



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**CATALIZADORES DE PLATINO E IRIDIO SOPORTADOS EN
SOLUCIONES SÓLIDAS DE $Ce_{1-x}M_xO_2$, (M=Ru) APLICABLES
EN LA REACCION DE REFORMACIÓN DE VAPOR DE
ETANOL PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.**

TESIS PRESENTADA POR:

KARLA MARÍA RANGEL ARREOLA

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial**

para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

EN

INGENIERÍA QUÍMICA

**Asesor: Doctor en Ciencias con Especialidad en Física de Materiales José
Ricardo Rangel Segura**

**Co – asesor: Doctor en Ciencias con Especialidad en Física de Materiales José
Pascual Bartolo Pérez**

Morelia, Mich.

OCTUBRE 2014

RESUMEN

CATALIZADORES DE PLATINO E IRIDIO SOPORTADOS EN SOLUCIONES SÓLIDAS DE $Ce_{1-x}M_xO_2$, (M=Ru) APLICABLES EN LA REACCIÓN DE REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO.

Por

Karla María Rangel Arreola

Octubre 2014

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Ricardo Rangel Segura

Debido a los requerimientos de los procesos industriales actuales para la producción de hidrógeno de manera eficiente, existe la necesidad de desarrollar sistemas de catalizadores con propiedades fisicoquímicas que permitan incrementar el rendimiento, la eficiencia de conversión y la disminución de la temperatura de activación de los procesos existentes, en específico del proceso de reformación de etanol con vapor. Es por tal motivo que en el presente trabajo de tesis se estudiaron catalizadores de platino e iridio soportados en soluciones sólidas de óxido de cerio impurificadas con rutenio, debido a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno en su estructura que promueve el proceso de óxido – reducción en los catalizadores, que proporcionarán una actividad catalítica elevada en comparación con el uso de CeO_2 puro,

Los soportes de $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ fueron elaborados por el método sol – gel, y la impregnación con platino e iridio se llevó a cabo por el método de impregnación húmeda incipiente, después se analizaron sus propiedades morfológicas, estructurales y químicas a través de las técnicas de caracterización de fisisorción de N_2 , MEB, DRX, XPS, MET y TPR, donde se comprobó la correcta impurificación de los soportes y una buena distribución de las fases activas de iridio y platino sobre su superficie.

Al probar los catalizadores de $Pt/Ce_{1-x}Ru_xO_2$ e $Ir/Ce_{1-x}Ru_xO_2$ en la reacción de reformación de etanol con vapor, se observó mayor conversión de etanol, selectividad y rendimiento hacia la producción de H_2 a $600^\circ C$ en comparación con el soporte sin impregnar, siendo el mejor sistema el $Pt/Ce_{1-x}Ru_xO_2$.

Palabras clave: solución, sólida, $Ce_{1-x}M_xO_2$, reformación, vapor, etanol, óxido, cerio, sol – gel.

ABSTRACT**PLATINUM AND IRIIDIUM CATALYST SUPPORTED ON $Ce_{1-x}M_xO_2$ (M=Ru) SOLID SOLUTIONS, APPLICABLE TO ETHANOL STEAM REFORMING TO PRODUCE HYDROGEN.**

By

Karla María Rangel Arreola

October 2014

Master in Sciences in Chemical Engineering

Advisor: Dr. Ricardo Rangel Segura.

Due to the requirements for industrial production of hydrogen in an efficient way, is necessary to develop new catalytic systems with physicochemical properties that allow increasing the performance. The efficiency of conversion and diminishing of activation temperature in the existing processes; specially the ethanol steam reforming process. In the present thesis were studied platinum and iridium catalyst supported on ceria solid solution doped with ruthenium, because its high oxygen storage capacity inside the crystalline structure that promote the oxide – reduction process in the catalysts, that provide high catalytic activity compared with pure CeO_2 .

The $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ support was made using sol – gel, method and platinum and iridium impregnation was made using incipient wetness impregnation. Thereafter, were performed analyses to study their morphological, structural and chemical properties through N_2 physisorption, SEM, XRD, XPS, TEM and TPR characterization technics to corroborate the correct doping of supports as well as platinum and iridium active phase distribution on the surface.

When we test $Pt/Ce_{1-x}Ru_xO_2$ and $Ir/Ce_{1-x}Ru_xO_2$ catalysts in the ethanol steam reforming reaction, we observed high ethanol conversion, selectivity and hydrogen yield at $600^\circ C$ compared with the single support, the best catalytic system was $Pt/Ce_{1-x}Ru_xO_2$.

Key words: solid solutions, $Ce_{1-x}M_xO_2$, ethanol steam reforming, ceria, sol – gel.

DEDICATORIA

A mis padres, Griselda y Martín

Por su apoyo, ejemplo y consejo durante el transcurso de mi vida.

A mi hermana, Martha

Por su compañía y apoyo.

A mis sobrinos Leonardo y Vanessa

Por la alegría que me contagian día a día y buenos deseos.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
DEDICATORIA	iii
ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	x
AGRADECIMIENTOS	xi
NOMENCLATURA	xiii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 GENERALIDADES.	1
1.2 HIPÓTESIS.	3
1.3 OBJETIVOS.	3
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.	3
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	3
1.4 JUSTIFICACIÓN.	4
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.	7
2.2 REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL.	9
2.2.1 VARIABLES QUE AFECTAN A LA REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL.	10
2.2.2 CATALIZADORES USADOS EN LA REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL.	11
2.3 ANTECEDENTES.	14
2.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.	16
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	19
3.1 MATERIALES.	20
3.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.	20
3.2.1 SOPORTES DE CERIO IMPURIFICADOS.	20
3.2.2 IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE.	22

3.3	CARACTERIZACIÓN.....	24
3.3.1	MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE FISISORCIÓN DE N ₂	24
3.3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	25
3.3.3	ENERGÍA POR DISPERSIÓN DE ELECTRONES (EDS).....	26
3.3.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	26
3.3.5	MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN	27
3.3.6	ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS).....	28
3.3.7	ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.	29
3.4	ACTIVIDAD CATALÍTICA.	30
CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		32
4.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS	32
4.1.1	MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE FISISORCIÓN DE N ₂	32
4.1.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	35
4.1.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	40
4.1.4	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X.....	42
4.1.5	CUANTIFICACIÓN POR EDS Y XPS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.	49
4.1.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.	50
4.1.7	ANÁLISIS MEDIANTE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.	55
4.2	ACTIVIDAD CATALÍTICA.	56
4.2.1	CONVERSIÓN DE ETANOL.....	57
4.2.2	SELECTIVIDAD	61
4.2.3	RENDIMIENTO HACIA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	65
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES		69
TRABAJO A FUTURO		71
BIBLIOGRAFÍA		72
APENDICE A		76
	A1. Método Sol-gel.....	76
	A2. Método Impregnación Húmeda Incipiente.....	78
APENDICE B.....		79
APENDICE C.....		83

C1. ECUACIÓN DE SCHERRER	83
C2. DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED.	84
APENDICE D	85
D1. DETERMINACIÓN DE OXÍGENO TEÓRICO.....	85
D2. DETERMINACIÓN DE OXÍGENO EXPERIMENTAL.	86
APENDICE E.....	87
APENDICE F	89
F1. CRITERIO MEARS PARA DIFUSIÓN EXTERNA	89
F2. CRITERIO WEISZ - PRATER PARA DIFUSIÓN INTERNA	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Contaminación atmosférica causada por el uso de combustibles fósiles.....	1
Figura 2. Evolución del aumento de la temperatura mundial (se toma como referencia la media de temperatura global entre 1961 y 1990) [10].....	4
Figura 3. Demandas energéticas mundiales y su previsión a 2035 [11].....	5
Figura 4. Procesos de producción de H ₂ [13].	7
Figura 5. Distribución de la producción mundial de hidrógeno por fuente de energía primaria [2].	8
Figura 6. Elementos que han sido utilizados como catalizadores para la reformación de vapor del etanol [6].	12
Figura 7. Mecanismos de reacción que pueden ocurrir durante la reformación de vapor de etanol sobre catalizadores metálicos.	13
Figura 8. Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para un proceso catalítico heterogéneo.....	16
Figura 9. Mecanismo de la catálisis de una reacción superficial.....	17
Figura 10. Diagrama de bloques de la metodología empleada para el desarrollo de la presente tesis.....	19
Figura 11. Elaboración de las soluciones sólidas de Ce _x M _{1-x} O ₂ por el método Sol-Gel. a) Disolución de sales precursoras, b) gelación, c) secado, d) sinterizado y e) molido.	21
Figura 12. Impregnación de los soportes elaborados por medio del método de impregnación húmeda incipiente. a) Sal precursora de la fase activa y soporte, b) solución de sal precursora de la fase activa, c) y d) impregnación del soporte con la fase activa, e) reflujo constante para evitar la evaporación.	23
Figura 13. Equipo BELSORP-max.	25
Figura 14. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 7600.....	26
Figura 15. Equipo de Difracción de Rayos X Siemens D – 5000.	27
Figura 16. Microscopio Electrónico de Transmisión Philips Tecnai TF-20.	28
Figura 17. Equipo de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, K – Alpha.	29
Figura 18. Micro reactor Pyrex.....	30
Figura 19. Diagrama de microreactor tubular para pruebas de actividad catalítica. Partes del equipo: (1) alimentación de gases (H ₂ , He, Ar). (2) sistema de alimentación de la mezcla reactiva (etanol/agua), (3) sistema de vaporización, (4) reactor de cuarzo de lecho fijo y horno, y (5) sistema de análisis de reactivos y productos (cromatógrafos de gases).	31
Figura 20. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de CeO ₂	33
Figura 21. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de CeRu.....	33
Figura 22. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de Pt/CeRu.	33
Figura 23. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de Ir/CeRu.....	34
Figura 24. Imágenes MEB del CeO ₂ a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20 000X, y (d) análisis químico correspondiente al compuesto.	36

Figura 25. Imágenes MEB del CeRu a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20 000X, y (d) análisis químico correspondiente al compuesto.	37
Figura 26. Imágenes MEB del Pt/CeRu a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto, (e) mapeo de platino en la muestra y (f) análisis químico correspondiente a la distribución de especies en el catalizador.	38
Figura 27. Imágenes MEB del Ir/CeRu a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto, (e) mapeo de iridio de la muestra y (f) análisis químico correspondiente a la distribución de especies en el catalizador.	39
Figura 28. Difractogramas de rayos X de: (a) CeO ₂ , (b) CeRu, (c) Pt/CeRu, y (d) Ir/CeRu.	40
Figura 29. Ventana del difractograma de CeO ₂ y CeRu que corresponde a los planos (111) y (200).	40
Figura 30. Parámetro de red del CeO ₂ y CeRu y tamaño de los cristalitas de los catalizadores elaborados.....	41
Figura 31. Espectros de Fotoelectrones de Rayos X de los soportes de CeO ₂ , CeRu, y los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu.	43
Figura 32. Espectro de alta resolución de (A) Ce3d, (B) O1s y (C) Ru3d _{5/2} del (a) CeO ₂ y (b) CeRu.....	44
Figura 33. Deconvolución del espectro de alta resolución de Ce3d _{5/2} y O1s de CeRu.	45
Figura 34. Deconvolución del espectro de alta resolución de Ru3d _{5/2}	46
Figura 35. Deconvolución del espectro de alta resolución de Pt4f de Pt/CeRu (a) antes de reducir y (b) después de reducir.	47
Figura 36. Deconvolución del espectro de alta resolución de Ir4f de Ir/CeRu (a) antes de reducir y (b) después de reducir.	48
Figura 37. Fotomicrografía en sobre enfoque para los compuestos CeO ₂ , CeRu, Pt/CeRu e Ir/CeRu.	51
Figura 38. (a) Fotomicrografía de alta definición del CeO ₂ , (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (200) y (e) plano (220).	52
Figura 39. (a) Fotomicrografía de alta definición del CeRu, (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (220) y (e) plano (222).	52
Figura 40. Microanálisis mediante EDS de CeRu.	53
Figura 41. (a) Fotomicrografía de alta definición de Pt/CeRu, (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (220) y (e) plano (102).	53
Figura 42. Microanálisis mediante EDS de Pt/CeRu.	53
Figura 43. (a) Fotomicrografía de alta definición de Ir/CeRu, (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (200) y (e) plano (311).	54
Figura 44. Microanálisis mediante EDS de Ir/CeRu.	54
Figura 45. Análisis de Reducción a Temperatura Programada.	55
Figura 46. Conversión de etanol con respecto a la temperatura.	57

Figura 47. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando CeO ₂ como catalizador.....	62
Figura 48. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando CeRu como catalizador.	62
Figura 49. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando Pt/CeRu como catalizador.....	63
Figura 50. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando Ir/CeRu como catalizador.....	63
Figura 51. Comparación de selectividad de productos entre cada uno de los sistemas de catalizadores probados a 600 °C.	64
Figura 52. Esquema de la ruta de reacción propuesto.	64
Figura 53. Rendimiento de moles H ₂ /moles de etanol con respecto a la temperatura.	65
Figura 54. Conversión de etanol, distribución de productos y rendimiento de H ₂ en la reacción de reformación de vapor de etanol usando catalizadores de Pt (2%)/CeO ₂ e Ir (2%) /CeO ₂ , tomado de Chiou y colaboradores [12].	67
Figura 55. Diagrama de métodos de preparación de catalizadores.	76
Figura 56. Esquema del método de síntesis de materiales sol – gel.	77
Figura 57. Grafico de ln X _{EiOH} vs 1/T.	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos que se usaron como sales precursoras en las síntesis de los catalizadores.	20
Tabla 2. Datos indispensables para realizar cálculos de sales precursoras.	21
Tabla 3. Datos necesarios para determinar cantidades de sales precursoras.	23
Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes de las soluciones de óxido de cerio, óxido de cerio impurificados con rutenio y los catalizadores de platino e iridio.	32
Tabla 5. Posiciones en el espectro de fotoelectrones de rayos X de los elementos presentes en los soportes de $Ce_{1-x}M_xO_2$	44
Tabla 6. Relación Ce^{4+}/Ce^{3+} en soluciones sólidas de $Ce_{1-x}M_xO_2$	46
Tabla 7. Porcentajes de Pt^{2+} y Pt^0 del catalizador de $Pt/Ce_{1-x}M_xO_2$ antes y después de reducirse.	47
Tabla 8. Porcentajes de Ir^{4+} , Ir^{3+} e Ir^0 de los catalizadores de $Ir/Ce_{1-x}M_xO_2$ antes y después de reducirse.	48
Tabla 9. Composición nominal y real de materiales puros, impurificados e impregnados.	49
Tabla 10. Oxígeno disponible en los soportes.	56
Tabla 11. Comparación entre área superficial, conversión de etanol a temperatura inicial y final, energía de activación y relación de Ce^{4+}/Ce^{3+}	58
Tabla 12. Calculo de criterio de restricciones de transporte externo (criterio de Mears).	60
Tabla 13. Calculo de criterio de restricciones de transporte interno (criterio de Weisz – Prater).	61

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química por la formación recibida en el programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

A CONACYT por la beca otorgada para poder realizar los estudios de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

A las becas SUBES por el apoyo económico otorgado para realizar la estancia de investigación en el CINVESTAV – Unidad Mérida para realizar la caracterización de los materiales estudiados en la presente tesis.

