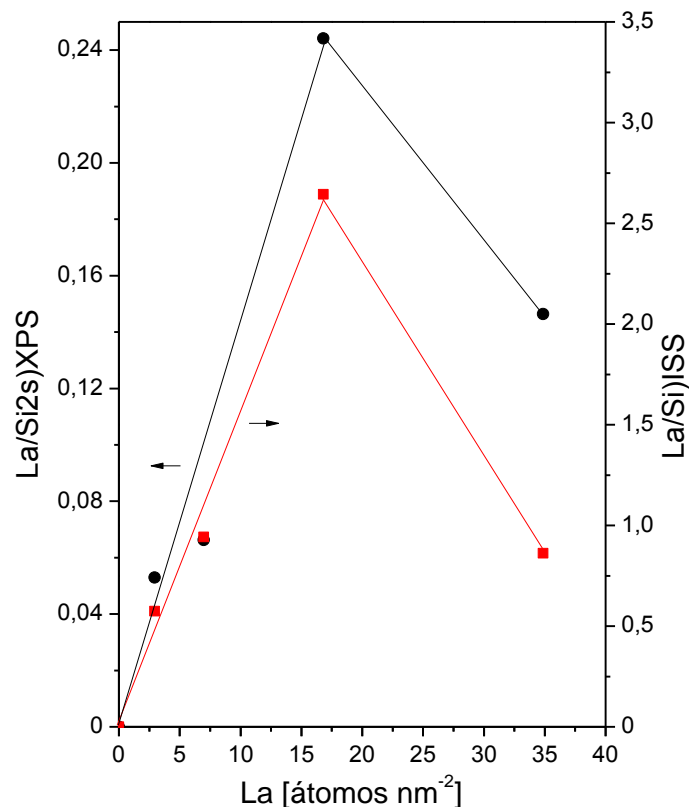


Figura III.4. Relaciones La/Si calculadas a partir de medidas por XPS e ISS en función de la carga de La [átomos nm⁻²]

La relación La/Si aumenta a medida que se incrementa la carga de lantano en el sustrato, sin embargo, la dispersión aparente no alcanza el valor esperado para una monocapa dispersa de La₂O₃. El valor teórico calculado para una monocapa, de acuerdo con los modelos propuestos en bibliografía es de 1,34 [27]. Esta diferencia podría ser debido a que estos cálculos están hechos suponiendo que el La₂O₃ está disperso sobre la superficie del SiO₂. Sin embargo, este no sería el caso de estos sólidos binarios de La₂O₃-SiO₂, sino que se observa la formación de una capa superficial de La₂Si₂O₇ en la etapa de calcinación de los sustratos.

En la Tabla III.1 se comparan las relaciones La/Si atómica nominal y las medidas mediante EDS en un microscopio electrónico de barrido. Como puede observarse, estos valores presentan un comportamiento lineal en función del contenido de lantano. Para bajas cargas de lantano son coincidentes, mientras que para 40 y 50 % de La₂O₃ la relación medida presenta una mayor desviación.

Tabla III.1. Superficie específica, relación atómica La/Si nominal y medida mediante EDS.

Sólido	La/Si _{nominal}	La/Si _{EDS}	Sg [m ² g ⁻¹]
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	0,036	0,040	188
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	0,075	0,076	143
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	0,135	0,175	88
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	0,202	0,335	53

En la Tabla III.1 se muestran los valores de la superficie específica (Sg) de los soportes calcinados a 550 °C en flujo de aire. Como puede observarse, la superficie específica disminuye con el aumento de la carga de lantano.

Las Figuras III.5 muestran las imágenes de TEM de los soportes con 15% (a y b) y 40% (c y d) de La₂O₃. Los resultados de TEM mostraron que el soporte con baja carga (15% La₂O₃) contiene partículas homogéneamente dispersas de disilicato de lantano con un tamaño promedio de 2 nm. El número de estas partículas aumenta con la carga de

La₂O₃. Con el 40% de La₂O₃ se obtuvo el máximo cubrimiento, lo cual es coincidente con la formación de una capa de disilicato en la superficie del SiO₂.

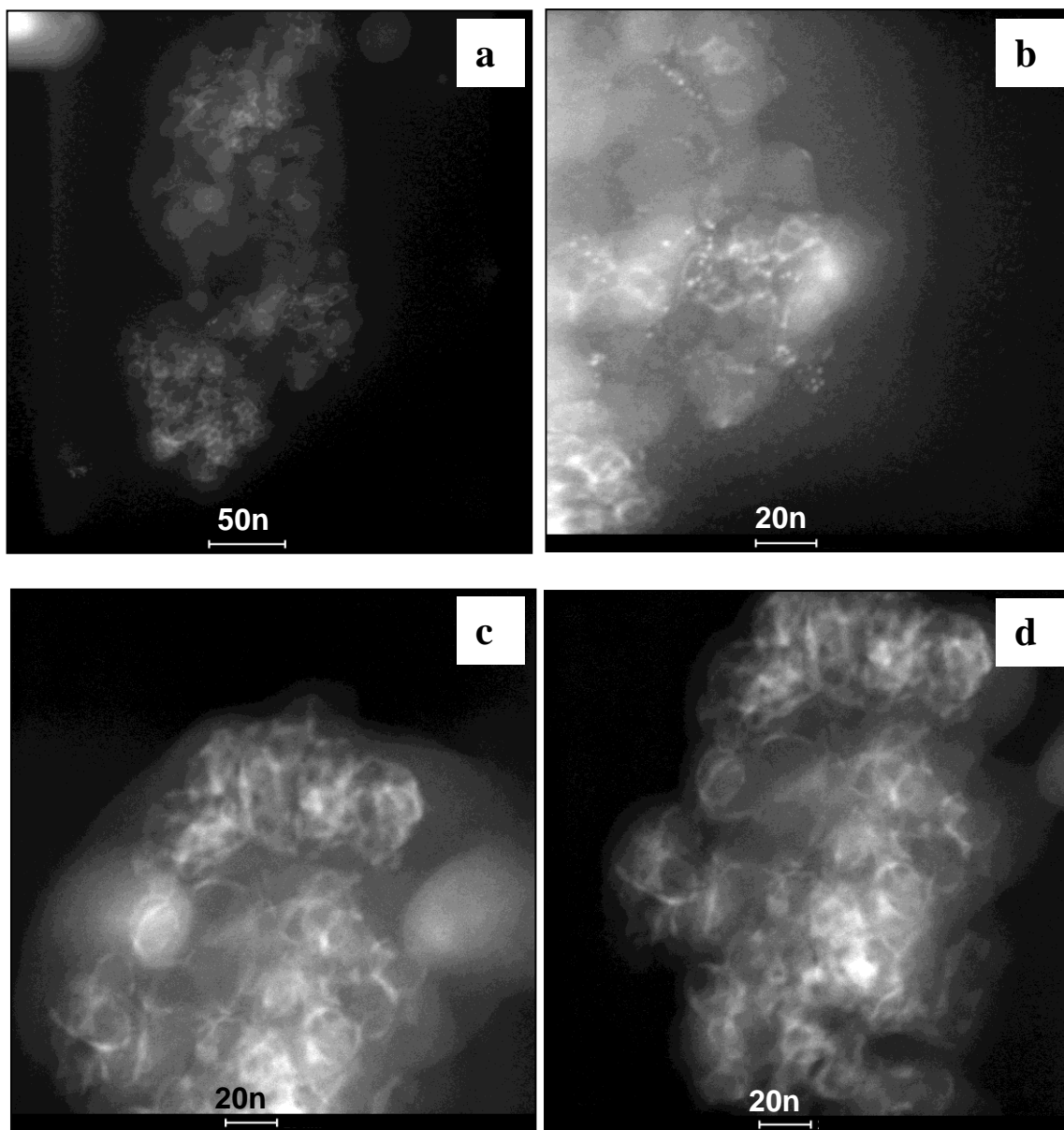


Figura III.5. Micrografías TEM de los soportes: (a y b) con 15% de La₂O₃ y (c y d) con 40% de La₂O₃.

Los espectros de fotoelectrones (XPS) de los compuestos de tierras raras presentan formas complejas que contienen información estructural. Es conocido que estas formas de los picos se deben a los efectos de la hibridación entre la banda de valencia del sólido y el estado f- localizado de los iones de lantano en el estado final de fotoionización dando lugar a la forma típica de dos picos de cada doblete del La (3d) [29]. Esta forma se puede observar en presencia de un solo tipo de especies de lantano, ya que se debe a la estructura electrónica en el estado final ionizado. La relación de intensidad entre los dos picos de alta (satélite) y baja energía de enlace (pico principal) se relaciona con la diferencia de energía de los estados finales f^0 y f^1 (desacoplado) y la fuerza de hibridación. Este último depende de las diferencias de energía de los estados iniciales f^0 y f^1 y puede reflejar diferencias en la electronegatividad y polarizabilidad de los ligandos que contribuyen a la banda de valencia.

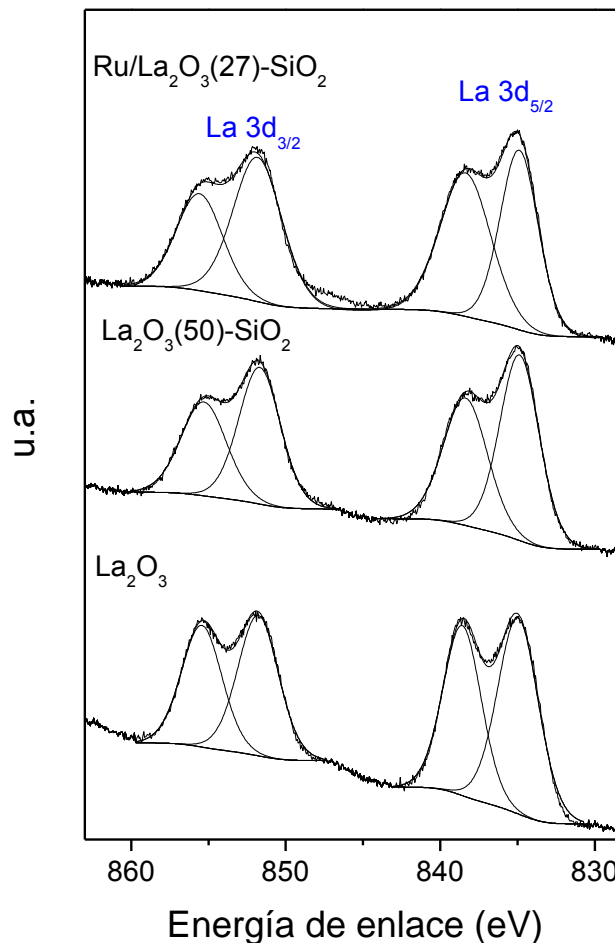


Figura III.6. Espectros La 3d_{5/2} de XPS de soportes calcinados de La₂O₃, La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru/La₂O₃(27)-SiO₂ reducido.

La Figura III.6 muestra el espectro típico de La 3d_{5/2} de la muestra de La₂O₃ calcinado a 550 °C. El patrón de difracción de rayos X muestra los picos característicos de la fase cristalina de La₂O₂CO₃ tipo II. El doblete La 3d está bien definido mostrando además, la estructura del satélite apareciendo a mayor energía de enlace que los picos 3d_{5/2} y 3d_{3/2}. El pico del nivel interno de La 3d_{5/2} se observa a 834,9 eV y la correspondiente separación con su satélite es de 3,6 eV. Estos valores concuerdan con los publicados por Gallaher et al [30] para el La₂O₃. En nuestro caso, la relación de pico principal/satélite es 0,81, mientras que el pico presenta un ancho a la altura media (FWHM) igual a 3,1 eV. Además, en la Figura III.6 se comparan los espectros La 3d para diferentes muestras de La₂O₃-SiO₂. Las principales características de los picos de La 3d se resumen en la Tabla III.2. Los valores de energía de enlace están alrededor de 834,8 +/- 0,2 eV. Todas las muestras presentan una señal ancha de satélite de La 3d_{5/2} (FWHM mayor a 3,2 eV). Además, la relación de intensidad satélite/pico principal es generalmente mayor que el valor observado en la muestra de óxido de lantano calcinado a 550 °C, con la excepción del soporte de La₂O₃(50)-SiO₂ que presenta un valor cercano a 0,76.

Tabla III.2. Energías de enlace de XPS (eV) para la región de La 3d_{5/2}.

Muestras	La 3d _{5/2} ^a	La satélite ^a	Isat / IMP) ^b	ΔMP-Sat ^c
La ₂ O ₃	834,9(3,1)	838,6(2,9)	0,81	3,7
La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	834,9(3,0)	838,4(3,3)	0,76	3,5
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	834,6(2,8)	838,1(3,8)	1,10	3,5
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	834,9(2,9)	838,4(3,9)	1,05	3,5
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	834,6(2,9)	838,1(3,5)	0,91	3,5
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	834,6(2,8)	838,1(3,3)	0,94	3,5

^a Los FWHM (eV) son mostrados entre paréntesis.

^b Relación de intensidades satélite/pico principal para La 3d_{5/2}.

^c Separación pico principal - satélite para La 3d_{5/2} (eV).

Para todas las muestras, la energía de enlace del C y del Si fueron las siguientes:

C 1s=284,8 eV, Si 2s= 153,5 ± 0.1 eV

Karge y colaboradores [29] estudiaron el efecto de la matriz de zeolita en la energía de enlace de La 3d y en la forma del pico para las muestras de zeolita intercambiada con lantano. Los autores compararon la forma de la señal del La entre La₂O₃ y las La-zeolitas. Ellos atribuyeron la disminución de la contribución del componente de alta energía de enlace (satélite) en las muestras de zeolitas al hecho de que, los iones La coordinados con las moléculas de H₂O y oxígeno, participan en el enlace parcialmente covalente de la red de la zeolita. En este entorno, donde menos carga es suministrada por los ligandos menos polarizables, el efecto de apantallamiento del hueco del fotoelectrón, el estado final f¹ se desplaza hacia energías más altas, lo que dificulta la hibridación con el estado final f⁰. La consecuencia es una disminución de la contribución del satélite de alta energía de enlace y una separación más pequeña entre los máximos.

De la misma manera, Makshina et al [31] estudiaron mediante XPS, el LaCoO₃ con una estructura tipo perovskita y un LaCoO_x soportado en un tamiz molecular mesoporoso. Ellos observaron la aparición del pico satélite en el pico La 3d_{5/2} en ambos tipos de muestras. La diferencia de la relación de intensidad del satélite y el pico principal de La 3d entre LaCoO₃ y LaCoO_x soportado en MCM-41, confirmó que en este último el lantano se encuentra en un entorno diferente al de un compuesto masivo como lo es el LaCoO₃.

Un efecto similar podría estar presente en los soportes binarios de La₂O₃-SiO₂ donde se puede observar (Tabla III.2) una mayor intensidad de los satélites de alta energía comparada con la del sólido de óxido de lantano. Notar que el Si posee una baja electronegatividad y es un ligando más polarizable. Este comportamiento está de acuerdo con la posible formación de una fase dispersa de disilicato de lantano en la superficie del soporte.

Para los soportes binarios de La₂O₃-SiO₂, Vidal et al [32] propuso un cubrimiento completo de la superficie de sílice con una fase de disilicato a partir de los datos obtenidos tanto de la hidratación y carbonatación de las muestras con diferentes cargas de La₂O₃. El cubrimiento completo se logró para una carga de 37,5 % de La₂O₃.

Esto va en el mismo sentido a lo encontrado para los soportes binarios La₂O₃-SiO₂ estudiados en esta Tesis. El cubrimiento del lantano, probablemente formando un disilicato superficial, aumenta hasta el 40% de La₂O₃ y a partir de esta concentración se podría producir el agregado de partículas de óxido de lantano en la superficie.

III.3. Estudio de las especies de Ru luego de diferentes tratamientos térmicos

Los catalizadores fueron tratados en atmósferas de aire e inerte (Ar) a 550°C previamente a la evaluación catalítica y a continuación se presenta la caracterización de dichos sólidos.

III.3.1. Catalizadores calcinados

La Figura III.7 muestra los difractogramas de los catalizadores calcinados con distintas relaciones La₂O₃/SiO₂ y el Ru/Al₂O₃, preparado para comparación. Este último sólido, presenta picos a $2\theta = 28,5, 34,8$ y 55° asignadas a especies de RuO₂ [33]. En los sólidos calcinados a 550°C en flujo de aire, éstas señales están presentes en menor intensidad, indicando la formación de cristales de óxido de rutenio. En los difractogramas de estas muestras, adquiridos después de la reducción en flujo de H₂ a 550 °C se observan las señales de Ru metálico (no mostrados).

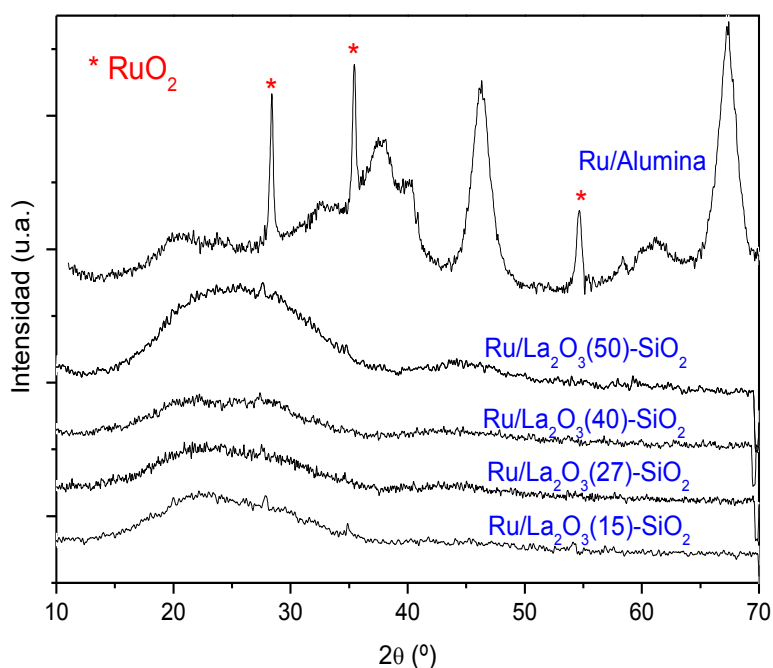


Figura III.7. Difractogramas de los catalizadores de Ru/La₂O₃-SiO₂ y Ru/Al₂O₃ calcinados.

Estas reflexiones fueron utilizados para calcular el tamaño promedio de cristalita (dp) mediante la ecuación de Scherrer,

$$dp = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

III.1

donde λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (para Cu K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), β es el ancho angular del pico, θ es la mitad del ángulo de difracción y k es el factor de forma de los cristalitos promedio.

El tamaño de los cristales es la fuente principal que conduce a los efectos de ensanchamiento de la línea de los picos de difracción, aunque existen otras contribuciones, como por ejemplo, los efectos instrumentales. Por lo tanto, el ancho angular del pico puede ser expresado mediante,

$$\beta = \sqrt{(FWHM)^2 - b^2} \quad \text{III.2}$$

donde b es el ancho instrumental. Para este cálculo, el ancho de línea instrumental (b) fue despreciable. Entonces, se consideró que $\beta \approx FWHM$. Esta aproximación se sustenta en los datos de la literatura [28]. Los tamaños de partículas calculados estuvieron entre 20-30 nm para todos los catalizadores.

III.3.2. Catalizadores tratados en argón in situ

Los catalizadores sin calcinar luego de diferentes tratamientos de reducción fueron caracterizados con una serie de técnicas de caracterización para tratar de dilucidar la naturaleza de las diferencias en los sitios activos. En todos los casos no se observaron reflexiones asociadas a las especies de Ru mediante DRX.

Para estudiar la reducibilidad de las especies presentes en los catalizadores se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada. Para llevar a cabo un tratamiento térmico similar al que se efectúa en el sistema de reacción, las muestras fueron tratadas en flujo de N₂ a 550°C durante 1 h. Posteriormente fueron enfriadas hasta temperatura ambiente en flujo de N₂ y luego se realizó la medida de TPR. En la Figura III.8 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores sin calcinar. Los perfiles de los catalizadores de Ru/SiO₂ y Ru/La₂O₃ fueron incluidos para comparación. Todos presentan dos picos principales de reducción con un hombro a menor temperatura. La temperatura de reducción aumenta con el incremento de la carga de lantano excepto para el catalizador de Ru/La₂O₃(40)-SiO₂.

En catalizadores de Ru/SiO₂, Yan et al [34] reportaron dos picos de reducción a 150 y 200 °C. El pico de baja temperatura se asignó a especies de RuO_x bien dispersas y el de alta temperatura a la reducción de partículas de RuO₂ [34]. Vidal et al. [32] estudiaron la reducibilidad del catalizador Rh/La₂O₃-SiO₂ sin calcinar y asignaron el pico de reducción observado a 180°C a la reducción de especies generadas en el proceso

de redisolución de lantano. Este pico fue menor para la muestra en que el soporte fue calcinado a alta temperatura. Bernal et al. [35] sugieren que la impregnación con una solución acuosa de nitrato de Rh, induce a la lixiviación de la fase que contiene lantano en el sistema de La₂O₃-SiO₂. Ellos sostienen que una calcinación a 900°C podría prevenir la lixiviación de la fase probablemente debido a formación de La₂Si₂O₇.

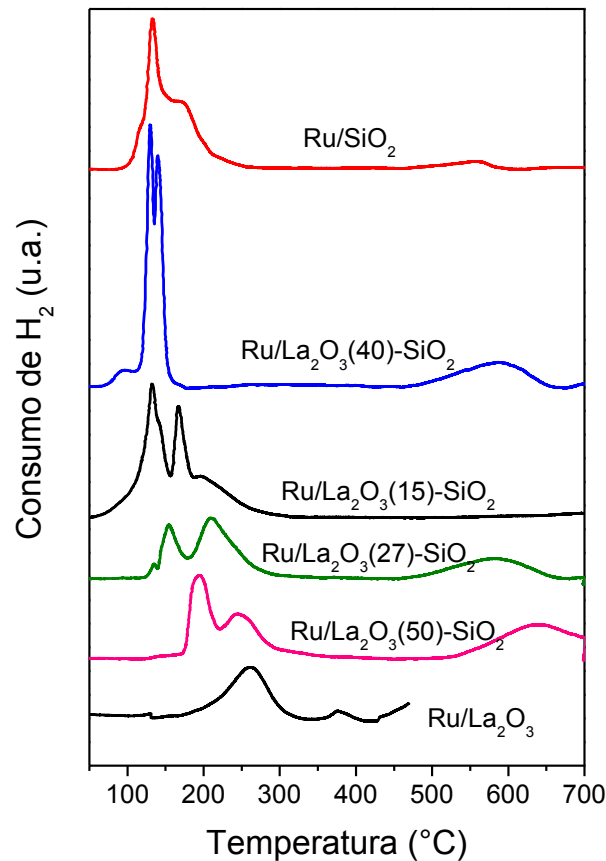


Figura III.8. Perfiles de TPR de los sólidos de Ru después del pretratamiento en flujo de N₂ a 550 °C.

En estudios previos de catalizadores de Ru/La₂O₃ se ha determinado la presencia de Ru(III) interactuando fuertemente con el lantano, mediante TPR y espectroscopia Láser Raman [10]. El consumo de hidrógeno fue calculado para los sólidos de La₂O₃(x)-SiO₂. Para todos los sólidos, la relación μmol H₂/μmol Ru fue de aproximadamente 1,40-1,50, menor a la esperada para el RuO₂. Estos resultados sugieren la presencia de especies de Ru(III). En el perfil de Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ los picos están corridos a mayor temperatura. Esto es sintomático de una mayor interacción metal-soporte, en concordancia con la posible segregación de La₂O₃ observada en los estudios de XPS e

ISS. El pequeño pico de alta temperatura por encima de 570°C puede estar relacionado con la descomposición del oxicarbonato de lantano. Mediante la integración de esta señal, se logró cuantificar el CO₂ liberado y se estimó que corresponde al 1% del total de La₂O₃ presente, sugiriendo que la disponibilidad de La₂O₃ para formar oxicarbonatos es limitada.

Estudios de las especies de CO adsorbidas en los catalizadores mediante FTIR

Para estudiar las características de las especies de Ru superficiales se siguió la adsorción de CO mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

El CO es una de las moléculas sondas más usadas, revelando los estados de oxidación y coordinación de los sitios en los cuales se encuentra enlazado. Hay muchos trabajos que estudian la adsorción de CO en catalizadores de rutenio soportados. Los resultados obtenidos son más complicados que los observados con otros metales nobles y se ha propuesto la formación de diferentes tipos de carbonilos. El espectro FTIR del CO adsorbido en catalizadores de Ru soportado, usualmente presenta tres grupos: bandas HF₁ (high-frequency) a 2156-2133 cm⁻¹; HF₂ a 2100-2060 cm⁻¹ y LF (low frequency) a aproximadamente 2040 ± 40 cm⁻¹ [33,36-39]. Se pueden distinguir diferentes tipos de especies asociadas a estas bandas que se resumen en la Tabla III.3. Los *carbonilos tipo I* fueron identificados a través de la adsorción de CO en cristales de rutenio individuales [40, 41] los cuales mostraron una unión lineal del Ru metálico con la molécula de CO que fueron caracterizados por una banda de LF en alrededor de 2040 cm⁻¹. La posición de esta banda depende del cubrimiento y de la interacción metal-soporte y suele ser más intensa que las bandas de los otros dos grupos, HF₁ y HF₂. Sin embargo, la frecuencia de absorción no es un criterio suficientemente confiable para la identificación de los carbonilos Ru⁰-CO porque las vibraciones de carbonilos iónico también se puede observar en la misma región (carbonilos tipo III) [37].

Los *carbonilos tipo II* se caracteriza por el conjunto de las bandas HF₁-HF₂. Las interpretaciones de las bandas HF₁ y HF₂ son algo contradictorias. Se ha establecido que (i) estos dos bandas caracterizan carbonilos iónicos, (ii) la relación de intensidad HF₁/HF₂ es igual a 0,54, y (iii) la banda HF₁ y al menos una fracción de la banda HF₂ representan las vibraciones de los multicarbonilos Ruⁿ⁺(CO)_x. Las frecuencias de las bandas HF₁ y HF₂ son independientes del cubrimiento [37].

Los *carbonilos tipo III* son caracterizados por un conjunto bandas HF₂-LF. La relación de intensidad de HF₁/HF₂ disminuye después de desorción a temperaturas elevadas (relación de intensidad alrededor de 0,54), independientemente de los cambios

de intensidad en paralelo de las bandas HF durante la adsorción. Esto indica que la banda HF₂ es compleja y una parte de esta es debido no sólo a los carbonilos tipo II, sino también a otro tipo de compuestos (tipo III). Los datos de literatura revelan que las especies consideradas son dicarbonilos Ruⁿ⁺(CO)₂, donde el estado de oxidación del rutenio se diferencia de su estado de oxidación en los carbonilos tipo II. Estos compuestos son caracterizados por un par de bandas a 2092-2045 (HF₂) y 2038-1970 cm⁻¹ (LF) [37].

Además, se ha reportado otra banda en la región 1850-1925 cm⁻¹ característica de las especies CO adsorbidas tipo puente sobre el metal (Tabla III.3) [33,36-39].

Tabla III.3. Frecuencias de vibración de adsorciones en forma lineal, puente, de los monocarbonilos y de los di o tri carbonilos (gemelos), (ν_1 , ν_b , ν_m y ν_g , respectivamente)

Frecuencias de vibración	Número de onda	Esta Tesis
ν_1 [cm ⁻¹]	2060-1970, [36]	2049
ν_b [cm ⁻¹]	1920-1955, [38]	1942
ν_m [cm ⁻¹]	1900-2000, [38]	1980
ν_g [cm ⁻¹]	HF ₁ /HF ₂ : 2156-2133 / 2100-2060	HF ₁ /HF ₂ : 2144 / 2074
	HF ₂ /LF: 2100-2060 / 2060-1970, [39]	HF ₂ /LF: 2084 / 2014

Los catalizadores de Ru/La₂O₃-SiO₂ fueron reducidos a 400°C durante 1 h en flujo de H₂ y luego desgasados durante 1 h a 400°C en un vacío dinámico de 7.10⁻⁵ Pa. Los espectros de la pastilla de catalizador fueron tomados cuando la celda se enfría a temperatura ambiente, luego de agregar 1,3.10³ Pa de CO, después de la evacuación a temperatura ambiente y a diferentes temperaturas para analizar la estabilidad térmica de las especies (100, 200, 300 y 400 °C).

Los espectros de los sólidos reducidos y expuestos a 1,3.10³ Pa de CO (Figura III.9), presentan bandas a aproximadamente 2050 cm⁻¹ debido a las especies de CO adsorbidas linealmente en Ru (Ru⁰-CO), bandas típicas de carbonilos Ruⁿ⁺(CO)₂ (2141, 2084, 2074 y 2014 cm⁻¹) y las de las especies de CO adsorbidas tipo puente al Ru (alrededor de 1942 cm⁻¹) (Tabla III.3). La señal en la región de 1900-2000 cm⁻¹ podría ser asociada a especies de monocarbonilos adsorbidas sobre partículas de Ru oxidadas.

Para localizar el máximo de esta banda deberían hacerse desorciones a diferentes temperaturas ($\sim 1980\text{ cm}^{-1}$). Gupta et al. [33] han asignado esta banda a las especies de monocarbonilos adsorbidos en sitios oxidados. Ellos han reportado que surgen de la desorción de CO de las especies multicarbonilos responsables de la banda de IR por encima de 2074 cm^{-1} , que podría ser el caso también en nuestros experimentos. Aunque la banda en $\sim 1980\text{ cm}^{-1}$ probablemente ya exista a temperatura ambiente, esta crece en intensidad con el aumento de la temperatura, probablemente a expensas de la banda de 2144 cm^{-1} . Esta unión lineal de CO en iones Ru⁺ podría ser consecuencia de disrupción oxidativa de pequeños grupos de metálicos de Ru⁰ [39]. Se realizaron los fiteos de las curvas para los espectros de los catalizadores con diferentes contenidos de lantano. Se observaron sólo pequeñas diferencias en las proporciones de las especies de CO adsorbido.

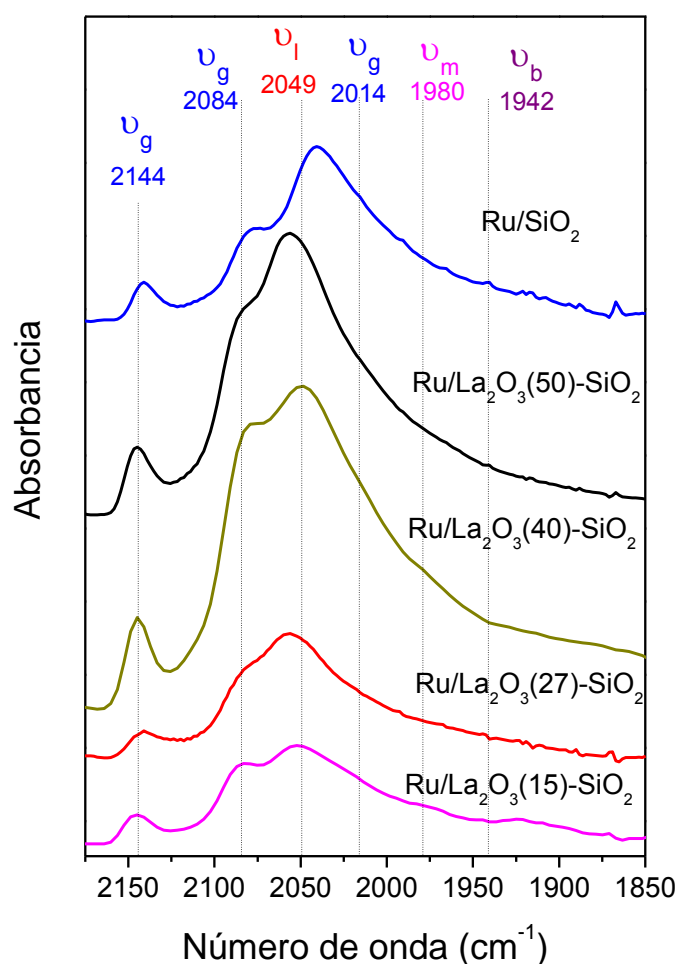


Figura III.9. Espectros de FTIR de los sólidos reducidos a 400°C y expuestos a $1,3 \cdot 10^3$ Pa de CO.

Todos los grupos descritos anteriormente también están presentes en el catalizador de Ru/SiO₂. Sin embargo, la banda de Ru⁰-CO aparece a 2025 cm⁻¹. El corrimiento de esta banda observado en los catalizadores basados en Ru-La podría deberse a un significativamente menor acoplamiento dipolo-dipolo, entre las moléculas de CO vecinas, en vista a una mayor separación entre los adsorbatos en estos catalizadores, debido a la posible marcada diferencia en la dispersión metálica esperada para estos sólidos.

Hadjiivanov et al. [36] informaron que las bandas HF₁ y HF₂ también aparecen después de la adsorción de CO en muestras completamente reducidas. En este caso, las peculiaridades más significativas son las siguientes: (i) una mayor dispersión de los metales soportados dan como resultado una mayor intensidad de las bandas, (ii) el calentamiento luego de la adsorción de CO (desorción) a altas temperaturas conduce a una disminución en la intensidad o la desaparición de las bandas. Se observó para todos los sólidos de Ru/La₂O₃-SiO₂ una mayor relación de intensidades de los carbonilos tipo II y I (Figura III.9).

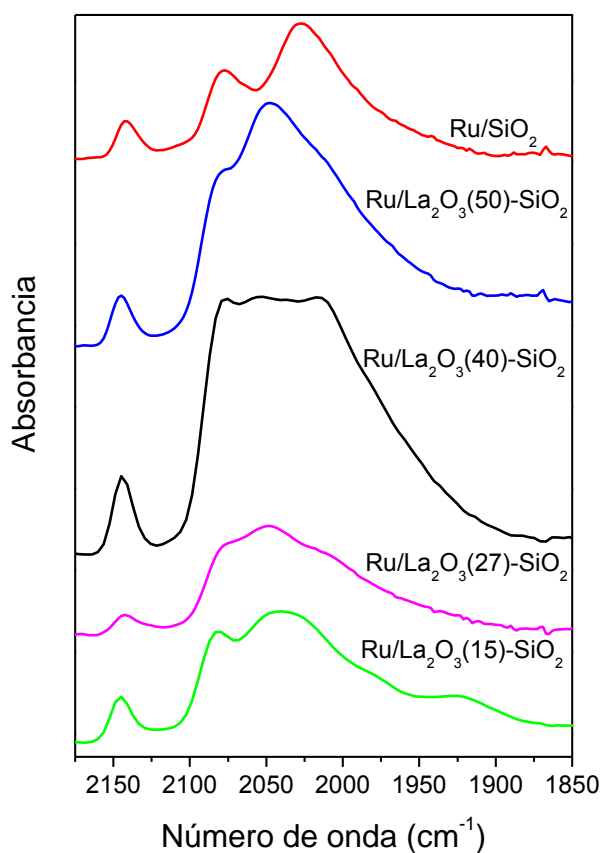


Figura III.10. Espectros de FTIR de los sólidos reducidos a 400°C, expuestos a $1,3 \cdot 10^3$ Pa de CO y evacuados a temperatura ambiente.

Luego de evacuar la celda a 25 °C se observó que la banda a 2056 cm⁻¹ disminuye su intensidad relativa mientras que las demás permanecen sin cambio para todos los catalizadores. Para Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ se observa una disminución más notoria en la intensidad de la señal de Ru⁰-CO (Figura III.10). Se realizaron los ajustes de los espectros de los sólidos ensayados y se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ y Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ (Figura III.11). Estimando las concentraciones de las especies de CO adsorbidas con los coeficientes de extinción dados en la literatura [42] la relación Ru/CO es aproximadamente igual a 0,5-0,6 para todas las muestras. Para el análisis se consideró la contribución de todos los estados de adsorción de CO y se midieron sus intensidades integradas. Por otra parte, las intensidades relativas de la contribución de la señal del CO adsorbido en forma lineal y de carbonilos tipo II son significativamente menores para el sólido de 40% de óxido de lantano (Figura III.11). Esto sugiere que los grupos carbonilos poseen una estabilidad moderada, en concordancia con la menor interacción metal-soporte observada por TPR.

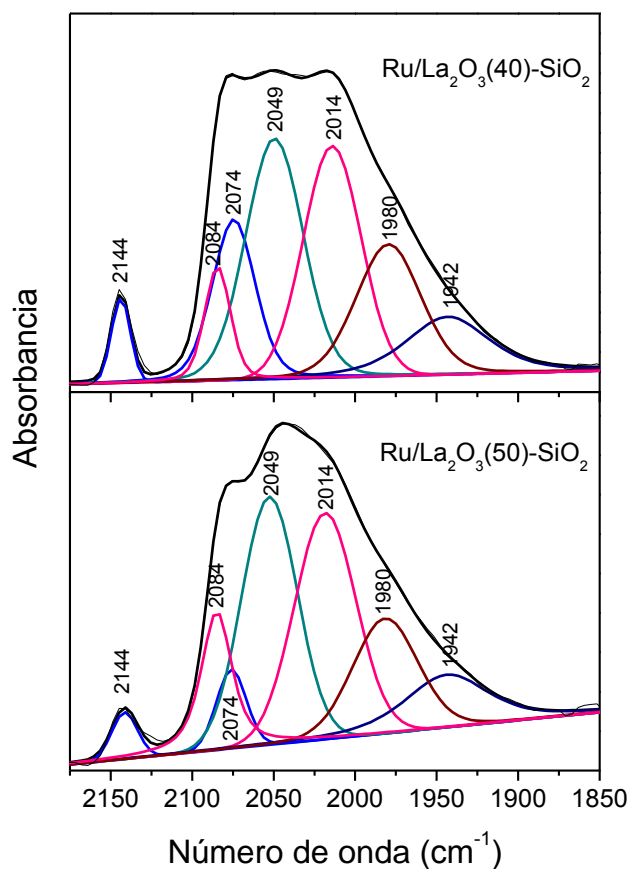


Figure III.11. Ajustes de los espectros de FTIR de Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ y Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ reducidos a 400°C, expuestos a 1,3.10³ Pa de CO y evacuado a temperatura ambiente.

Se estudió la estabilidad térmica de las especies de CO adsorbidas en los catalizadores de Ru/La₂O₃-SiO₂ y Ru/SiO₂ reducido a 400°C y se muestra en la Figura III.12 y III.13. Los espectros obtenidos para Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ después de la adsorción de CO a 25 °C a dos presiones diferentes ($1,3 \cdot 10^3$ y $6,6 \cdot 10^3$ Pa) y el posterior calentamiento gradual bajo un vacío dinámico hasta 400 °C se muestran en la Figura III.12.a. Los espectros adquiridos después de la adsorción de $1,3 \cdot 10^3$ y $6,6 \cdot 10^3$ Pa de CO muestran las señales antes descritas y a mayores cubrimientos se hacen más claramente visibles las asignadas a Ruⁿ⁺(CO) y a las especies de CO adsorbidas tipo puente sobre el metal. No se observa corrimiento de las bandas al aumentar la presión de CO (trazos a-b).

Después de exponer la muestra a una atmósfera de CO se calienta en un vacío dinámico de $7 \cdot 10^{-4}$ Pa a diferentes temperaturas (trazos c-g). Con el aumento de la temperatura la señal ubicada a 2141 cm^{-1} decrece sin experimentar ningún corrimiento de frecuencia y desaparece alrededor de 200 °C (trazo e). Al mismo tiempo, la banda a 2050 cm^{-1} se corre progresivamente a mayores frecuencias con el aumento de la temperatura (2050 cm^{-1} a 25 °C hacia 2065 cm^{-1} a 300°C).

Los espectros adquiridos luego de las desorciones (trazos d-f) presentan una considerable reducción de la banda a 2056 cm^{-1} , haciéndose visible más claramente el doblete de los carbonilos tipo III. Esto fue más evidente en el catalizador de Ru/SiO₂.

La mayor intensidad de las bandas a 2082 y 2056 cm^{-1} podrían indicar una mayor dispersión del Ru en los catalizadores soportados sobre La₂O₃-SiO₂.

Con estas experiencias se confirma la posición del máximo para la señal asociada a especies monocarbonilos adsorbidos sobre partículas de Ru oxidados. Esta señal se resuelve con claridad durante la desorción térmica a 200°C, donde su máximo puede ser ubicado en 1980 cm^{-1} . Se observa que dicha señal es estable y se resuelve mejor en los trazos e y f. Todas las bandas desaparecen a 400°C (trazo g).

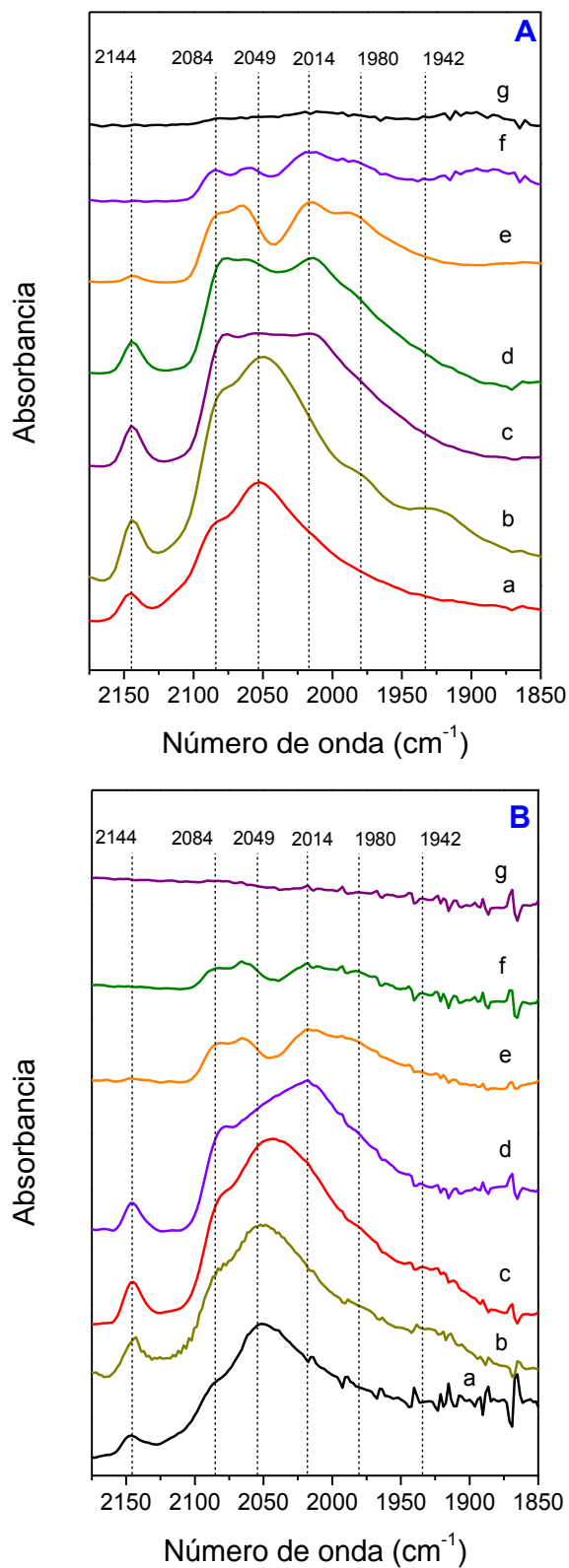


Figura III.12. Espectro FTIR obtenido para el catalizador reducido expuesto a $1,3 \cdot 10^3$ Pa (a) y $6,6 \cdot 10^3$ Pa de CO (b) y después de un calentamiento en vacío dinámico a 25°C (c), 100°C (d), 200°C (e), 300°C (f) y 400°C (g). A) Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ y B) Ru/La₂O₃(50)-SiO₂.