Al LANNBIO del CINVESTAV – Unidad Mérida bajo los proyectos FOMIX – YUCATÁN 2008 – 108160 y CONACYT LAB – 2009 – 01 No. 123913.

En especial al Ing. Wilian Javier Cauich Ruiz, M.C. Daniel Aguilar, Dr. José Fernando May Crespo, Dra. Lidia Vilca, M.C. Dora A. Huerta por su apoyo y consejos para realizar las caracterizaciones de los materiales sintetizados para poder desarrollar la presente tesis.

Al CINVESTAV – Unidad Mérida, en especial a la Dra. Patricia Quintana y al Dr. José Pascual Bartolo Pérez por el apoyo para poder realizar la estancia de investigación en esa prestigiada institución.

Al Instituto de Física de la UNAM, en especial a la Dra. Gabriela Díaz, Dr. Antonio Gómez Cortés y Pedro Huidobro por su apoyo para realizar las reacciones de reformación de etanol con vapor.

Al Dr. Ricardo Rangel por su apoyo, enseñanza y consejo durante este periodo y la elaboración de la presente tesis.

Al comité revisor: Dr. Horacio Gonzalez, Dr. Apolinar Cortes y al Dr. Jaime Saucedo por las aportaciones hechas durante la elaboración de la presente tesis.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y Materiales, en especial al Ing. Antonio Rodríguez, Ing. Sayil López e Ing. Francisco Solorio por sus consejos para poder realizar las caracterizaciones de MEB y MET.

A mi familia, Griselda Arreola, Luis Martín Rangel, Martha Edith Rangel, Leonardo Uriel, Vanessa Itzel e Israel Flores por su apoyo, ánimo y buenos deseos durante la elaboración de la presente tesis.

A Sayil López por su amor, paciencia y consejos.

A mis amigos y colegas de laboratorio M.C. Verónica Janette Cedeño y M.C. José Luis Cervantes por su apoyo y consejo.

A mis amigos y compañeros de posgrado, al Ing. José Martín Carlos, M. C. Denis Cabrera, Ing. Marllen Salgado, M.C. Manuel Rivera, M.C. Juan Martínez e Ing. Marcela Gutiérrez por sus buenos deseos, apoyo y consejo en este periodo tan bonito.

Y a todas las personas que no menciono pero que gracias a ellas fue posible llevar a cabo este proyecto.

NOMENCLATURA

BET: Medición de área superficial por el método de Branauer, Emmett y Teller.

BJH: Determinación de distribución de poros por el método de Barrett, Joyner y Halenda.

MEB: Microscopía electrónica de barrido.

EDS: Energía por dispersión de electrones.

DRX: Difracción de rayos X.

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

MET: Microscopía electrónica de transmisión.

TPR: Análisis de reducción a temperatura programada.

EtOH: Etanol.

CeRu: $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$.

Pt/CeRu: $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$.

Ir/CeRu: $\text{Ir}/\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$.

IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES.

Debido a la reducción de suministros de hidrocarburos fósiles y a las alteraciones ambientales que provocan, el ser humano ha buscado fuentes alternativas para la producción de energía a partir de sistemas renovables, sustentables y económicamente eficientes y seguros.



Figura 1. Contaminación atmosférica causada por el uso de combustibles fósiles.

El Hidrógeno (H_2) es una de esas alternativas debido a que tiene una aplicación potencial en celdas combustibles. De acuerdo con Dunn, Laborde y colaboradores, el hidrógeno produce 120.7 kJ/g comparado con el gas natural que sólo produce 50 kJ/g [1, 2]. Sin embargo son múltiples los métodos y las materias primas por medio de las cuales se puede obtener el hidrógeno.

En la actualidad cerca del 59% de H_2 proviene de la reformación de vapor del gas natural, debido a la alta demanda que se tiene de este combustible es necesario estudiar otras formas de obtención, siendo el uso de la biomasa una alternativa sustentable, económica y con bajo impacto ambiental [3].

El método de obtención en el que nos basaremos es la reformación de etanol con vapor debido a que es uno de los métodos más eficientes [4]. Además, el etanol es un insumo fácil de manejar, con baja toxicidad, biodegradable y económico.

El reformado de vapor se lleva a cabo en un amplio intervalo de temperaturas y es necesaria la presencia de un catalizador que favorezca la ruptura de los enlaces C-C de nuestro insumo.

Por lo tanto la catálisis es elemental para obtener mejores resultados en el proceso de reformado de vapor de etanol, debido a que se puede incrementar la velocidad de reacción y disminuir la energía necesaria para la síntesis del hidrógeno, de tal manera que el sistema tienda al equilibrio termodinámico. Al respecto, diversas investigaciones han demostrado que dependiendo del tipo de catalizador que se utilice será el mecanismo de reacción que se llevará a cabo para la obtención final de H₂ [5, 6].

Haryanto A. y colaboradores [6] comentan que en su opinión, los mejores catalizadores para la reformación de vapor de etanol son: ZnO, Co/ZnO, Ni/Al₂O₃ y el Rh/Al₂O₃, ya que proporcionan buenos rendimientos de producción de H₂ y cantidades reducidas de productos secundarios como el CH₄ y CO; principalmente a temperaturas altas, mayores a 600 °C. Sin embargo presentan el inconveniente de desactivación por formación de coque en la superficie.

Zhang B. [7], Song H. [8], Chiou J. [12] y de Lima S. M. [14] entre otros, observaron que al utilizar diversos metales como catalizadores (Ir, Co, Pt, etc.) empleando como soporte al dióxido de cerio (CeO₂) u óxidos impurificados de cerio (en específico el Ce_xZr_{1-x}O₂), las temperaturas de síntesis disminuyen de 700 °C a 450 °C, inhibiendo la formación de coque y por lo tanto aumentando el tiempo de vida del catalizador, debido a la capacidad del CeO₂ de almacenar dentro de su estructura altas cantidades de oxígeno [15].

Lo anterior nos motiva a mejorar estos sistemas de catalizadores con el objeto de modificar sus características fisicoquímicas, y favorecer su eficiencia en la producción de hidrógeno por medio de la reacción de reformación de etanol con vapor, así como disminuir la temperatura de activación con la que se lleva a cabo, por tal motivo en este proyecto tomaremos la dirección del uso de catalizadores de platino e iridio soportados en Ce_xM_{1-x}O₂, donde M=In, Ir, Ru y x=0.03.

1.2 HIPÓTESIS.

Mediante el uso de catalizadores de Pt/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O₂ e Ir/Ce_{0.97}Ru_{0.03}O₂ se verá favorecida la producción de hidrógeno por medio de la reacción de reformación de etanol con vapor. La incorporación de rutenio al óxido de cerio aumentará la capacidad en el proceso de óxido – reducción, también conocido como almacenamiento de oxígeno, lo cual se manifestará como una mejora en la producción de hidrógeno. De forma adicional, el depósito de los metales de transición platino e iridio, en estas superficies, dará lugar a una interacción moderada soporte – fase activa, al tiempo que propiciará una disminución en la temperatura de activación necesaria para llevar a cabo este proceso.

1.3 OBJETIVOS.

1.3.1 OBJETIVO GENERAL.

Proponer un nuevo sistema de catalizadores de platino e iridio soportados en soluciones sólidas Ce_{1-x}M_xO₂, (M=Ru y x=0.03), para después estudiar su comportamiento catalítico (conversión, selectividad y eficiencia de producción de hidrógeno) en la reacción de reformación de etanol con vapor, buscando obtener una eficiencia importante hacia la producción de H₂ y disminuir la temperatura de activación de esta reacción, en comparación con los sistemas reportados en la actualidad.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Modificar las propiedades morfológicas, estructurales y catalíticas del óxido de cerio mediante su impurificación con rutenio (Ce_{1-x}M_xO₂, x = 0.03) mediante el método de preparación sol – gel e impregnación con platino e iridio para producir catalizadores eficientes que favorezcan la producción de hidrógeno a partir de la reacción de reformación de etanol con vapor.

- Estudiar el efecto de impurificación de óxido de cerio con rutenio y su impregnación con platino e iridio en cuanto a sus propiedades químicas y estructurales a través de diversas técnicas de caracterización: propiedades texturales (fisisorción de N_2), morfología (MEB), estructura cristalina (DRX y TEM), determinación del estado químico de la superficie (XPS) y determinación de almacenaje de oxígeno en la estructura del material (TPR).
- Estimar la producción de H_2 por medio del proceso de reformación de vapor de etanol empleando cada uno de los catalizadores sintetizados para tal propósito, en un micro reactor tubular con una alimentación de etanol agua estequiométrica (1 mol de etanol por 3 moles de agua) a diversas temperaturas (de 300 a 600°C) para determinar el sistema que favorece la reacción a menor temperatura y mayor eficiencia.

1.4 JUSTIFICACIÓN.

El uso de combustibles fósiles ha incrementado la cantidad de gases de efecto invernadero, tales como CO_2 , SO_2 , NO_x y otros gases tóxicos contaminantes, causantes del calentamiento global y la lluvia ácida [10]. Como podemos observar en la figura 2, la temperatura del planeta se ha ido incrementando, al igual que la emisión de gases de efecto invernadero.

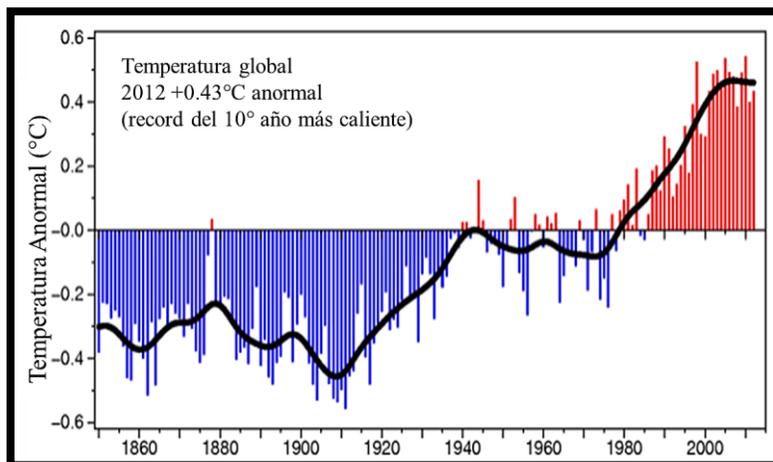


Figura 2. Evolución del aumento de la temperatura mundial (se toma como referencia la media de temperatura global entre 1961 y 1990) [10].

Por lo tanto en la actualidad el uso de H_2 como fuente de energía, puede ser una alternativa importante para evitar que aumente el deterioro del medio ambiente, ya que en comparación con los combustibles fósiles obtenidos del petróleo, la generación de gases de efecto invernadero es casi nula. Además si su obtención y uso se lleva a cabo a partir de sistemas renovables, sustentables y seguros, se tiene la ventaja de disminuir la cantidad de contaminantes que dañen al ambiente.

El petróleo y el carbón son las fuentes de energías más empleadas, sin embargo, de manera gradual a través de los años ha ido en aumento el uso de energías renovables, usando la biomasa y sus residuos para producir energía. Esto tiene como objetivo disminuir de manera global el consumo de combustibles fósiles como podemos observar en la figura 3.

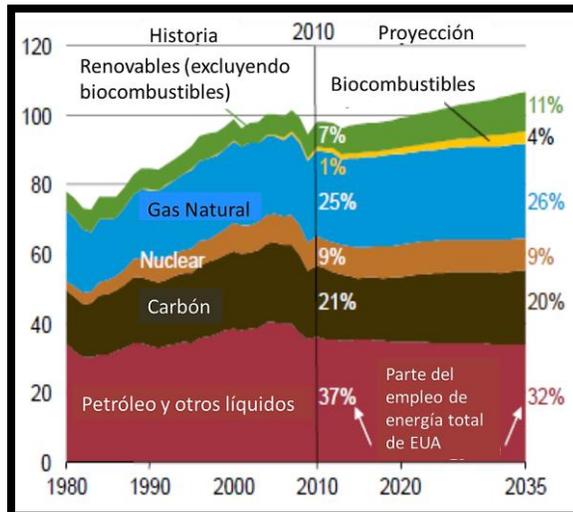


Figura 3. Demandas energéticas mundiales y su previsión a 2035 [11].

En la actualidad, los costos de producción de H_2 están en función principalmente del costo de energía necesaria para conseguir las temperaturas de síntesis deseadas así como el costo de la materia prima.

El costo de producción de H_2 por medio de la reformación de vapor de gas natural es de \$10.30 – \$13.50 US/GJ, sin embargo es importante señalar que una de las razones se debe a que la materia prima, el metano, tiene un costo de \$3.43 - \$4.5 US/GJ [3]. Esto quiere decir que el costo de la producción de H_2 es tres veces el costo de la materia prima. Con el uso de biomasa proveniente de desechos como materia prima se pueden reducir los costos de producción.

El etanol es un buen insumo para llevar a cabo el proceso de reformación de vapor, ya que comparado con el metano y metanol su manejo es fácil, no es tóxico, tiene una gran cantidad de hidrógeno presente en su molécula y lo podemos tomar directamente de la fermentación de azúcares, almidones o desechos de cultivos.

Otro de los factores que afectan los costos de producción son las temperaturas de operación de nuestro proceso y el costo del catalizador, que se ve afectado por la desactivación del mismo debido a la baja estabilidad que estos presentan.

El uso del CeO_2 ha sido estudiado a través de diversas reacciones oxidación u oxidación parcial de hidrocarburos (por ejemplo en la catálisis de automóviles) [16], en las cuales se demostró que tiene una alta movilidad de oxígeno y capacidad de almacenamiento de oxígeno tanto en la superficie como en su estructura [15]. La interacción entre el soporte y el metal, permite disminuir la temperatura de síntesis de H_2 dependiendo del metal activo del catalizador, y así mismo obtener bajas cantidades de compuestos no deseados como CO y CH_4 , además inhibe la formación de coque y la desactivación de nuestro catalizador, haciendo más eficiente el proceso, ya que nos permitirá trabajar de forma continua por más tiempo disminuyendo los costos por cambios de catalizador.

De acuerdo con estudios realizados con anterioridad sobre impurificación de dióxido de cerio con rutenio con diferentes cantidades de impurificante [17], se espera que el $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$ incremente su capacidad de almacenamiento de oxígeno en su superficie y estructura, que además con la impregnación de platino e iridio la interacción metal – soporte sea moderada y permita la disminución de la temperatura de reacción del proceso de refomado de etanol con vapor e incrementando la eficiencia de producción de hidrógeno, además de que se disminuya la formación de productos secundarios tales como el CO y CH_4 .

Otras características importantes con las que deberán contar los sistemas de catalizadores que proponemos son: una gran área superficial específica. El tamaño de partícula debe ser pequeño, con forma esférica y alta resistencia mecánica, lo anterior facilitará la difusión de los reactivos sobre la superficie de nuestros materiales.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

El hidrógeno a pesar de ser uno de los elementos más abundantes en el universo, de forma natural solamente se encuentra mezclado con otros elementos. Esto motiva el revisar las diferentes tecnologías que se pueden usar para su producción. (Ver figura 4).

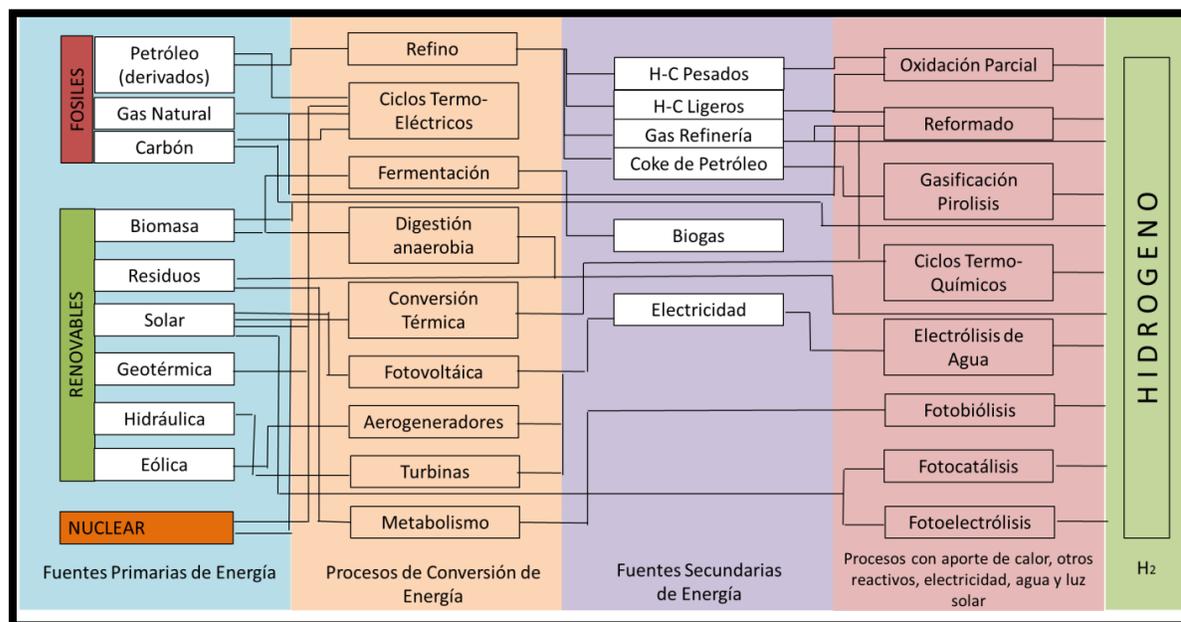


Figura 4. Procesos de producción de H₂ [13].

El 48% de H₂ producido mundialmente se obtiene a partir del gas natural [19], a través de la reformación de vapor de gas natural, lo cual lo sitúa como el proceso más utilizado, según se resume en la figura 5, mientras que la electrólisis es el proceso menos utilizado debido a los altos costos que se requieren para la producción de la electricidad [1, 17].

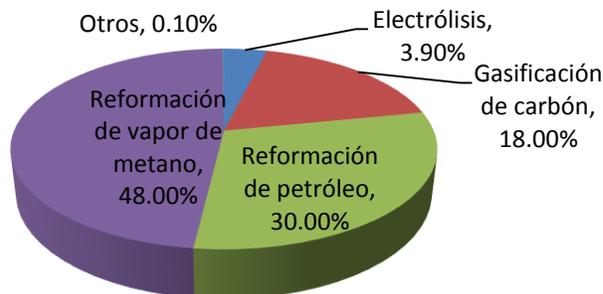


Figura 5. Distribución de la producción mundial de hidrógeno por fuente de energía primaria [2].

A partir de estos datos se infiere que es deseable que en un futuro se incremente el uso de la biomasa como materia para la producción de H_2 , debido a que es una opción que permitiría optimizar y abatir los costos del proceso de síntesis.

Existen diversas tecnologías para la producción de H_2 cuando se emplea biomasa, las cuales se dividen en tecnologías termoquímicas y tecnologías fotobiológicas [1, 2, 4, 6]:

Las tecnologías termoquímicas se refieren a que el calor es la fuente principal de transformación de la biomasa. Estos procesos se dividen en diversos métodos, los cuales exhiben buenas velocidades de producción:

- Pirolisis.
- Reformación de vapor.
- Oxidación parcial.
- Reformación en fase acuosa.
- Reformación autotérmica.

Las tecnologías biológicas están aún en desarrollo y presentan el inconveniente de que la velocidad de producción es muy lenta comparada con los procesos químicos.

- Foto – fermentación.
- Fermentación oscura.
- Electrólisis bicatalítica.

Tomando en consideración las diferentes condiciones de los procesos mencionados, la reformación de vapor es la mejor opción debido a que da mejores rendimientos y facilidad en el manejo, ya que puede llevarse a cabo a presiones ambientales [2, 3, 13].

2.2 REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL.

La reformación de vapor de hidrocarburos es uno de los métodos más utilizados para la producción de H_2 , y al usar el etanol se ofrece una ruta ambiental más amigable utilizando recursos naturales que se encuentran ampliamente disponibles en el ambiente, así como su fácil manejo, biodegradabilidad y baja toxicidad, sin olvidar que de forma natural se encuentra mezclado con el agua.

Uno de los inconvenientes que presenta es la gran cantidad de energía que se necesita para poder llevar a cabo la síntesis, debido a que se trata de un proceso muy endotérmico, y por lo tanto es necesario utilizar combustibles para obtener las condiciones necesarias para la síntesis.

La reformación de vapor de etanol se da por medio de la siguiente reacción global si sigue el camino de reacción más deseable [6]:



Sin embargo pueden ocurrir reacciones intermedias con formación de diversos subproductos, lo que hace más complejo el proceso.

Las principales reacciones intermedias se enuncian a continuación:

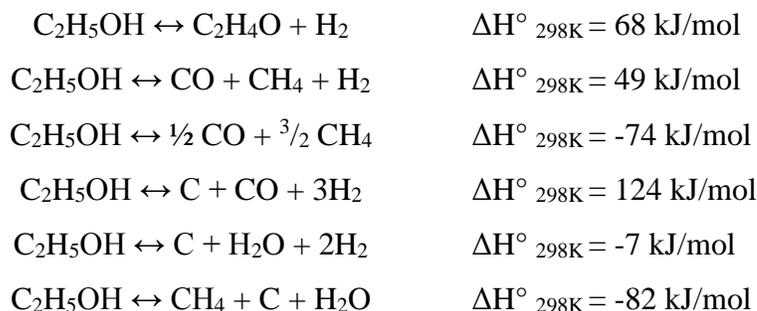


Como podemos observar se trata de un proceso altamente endotérmico, por lo cual necesita altas temperaturas para llevarse a cabo (de $\sim 400^\circ \text{C}$ a 1000°C a presión atmosférica), además a temperaturas menores a 227°C la reacción (1) no puede ocurrir debido a que presentaría un $\Delta G > 0$ [5], sin embargo la reacción (2) si puede ocurrir a bajas temperaturas, ya que presenta un valor de ΔG lo suficientemente negativo.

Las mezclas de etanol – agua dan lugar a diversos mecanismos de reacción muy complejos debido a reacciones secundarias.

A continuación se enlistan las principales reacciones que pueden ocurrir durante la reformación de vapor utilizando diversos catalizadores [18].





2.2.1 VARIABLES QUE AFECTAN A LA REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL.

Mas [19] y Palma [18] estudiaron el efecto que tiene en el equilibrio de la selectividad las relaciones de alimentación de etanol y agua, con respecto a la temperatura a través de los estudios termodinámicos realizados al reformado de vapor de etanol.

Notaron que cuando aumentaban la relación agua/etanol se incrementaba la selectividad del H_2 , además en el intervalo de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y $700 \text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el máximo de selectividad de H_2 .

En el caso de la selectividad de CH_4 , observaron una tendencia opuesta a la del H_2 , ya que la propensión que se tiene a producir CH_4 decrece al incrementarse el contenido de agua en la alimentación, y a temperaturas superiores de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ la selectividad para CH_4 es cero.

La selectividad de CO , a temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ no se ve influenciada por la presencia de agua, debido a que la reacción de desplazamiento de agua (WGS) es favorecida a bajas temperaturas. Cuando se incrementa la temperatura, la selectividad aumenta, especialmente cuando se tienen relaciones de agua/etanol de 1 y decrece hasta la mitad cuando se tiene una relación de 10.

La selectividad de CO_2 , también aumenta cuando se incrementa la relación agua – etanol, y al igual que con la selectividad del H_2 se presenta un máximo a temperaturas de $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por último al analizar el comportamiento de la selectividad hacia el C , que representa la formación de coque, la relación de agua/etanol de 3 (que es la relación estequiométrica) a $T > 280 \text{ }^\circ\text{C}$ no muestra la presencia de formaciones de coque, recordando que termodinámicamente a temperaturas menores de $227 \text{ }^\circ\text{C}$ el proceso de reformado de vapor no es factible [4].

2.2.2 CATALIZADORES USADOS EN LA REFORMACIÓN DE VAPOR DE ETANOL.

La reacción de reformado y la reacción de desplazamiento de agua (WGS) en el proceso de reformación de vapor de etanol, son reversibles y no es fácil mantenerlas, por tal motivo la catálisis tiene un rol importante para lograr la conversión total del insumo, ya que nos permite modificar la velocidad de reacción y altera el mecanismo de reacción.

Del análisis anterior se desprende que la elección del catalizador debe basarse en las siguientes consideraciones [5]:

- Debe proveer alta selectividad hacia H_2 e inhibir la formación de CO y CH_4 , entre otros subproductos.
- Debe resistir la formación de coque que reduce el número de sitios activos y la velocidad de reacción.
- Debe de ser resistente al envenenamiento por impurezas que estén presentes en el efluente (en el caso de uso de biomasa para la producción de H_2).