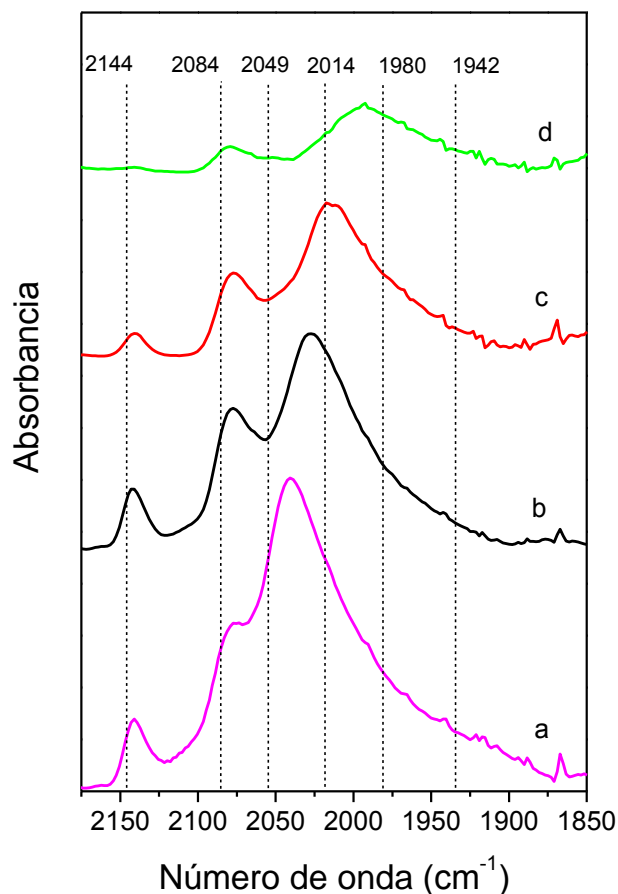


Figura III.13. Espectro FTIR obtenido en el Ru/SiO₂ reducido expuesto a $6,6 \cdot 10^3$ Pa de CO (a) y después de un calentamiento en vacío dinámico a 25°C (b), 100°C (c) y 200°C (d).

Los espectros obtenidos para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ después de las mismas etapas de adsorción y desorción mostraron comportamientos similares (Figura III.12.B). La principal diferencia es en el trazo c, que previamente fueron asignados a la diferente interacción Ru-La observada en estos sólidos (Figura III.11). Sin embargo, los espectros medidos para el catalizador Ru/SiO₂ mostraron un comportamiento diferente cuando se aumenta la temperatura (Figura III.13). Después de la evacuación de la celda a 25 °C, la señal del CO adsorbido en forma lineal en Ru⁰ disminuye considerablemente y se desplaza a un número de onda menor. Esta tendencia se incrementa cuando se aumenta la temperatura y desaparece a unos 200°C. Al aumentar la temperatura, la intensidad de la banda situada a 2144 cm⁻¹ se reduce sin mostrar cambio de frecuencia y desaparece a 200 °C (trazo d). Sin embargo, la banda a 2084 cm⁻¹ está presente a esta temperatura y podría ser asignada a la banda HF₂ de la especie carbonilo tipo III. La banda a 1980 cm⁻¹

¹ es estable a temperaturas de por lo menos 200 °C y la especie de CO adsorbido tipo puente desaparece alrededor de 100 °C.

Las diferencias en la estabilidad de las especies de CO adsorbidas sobre Ru soportado sobre sílice o en el soporte binario de La₂O₃-SiO₂ podrían ser asignadas a la presencia de lantano. Este compuesto formando una fase de La₂Si₂O₇, influye en la interacción metal-soporte y en la dispersión metálica.

Estudios de las especies superficiales de Ru mediante XPS

En la Figura III.14 se presentan los espectros de XPS del Ru 3d para las muestras reducidas in situ en flujo de H₂/Ar a 400°C en la cámara de reacción adosada al espectrómetro. Se observa una superposición entre las señales del Ru 3d y del C1s a 284,6 eV, atribuido al carbono de contaminación. El pico a 287,8 eV se asignó a especies de carbón asociadas a oxígeno y/o hidrógeno, mientras que las especies de Ru(0) aparecen a 280,1 eV. La zona del O 1s muestra dos señales: 533,2 y 530,6 eV. La primera podría relacionarse al O²⁻ de la red del SiO₂ y la segunda asignada a especies C-O y/o Si-O [43]. Por XPS se observó la reducción superficial completa a Ru⁰ en todos los catalizadores. Esto indicaría que las especies monocarbonilos Ru⁺ⁿ(CO) se forman sobre el Ru re-oxidado durante la exposición a bajas presiones de CO.

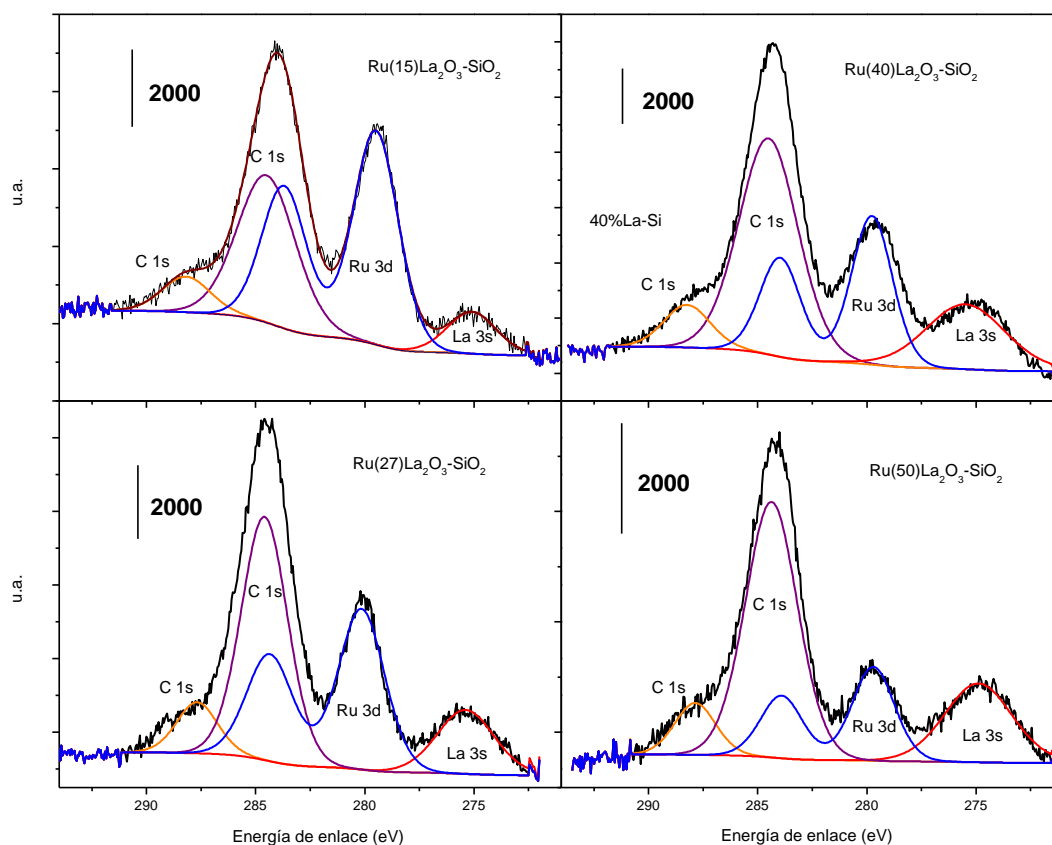


Figura III.14. Espectro XPS de los sólidos reducidos a 400°C en la región del C1s-Ru3d.

Mediante las técnicas de XPS se obtuvo información sobre la ubicación y distribución del lantano en el soporte y además de la concentración de rutenio en la superficie. Las relaciones de intensidades se muestran en la Tabla III.4. Al comparar las relaciones Ru/La de los sólidos, se observa que el contenido superficial de Ru metálico disminuye con el incremento de la carga de lantano en el catalizador, mientras que la concentración (Ru/La+Si) no presenta una tendencia clara ($0,00675 \pm 0,003$).

Tabla III.4. Relaciones superficiales para los catalizadores de Ru/La₂O₃-SiO₂ reducidos a 400°C.

Sólidos	Ru/La 3d _{5/2}	Ru/(La+Si 2s)
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	0,175	0,0088
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	0,075	0,0065
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	0,049	0,0097
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	0,040	0,0038

III.4. Comparación de un soporte y un catalizador reducido mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Mediante estudios de esta técnica se pueden obtener imágenes como las que se muestran en la Figura III.15. A y B. Estas imágenes permiten una visión más detallada de la ubicación de la fase de silicato. La Figura III.15. A) corresponde al soporte con mayor carga de La₂O₃ (La₂O₃(50)-SiO₂) calcinado a 550°C. Debido a que la imagen de TEM es una proyección de objetos en 3-D sobre un plano, la capa delgada y continua de la fase que contiene lantano, se observa mejor en la periferia de las partículas de SiO₂. El espesor de dicha capa puede estimarse aproximadamente en 1 nm. Kepinski et al. reportaron que cuando calcinaron los sólidos a mayores temperaturas (950 °C) se rompió la capa y se formaron islas de silicato de lantano cristalino [44]. Además, Vidal et al. [27] observaron en las muestras de La₂O₃-SiO₂ con 7 y 43% en peso La₂O₃, calcinadas a 600 °C, la formación de islas amorfas con tamaños de 4 y 6-10 nm, respectivamente.

Para el caso de los catalizadores es aún más dificultoso conseguir imágenes en las que se puedan distinguir las partículas de Ru sobre la capa de silicato de lantano (Figura III.15.B). Se midieron las partículas de Ru y se estimó un tamaño promedio de entre 2-3 nm aproximadamente.

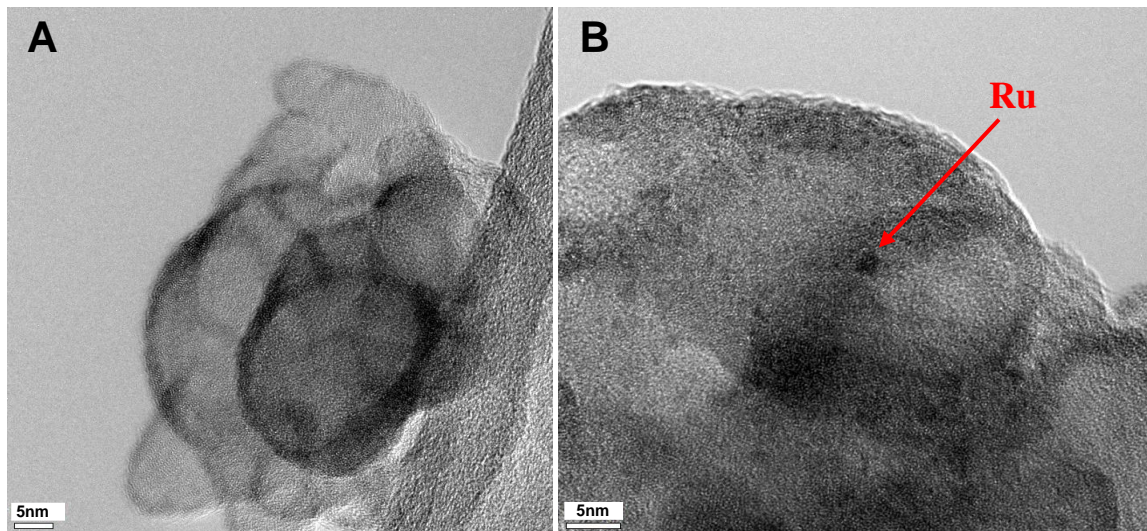


Figura III.15. Micrografías TEM de alta resolución de un soporte y un catalizador: A) La₂O₃(50)-SiO₂ y B) Ru/La₂O₃(40)-SiO₂.

III.5. Evaluación catalítica de los catalizadores de Ru/La₂O₃-SiO₂ en reactor de lecho fijo para la reacción de reformado seco de metano

En la Tabla III.5 se muestra la actividad catalítica y los tratamientos térmicos de los sólidos ensayados. Se observa que los catalizadores calcinados en flujo de aire presentan bajos valores de velocidad de reacción y además se desactivan luego de pocas horas en condiciones de reacción. Existen varias causas posibles que podrían producir la desactivación del catalizador de Ru, tales como la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador o el aumento de tamaño de partículas de Ru [45]. Notar que mediante espectroscopia Raman se descartó la formación de carbón. Este resultado y los valores de tamaños de partículas calculados (20-30 nm) sugieren que la desactivación de los sólidos calcinados podría ser debido a la sinterización de la fase activa.

Tabla III.5. Sólidos de Ru/La₂O₃-SiO₂. Velocidades de reacción y tratamientos.

Sólido ^a	r _{CH4} (mol.h ⁻¹ .gcat ⁻¹)	r _{CO2} (mol.h ⁻¹ .gcat ⁻¹)	Tratamiento
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	0,25	0,49	Argón in situ, 550 °C, 1,5 h
	0,39	0,82	H ₂ , 400 °C, 2h ^b
	0,34	0,73	H ₂ , 550 °C, 2h
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	0,09	0,24	Aire, 550 °C, 6 h
	0,21	0,41	Argón in situ, 550 °C, 1,5 h
	0,22	0,40	H ₂ , 400 °C, 2h ^b
	0,21	0,41	H ₂ , 550 °C, 2h
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	0,18	0,34	Argón in situ, 550 °C, 1,5 h
	0,73	1,46	H ₂ , 400 °C, 2h ^b
	0,18	0,34	H ₂ , 550 °C, 2h
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	0,05	0,08	Aire, 550 °C, 6 h
	0,40	0,68	Argón in situ, 550 °C, 1,5 h
	0,49	0,87	H ₂ , 400 °C, 2 h ^b
	0,40	0,68	H ₂ , 550 °C, 2h

^a El número entre paréntesis indica el % en peso de La₂O₃.

^b Estos catalizadores se calentaron en flujo de argón hasta la temperatura de reducción, y después de esta etapa se llevaron desde 400 °C a 550 °C alimentando la mezcla de reacción (CH₄/CO₂/Ar).

Por otra parte, los catalizadores tratados en flujo de Argón en el mismo sistema (in situ) fueron estables luego de 100 horas. Además, los sólidos exhiben altos valores de velocidades de reacción y éstos son independientes de la temperatura de reducción excepto para el caso con 40% de La₂O₃. El catalizador de Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ reducido a 550°C, presentó el menor valor de velocidad de reacción mientras que el mismo sólido reducido a 400°C mostró el valor más alto. En este caso podría ocurrir que el pretratamiento más severo disminuya la dispersión de los sitios activos y que esto afecte la actividad catalítica de este sólido. Este comportamiento podría estar relacionado con la interacción metal-soporte.

La velocidad de reacción de CO₂ fue mayor que la velocidad de reacción CH₄ debido a la ocurrencia simultánea de la reacción inversa del gas de agua (RWGS). En ésta reacción indeseada, el CO₂ reacciona con el H₂ producido en la reacción de reformado, lo que es consistente con una relación H₂/CO inferior a 1. De la estequiometría de éstas reacciones se llega a la siguiente expresión:

$$H_2/CO = (3 - (r_{CO_2}/r_{CH_4})) / (1 + (r_{CO_2}/r_{CH_4})) \quad \text{III.3}$$

donde r_{CH_4} y r_{CO_2} son los valores experimentales de velocidad de reacción de CH₄ y CO₂, respectivamente [4]. Los valores calculados con ésta expresión coincidieron con los valores medidos cromatográficamente.

Para chequear las condiciones diferenciales, se calculó la velocidad de reacción de izquierda a derecha (r_f , *forward*) a partir de la velocidad de reacción neta (r_n). La r_f puede ser estimada de la siguiente manera:

$$r_f = r_n(1 - \eta) \quad \text{III.4}$$

$$\eta = \frac{(P_{CO})^2 (P_{H_2})^2}{P_{CH_4} P_{CO_2}} \frac{1}{Ke} \quad \text{III.5}$$

donde P_i s son las presiones parciales de los reactivos y productos y Ke es la constante de equilibrio calculada a la temperatura de reacción. Los valores de η calculados fueron menores que 0,0002 confirmando que los datos fueron obtenidos en condiciones diferenciales.

En la Tabla III.6 se muestran los datos calculados de velocidad específica de reacción (TOF) de los catalizadores reducidos a las dos temperaturas y la dispersión del Ru determinada mediante quimisorción de CO a temperatura ambiente considerando que la relación Ru/CO es igual a 1. Para bajas cargas de La₂O₃ los sólidos exhiben

similares valores de TOF independientes de la temperatura de reducción (TOF=4,4 +/- 0,3). Por otra parte, el catalizador con 40 % de La₂O₃ mostró la mayor dispersión metálica y el mayor cambio en el valor de TOF al utilizar diferentes temperaturas de reducción. El Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ presenta el valor más alto de TOF_{CH₄} para ambas temperaturas de reducción. Como puede observarse no existe una relación entre el TOF y la cantidad de La₂O₃ presente en los sólidos. Notar que todos los catalizadores contienen el mismo contenido de Ru (0,6 % p/p).

Tabla III.6. Efecto de la temperatura de reducción sobre la dispersión de Ru y TOF en los catalizadores de Ru/La₂O₃-SiO₂.

Sólido ^a	T _{red}	D[%]	TOF _{CH₄} [s ⁻¹] ^d	dp(nm)	Relación H ₂ /CO
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	400 ^c	40	4,56	2,25	0,30
Ru/La ₂ O ₃ (15)-SiO ₂	550	36	4,42	2,50	0,27
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	400 ^c	25	4,12	3,60	0,45
Ru/La ₂ O ₃ (27)-SiO ₂	550	24	4,09	3,75	0,26
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	400 ^c	72	4,74	1,25	0,34
Ru/La ₂ O ₃ (40)-SiO ₂	550	29	2,90	3,11	0,37
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	400 ^c	38	6,03	2,37	0,48
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂	550	36	5,20	2,50	0,36

^aEl % en peso de La₂O₃ esta indicado entre paréntesis. Todos los sólidos contienen 0,6 % en peso de Ru.

^bLa dispersión de Ru fue calculada a partir de medidas de quimisorción de CO a temperatura ambiente, asumiendo que la relación CO/Ru fue igual a 1.

^cSe calentaron en flujo de argón hasta la temperatura de reducción, y después de esta etapa se llevaron desde 400°C a 550°C alimentando la mezcla de reacción (CH₄/CO₂/Ar).

^dP_{CO₂}:P_{CH₄}:P_{Ar} = 1:1:1,2, P = 101 kPa, W/F = 4.5x10⁻⁶ g h ml⁻¹, T= 550 °C.

Wei e Iglesia [46] encontraron que cuando Ru y otros metales nobles son soportados en óxidos no carbonatados como Al₂O₃ y SiO₂, las velocidades de reacción de CH₄ aumentan con el incremento de la dispersión de Ru. Para estos catalizadores,

ellos demostraron que la cinética de reacción es de primer orden para el metano y de orden cero para el CO₂. Sin embargo, para los catalizadores Rh/La₂O₃, el orden de reacción de CO₂ varía entre 0,37 y 0,50 [47]. Esto es sintomático de la fuerte interacción entre el CO₂ y La₂O₃ que se refleja en la formación de oxicarbonatos en la superficie y en el volumen, cuando se exponen los sólidos a la mezcla de reacción. En el caso de Rh/La₂O₃(27)-SiO₂, la proporción de oxicarbonatos formado fue mucho menor debido principalmente a la presencia de disilicato de lantano que limita la cantidad de La₂O₃ disponible para reaccionar con el CO₂ [45].

La dispersión metálica, D, se calculó a partir de los datos de quimisorción de CO (Tabla III.6). Para estimar el tamaño de las partículas Ru, la ecuación se aplicó la siguiente ecuación:

$$dp = \frac{6 \cdot v_m}{D \cdot a_m} \quad \text{III.6}$$

donde D es la dispersión metálica (la relación entre el número de átomos de metal en la superficie del soporte y el número total de átomos de metal en el bulk), v_m es el volumen ocupado por un átomo de metal (m) en el bulk, a_m es el área superficial ocupada por un átomo de metal (m) expuesto en la superficie. Tres parámetros se necesitan para calcular el tamaño medio de partícula. v_m es $13,65 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ para el Ru. El área ocupada por un átomo de metal en la superficie (m) en una superficie policristalina expuesta (a_m) depende de la naturaleza de los planos de cristal expuesto en la superficie del metal. El rutenio tiene una celda unidad cuya estructura es cristalina hexagonal compacta o *hexagonal close packed* (hcp). En estudios anteriores, se ha demostrado que para los catalizadores de Ru soportados se han logrado buenos resultados utilizando valores de área superficial promedio ocupada por un átomo de Ru (a_m) (promedio de las áreas de los planos (1 0 0), (0 0 1) y (1 1 0)). Este valor es $9,09 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ en lugar de $6,35 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$ al asumir que sólo está expuesto el plano (0 0 1) [48]. Por lo tanto, empleando los valores de v_m , a_m y los datos de dispersión, con la relación de volumen-área, el diámetro promedio de partícula de Ru se puede calcular a partir de la Ecuación III.6. Estos valores calculados se incluyeron en la Tabla III.6. Como puede observarse, el tamaño promedio de las partículas de Ru fueron independiente de la temperatura de reducción, excepto en el caso de Ru/La₂O₃(40)-SiO₂ y son aproximados a los observados por TEM.

La dispersión metálica es un parámetro muy importante en el comportamiento catalítico de los sistemas. La alta dispersión metálica en los soportes compuestos sería la responsable de las elevadas velocidades de reacción que presentan estos sólidos. Con el empleo de un soporte binario similar La₂O₃(27)-SiO₂, previamente se observó que los valores de TOF en catalizadores de Rh disminuyeron con el aumento de la dispersión metálica. Los valores de TOF bajos sugieren que la actividad de los sitios de rodio es menor que en el caso de los sólidos de Rh/La₂O₃. Yokota et al. [48] estudiaron la actividad del rodio sobre diferentes soportes y concluyeron que el Rh es sensible a la estructura en la reacción de CH₄ y CO₂. La sensibilidad de la estructura es causada por la interacción electrónica entre Rh y la superficie del soporte [49]. Los soportes empleados para dispersar a los cristales de Ru [2-5] a menudo influyen en la velocidad de reacción de reformado seco. Estos efectos de los soportes en la dispersión de Ru o la participación en el ciclo catalítico rara vez son consideradas de forma independiente. En este capítulo se estudiaron las propiedades de los soportes binarios La₂O₃-SiO₂ y su influencia en la naturaleza de los sitios activos Ru.

III.6. Estudios de los catalizadores usados

Mediante espectroscopía de rayos X dispersiva en energía, se realizó microanálisis elemental en los diferentes sitios de los catalizadores y permitieron establecer los elementos que están presentes en cada región (Figura III.16). De estos resultados se puede observar la presencia de un núcleo de SiO₂ y de una capa que recubre al mismo compuesta por La, Si y O. Además, sobre esta capa estarían depositadas las partículas de rutenio.

En los catalizadores usados en condiciones de reacción, no se detectaron picos que indiquen la presencia de carbonatos, oxicarbonatos o hidróxido de lantano mediante espectroscopia Láser Raman. El disilicato de lantano podría inhibir la formación de cantidades detectables de oxicarbonatos de lantano. Sin embargo, en el perfil de TPR se logró cuantificar el CO₂ liberado y se estimó que corresponde al 1% del total de La₂O₃ presente, sugiriendo que la disponibilidad de La₂O₃ para formar oxicarbonatos es limitada. Por otra parte, en un catalizador similar de Rh/La₂O₃(27)-SiO₂ se detectó la presencia de algún tipo de especies de carbonato mediante experiencias de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS) y TPD [50]. En este trabajo estimaron que sólo el 2% de la carga de La₂O₃ podría estar disponible para formar carbonatos en presencia de dióxido de carbono.

Además, no se observaron depósitos de carbón grafitico mediante espectroscopia Láser Raman.

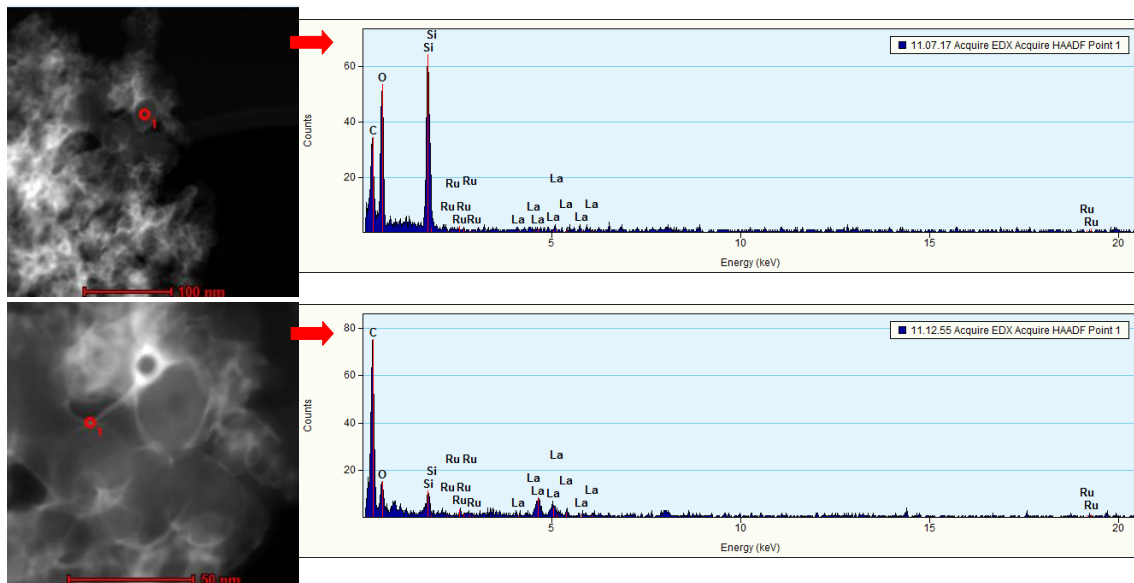


Figura III.16. Imágenes TEM y microanálisis con sonda de electrones para el catalizador usado de Ru/La₂O₃(50)-SiO₂.

III.7. Modelo propuesto para catalizadores Ru/La₂O₃-SiO₂ con diferentes cargas de La₂O₃

A partir de las observaciones anteriormente descritas se propone un esquema del catalizador para diferentes contenidos de La considerando la formación de una fase de disilicato de lantano superficial y la influencia de esta fase en el tamaño de las partículas y la interacción metal-soporte (Ru-La) (Figura III.17) [49].

Los resultados de TEM mostraron que el soporte con baja carga (15% La) contiene partículas homogéneas y dispersas de disilicato de lantano con un tamaño promedio de 2 nm. El número de estas partículas aumenta con la carga de La₂O₃. Con el 40% de La₂O₃ se obtuvo el máximo cubrimiento, lo cual es coincidente con la formación de una capa de disilicato en la superficie del SiO₂. Los resultados de XPS e ISS indicaron que la monocapa superficial de disilicato se completa con el 40 % de La₂O₃ [49].

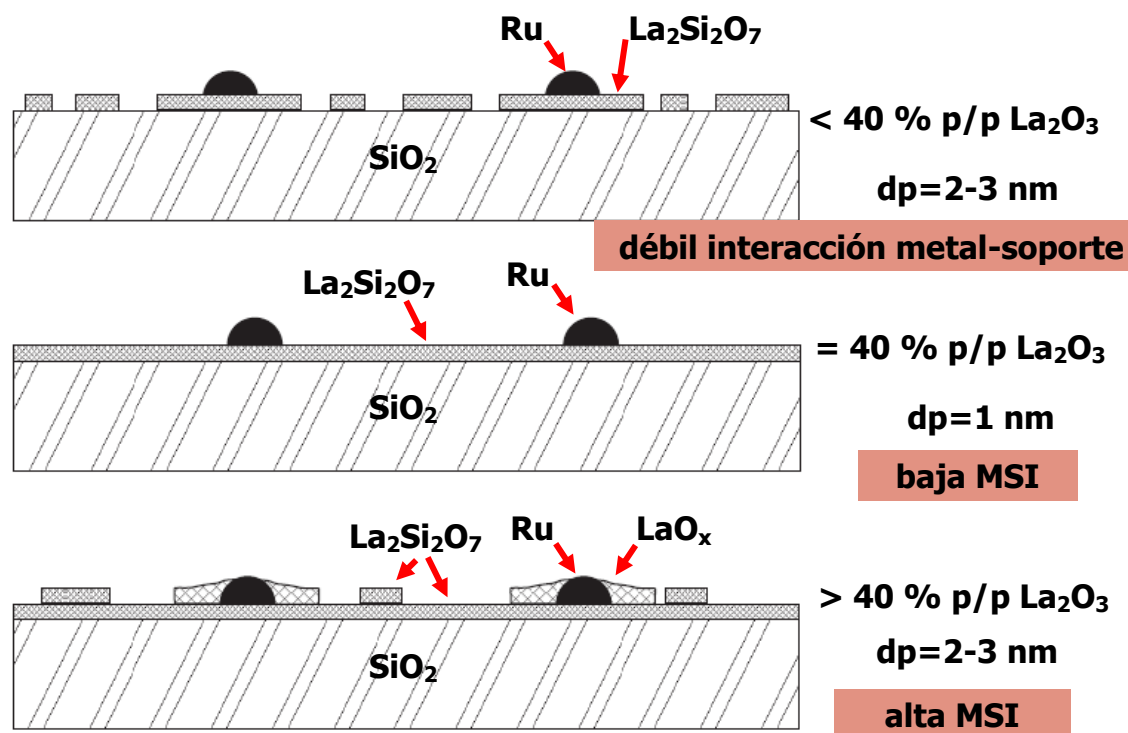


Figura III.17. Esquema propuesto para los catalizadores Ru/La₂O₃-SiO₂ a partir de empleo de diversas técnicas de caracterización.

A menores contenidos de La, el tamaño de partículas de Ru es de aproximadamente unos 2 a 3 nm, observado mediante HRTEM y estimado a partir de las medidas de quimisorción de CO e H₂. Sin embargo, cuando se completa la monocapa de disilicato el tamaño fue de 1 nm, en concordancia con la baja temperatura de reducción observada por TPR y la moderada estabilidad de las especies de CO adsorbidas observada por FTIR. En este caso el Ru metálico se encuentra como partículas pequeñas bien dispersas en el soporte (72% de dispersión metálica).

Cuando el soporte contiene el 50 % de La₂O₃, las partículas de LaO_x se agregan y aumenta la interacción metal-soporte observada por XPS y TPR. En las bases de estos resultados, podríamos especular que las partículas de LaO_x formadas luego de la reducción, cubrirían parcialmente las partículas de Ru disminuyendo así la quimisorción de CO observada para este sólido. Este catalizador muestra el mayor TOF sugiriendo que las partículas más reactivas están presentes cuando es observada una mayor interacción Ru-La [49].

III.8. Conclusiones parciales

El empleo de soportes binarios, La₂O₃-SiO₂ con diferentes cargas de lantano, permitió obtener catalizadores de Ru activos, estables y con altas dispersiones, para la reacción de reformado seco de metano. Los resultados catalíticos muestran que los sólidos tratados en Ar in situ y los reducidos a 400 °C son estables durante 100 h en condiciones de reacción. La reducción a esta temperatura produjo la conversión más alta de metano y dióxido de carbono.

Los valores de TOF_{CH₄} presentan un mínimo para un agregado intermedio de La (Ru/La₂O₃(40)-SiO₂) que posee la mayor dispersión. El catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ exhibe el valor más alto de TOF_{CH₄}, con una dispersión de Ru del 35 %.

Mediante el empleo combinado de XPS e ISS se obtuvo información sobre la distribución del lantano en el soporte. Para contenidos de La₂O₃ inferiores al 40% los resultados indican la posible formación de una fase de La₂Si₂O₇ superficial, observándose la presencia de agregados de partículas de óxido de lantano para cargas superiores a ese valor. Esta sería la causante de la mayor interacción Ru-La presente en el catalizador soportado sobre el La₂O₃(50)-SiO₂. La estabilidad moderada de los grupos carbonilos Ru⁰-CO en el catalizador de menor valor de TOF_{CH₄} y alta dispersión (Ru/La₂O₃(40)-SiO₂) está en concordancia con la menor interacción metal-soporte. Las imágenes de TEM y los análisis de EDS obtenidos permitieron reforzar el modelo propuesto para los catalizadores de Ru sobre soportes binarios La₂O₃(x)-SiO₂.

En los catalizadores usados en condiciones de reacción, no se detectaron picos que indiquen la presencia de carbonatos, oxicarbonatos o hidróxido de lantano mediante espectroscopia Láser Raman. El disilicato de lantano podría inhibir la formación de cantidades detectables de oxicarbonatos de lantano. Además, no se observaron depósitos de carbón gráfico mediante LRS.

III.9. Referencias

- [1] J.R. Rostrup-Nielsen and J-H. Bak Hansen. *J. Catal.* 144 (1993) 38-49.
- [2] U.L. Portugal, C.M. Marques, E.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno. *Appl. Catal. A: Gen.* 193 (2000) 173-183.
- [3] P. Ferreira-Aparicio, L. Rodriguez-Ramos, J.A. Anderson, A. Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 183-196.
- [4] M. Bradford, M.A. Vannice. *J. Catal.* 183 (1999) 69-75.
- [5] J. Wei, E. Iglesia. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7253-7262.
- [6] K. Nagaoka, M. Okamura, K. Aika. *Catal. Commun.* 2 (2001) 255-260.
- [7] F. Mark, W. Maier. *J. Catal.* 164 (1996) 122-130.
- [8] S.M. Gheno, S. Damyanova, B.A. Riguetto, C.M.P. Marques, C.A.P. Leite, J.M.C. Bueno. *J. Molecular Cat A: Chem* 198 (2003) 263-275.
- [9] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A: Gen.* 179 (1999) 247-256.
- [10] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 38-46.
- [11] M. Safariamin, L.H. Tidahy, E. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukaïs. *C. R. Chim.* 12 (2009) 748-752.
- [12] J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo. *Appl. Catal. A: Gen.* 245 (2003) 383-395.
- [13] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 147-158.
- [14] H. Bin-Yan, L. Wan. *J. Less Common Met.* 112 (1985) 343.
- [15] J. Castiglioni, R. Kieffer, F. J. Botana, J. J. Calvino, J. M. Rodríguez-Izquierdo, H. Vidal. *J. Alloys Comp.* 180 (1992) 295-301.
- [16] Z. Boukha, L. Fitian, M. López-Haro, M. Mora, J. R. Ruiz, C. Jiménez-Sanchidrián, G. Blanco, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, S. Trasobares, S. Bernal. *J. Catal.* 272 (2010) 121-130.
- [17] K. Imamura, M. Misono. *Shokubai (Catalyst)* 37 (1995) 198.
- [18] S. Bernal, G. Blanco, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Rodríguez-Izquierdo, H. Vidal. *J. Alloys Comp.* 250 (1997) 461-466.
- [19] Z. Zhang, X. E. Verykios, S. M. McDonald, S. Affrossman. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 744-754.
- [20] Z. Zhang, X. E. Verykios. *Catal. Lett.* 38 (1996) 175-179.

-
- [21] P. Gronchi, P. Centola, R. Del Rosso. *Appl. Catal. A* 152 (1997) 83-92.
- [22] J. S. Rieck, A. T. Bell. *J. Catal.* 99 (1986) 278.
- [23] R. P. Underwood, A. T. Bell. *J. Catal.* 111 (1988) 325.
- [24] M. Deeba, R. J. Farrauto, Y. K. Lui. *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 339-344.
- [25] W.H. Casinelli, L. Feio, J.C.S. Araújo, C. Hori, F.B. Noronha, C.M. Marques, J.M.C. Bueno. *Catal. Lett.* 120 (2008) 86-94.
- [26] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li. *Appl. Catal. A: Gen.* 331 (2007) 60-69.
- [27] H. Vidal, S. Bernal, R. Baker, D. Finol, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, J.M. Rodriguez Izquierdo. *J. Catal.* 183 (1999) 53-62.
- [28] M.M.V.M. Souza, D.A.G. Aranda, C.A.C. Pérez, M. Schmal. *Phys. Stat. Sol. (a)* 187 (2001) 297-303.
- [29] W. Grünert, U. Sauerlandt, R. Schlögl, H.G. Karge, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1413-1419.
- [30] G.R. Gallaher, J.G. Goodwin, C.S. Huang, M. Houalla, *J. Catal.* 140 (1993) 453-463.
- [31] E.V. Makshina, S.V. Sirotnin, M.W.E. van den Berg, K.V. Klementiev, V.V. Yushchenko, G.N. Mazo, W. Grünert, B.V. Romanovsky, *Appl. Catal. A: Gen.* 312 (2006) 59-66.
- [32] H. Vidal, S. Bernal, R. Baker, G. Cifredo, D. Finol, J.M. Rodriguez Izquierdo, *Appl. Catal. A: Gen.* 208 (2001) 111-123.
- [33] N.M. Gupta, V.S. Kamble, R.M. Iyer, K. Ravindranathan Thampi, M.J. Grätzel. *J. Catal.* 137 (1992) 473-486.
- [34] Q.G. Yan, T.H. Wu, W.Z. Weng, H. Toghiani, R. K. Toghiani, H. L. Wan, C. U. Pittman Jr. *J. Catal.* 226 (2004) 247-259.
- [35] S. Bernal, G. Blanco, J. Calvino, M. Rodríguez-Izquierdo, H. Vidal, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 461-466.
- [36] K. Hadjiivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just, M. Che. *J. Catal.* 176 (1998) 415-425.
- [37] K. Hadjiivanov, G. Vayssilov. *Adv. Catal.* 47 (2002) 307-511.
- [38] Alberto J. Marchi. *Applied Spectroscopy* 4 (2002) 239-251.
- [39] C. Elmasides, D.I. Kondarides, W. Grünert, X.E. Verykios. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5227-5239.
- [40] A. Fielicke, P. Gruene, G. Meijer, D.M. Rayner, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1427-1433.
- [41] G.H. Yokomizo, C. Louis and T. Bell. *J. Catal.* 120 (1989) 1-14.

- [42] M. Bradford, M. Vannice. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1-42.
- [43] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos. *J. Catal.* 151 (1994) 439-452.
- [44] L. Kepinski, W. Mista, J. Okal, M. Drozd, M. Maczka. *Solid State Sciences* 7 (2005) 1300–1311.
- [45] X. Shen, L-J. Garces, Y. Ding, K. Laubernds, R. Zerger, M. Aindow, E. Neth, S. Suib. *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 187-195.
- [46] J.M. Wei, E. Iglesia. *J. Catal.* 225 (1) (2004) 116–127.
- [47] J. Múnera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo, C. Vargas, M. Schmal. *J. Catal.* 245 (2006) 25-34.
- [48] S. Yokota, K. Okumura, M. Niwa. *Catalysis Letters* 84 (2002) 131-134.
- [49] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 369 (2009) 15–26.
- [50] J. F. Múnera, L. M. Cornaglia, D. Vargas Cesar, M. Schmal, E. A. Lombardo. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7543–7549.

Capítulo IV

Catalizadores de Ru soportados en oxicarbonato de lantano de alta superficie específica.

Se sintetizó una fase de oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) de alta superficie específica. Los sólidos se secaron en rotavapor (MR) o en estufa de vacío (MV). El metal se agregó usando una solución acuosa de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mediante impregnación húmeda (Ru1) o la incorporación del mismo en la preparación del soporte (Ru2). La concentración de Ru en todos los casos fue de 0,6% en peso.

Todos los sólidos fueron estables para la reacción de reformado seco y la oxidación parcial de metano. Los catalizadores con el nuevo soporte sintetizado son más activos que los $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ estudiados anteriormente.

Mediante difracción de rayos X se determinó que está presente la fase de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -tipo Ia en los soportes sintetizados y que dicha fase no se modificó al incorporarle el metal activo. Sin embargo, en los catalizadores usados luego de 90 h en reacción se detectó la presencia de la fase de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tipo II. Debido a la reactividad de las especies de lantano se llevaron a cabo estudios de Raman in situ exponiendo a los catalizadores a las diferentes atmósferas de reacción. Se completó el estudio de los sólidos mediante quimisorción de CO, reducción a temperatura programada y XPS.

IV.1. Introducción

Los catalizadores de Ru soportados sobre óxido de lantano poseen buena actividad y estabilidad y muy baja deposición de carbón para la reacción de reformado seco de metano [1]. La alta estabilidad de estos catalizadores puede asignarse a la interacción metal soporte [2, 3]. Por otra parte, el óxido de lantano puede formar fases de carbonato de lantano que podrían participar del ciclo catalítico, proveyendo sitios activos que reaccionan con el carbón depositado [4]. Sin embargo, la dispersión del rutenio en estos sólidos presenta valores muy bajos.

En los sistemas de óxidos de lantano, pueden estar presentes varias especies químicas tales como La_2O_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, LaCO_3OH y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ [5, 6]. Existen

tres polimorfos cristalinos de La₂O₂CO₃: tipos I, Ia y II. Todos poseen estructuras tipo capas construidas de bloques (*slabs*) de polímeros (La₂O₂²⁺)_n y grupos CO₃²⁻. La fase tipo I esta formada por capas cuadradas (square) de (La₂O₂²⁺)_n del tipo LnOCl y compuestos afines (tetragonal), mientras que la fase tipo II tiene capas de (La₂O₂²⁺)_n hexagonales como las encontradas en los sesquióxidos de forma A. La representación de la estructura de un cristal propuesta para las fases de oxicarbonatos tipo Ia y II se muestra en la Figura IV.1.

La fase tipo Ia, por otro lado, tiene forma monoclinica [6]. La presencia de ciertas fases (oxicarbonatos, por ejemplo) se ha conectado directamente con la estabilidad catalítica de los sólidos de Ni soportados sobre óxido de lantano. La espectroscopia Raman se ha utilizado para caracterizar los compuestos de lantano como La₂O₃, La(OH)₃ [7-9], sin embargo, se encuentran pocos datos relacionados con los diferentes tipos de oxicarbonatos de lantano [5].

Los óxidos de lantano muestran propiedades interesantes como promotores de catalizadores de metales altamente dispersos y pueden modificar el comportamiento químico de algunos sistemas. Con el objetivo de optimizar los catalizadores a emplear para este estudio, se sintetizó un soporte de oxicarbonato de lantano de alta superficie específica.

En este capítulo se muestra el desarrollo de catalizadores de Ru soportados sobre oxicarbonatos de lantano con alta resistencia a la deposición de carbón para el reformado combinado de metano a bajas temperaturas.

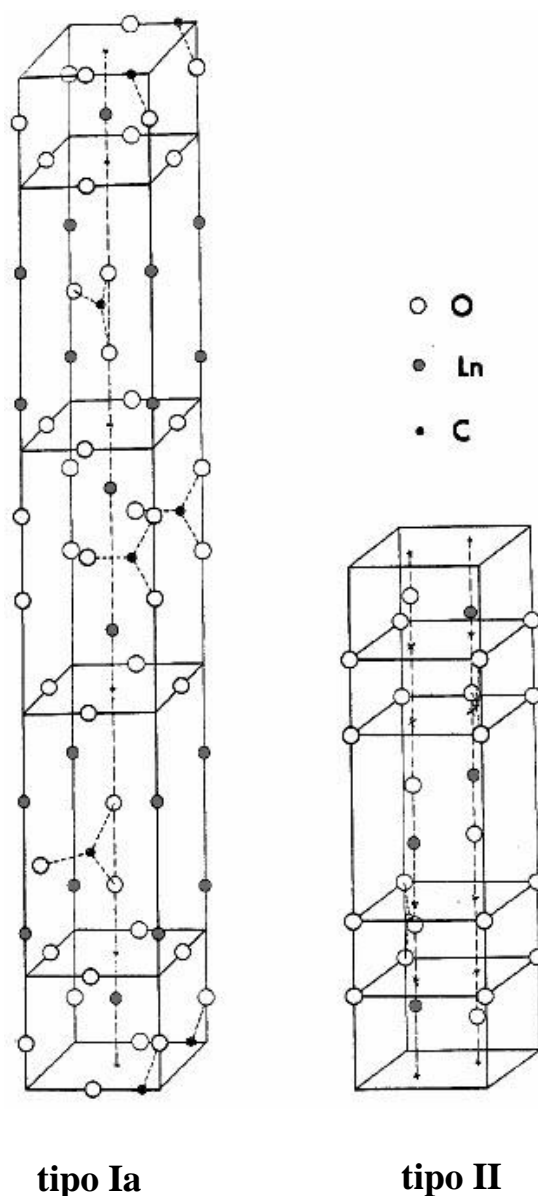


Figura IV.1. Representación de la estructura de un cristal para las fases de oxocarbonato de lantano tipo Ia y II [8].

IV.2. Resumen de los sólidos sintetizados

En el capítulo II se ha descrito detalladamente el proceso de síntesis de los soportes y catalizadores de Ru soportados sobre oxocarbonato de lantano de alta superficie específica. Esta consiste en realizar un tratamiento al La₂O₃ con una solución de ácido acético. Posteriormente, los sólidos se secaron en rotavapor (MR) o en estufa de vacío (MV). A continuación todos los soportes fueron calcinados a 400 °C en flujo de O₂. El metal se agregó usando una solución de RuCl₃·3H₂O, mediante impregnación húmeda (Ru1) o la incorporación del mismo en la preparación del soporte (Ru2). La

concentración de Ru en todos los casos fue de 0,6 % en peso. Por último, los catalizadores fueron calcinados a 400 °C en flujo de O₂. En la Tabla IV.1 se resume la nomenclatura utilizada de los sólidos a lo largo de este capítulo.