La reformación de vapor de etanol ha sido estudiada utilizando diversos catalizadores; en la figura 6 podemos observar cuales elementos han sido estudiados hasta el momento, como óxidos (p.e. ZnO , Al_2O_3) y metales soportados en óxidos (p.e. Rh/CeO_2 , Pt/MgO):

Tabla periódica de los elementos

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
Periodo																			
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg								
Lantánidos				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actínidos				** 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Alcalinos	Alcalinotérreos	Lantánidos	Actínidos	Metales de transición
Metales del bloque p	Metaloides	No metales	Halógenos	Gases nobles

Figura 6. Elementos que han sido utilizados como catalizadores para la reformación de vapor del etanol [6].

Vaidya [6], Haryanto [5] y Palma [18] realizaron una investigación profunda acerca de los catalizadores que se han adoptado para la reformación de vapor de etanol, concluyendo que los catalizadores que muestran un mejor desempeño son los sistemas: Co/ZnO, ZnO, Rh/Al₂O₃, Rh/CeO₂ y Ni/(La₂O₃-Al₂O₃); sin embargo tienen el inconveniente de que la temperatura de síntesis en el reformado de vapor es mayor a 500 °C, y se presenta desactivación después de un tiempo de uso, debido a la depositación de coque sobre la superficie del catalizador, exceptuando al sistema Rh/CeO₂ que presenta una desactivación insignificante, debido a la capacidad de almacenaje de oxígeno en su estructura y la fuerte interacción entre el soporte y el metal.

Haryanto y colaboradores [5] muestran los posibles mecanismos de reacción que pueden tener lugar dependiendo del catalizador a utilizar esquematizada en la figura 7.

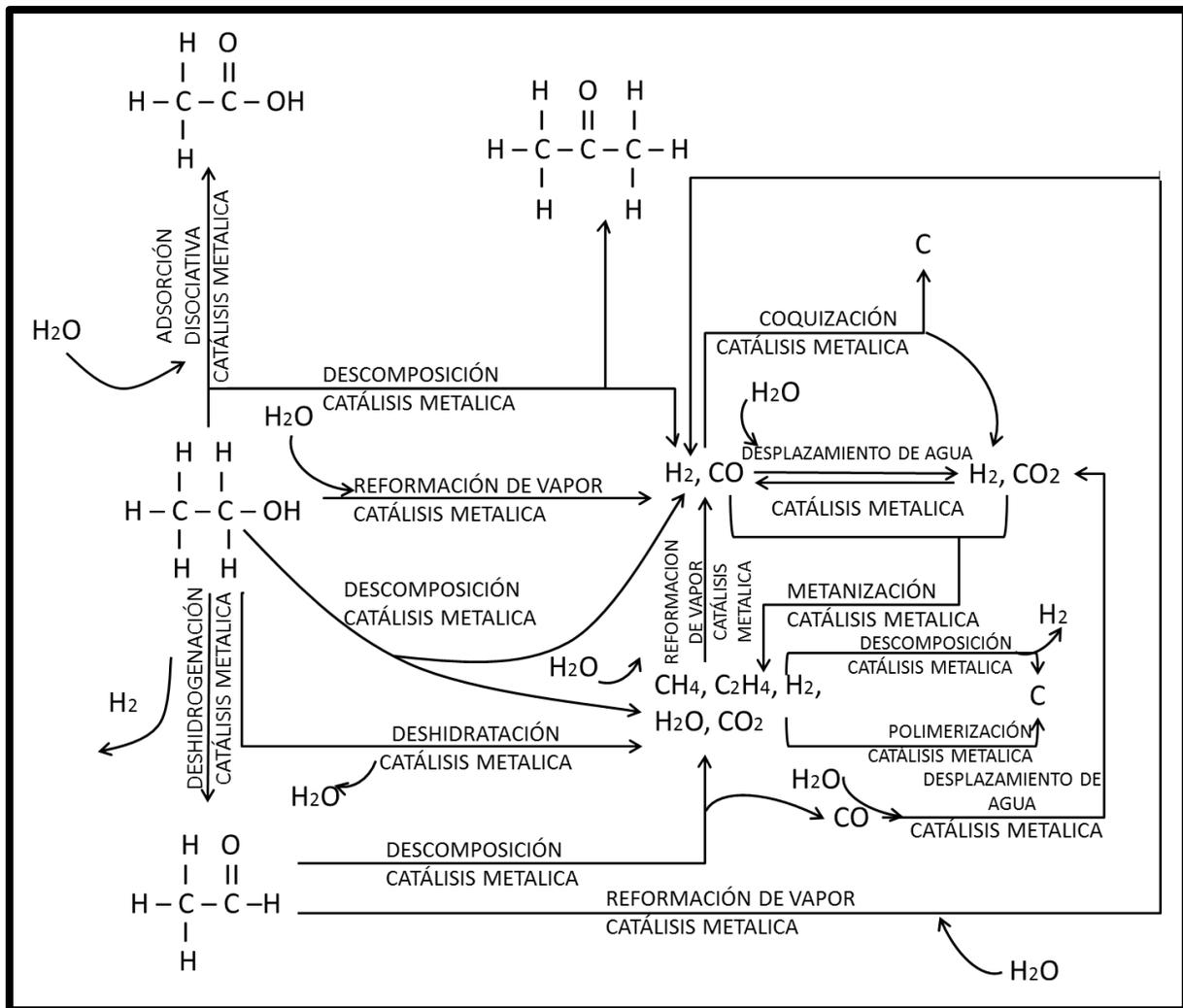


Figura 7. Mecanismos de reacción que pueden ocurrir durante la reformación de vapor de etanol sobre catalizadores metálicos.

Son muy pocos los estudios que se han realizado acerca de la reformación de vapor a bajas temperaturas, y los principales catalizadores que han mostrado una buena actividad y estabilidad, tienen como factor común el uso de CeO_2 como soporte de diversos metales [7, 8, 12, 14, 20, 21, 22, 28].

2.3 ANTECEDENTES.

Laosiripojana y Assabumrungrat [16] observaron que el CeO_2 es una buena opción de catalizador para el proceso de reformación de vapor de etanol, debido a que presenta alta resistencia a la descomposición de carbón en la superficie comparada con el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, debida a la alta movilidad de oxígeno que presenta y capacidad de almacenaje de oxígeno en su estructura.

Zhang y colaboradores [7, 20], así como de Lima y colaboradores [28] proponen que el CeO_2 favorece la activación de la molécula del agua que permite la reducción de Ce^{+4} a Ce^{+3} , debido a la capacidad de almacenaje de oxígeno en la superficie del sólido. Mientras que Song y colaboradores [8] analizan la movilidad del oxígeno en catalizadores de Co/CeO_2 y $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, observando que el cobalto no es muy estable y hay depósitos de carbono en las superficies, ya que tienden a oxidarse. Además el material de Co/CeO_2 presenta una mayor cantidad de oxígeno que el CeO_2 por sí mismo, y tiene mejor actividad catalítica y estabilidad.

De Lima y colaboradores [14, 23] estudiaron catalizadores de CeZrO_2 y Pt/CeZrO_2 , comentando que con el uso de CeZrO_2 se presenta buena estabilidad, con una conversión de etanol del 100% y selectividad de H_2 de 25% con alta producción de eteno. En el caso del Pt/CeZrO_2 se observa desactivación desde el inicio y estabilidad a partir de las 3 h, con una conversión inicial de etanol de 55% a 35% y selectividad hacia el H_2 de 55 a 5% con una selectividad muy grande de acetaldehído de 85% después de 3h. Al variar las relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}$ se observa que se tiene mayor estabilidad y producción cuando esta es estequiométrica, es decir 3 a 1 para CeZrO_2 (52% de H_2 y 34% de eteno), y en el caso del Pt/CeZrO_2 se tiene una mayor producción de H_2 cuando la relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{etanol}$ es de 10 a 1, sin embargo el proceso no es estable.

Zhang [7, 20], Wang [22], Chiou y colaboradores [12] afirman que Ir/CeO_2 tiende a la deshidrogenación, teniendo como producto principal a bajas temperaturas al acetaldehído.

Zhang [7,20], Wang y colaboradores [22] comentan que con el Ir/CeO_2 al incrementar la temperatura del proceso, se favorece la conversión del etanol, además atribuye el proceso de desactivación a la formación de componentes carbonaceos en la superficie de estos catalizadores.

Por su parte Zhang y colaboradores [7, 20] explican que las partículas de Ir son las responsables del rompimiento de los enlaces de C-C del acetaldehído.

A su vez Chiou y colaboradores [12] en un estudio comparativo de varios catalizadores comentan que las temperaturas de reacción, en las cuales se consume todo el etanol es de la siguiente forma: Pt/CeO₂ (300 °C) < Co/CeO₂ (400 °C) < Ir/CeO₂ (425 °C), mientras que para los rendimientos en la producción de H₂ el orden es diferente: Ir/CeO₂ (5.3 mol H₂/mol etanol, 475 °C) > Pt/CeO₂ (3.4 mol H₂/mol etanol, 500 °C) > Co/CeO₂ (2.7 mol H₂/mol etanol, 425 °C). Haciendo un análisis de los mecanismos de reacción de estos materiales, los catalizadores de Ir/CeO₂ y Co/CeO₂ promueven la condensación de un aldol, la deshidrogenación y la decarboxilación para generar acetona, y al incrementarse la temperatura formar mayores cantidades de H₂ debido a la reformación de vapor de acetona. Para el Pt/CeO₂ también se observa la deshidrogenación pero la formación de aldehídos y la metanización, coincidiendo con Panagiotopoulou y Verykios [29] ellos estudiaron el comportamiento del Platino soportado en diferentes óxidos; Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ y Pt/Al₂O₃.

Panagiotopoulou y Verykios [29], en contraste con de Lima [28], afirman que el catalizador que mejor desempeño tiene para la reformación de vapor de etanol es el Pt/ZrO₂ comparado con el Pt/CeO₂, lo atribuyen a la diferencia que hay en el área superficial de cada catalizador, ya que el Pt/CeO₂ cuenta con un área superficial de 3.3 m²/g y el Pt/ZrO₂ de 51 m²/g ya que afecta la reducibilidad del catalizador.

Los principales trabajos que se han estudiado con Rutenio como fase activa son los de Hung y colaboradores [25], Carbajal y colaboradores [26], Vaidya y Rodriguez [27], coincidiendo en que las mejores conversiones de etanol a hidrógeno se consiguen a temperaturas superiores a 600 °C, sin embargo solamente nos centraremos en el trabajo de Carbajal y colaboradores debido a que los trabajos de Hung y Vaidya son sistemas de Ru/Al₂O₃.

Carbajal y colaboradores [26] realizaron una comparación de diversos sistemas de catalizadores Ru/CeO₂/YSZ, Pd/CeO₂/YSZ y Ag/CeO₂/YSZ, siendo el mejor el Ru/CeO₂/YSZ presentando una conversión total de etanol a 550 °C, sin embargo el máximo rendimiento de H₂ fue a 580 °C produciendo 5.2 mol H₂ / mol etanol, los demás se mantuvieron con un rendimiento de 4.8 mol H₂ / mol etanol para el Pd/CeO₂/YSZ (580 °C) y 0.8 mol H₂ / mol etanol para el Ag/CeO₂/YSZ (400 °C).

Recapitulando, la información que se tomó en consideración para este apartado sobre la reformación de vapor de etanol, podemos concluir que los catalizadores de platino e iridio soportados en soluciones sólidas de Ce_xM_{1-x}O₂ (M= Ru, In, Ir; x=0.03), tendrán buen desempeño

en esta reacción y podrán ser usados a bajas temperaturas para obtener buenos rendimientos y selectividad hacia el hidrógeno, debido a la cantidad de oxígeno que estos sistemas catalíticos pueden almacenar en su estructura, y que nos ayudarán a disminuir la formación de coque en su superficie, por lo tanto la desactivación será mínima en comparación con otros sistemas catalíticos.

2.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La catálisis es un proceso a través del cual se modifica la velocidad de una reacción química y el mecanismo de la reacción.

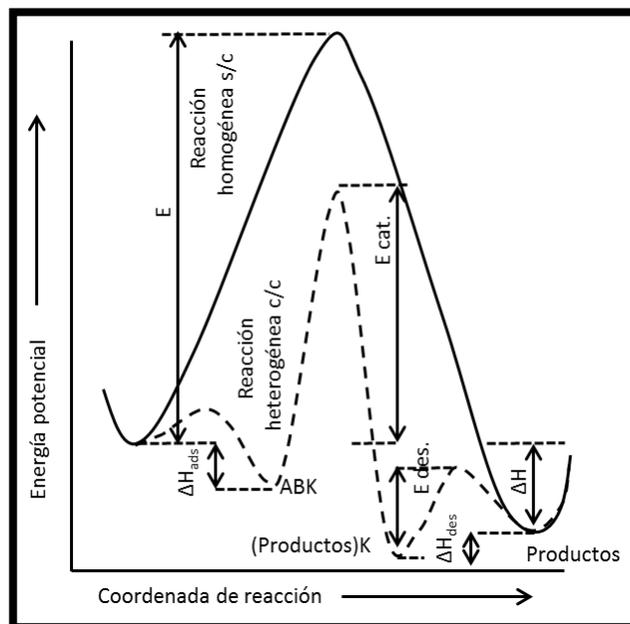


Figura 8. Curva de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

La catálisis heterogénea es un fenómeno químico relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de algunas propiedades químicas del sólido.

Para que el fenómeno catalítico ocurra es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivo – productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de la superficie (adsorción).

La adsorción de las moléculas de una fase fluida en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran alrededor, sin embargo para que ocurra una reacción química es necesario que la molécula con afinidad a la superficie del catalizador se acerque lo suficiente, para que se produzca un rearrreglo electrónico del sistema (quimisorción).

La capacidad de adsorción de la superficie de los catalizadores está directamente relacionada con su área superficial específica donde se lleva a cabo este fenómeno, por lo tanto al tener una buena área superficial específica se tendrán una mayor cantidad de sitios activos que permitan que se lleve a cabo la reacción química en su superficie.

Una reacción catalizada en la superficie se lleva a cabo a través de los siguientes pasos:

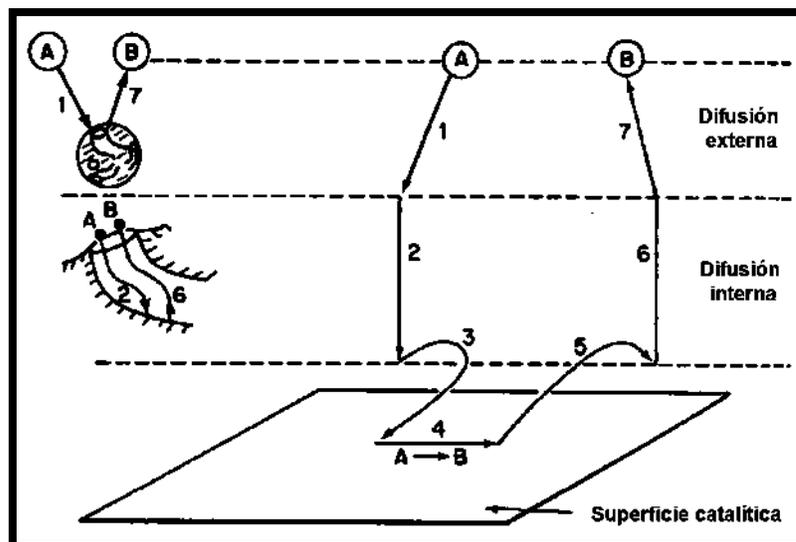


Figura 9. Mecanismo de la catálisis de una reacción superficial.

1. Difusión de reactivos hasta la superficie activa.
2. Difusión de reactivos desde la boca del poro a través de los poros del catalizador hasta la superficie catalítica interna.

3. Adsorción de uno o más reactivos a la superficie del catalizador
4. Reacción en la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos de la superficie.
6. Difusión de productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro de la superficie exterior.
7. Difusión de productos desde la superficie exterior hasta el seno del fluido.

Por lo tanto podemos concluir que las interacciones de la superficie son la clave para tener una buena actividad, selectividad y estabilidad por parte de nuestro catalizador. Por lo cual, además de tener una gran área superficial específica, el tamaño de partícula, la forma y la resistencia mecánica son cruciales. Es por eso que se recurre al uso de surfactantes que ayudan a modificar estas propiedades de los materiales.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan la metodología de elaboración de los catalizadores, así como las técnicas de caracterización empleadas y la evaluación de la actividad catalítica como se puede observar en el siguiente diagrama.

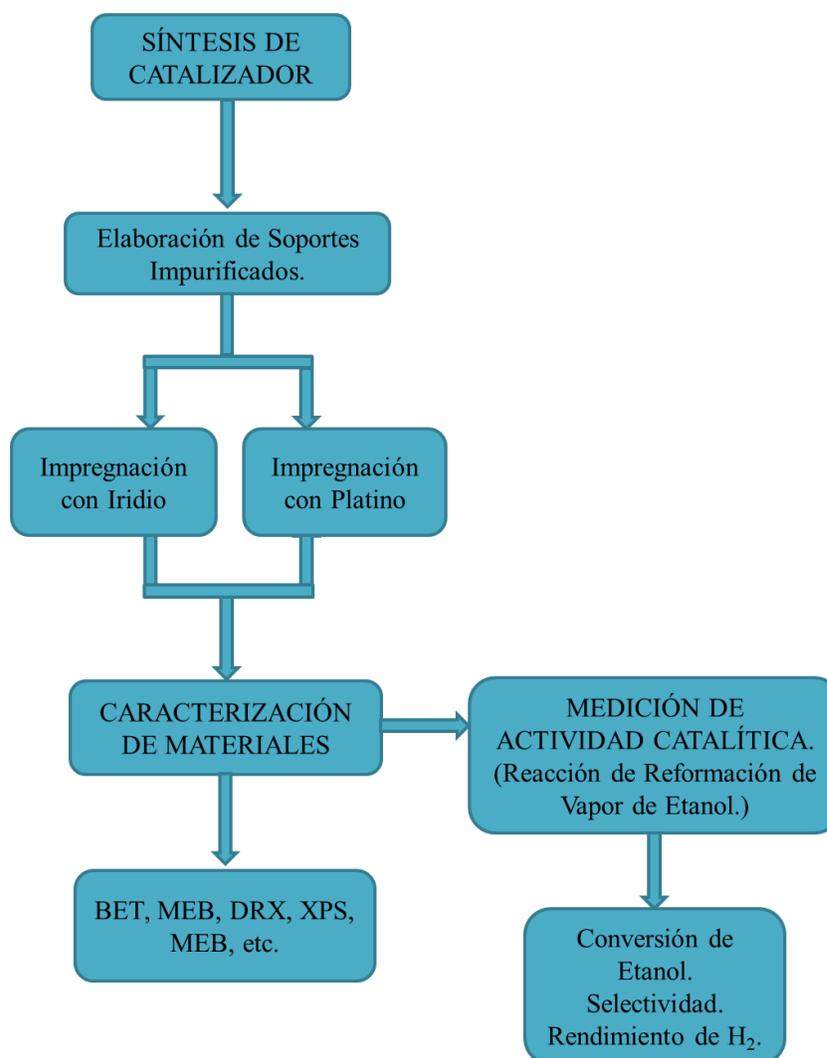


Figura 10. Diagrama de bloques de la metodología empleada para el desarrollo de la presente tesis.

3.1 MATERIALES.

A continuación se describen los materiales que se usaron en la síntesis de los catalizadores de este proyecto.

Tabla 1. Compuestos que se usaron como sales precursoras en las síntesis de los catalizadores.

Compuesto Requerido	Precursor	Fórmula	Pureza	Marca
CeO ₂	Acetato de Cerio	Ce(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ ·xH ₂ O	99.99%	Sigma Aldrich
RuO ₂	Dodecacarbonil Rutenio	Ru ₃ (CO) ₁₂	99.99%	Sigma Aldrich
Etilenglicol	Etilenglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	99.8%	J.T. Baker
Pt	Ácido Cloroplatínico Hexahidratado	H ₂ Cl ₆ Pt·6H ₂ O	99.9%	Sigma Aldrich
Ir	Acetato de Iridio	Ir(CH ₃ COO) _n	99.9%	Alfa – Aesar

3.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

3.2.1 SOPORTES DE CERIO IMPURIFICADOS

Para la síntesis de los soportes se utilizó el método Sol-Gel (ver Apéndice A1). Este método consiste en disolver cantidades equimolares de las sales precursoras de los elementos de interés en los solventes correspondientes (agua desionizada y alcohol isopropílico), asistida por agitación mecánica por un periodo de 4 h, a una temperatura de 60 °C. Cabe destacar que la impurificación se realizó en un 3% atómico con respecto al catión. En esta etapa se hizo una sustitución de los iones de la sal con los ligandos del etilenglicol, condensados juntos para formar un gel. Después la solución se evaporó hasta que se formó el gel. Finalmente se sometió a un tratamiento térmico al gel sin agitación a 110 °C por 12 h. Así, se obtuvo un sólido esponjoso que se calcinó a 600 °C por 2 h con una rampa de calentamiento de 3 °C por minuto, obteniendo finalmente el compuesto deseado en forma de polvo.

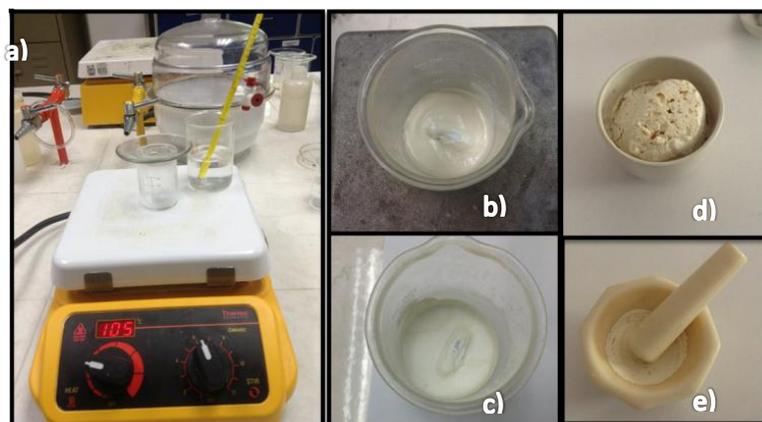


Figura 11. Elaboración de las soluciones sólidas de $Ce_xM_{1-x}O_2$ por el método Sol-Gel. a) Disolución de sales precursoras, b) gelación, c) secado, d) sinterizado y e) molido.

A continuación presentamos los cálculos para determinar las cantidades estequiométricas necesarias de cada una de las sales precursoras, necesarias para la elaboración del soporte de óxido de cerio impurificado con rutenio, así como la cantidad del agente gelificante. Se siguió el mismo procedimiento para la elaboración del óxido de cerio puro.

Compuesto a preparar: $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$.

Cantidad a preparar: 3g.

Tabla 2. Datos indispensables para realizar cálculos de sales precursoras.

Sal Precursora	Formula	Peso Molecular	Pureza
Acetato de cerio	$Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot xH_2O$	317.26g/mol	99.99%
Dodecacarbonil rutenio	$Ru_3(CO)_{12}$	639.34g/mol	99.99%
Etilenglicol	$HOCH_2 CH_2OH$	62g/mol	1.112g/ml
	$Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$	170.94g/mol	

Ecuación para determinar la de cantidad de sal precursora necesaria para elaboración del material deseado:

$$w_{precursor} = \left(\frac{w_{totales}}{PM_{material}} \right) * \left(\frac{f}{n} \right) * \left(\frac{PM_{sal precursora}}{p_{sal precursora}} \right)$$

Donde:

$w_{precursor}$: gramos de sal precursora necesaria.

$w_{totales}$: gramos totales de catalizador a preparar.

$PM_{material}$: peso molecular de catalizador a preparar.

f : fracción mol del reactivo impurificante.

n : átomos del catión en el reactivo impurificante.

$PM_{sal\ precursora}$: peso molecular de la sal precursora

$p_{sal\ precursora}$: pureza de la sal precursora

Para el cerio contenido en $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$

$$w_{acetato\ de\ cerio} = \left(\frac{3g}{170.94g/mol} \right) * \left(\frac{0.97}{1} \right) * \left(\frac{317.26g/mol}{.9999} \right) = 5.4013g$$

Para el indio contenido en $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$

$$w_{dodecacarbonil\ rutenio} = \left(\frac{3g}{170.94g/mol} \right) * \left(\frac{0.03}{3} \right) * \left(\frac{639.34g/mol}{.9999} \right) = 0.1122g$$

Es necesario una cantidad de 120% molar de etilenglicol, por lo tanto en mililitros se usa la siguiente cantidad para este material:

$$ml_{etilenglicol} = \left(\frac{3g}{170.94g/mol} \right) * \left(\frac{62g/mol}{1.112g/ml} \right) * 1.20 = 1.1742ml$$

Para todas las pruebas de caracterización se utilizará el material en forma de polvo.

3.2.2 IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE.

El método de impregnación húmeda incipiente (ver Apéndice A2), consiste en poner en contacto una cantidad determinada de sal precursora de la fase activa disuelta en agua o alcohol según el caso, en una cantidad de solvente equivalente al volumen con el que se llenan los poros del soporte, apoyados con agitación constante a una temperatura de 70 °C por 4 h a reflujo constante para evitar la evaporación de la solución impregnante, después se seca por 24 h a 120 °C, se calcina por 2 h a una temperatura de 400 °C con una rampa de 3 °C/min, para obtener el

óxido de la fase activa, y por último el soporte impregnado es reducido en un horno tubular por 4 h a 400 °C con un flujo de H₂ (99.98% pureza) con un flujo de 30 ml/min.

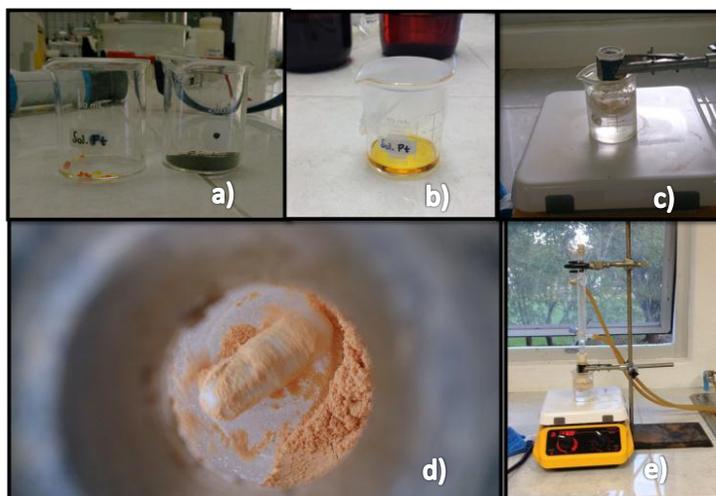


Figura 12. Impregnación de los soportes elaborados por medio del método de impregnación húmeda incipiente. a) Sal precursora de la fase activa y soporte, b) solución de sal precursora de la fase activa, c) y d) impregnación del soporte con la fase activa, e) reflujo constante para evitar la evaporación.