Tabla IV.1. Soportes y catalizadores sintetizados.

Sólidos		Secado	Incorporación rutenio
soportes	MR	Rotavapor	-
	MV	Estufa de vacío	-
catalizadores	Ru2MR	Rotavapor	Preparación ^a
	Ru1MV	Estufa de vacío	Impregnación húmeda
	Ru2MV	Estufa de vacío	Preparación ^a

^a El Ru se incorporó durante la síntesis del soporte

IV.3. Estudio de las fases presentes en los soportes mediante DRX y espectroscopia Láser Raman

En la Figura IV.2 se presentan los patrones de difracción de rayos X del La₂O₃ de partida y de los soportes sintetizados MR y MV. En el difractograma del La₂O₃, se observa que está presente la fase de La₂O₃ hexagonal y también señales de baja intensidad correspondiente a la fase del La(OH)₃. Es decir, que en la síntesis se parte de una mezcla de La₂O₃ y La(OH)₃, aunque este último se encuentra presente en pequeña proporción. En el difractograma del soporte MR se observan las señales de la fase del La₂O₂CO₃ tipo Ia monoclinico y otras de menor intensidad del La(OH)₃. Sin embargo, en el correspondiente a MV se observan únicamente las señales asignadas a la fase de La₂O₂CO₃ tipo Ia monoclinico. Los números de tarjetas de referencia para todas las especies presentes se muestran en la Tabla IV.2.

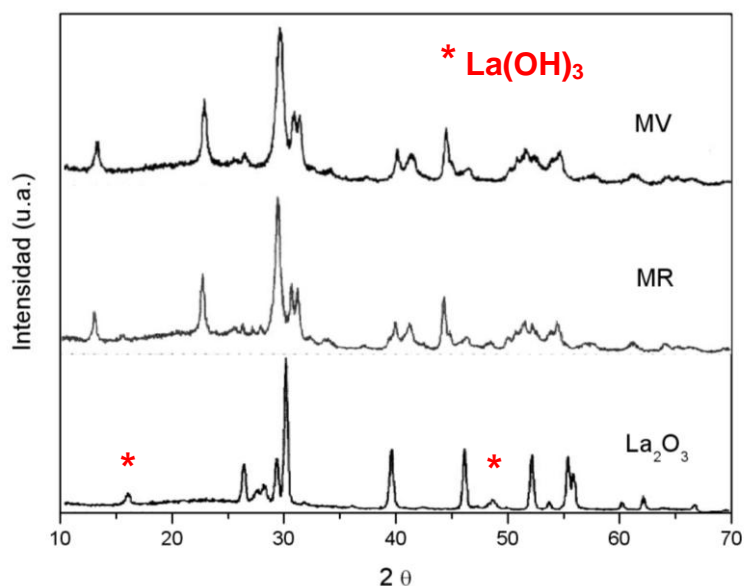


Figura IV.2. Difractogramas del La₂O₃ y de los soportes MR y MV.

Se tomaron los espectros de Raman de las fases puras preparadas de referencia y de los soportes sintetizados. La estructura de estos materiales fue previamente confirmada por DRX y FTIR [5]. Los espectros de Raman en la región entre 200-600 cm⁻¹, asignados a los modos fundamentales de La-O, se muestran en la Figura IV.3 y se resumen en la Tabla IV.2. El espectro de hidróxido de lantano muestra cuatro bandas a 274, 339, 447, y 597 cm⁻¹. Las frecuencias de estas bandas están de acuerdo con lo reportado para la fase cristalina de La(OH)₃ [8].

Tabla IV.2. Fases de DRX y señales de Láser Raman para compuestos oxigenados de lantano.

Sólido (fase DRX, N° ASTM)	Frecuencias de vibración de espectroscopia Láser Raman				
	Región 250-700 cm ⁻¹	Región 700-1500 cm ⁻¹ (CO ₃ ²⁻)			
Ia-La ₂ O ₂ CO ₃ (48-1113)	294, 315, 340, 356, 387, 437 (sh), 450	1340, 1417, 1444	1057, 1089	852	707, 737
La(OH) ₃ (6-585, 36-1481)	284, 339, 447, 597	-	-	-	-
La ₂ O ₃ (5-602)	400	-	-	-	-
II-La ₂ O ₂ CO ₃ (37-804)	358, 384	1408, 1415, 1450	1087	-	747

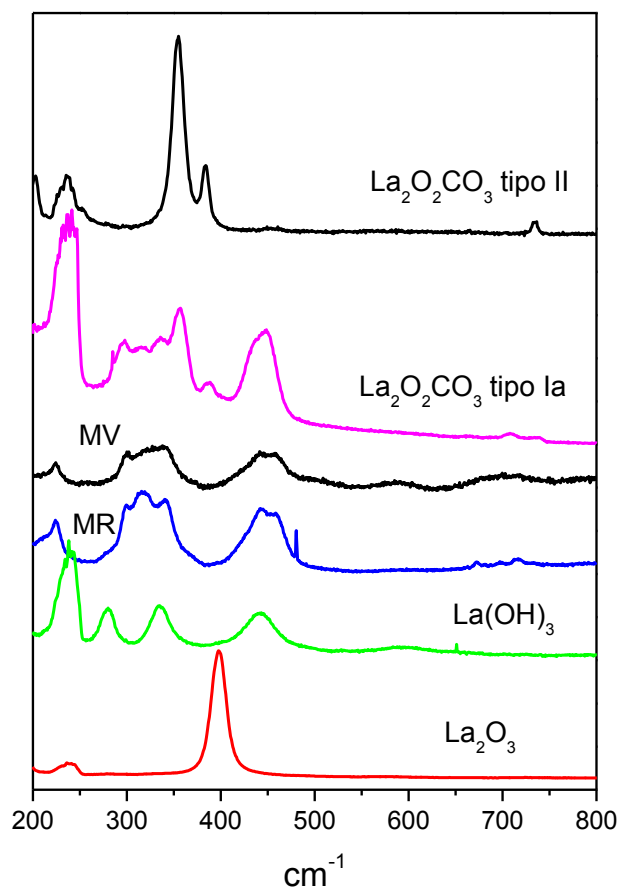


Figura IV.3. Espectros Raman del La₂O₃, de los soportes MV y MR y de la fases preparadas como referencia (La(OH)₃, La₂O₂CO₃ tipo Ia y II).

En un trabajo previo se han reportado las señales de Raman que presentan los oxicarbonatos de lantano [5]. El espectro Raman del La₂O₂CO₃-tipo II presenta dos picos en la región de 200-600 cm⁻¹, a 358 y 384 (Figura IV.3). Además, presenta una señal intensa a 1086 cm⁻¹ y otras débiles a 1408, 1415, y 1450 cm⁻¹. Las bandas en dicha región corresponden a la vibración de los grupos CO₃²⁻. El espectro del La₂O₂CO₃ tipo Ia presenta varios picos superpuestos a 294, 315, 338, 356, 387 y 437 (sh), 450 cm⁻¹ (Tabla IV.2).

El espectro de los soportes MR y MV calcinados a 400°C presentan como fase principal la del La₂O₂CO₃ tipo Ia. Además, muestra bandas débiles a 284, 342, y 452 cm⁻¹ que revelan la presencia de pequeñas cantidades de La (OH)₃ (Tabla IV.2).

IV.4. Caracterización de los catalizadores

En la Figura IV.4 se muestran los difractogramas de los catalizadores de rutenio. En los mismos se observan únicamente las señales asignadas a la fase de La₂O₂CO₃ tipo Ia. Por lo tanto, se observa que luego de la incorporación del metal activo no se produce un cambio de fases en los soportes. No se observaron señales de óxidos de rutenio en los catalizadores calcinados.

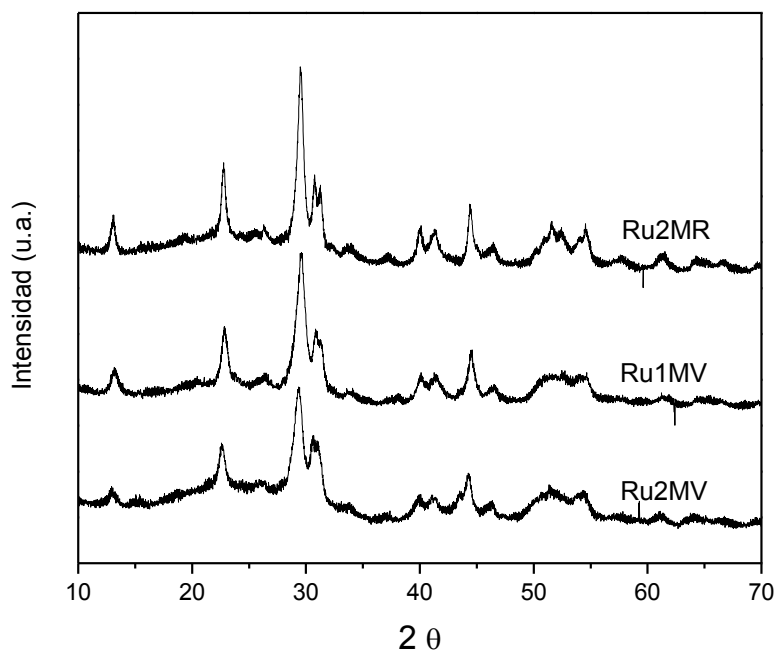


Figura IV.4. Difractogramas de los catalizadores de rutenio

En la Figura IV.5 se muestran los espectros Raman de los catalizadores frescos comparados con los soportes calcinados. Puede observarse que luego de la incorporación del metal todos los sólidos conservan la misma estructura. Esto está en concordancia a lo observado mediante difracción de rayos X. También en los catalizadores se observa una señal ancha en la región entre los 600-700 cm⁻¹ atribuible a diferentes óxidos de rutenio. Yan et al. [10] estudiaron el catalizador Ru/SiO₂ en condiciones POM usando LRS. Ellos encontraron que el espectro de Raman obtenido a 600°C en flujo de O₂ mostró dos bandas (489 y 609 cm⁻¹) atribuibles a RuO₂. Estas bandas desaparecieron cuando se expuso al sólido en una corriente de H₂ y reaparecieron cuando se introdujo un flujo de CH₄/O₂/Ar a la misma temperatura. En un estudio realizado en una película de rutenio electrodepositado se observó en el espectro un par de bandas a 470 y 671 cm⁻¹ [11], las cuales fueron asignadas a diferentes modos de estiramiento de RuO₂ hidratado. Además, Liu et al. [12] estudiaron catalizadores de

Ru/Al₂O₃ y observaron dos señales a 504 y 618 cm⁻¹ a 600 °C en flujo de O₂. Dicha señal desapareció al exponer la muestra a un flujo de H₂/Ar a la misma temperatura.

La formación de RuO₃ implica la aparición de una banda a 800 cm⁻¹ y la presencia de RuO₄ se deduce por la formación de una banda a 875 cm⁻¹. En nuestro caso, no se detectaron picos de cerca de 800 cm⁻¹ y como puede observarse existen dos señales en la región entre 600-700 cm⁻¹, a 622 y 667 cm⁻¹, las cuales podrían estar relacionadas a los diferentes óxidos RuO_x.

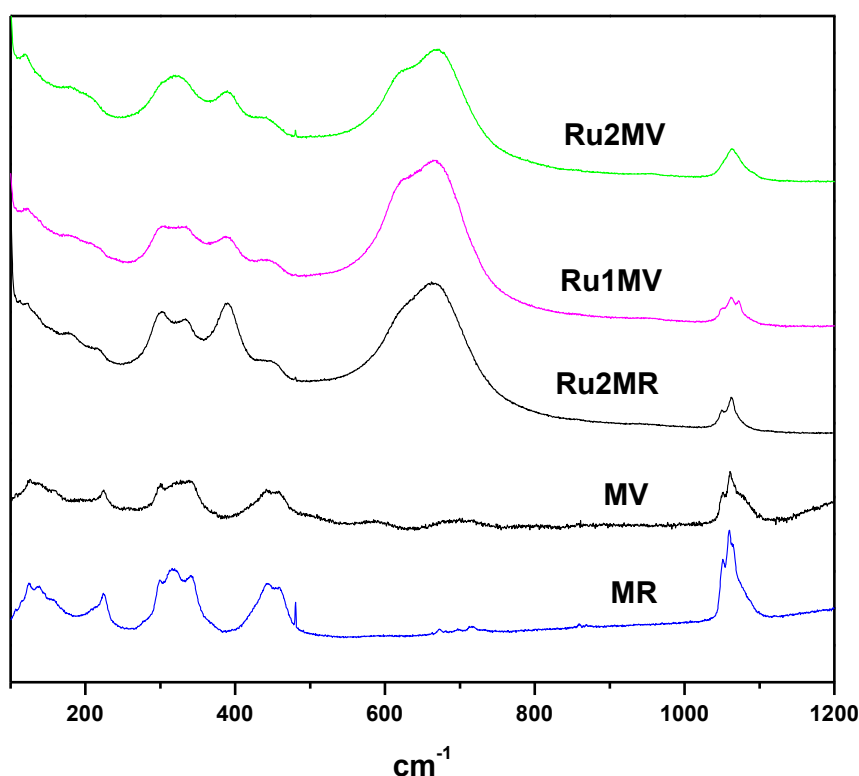


Figura IV.5. Espectros Raman de los soportes MR y MV y de los catalizadores de rutenio frescos.

Para estudiar la reducibilidad de las especies de Ru presentes en los catalizadores se realizaron estudios de reducción a temperatura programada (Figura IV.6). Todos presentan dos picos principales de reducción a alrededor de 200 y 450 °C. Además, presentan una señal a mayor temperatura (600-700°C). Para separar las contribuciones de la región de temperatura entre 350–700 °C se realizó una experiencia de TPR acoplada a un espectrómetro de Masas. Estos resultados indican que la señal entre los 400-500°C puede deberse a una contribución de reducción de partículas de rutenio, y

además la descomposición de La(OH)₃ y La₂O₂CO₃. Mientras que, el pico en la región entre 600 y 700 °C puede asignarse a la descomposición del oxicarbonato de lantano.

Yan y col. [10] reportaron dos picos de reducción a 150 y 200 °C en catalizadores de Ru/SiO₂. El pico de baja temperatura se asignó a especies de RuO_x bien dispersas y el de alta temperatura a la reducción de partículas de RuO₂ [10]. En estudios previos de catalizadores de Ru/La₂O₃ se ha determinado la presencia de Ru(III) interactuando fuertemente con el lantano, mediante TPR y espectroscopia Láser Raman [3].

Además, Wang y colaboradores [12] reportaron estudios de TPR para catalizadores de Ru/Al₂O₃ en los que observaron uno o dos picos de reducción a baja temperatura (81-96 y 157-170 °C), y una banda ancha de alta temperatura por encima de los 700 °C. De la misma manera y de acuerdo con la literatura [13-15], ellos reportaron que los picos de temperaturas de alrededor a 90 °C, se podrían asignar a la reducción de especies RuO_x bien dispersos (principalmente RuO₂), y los picos de temperaturas cercanas a 160 °C se podrían atribuir a la reducción de especies de RuO₂ (bulk). Además, la banda ancha de TPR con T > 700 °C se podría asignar a la reducción de especies de Ru oxidados interactuando fuertemente con Al₂O₃.

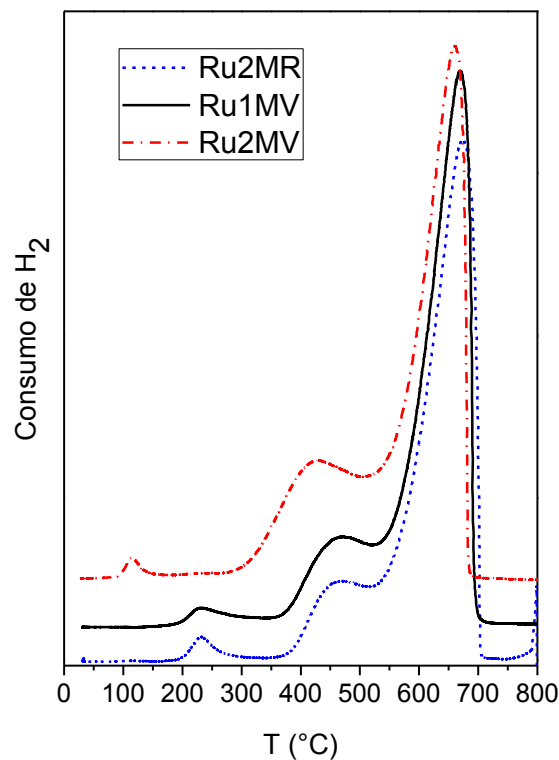


Figura IV.6. Perfiles de TPR de los sólidos de Ru pre-tratados en flujo de N₂ a 550 °C.

Mediante la técnica de XPS se analizó la reducción superficial de los catalizadores de Ru soportados y se calcularon las relaciones de intensidades superficiales (Tabla IV.3). Se midieron las regiones correspondientes a Ru 3p, Ru 3d, C 1s, O 1s y La 3d.

En la región de 270-290 eV se observa una superposición entre las señales del Ru 3d y del C 1s a 284,8 eV, atribuido al carbono de contaminación. El pico a 289,2 eV se asignó a especies de carbonatos (CO₃²⁻), mientras que las especies de Ru⁰ aparecen a 280,1 eV. Debido al solapamiento de las señales en esta región, fue analizada la señal del Ru 3p. La energía de enlace del Ru 3p_{3/2} a 462 eV confirma la completa reducción superficial a Ru⁰ en todos los catalizadores luego de un tratamiento en flujo de H₂ a 400°C.

La zona del O 1s muestra dos señales: 531,5 y 528,9 eV (Figura IV.7). La primera podría relacionarse a especies CO₃²⁻ y/o OH⁻ y la segunda asignada al O²⁻ de la red [16].

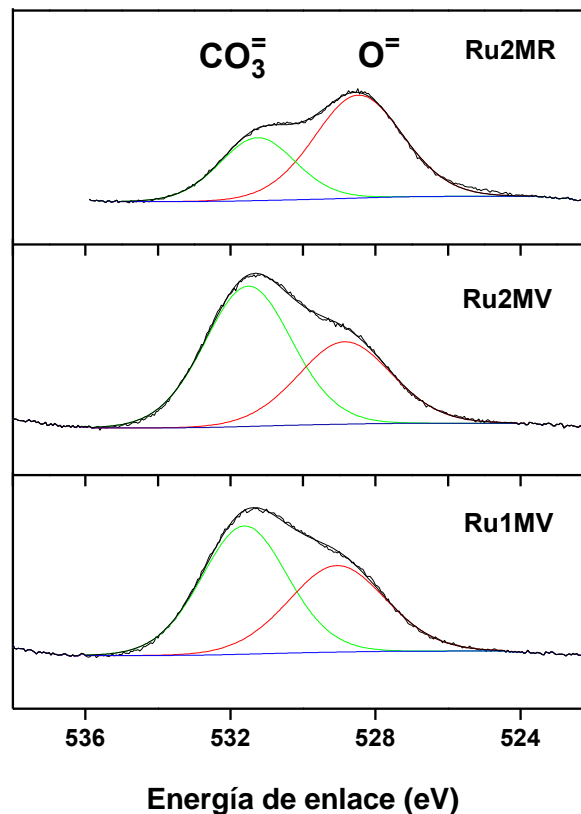


Figura IV.7. Espectro XPS de la región del O 1s para los catalizadores de Ru reducidos in situ a 400 °C.

Se observa en la Tabla IV.3 que la concentración superficial de rutenio (Ru3p/La) es mayor para el caso que se incorpora el metal mediante impregnación húmeda. Por otra parte, la relación superficial C_{(CO₃)₂/La} es menor para el soporte secado en el rotavapor (Ru2MR). Así como también, para este sólido es menor la relación O⁵³¹/La. Sin embargo, ocurre que para los tres casos la relación C_{(CO₃)₂/O⁵³¹ es cercana a la teórica de 0,33 indicando que en la superficie está presente la especie carbonato.}

Tabla IV.3. Relaciones de intensidades de los catalizadores de Ru frescos y reducidos in situ a 400 °C.

Sólido	Ru3p/La	O ⁵³¹ /La	C _{(CO₃)₂/O⁵³¹}	C _{(CO₃)₂/La}
Ru2MR	0,005	0,49	0,38	0,19
Ru1MV	0,010	1,05	0,40	0,42
Ru2MV	0,006	1,25	0,35	0,43

IV.5. Estabilidad de los catalizadores. Reformado seco.

La actividad y estabilidad de los sólidos se evaluó en un reactor convencional de lecho fijo para la reacción de reformado seco de metano. En la Tabla IV.4 se muestran los valores de velocidad de reacción y las relaciones H₂/CO medidas. También se presentan los valores de superficie específica de los soportes y los catalizadores frescos y usados. Se puede observar que se obtuvieron soportes con áreas considerablemente mayores comparadas con el La₂O₃ del cual se parte. Además, se incluyó en la Tabla IV.4 sólo para comparación un catalizador de Ru/La₂O₃ reportado en estudios anteriores [3].

La superficie específica del La₂O₃ del cual se parte la síntesis es de 5 m² g⁻¹. Luego de la preparación del soporte secado en el rotavapor (MR) se alcanzó un valor de 15,1 m² g⁻¹, mientras que para el sólido secado en la estufa de vacío (MV) fue de 26,5 m² g⁻¹. Es decir, que con los tratamientos realizados se logró aumentar significativamente el área con respecto al La₂O₃. Luego de la incorporación del rutenio puede observarse que el área aumenta aún más, alcanzándose valores de entre 30-35 m² g⁻¹ (Tabla IV.4). La superficie medida en los catalizadores usados en condiciones de reacción se mantuvo en valores mayores al Ru/La₂O₃.

La relación H₂/CO fue similar para todos los catalizadores presentados e incluso para el Ru/La₂O₃. A partir de las velocidades de reacción se calcularon las relaciones H₂/CO teóricas y se obtuvo que ambas coinciden en todos los casos. Esta relación debería ser igual a 1 si solo se produciría el reformado seco. Estos valores confirman la ocurrencia de la reacción inversa del gas de agua en simultáneo al reformado de CH₄.

Tabla IV.4. Rendimiento de los catalizadores de Ru/La₂O₃CO₃ para el reformado seco de metano comparado con el Ru/La₂O₃.

Sólido	r _{CH₄} ^a	r _{CO₂} ^a	H ₂ /CO	D [%]	TOF _{CH₄} [s ⁻¹]	Sg fresco [m ² g ⁻¹]	Sg usado [m ² g ⁻¹]
Ru/La ₂ O ₃	0,21	0,44	0,29	7	14,0	5-7	-
Ru2MR	0,27	0,59	0,30	18	6,9	35,2	22,1
Ru1MV	0,23	0,43	0,30	19	5,6	31,4	16,3
Ru2MV	0,25	0,48	0,28	14	8,1	33,4	17,6

^a Las r_{CH₄} y r_{CO₂} corresponden a tiempo=24 h y están expresadas en mol h⁻¹ gcat⁻¹.

La dispersión metálica de los catalizadores fue medida mediante quimisorción de CO a temperatura ambiente. El cálculo se realizó considerando la relación CO/Ru igual a 1. Para los tres catalizadores se alcanzaron valores próximos de dispersión entre 14 y 19 %. A partir de estos valores se calculó la velocidad específica de reacción (TOF_{CH₄}). Como puede observarse, no se observa la tendencia que encontraron Wei e Iglesia [17] para catalizadores de Ru soportados en óxidos no carbonatados como Al₂O₃ y SiO₂. Ellos reportaron que las velocidades de reacción de CH₄ aumentan con el incremento de la dispersión de Ru. Para estos catalizadores, ellos demostraron que la cinética de reacción es de primer orden para el metano y de orden cero para el CO₂. Sin embargo, para los catalizadores Rh/La₂O₃, el orden de reacción de CO₂ varía entre 0,37 y 0,50 [18]. Esto es sintomático de la fuerte interacción entre el CO₂ y La₂O₃ que se refleja en la formación de oxicarbonatos en la superficie y en el volumen, cuando se exponen los sólidos a la mezcla de reacción.

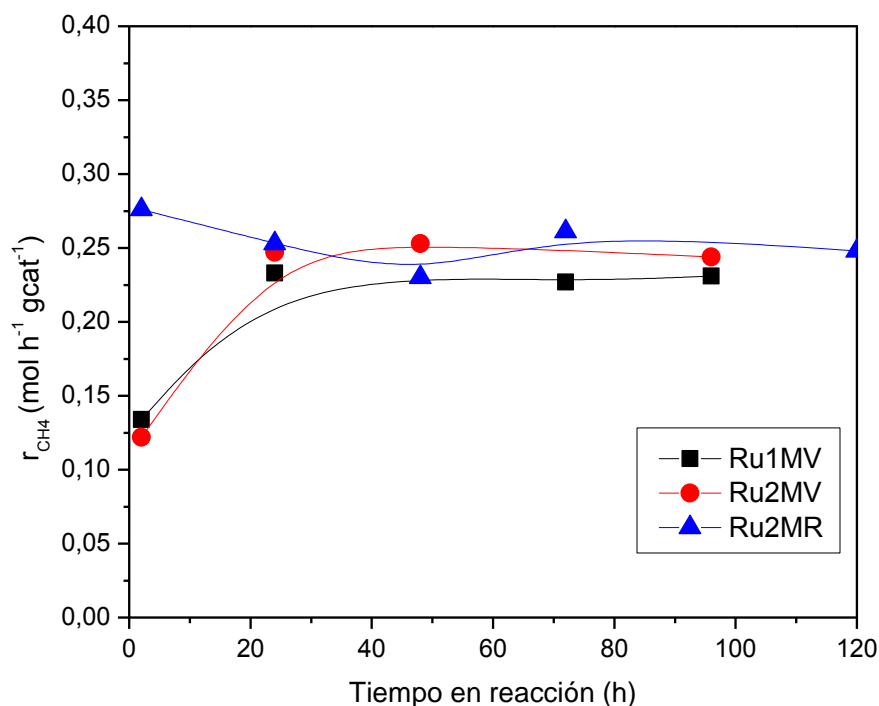


Figura IV.8. Estabilidad de los catalizadores de Ru/La₂O₂CO₃ para la reacción de reformado seco de metano. Temperatura de reacción = 550°C, W/F=4,3x10⁻⁶ g h ml⁻¹, P_{CH₄}:P_{CO₂}:P_{Air}=1:1:1,1.

En la Figura IV.8 se muestra la estabilidad de los catalizadores para la reacción de reformado seco de metano. Todos los catalizadores fueron estables luego de 90 h. en reacción. Además, los sólidos exhiben valores de velocidad de reacción levemente superiores al obtenido para el Ru/La₂O₃.

Los catalizadores que poseen soportes secados en la estufa de vacío muestran un comportamiento particular. Presentan baja velocidad de reacción inicial y después de 24 h se estabilizan en un valor mayor. Sin embargo, el catalizador Ru2MR no presenta este comportamiento. Los tres catalizadores ensayados presentan valores de velocidad de reacción promedio similares.

IV.6. Reformado seco y combinado de metano

Se evaluó la estabilidad de los catalizadores para la reacción de reformado combinado con el objetivo de aumentar la producción de H₂. En el caso de la incorporación de oxígeno a la mezcla de alimentación, las reacciones que podrían

producirse son la oxidación parcial de metano (POM) y reacción de reformado seco (DRM), además de la oxidación total del metano y la reacción inversa ó directa del gas de agua.

En la Tabla IV.5 se muestra la conversión de metano y dióxido de carbono medidas y de equilibrio calculadas mediante el programa HYSYS (Más detalles se incluyeron en el capítulo VI). Puede observarse que la conversión de metano aumenta cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. Mientras que, la conversión de dióxido de carbono presenta un comportamiento inverso debido a que se produce la oxidación total del metano.

Como puede observarse en la Tabla IV.5 el catalizador Ru2MV alcanza valores cercanos a los de equilibrio sólo cuando se trabaja en DRM. Por otra parte, para los catalizadores Ru1MV y Ru2MR se alcanzan valores cercanos a los de equilibrio para todas las condiciones salvo para el caso de CRM con relación CO₂/CH₄=1,9. Este comportamiento se ha observado anteriormente en catalizadores de Ru/La₂O₃ y podría ser debido a la desactivación del catalizador producido por la reoxidación del Ru cuando está en contacto con atmósferas ricas en dióxido de carbono [19].

Tabla IV.5. Medidas de actividad comparados con datos teóricos de equilibrio para los catalizadores de Ru/La₂O₂CO₃.

Alimentación CO ₂ :CH ₄ :O ₂ :Ar	Ru1MV		Ru2MV		Ru2MR		Cálculos HYSYS	
	X _{CH4}	X _{CO2}	X _{CH4}	X _{CO2}	X _{CH4}	X _{CO2}	X _{CH4eq}	X _{CO2eq}
1:1:0:1,2	27,6	40,1	27,8	37,0	28,8	36,0	30,7	41,6
1:1:0,3:0,7	42,3	10,1	34,1	14,2	42,1	11,1	47,2	12,5
1,9:1:0:0,3	38,1	32,9	34,6	27,8	34,2	25,6	37,8	31,2
1,9:1:0,3:0	43,7	12,3	40,5	10,0	42,2	11,4	51,9	14,2

Además, la re-oxidación del rutenio es consistente con la observación de Yan et al. [10] y Liu et al [12]. Ellos observaron diferencias significativas entre el comportamiento de los catalizadores Rh/SiO₂ y Ru/SiO₂, la cual fue atribuida a las diferentes fuerzas de enlace de Rh-O (405,0 kJ mol⁻¹) y Ru-O (528,4 kJ mol⁻¹), haciendo que el Rh/SiO₂ sea más fácilmente reducible que el Ru/SiO₂. Por otra parte, Múnera et

al. [18] no observaron desactivación en corrientes ricas de CO₂ para el sistema Rh/La₂O₃.

IV.7. Caracterización in situ de los catalizadores

Estudios mediante espectroscopia Raman in situ y XPS en atmósferas reductoras y oxidantes

Los tres catalizadores fueron expuestos a diferentes atmósferas y caracterizados mediante espectroscopia Laser Raman in situ. Se estudió el comportamiento de los sólidos en mezclas reductoras (5% H₂ en Argón) y oxidantes (30% CO₂ en Ar).

En la Figura IV.9 a, b y c se muestran los espectros Raman de los catalizadores expuestos a flujo de H₂/Ar a diferentes temperaturas. El tiempo total del tratamiento en flujo de H₂/Ar fue de 2 h. Posteriormente, los sólidos fueron expuestos a una atmósfera oxidante (CO₂/Ar) a 550°C y se los mantuvo a esa temperatura durante 15 y 25 min.

En todos los sólidos se observa a baja temperatura una señal entre 600-700 cm⁻¹ correspondiente a los diferentes óxidos de rutenio y además, la presencia del oxicarbonato tipo Ia (296, 335, 448 y 1060 cm⁻¹). Al tratar la muestra en una atmósfera reductora (5% H₂-Ar) se observa la reducción de los óxidos a Ru⁰ a una temperatura entre 250-400 °C, en concordancia con los resultados de TPR. Además, en la misma atmósfera entre 400 y 500°C desaparecen las señales del oxicarbonato tipo Ia y aparece una señal a 400 cm⁻¹ que corresponde al La₂O₃, proveniente de la descomposición de los oxicarbonatos de lantano. Puede observarse que el catalizador Ru1MV, que presenta mayor relación Ru/La superficial, es el catalizador que presenta mayor reactividad de los oxicarbonatos ya que la señal del La₂O₃ aparece a más baja temperatura de reducción (400 °C). En los otros dos sólidos a 550 °C todavía están presente las señales correspondientes a los oxicarbonatos de lantano.

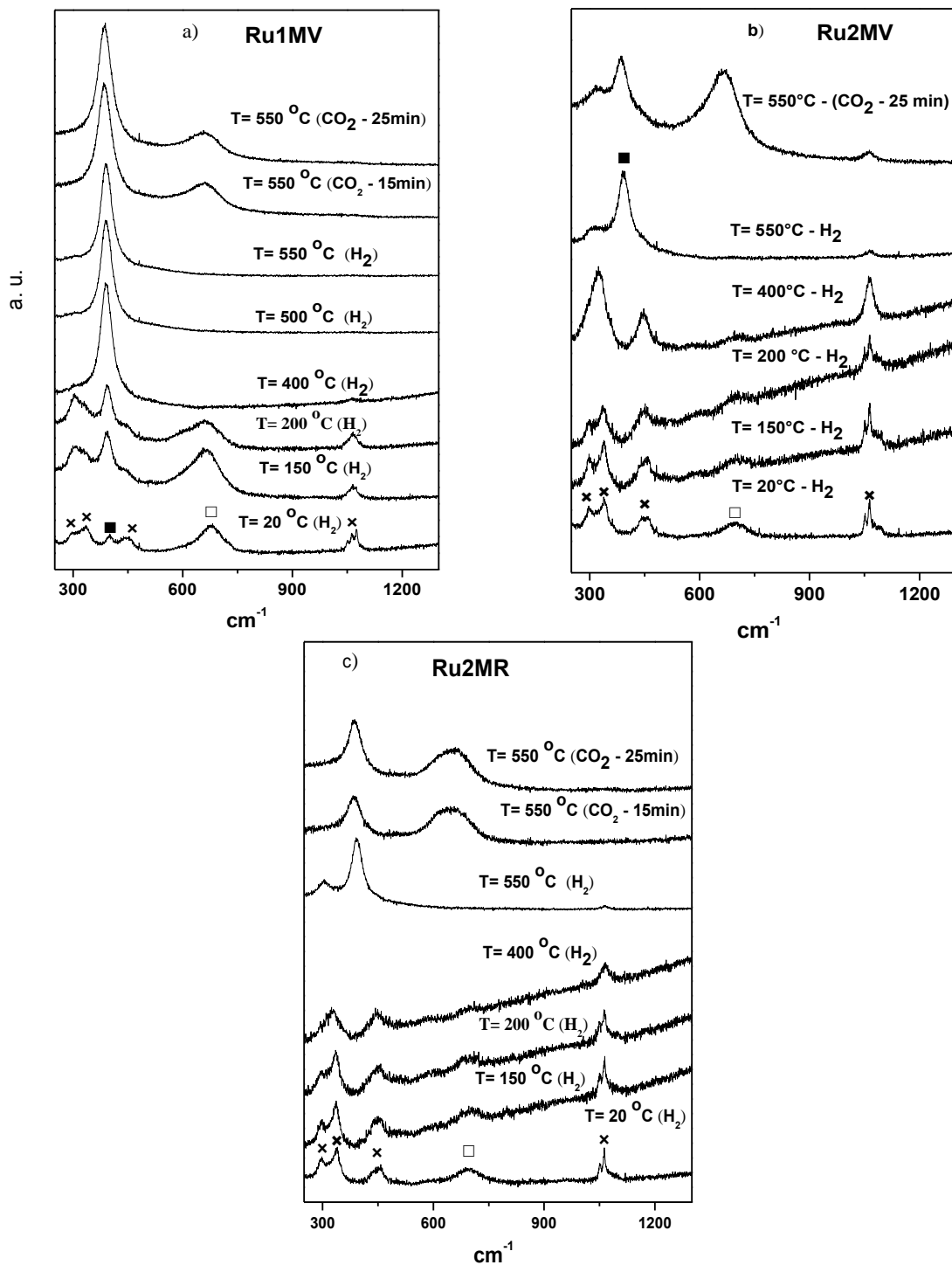
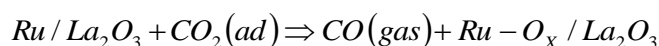


Figura IV.9. Raman in situ de los catalizadores expuestos a una atmosfera reductora (H₂(5%)-Ar) y oxidante (CO₂(30%)-Ar) a diferentes temperaturas. Referencias: RuOx (□), La₂O₃ (■) y La₂O₂CO₃-tipo Ia (×).

Posteriormente, a 550 °C se alimentó una mezcla con composición similar en CO₂ a la que se tiene en la alimentación de reformado seco (30% CO₂-Ar) (Figura IV.9). En esta experiencia se encontró que cuando se trataron las muestras en una atmósfera oxidante aparece nuevamente la señal de los RuO_x. Mientras que la fase La₂O₃ no se modifica en el tiempo que se llevó a cabo la experiencia (25 min).

Un efecto similar se observó en catalizadores de Ru/La₂O₃ en experiencias de Raman in situ [19]. Por otra parte, la oxidación de los catalizadores Ru/La₂O₃ en pulsos de CO₂ también fue reportado por Matsui et al [3]. Ellos propusieron el siguiente paso de reacción:



Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos para catalizadores de Ru/SiO₂ [10] y Ru/Al₂O₃ [12], ya que observaron la oxidación de partículas de Ru en atmósferas oxidantes a una temperatura de 600 °C.

Para estudiar el efecto de la reducción/oxidación superficial de las especies de Ru en los catalizadores se hicieron tratamientos equivalentes a los anteriormente descritos, en la cámara de reacción del XPS con H₂ y CO₂. En una primera etapa se expuso a los catalizadores en un flujo de H₂(5%)-Ar hasta 400°C y luego se mantuvo a esta temperatura por 10 min. Se midieron los espectros de los sólidos; la región del Ru 3d-C 1s se muestra en la Figura IV.10 (gráficas superiores). Se observa una superposición entre las señales del Ru 3d y del C1s a 284,6 eV, atribuido al carbón de contaminación. El pico a 289,2 eV se asignó a especies de carbonatos (CO₃²⁻), mientras que las especies de Ru⁰ aparecen a 280,1 eV. La energía de enlace del Ru 3d_{3/2} a 280,1 eV confirma la completa reducción superficial a Ru⁰ en todos los catalizadores luego de un tratamiento en flujo de H₂ a 400°C.

Para comparar se calculó la relación superficial Ru 3p/C_{CO3} y se obtuvo que para Ru2MV y Ru2MR dicha relación cerró en 0,015 ± 0,002, mientras que para Ru1MV fue de 0,08. Esto es consistente con la menor cantidad de carbonatos presentes para este sólido observado en el tratamiento de reducción a 400°C mediante espectroscopia Raman (Figura IV.9).

Después de la primera etapa, se expuso a los catalizadores a un flujo de 30% CO₂-Ar hasta 400°C y se mantuvo a esta temperatura por 10 min. Se midieron los espectros de los sólidos y se muestra la región del Ru 3d-C 1s en la Figura IV.10 (gráficas

inferiores). Se observa que la energía de enlace correspondiente al Ru 3d_{3/2} es mayor a 280,1 eV. Por lo tanto, se produjo la oxidación de las partículas de Ru. Este corrimiento no se observó para Ru2MR indicando que en este sólido no cambió el estado de oxidación del Ru debido a una posible mayor interacción metal-soporte.

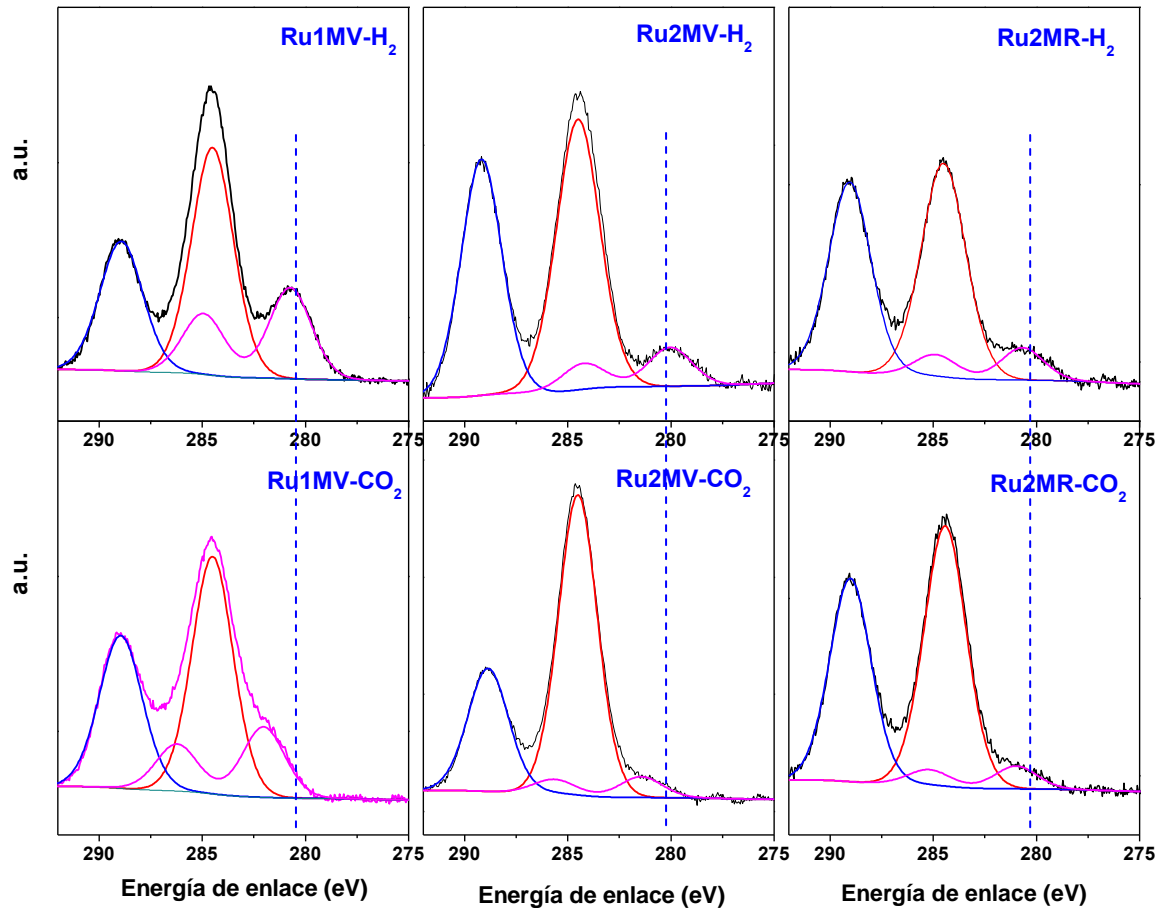


Figura IV.10. Espectros XPS de los catalizadores expuestos a una atmósfera reductora (H₂(5%)-Ar) y oxidante (CO₂(30%)-Ar) a 400 °C en la cámara de reacción del equipo.

Estudios de los catalizadores mediante espectroscopia Raman in situ en atmósferas reaccionantes

Los catalizadores fueron expuestos a mezclas con composición similar a la alimentación en las reacciones de reformado seco y combinado de metano y monitoreados mediante espectroscopia Láser Raman. En la Figura IV.11 se muestran los espectros Raman de los diferentes catalizadores reducidos a 550°C expuestos a la

atmósfera reaccionante con una composición de 10% CH₄, 10% CO₂ y Ar. El catalizador Ru1MV en la experiencia anterior, mostró una alta reactividad del La₂O₂CO₃ tipo Ia e incipiente formación del La₂O₃ incluso a bajas temperaturas (Figura IV.9). En este caso, cuando se expone el sólido reducido a la mezcla de reactivos se observa una baja reactividad del La₂O₃ para la formación de los oxicarbonatos. En este catalizador, la fase La₂O₃ podría presentar una elevada estabilidad en las condiciones analizadas. Además, puede observarse la incipiente formación de la fase de La₂O₂CO₃ tipo II (Figura IV.11.a) para un tiempo de 120 min. Esto se evidencia por la aparición de las señales a 358 y 1089 cm⁻¹. En todos los sólidos se observa que para todos los catalizadores luego de 50 min en mezcla reaccionante aparecen las señales características del carbón grafitico (1339 y 1590 cm⁻¹).

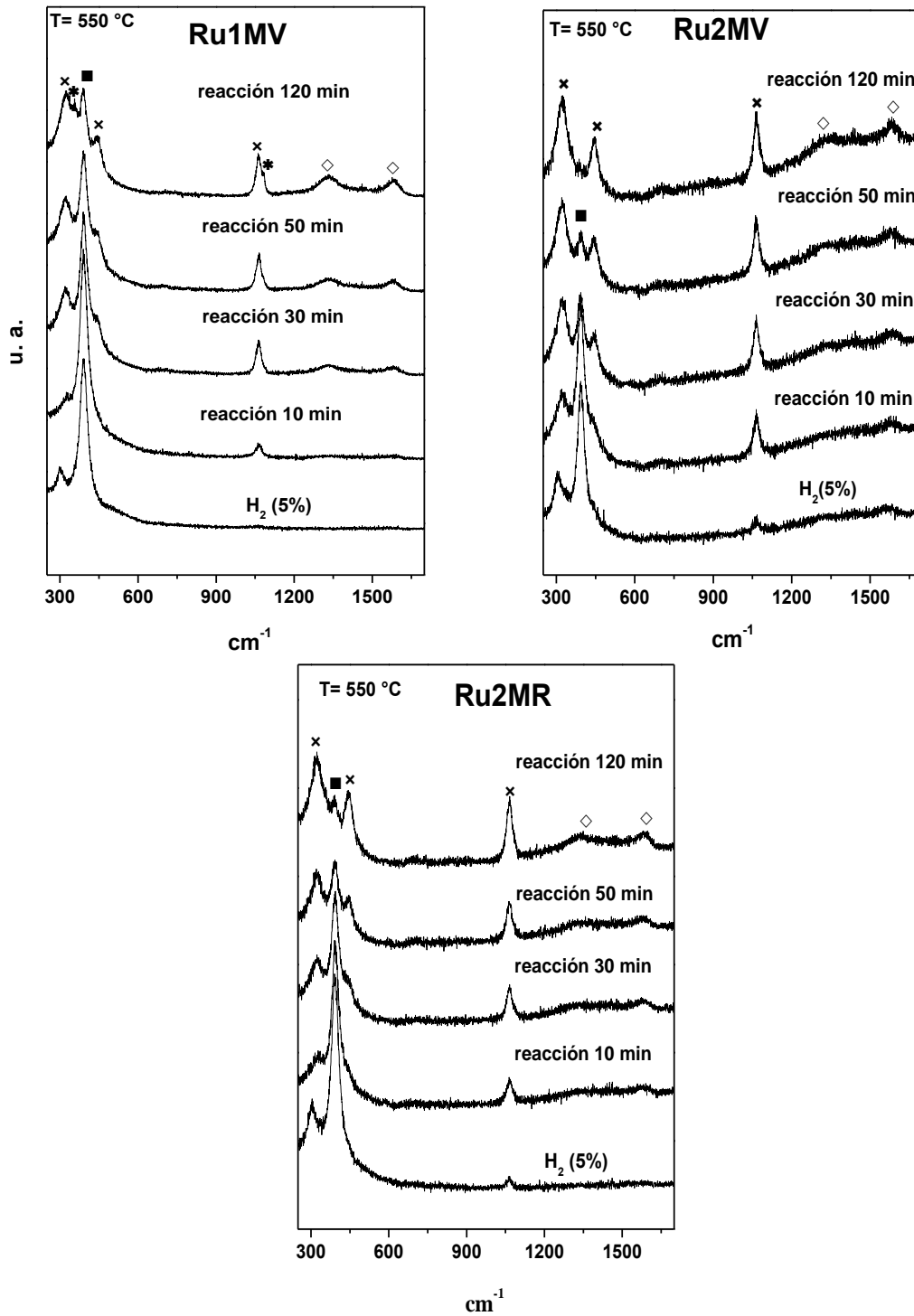
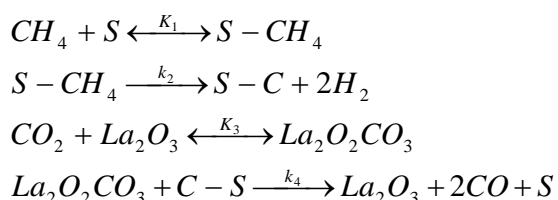


Figura IV.11. Raman in situ de los sistemas catalíticos expuestos a una mezcla de alimentación de DRM con una composición de 10% CH₄, 10% CO₂ y Ar a 550 °C. Referencias: La₂O₃ (■), La₂O₂CO₃-tipo Ia (×) y La₂O₂CO₃-tipo II (*).

La Figura IV.12 muestra el espectro Raman de los tres catalizadores reducidos a 550 °C y expuestos a la mezcla de reactivos con una composición de 20% CH₄, 18% CO₂, 15% CO, 10% H₂ y Ar. Esta mezcla tiene una composición similar a la que se obtendría en el reactor cuando el sistema de reacción alcanza el equilibrio entre reactivos y productos.

Se observa que para todos los catalizadores cuando se cambia de la atmósfera reductora a la mezcla de reactivos, aparecen las señales correspondientes al carbón grafitico, como así también es evidente la formación de la fase oxicarbonato tipo Ia (296 a 450 y 1060 cm⁻¹). Con esta mezcla de reactivos y productos en equilibrio, se observó el mismo comportamiento que en la experiencia anterior cuando se alimentaba CH₄ y CO₂. Para los tres sólidos, se observaron los mismos cambios aunque estos fueron más pronunciados y se produjeron a tiempos más cortos, como se esperaba.

Para analizar el rol de los oxicarbonatos en el mecanismo de reacción se decidió cambiar de la atmósfera reaccionante a una atmósfera inerte (Figura IV.12). Se observa la desaparición de las bandas de carbón grafitico a 1339 y 1590 cm⁻¹ y la aparición de la señal a 400 cm⁻¹ correspondiente al La₂O₃ que podría formarse por la reacción de los oxicarbonatos con el carbón depositado en los sitios activos del catalizador [19]. Este es el cuarto paso del mecanismo de reacción propuesto para catalizadores de Ru soportados en La₂O₃ [19]:



Estos estudios de Raman in situ indican que las fases de oxicarbonatos de lantano cumplen un rol en la actividad y estabilidad de los sistemas catalíticos basados en lantano.

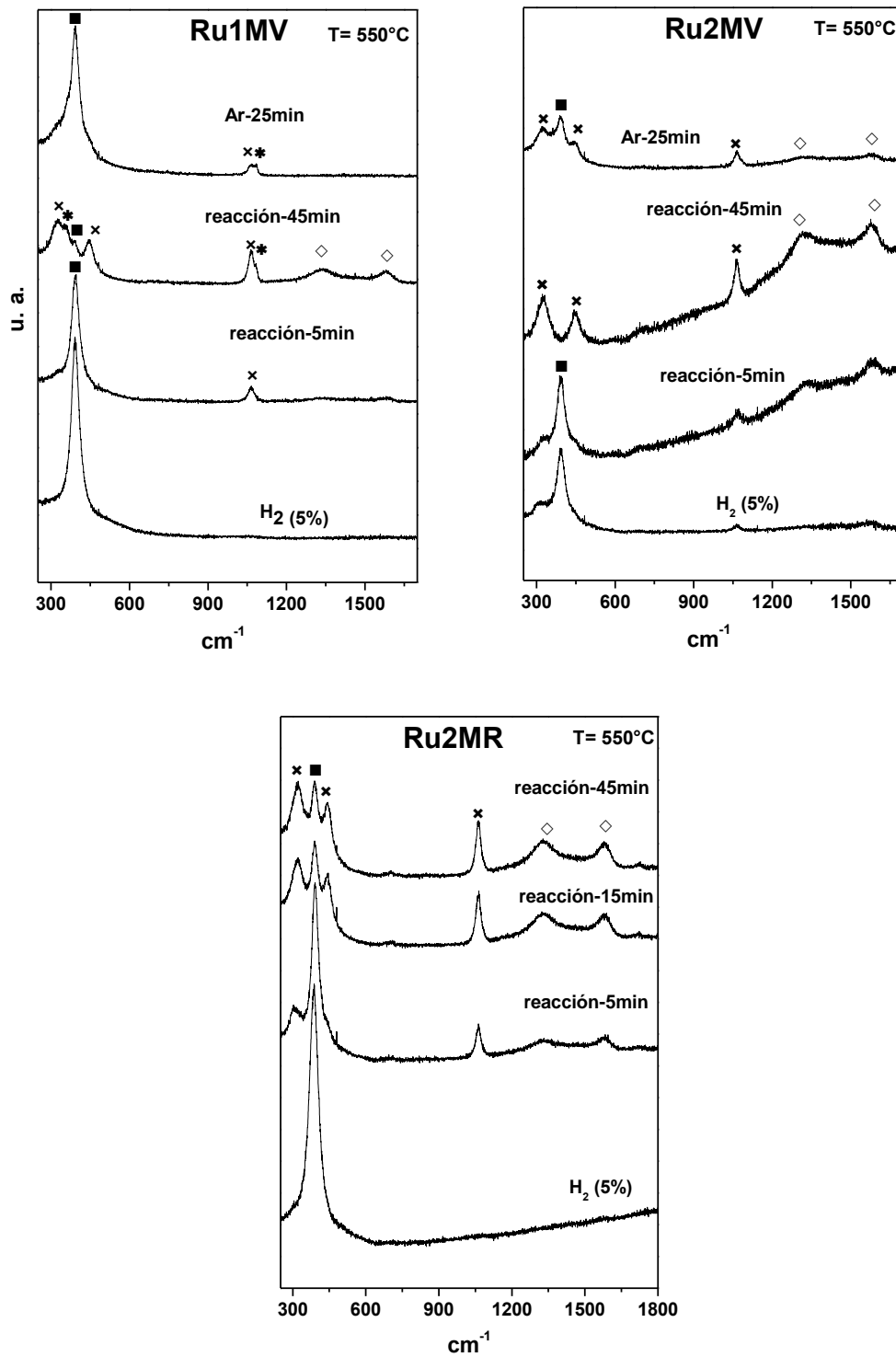


Figura IV.12. Raman in situ de los sistemas catalíticos expuestos a una mezcla de alimentación de DRM con una composición de 20% CH₄, 18%CO₂, 15%CO, 10%H₂ y Ar a 550 °C. Referencias: La₂O₃ (■), La₂O₂CO₃-tipo Ia (×) y La₂O₂CO₃-tipo II (*).

En condiciones de alimentación de CRM, se profundizaron los cambios observados para la reacción de reformado seco de metano (Figura IV.13). Para el catalizador Ru1MV se observó la formación de la fase de oxicarbonato tipo II mas pronunciada y a menores tiempos comparado con las condiciones de DRM. En el catalizador Ru2MV, la fase activa se re-oxidó parcialmente y esta podría ser la causa de la más baja actividad de este sólido (Tabla IV.4).

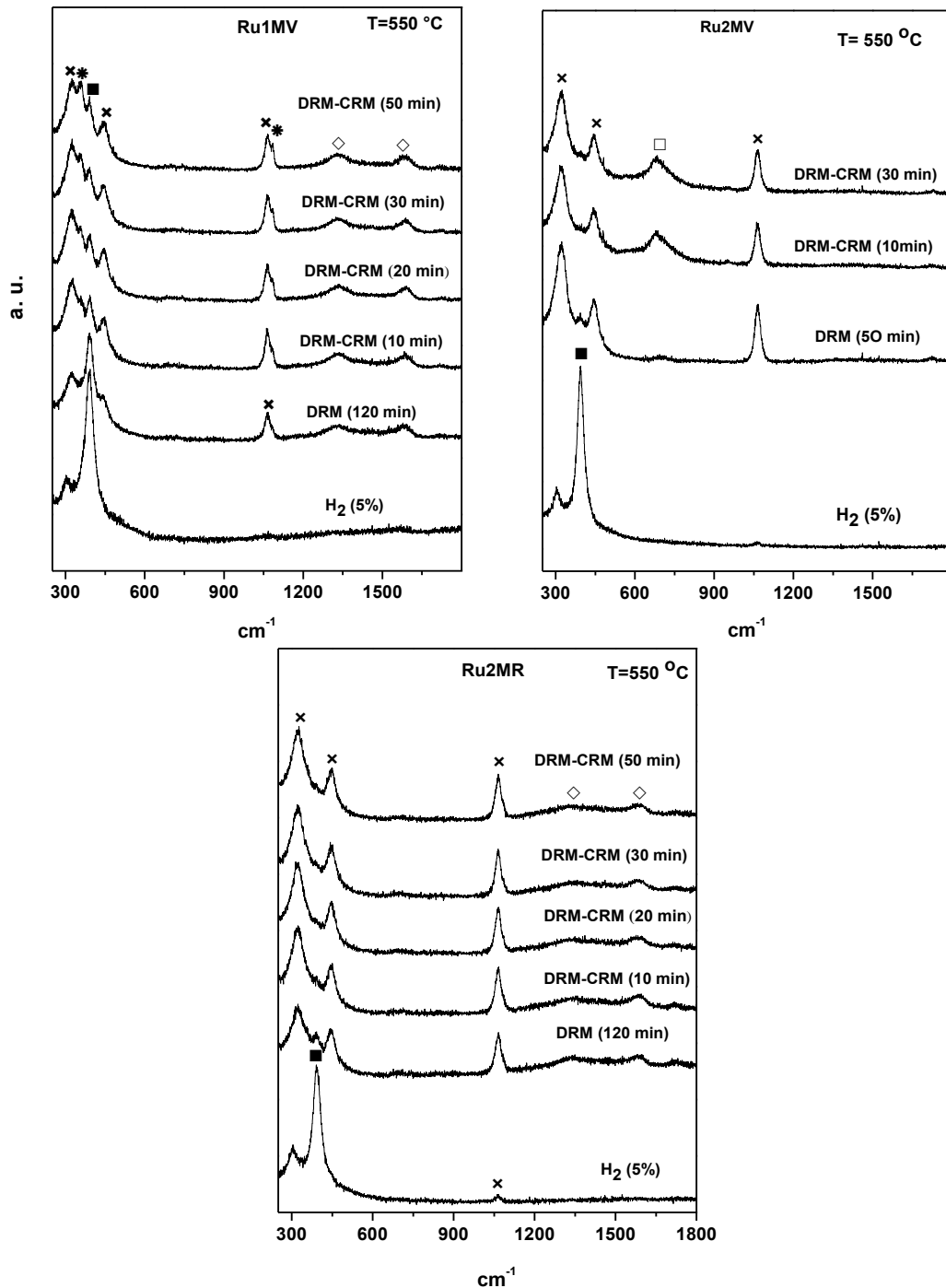


Figura IV.13. Raman in situ de los sistemas catalíticos expuestos a mezclas de alimentación de DRM (10% CH₄, 10% CO₂ y Ar) y CRM (CH₄/O₂=3) a 550 °C. Referencias: RuOx (□), La₂O₃ (■), La₂O₂CO₃-tipo Ia (×) y La₂O₂CO₃-tipo II (*).

Para entender el comportamiento de los catalizadores, se realizaron diferentes cambios en la alimentación y se monitoreó mediante LRS in situ (Figura IV.14). Después de la etapa de reacción en las condiciones de CRM, el catalizador Ru1MV fue expuesto a flujo de inerte (Ar) y se observó la re-oxidación de las partículas de rutenio. Esto podría deberse a la descomposición de la fase de oxicarbonato de lantano produciendo CO₂ que re-oxida el Ru⁰. Posteriormente, el sólido se puso nuevamente en contacto con la mezcla de reactivos de CRM y se observó que este no cataliza la reacción ya que las fases La₂O₃ y RuOx permanecen presentes. Luego de esta etapa se alimentó, la mezcla de reactivos DRM y se observó la re-reducción, debido a desaparición de la señal en la región de 600-700 cm⁻¹ y la formación incipiente de la fase de oxicarbonato de lantano.

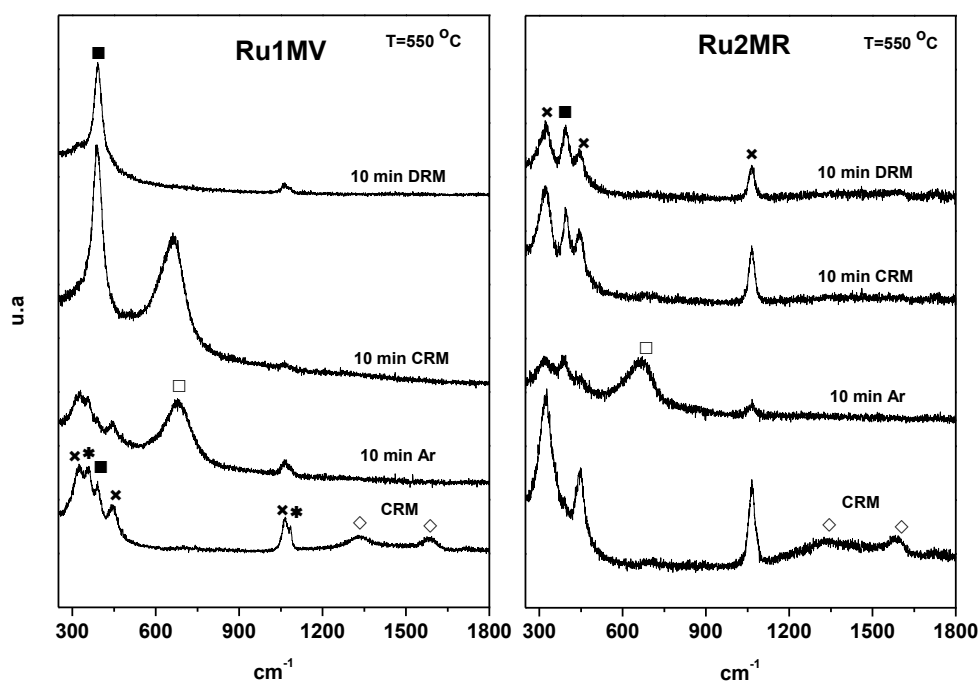


Figura IV.14. Raman in situ de los sistemas catalíticos expuestos a diferentes tratamientos térmicos con ciclos de Ar, DRM y CRM a 550°C. Referencias: RuOx (□), La₂O₃ (■), La₂O₂CO₃-tipo Ia (×) y La₂O₂CO₃-tipo II (*).

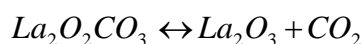
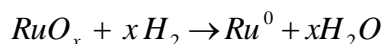
El comportamiento de los catalizadores confirma las etapas para el mecanismo de reacción propuesto para los sólidos de Ru soportados [19]. Las especies presentes luego de cada tratamiento para cada catalizador se resumen en la Tabla IV.6 y a continuación se remarcan las evidencias más notables obtenidas de los mismos.

Tabla IV.6. Especies presentes en los catalizadores en las diferentes atmósferas, seguidas mediante espectroscopia Raman

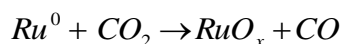
Tratamiento	Catalizador			Figura
	Ru1MV	Ru2MV	Ru2MR	
H ₂ , 400°C	Ru ⁰ , La ₂ O ₃	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia	IV.9
H ₂ , 550°C	Ru ⁰ , La ₂ O ₃	Ru ⁰ , La ₂ O ₃	Ru ⁰ , La ₂ O ₃	IV.9
CO ₂ , 550°C	RuO _x , La ₂ O ₃	RuO _x , La ₂ O ₃	RuO _x La ₂ O ₃	IV.9
DRM, 550°C				
(10%CH ₄ , 10% CO ₂ y Ar)	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia y II,	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia, C	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia, C	IV.11
(20%CH ₄ , 18% CO ₂ , 15% CO, 10%H ₂ y Ar)	C grafitico			IV.12
DRM, Ar	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia y II	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia C(t) ^a	-	IV.12
DRM, 120 min	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia y II,	RuO _x , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia	Ru ⁰ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia, C(t) ^a	IV.13
CRM, 30 min	C			
CRM, Ar, CRM	RuO _x , La ₂ O ₃	-	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia	IV.14
CRM, Ar, CRM, DRM	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia (t) ^a	-	Ru ⁰ , La ₂ O ₃ , La ₂ O ₂ CO ₃ -Ia	IV.14

^a (t) se detectaron trazas

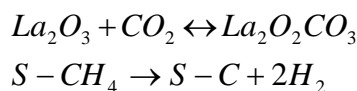
En el primer experimento realizado se estudió la reducción de las partículas metálicas en función de la temperatura y además se observaron transformaciones en las especies de lantano, lo cual podría representarse a través de las siguientes reacciones:



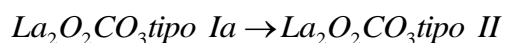
En corrientes ricas en CO₂ ocurre la re-oxidación del metal activo:



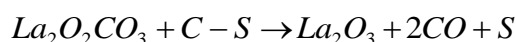
Sin embargo, en las condiciones de DRM para las dos concentraciones estudiadas se observa la formación del oxicarbonato y de carbón gráfico y no se detecta la reoxidación del Ru:



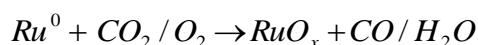
Para el caso del catalizador Ru1MV, además se produce la siguiente transformación de fases:



Por otra parte, si después de un tiempo en condiciones de reacción se alimenta Ar, se observa la formación del óxido de lantano y la desaparición de los depósitos carbonosos en acuerdo con la siguiente etapa propuesta en el mecanismo de reacción:



En condiciones de CRM, ocurren las mismas reacciones que para el caso de DRM y además en el catalizador Ru2MV se observa la re-oxidación de las partículas del Ru metálico:



Esta podría ser la causa de la baja actividad de este sólido (Tabla IV.5).

Por último, se realizaron ciclos en los cuales se expuso al sólido a diferentes atmósferas y los resultados fueron resumidos en la Figura IV.14. Luego de estos tratamientos térmicos de los sólidos monitoreados mediante espectroscopia Raman se concluye que en el sólido Ru1MV se podrían re-reducir las partículas activas, en la mezcla reaccionante del reformado seco de metano. Por otra parte, en el catalizador Ru2MR las partículas de Ru reoxidadas se podrían re-reducir aún en atmósferas más oxidantes, tales como la mezcla de reactivos de CRM.

IV.8. Estudios de catalizadores usados en la reacción de reformado combinado

Los espectros de los catalizadores de Ru usados se muestran en la Figura IV.15 comparados con la fase sintetizada de La₂O₂CO₃-tipo II. Todos los sólidos fueron usados en condiciones de CRM durante más de 90 h. y presentan picos a 358, 384, 747, y 1086 cm⁻¹ asignados al La₂O₂CO₃-tipo II. Como se mencionó anteriormente, las bandas en la región de los 350-400 cm⁻¹ fueron asignados a los modos fundamentales de La-O. Además, las bandas en la región de 700-1500 cm⁻¹ corresponden a la vibración de los grupos CO₃²⁻ en la fase tipo II. Las pequeñas señales que aparecen alrededor de 1400 cm⁻¹ (Figura IV.12) se deben a la vibración ν_4 de CO₃²⁻.

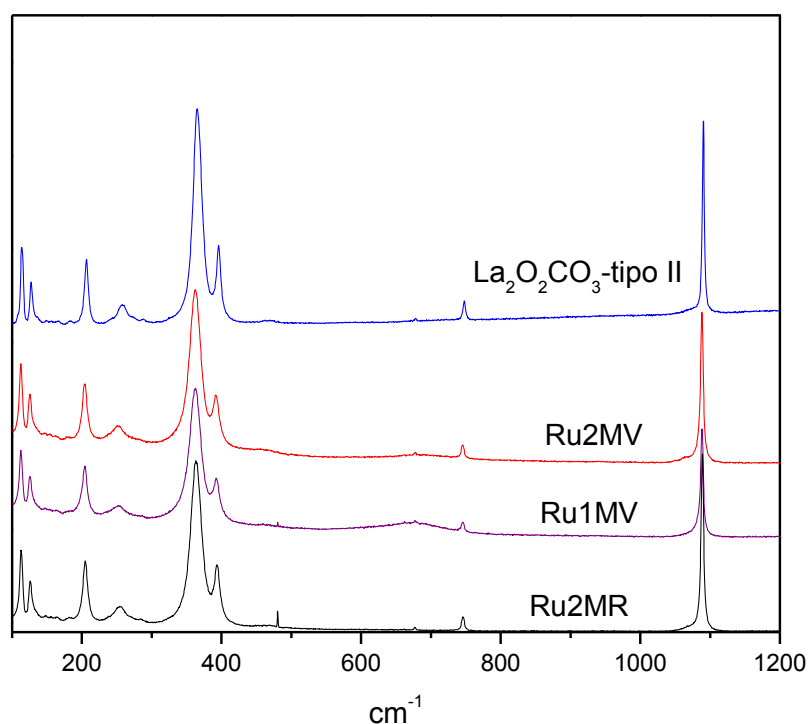


Figura IV.15. Espectros Raman de la fase La₂O₂CO₃- tipo II y de los catalizadores usados en condiciones de la reacción de reformado combinado de metano y comparados con la fase de La₂O₂CO₃ tipo II.

La espectroscopia Raman es un método eficaz para estudiar las propiedades de las diferentes especies de carbón [20-22], incluyendo el carbón catalítico, los nanotubos de carbón, partículas de carbón, las películas de carbón, y el diamante sintético. Los espectros Raman de las diversas formas de grafito se han debatido ampliamente en la literatura [23]. Las transiciones de primer orden se encuentran entre 1200 y 1700 cm⁻¹.

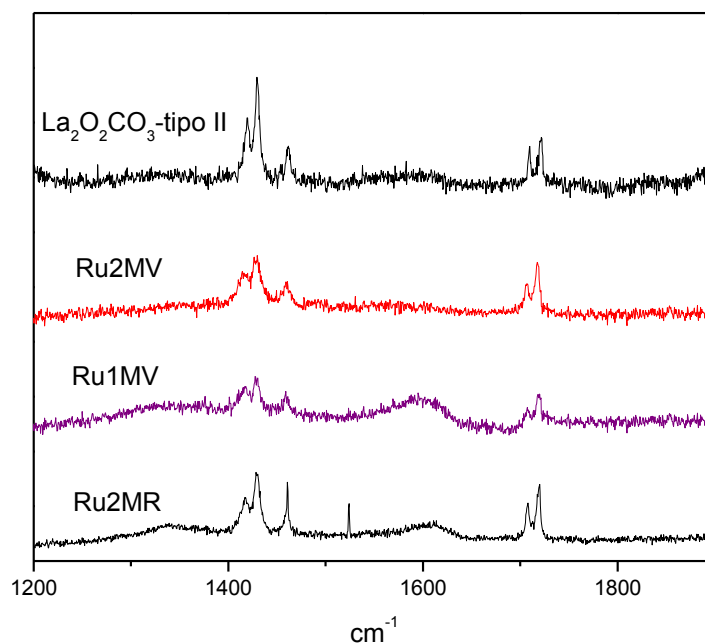


Figura IV.16. Espectros Raman de los catalizadores usados en condiciones de reacción de reformado combinado de metano.

La Figura IV.16 muestra los espectros Raman de los diferentes catalizadores de rutenio ensayados en las condiciones de CRM durante más de 90 h. Los espectros para Ru1MV y Ru2MR muestran un grupo de bandas similares en 1339 cm^{-1} (modo D), 1593 cm^{-1} (modo G) con un hombro en 1612 cm^{-1} (en modo D). La naturaleza de los depósitos de carbón gráfico puede deducirse de la observación de las bandas G y D. Sin embargo el catalizador Ru2MV no formó carbón gráfico.

La naturaleza gráfica de los depósitos carbonosos puede deducirse de la observación de las bandas G y D. La banda a 1593 cm^{-1} , nombrada mediante la letra G es el modo E_{2g} del grafito bulk; se puede relacionar su escala de intensidad con el tamaño de cristal. La banda a 1620 cm^{-1} fue asignada al análogo modo E_{2g} para las capas de grafito situado en el límite de los cristales y fue designado mediante las letras E'_{2g} o D'. Este es sensible a la composición del material en contacto con las capas superficiales del grafito, que modifica su entorno electrónico. La señal alrededor de 1340 cm^{-1} se denomina banda D (desorden). Wang et al. [24] han sugerido que esta

banda es debida a defectos geométricos generando las vibraciones en bordes, siendo su frecuencia independiente de la composición química o la preparación de la muestra.

En un trabajo realizado sobre catalizadores de Rh y Pt se realizó el ajuste de las señales correspondiente a las bandas D, G y D' [5]. En catalizadores de Rh y Pt basados en La se obtuvo que los depósitos de carbono no afectan a la actividad después de 100 horas de operación en un reactor de membrana.

En este mismo sentido, en nuestros catalizadores no afecta a la actividad en los sólidos luego de 90 h en reacción. Este comportamiento podría estar relacionado con los sitios en los que el carbón se deposita y/o en el papel que juega el carbón de intermediario de dicha reacción. Además, en otros catalizadores usados tales como Ru/La₂O₃ [1], no se ha detectado la deposición de carbón mediante medidas de TGA (límite de detección = 0,1 $\mu\text{g mg}_{\text{catalizador}}^{-1}$). Sin embargo, se detectó a través de espectroscopia Láser Raman una pequeña cantidad de carbón gráfico, siendo esta técnica mucho más sensible.

IV.9. Conclusiones parciales

Todos los sólidos fueron activos y estables para la reacción de reformado seco y combinado de metano. Los catalizadores con el nuevo soporte sintetizado son más activos que los Ru/La₂O₃ estudiados en trabajos previos [1].

Mediante difracción de rayos X se determinó que está presente la fase de La₂O₂CO₃-tipo Ia, en los soportes sintetizados y que dicha fase no se modificó al incorporarle el metal activo. Esto fue corroborado mediante espectroscopia Láser Raman. También se observó que, como es de esperar, la concentración superficial de Ru (Ru3p/La) es mayor para el caso que se incorpora el metal mediante impregnación húmeda. Para los tres catalizadores estudiados la relación CO₃²⁻/O⁵³¹ es cercana a la teórica de 0,33 indicando que en la superficie está presente la especie carbonato.

Los resultados de LRS in situ en flujo de H₂ mostraron que al tratar los sólidos en una atmosfera reductora (5% H₂-Ar) se produjo la reducción de los óxidos a Ru⁰ a una temperatura entre 250 y 400 °C, en concordancia con los resultados de TPR. El catalizador Ru1MV que presenta mayor relación Ru/La superficial es el catalizador que presenta mayor reactividad de los oxicarbonatos ya que la señal del La₂O₃ aparece a más baja temperatura de reducción (400 °C). En este sentido, cuando este sólido reducido fue expuesto a la mezcla reaccionante, se observó una baja reactividad del La₂O₃ para la formación de los oxicarbonatos. Además, en los tres sólidos se detectó carbón grafitico, siendo que éste desaparece al cambiar la atmósfera a gas inerte.

En condiciones de alimentación de CRM, se profundizaron los cambios observados para la reacción de reformado seco de metano. Para el catalizador Ru1MV se observó la formación de la fase de oxicarbonato tipo II. En el catalizador Ru2MV, el Ru se re-oxidó parcialmente y esta podría ser la causa de la más baja actividad de este sólido.

Luego de realizar diferentes cambios en la alimentación monitoreadas mediante LRS in situ se concluye que en el sólido Ru1MV se podrían re-reducir las partículas de Ru, en la mezcla reaccionante del reformado seco de metano. Por otra parte, en el catalizador Ru2MR las partículas de Ru reoxidadas se podrían re-reducir aún en atmósferas más oxidantes, tales como la mezcla de reactivos de CRM.

En los sólidos usados en CRM después de largo tiempo en reacción, se produjo el cambio de fase a La₂O₂CO₃-tipo II. Sin embargo, la superficie específica en los catalizadores usados sigue siendo superior a la de La₂O₃.

Los estudios de Raman in situ permitieron avanzar en el conocimiento de las transformaciones de los sólidos producidas durante la reacción y su influencia en la actividad y estabilidad de los mismos.

IV.10. Referencias

- [1] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 38-46.
- [2] F. Pompeo, N. Nichio, O. Ferretti, D. Resasco. *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1399-1405.
- [3] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki; *Appl. Catal. A General*, 179 (1999) 247-256.
- [4] S. Irusta, J. Múnera, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 147-158.
- [5] L. Cornaglia, J. Múnera, S. Irusta, E. Lombardo. *Appl. Catal. A: Gen.* 263 (2004) 91-101.
- [6] R. Turcotte, J. Sawyer, L. Eyring. *Inorg. Chem.* 8 (1969) 238-246.
- [7] M. Scheithaeur, H. Knözinger, H.M. Vannice. *J. Catal.* 178 (1998) 701-705.
- [8] S. Chan, A. Bell. *J. Catal.* 89 (1984) 433-441.
- [9] D.L. Hoang, A. Dittmar, M. Schneider, A. Trunschke, H. Lieske, K. Brzezinka, K. Witka. *Thermochim. Acta* 400 (2003) 153-163.
- [10] G. Yan, T. Wu, W. Weng, H. Toghiani, R.K. Toghiani, H.L. Wan, C.U. Pittman. *J. Catal.* 226 (2004) 247-259.
- [11] H. Chan, C. G. Takoudis, M.J. Weaver. *J. Catal.* 172 (1997) 336-345.
- [12] Y. Liu, F. Huang, J. Li, W. Weng, C. Luo, M. Wang, W. Xia, C. Huang, H. Wan. *J. Catal.* 256 (2008) 192-203.
- [13] H. Madhavaram, H. Idriss, S. Wendt, Y.D. Kim, M. Knapp, H. Over, J. Abmann, E. Löffler, M. Muhler. *J. Catal.* 202 (2001) 296-307.
- [14] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott, J. Goldwasser. *Appl. Catal. A: Gen.* 170 (1998) 307-314.
- [15] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika. *J. Catal.* 207 (2002) 66-75.
- [16] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos. *J. Catal.* 151 (1994) 439-452.
- [17] J.M. Wei, E. Iglesia. *J. Catal.* 225 (1) (2004) 116-127.
- [18] J.F. Múnera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar, M. Schmal. *J. Catal.* 245 (2007) 25-34.
- [19] C. Carrara, J. Múnera, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Top. Catal.* 51 (2008) 98-106.
- [20] C. Klinke, R. Kurt, J.M. Bonard, K. Kern. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 11191-11195.

- [21] R. Escribano, J.J. Sloan, N. Siddique, N. Sze, T. Dudev. *Vibrational Spectroscopy*, 26 (2001) 179-186.
- [22] L. Cornaglia, A. Gellman. *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (1997) 2755-2765.
- [23] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126-1130.
- [24] Y. Wang, D.C. Alsemeyer, R. Mc Creery. *Chem. Materials*, 2 (1990) 557.

Capítulo V

Catalizadores nanoparticulados de Ru soportados sobre titanosilicato microporoso ETS-10.

Los catalizadores de rutenio soportados han demostrado ser efectivos en las reacciones de reformado seco de metano para producir hidrógeno. El titanosilicato ETS-10 posee propiedades adecuadas para dispersar fases de Ru. Se han seguido diferentes alternativas de incorporación de rutenio: impregnación a humedad incipiente (RuH), intercambio iónico (RuI) y en el gel de síntesis (RuG).

Se estudió el efecto del tiempo de síntesis en la superficie específica y el volumen de poros de los soportes. Con estos resultados se optimizó dicho sustrato y se eligió un sólido para soportar el Ru. Mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión se observó la morfología, tamaño y distribución de las partículas de Ru en los soportes.

Se completó la caracterización de las especies presentes utilizando ICP, TGA, TPR, UV-Vis y XPS.

Los catalizadores RuH y RuI fueron activos y estables para la reacción de reformado seco de metano. Estos resultados muestran la potencial aplicación del ETS-10 como soporte en catalizadores de Ru para la producción de H₂.

V.1. Introducción

La incorporación simultánea de Ti octaédrico [TiO₆]²⁻, y Si tetraédrico [SiO₄], en materiales microporosos ha conducido a una nueva familia de titanosilicatos cristalinos microporosos. Estos materiales estarían inspirados principalmente en otros similares hallados en la naturaleza. Su aparición generó un gran interés fundamentalmente desde el punto de vista de los procesos catalíticos y de intercambio iónico. El Engelhard titanosilicate Structure 10 (ETS-10) es, dentro de la familia de los titanosilicatos uno de los principales materiales, presentando una estructura inorgánica microporosa similar a las zeolitas [1]. De hecho, resultan extraordinarias las similitudes topológicas entre el ETS-10 y la zeolita β (aluminosilicato de canales tridimensionales, con microporos de

0,71 x 0,73 nm). En el titanosilicato los átomos de Ti están conectados octaédricamente a cuatro átomos de Si y a dos átomos de Ti a través de enlaces oxígeno, originándose una estructura tridimensional con un importante grado de desorden [2]. El material desordenado puede describirse a través de dos polimorfos ordenados A y B, dispuestos en capas (Figura V.1). La estructura porosa formada por anillos de 12, 7, 5 y 3 miembros posee un sistema de poros tridimensionales cuyo diámetro mínimo está definido por los anillos de 12 miembros, con un tamaño de microporos de 0,49 x 0,76 nm. A la red de tetraedros de SiO₄ y octaedros de TiO₆ se asocia una carga de -2 compensada por cationes localizados principalmente en sitios adyacentes a las cadenas de Ti y dentro de los anillos de 12 y 7 miembros. La estequiometría del ETS-10 está dada por M₂TiSi₅O₁₃.4H₂O siendo M: Na⁺ y K⁺ los cationes de compensación. La densidad catiónica es elevada, aproximadamente equivalente a la de una zeolita con relación Si/Al=2,5, por ejemplo zeolita Y.

Este titanosilicato presenta algunas ventajas sobre otros materiales similares, como son: la posibilidad de síntesis partiendo de diferentes fuentes de Ti; la obtención de una fase pura en ausencia de agente estructurante; la alta capacidad de intercambio iónico y sustitución isomórfica permitiendo la modificación de sus propiedades de adsorción y catalíticas; la hidrofiliicidad y basicidad.

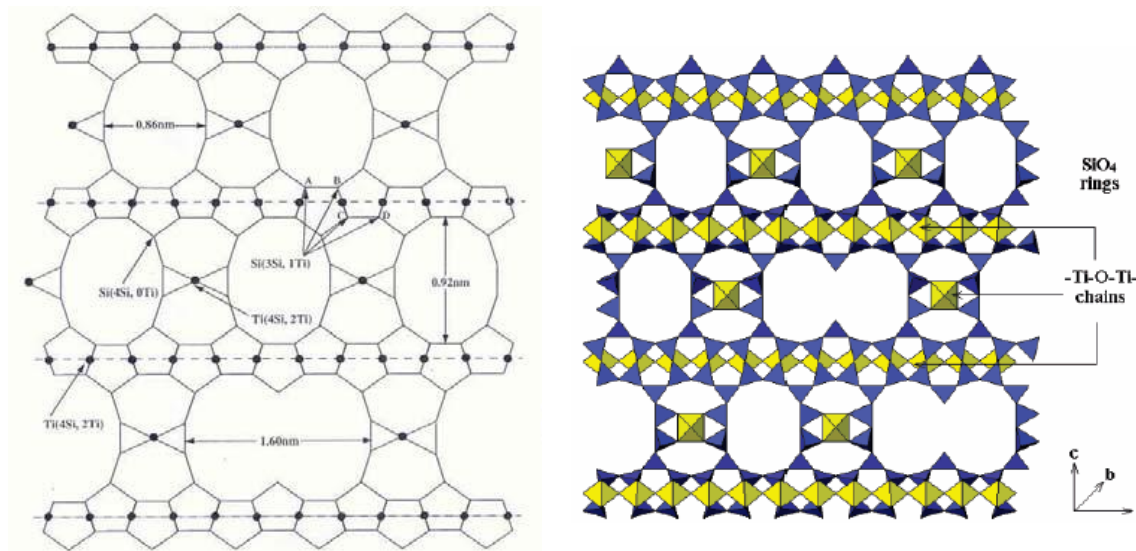


Figura V.1. Estructura de ETS-10 [1]. Los poliedros amarillos son octaedros TiO₆ que están en las direcciones a y b. Los poliedros azules son tetraedros SiO₄ formando anillos de 12 miembros. Los poros dobles surgen de los defectos en el apilamiento del material desordenado intrínsecamente.

Se han reportado escasos trabajos donde utilizan al ETS-10 como soporte de catalizadores, sin embargo se presentan resultados alentadores relacionados con la actividad y selectividad de los mismos. Anderson y colaboradores [3] han sintetizados Pt/ETS-10 para reformado de n-hexano presentando estos sólidos una selectividad muy elevada. Además, Santamaría y colaboradores [4] han utilizado catalizadores de Pt/ETS-10 para la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂, CO₂ y H₂O.

Bueno y colaboradores [5] utilizaron materiales similares (NaY y mordenita) como soportes para catalizadores de rutenio para la reacción de reformado seco de metano. Estos autores encontraron una relación H₂/CO cercana a 1, lo que indicaría que la reacción RWGS se minimiza con dichos sólidos. La preparación de catalizadores efectivos para el reformado de metano, tiene como problema principal, lograr que éstos posean elevada resistencia a la desactivación debido a la formación de coque [6,7]. En presencia de metales nobles dispersos en sustratos adecuados de elevada superficie específica se puede inhibir la formación de carbón y mejorar la actividad y la estabilidad del catalizador.

En este capítulo se presenta el desarrollo de catalizadores de Ru soportados sobre ETS-10 con alta resistencia a la deposición de carbón para el reformado seco de metano a temperaturas moderadas (550 °C). Se llevó a cabo la síntesis hidrotermal del titanosilicato ETS-10 y se incorporó el rutenio mediante diferentes métodos. Los catalizadores y los soportes fueron caracterizados mediante DRX, adsorción de N₂, ICP, SEM, TEM, TGA, TPR, UV-Vis y XPS.

V.2. Optimización del titanosilicato microporoso ETS-10

Se preparó titanosilicato ETS-10 utilizando como fuente de Ti al TiO₂ [8]. La Figura V.2 muestra los difractogramas de los sólidos preparados con distintos tiempos de síntesis a 230 °C comparados con una fase de referencia [1]. Puede observarse la presencia del titanosilicato ETS-10 de alta cristalinidad para todos los tiempos analizados. La reflexión a 25,2° refleja la presencia de TiO₂ remanente; esta señal disminuye al aumentar el tiempo de síntesis, desapareciendo para 48 h. Además, para 24 y 48 h se puede observar la presencia de ETS-4 como impureza. La aparición de esta fase al incrementar el tiempo ha sido observada por otros autores [9].

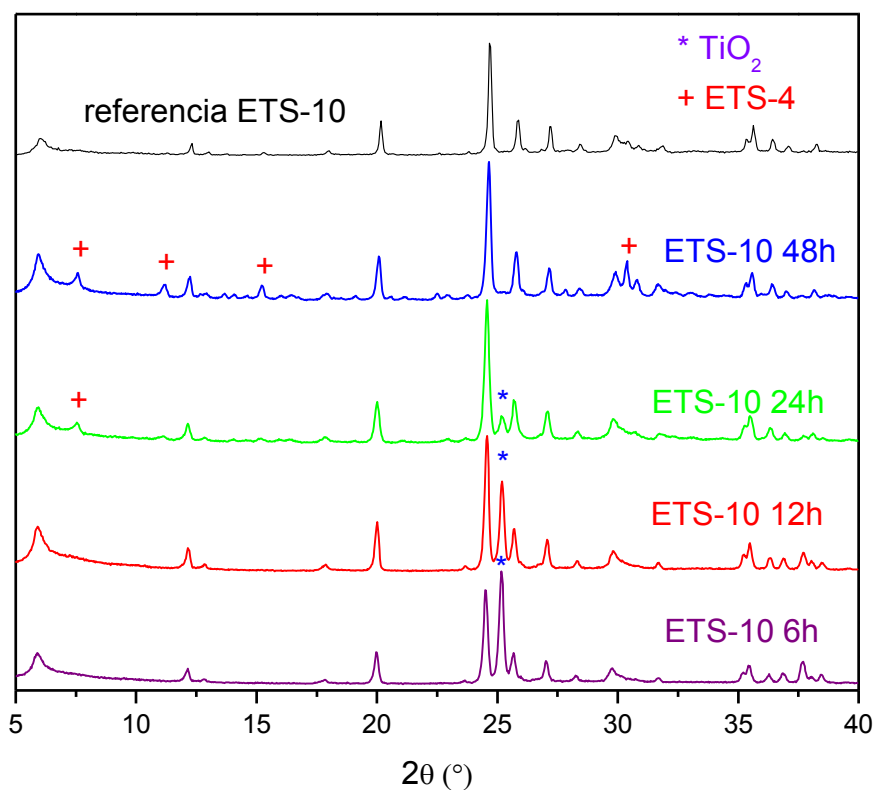


Figura V.2. Difractogramas de ETS-10 obtenidos con diferentes tiempos de síntesis (6, 12, 24 y 48 h) comparados con la referencia [1].