La impregnación se realizó en 1% en peso de platino e iridio, por tal motivo los cálculos necesarios son sencillos. Sólo revisaremos los cálculos para uno de los materiales sintetizados, cabe destacar que se siguió el mismo procedimiento para cada uno de ellos.

Compuesto a preparar: Pt/CeO₂.

Cantidad a preparar: 3g.

Datos indispensables para realizar el cálculo:

Tabla 3. Datos necesarios para determinar cantidades de sales precursoras.

Sal Precursora	Formula	Peso Molecular	Pureza
Ácido cloroplatínico hexahidratado	H ₂ Cl ₆ Pt·6H ₂ O	517.9g/mol	99.9%
Platino	Pt	195.084g/mol	

Ecuación para determinar la cantidad de sal precursora del material impregnante necesario para elaboración del Pt/CeO₂:

$$w_{precursor} = \left(\frac{w_{totales} * r}{PM_{Pt}} \right) * \left(\frac{PM_{sal\ precursora}}{p_{sal\ precursora}} \right)$$

Donde:

$w_{precursor}$: gramos de sal precursora necesaria.

$w_{totales}$: gramos totales de catalizador a preparar.

PM_{Pt} : peso molecular de catalizador a preparar.

r : fracción másica del reactivo impurificante.

$PM_{sal\ precursora}$: peso molecular de la sal precursora

$p_{sal\ precursora}$: pureza de la sal precursora

Para el Pt/CeO₂

$$w_{cloroplatino\ ácido} = \left(\frac{3g * 0.01}{195.084g/mol} \right) \left(\frac{517.9g/mol}{.999} \right) = 0.0797g$$

3.3 CARACTERIZACIÓN

3.3.1 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE FISISORCIÓN DE N₂.

Esta técnica de caracterización utiliza un método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller en 1938, que explica la adsorción de gases en capas multimoleculares en sólidos, la cual es una teoría generalizada de adsorción física y una extensión del modelo de Langmuir, considerando superficies con grietas, hendiduras y poros; lo anterior nos permite conocer las propiedades texturales de los materiales.

Los catalizadores previamente sintetizados se pesaron en cantidades entre 0.10 g a 0.20 g y después se colocaron en los tubos, dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento. Se les dio un pretratamiento a 300 °C por 24 h pasando un flujo de gas inerte (N₂). Con este pretratamiento térmico se remueven impurezas adsorbidas sobre la superficie que son arrastradas por el gas inerte. Después las muestras son sumergidas en un baño de nitrógeno a temperatura de ebullición normal de -198.5 °C a un intervalo de presiones inferior a 1 atm e inyectadas con N₂.

Se utilizó el equipo BELSORP-max y N₂ como gas de adsorción.



Figura 13. Equipo BELSORP-max.

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microscopía electrónica de barrido nos permite observar la morfología de una muestra, utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra, arrojando detalles de la superficie de los compuestos en estudio. Se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL 7600F, su resolución es del orden de 1 nm, esto es, amplifica hasta 1000 000X.

Antes de introducir la muestra al equipo, se tomó una porción pequeña de las muestras, se disolvió en alcohol isopropílico y se dispersó la mezcla para después ser colocada sobre un porta-muestras. Posteriormente se introdujo al equipo y se analizaron las muestras a diferentes aumentos para observar su morfología.



Figura 14. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 7600.

3.3.3 ENERGÍA POR DISPERSIÓN DE ELECTRONES (EDS)

Energía por dispersión de rayos X es una técnica que se puede acoplar a la microscopía electrónica de barrido y a la microscopía electrónica de transmisión para realizar microanálisis a las muestras en estudio. Con esta técnica se obtiene la identificación y cuantificación elemental de la composición de los materiales.

Una vez que las muestras son introducidas en el equipo para hacer el análisis por microscopía electrónica de barrido, se realizó el análisis por energía por dispersión de electrones.

3.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de los compuestos en estudio, mediante la interacción de dichos rayos con la materia.

Con esta técnica se determina la existencia de diferentes estructuras y fases en una muestra, basada en su comportamiento característico bajo la radiación de rayos X, de una longitud de onda conocida, esto es, cada estructura o fase difracta o emite solamente un rayo incidente a un conjunto de ángulos específicos, los cuales pueden ser medidos, de manera que penetran en los materiales y provean información acerca de su estructura.

Se utilizó el equipo de difracción de rayos X, Siemens D 5000, $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$, a 40 kV y 30 mA; con un tamaño de paso de 0.02° en un intervalo de análisis de $20 - 70^\circ$.

Para realizar el análisis, se tomaron porciones de 0.5 g de los materiales a analizar y se colocaron en el porta-muestras del equipo, se procedió a colocarlo en el goniómetro y se realizó el análisis correspondiente.



Figura 15. Equipo de Difracción de Rayos X Siemens D – 5000.

3.3.5 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN

Mediante el uso del Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips Tecnai TF-20 con un voltaje de aceleración de 200 kV y en un vacío de $1.33 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$, se determina el tipo de estructura cristalina y tendremos la certeza de que la impurificación ha sido llevada a cabo, mediante el análisis de la periodicidad de la red atómica.

Para esta técnica se hizo uso del método de polvos que consiste en moler finamente una parte del catalizador, dispersarlo en un solvente adecuado, en nuestro caso se trata de alcohol isopropílico y soportarlo en una malla (rejilla) de cobre.



Figura 16. Microscopio Electrónico de Transmisión Philips Tecnai TF-20.

3.3.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es empleada para determinar el estado químico y la composición superficial de los materiales sólidos. Esta técnica permite diferenciar distintos estados de oxidación de los átomos de las muestras que se analizan, así como el estudio de su composición. El equipo utilizado es un espectroscopio de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific, con una fuente de rayos X proveniente de un monocromador de $AlK\alpha$ y un área de análisis de 400 μm .

La muestra en polvo fue colocada sobre cinta de cobre y pegada al portamuestras del equipo. Una vez dentro del equipo a condiciones de ultra alto vacío, se procede a hacer una erosión de la superficie con iones de Argón de 1 kV por 15 s para eliminar impurezas superficiales y al terminar se procede a realizar el análisis.



Figura 17. Equipo de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

3.3.7 ANÁLISIS DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

El análisis de Reducción Térmica Programada (con siglas en ingles de TPR, Temperature Programmed Reduction) es una técnica de caracterización que nos sirve para determinar las mejores condiciones para llevar a cabo un proceso de catálisis heterogénea, encontrando las condiciones más eficientes de reducción con respecto a la temperatura, además, usando esta técnica se puede determinar de forma indirecta la capacidad de almacenaje de oxígeno que tienen un catalizador heterogéneo.

Para realizar este análisis, se tomó una muestra de 0.5 g, después se le realizó un pretratamiento en el micro reactor tubular con un flujo de 40 ml/min de 20% de O₂ en balance con He de 25 – 500 °C, permaneciendo constante por 1 h en la temperatura máxima, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Después del pretratamiento, las muestras fueron probadas haciendo pasar 80 ml/min de una mezcla de 5% de CO, 1% de Ar y 94% de He incrementando la temperatura de 25 a 520 °C con calentamiento de 20 °C/min.

La cantidad de CO consumido por el catalizador en cierto intervalo de temperatura, fue calculada integrando la señal correspondiente del espectrómetro de masas tomando en cuenta los valores calibrados anteriormente de cada gas.



Figura 18. Micro reactor Pyrex.

3.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Mediante este experimento, se probaron los catalizadores sintetizados con la reacción de reformación de vapor de etanol evaluando su conversión como función de la temperatura.

La muestra del catalizador previamente se coloca en un reactor tubular de lecho fijo 25 mg de catalizador con 100 mg de fibra de cuarzo dentro del reactor.

Se le realiza un tratamiento de activación, que consiste en inyectar 10% de H_2 / N_2 por 1 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de 60 ml / min , al finalizar se purga con Ar (flujo de 60 ml / min) y se baja la temperatura a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Se alimenta al reactor una mezcla de etanol / agua (relación molar de $1/3$) con un flujo de 0.017 ml / min de la mezcla con Ar con un flujo de 60 ml / min y es inyectado al reactor de lecho fijo. El análisis se realizó a presión atmosférica en un intervalo de temperatura de $300\text{ }^\circ - 600\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación podemos observar un diagrama del sistema utilizado.

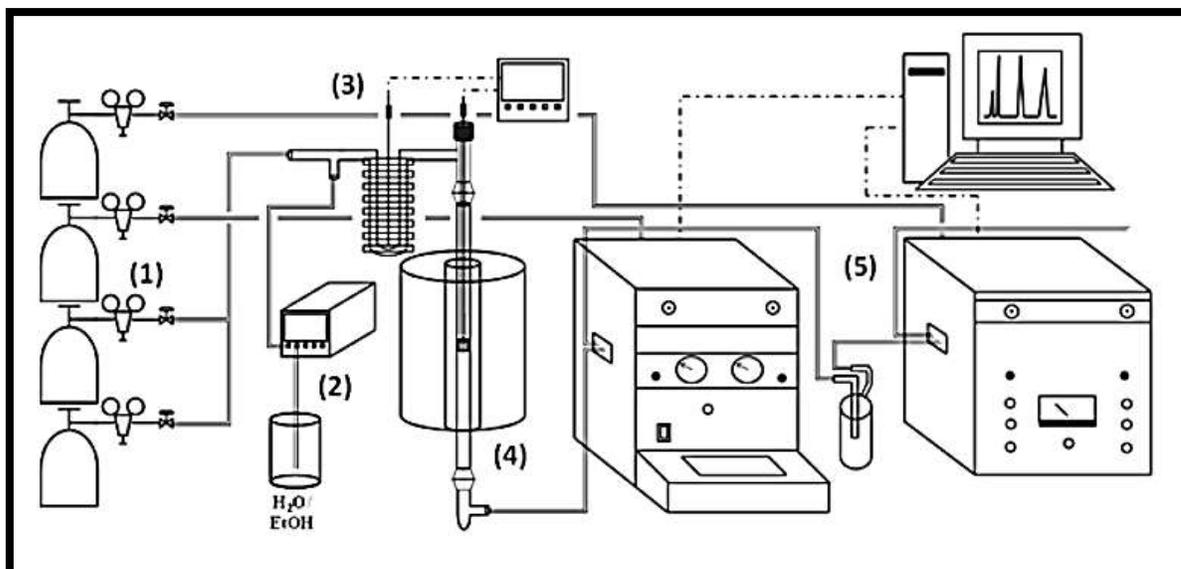


Figura 19. Diagrama de microreactor tubular para pruebas de actividad catalítica. Partes del equipo: (1) alimentación de gases (H_2 , He, Ar). (2) sistema de alimentación de la mezcla reactiva (etanol/agua), (3) sistema de vaporización, (4) reactor de cuarzo de lecho fijo y horno, y (5) sistema de análisis de reactivos y productos (cromatógrafos de gases).

CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis y discusión de los resultados se dividió en dos partes, en la primer parte se presenta la caracterización de los materiales catalíticos y en la segunda parte se presentan las pruebas de actividad catalítica, selectividad y rendimiento hacia el hidrógeno.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CATALÍTICOS

4.1.1 MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE FISISORCIÓN DE N₂

En la tabla 3 podemos observar las propiedades texturales de los soportes de óxido de cerio y óxido de cerio impurificado con rutenio, así como los catalizadores de platino e iridio soportado en las soluciones sólidas de cerio rutenio.

Se observan pequeñas variaciones con respecto al CeO₂ puro comparado con los compuestos impurificados elaborados por el método sol – gel tradicional.

Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes de las soluciones de óxido de cerio, óxido de cerio impurificados con rutenio y los catalizadores de platino e iridio.

Muestra	Área BET (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	V total de poro (cm ³ g ⁻¹)
CeO ₂	69.379	5.9116	0.1025
Ce _{0.97} Ru _{0.03} O ₂	60.706	7.2737	0.1104
Pt / Ce _{0.97} Ru _{0.03} O ₂	65.056	7.1276	0.1159
Ir / Ce _{0.97} Ru _{0.03} O ₂	63.127	7.2751	0.1148

En lo sucesivo, nombraremos al compuesto Ce_{0.97}Ru_{0.03}O₂ como CeRu a fin de hacer más sencilla la notación.

En las figuras 20 a 23 podemos observar las isotermas de adsorción de los materiales reportados en la tabla 4.1 así como su distribución de poro.

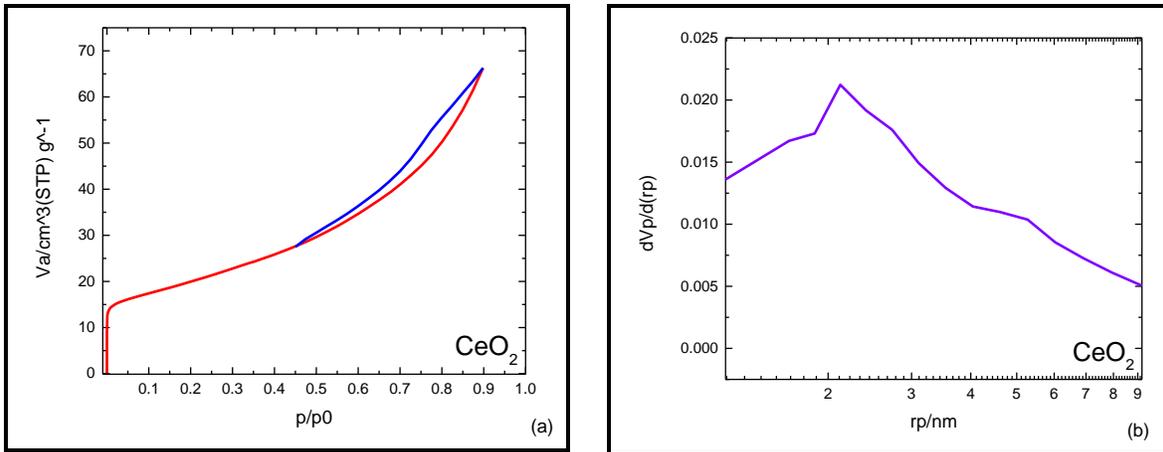


Figura 20. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de CeO_2 .