Mediante medidas de adsorción-desorción de N_2 , se calcularon el área específica y el volumen de poros específico para los sólidos sintetizados. Como puede observarse en la Tabla V.1, a medida que aumenta el tiempo de síntesis se incrementan el área específica y el volumen de poros de los cristales sintetizados. Los valores de área específica de muestras de ETS-10 que pueden encontrarse en la literatura resultan ser bastante diferentes entre si, por ejemplo, varían desde 230 hasta 460 m^2/g [10-14]. Nuestros sólidos alcanzaron el valor máximo de superficie específica ($266 m^2 g^{-1}$) y de volumen de poros para un tiempo de síntesis de 24 h. Cuando se incrementó a 48 h, la superficie específica se redujo a $229 m^2 g^{-1}$.

Tabla V.1. Análisis textural y relaciones Si/Ti para los sólidos de ETS-10 con distintos tiempos de síntesis.

Sólidos	Área BET (m ² /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Si/Ti ICP	Si/Ti EDX
ETS-10 6 h	174	0,07	1,9	1,7
ETS-10 12 h	187	0,08	2,7	3,7
ETS-10 24 h	266	0,12	4,1	4,6
ETS-10 48 h	229	0,10	4,5	4,8

A través de la microscopía electrónica de barrido se consigue una buena imagen del material, pudiendo comprobar la morfología y tamaño de los cristales. En la Figura V.3 se muestra una imagen de uno de los sólidos sintetizados, con la morfología típica de cristales en forma de bipirámides truncadas, similares a los reportados en trabajos anteriores que utilizan diversas fuentes de Ti [1,8,15]. Los tamaños de partículas para 6, 12 y 24 h están en el rango de 400-500 nm (Figura V.3). Sin embargo, para 48 h los tamaños de partículas fueron de alrededor de 600 nm (Figura V.4).

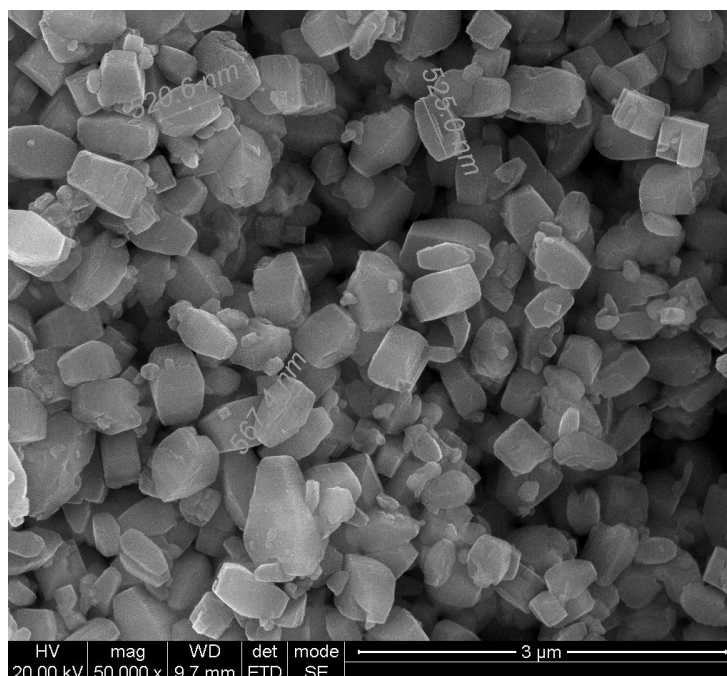


Figura V.3. Imagen SEM del sólido de ETS-10 24h.

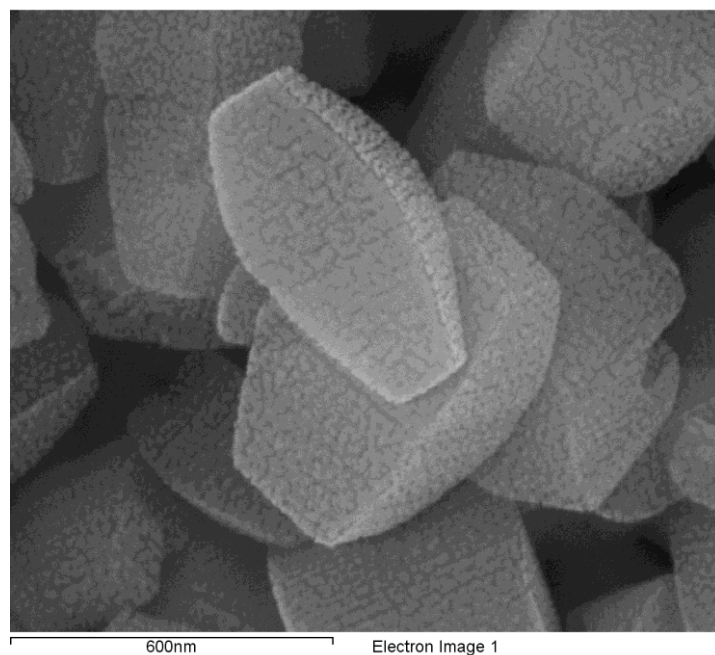


Figura V.4. Imagen SEM del sólido de ETS-10 48h.

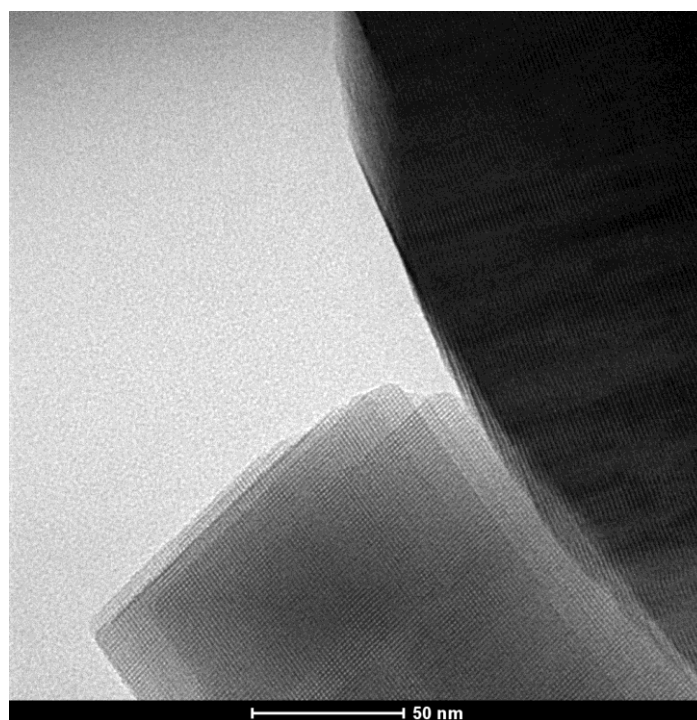


Figura V.5. Imagen TEM del sólido de ETS-10 24h.

Un mayor detalle de los cristales se pueden obtener con un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura V.5). Esta técnica ha permitido observar la naturaleza de los cristales de ETS-10 [9,16]. Dado que durante la preparación de la muestra para experiencias de TEM, las partículas se depositaron al

azar en una rejilla de carbono, se pueden observar dos caras de los cristales en la Figura V.5. En la parte superior derecha de esta figura se observa una partícula de un cristal con su eje c paralelo al plano de la imagen, mientras que en la parte inferior se puede ver una partícula que tiene su eje c orientado perpendicularmente al plano de la imagen o plano c. En esta partícula cristalina pueden observarse claramente las distancias entre canales de la estructura del ETS-10 y el detalle de los defectos de doble poro que son creados por la vinculación de dos canales durante el crecimiento [17,18]. Los poros de 12 miembros (0,49 nm x 0,76 nm) corren paralelos a las direcciones [1 0 0] y [0 1 0] en la estructura de ETS-10, entonces las líneas rectas que forman el enrejado en la partícula mencionada se corresponden con estos canales. A partir de esta imagen se puede medir la distancia entre los canales que es aproximadamente en 1,50 nm, en concordancia con lo reportado en bibliografía por Jeong et al (1,45 nm) [19,20].

La relación Si/Ti fue medida mediante ICP y también por EDX, siendo los valores obtenidos coincidentes. Como puede observarse en la Tabla V.1, a medida que aumenta el tiempo de síntesis, la relación Si/Ti se incrementa. Para el caso de la muestra obtenida con tiempos de síntesis de 24 y 48 h se alcanzaron valores cercanos a 5,5 que es el valor teórico de la ETS-10.

Se seleccionó el ETS-10 sintetizado en 24 h para utilizarlo como soporte de catalizadores de Ru. Para este sólido se obtuvo menor contenido de TiO₂ residual, la mayor área superficial y volumen de poros y la relación Si/Ti fue cercana a la teórica de ETS-10.

V.3. Caracterización de los catalizadores

Se sintetizaron catalizadores utilizando como compuesto precursor RuCl₃·3H₂O (Pureza: grado de reactivo analítico -Marca: Aldrich). Se siguieron tres estrategias: a) intercambio iónico (RuI) con soluciones diluidas (RuI-SD) y concentradas (RuI-SC) durante 21h; b) impregnación a humedad incipiente (RuH); c) incorporación de Ru en el gel de síntesis (RuG). La Tabla V.2 se presenta el contenido de Ru medido en los catalizadores mediante ICP. La carga de Ru de alrededor a 0,6 % en peso fue seleccionado teniendo en cuenta nuestro trabajo previo catalizadores de Ru soportado sobre óxidos basados en lantano [6,7]. En el caso de las muestras intercambiadas, se emplearon dos soluciones de concentraciones 0,0015 y 0,005 M con lo que se arribó a dos catalizadores con 1 y 4,2 % en peso de Ru, RuI-SD y RuI-SC, respectivamente.

En la tabla V.2 se comparan los valores de área específica, volumen de microporos y la relación Si/Ti de los catalizadores y del soporte de ETS-10 24 h. Para el caso de los sólidos intercambiados, los valores de área específica y volumen de microporos permanecieron constantes con respecto al soporte. Mientras que para el RuH se obtuvo una leve disminución y para el caso del catalizador RuG estos valores se incrementan un 15%. La relación Si/Ti alcanzó valores en el rango de 3,9-4,2 para los sólidos antes y después de incorporar la fase activa.

Tabla V.2. Análisis textural, concentración de Ru y relaciones Si/Ti medidas por ICP en los catalizadores de Ru comparados con el soporte ETS-10 24h.

Sólidos	Contenido de Ru ICP (%)	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Si/Ti ICP
ETS-10 24 h	-	266	0,12	4,1
RuH ^a	0,6	225	0,10	4,0
RuG ^b	0,5	305	0,13	4,4
RuI-SD ^c	1,0	247	0,10	3,9
RuI-SC ^d	4,2	267	0,11	4,2

^a Ru impregnado/ETS-10 24 h

^b RuCl₃ incorporado en la preparación del gel de síntesis

^c Ru intercambiado (solución diluída, 0,0015 M)

^d Ru intercambiado (solución concentrada, 0,005 M)

En la Figura V.6. se muestran los difractogramas de los catalizadores de Ru/ETS-10 frescos. Las señales presentes coinciden con las de referencia de la estructura de los titanosilicatos ETS-10. Notar que la señal a 25,2° atribuída a TiO₂, es menor en el catalizador RuG comparado con los demás sólidos y además, el pico a 31° del ETS-4 esta mejor definido.

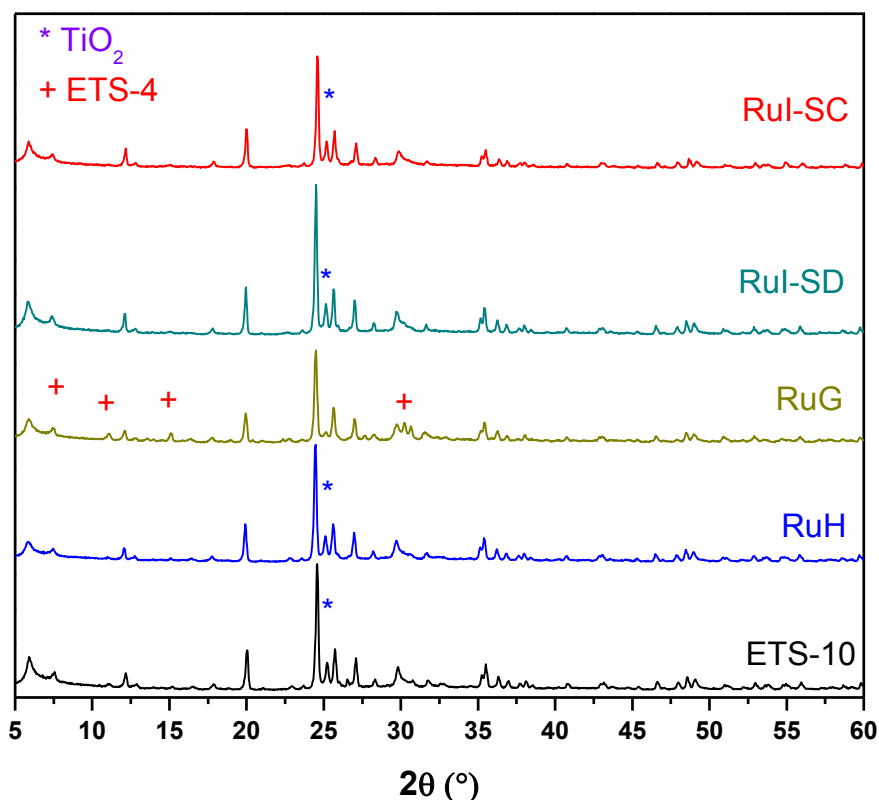


Figura V.6. Difractogramas del soporte de ETS-10 y de los catalizadores de Ru.

En la Figura V.7 se muestra una ampliación del difractograma de RuG y ETS-10 24 h en la región entre 23-30°. Esto se realizó con el objetivo de analizar si cuando el Ru fue incorporado en la preparación del gel de síntesis, éste ha sustituido al Si^{4+} , expandiendo la celda unidad de ETS-10. En catalizadores de CoETS-10, Howe y col. [21], observaron un cambio marcado en la posición de los picos de reflexión hacia menores ángulos para todos los picos (por ejemplo, de 0,25 para el pico de $2\theta = 24,63^\circ$). Los parámetros de la celda unidad calculados a partir de los patrones de difracción (celda unidad tetragonal) fueron los siguientes: ETS-10, $a = 14,85 \text{ \AA}$, $c = 27,07 \text{ \AA}$; CoETS-10, $a = 15,11 \text{ \AA}$, $c = 27,79 \text{ \AA}$. Anderson et al. describieron una expansión similar (aunque más pequeña) a la observada para CoETS-10 cuando Al^{3+} o Ga^{3+} son sustituidos por el silicio en ETS-10 [22]. Los respectivos radios iónicos del Si^{4+} (40 pm), Al^{3+} (53 pm), Ga^{3+} (61 pm) y Co^{2+} (72 pm) son consistentes con las magnitudes observadas de las expansiones de la celda unidad en diferentes niveles de carga de los iones de sustitución. En el caso de los catalizadores de Ru/ETS-10, de acuerdo con el

radio iónico del Ru (69 pm) el cambio esperado debe ser en el orden del observado para el CoETS-10. Sin embargo, sólo se observó un cambio de $0,1^\circ$, esto puede deberse a que la carga de rutenio es considerablemente menor en comparación con el CoO en CoETS-10. Esta podría ser la razón por la que el cambio no sería detectable por difracción de rayos X y por lo tanto, no puede descartarse que parte del rutenio podría estar sustituido en la estructura del ETS-10.

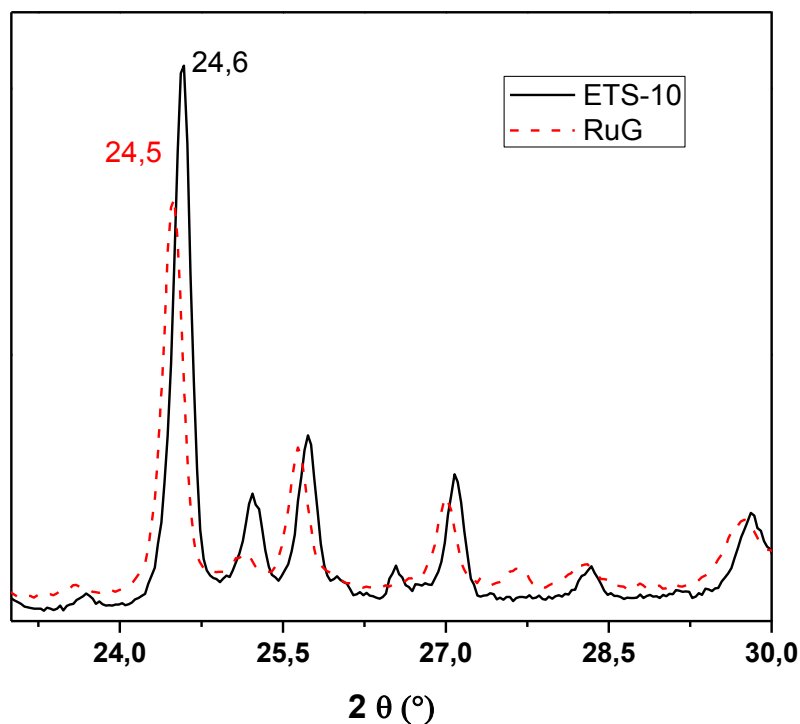


Figura V.7. Ampliación de los difractogramas del soporte de ETS-10 y RuG en la región entre 23-30°.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del ETS-10 y de éste modificado con rutenio se muestran en la Figura V.8. El soporte ETS-10 absorbe sólo en la región UV, en tres grandes bandas centradas a 222, 263 y 294 nm. La banda a 222 nm es debida a la transferencia de carga de los oxígenos unidos a Si y Ti hacia átomos centrales de Ti (IV) en dirección perpendicular a las cadenas Ti-O-Ti-O [23]. Las bandas de 263 y 294 nm se atribuyeron a la transferencia de carga en las cadenas de la Ti-O-Ti-O de la estructura de la ETS-10 [23], mientras que la banda ancha alrededor de 330 nm se asignó a la presencia de fases de TiO_2 [24], también detectadas mediante DRX.

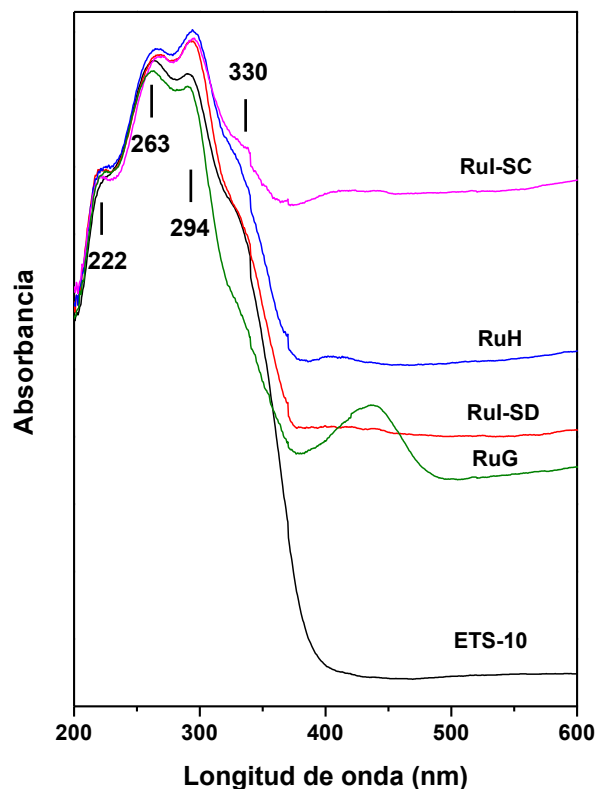


Figura V.8. Espectros UV-Vis de ETS-10 y Ru/ETS-10.

De acuerdo con la literatura, las muestras modificadas con metales de transición presentarían una significativa absorción en el rango del visible. Se ha reportado una banda ancha de absorción en el rango de 400-800 nm que podría atribuirse a la presencia de metales de transición (Ni, Rh y Pd) en la estructura de la ETS-10 [25]. En los catalizadores de Ru/ETS-10, la absorción observada en el rango visible se atribuye a la presencia de rutenio. En una muestra de Fe/ETS-10 se observó una absorción significativa en la región de la luz visible hasta ~ 650 nm, aunque no se logró distinguir la banda de absorción en este rango de energía [26]. Para este sólido, obtuvieron un cambio notable en el espectro de absorción comparado con el del ETS-10, ya que se observó una cola de la señal de absorción en la región de luz visible. Se han reportado resultados similares observados para el Fe^{3+} sustituido en el ETS-10 por Eldewik et al. [21], quien atribuyó estos resultados al entorno octaédrico del Fe^{3+} que sustituye Ti^{4+} en la estructura del ETS-10.

En sólidos de Co/ETS-10, las bandas anchas de absorción observadas a 390 nm y 500-700 nm han sido asignadas a Co^{2+} tetraédricamente coordinados, que sustituyen a Si^{4+} en la estructura de la ETS-10 [27]. Los autores afirman que estos resultados de

espectroscopia UV-Vis, junto con los análisis de difracción de rayos X, sugieren la incorporación de iones metálicos de transición en la estructura de ETS-10.

Liu y col. estudiaron los espectros electrónicos de complejos de Ru en el rango de 800-200 nm [28]. Todos los complejos muestran cuatro o cinco absorciones intensas en la región de 633-242 nm. Las absorciones intensas en la región de 633-620 nm se atribuyen a las transiciones d-d y las absorciones observadas en la región de 430-413 nm son probablemente debido a transiciones de transferencia de carga del ligando al metal que tienen lugar desde el orbital lleno del ligando (homo) hacia el orbital t₂ del rutenio. Se concluyó que el patrón de los espectros electrónicos de todos los complejos indican la presencia de un entorno octaédrico alrededor del ión rutenio (III), similar a otros complejos octaédricos de rutenio (III) [29].

Analizando los espectros de los sólidos Ru/ETS-10 en la zona 400-650 nm se observa que el RuG presenta una forma diferente en comparación con los demás catalizadores. Esta muestra exhibe una señal intensa a 440 cm⁻¹, lo que sugiere que una fracción del rutenio podría estar sustituido en la estructura de la ETS-10. Este catalizador presenta un bajo contenido de rutenio (0,5 % p/p) y esta podría ser la razón por lo que no se observa un corrimiento en las posiciones de los picos en los difractogramas.

Para el caso del sólido intercambiado con solución diluida (RuI-SD), dicha señal no está presente sugiriendo que el rutenio podría estar localizado en los sitios de intercambio. Para el caso de intercambio con solución concentrada (RuI-SC), se observa una señal poco intensa sugiriendo que parte del rutenio estaría intercambiado en la ETS-10 mientras que otra porción podría estar formando óxidos fuera de la estructura del titanosilicato.

Las imágenes SEM del catalizador RuI-SC muestran la presencia de partículas que se encuentran en la superficie de los cristales de ETS-10 (Figura V.9). Estas partículas no se han observado en las micrografías SEM de los catalizadores de RuH y RuG, probablemente debido a la baja concentración de rutenio en estos sólidos.

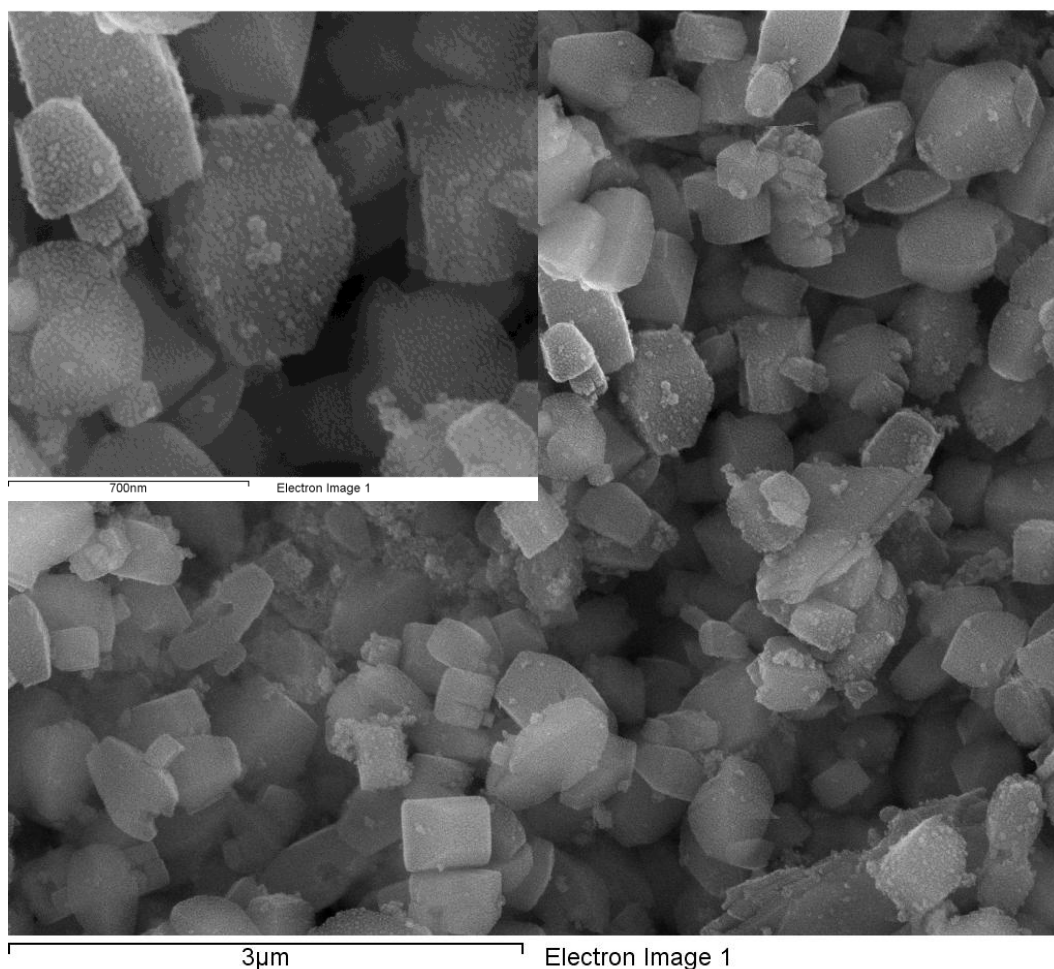


Figura V.9. Imágenes SEM del catalizador RuI-SC.

Sin embargo, las imágenes TEM mostraron la presencia de nanopartículas sobre las bipirámides truncadas del ETS-10 para los catalizadores reducidos de RuH, RuG, RuI-SD y RuI-SC (Figuras V.10.a-e). Mediante espectroscopía de rayos X dispersiva en energía, se realizó microanálisis elemental en los diferentes sitios de los catalizadores que permitieron confirmar que las partículas observadas contienen rutenio. Como puede observarse en las imágenes, las nanopartículas de Ru están bien dispersas en los catalizadores RuH y RuI-SD (Figuras V.10.a y d).

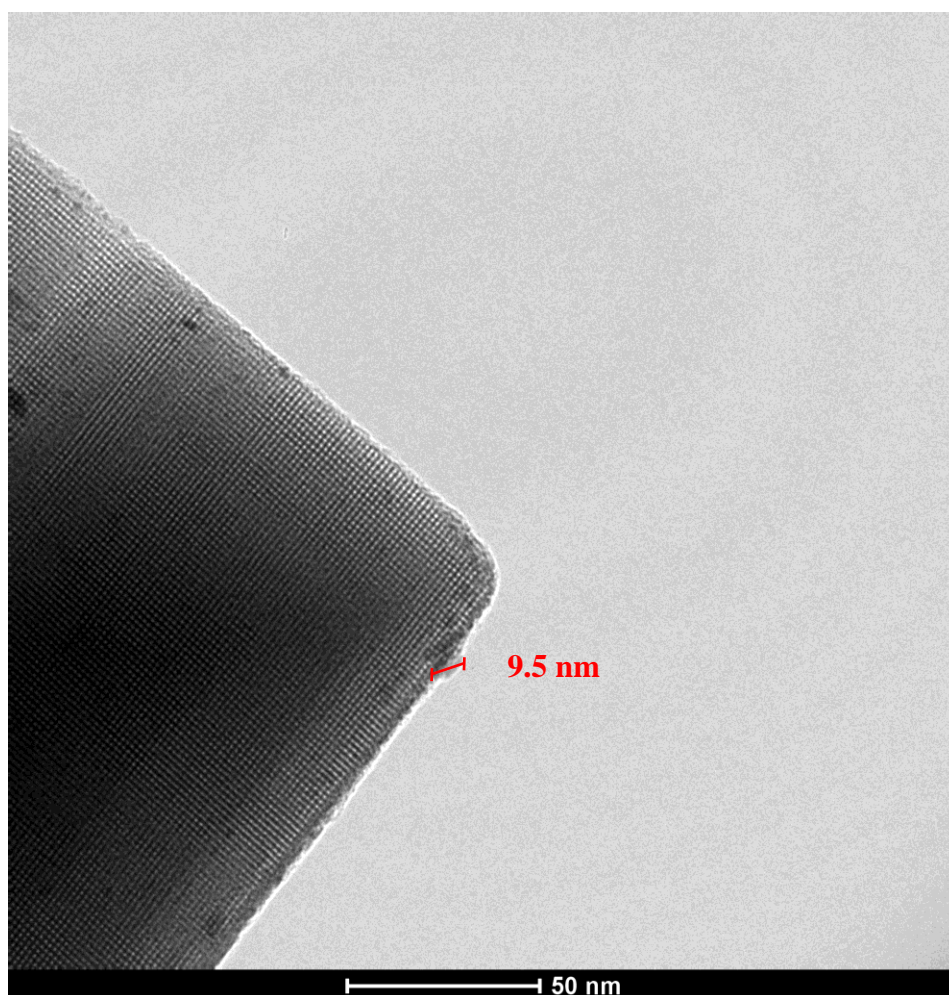


Figura V.10.a. Imagen TEM del catalizador RuH reducido a 550°C en flujo de H₂.

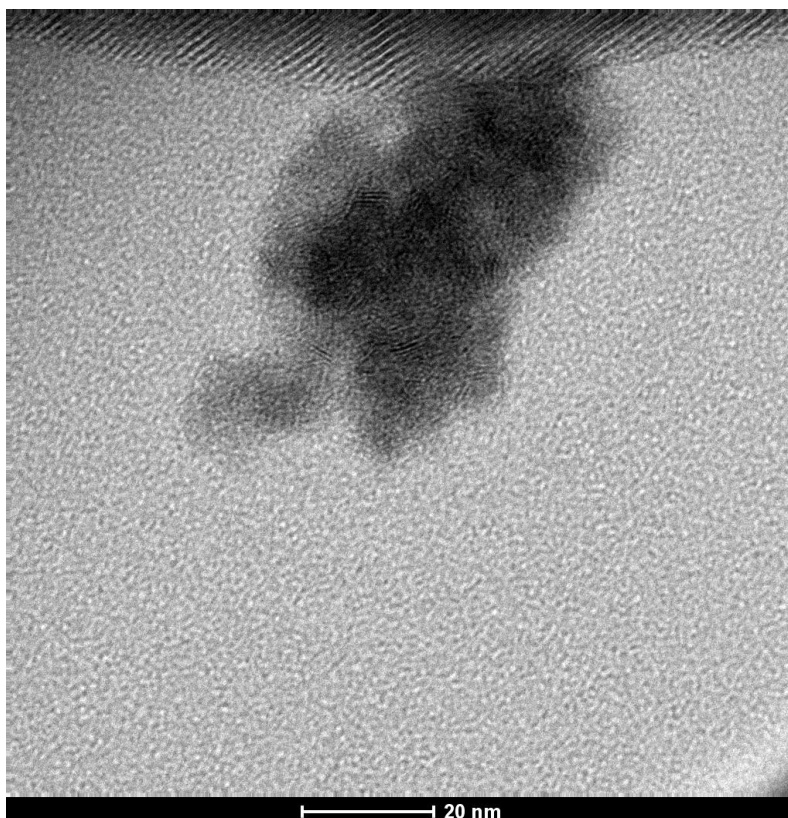


Figura V.10.b. Imagen TEM del catalizador RuG oxidado.

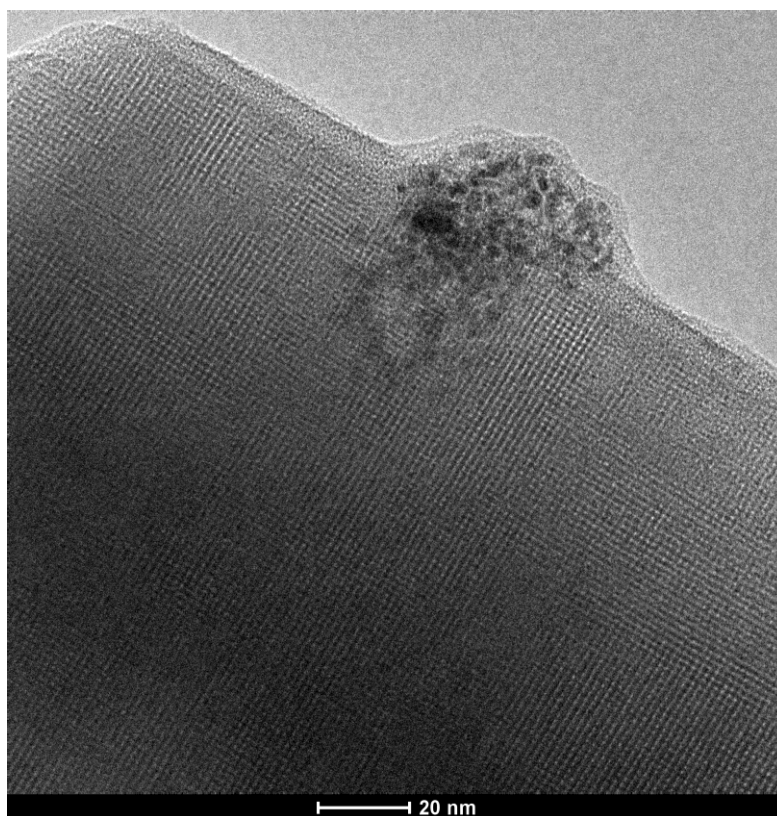


Figura V.10.c. Imagen TEM del catalizador RuG reducido a 550°C en flujo de H₂.

Cuando la fase activa se incorporó a través de intercambio iónico se obtuvieron nanopartículas de Ru (Figura V.10.d y e). Para el caso de intercambio con soluciones concentradas (RuI-SC), partículas de rutenio pequeñas con tamaños de 2-3 nm están uniformemente distribuidas sobre el sustrato (Figura V.10.e). Sin embargo, unas pocas partículas con tamaños mayores a 40 nm fueron observadas, alcanzando un tamaño promedio de partículas de 5,8 nm para este sólido. Los histogramas fueron construidos en base a la medición de 250 partículas para cada muestra y se muestran en las Figuras V.10.d y e. En el caso de RuI-SD, se estimó un tamaño promedio de 7,7 nm (Tabla V.6). Para RuH se observaron partículas uniformemente distribuidas de tamaños en el rango de 8-10 nm.

Por otra parte, para el catalizador RuG, las imágenes TEM antes y después del tratamiento de reducción muestran que las partículas de rutenio no están uniformemente distribuidas sobre el soporte y se encuentran formando agregados (*clusters*) de nanopartículas de tamaños entre 20 y 30 nm (Figura V.10.b y c). Además, como puede observarse podría ocurrir una migración de las partículas de Ru hacia el interior de los poros (Figura V.10.c).

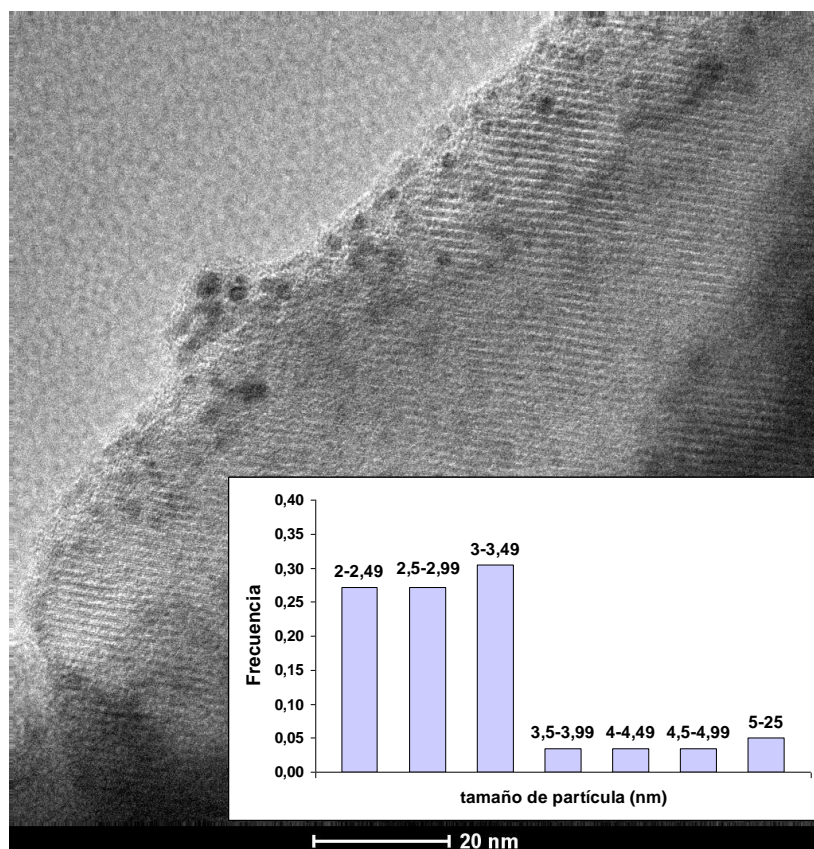
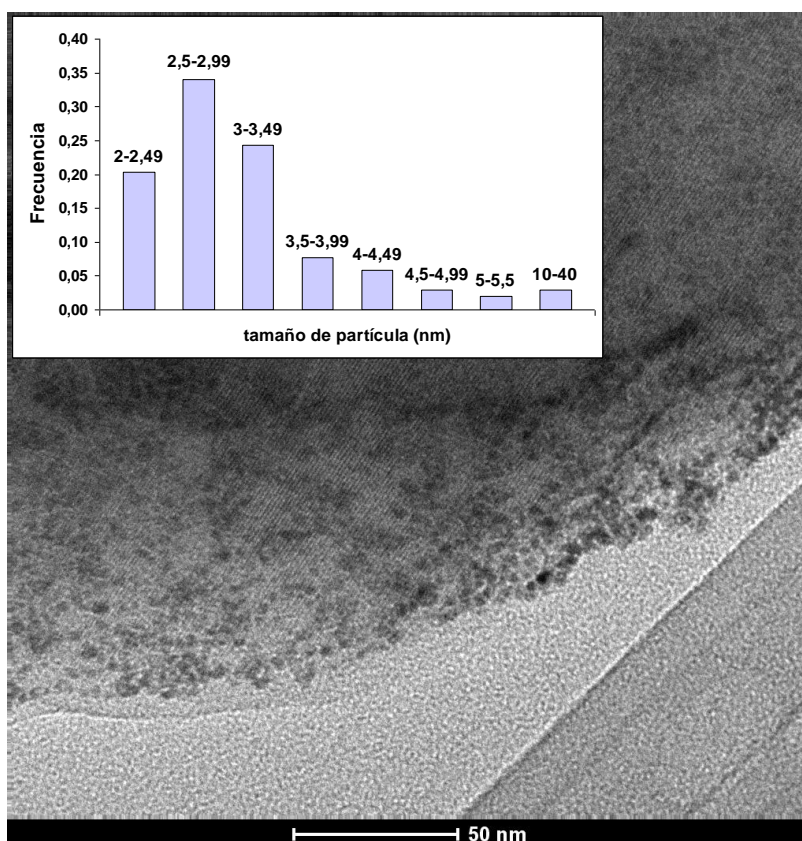


Figura V.10.d. Imagen TEM del catalizador RuI-SD reducido a 550°C en flujo de H₂.**Figura V.10.e.** Imagen TEM del catalizador RuI-SC reducido a 550°C en flujo de H₂.

Para estudiar la estabilidad de los sólidos ante los tratamientos térmicos se realizaron análisis termogravimétricos, en flujo de N₂. Estos muestran una pérdida de masa de aproximadamente el 10% debido a la eliminación del H₂O de hidratación en la superficie y en el interior de los poros a temperaturas inferiores a los 300°C (Figura V.11). No se observó otra pérdida masa hasta 800 °C, en desacuerdo con Das et al [30] que encontraron un punto de fusión o transformación de fase alrededor de 675 °C. La diferencia podría atribuirse a que ellos utilizaron en la síntesis agentes estructurantes [31]. Los resultados de TGA son consistentes a lo observado después de un tratamiento en flujo de H₂ a 550 °C a un sólido Ru/ETS-10, ya que el área específica del catalizador mostró una leve variación del 10 %.

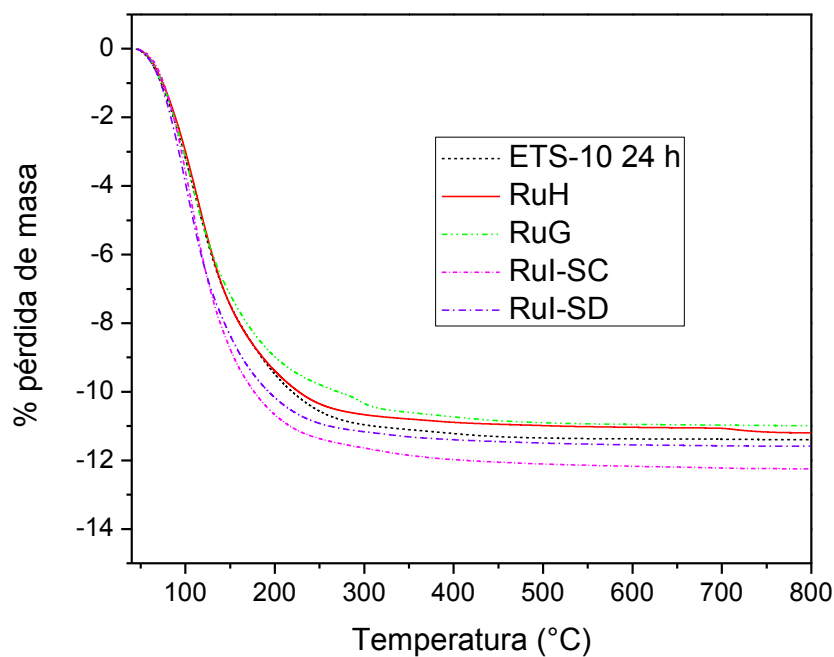


Figura V.11. Análisis termogravimétrico en corriente de N_2 de ETS-10 y Ru/ETS-10.

Previamente, fue reportado una disminución en el área superficial [25] para el caso de las muestras con cargas de metales de transición en la preparación del gel de síntesis. Los autores sugirieron que esto podría ser debido a la presencia de cationes de metales de transición impregnados en los poros de la ETS-10 y a la pérdida de cristalinidad durante la carga del metal. Sin embargo, en los catalizadores de Ru/ETS-10 no se observó esta disminución de cristalinidad.

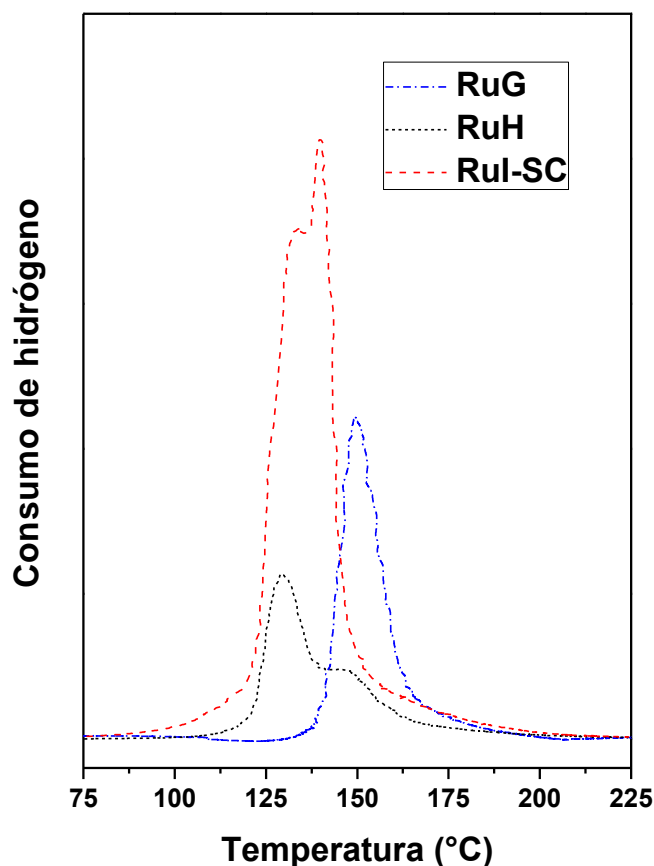


Figura V.12. Perfiles de TPR de los sólidos de Ru sin calcinar después del pretratamiento en flujo de N_2 a 300 °C.

Para estudiar la reducibilidad de las especies de Ru presentes en los catalizadores se realizaron estudios de reducción a temperatura programada de los sólidos sin calcinar, tratados en flujo de N_2 in situ (Figura V.12). Los catalizadores RuH y RuI-SC presentan dos picos principales de reducción a 130 y 140 °C, mientras que el RuG muestra una señal a 150°C y para RuI-SD no se detectaron picos de reducción a bajas temperaturas (100-550°C). En catalizadores de Ru/SiO₂ se reportaron dos picos de reducción a 150 y 200°C [32]. El pico de baja temperatura se asignó a especies de RuOx bien dispersas y el de alta temperatura a la reducción de partículas de RuO₂ [32]. La misma asignación podría hacerse para las especies de rutenio soportadas en ETS-10. Una mayor temperatura de reducción para el sólido RuG estaría relacionado con el mayor tamaño de las partículas de óxido de rutenio. En este sólido, una fracción de Ru podría estar sustituido en la estructura de la ETS-10 (Figura V.8), mientras que otra parte estaría segregada sobre las partículas de titanosilicato (Figura V.10.a y b).

A partir de estos perfiles de TPR se calcularon los consumos de hidrógeno (relación $\mu\text{mol H}_2/\mu\text{mol Ru}$) para cada sólido. Para el catalizador RuH, esta relación cerró en 1,5, lo cual coincide con la presencia de óxido de Ru(III). Resultados similares fueron observados para otros catalizadores de Ru soportados basados en lantano [6,7]. Sin embargo, para los catalizadores intercambiados, esta relación cerró en 2,5, sugiriendo la presencia de otras especies de óxidos de Ru. Notar, que el consumo de H_2 medido en el soporte fue despreciable. Por otro lado, la ausencia de picos de reducción a temperaturas inferiores a $550\text{ }^\circ\text{C}$, podría sugerir que Ru se encuentra en sitios de intercambio en el catalizador de RuI-SD.

Tabla V.3. Señales de XPS de O 1s y Ru $3d_{5/2}$ para los catalizadores de Ru comparados con el soporte ETS-10 24 h.

Sólido	Incorporación del rutenio	O 1s		Ru $3d_{5/2}$	
		Energía de enlace eV (FWHM)	Porcentaje señal (%)	Energía de enlace eV (FWHM)	Porcentaje señal (%)
ETS-10 24 h	-	531,9 (2,3)	76	-	-
		530,1 (2,1)	24		
RuH	Impregnación húmeda	532,2 (2,2)	70	279,0 (1,8)	72
		530,5 (2,2)	30	281,1 (2,2)	28
RuG	Incorporado en el gel	531,9 (2,3)	78	279,4 (2,2)	77
		530,2 (1,8)	22	281,4 (2,2)	23
RuI-SD	Intercambio [Ru]=0,0015M	532,2 (2,2)	75	279,1 (1,9)	64
		530,5 (1,9)	25	281,1 (2,2)	36
RuI-SC	Intercambio [Ru]=0,005M	532,1 (2,3)	76	279,0 (1,9)	64
		530,4 (1,9)	24	280,8 (2,2)	36

Se utilizó la técnica de XPS para obtener información cualitativa y cuantitativa sobre la composición, estados de oxidación y ligandos a nivel superficial de los sólidos de ETS-10 y Ru/ETS-10. Antes de caracterizar los catalizadores, éstos fueron reducidos in situ en la cámara del equipo a 400°C en flujo de H_2 . Se observó una superposición entre las señales del Ru 3d y del C1s a 284,6 eV, atribuido al carbono de contaminación. Por lo tanto, se tomaron como referencia dos señales: C 1s = 284,6 eV y con esto se

obtiene una energía de enlace para el Si 2s de $153,6 \pm 0,2$ eV para todos los sólidos. Además, se observó un pico a 287,8 eV que podría ser asignado a especies de carbón asociadas a oxígeno y/o hidrógeno. Las especies de Ru presentan dos señales a aproximadamente 279 y 281 eV, la de menor energía de enlace corresponde a Ru(0) y de la otra a óxidos de Ru (Tabla V.3).

La energía de enlace del Ti $2p_{3/2}$ a 458,9 eV es característica de átomos de Ti coordinados octaédricamente en las cadenas $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ del ETS-10 [26] y se desplaza levemente hacia energías más altas en las muestras intercambiadas. Algunos autores no observaron cambios significativos con diferentes cationes, como Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y Ba^+ , mientras que se han publicado incrementos de las energías de enlace con la incorporación de Al, Bi y Fe a titanosilicatos mesoporosos [32]. La región correspondiente al O 1s (Tabla V.3) puede descomponerse en dos contribuciones, el pico de alta intensidad a 531,9 eV atribuido al O de los enlaces Si–O–Si y Si–O–Ti, y el pico a 530,2 eV con intensidad menor debido al enlace Ti–O–Ti [32].

En la Tabla V.4 se muestran las relaciones de intensidades calculadas a partir de los ajustes de las curvas de XPS. Como puede observarse, la relación Si/Ti superficial es mayor para el caso del soporte y de RuG. Sin embargo, para RuH y las muestras intercambiadas (RuI-SD y RuI-SC) se obtuvieron valores cercanos a 5,5 que es el valor teórico de la estructura de ETS-10.

Tabla V.4. Contenido de rutenio de los catalizadores medido mediante ICP y relaciones de intensidades de ETS-10 y Ru/ETS-10 medidas por XPS.

Sólidos	Contenido de Ru ICP (%)	Si/Ti	Na/Ti	K/Ti	Ru/Ti
ETS-10 24 h	-	6,1	1,9	0,66	-
RuH	0,6	4,7	1,9	0,58	0,28
RuG	0,5	6,2	1,4	1,47	0,81
RuI-SD	1,0	5,0	1,3	0,67	0,20
RuI-SC	4,2	5,2	1,5	0,85	0,26

La relación Na/Ti para el soporte y RuH es similar, mientras que este valor disminuyó para el caso de las muestras intercambiadas y la RuG. La concentración

metálica superficial y la relación K/Ti fue mayor para el caso de RuG siendo que este sólido es el que tiene menor contenido de Ru. Bianchi y Ragaini [33] consideraron la relación atómica M/Ti como medida de la penetración del metal M en el interior de los poros de los ETS-10 modificados por intercambio iónico con iones de metales alcalinos. Ellos observaron que esta relación aumenta, cuando se incrementa el radio de los metales alcalinos intercambiados. La relación M/Ti es muy alta, cuando el metal activo no puede penetrar en los poros, debido a los impedimentos estéricos de los cationes intercambiados (por ejemplo, para un ion tan grande como Cs).

La Tabla V.5 muestra relaciones de intensidad medidas por ICP para el soporte y los catalizadores de Ru. La relación Si/Ti fue menor en el volumen comparado con la superficie medida por XPS. Para los catalizadores intercambiados, la relación Na/Ti disminuye. Sin embargo, en estos sólidos de la relación K/Ti, así como la relación de todos los cationes respecto al Ti ($Mt / Ti = (Na + K + Ru) / Ti$), se mantuvieron constantes. Por lo tanto, en estas muestras Ru/ETS-10, los iones Na^+ fueron reemplazados gradualmente por iones Ru^{3+} . Una preferencia similar de iones Ag^+ para reemplazar los iones de Na^+ fue observado por Tiscornia y Ji [34,35]. El intercambio preferencial de iones Na^+ sobre los iones K^+ se puede explicar por la ubicación de estos dos tipos de cationes. Los iones Na^+ se encuentran normalmente en los poros del anillo de 12 miembros, mientras que los iones K^+ se encuentran en los anillos de 7 miembros con menor accesibilidad [36].

Tabla V.5. Relaciones de intensidades de ETS-10 y Ru/ETS-10 medidas por ICP.

Sólidos	Si/Ti	Na/Ti	K/Ti	Ru/Ti
ETS-10 24 h	4,10	1,55	0,57	-
RuH	4,03	1,74	0,57	0,014
RuG	4,32	1,86	0,81	-
RuI-SD	3,96	1,48	0,48	0,026
RuI-SC	4,20	1,25	0,67	0,115

Mediante el empleo combinado de las técnicas de caracterización se puede inferir la ubicación, tamaño y distribución de las partículas de Ru en el soporte ETS-10 24 h.

En el caso de RuH, las partículas estarían depositadas uniformemente sobre el sustrato con un tamaño promedio de 8 a 10 nm. En el RuI-SD, también se observaron nanopartículas de Ru. Éstas podrían estar intercambiadas en la estructura del titanosilicato ya que no se observaron picos de reducción a temperaturas menores a 550 °C. En el RuI-SC, una porción de las partículas de Ru podrían estar intercambiadas y otra parte estaría fuera de la estructura del sustrato. Por otra parte, para en el catalizador RuG, las partículas de rutenio no están uniformemente distribuidas sobre el soporte y se encuentran formando agregados de tamaños entre 20 y 30 nm.

V.4. Evaluación catalítica de los sólidos en la reacción de reformado seco de metano

La actividad catalítica de los sólidos se evaluó en la reacción de reformado seco de metano en un reactor convencional de lecho fijo a 550 °C y los resultados se presentan en la Tabla V.6. Los valores de velocidad de reacción obtenidos para estos catalizadores RuH y RuI son comparables a los Ru/zeolitas reportados en bibliografía, mientras que para RuG no se observó conversión de metano para la reacción en estudio. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia de agregados de partículas de rutenio en la superficie observados mediante TEM para este sólido. Bueno y colaboradores [5] emplearon zeolitas tipo Y como soporte reportando que estos sólidos poseen una mayor estabilidad que aquellos basados en materiales amorfos como SiO₂ y Al₂O₃. Para los catalizadores de Ru/ETS-10, la mayor velocidad de reacción (mol gRu h⁻¹) se obtuvo para el sólido impregnado (RuH) en cual presenta nanopartículas de Ru bien dispersas.

Se calcularon los tamaños de partículas mediante datos de quimisorción de CO y los resultados de TEM y estos valores fueron similares (Tabla V.6). En esta tabla, además, se muestran los valores de TOF, los cuales aumentan con el incremento de la dispersión de Ru, considerando RuH y RuI-SD. Este comportamiento está de acuerdo con lo que observaron Wei e Iglesia [37,38] para Ru y otros metales nobles soportados sobre óxidos que no forman carbonatos, tales como Al₂O₃ o SiO₂ para la reacción de CH₄-CO₂ y CH₄-H₂O. Para estos catalizadores, ellos observaron que la cinética de reacción fue de primer orden con respecto al metano y de orden cero al CO₂. Para cada metal, por lo menos dos soportes utilizaron para dispersar estos metales y no fueron detectados efectos del sustrato en los valores de TOF.

Tabla V.6. Actividad catalítica de catalizadores de Ru para el reformado seco de CH₄

Sólidos	Carga de Ru [%p/p] ^f	r _{CH4} [mol/g Ru h]	D [%] ^g	dp [nm] ^h	dp [nm] ⁱ	TOF [s ⁻¹]	H ₂ /CO
RuH ^a	0,6	40,0	9	10,0	8-10	12,5	0,29
RuG	0,5	-	3	30,0	20-30	-	-
RuI-SD ^a	1,0	6,0	5	18,0	7,7	3,4	0,35
RuI-SC ^a	4,2	6,2	11	8,2	5,8	1,6	0,30
Ru/HY ^b	1,0	1,87	-	-	-	-	0,63
Ru/NaY ^b	1,0	2,44	-	-	-	-	0,60
Ru/γ-Al ₂ O ₃ ^c	1,6	94,9	55.5	1,6	-	4,8	-
Ru/γ-Al ₂ O ₃ ^c	0,64	92,6	51.0	1,8	-	5,1	-
Ru/La ₂ O ₃ ^d	0,6	35,0	7	12,9	-	14,0	0,24
Ru/La ₂ O ₃ (50)-SiO ₂ ^e	0,6	81,7	38	2,4	-	6,0	0,36

^aAlimentación: 32% CH₄ v/v, 32% CO₂, 36% Ar, W/F = 4,3 10⁻⁶ g h ml⁻¹, T=550°C, P = 1 atm.

^bReferencia [5]. Condiciones de reacción: 100 ml/min, CH₄/CO₂/N₂ (20/20/60), T= 500°C, P_{CH4}=200 Torr.

^c Referencia [40]. Condiciones de reacción: P_{CH4}=20 KPa. T= 600°C.

^d Referencia [6]. Condiciones de reacción: ver (a)

^e Referencia [7]. Condiciones de reacción: ver (a)

^f Carga de Ru determinada mediante ICP.

^g Dispersión medida por quimisorción de CO.

^h Tamaño de partícula de Ru calculado mediante: $dp = \frac{6 \cdot v_m}{D \cdot a_m}$; donde, D es la dispersión

metálica (relación entre los números de átomos de metal en la superficie del soporte y números de átomos totales en el volumen), v_m es el volumen ocupado por átomos de metal m en el volumen (v_m es 13,65 x 10⁻³ nm³ para Ru), y a_m es el área ocupada por un átomo m (9,09 x 10⁻² nm²) [7].

ⁱ Diámetro promedio de las partículas de Ru estimado contando alrededor de 250 partículas en las imágenes TEM y utilizando la siguiente ecuación: $dp = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$; donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i .

Sin embargo, Cornaglia y col. [6,7,39] han reportado anteriormente que no existe una relación entre la dispersión y el TOF para soportes de óxidos que forman carbonatos, tales como catalizadores de Rh y Ru basados en lantano. Los valores de TOF para estos sólidos se incluyeron para comparación (Tabla V.6).

Jones et al. [40] reportaron que la tendencia en actividad en sus trabajos experimentales es la siguiente: Ru~Rh>Ni~Ir~Pt~Pd para la reacción de CH₄-H₂O con catalizadores de Ru soportados con valores de TOF en el rango entre 2 y 20. Ellos sostienen que no coinciden en la clasificación detallada, ni las actividades absolutas reportadas por el trabajo de Wei e Iglesia [37], donde encontraron que el Pt fue el metal que mostró mayor actividad para el reformado con vapor.

Las graficas de estabilidad de estos catalizadores se presentan en la Figura V.13. Todos los sólidos, RuH, RuI-SD y RuI-SC, fueron estables durante 70 horas en condiciones de reacción. La velocidad de reacción de CO₂ (no se muestra) fue mayor que la velocidad de reacción de CH₄ debido a la ocurrencia simultánea de la reacción inversa del gas de agua (RGWS). Lo cual es consistente con los valores de relaciones H₂/CO menores a la unidad observados para los tres catalizadores (Tabla V.6).

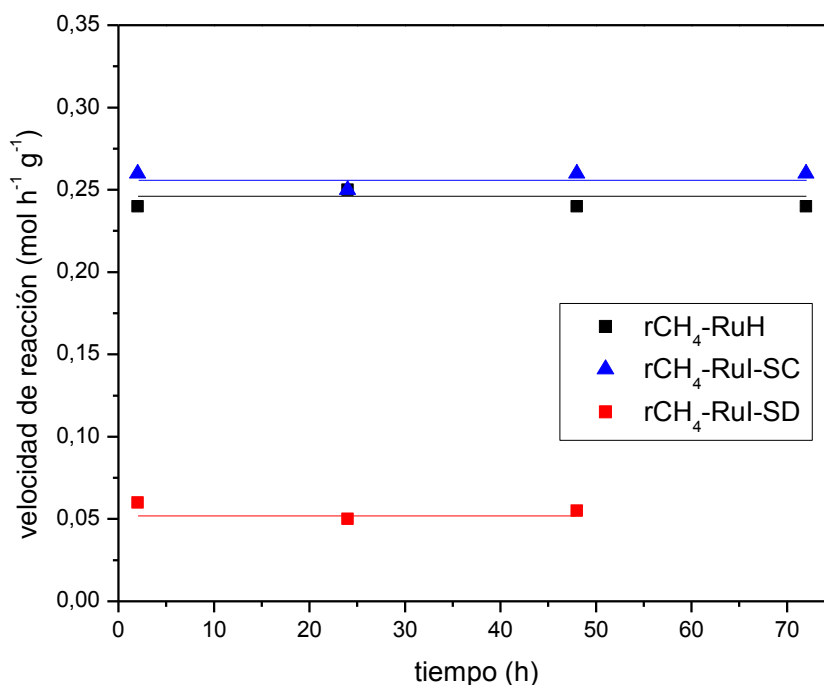


Figura V.13. Graficas de estabilidad de los catalizadores RuG y RuI-SC para la reacción de reformado seco de metano (Temperatura de reacción = 550°C, W/F = 4,3 x 10⁻⁶ g h ml⁻¹, composición de la alimentación: P_{CH₄} : P_{CO₂} : P_{Ar} = 1 : 1 : 1,1).

Los difractogramas de los catalizadores usados muestran que la estructura del titanosilicato ETS-10 se mantuvo estable después de haber sido expuesto a la mezcla de reacción durante 70 horas a 550 °C (Figura V.14). Las reflexiones asignadas al Ru metálico solo fueron detectadas para el catalizador de alta carga de Ru, RuI-SC, lo que indicaría la sinterización de las partículas de Ru después de largo tiempo en condiciones de reacción (70 h). Se calculó el tamaño de partícula para estos datos, y se observó que éstas tienen un incremento de tamaño desde 8 nm a 36 nm durante la etapa de reacción. Sin embargo, no hubo cambio en la actividad observados durante las 70 h, probablemente debido a que la alta carga de Ru proveía la suficiente cantidad de sitios activos para la reacción. El valor de TOF para este sólido podría ser erróneo ya que estos valores fueron calculados con la velocidad de reacción inicial y las partículas crecen durante la reacción, entonces la dispersión no será la medida luego de la reducción a 550 °C. Además, no se observaron depósitos de carbón para los catalizadores usados mediante espectroscopia Láser Raman y esta técnica es altamente sensible al carbón grafitico.

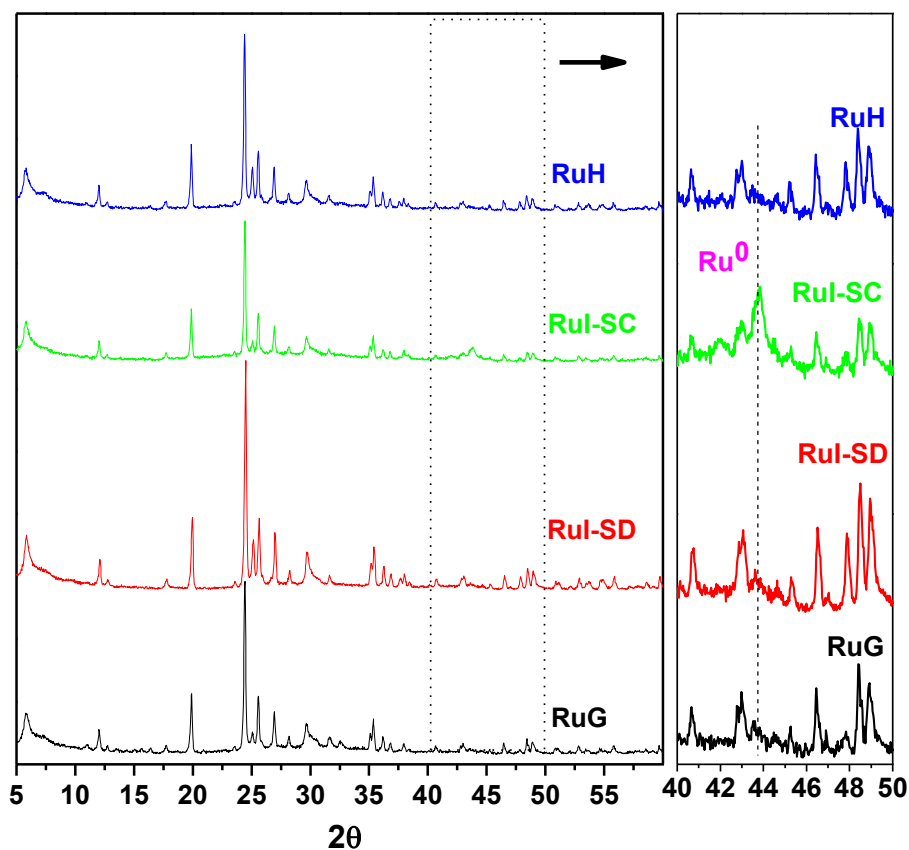


Figura V.14. Difractogramas de los catalizadores RuG, RuH, RuI-SD y RuI-SC usados.

Estos resultados abren una línea de investigación interesante relacionada a la optimización de las condiciones de operación y la aplicación de estos sólidos en otras reacciones productoras de hidrógeno como el reformado combinado de metano.

V.5. Conclusiones parciales

Se sintetizaron titanosilicatos microporosos de alta superficie específica para ser aplicados como soportes en catalizadores de rutenio. Cuando se incorporó el rutenio en el gel de síntesis, una fracción de Ru podría estar sustituida en la estructura de la ETS-10, mientras que otra porción podría estar segregada sobre las partículas del titanosilicato. Para este sólido no se observó actividad catalítica en la reacción de reformado seco de metano.

Cuando el ETS-10 se intercambió con soluciones concentradas de Ru, parte del rutenio podría estar situado en sitios de intercambio mientras que otra porción podría estar formando óxidos de Ru fuera de la estructura del titanosilicato. Mediante DRX, se detectó Ru metálico para este catalizador con alta carga de metal, lo que indicaría la sinterización de las partículas de Ru después de haber sido usado durante 70 horas en condiciones de reacción. Este resultado es consistente con el menor valor de TOF observado para este sólido.

En el caso de los sólidos intercambiados con soluciones diluidas (RuI-SD), la ausencia de picos de reducción a temperaturas inferiores a 550 °C podría sugerir que el Ru se encuentra ubicado en sitios de intercambio. Por otra parte, cuando se incorpora el metal mediante impregnación a humedad incipiente (RuH) se obtienen nanopartículas de rutenio bien dispersas.

Los catalizadores RuH y RuI-SD fueron activos y estables a la reacción de reformado seco de metano, siendo que para estos sólidos el valor de TOF_{CH_4} aumenta con el incremento de la dispersión metálica. Estos resultados muestran la potencial aplicación del ETS-10 como soporte en catalizadores de Ru para la producción de H_2 .

V.6. Referencias

- [1] J. Rocha, M. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5 (2000) 801-818.
- [2] M. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, P. Malley, A. Philippou, S. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin. *Philos. Mag. B* 71 (1995) 813-841.
- [3] A. Philippou, M. Naderi, N. Pervaiz, J. Rocha, M. Anderson. *J. Catal.* 178-1 (1998) 174-181.
- [4] V. Sebastian, S. Irusta, R. Mallada, J. Santamaría. *Appl. Catal. A: Gen.* 366-2 (2009) 242-251.
- [5] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno. *Appl. Catal. A: Gen.* 193 (2000) 173-183.
- [6] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 38-46.
- [7] B.M. Faroldi, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 369 (2009) 15–26.
- [8] J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin, M. Anderson. *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 253-263.
- [9] X. Yang, J. Paillaud, H. van Breukelen, H. Kessler, E. Duprey. *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 1-11.
- [10] S. Uma, S. Rodrigues, I. Martyanov, K. Klabunde. *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 181-187.
- [11] A. Valente, Z. Lin, P. Brandao, I. Portugal, M. Anderson, J. Rocha. *J. Catal.* 200 (2001) 99-105.
- [12] H. Li, B. Shen, X. Wang, S. Shen. *Catal. Lett.* 99 (2005) 165-169.
- [13] Y. Goa, P. Wu, T. Tatsumi. *J. Catal.* 224 (2004) 107-114.
- [14] S. Waghmode, V. Thakur, A. Sudalai, S. Sivasanker. *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 3145-3147.
- [15] L. Lv, F. Su, X. Zhao. *Micropor. Mesopor. Mater.* 76 (2004) 113-122.
- [16] F.X.L.I. Xamena, P. Calza, C. Lamberti, C. Prestipino, A. Damin, S. Bordiga, E. Pelizzetti, A. Zecchina. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2264–2271.
- [17] M.W. Anderson, J.R. Agger, N. Hanif, O. Terasaki. *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 1–9.
- [18] M.W. Anderson, J.R. Agger, N. Hanif, O. Terasaki, T. Ohsuna. *Solid State Sci.* 3 (2001) 809–819.

-
- [19] N.C. Jeong, M.H. Lee, K.B. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 5868–5872.
- [20] C. Casado, Z. Amghouz, J.R. García, K. Boulahya, J.M. González-Calbet, C. Téllez, J. Coronas. *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1225–1231.
- [21] A. Eldewik, R. Howe. *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 65-71.
- [22] M.W. Anderson, J. Rocha, Z. Lin, A. Phillipou, I. Orion, A. Ferreira. *Micropor. Mater.* 6 (1996) 195-204.
- [23] C. Lamberti. *Micropor Mesopor Mater* 30 (1999) 155–163.
- [24] Z. Liu, R.J. Davis. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1253–1261.
- [25] K.P. Prasanth, H.C. Bajaj, H.D. Chung, K.Y. Choo, T.H. Kim, R.V. Jasra. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 888-896.
- [26] Z. Ji, M. N. Ismail, D. M. Callahan Jr., J. Warzywoda, A. Sacco Jr. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 221 (2011) 77-83.
- [27] A. Eldewik, R. Howe. *Micropor. Mater.* 48 (2001) 65-71.
- [28] S. Kannan, R. Ramesh, Y. Liu. *J. Organometallic Chemistry* 692 (2007) 3380–3391.
- [29] P.K. Sinha, J. Chakravarty, S. Bhattacharya. *Polyhedron* 16 (1997) 81-87.
- [30] T. Das, A.J. Chandwadkar, A.P. Budhkar, S. Sivasanker. *Micropor. Mater.* 5 (1996) 401-410.
- [31] N.A. Turta, P. De Luca, N. Bilba, J.B. Nagy, A. Nastro. *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (2008) 425–431.
- [32] G. Yan, T. Wu, W. Weng, H. Toghiani, R.K. Toghiani, H.L.Wan, C.U. Pittman. *J. Catal.* 226 (2004) 247-259.
- [33] C.L. Bianchi, V. Ragaini. *J. Catal.* 168 (1997) 70–74.
- [34] I. Tiscornia, S. Irusta, P. Prádanos, C. Téllez, J. Coronas, J. Santamaría. *J. Phys.Chem. C* 111 (2007) 4702-4709.
- [35] Z. Ji, M. Ismail, D. Callahan Jr., E. Pandowo, Z. Cai, T. Goodrich, K. Ziemer. J. Warzywoda, A. Sacco Jr. *Appl. Catal. B: Environmental* 102 (2011) 323–333.
- [36] M.W. Anderson, J.R. Agger, D.-P. Luigi, A.K. Baggaley, Rocha. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2287-2292.
- [37] J.M. Wei, E. Iglesia. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4094-4103.
- [38] J.M. Wei, E. Iglesia. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7253-7262.

- [39] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 147–158.
- [40] G. Jones, J. Jakobsen, S. Shim, J. Kleis, M. Andersson, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J. Nørskov. *J. Catal.* 259 (2008) 147–160.

Capítulo VI

Catalizadores de Ru para la producción de hidrógeno en reactores de membrana.

Los catalizadores de Ru en una primera etapa, se evaluaron en un reactor convencional de lecho fijo operando en condiciones diferenciales. Posteriormente, las mejores preparaciones (Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR) fueron ensayadas en un reactor de membrana utilizando distintas composiciones de la mezcla de alimentación con y sin O₂, buscando aumentar la conversión de metano y favorecer la producción de H₂. Se analizaron distintos parámetros que permiten caracterizar el funcionamiento de los reactores de membrana (η , recuperación de H₂ y H₂ permeado/CH₄ alimentado). Se observaron comportamientos diferentes para cada sólido para las diferentes reacciones y relaciones de reactivos estudiadas.

VI.1. Introducción

El uso eficiente de los gases responsables del efecto invernadero, CH₄ y CO₂, es un tema central en catálisis heterogénea. La reacción entre ambos (reformado seco de metano) para la producción de gas de síntesis constituye una alternativa atractiva para su utilización simultánea, contribuyendo a la reducción de su emisión al medio ambiente [1, 2]. Sin embargo, esta reacción es altamente endotérmica y está limitada por el equilibrio termodinámico. Cuando el objetivo es producir hidrógeno de alta pureza para ser utilizado en una celda de combustible, estas reacciones pueden ser llevadas a cabo en reactores de membrana que combinan los procesos de reacción y separación en un mismo dispositivo [3-5]. El reactor de membrana permite que se mejore el rendimiento respecto al hidrógeno. Pero a su vez, requiere el empleo de catalizadores que sean activos, estables y que no formen residuos carbonosos ya que esto causaría la desactivación del catalizador y el deterioro de la membrana.

Varios artículos han sido publicados recientemente para la reacción de reformado seco de metano para diferentes tipos de catalizadores y de membranas [3-6]. En el grupo de INCAPE, se ha empleado un reactor de membrana de Pd/Ag con un 100% de selectividad hacia el hidrógeno para producir hidrógeno ultra puro. En este reactor se ha comparado el comportamiento de los diferentes catalizadores de metales nobles basados en La [3,4,7]. La mejor formulación se obtuvo para el catalizador de Rh soportado en un sistema binario La₂O₃-SiO₂ [8].

Se puede aumentar el interés práctico de esta reacción acoplando este proceso con una reacción exotérmica, como por ejemplo con la oxidación parcial de metano (POM). Al combinar estas reacciones podrían obtenerse potenciales ventajas económicas y también permitiría modificar la relación H₂/CO variando las concentraciones de O₂ y CO₂.

Existen algunos trabajos que estudiaron el reformado combinado de metano en reactores de lecho fijo y/o lecho fluidizado con catalizadores de Ni [9-11] y Pt [12]. Así mismo, en la bibliografía se encontraron escasos trabajos experimentales de empleo de reacciones de reformado de metano y oxidación parcial acopladas en un reactor de membrana [13,14]. Debido a la coexistencia de reacciones exotérmicas y endotérmicas con una cinética muy diferente, se desarrolla en el lecho del catalizador un perfil de temperatura no uniforme, siendo que se concentra el mayor estrés térmico en un punto caliente pronunciado en su parte superior [15]. Por lo tanto, se requiere un diseño adecuado del lecho del catalizador a fin de evitar el rápido deterioro de la membrana [13].

Para caracterizar el funcionamiento de los reactores de membrana, se han definidos en la literatura diferentes parámetros con variados criterios [23-25]. En general, es necesario balancear el flujo de alimentación, la velocidad de reacción y el flujo de permeación. Un factor clave es la capacidad del catalizador para restaurar el equilibrio químico cuando se extrae del sistema el H₂ producido; con un flujo de permeación lo suficientemente alto para extraer la mayor cantidad posible de H₂. Para establecer un valor de proximidad a la condición de equilibrio de un sistema se definió la relación de equilibrio para la reacción de reformado seco de metano [4,24,25]:

$$\eta = \frac{\prod_i p_i^{v_i}}{K_{eq}} \quad \text{VI.1.}$$

donde p_i es la presión parcial de cada reactivo y producto en el lado de la reacción del reactor de membrana (lado retenido), ν_i son los coeficientes estequiométricos para la reacción de DRM, y K_{eq} es la constante de equilibrio (evaluada en el reactor de lecho fijo, cercana al valor calculado con las energías libre de formación de los compuestos). Si la composición corresponde al equilibrio termodinámico, esta relación debería ser igual a 1.

Otro parámetro que comúnmente se emplea para estudiar este tipo de reactores es la recuperación de H_2 y esta definida como el cociente entre el flujo de H_2 permeado y el flujo H_2 total producido. Este parámetro, forma parte de una de las metas buscadas para los RM, siendo que el valor propuesto por el DOE (Department of Energy, USA) para el 2015 es del 80%.

En este capítulo se presentan resultados de la evaluación catalítica en el reactor de membrana (RM) de los mejores catalizadores sintetizados, el Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR. La caracterización fisicoquímica de estos catalizadores se presentaron en los Capítulos III y IV, respectivamente. Ambos catalizadores se ensayaron en un reactor de membrana para el reformado seco y combinado de metano.

VI.2. Elección de los mejores catalizadores de Ru para ser utilizados en la producción de H₂ ultrapuro en un RM.

Catalizador Ru/La₂O₃-SiO₂

En el capítulo III de esta Tesis se ha discutido la caracterización fisicoquímica completa de los catalizadores de rutenio soportados en sistemas binarios de La₂O₃-SiO₂ [16]. Teniendo en cuenta la formación de una capa superficial de disilicato de lantano y la influencia de lantano en el tamaño de las partículas de Ru y la interacción metal-soporte, se ha propuesto un esquema representativo para el sistema Ru/La₂O₃-SiO₂ [16].

El catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ presentó el mayor TOF (5,2 s⁻¹) lo que sugiere la presencia de sitios de mayor actividad cuando existe una fuerte interacción Ru-La en el sólido.

Catalizador Ru/La₂O₂CO₃

En el capítulo IV de esta Tesis se ha discutido la caracterización fisicoquímica completa de los catalizadores de rutenio soportados sobre oxicarbonato de lantano. Los estudios de Raman in situ permitieron avanzar en el conocimiento de las

transformaciones de los sólidos producidas durante la reacción y su influencia en la actividad y estabilidad de los mismos. En el catalizador Ru2MV en condiciones de CRM, se observó que la fase activa se re-oxidó parcialmente y esta podría ser la causa de la más baja actividad de este sólido. Luego de estos tratamientos térmicos de los sólidos monitoreados mediante espectroscopia Raman se concluye que en el sólido Ru1MV se podrían re-reducir las partículas activas, en la mezcla reaccionante del reformado seco de metano. Por otra parte, en el catalizador Ru2MR las partículas de reoxidadas se podrían re-reducir aún en atmósferas más oxidantes, tales como la mezcla de reactivos de CRM.

Por estas razones, los catalizadores Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR se emplearon en un reactor de membrana para condiciones de alimentación de DRM y CRM.

VI.3. Comportamiento catalítico de los catalizadores (Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR) en el reactor convencional de lecho fijo para el reformado combinado de metano

Para realizar un correcto análisis del reactor de membrana, en una etapa previa se evaluaron los catalizadores en un reactor convencional de lecho fijo de dimensiones similares al RM. Ambos sólidos se evaluaron para el reformado seco y combinado de metano en un reactor con una altura de lecho de 0,8 cm. Un lecho con esta altura se colocará por encima de la membrana en el RM para evitar la exposición al oxígeno de la aleación de Pd-Ag. El catalizador fue evaluado usando el mismo caudal total que se empleó en el reactor de membrana y varias composiciones de alimentación para aumentar la conversión de CH₄ y producción de H₂.

La Tabla VI.1 muestra las conversiones de metano y dióxido de carbono y la relación H₂/CO para el reformado seco y reformado combinado de metano con relación CO₂/CH₄ igual a 1 y 1,9 para los dos catalizadores de Ru. La conversión de metano se incrementa al aumentar la relación de CO₂/CH₄ desde 1 a 1,9 para ambos sólidos. Además, cuando se agrega el oxígeno a la corriente de la alimentación (CRM), la conversión de metano aumenta mientras que la de dióxido de carbono disminuye debido a la aparición de la oxidación total de metano. Para el catalizador Ru2MR no se observa aumento en la conversión cuando se aumenta la relación CO₂/CH₄ en condiciones de CRM.

Tabla VI.1. Comportamiento catalítico en un reactor convencional de lecho fijo para diferentes composiciones de alimentación (RuLaSi: Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y RuLa: Ru2MR).

CO ₂ :CH ₄ :O ₂ :Ar	X _{CH₄} ^a		X _{CO₂} ^a		H ₂ /CO ^b		H ₂ /CO _m ^c		X _{CH₄} ^d	X _{CO₂} ^d
	RuLaSi	RuLa	RuLaSi	RuLa	RuLaSi	RuLa	RuLaSi	RuLa	HYSYS	HYSYS
1:1:0:1,2	29,4	28,8	42,1	36,0	0,65	0,70	0,68	0,65	30,7	41,6
1:1:0,3:0,9	43,3	42,1	14,8	11,1	-	-	1,11	1,11	47,2	12,5
1,9:1:0:0,3	34,2	34,2	30,3	25,6	0,59	0,53	0,56	0,49	37,8	31,2
1,9:1:0,3:0	50,6	42,2	15,1	11,4	-	-	0,80	0,74	51,9	14,2

^a Conversiones de metano y dióxido de carbono. Masa de catalizador=0,2 g, temperatura de reacción=550 °C y W/F=2x10⁻⁴ g h ml⁻¹.

^bCalculada con la siguiente ecuación:
$$H_2/CO = \left(3 - \frac{x_{CO_2}}{x_{CH_4}} R \right) / \left(1 + \frac{x_{CO_2}}{x_{CH_4}} R \right)$$

^cMedida mediante cromatografía gaseosa.

^dCalculada utilizando el programa HYSYS.

Las relaciones H₂/CO son mayores cuando la relación CO₂/CH₄ es igual a 1. Puede verse claramente que mientras la relación CO₂/CH₄ en la mezcla de reactivos aumenta, la relación H₂/CO decrece. El exceso de CO₂ en la mezcla de reactivos con respecto a la relación estequiométrica para la reacción de reformado seco (CH₄ + CO₂ ↔ 2 H₂ + 2 CO) favorece la ocurrencia de la reacción inversa del gas de agua (RWGS) (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O). Este proceso secundario consume CO₂ e H₂ producido y por lo tanto conduce a una disminución en la relación H₂/CO en la corriente de salida, y además produce H₂O en el medio de reacción. Los valores teóricos de estas relaciones para el reformado seco son similares a los medidos por cromatografía. En condiciones de DRM, el catalizador Ru2MR muestra conversiones de CO₂ menores que para el otro sólido. Esto podría sugerir que Ru2MR favorece menos la reacción secundaria de RWGS.

Para el caso del reformado combinado de metano (CRM), como consecuencia de la ocurrencia de las reacciones (CH₄ + CO₂ ↔ 2 H₂ + 2 CO y CH₄ + ½ O₂ ↔ 2H₂ + CO), se obtiene una relación H₂/CO mayor, de acuerdo con lo reportado por otros autores [17, 18]. En trabajos previos del grupo [13], se ha optimizado la cantidad de oxígeno en la corriente de alimentación. El catalizador Rh/La₂O₃-SiO₂ obtuvo los

mejores resultados para el reformado combinado con una concentración de oxígeno del 10%, en comparación con los valores más bajos (3 y 6% de O₂). En este caso además de la oxidación parcial de metano (POM) y la reacción de reformado seco (DRM), se producen la oxidación total del metano ($\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) y la reacción inversa ó directa del gas de agua. El oxígeno no fue detectado por cromatografía gaseosa a la salida del reactor, lo que indica que se consumió por completo en el lecho catalítico de 0,8 cm.

Paralelamente al estudio experimental, se llevó a cabo un análisis teórico del efecto de la relación CO₂/CH₄ en la mezcla de la alimentación. Se han investigado ambas reacciones, de reformado seco y combinado de metano, haciendo cálculos del equilibrio termodinámico en cada sistema químico determinado en función de la relación CO₂/CH₄.

Ávila-Neto y colaboradores [19] realizaron un análisis comparativo y completo de las reacciones de reformado de metano para evaluar la influencia de las principales variables de operación en el equilibrio químico. Entre todas las variables estudiadas, se analizó el efecto de la relación de CO₂/CH₄ para una temperatura de 1000 °C. Por otra parte, Amin y Yaw [20] analizaron el efecto de relación CH₄:CO₂:O₂ en la alimentación y la temperatura de operación en el reformado combinado de metano mediante la minimización del energía de Gibbs total del sistema. En este último trabajo, los autores estudiaron relaciones CO₂/CH₄ menores a la unidad.

Para calcular las composiciones de equilibrio, se empleó el simulador HYSYS y se adoptó el mismo caudal total y las mismas composiciones utilizadas en los experimentos de laboratorio. Los cálculos se realizaron en un reactor de Gibbs de dimensiones iguales a las utilizadas en el laboratorio. A partir de los datos simulados se calcularon las conversiones de metano y de dióxido de carbono, las relaciones H₂/CO e H₂ producido/CH₄ alimentado para las diferentes condiciones de alimentación a emplear en el reactor de membrana. Estos valores fueron graficados en función de la relación CO₂/CH₄ en la alimentación (Figuras VI.1a y b).

En el caso del reformado seco de metano, cuando la relación CO₂/CH₄ se aumenta, la conversión de metano también se incrementó, mientras que la conversión de CO₂ y la relación de H₂/CO disminuyeron. Sin embargo, la relación de H₂ producido/CH₄ alimentado presentó el valor más alto cuando la relación CO₂/CH₄ esta por encima del valor estequiométrico.

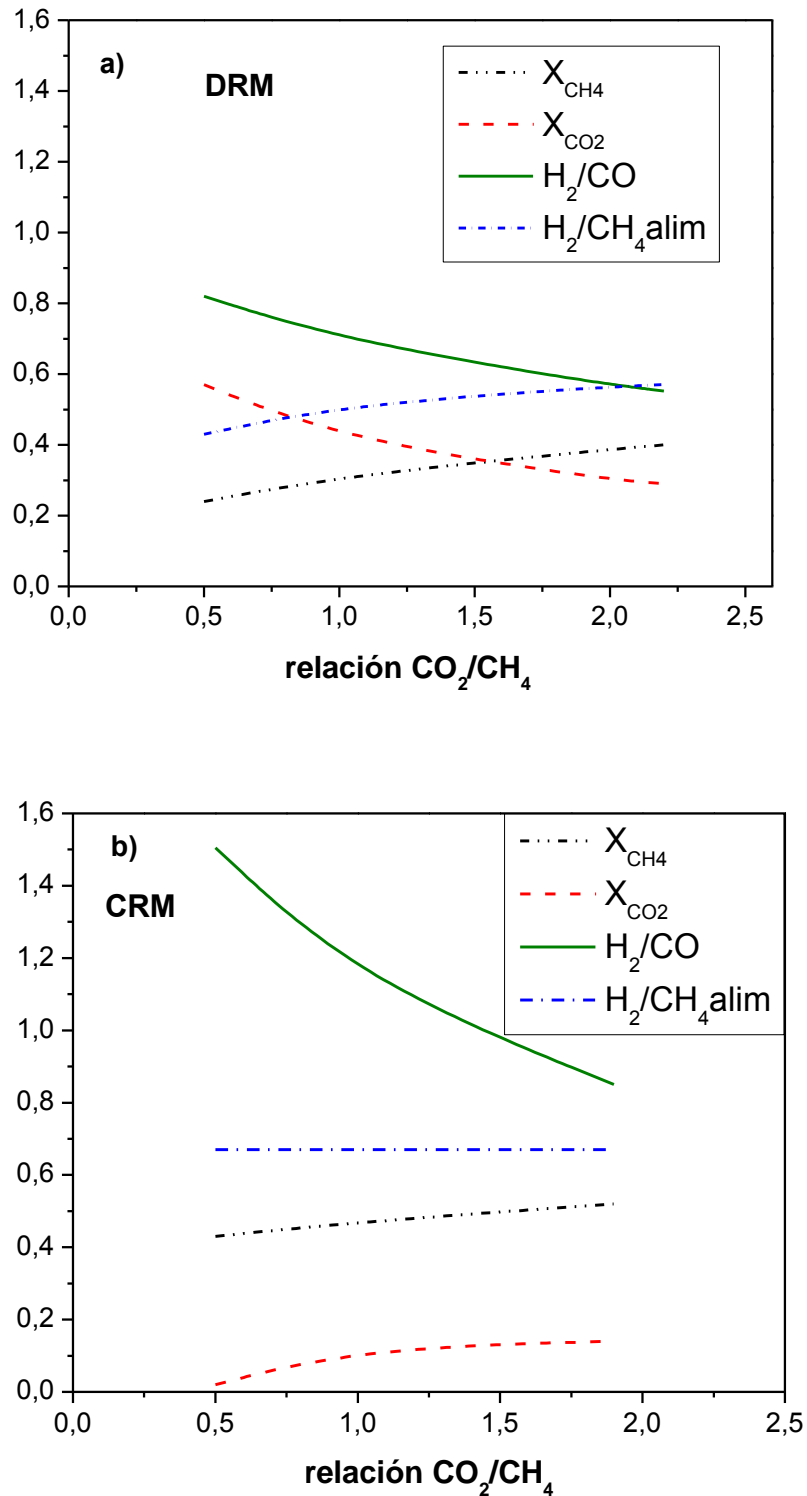


Figura VI.1. Conversiones de metano (X_{CH_4}) y de dióxido de carbono (X_{CO_2}), relación H_2/CO e H_2 producido/ CH_4 alimentado en función de la relación de reactivos CO_2/CH_4 . Los valores teóricos fueron calculados utilizando HYSYS 3.0.1. Flujo total= $16,6 \text{ ml min}^{-1}$. a) DRM (sin O_2); b) CRM (con el 10 % de oxígeno en la mezcla de alimentación).