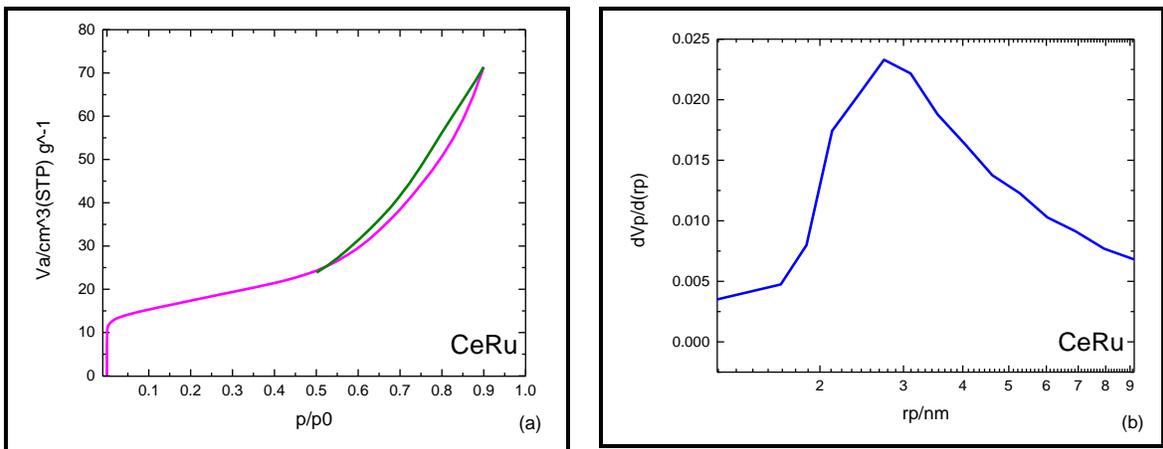


Figura 21. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de CeRu.

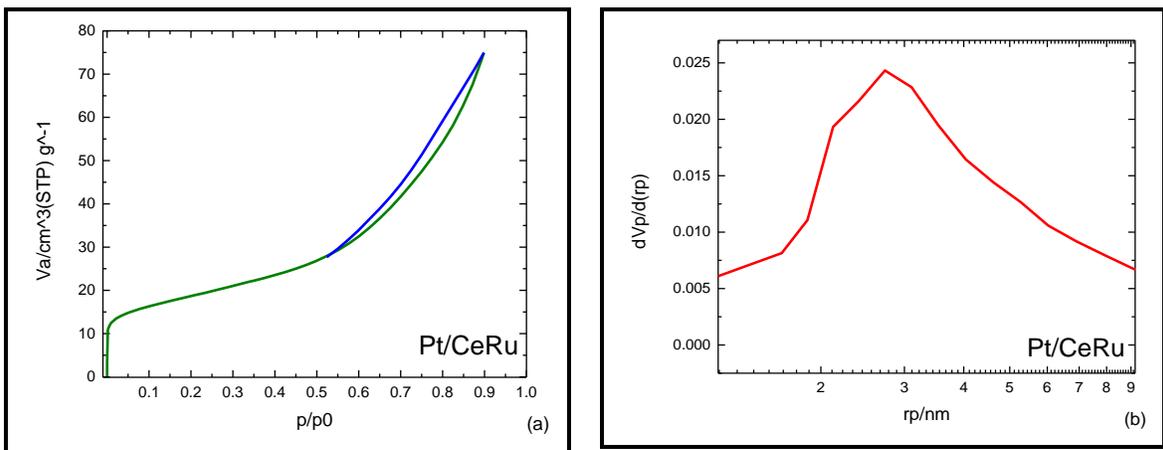


Figura 22. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de Pt/CeRu.

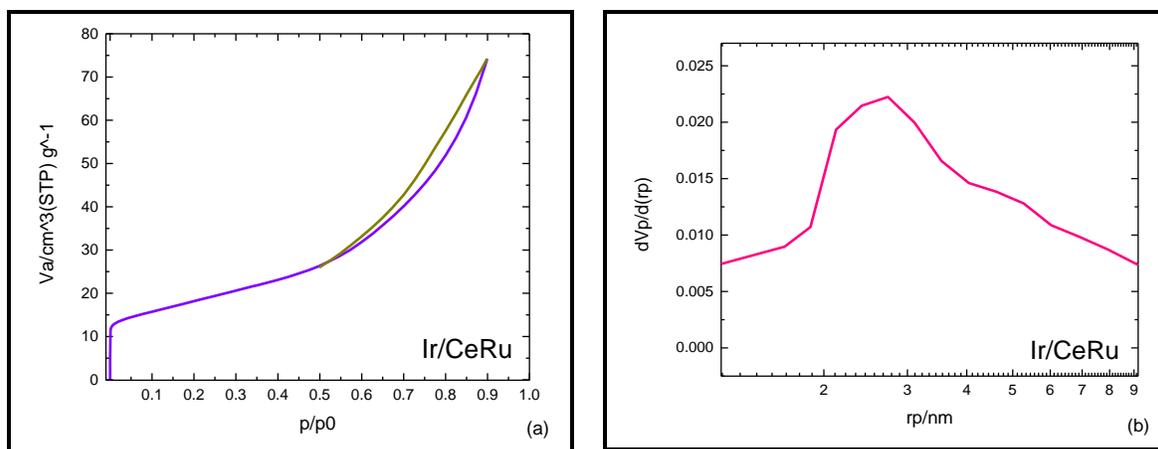


Figura 23. (a) Isotherma de adsorción y (b) distribución de tamaño de poro de Ir/CeRu.

Estas isothermas de adsorción son del tipo IV lo que nos indica que tenemos materiales mesoporosos, confirmándolo con el diámetro de poro obtenido por el método BET de acuerdo con las especificaciones marcadas por la IUPAC para la clasificación de poros.

Con respecto a las isothermas de adsorción, tenemos lazos de histéresis del tipo H₃, los cuales de acuerdo con las especificaciones de IUPAC, se identifica como materiales con partículas en forma de placas o poros con forma de rendijas, lo cual confirmaremos a través del análisis mediante microscopía electrónica de barrido, el cual se analizará en el apartado 4.1.2 de este capítulo.

Por medio del método BJH, que nos permite analizar la distribución del tamaño de poro, podemos ver que en todos los materiales se presenta una distribución unimodal, es decir que la mayoría de sus poros tienen un intervalo de tamaño estrecho. En el caso de los polvos de CeO₂ predominan poros de 2 a 3 nm. Para el caso de la solución sólida de CeRu y los catalizadores de platino e iridio soportados en estas soluciones sólidas, preponderan poros con radios de 2 a 4 nm.

Algo que es importante de señalarse es la característica unimodal de las curvas de distribución de tamaño de poro, que indican que esta propiedad tiende a ser homogénea de manera notoria en nuestros materiales.

4.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Todas las imágenes fueron tomadas en el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM – 7600F, a las magnificaciones de 200 000X, 100 000X, 50 000X y 20 000X con la finalidad de observar la morfología de estos materiales. Además se cuenta con el análisis de espectroscopía de electrones por dispersión de energía (EDS), para determinar la composición promedio de cada material.

En las figuras 24 a 27 presentamos las micrografías de los materiales correspondientes al óxido de cerio, la solución sólida de óxido de cerio rutenio y los catalizadores de platino e iridio soportados en las soluciones sólidas comentadas.

Se observan aglomerados menores a $1\mu\text{m}$ de diámetro en forma de placas planas altamente porosas formadas por racimos de partículas de 10 a 20 nm de diámetro y porosidades menores a 10 nm de diámetro, lo cual corroboramos con la información obtenida a través del método BJH proveniente del análisis de datos de las isothermas de adsorción. En el caso del CeO_2 , figura 24, observamos un material con diversas morfologías, además de presentar placas planas altamente porosas observamos crecimientos en forma de barras.

En las figuras 26 (e) y 27 (e) mostramos el mapeo de la fase activa en los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu, donde claramente observamos que el platino y el iridio están bien distribuidos en su superficie. Lo cual nos indica que el método de preparación empleado es adecuado.

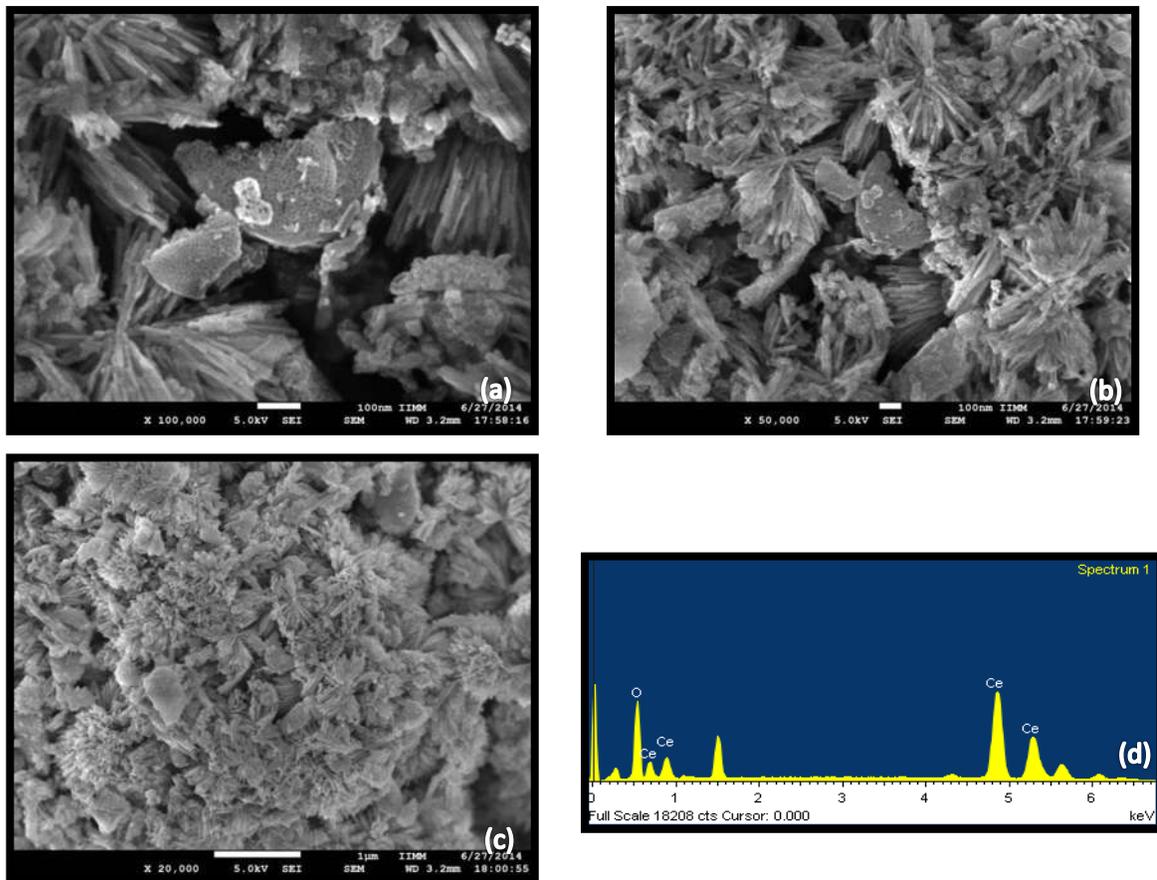


Figura 24. Imágenes MEB del CeO_2 a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20 000X, y (d) análisis químico correspondiente al compuesto.