Para el reformado combinado, las conversiones de metano y de CO₂ aumentaron ligeramente, la relación H₂ producido/CH₄ alimentado se mantuvo prácticamente constante, mientras que la relación H₂/CO disminuyó durante el intervalo de concentraciones estudiadas. Este estudio teórico muestra que las concentraciones de reactivos más favorables para evaluar los catalizadores (Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR) en el reactor de membrana, son relaciones CO₂/CH₄ entre 1 y 1,9 para ambos reformados (seco y combinado de metano) cuando se mantiene constante el flujo de CH₄ alimentado y el flujo total.

Los valores de conversión teórica calculados por HYSYS son similares a los obtenidos experimentalmente (Tabla VI.2). Estos resultados indican que con un lecho de 0,8 cm de catalizador, el sistema alcanzaría el equilibrio termodinámico.

VI.4. Comparación de dos reactores de membrana construidos con dos membranas diferentes de Pd-Ag.

Se utilizaron dos membranas comerciales densas de Pd-Ag de 50 μm (M1 y M2). El proceso de transporte de hidrógeno a través de una membrana es el resultado de una fuerza impulsora, que puede estar asociada a una diferencia de presión o de concentraciones. En esta Tesis, la diferencia de presiones parciales se logró mediante el empleo de un gas de barrido (sweep gas, SG) del lado permeado. Las membranas antes de las medidas se deben activar/estabilizar. Para esto se calentó a 550 °C en flujo de argón a ambos lados de la misma a una velocidad de 0,5 °C min⁻¹. Estando el sistema a esta temperatura se alimenta H₂ puro del lado retenido mientras del lado permeado sigue fluyendo argón (10 ml min⁻¹). Posteriormente, se dejó en un flujo de 10 ml/min de hidrógeno durante 120 horas. Se tomaron medidas de permeación de la membrana a diferentes tiempos y la estabilidad se alcanzó cuando para un ΔP determinado, el flujo de H₂ no varió con el tiempo.

VI.4.1. Caracterización de las membranas

El mecanismo de transporte del hidrógeno, en una membrana metálica densa involucra las siguientes etapas: (1) difusión de las moléculas de hidrógeno hacia la superficie de la membrana; (2) quimisorción disociativa del hidrógeno molecular en la superficie de la membrana; (3) disolución del hidrógeno atómico en el metal; (4) difusión del hidrógeno atómico en la película metálica; (5) transporte del hidrógeno

atómico desde el metal hacia la superficie (6) desorción asociativa del hidrógeno (7) difusión del hidrógeno molecular en la corriente gaseosa. Este mecanismo es conocido como solución-difusión [21]. El flujo de hidrógeno atómico a través de la membrana de Pd es el producto del coeficiente de difusión y el gradiente de concentración. La concentración de átomos de hidrógeno está relacionada con la presión parcial del gas a ambos lados de la membrana, y el flujo de permeación de H₂ (J) se expresa por la ley de Sieverts:

$$J = \frac{P_e (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})}{l} \quad \text{VI.2.}$$

donde P_e es la permeabilidad de hidrógeno, l es el espesor de la membrana y P_1 y P_2 son las presiones parciales de H₂ a ambos lados de la membrana. El valor de $n = 0,5$, como exponente de las diferentes presiones $[(P_1)^{0,5} - (P_2)^{0,5}]$, indican que el paso determinante es la difusión de átomos de hidrógeno a través de la capa de metal.

La permeabilidad de H₂ (P_e) fue determinada a diferentes temperaturas para las dos membranas estudiadas. La dependencia de la permeabilidad con la temperatura se ajustó de acuerdo a la ley de Arrhenius.

$$P_e = P_o e^{-(E/RT)} \quad \text{VI.3.}$$

donde P_o es el factor pre-exponencial [$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$], E es la energía de activación del transporte de H₂ a través de la membrana, R es la constante de los gases y T es la temperatura en grados K.

Después de estabilizar la membrana se realizaron medidas de permeación. La permeación de H₂ a través de la membrana de Pd-Ag se midió utilizando un reactor de membrana en un rango de temperatura de 400 a 550 °C y una presión trans-membrana de 20 kPa. La permeación se expresa por unidad de área, por tal razón se determinó la altura de la membrana que se encuentra en la zona isotérmica del horno.

El reactor cargado con lana de cuarzo se calentó en flujo de Ar a 400 °C, y luego la alimentación fue cambiada a hidrógeno puro para medir la permeación. Posteriormente, el mismo procedimiento se llevó a cabo para las diferentes temperaturas en estudio.

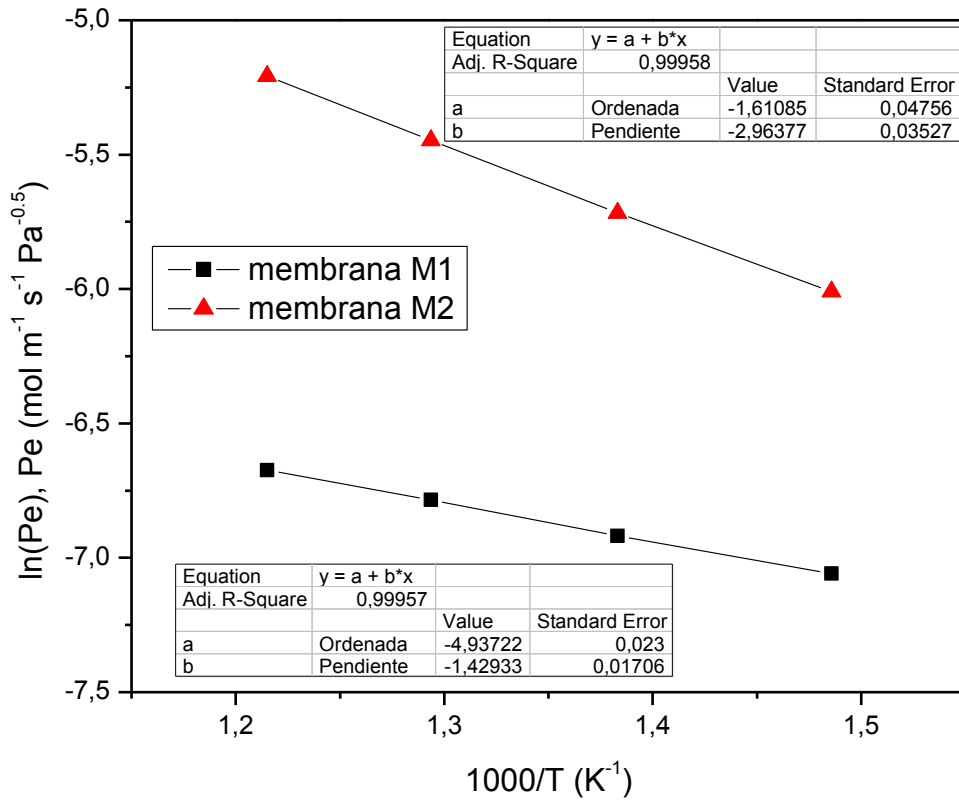


Figura VI.2. Permeabilidad en función de la temperatura para las membranas M1 y M2 (presión trans-membrana de 20 kPa).

En la Figura VI.2 se muestra un gráfico de $\ln(Pe)$ en función de la inversa de la temperatura ($1000 \cdot T^{-1}$). Las energías de activación aparente calculadas a partir de las pendientes son 11 y 24 kJ mol^{-1} , mientras que los factores pre-exponencial calculados a partir de las intercepciones con el eje y, son $1,99 \times 10^{-6}$ y $5,55 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-0.5}$ para la membranas M1 y M2, respectivamente. Las expresiones que permiten determinar la permeabilidad en función de la temperatura de las membranas en estudio son los siguientes:

$$Pe = 1,99 \times 10^{-6} \times \exp\left(\frac{-(11 \text{ kJ/mol})}{RT}\right) \quad \text{membrana M1} \quad \text{VI.4.}$$

$$Pe = 5,55 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-(24 \text{ kJ/mol})}{RT}\right) \quad \text{membrana M2} \quad \text{VI.5.}$$

Las energías de activación y el factor pre-exponencial obtenidos en esta Tesis muestran valores similares a los reportados en la literatura para membranas de Pd-Ag

con un espesor de varios micrones [22]. La membrana M2 presenta un mayor flujo de permeación que la membrana M1 (Figura VI.2). No se observó flujo de He a través de las membranas a una temperatura de 550 °C y una presión trans-membrana de 50 kPa. Esto indica la ausencia de defectos y fugas en la película de la aleación y aseguró un 100% de selectividad a hidrógeno de las mismas.

VI.4.2. Rendimiento de los reactores de membrana empleando el Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ como catalizador

Se emplearon los dos reactores de membrana con el catalizador en estudio, utilizando la misma altura de lecho, es decir, el mismo área de permeación. La Tabla VI.2 muestra la recuperación de H₂ y los valores de flujo de H₂ para el catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ empleando las dos membranas, M1 y M2, para las reacciones de DRM y CRM.

Tabla VI.2. Comparación entre dos membranas de Pd-Ag (M1 y M2).

SG (ml min ⁻¹)	Recuperación de H ₂				Flujo de H ₂ permeado (ml min ⁻¹)			
	DRM ^a		CRM ^a		DRM ^a		CRM ^a	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
10	0,35	0,36	0,32	0,38	0,99	1,04	1,22	1,53
30	0,49	0,62	0,44	0,63	1,69	2,26	1,82	3,14
50	0,55	0,73	0,49	0,72	1,80	2,82	2,08	3,85
70	0,55	0,77	0,53	0,77	1,89	2,99	2,36	4,20

^aCO₂/CH₄ = 1, masa de catalizador=1,5 g, W/F=1,5.10⁻³ g h ml⁻¹, P = 101 kPa, T= 550°C, y área de permeación = 4 cm².

Como puede observarse, el flujo de permeación y la recuperación de H₂ son mayores para la membrana M2 cuando la comparación se realiza para un mismo caudal de SG. La recuperación de H₂ es de alrededor del 77% para la M2, mientras que un valor de 55% se obtiene para M1 para un caudal de SG de 70 ml min⁻¹. Para los dos sistemas de reacción diferentes, DRM y CRM, la recuperación H₂ es dependiente de la membrana empleada. Para cada membrana, se obtienen los mismos valores de

recuperación de hidrógeno en condiciones DRM y CRM para un mismo caudal de SG. Además, se observaron mayores flujos de hidrógeno permeado para la reacción de reformado combinado de metano. La adición de O₂ en la alimentación, no sólo aumenta la conversión de metano, sino que también aumenta la producción de hidrógeno (Figura VI.1) lo cual aumenta la fuerza impulsora de la permeación de hidrógeno.

Para analizar el comportamiento de los reactores de membrana se estudió la variación de la relación de equilibrio (η) con el flujo de gas de arrastre en las diferentes condiciones de alimentación. Los valores calculados se muestran en las Figuras VI.3 a y b. El valor de η se mantiene prácticamente constante y cercano a 1 para el caso de la membrana M1 para el reformado seco de metano. Mientras que para la membrana M2, η parte de la unidad y, para valores de flujos de SG superiores a 30 ml min⁻¹, el valor η disminuye, lo que indica que cuando el flujo de H₂ eliminado del sistema es mayor el catalizador no logra reestablecer el equilibrio. Un catalizador más activo podría establecer un mejor balance entre la velocidad de reacción y el flujo de permeación.

En el caso de la reacción de CRM, se observa el mismo comportamiento, pero aún más pronunciado. Para la membrana M1, un valor de η de 0,8 se obtuvo para un flujo de SG de 70 ml min⁻¹, mientras que para la membrana M2 el valor es inferior a 0,4. Al comparar los dos sistemas de reacción, empleando la misma membrana y el catalizador, la diferencia principal está presente en la composición del gas que ingresa al lecho catalítico en el reactor de membrana.

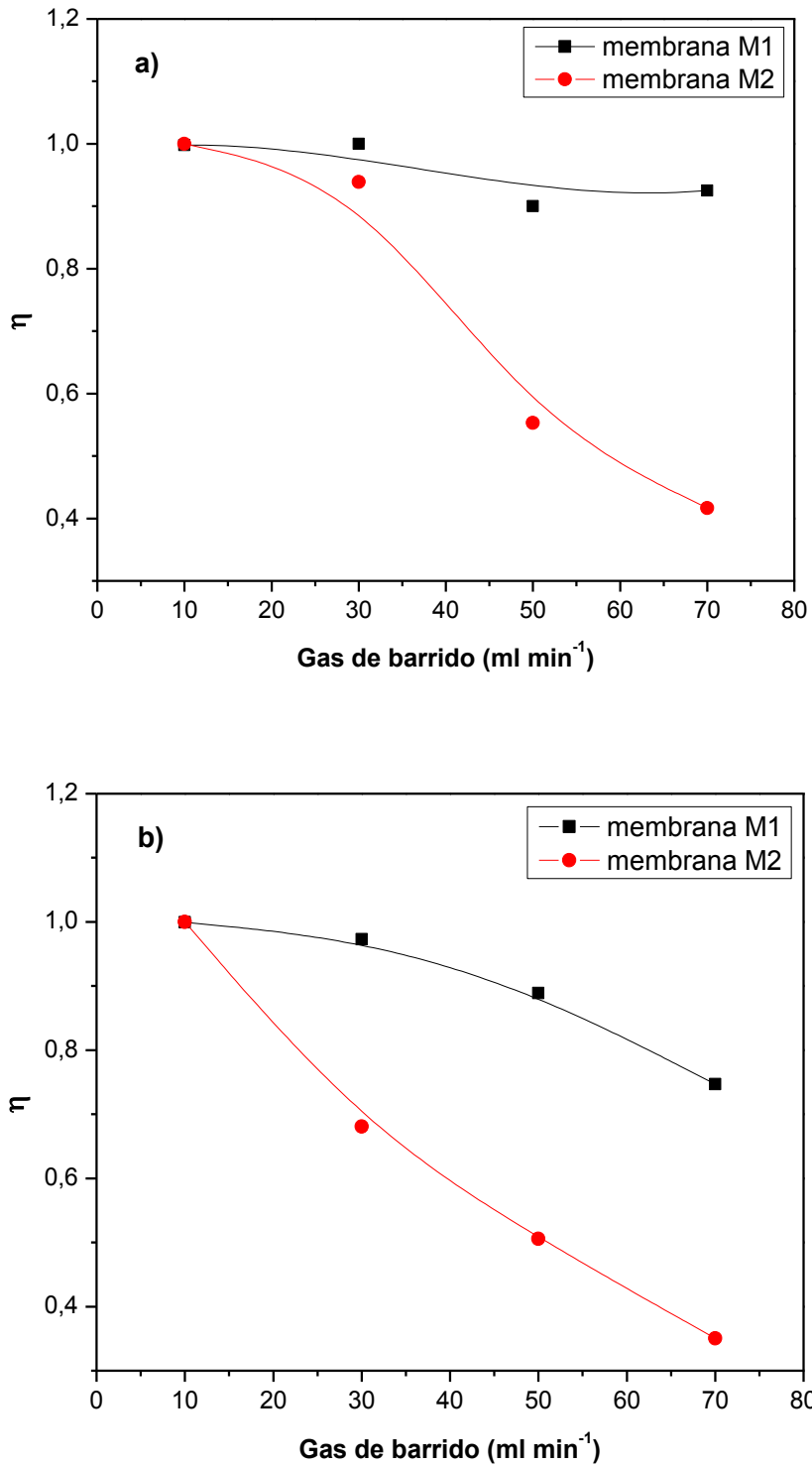


Figura VI.3. Capacidad del catalizador para reestablecer el equilibrio del lado retenido para un reactor de membrana construido con dos membranas diferentes (M1 y M2) en función del flujo de gas de barrido (SG); (a) para DRM (b) para CRM. $T=550^{\circ}\text{C}$, $\Delta P=0$, masa de catalizador= $1,5\text{ g}$, $W/F=1,5 \times 10^{-3}\text{ g h ml}^{-1}$.

Las Figuras VI.4 a y b muestran la presión parcial de H_2 a ambos lados de la membrana (permeado y retenido) en función del flujo de gas de barrido (SG) para DRM y para las dos membrana en estudio.

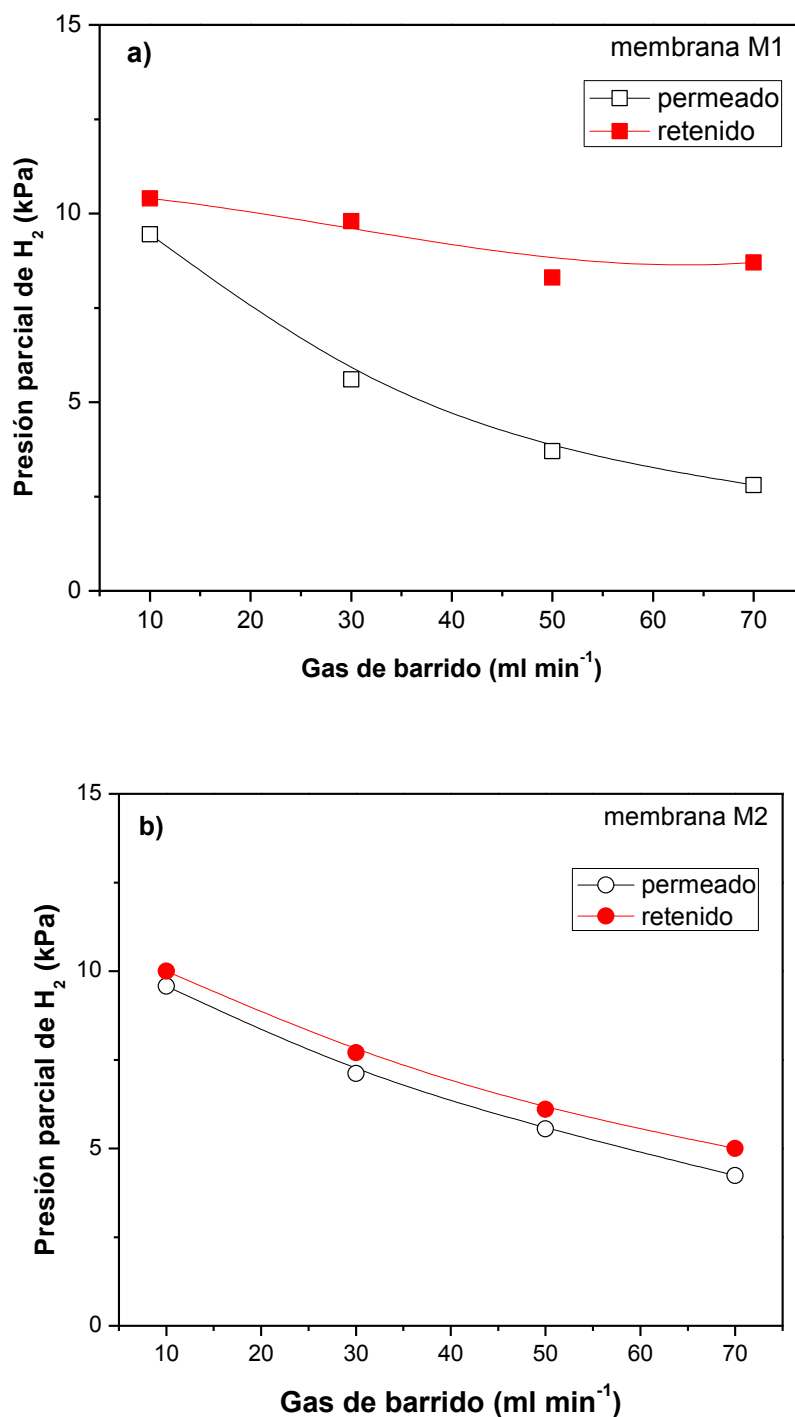


Figura VI.4. Presiones parciales de H_2 a la salida del retenido y permeado en función del flujo de gas de barrido en condiciones de DRM: a) membrana M1 y b) membrana M2. $T=550^{\circ}C$, $\Delta P=0$, $W=1,5$ g, $W/F=1,5 \times 10^{-3}$ g h ml⁻¹.

En el caso de la membrana M1 a un caudal de SG de 70 ml min^{-1} , la presión parcial de H_2 en el lado del retenido es aproximadamente igual a 9 kPa , mientras que en el lado del permeado es menor que $\sim 3 \text{ kPa}$. La presión parcial de H_2 en ambos lados de la membrana M2 presenta un comportamiento diferente. Las presiones parciales de H_2 del lado retenido y permeado disminuyen a medida que aumenta el caudal de gas de barrido, manteniendo una diferencia casi constante entre estos dos valores. Para un gas de barrido de 70 ml min^{-1} , las presiones parciales de H_2 que se obtienen en los lados retenido y permeado del reactor de membrana son 5 kPa y $4,2 \text{ kPa}$, respectivamente. Estos resultados sugieren que en el caso de la membrana M1, el flujo de hidrógeno permeado es el factor limitante en el reactor de membrana.

En condiciones de CRM, se obtuvieron elevados flujos de H_2 permeado/ CH_4 alimentado empleando ambas membranas M1 o M2, debido a la ocurrencia de ambas reacciones (DRM y la oxidación parcial). Con las dos membranas estudiadas se obtuvieron valores similares de conversión de metano (no mostrado). Sin embargo, cuando se compara para una misma condición de alimentación, se obtienen valores más altos de H_2 permeado/ CH_4 alimentado para la membrana M2 (Figura VI.5).

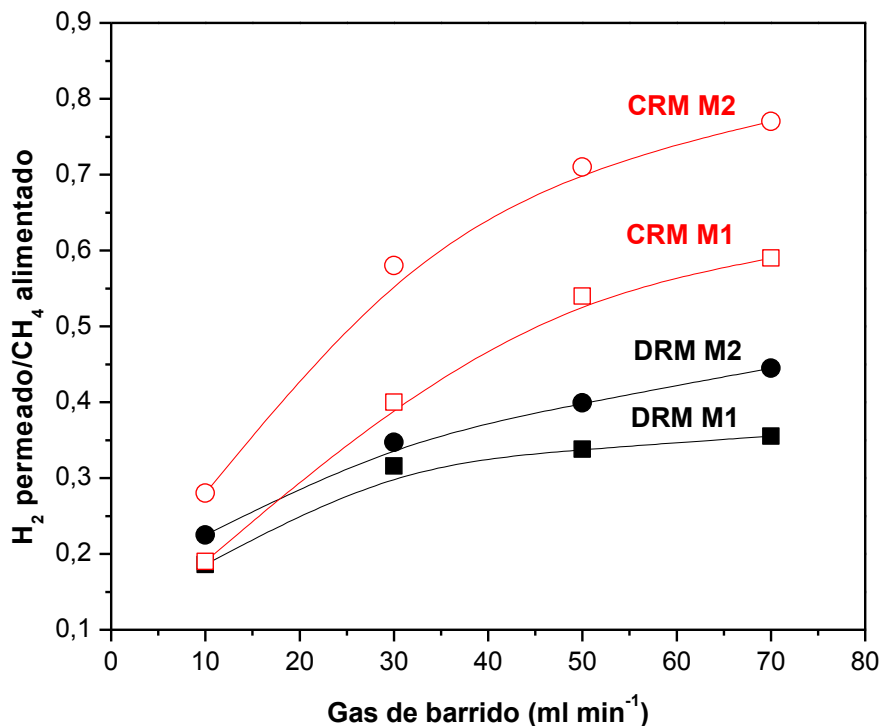


Figura VI.5. Relación H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función del flujo de gas de barrido para las dos membranas (M1 y M2). Área de permeación = 4 cm^2 . $T=550^\circ\text{C}$, $\Delta P=0$, Masa de catalizador= $1,5 \text{ g}$, $W/F=1,5 \times 10^{-3} \text{ g h ml}^{-1}$.

Por esta razón, la membrana M2 fue seleccionada para estudiar el efecto del área de permeación y la relación de reactivos sobre el rendimiento del catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ en un reactor de membrana. Tong y Matsumura [26] estudiaron la influencia de la actividad catalítica de distintos catalizadores en el flujo de hidrógeno a través de la membrana. Para esto, ellos investigaron el rendimiento de dos catalizadores de níquel soportados en alúmina en un reactor de membrana permeable al hidrógeno. Ellos concluyeron que la separación del hidrógeno a través de la membrana de paladio desplaza el equilibrio hacia una conversión mayor de metano, pero el catalizador menos activo produce una menor conversión que los valores esperados, porque depende de la recuperación de hidrógeno. Una mayor velocidad espacial de los reactivos resulta en una conversión más baja en el reactor de membrana, principalmente debido a que la relación de separación (recuperación) de hidrógeno disminuye con el aumento de la velocidad espacial. El catalizador más activo produce una conversión de metano cercana al valor de equilibrio esperado para la relación de separación de hidrógeno obtenida en la salida del reactor.

VI.5. Comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru en el reactor de membrana M2

VI.5.1. Efecto del área de permeación

Se evaluó el catalizador utilizando 4 y 6 cm² de área de permeación. La masa de catalizador utilizada fue de 1,5 g y fue diluído con 8 g de cuarzo para obtener un área de permeación de 4 cm² y con 10 g de cuarzo para 6 cm². Con esta masa de catalizador diluída en cuarzo, se obtuvo una altura de lecho catalítico que permitió obtener el área de permeación deseada más el lecho de 0,8 cm por encima de la membrana. En la Tabla VI.3 se muestra la influencia del área de permeación en la performance del Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ para la reacción de reformado seco y el reformado combinado con una relación CO₂/CH₄=1.

Los resultados se condicen con lo esperado, ya que a medida que se aumenta el área de permeación, aumenta el flujo de hidrógeno permeado. Notar que la recuperación de H₂ (H₂ permeado/H₂ total producido) es similar en ambas condiciones. Este comportamiento podría explicarse a través de la relación entre la recuperación de H₂ y la inversa del producto entre el número de Damköhler y de Peclet.

Tabla VI.3. Efecto del área de permeación en el funcionamiento del reactor de membrana M2.

SG (ml min ⁻¹)	Recuperación de H ₂				Flujo de H ₂ (ml min ⁻¹)			
	DRM ^a		CRM ^a		DRM ^a		CRM ^a	
	^b A=4cm ²	A=6 cm ²	A=4cm ²	A=6 cm ²	A=4cm ²	A=6 cm ²	A=4cm ²	A=6 cm ²
10	0,36	0,37	0,38	0,38	1,04	1,11	1,53	1,68
30	0,62	0,63	0,63	0,63	2,26	2,37	3,14	3,43
50	0,73	0,73	0,72	0,73	2,82	3,17	3,85	4,25
70	0,77	0,78	0,77	0,77	2,99	3,48	4,20	4,64
90	-	0,82	-	0,81	-	3,74	-	5,06
110	-	0,84	-	0,83	-	4,16	-	5,25
130	-	0,86	-	0,85	-	4,24	-	5,52

^a CO₂/CH₄ = 1, masa de catalizador=1,5 g, W/F=1,5x10⁻³ g h ml⁻¹, P = 101 kPa, T= 550°C.

^b A: área de permeación.

En la teoría de los reactores de membrana se han identificado estos dos grupos adimensionales, el número de Damköhler (Da) y el número de Peclet (Pe) que han sido aplicados en el análisis de reactores isotérmicos. La inversa del producto de los dos grupos (1/DaPe) es una medida de la relación de la velocidad de permeación y la velocidad de reacción que gobiernan el rendimiento del reactor. Su uso ha estado restringido a reacciones simples.

$1/DaPe = (\text{velocidad de permeación máxima por unidad de volumen}) / (\text{velocidad de reacción máxima por unidad de volumen})$

A partir de la definición de los números de Damköhler y de Peclet, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{Da.Pe} = \frac{Q.Am}{Ac.L.\rho_{cat}.k} \quad \text{VI.6.}$$

donde Q es la permeabilidad del producto, Am es el área de la membrana, Ac el área de la sección transversal del lecho, L la longitud del lecho catalítico, ρ_{cat} es la densidad del catalizador y k es la constante de velocidad de reacción. Las siguientes hipótesis se

hicieron para derivar la ecuación anterior: no están presentes gradientes radiales, la velocidad de reacción es de primer orden, la velocidad de permeación es lineal con respecto a la diferencia de presión, y la presión total es igual en ambos lados (retenido y permeado).

Otro parámetro definido por Oyama y colaboradores [27] es el coeficiente de nivel de operabilidad (OLC) como el cociente entre la velocidad real de permeación y la velocidad real de formación del producto crítico en un reactor de membrana. El producto crítico es aquel para el cual la membrana es selectiva y la velocidad real de formación es la producción total, incluyendo lo que permea, en este caso, es el hidrógeno.

$$OLC = \frac{(\text{velocidad de permeación del producto})}{(\text{velocidad de formación del producto})} = \frac{(\text{permeanza})(\text{área})(\Delta P)}{(\text{velocidad})(\text{volumen})}$$

Los autores afirman que para este tipo de reactores de membrana, el valor OLC podría definirse en términos de los números de Damköhler y de Peclet evaluados en las condiciones de reacción ($OLC = (1/DaPe)_{\text{condiciones de reacción}}$). Cuando el OLC aumenta, se incrementa el aumento en la conversión y en el valor límite se aproxima a 1, en donde la velocidad de permeación iguala a la velocidad de reacción. Es importante remarcar que este coeficiente es equivalente al parámetro de recuperación de hidrógeno definido como la relación entre H_2 permeado/ H_2 producido para una determinada condición (flujo de gas de barrido, temperatura de reacción, la composición de la alimentación, sistema catalítico, permeabilidad de membrana, entre otros). De la misma manera, la recuperación de hidrógeno está relacionada con la inversa del producto de los números de Damköhler y de Peclet y por lo tanto a la Ecuación VI.6. Cuando el área de la permeación ($A_m = \pi \times \text{diámetro} \times \text{longitud}$) se incrementa, aumenta la longitud del lecho del catalizador, y por lo tanto no hay ningún efecto en la recuperación de hidrógeno.

En el caso de la mayor área de permeación se realizaron medidas a mayores caudales de gas de barrido, obteniéndose un flujo de H_2 para el DRM y CRM, de $4,24 \text{ ml min}^{-1}$ y $5,52 \text{ ml min}^{-1}$, respectivamente, y una recuperación porcentual de H_2 del 86 % en ambos casos (Tabla VI.3). A partir de aquí se continuó utilizando para la evaluación un área de 6 cm^2 en contacto con la membrana más $0,8 \text{ cm}$ de lecho por encima de la misma.

VI.5.2. Estudio del efecto de la relación CO₂/CH₄ en la producción de hidrógeno

Catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂

Los valores obtenidos en la evaluación en reactor de lecho fijo son equivalentes a los valores que se presentan para el reactor de membrana con flujo de SG igual a 0. Los valores de conversiones teóricas de equilibrio se muestran en la Tabla VI.1.

Tabla VI.4. Conversión de CH₄ y CO₂ y relación H₂/CO para el catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ en la membrana M2.

SG (ml min ⁻¹)	X _{CH4}		X _{CO2}		H ₂ /CO ^b		pH ₂ ^c	
	DRM ^a	CRM ^a	DRM ^a	CRM ^a	DRM ^a	CRM ^a	DRM ^a	CRM ^a
0	29,4	43,3	42,1	14,8	0,68	1,11	12,2	18,0
10	31,5	46,0	40,4	20,0	0,77	1,31	10,4	15,7
30	38,4	51,5	46,5	19,4	0,84	1,43	7,8	11,6
50	42,5	53,9	49,4	21,0	0,89	1,50	6,5	9,4
70	43,7	54,5	49,7	22,0	0,92	1,47	5,7	8,1
90	45,1	55,4	50,4	20,0	0,90	1,56	4,8	6,9
110	50,0	57,5	55,6	20,7	0,89	1,53	4,5	6,5
130	51,0	56,8	54,1	22,7	0,91	1,48	3,9	5,8

^aCO₂/CH₄ = 1, área de permeación: 6 cm², masa de catalizador=1,5 g, W/F=1,5x10⁻³ g h ml⁻¹, P = 101 kPa, T= 550°C.

^bRelación H₂ total (retenido + permeado)/ CO

^cPresión parcial de hidrógeno retenido [kPa]

La Tabla VI.4 muestra la influencia del caudal del gas de barrido (SG) en las conversiones de metano y dióxido de carbono para el Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ en condiciones de las reacciones de reformado seco y reformado combinado de metano para una relación CO₂/CH₄ igual a 1. Cuando se aumenta el caudal de SG, las

conversiones superaron estos valores y la diferencia entre la conversión de CH_4 y CO_2 disminuye para DRM. Además, la relación H_2/CO se acerca a la unidad. Estos resultados sugieren que la separación de hidrógeno en el reactor de membrana suprime parcialmente la reacción de RWGS. Esto puede ser una consecuencia de la menor presión parcial de hidrógeno en la zona de reacción que desfavorece esta reacción. Además, se observa que tanto la conversión de CH_4 como la de CO_2 aumentan con el aumento del caudal de SG.

En el caso de la adición de oxígeno a la mezcla de alimentación (CRM), las reacciones que pueden ocurrir en el lecho catalítico de 0,8 cm son la oxidación parcial y el reformado seco de metano, además de la reacción directa o inversa del gas de agua y la oxidación total de metano. Como consecuencia de estas reacciones, la conversión de dióxido de carbono es significativamente menor que la conversión de metano y la relación H_2/CO es mayor que 1 (Figura VI.1).

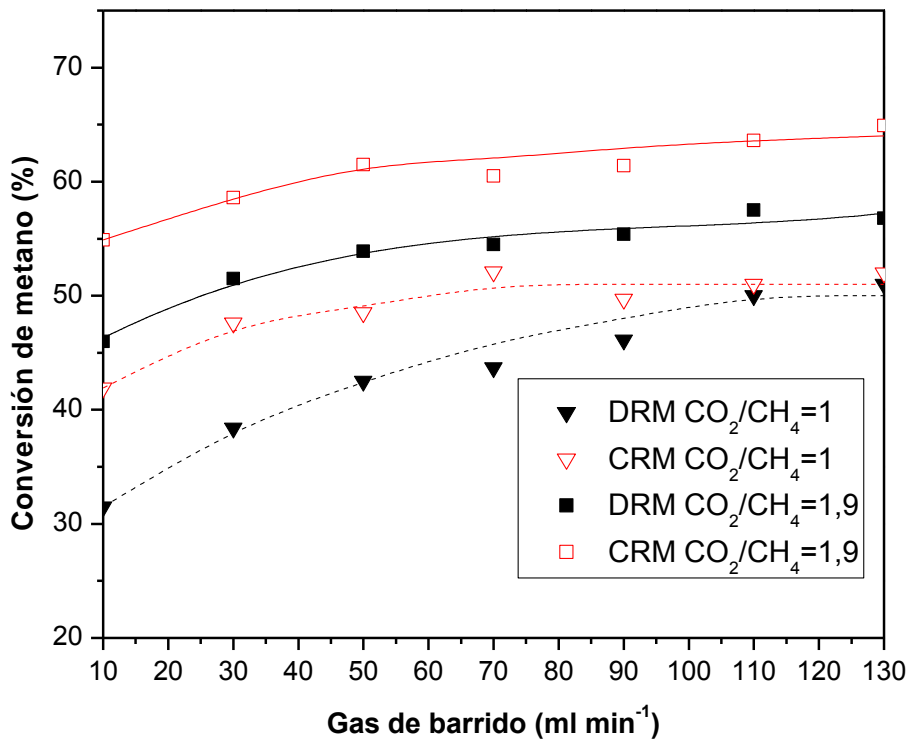


Figura VI.6. Conversiones de CH_4 en función del gas de arrastre utilizando los flujos de alimentación de $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}$ de [1:1:1,2] y [1:1,9:0,3]; y con el agregado del 10% de O_2 , utilizando $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2:\text{Ar}$ igual a [1:1:0,3:0,9] y [1:1,9:0,3:0]. Área de permeación: 6 cm^2 .

En la Figura VI.6. se muestra la conversión de metano en función del caudal del gas de barrido para diferentes condiciones de alimentación. Análogamente a lo

observado en el reactor de lecho fijo (Tabla VI.1), la conversión de metano aumenta cuando la relación CO_2/CH_4 se incrementa de 1,0 a 1,9 y cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. Para el caso en que la relación de CO_2/CH_4 es igual a 1,9 se mantiene siempre una diferencia de aproximadamente 10% de conversión entre DRM y CRM, en todas las condiciones de gas de arrastre estudiadas. A caudales de SG mayores de 50 ml min^{-1} la conversión tanto de CH_4 como de CO_2 permanecen aproximadamente constantes excepto para el caso de DRM con relación CO_2/CH_4 igual a 1.

En la Figura VI.7 se muestra la relación de H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función del gas de arrastre. Como puede observarse las curvas correspondientes al CRM se encuentran siempre por encima a las de DRM. Es decir, que operando en condiciones de CRM, no sólo se obtiene un considerable incremento en las conversiones sino que también se logra aumentar la producción de hidrógeno.

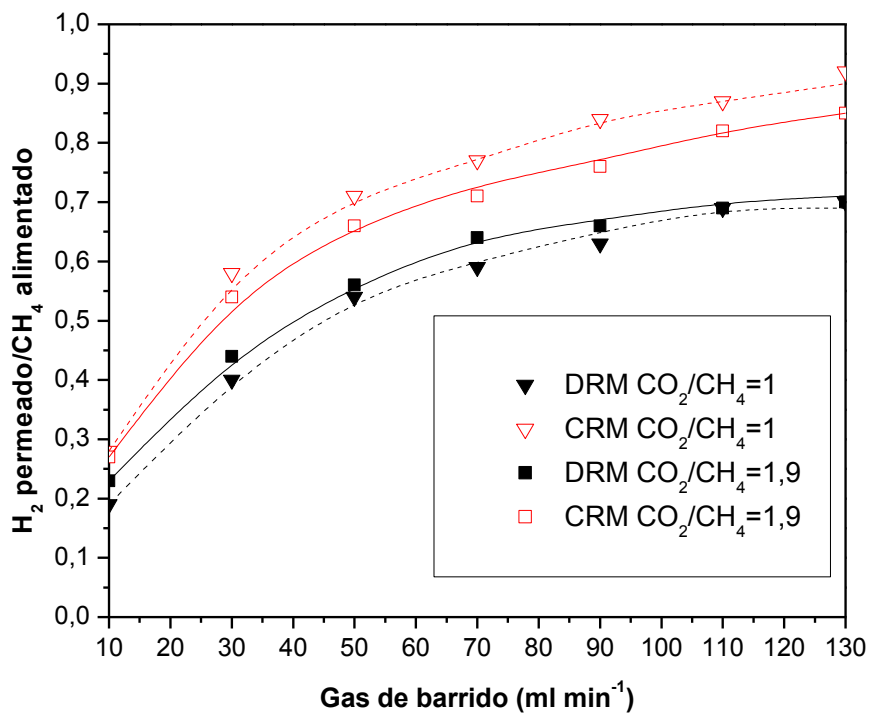
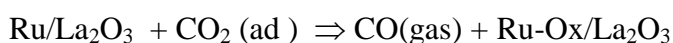


Figura VI.7. Variación de la relación de H_2 permeado/ CH_4 alimentado en función del gas de arrastre para diferentes mezclas de alimentación (DRM y CRM). Membrana: M2, área de permeación= 6 cm^2 , $T=550^\circ\text{C}$, $\Delta P=0$, $W=1,5 \text{ g}$, $W/F=1,5 \times 10^{-3} \text{ g h ml}^{-1}$.

Cuando el flujo de gas de barrido aumenta, la presión parcial de hidrógeno en el lado retenido es siempre mayor para el sistema de reacción de CRM en comparación con las condiciones de DRM. Los resultados para una relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$, se muestran en la Tabla VI.4. El mismo comportamiento se observó cuando esta relación fue igual a 1,9.

Ferreira-Aparicio et al. [5] reportaron datos empleando una membrana altamente selectiva de Pd (12-35 μm) soportada sobre acero inoxidable poroso y varios catalizadores basados en Ni en un reactor de membrana para la reacción de reformado seco. Ellos encontraron que un exceso de CO_2 en la alimentación con respecto a la relación estequiométrica establece condiciones más favorables para el funcionamiento de los reactores de membrana. Bajo estas condiciones, su sistema produce un flujo de permeación de hidrógeno de $4,4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ con una recuperación de hidrógeno porcentual ($\text{H}_2 \text{ permeado}/\text{H}_2 \text{ producido}=0,93$) de 93% para una relación CO_2/CH_4 igual a 1,9 y un SG de $0,223 \text{ mmol s}^{-1}$. Sin embargo, nosotros hemos obtenido un mayor flujo de permeación H_2 igual a $5,8 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ y una recuperación de hidrógeno de 86 % con relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4= 1$ y con flujo de SG igual a $0,1 \text{ mmol s}^{-1}$ (130 ml min^{-1}).

Para relaciones CO_2/CH_4 superiores a la relación estequiométrica ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,9$), se obtuvo un flujo ligeramente inferior. El flujo de permeación H_2 fue de $1,23 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para un caudal de SG de $0,1 \text{ mmol s}^{-1}$ (130 ml min^{-1}). Este comportamiento podría ser debido a la desactivación del catalizador producida por la reoxidación del Ru metálico cuando está en contacto con atmósferas ricas en dióxido de carbono. Mediante estudios de Raman in situ se ha estudiado este efecto en catalizadores de Ru/La₂O₃ [28] y Ru/La₂O₂CO₃ (Capítulo IV de esta Tesis). La oxidación de catalizadores de Ru/La₂O₃ en forma de pulsos de CO_2 también fue reportado por Matsui et al. [29]. Ellos estudiaron el efecto del soporte en la actividad y mecanismos en la reacción de reformado seco de metano para catalizadores de Ru. Para catalizadores de Ru/La₂O₃ ellos propusieron la siguiente etapa de reacción basada en experimentos de pulso:



Además, la re-oxidación del rutenio fue consistente con la observación de Yan et al [30]. Ellos reportaron una diferencia catalítica significativa entre los catalizadores de Rh/SiO₂ y Ru/SiO₂ lo cual se atribuyó a las diferencias en la fuerza de enlace en el Rh-O (405,0 kJ / mol) y Ru-O (528,4 kJ / mol). Esto hace que el Rh/SiO₂ sea más fácilmente reducible que Ru/SiO₂. Por otra parte, Múnera et al [31] no observaron

ninguna desactivación para el sistema de Rh/La₂O₃ trabajando a relaciones P_{CO₂}/P_{CH₄} elevadas.

Catalizador Ru2MR

La Tabla VI.5 muestra la influencia del caudal del gas de arrastre en las conversiones de metano y dióxido de carbono para el Ru2MR en presencia de las reacciones de reformado seco y combinado de metano para una relación CO₂/CH₄ igual a 1. Cuando se aumenta el caudal de SG, las conversiones superan los valores de equilibrio y las conversiones de CH₄ y CO₂ alcanzan valores similares para DRM. Además, la relación H₂/CO se acerca a la unidad. Análogamente a lo observado para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ estos resultados sugieren que la separación de hidrógeno en el reactor de membrana suprime parcialmente la reacción de RWGS. Además, se observa que tanto la conversión de CH₄ como la de CO₂ aumentan con el aumento del caudal del gas de barrido.

Tabla VI.5. Rendimiento del catalizador de Ru2MR en la membrana M2 para DRM y CRM con relación de reactivos CO₂/CH₄ igual a 1.

SG (ml min ⁻¹)	X _{CH₄}		X _{CO₂}		H ₂ /CO ^b		pH ₂ ^c	
	DRM ^a	CRM ^a	DRM ^a	CRM ^a	DRM ^a	CRM ^a	DRM ^a	CRM ^a
10	31,0	47,6	32,1	12,6	0,79	1,32	12,12	15,85
30	36,2	50,4	39,2	15,2	0,85	1,45	9,20	10,50
50	37,7	52,1	36,9	13,2	0,84	1,45	7,68	8,23
70	36,0	53,3	39,8	11,4	0,86	1,56	6,47	6,95
90	37,4	53,9	40,0	12,4	0,87	1,55	5,42	6,07

^aCO₂/CH₄ = 1, área de permeación: 6 cm², masa de catalizador=1,5 g, W/F=1,5x10⁻³ g h ml⁻¹, P = 101 kPa, T= 550°C.

^bRelación H₂ total (retenido + permeado)/ CO

^cPresión parcial de hidrógeno retenido [kPa]

Cuando se adiciona oxígeno a la mezcla de alimentación (CRM), la conversión de dióxido de carbono es significativamente menor que la conversión de metano y la relación H_2/CO es mayor que 1, como consecuencia de las reacciones anteriormente mencionadas.

Cuando el flujo de gas de barrido aumenta, la presión parcial de hidrógeno en el lado retenido es siempre mayor para el sistema de reacción de CRM en comparación con las condiciones de DRM. Los resultados para una relación $CO_2/CH_4 = 1$, se muestran en la Tabla VI.5. El mismo comportamiento se observó cuando esta relación fue igual a 1,9.

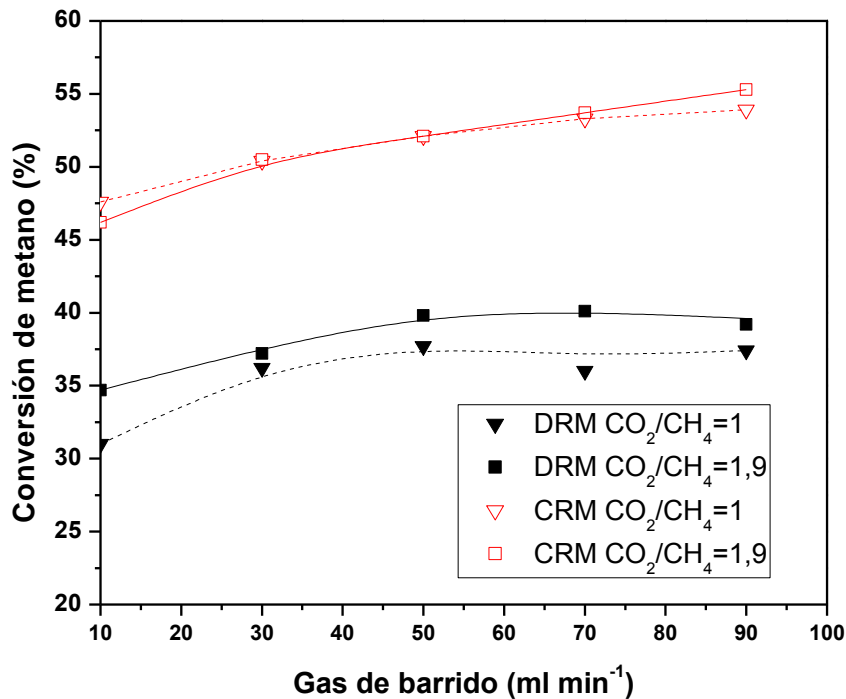


Figura VI.8. Conversiones de CH_4 en función del gas de arrastre utilizando las relaciones de alimentación de $CH_4:CO_2:Ar$ de [1:1:1,2] y [1:1,9:0,3]; y con el agregado del 10% de O_2 , utilizando $CH_4:CO_2:O_2:Ar$ igual a [1:1:0,3:0,9] y [1:1,9:0,3:0]. Área de permeación: 6 cm^2 .

En la Figura VI.8. se muestra la conversión de metano en función del caudal del gas de arrastre para diferentes condiciones de alimentación para el catalizador Ru2MR. Para dicho sólido se observa un comportamiento diferente al Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ (Figura VI.6). En condiciones de DRM, al aumentar la relación CO_2/CH_4 solo se incrementa un 10 % la conversión de CH_4 . Sin embargo, cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación se observa un incremento mayor, esto si es coincidente con

lo observado para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂. En el caso de CRM, no se observó aumento en la conversión cuando se incrementa la relación de reactivos CO₂/CH₄. A caudales de SG mayores de 50 ml min⁻¹ la conversión de CH₄ permanece aproximadamente constantes excepto para el caso de CRM con relación CO₂/CH₄ igual a 1,9.

En la Figura VI.9 se muestra la relación de H₂ permeado/CH₄ alimentado en función del caudal del gas de arrastre. Como puede observarse las curvas correspondientes al CRM se encuentran levemente por encima a las de DRM. Es decir, que operando en condiciones de CRM, no sólo se obtiene un considerable incremento en las conversiones sino que también se logra aumentar la producción de hidrógeno.

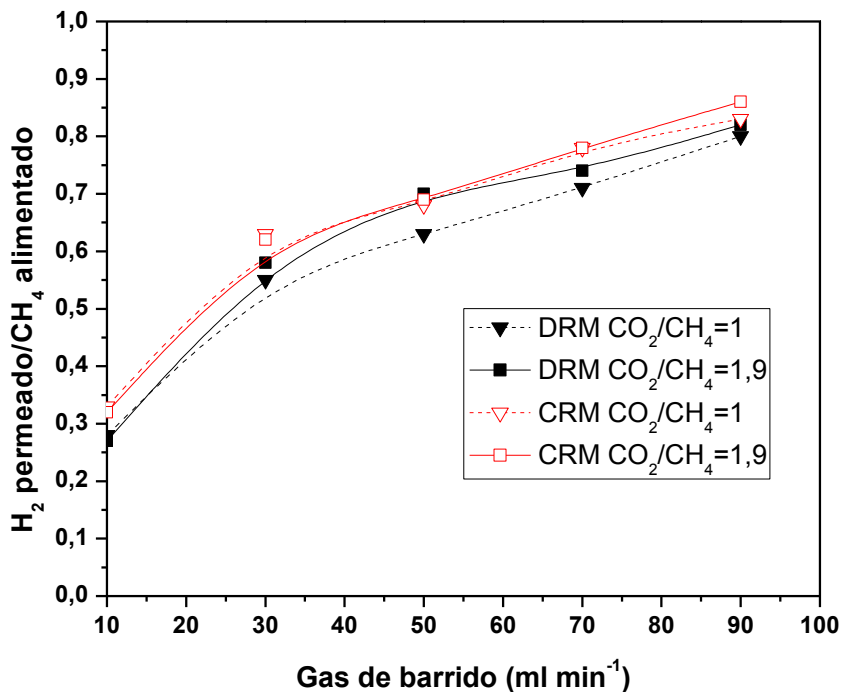


Figura VI.9. Variación de la relación de H₂ permeado/CH₄ alimentado en función del gas de arrastre para diferentes mezclas de alimentación (DRM y CRM). Membrana: M2, área de permeación= 6 cm², T=550°C, ΔP=0, W=1,5 g, W/F=1,5x10⁻³ g h ml⁻¹.

Comparación de ambos catalizadores

El análisis del parámetro η muestra la eficiencia del catalizador en las diferentes condiciones de alimentación estudiadas. Los valores calculados para el η , para las diferentes condiciones de alimentación, para los dos catalizadores evaluados se muestran en la Figura VI.10 (a y b).

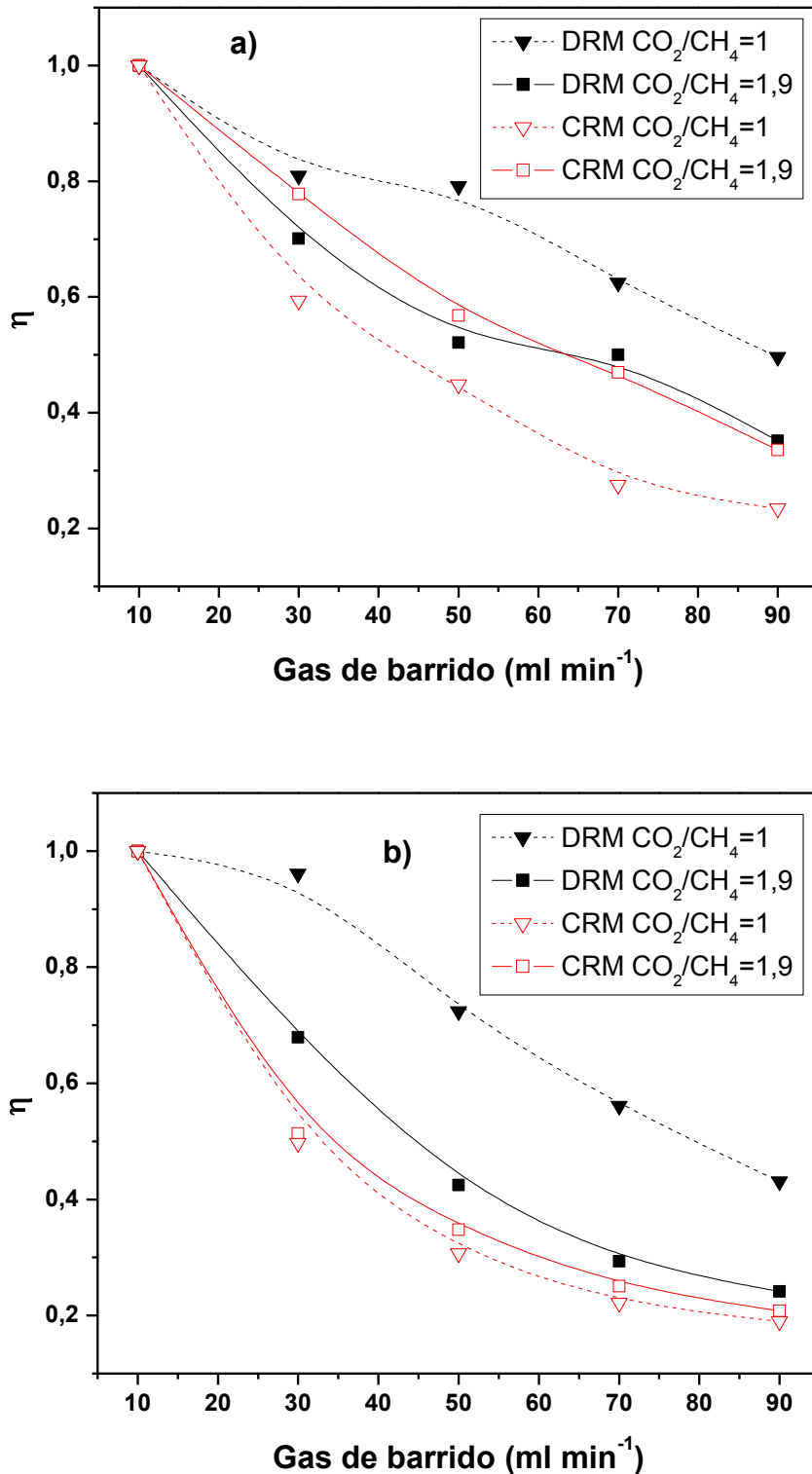


Figura VI.10. Capacidad del catalizador para reestablecer el equilibrio del lado retenido para un reactor de membrana Pd/Ag comercial con un área de permación de 6 cm^2 en función del flujo de gas de barrido (SG); (a) para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y (b) para Ru2MR. T=550°C, $\Delta P=0$, masa de catalizador=1,5 g, W/F=1,5x10⁻³ g h ml⁻¹.

Como puede observarse en la Figura VI.10, en todos los casos el valor de η parte de la unidad y a medida que se incrementa el flujo de gas de barrido disminuye. Este comportamiento es menos pronunciado para el caso de Ru2MR en condiciones de DRM con relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$. En esta situación, η parte de la unidad y se mantiene hasta valores de flujos de SG iguales a 30 ml min^{-1} . Para SG de 50 ml min^{-1} , el valor η disminuye a 0,75, y para mayores flujos de gas de barrido sigue disminuyendo. Esto indica que cuando el flujo de H_2 extraído del sistema es mayor, el catalizador no logra restablecer el equilibrio. Un catalizador más activo podría establecer un mejor balance entre la velocidad de reacción y el flujo de permeación. En el caso de la reacción de CRM, para ambos catalizadores se observa el mismo comportamiento. Para $\text{SG}=30 \text{ ml min}^{-1}$ se obtiene un decrecimiento marcado y para Ru2MR es aún más pronunciado.

La Figura VI.11 muestra los cambios en la composición del gas a ambos lados de la membrana para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR en función del caudal del gas de barrido. La fracción molar de CO se incrementa en el lado de la reacción, mientras que las fracciones molares de CO₂, CH₄, H₂ disminuyen. La fracción molar de H₂ en el lado permeado disminuye, debido al efecto de dilución del gas de barrido. La membrana es 100% selectiva al hidrógeno y sólo se detecta este gas en el lado permeado. El aumento del flujo de gas de barrido (Ar) reduce la presión parcial de hidrógeno en el lado permeado que conduce a un mayor caudal de H₂ a través de la membrana. Varios artículos han sido publicados recientemente utilizando reactores de membrana para la reacción de reformado seco de metano empleando diferentes tipos de membranas y catalizadores [32-36]. Todos ellos reportan un aumento en la conversión de metano cuando se extrae el H₂ del medio de reacción, pero sólo Lee et al. [36] y Ferreira-Aparicio et al. [34] emplearon membranas altamente selectivas al H₂. Los resultados dependen de las condiciones en que las reacciones se llevaron a cabo, tales como W/F, dilución de la mezcla de CO₂ + CH₄, la selectividad de la membrana y su capacidad de permeación, deposición de carbón del catalizador que contribuirá con su desactivación, etc.

Mediante el estudio del comportamiento de ambos catalizadores, puede observarse el Ru2MR, desfavorece la reacción RWGS, siendo que las fracciones molares de CH₄ y CO₂ son coincidentes (Figura VI.11) y además se obtiene una mayor relación H₂/CH₄ alimentado. Sin embargo, en condiciones de CRM, las gráficas de η

para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ se encuentran por encima de Ru2MR, aunque ambos se alejan del equilibrio rápidamente al aumentar el flujo de gas de barrido.

Cabe destacar que luego de cada prueba catalítica, se midió la permeabilidad de la membrana. Ésta no mostró ninguna variación en la permeabilidad de hidrógeno y no se observó ningún daño visual o deposición de carbón. Además, en los catalizadores usados no se ha detectado la deposición de carbón a través de medidas de TGA. Sin embargo, una pequeña cantidad de carbón grafitico se detectó a través de espectroscopia láser Raman ya que esta técnica es mucho más sensible.

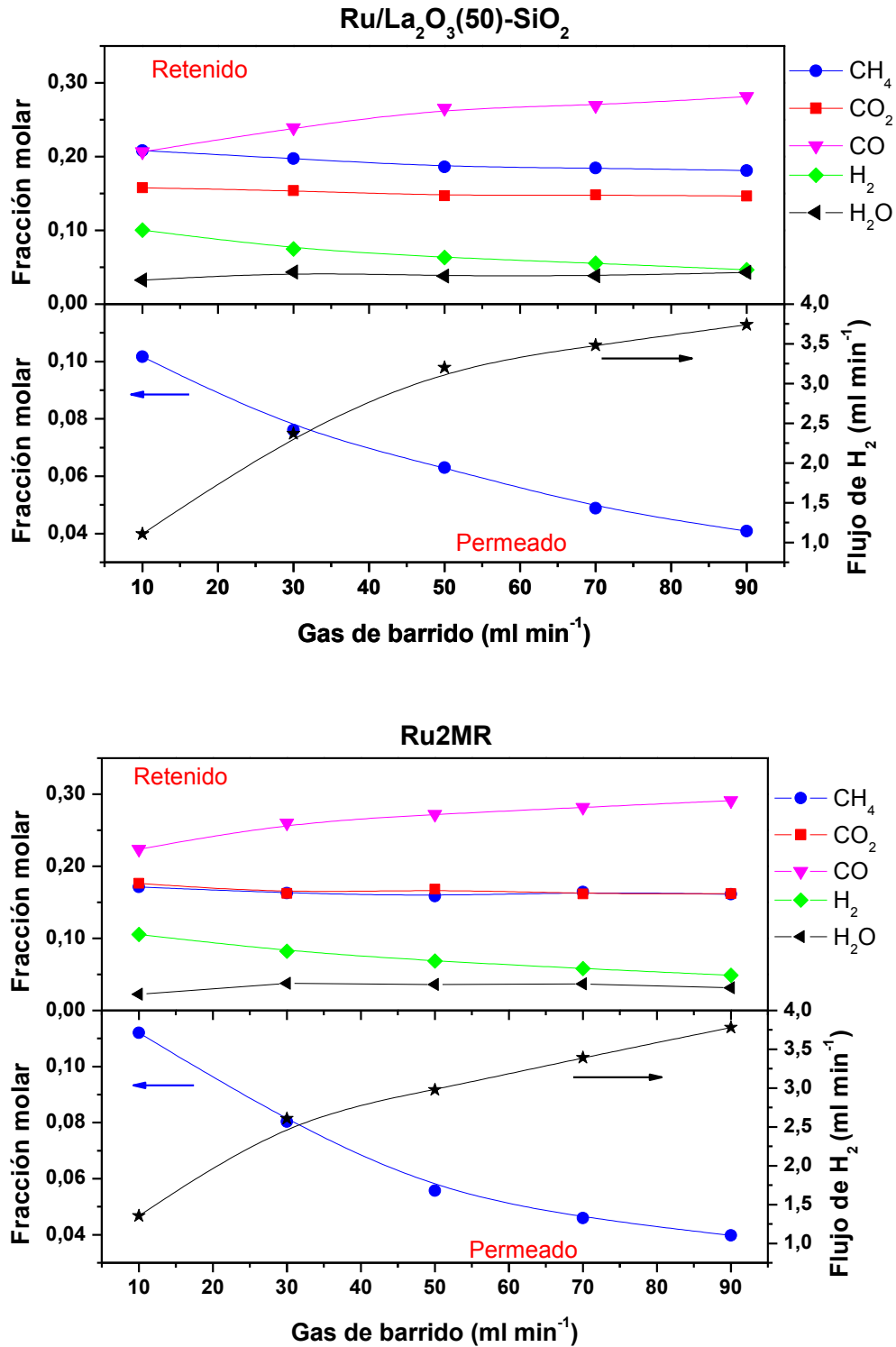


Figura VI.11. Variación de las diferentes especies en función del flujo de gas de barrido para condiciones de DRM; (a) para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y (b) para Ru2MR. T=550°C, ΔP=0, masa de catalizador=1,5 g, W/F=1,5x10⁻³ g h ml⁻¹.

Comparación de catalizadores de Rh y Ru soportados en sustratos basados en lantano en un reactor de membrana

El análisis del parámetro η y de la relación H_2 permeado/ CH_4 alimentado muestra la eficiencia de los catalizadores. Los valores calculados para el η , para la reacción de reformado seco de metano para catalizadores de Ru se muestran en la Figura VI.12. Se incluyen además, para comparación los valores obtenidos para catalizadores de Rh y Ru desarrollados previamente en el grupo de INCAPE.

Para todos estos catalizadores, se observó un aumento significativo en la conversión de metano en el reactor de membrana. Además, el producto de los números Da y Pe mostró valores entre 1,8 y 5,0; dentro de los límites señalados para un buen rendimiento del RM [37]. En esta comparación se destaca el comportamiento del catalizador Rh/ La_2O_3 - SiO_2 ya que la relación de equilibrio se mantuvo constante y cercana a la unidad al aumentar la relación H_2 permeado/ H_2 producido (OLC) empleando un W/F apropiado. Este comportamiento sugiere que el catalizador es capaz de restablecer el equilibrio aún a altos valores de H_2 permeado/ H_2 producido (altos flujos de gas de barrido).

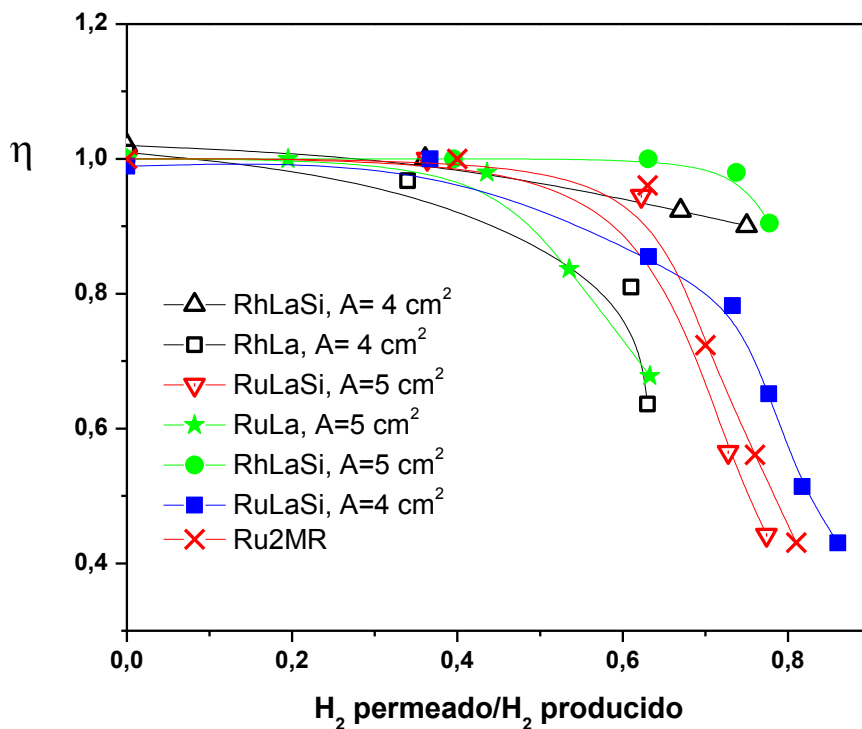


Figura VI.12. Relación de equilibrio para la reacción de reformado seco de metano en reactores de membrana de PdAg. La: La_2O_3 , LaSi: La_2O_3 - SiO_2 . T= 550 °C. A=área de permeación. W/F = $1,5 \times 10^{-3}$ g h ml⁻¹.

Por otra parte, los catalizadores de Rh y Ru soportados sobre óxido de lantano presentan una notable disminución, alcanzando valores para la relación de equilibrio cercanos a 0,6 para una recuperación de H₂ del 60 %.

Los catalizadores de Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ y Ru2MR muestran un comportamiento similar. Ambos presentan una disminución de la relación de equilibrio cuando la recuperación de H₂ fue superior al 80 %. Sin embargo, si se analiza la relación H₂ permeado/CH₄ alimentado se observa que con catalizadores de Ru se lograron flujos mayores para una misma recuperación de H₂ (Figura VI.13). Así mismo, el catalizador Ru2MR produjo un valor de 0,8 para esta relación, con una recuperación del 81 %. Este elevado valor podría estar relacionado con la menor actividad de este catalizador para la reacción RWGS.

Estos sólidos muestran una alta potencialidad para su aplicación en reactores de membrana, ya que presentan rendimientos próximos a los catalizadores de Rh con un costo del Ru considerablemente menor al Rh (Precio $g_{Rh} / g_{Ru} = 7 - 10$).

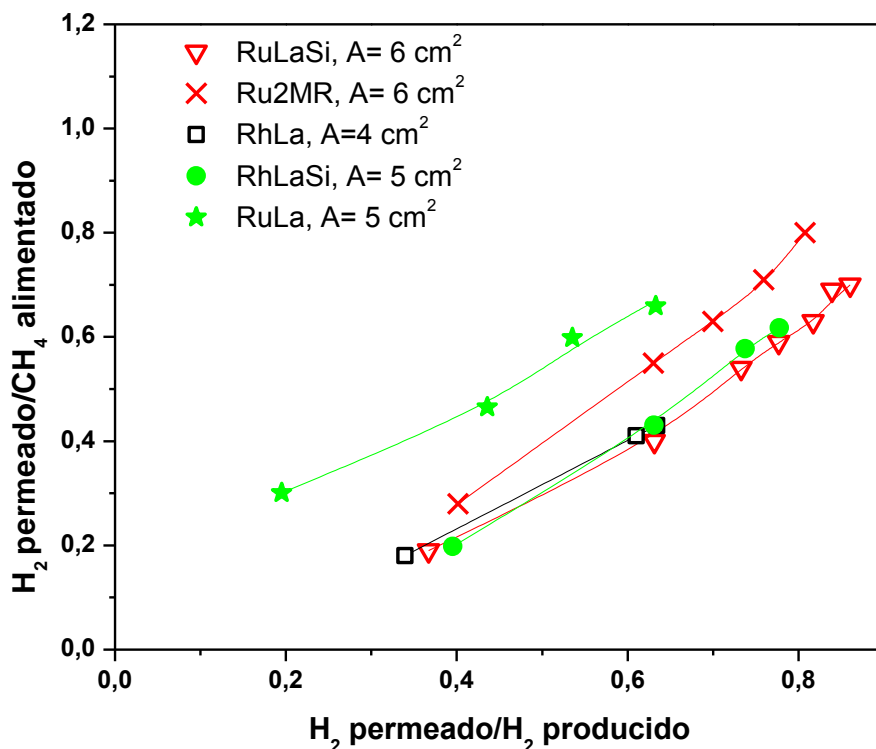


Figura VI.13. Variación de la relación de H₂ permeado/CH₄ alimentado para la reacción de reformado seco de metano en reactores de membrana de PdAg. La: La₂O₃, LaSi: La₂O₃-SiO₂. T= 550 °C. A=área de permeación. W/F = 1,5 x 10⁻³ g h ml⁻¹.

VI.6. Conclusiones parciales

Se evaluó el rendimiento de dos catalizadores seleccionados del conjunto de materiales sintetizados en un reactor de membrana de Pd-Ag para el reformado seco y combinado de metano. Se logró evitar los daños que puede causar el oxígeno en contacto con la aleación de Pd, adoptando la configuración adecuada al incorporar un lecho de catalizador de 0,8 cm por encima de la membrana.

El catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ se evaluó en un reactor de membrana para el reformado de metano, utilizando dos membranas de Pd-Ag (M1 y M2). Se caracterizaron dichas membranas y se observó que en el caso de la membrana M1, el flujo de hidrógeno podría ser el factor limitante en el reactor de membrana. En condiciones de CRM, se obtuvieron elevados flujos de H₂ permeado/CH₄ alimentado empleando ambas membranas. Con las dos membranas estudiadas se obtuvieron valores similares de conversión de metano. Sin embargo, cuando se compara para una misma condición de alimentación, se obtienen valores más altos de H₂ permeado/CH₄ alimentado para la membrana M2 que posee mayor permeabilidad al H₂. Por esta razón, se seleccionó esta membrana para los posteriores estudios de ambos catalizadores de Ru.

Se estudió el efecto del área de permeación y de la relación de reactivos. Se observó que las condiciones más favorables para operar en el reactor de membrana, son un área de 6 cm² y relaciones CO₂/CH₄ entre 1 y 1,9 para ambos reformados (seco y combinado de metano).

Para el caso de Ru/La₂O₃(50)-SiO₂, la conversión de metano aumenta cuando la relación CO₂/CH₄ se incrementa de 1,0 a 1,9 y cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. Con este sólido, se obtuvo un flujo de permeación de H₂ mayor al reportado en la bibliografía para una relación CO₂/CH₄ igual a 1. Para relaciones CO₂/CH₄ superiores a la relación estequiométrica (CO₂/CH₄ = 1,9), se obtuvo un flujo ligeramente inferior. Este comportamiento podría ser debido a la desactivación del catalizador producida por la reoxidación del Ru metálico cuando está en contacto con atmósferas ricas en dióxido de carbono.

Para el caso de Ru2MR, en condiciones de DRM, al aumentar la relación CO₂/CH₄ solo se incrementa un 10 % la conversión de CH₄. Sin embargo, cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación se observa un incremento mayor, siendo coincidente con lo observado para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂. En el caso de CRM, no se

observó aumento en la conversión cuando se incrementa la relación de reactivos CO_2/CH_4 .

Para comparar ambos catalizadores estudiados se realizó el análisis del parámetro η y se observó que en todos los casos el valor de η parte de la unidad y a medida que se incrementa el flujo de gas de barrido disminuye. Este comportamiento es menos pronunciado para el caso de Ru2MR en condiciones de DRM con relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$. En el caso de la reacción de CRM, para ambos catalizadores se observa el mismo comportamiento, indicando que no se logra reestablecer la condición de equilibrio.

Cuando se estudiaron las fracciones molares a ambos lados de la membrana se observó que para el catalizador Ru2MR las fracciones molares de CH_4 y CO_2 son coincidentes. Por lo tanto, se concluyó que este sólido desfavorece la reacción RWGS y además se obtiene una mayor relación H_2 permeado/ CH_4 alimentado.

VI.7. Referencias

- [17] M. Bradford, M. Vannice. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 1-42.
- [18] K. Nagaoka, M. Okamura, K. Aika. *Catal. Comm.* 2 (2001) 255-260.
- [19] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 38-46.
- [20] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 147-158.
- [21] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, S. Menad. *J. Catal.* 231 (2005) 331-343.
- [22] D. Lee, P. Hacarlioglu, S.T. Oyama. *Top. Catal.* 29 (2004) 45-57.
- [23] J.F. Múnera, L. Coronel, B. Faroldi, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (1) (2010) 35-47.
- [24] C. Carrara, A. Roa, L. Cornaglia, E. Lombardo, C. Mateos-Pedrero, P. Ruiz. *Catal. Today* 133-135 (1-4) (2008) 344-350.
- [25] E. Ruckenstein, H. Yun Hang. *Appl. Catal. A: Gen.* 154 (1997) 185-205.
- [26] Mo Liuye, X. Zheng, Q. Jing, Hui Lou, Jinhua Fei. *Energy & Fuels* 19 (2005) 49-53.
- [27] Q.S. Jing, X.M. Zheng. *Energy & Fuels* 31 (2006) 2184-2192.
- [28] M.M.V.M. Souza, M. Schmal. *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 19-24.
- [29] J.F. Múnera, C. Carrara, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo. *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 204-211.
- [30] Hsin-Fu Chang, Wen-Ju Pai, Ying-Ju Chen, Wen-Hsiung Lin. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 12986-12992.
- [31] M. Simeone, L. Salemme, C. Allouis. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4798-4808.
- [32] B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 369 (2009) 15-26.
- [33] M.M.V.V. Souza, M. Schmal. *Appl. Catal. A: Gen.* 225 (2003) 83-92.
- [34] W. Wang, S.M. Stagg-Williams, F.B. Noronha, L.V. Mattos, F.B. Passos. *Catal. Today* 98 (2004) 553-563.
- [35] C.N. Ávila-Neto, S.C. Dantas, F.A. Silva, T.V. Franco, L.L. Romanielo, C.E. Hori, A.J. Assis. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 1 (2009) 205-215.
- [36] N.A.S. Amin, T.C. Yaw. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1789-1798.
- [37] J.W. Phair, R. Donelson. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5657-5674.
- [38] V. Jayaraman, Y. Lin. *J. Membr. Sci.* 99 (1995) 251-262.

- [39] C. Reo, L. Bernstein, C. Lund. *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3075–3083.
- [40] L. Li, R. Borry, E. Iglesia. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4595–4604.
- [41] D. Ma, C.R.F. Lund. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 711–717.
- [42] J. Tong, Y. Matsumura. *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 226–231.
- [43] S.T. Oyama, H. Lim. *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 351–358.
- [44] C. Carrara, J. Múnera, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Top. Catal.* 51 (2008) 98–106.
- [45] N. Matsui, K. Anzai, N. Akamatsu, K. Nakagawa, N. Ikenaga, T. Suzuki. *Appl. Catal. A: Gen.* 179 (1999) 247–256.
- [46] G. Yan, T. Wu, W. Weng, H. Toghiani, R.K. Toghiani, H.L. Wan, C.U. Pittman. *J. Catal.* 226 (2004) 247–259.
- [47] J.F. Múnera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar, M. Schmal. *J. Catal.* 245 (2007) 25–34.
- [48] E. Y. Kikuchi, *Chen. Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 547-553.
- [49] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Appl. Catal. A: Gen.* 237 (2002) 239-252.
- [50] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, S. Menad. *J. Catal.* 231 (2005) 331-343.
- [51] L. Paturzo, F. Galluci, A. Basile, G. Vitulli, P. Pertici. *Catal. Today* 82 (2003) 57-65.
- [52] D. Lee, P. Hacıoğlu, S.T. Oyama. *Top. Catal.* 29 (2004) 45-57.
- [53] R. Hughes. *Membr. Technol.* 131 (2001) 9-13.

Capítulo VII

Conclusiones

En el presente capítulo se detallan las conclusiones de los tres sistemas catalíticos estudiados y de la aplicación en reactores de membranas de las mejores formulaciones. Además, se presentan conclusiones generales y actividades futuras.

Sistema catalítico Ru/La₂O₃-SiO₂

El empleo de soportes binarios, La₂O₃-SiO₂ con diferentes cargas de lantano, permitió obtener catalizadores de Ru activos, estables y con altas dispersiones, para la reacción de reformado seco de metano. Los resultados catalíticos muestran que los sólidos tratados en Ar in situ y los reducidos a 400 °C son estables por más de 100 h en reacción. La reducción a esta temperatura produjo la conversión más alta de metano y dióxido de carbono.

Los valores de TOF_{CH₄} y TOF_{CO₂} presentan un mínimo para un agregado intermedio de La (Ru/La₂O₃(40)-SiO₂) que posee la mayor dispersión. El catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ exhibe el valor más alto de TOF_{CH₄}, con una dispersión de Ru del 35 %.

Mediante el empleo combinado de XPS e ISS se obtuvo información sobre la distribución del lantano en el soporte. Para contenidos de La₂O₃ inferiores al 40% los resultados indican la posible formación de una fase de La₂Si₂O₇ superficial, observándose la presencia de agregados de partículas de óxido de lantano para cargas superiores a ese valor. Esta sería la causante de la mayor interacción Ru-La presente en el catalizador soportado sobre el La₂O₃(50)-SiO₂. La estabilidad moderada de los grupos carbonilos Ru⁰-CO en el catalizador de menor valor de TOF_{CH₄} y alta dispersión (Ru/La₂O₃(40)-SiO₂) está en concordancia con la menor interacción metal-soporte. Las imágenes de TEM y los análisis de EDS obtenidos permitieron reforzar el modelo propuesto para los catalizadores de Ru sobre soportes binarios La₂O₃(x)-SiO₂.

En los catalizadores usados en condiciones de reacción, no se detectaron picos que indiquen la presencia de carbonatos, oxicarbonatos o hidróxido de lantano mediante

espectroscopia Láser Raman. El disilicato de lantano podría inhibir la formación de cantidades detectables de oxicarbonatos de lantano. Además, no se observaron depósitos de carbón grafitico mediante LRS.

Sistema catalítico Ru/La₂O₂CO₃

Todos los sólidos fueron activos y estables para la reacción de reformado seco y combinado de metano. Los catalizadores con el nuevo soporte sintetizado son más activos que los Ru/La₂O₃ estudiados anteriormente [B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 38-46.].

Mediante difracción de rayos X se determinó que está presente la fase de La₂O₂CO₃-tipo Ia, en los soportes sintetizados y que dicha fase no se modificó al incorporarle el metal activo. Esto fue corroborado mediante espectroscopia Láser Raman. También se observó que, como es de esperar, la concentración superficial de Ru (Ru_{3p}/La) es mayor para el caso que se incorpora el metal mediante impregnación húmeda. Para los tres catalizadores estudiados la relación CO₃²⁻/O⁵³¹ es cercana a la teórica de 0,33 indicando que en la superficie está presente la especie carbonato.

Los resultados de LRS in situ en flujo de H₂ mostraron que al tratar los sólidos en una atmosfera reductora (5% H₂-Ar) se produjo la reducción de los óxidos a Ru⁰ a una temperatura entre 250 y 400 °C, en concordancia con los resultados de TPR. El catalizador Ru1MV que presenta mayor relación Ru/La superficial es el catalizador que presenta mayor reactividad de los oxicarbonatos ya que la señal del La₂O₃ aparece a más baja temperatura de reducción (400 °C). En este sentido, cuando este sólido reducido fue expuesto a la mezcla reaccionante, se observó una baja reactividad del La₂O₃ para la formación de los oxicarbonatos. Además, en los tres sólidos se detectó carbón grafitico, siendo que éste desaparece al cambiar la atmósfera a gas inerte.

En condiciones de alimentación de CRM, se profundizaron los cambios observados para la reacción de reformado seco de metano. Para el catalizador Ru1MV se observó la formación de la fase de oxicarbonato tipo II. En el catalizador Ru2MV, el Ru se re-oxidó parcialmente y esta podría ser la causa de la más baja actividad de este sólido.

Luego de realizar diferentes cambios en la alimentación moniteradas mediante LRS in situ se concluye que en el sólido Ru1MV se podrían re-reducir las partículas de Ru, en la mezcla reaccionante del reformado seco de metano. Por otra parte, en el

catalizador Ru2MR las partículas de Ru reoxidadas se podrían re-reducir aún en atmósferas más oxidantes, tales como la mezcla de reactivos de CRM.

En los sólidos usados en CRM después de largo tiempo en reacción, se produjo el cambio de fase a $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -tipo II. Sin embargo, la superficie específica en los catalizadores usados sigue siendo superior a la de La_2O_3 .

Los estudios de Raman in situ permitieron avanzar en el conocimiento de las transformaciones de los sólidos producidas durante la reacción y su influencia en la actividad y estabilidad de los mismos.

Sistema catalítico Ru/ETS-10

Se sintetizaron titanosilicatos microporosos de alta superficie específica para ser aplicados como soportes en catalizadores de rutenio. El metal se incorporó empleando distintos métodos. Cuando se incorporó el rutenio en el gel de síntesis, una fracción de Ru podría estar sustituida en la estructura de la ETS-10, mientras que otra porción podría estar segregada sobre las partículas del titanosilicato. Para este sólido no se observó actividad catalítica a la reacción de reformado seco de metano.

Cuando el ETS-10 se intercambió con soluciones concentradas de Ru, parte del rutenio podría estar situada en sitios de intercambio mientras que otra porción podría estar formando óxidos de Ru fuera de la estructura del titanosilicato. Mediante DRX, se detectó Ru metálico para el catalizador con alta carga de metal, lo que indicaría la sinterización de las partículas de Ru después de haber sido usado durante 70 horas en condiciones de reacción. Este resultado es consistente con el menor valor de TOF observado para este sólido.

En el caso de los sólidos intercambiados con soluciones diluidas (RuI-SD), la ausencia de picos de reducción a temperaturas inferiores a 550 °C podría sugerir que el Ru se encuentra ubicado en sitios de intercambio. Por otra parte, cuando se incorpora al metal mediante impregnación a humedad incipiente (RuH) se obtienen nanopartículas de rutenio bien dispersas.

Los catalizadores RuH y RuI-SD fueron activos y estables para la reacción de reformado seco de metano, siendo que para estos sólidos el valor de TOF_{CH_4} aumenta con el incremento de la dispersión metálica. Estos resultados muestran la potencial aplicación del ETS-10 como soporte de catalizadores de Ru para la producción de H_2 .

Aplicación en el reactor de membrana

Se evaluó el rendimiento de dos catalizadores seleccionados del conjunto de materiales sintetizados en un reactor de membrana de Pd-Ag para el reformado seco y combinado de metano. Se logró evitar los daños que puede causar el oxígeno en contacto con la aleación de Pd, adoptando la configuración adecuada al incorporar un lecho de catalizador de 0,8 cm por encima de la membrana.

El catalizador Ru/La₂O₃(50)-SiO₂ se evaluó en un reactor de membrana para el reformado de metano, utilizando dos membranas de Pd-Ag (M1 y M2). Se caracterizaron dichas membranas y se observó que en el caso de la membrana M1, el flujo de hidrógeno podría ser el factor limitante en el reactor de membrana. En condiciones de CRM, se obtuvieron elevados flujos de H₂ permeado/CH₄ alimentado empleando ambas membranas. Con las dos membranas estudiadas se obtuvieron valores similares de conversión de metano. Sin embargo, cuando se compara para una misma condición de alimentación, se obtienen valores más altos de H₂ permeado/CH₄ alimentado para la membrana M2 que posee mayor permeabilidad al H₂. Por esta razón, se seleccionó esta membrana para los posteriores estudios de ambos catalizadores de Ru.

Se estudió el efecto del área de permeación y de la relación de reactivos. Se observó que las condiciones más favorables para operar en el reactor de membrana, son un área de 6 cm² y relaciones CO₂/CH₄ entre 1 y 1,9 para ambos reformados (seco y combinado de metano).

Para el caso de Ru/La₂O₃(50)-SiO₂, la conversión de metano aumenta cuando la relación CO₂/CH₄ se incrementa de 1,0 a 1,9 y cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación. Con este sólido, se obtuvo un flujo de permeación de H₂ mayor al reportado en la bibliografía para una relación CO₂/CH₄ igual a 1. Para relaciones CO₂/CH₄ superiores a la relación estequiométrica (CO₂/CH₄ = 1,9), se obtuvo un flujo ligeramente inferior. Este comportamiento podría ser debido a la desactivación del catalizador producida por la reoxidación del Ru metálico cuando está en contacto con atmósferas ricas en dióxido de carbono.

Para el caso de Ru2MR, en condiciones de DRM, al aumentar la relación CO₂/CH₄ solo se incrementa un 10 % la conversión de CH₄. Sin embargo, cuando se le incorpora oxígeno a la mezcla de alimentación se observa un incremento mayor, siendo coincidente con lo observado para Ru/La₂O₃(50)-SiO₂. En el caso de CRM, no se

observó aumento en la conversión cuando se incrementa la relación de reactivos CO_2/CH_4 .

Para comparar ambos catalizadores estudiados se realizó el análisis del parámetro η y se observó que en todos los casos el valor de η parte de la unidad y a medida que se incrementa el flujo de gas de barrido disminuye. Este comportamiento es menos pronunciado para el caso de Ru2MR en condiciones de DRM con relación $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$. En el caso de la reacción de CRM, para ambos catalizadores se observa el mismo comportamiento, indicando que no se logra reestablecer la condición de equilibrio.

Cuando se estudiaron las fracciones molares a ambos lados de la membrana se observó que para el catalizador Ru2MR las fracciones molares de CH_4 y CO_2 son coincidentes. Por lo tanto, se concluyó que este sólido desfavorece la reacción RWGS y además se obtiene una mayor relación H_2 permeado/ CH_4 alimentado.

Conclusiones finales

Se estudiaron catalizadores de Ru soportados sobre distintos sustratos con el objetivo de aumentar y optimizar la superficie específica y dispersión metálica para aplicarlos en reactores de membrana. Los tres sustratos sintetizados permitieron obtener catalizadores de Ru activos, estables y sin deposición de carbón para la reacción de reformado seco y combinado de metano. El efecto de las diferentes variables de operación estudiadas, en forma individual y combinada, permitió obtener valiosa información respecto de la aplicabilidad de estos catalizadores.

Los resultados alcanzados en esta Tesis representaron un aporte significativo al identificar las relaciones entre las variables del proceso, conduciendo a la mejor comprensión de estos sistemas y como consecuencia a un mejoramiento en el diseño de los catalizadores.

Así mismo, al operar el sistema en reactor de membrana, se logró un mejor aprovechamiento de la fuente de carbón ya que se aumenta la conversión de metano. Además, se demuestran las potencialidades de estos sólidos para producir hidrógeno ultrapuro y libre de CO en un reactor de membrana para ser empleado directamente en una celda de combustible sin requerir de otras etapas de purificación.

Actividades futuras

- El lantano cumple un rol en el ciclo catalítico de las reacciones productoras de hidrógeno estudiadas. Por esta razón, se plantea la incorporación de La en los catalizadores de Ru/ETS-10 para alcanzar mayor conversión de CH₄. Además, la posible aplicabilidad de estos sólidos en reactores de membrana.

- El corto tiempo de operación de las membranas, la insuficiente resistencia mecánica y el alto costo son los principales factores que limitan aún hoy la aplicación de los reactores de membranas catalíticos. Sin embargo, los avances en el desarrollo de membranas compuestas delgadas son promisorios para la introducción de la tecnología de membranas en el futuro de la energía del hidrógeno [*B.N. Lukyanov, D.V. Andreev, V.N. Parmon. Chem. Eng. J. 154 (2009) 258–266*]. Por esto, se plantea la aplicación de los catalizadores de Ru sintetizados en reactores de membranas compuestas de Pd. Dentro del grupo de INCAPE, se está trabajando en el desarrollo de dichas membranas, lo que posibilitará la aplicación de este tipo de membranas a los sistemas catalíticos en estudio.

- Aplicar los catalizadores de Ru en otras reacciones productoras de hidrógeno, tal como el reformado de etanol con vapor. Dicha reacción permite alcanzar altos rendimientos a hidrógeno aún cuando el balance de energía del proceso esté afectado significativamente por la endotermicidad de la reacción y por la energía necesaria para vaporizar la mezcla agua-etanol.