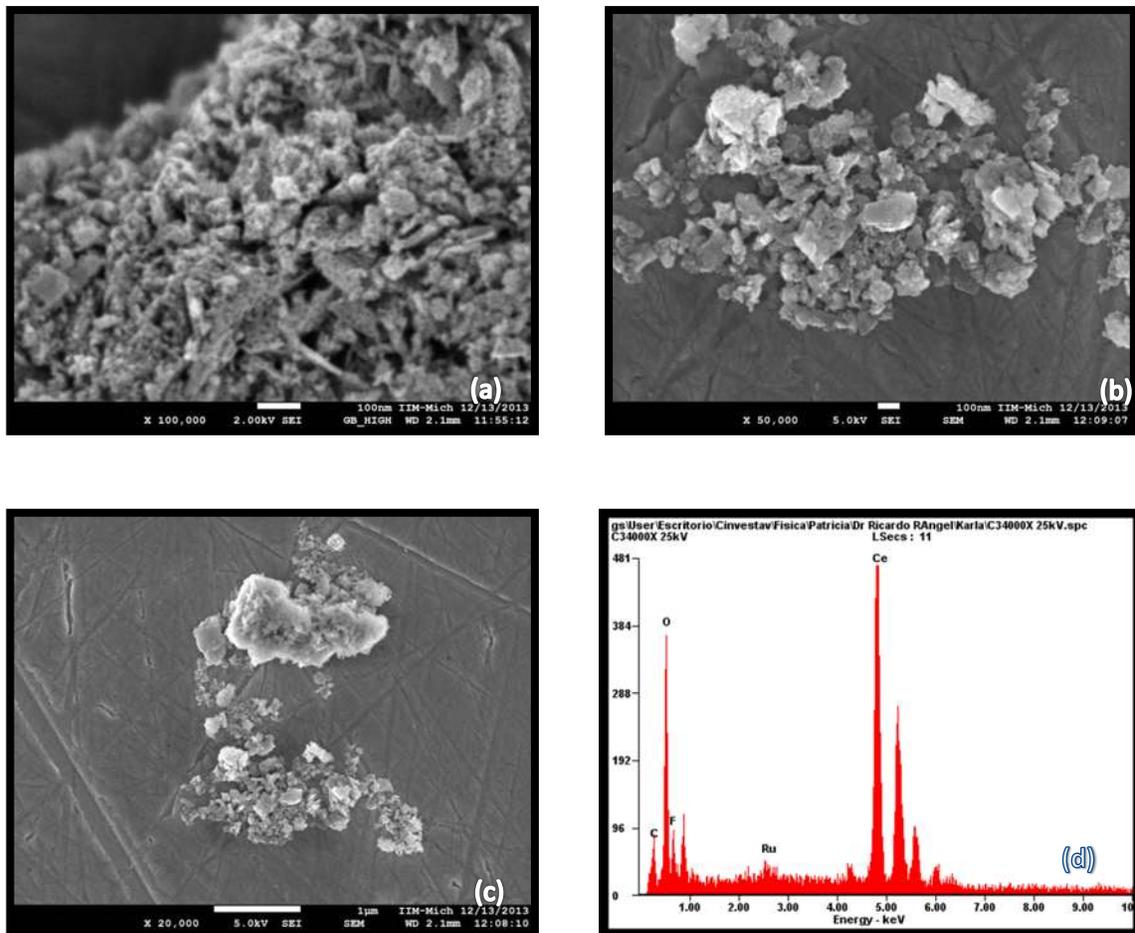


Figura 25. Imágenes MEB del CeRu a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20 000X, y (d) análisis químico correspondiente al compuesto.

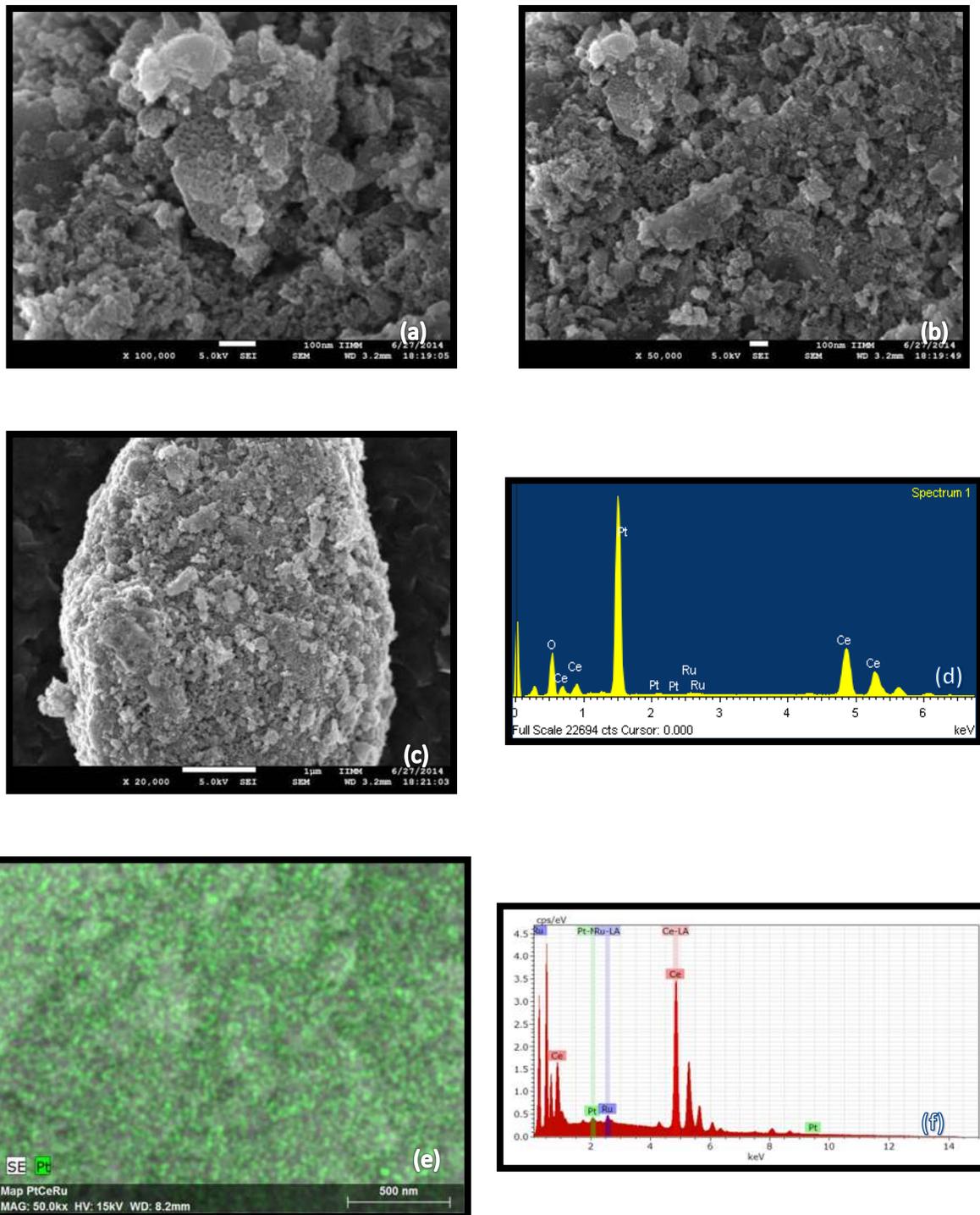


Figura 26. Imágenes MEB del Pt/CeRu a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto, (e) mapeo de platino en la muestra y (f) análisis químico correspondiente a la distribución de especies en el catalizador.

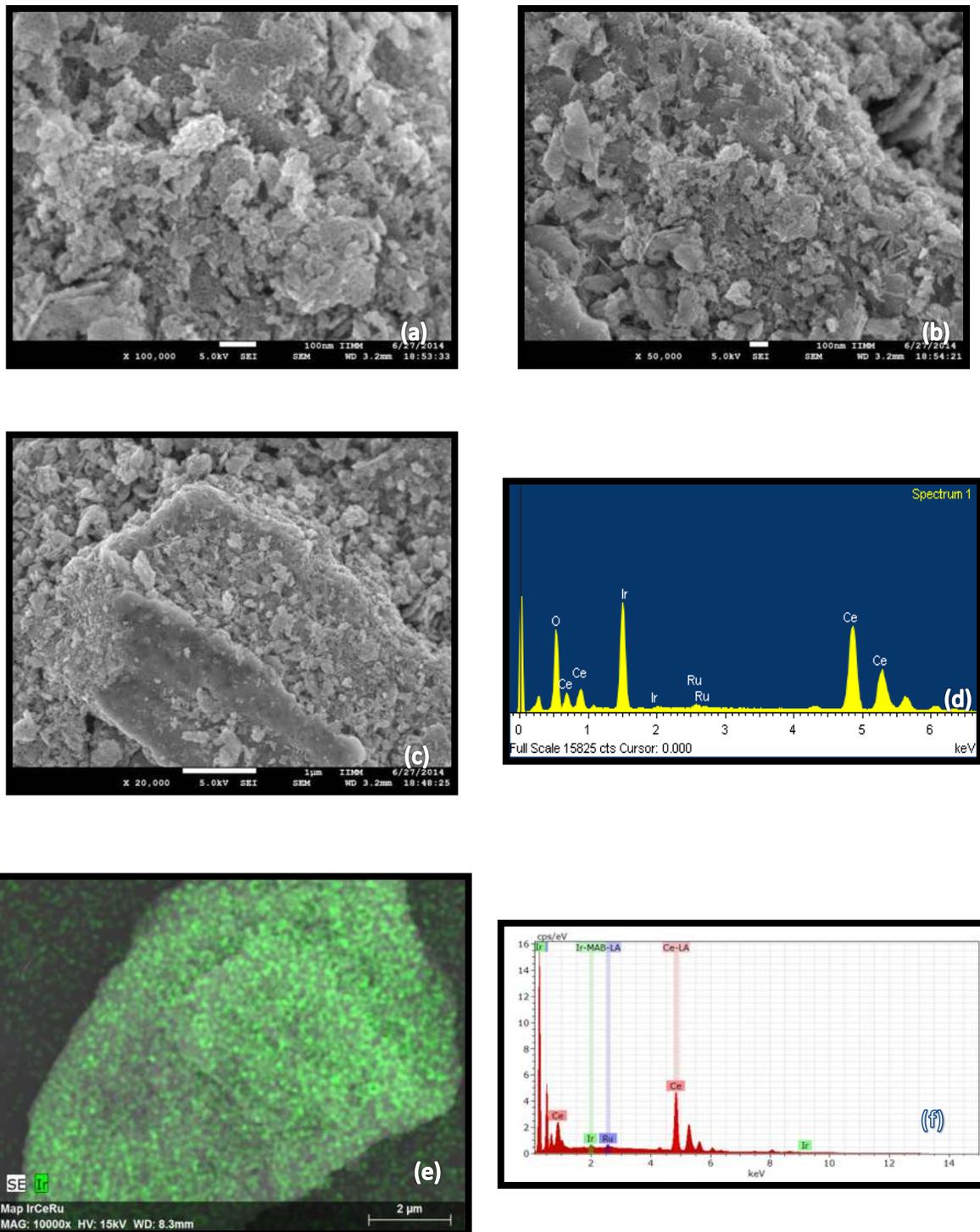


Figura 27. Imágenes MEB del Ir/CeRu a diversas magnificaciones, (a) 100 000X, (b) 50 000X, (c) 20000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto, (e) mapeo de iridio de la muestra y (f) análisis químico correspondiente a la distribución de especies en el catalizador.

4.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Como se mencionó en la sección correspondiente a la metodología, la difracción de rayos X nos permite la identificación cualitativa de las fases que tenemos presentes en nuestra muestra. A continuación se interpretan los resultados de las soluciones sólidas de óxido de cerio, los catalizadores que contienen platino así como aquellos que contienen iridio.

En la siguiente figura podemos observar los difractogramas de los soportes de CeO_2 , CeRu, además de los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu.

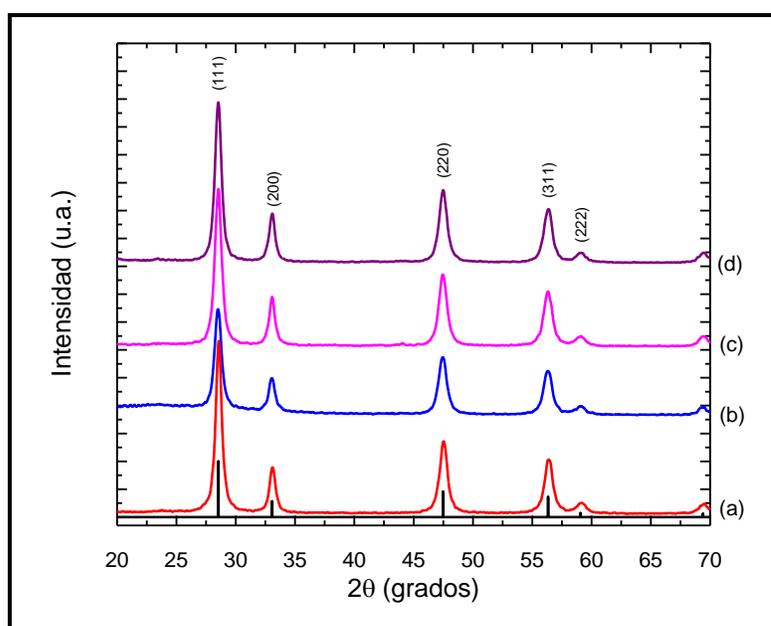


Figura 28. Difractogramas de rayos X de: (a) CeO_2 , (b) CeRu, (c) Pt/CeRu, y (d) Ir/CeRu.

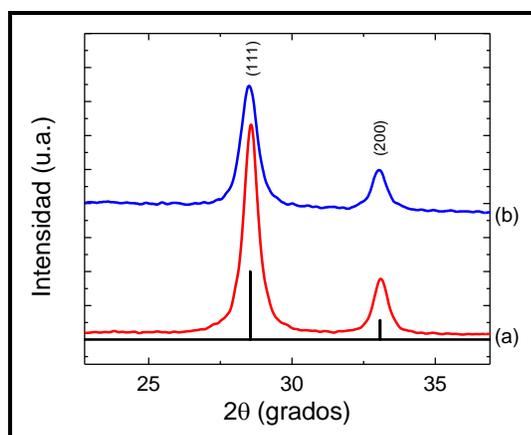


Figura 29. Ventana del difractograma de CeO_2 y CeRu que corresponde a los planos (111) y (200).

Los análisis de difracción de rayos X demuestran que solamente se tiene una fase, que es la característica del CeO_2 , de acuerdo a la carta cristalográfica 34-0394 (Apéndice B). En aquellos compuestos que constan de una solución sólida de CeRu, es posible observar un ligero desplazamiento hacia la izquierda en las posiciones del máximo de intensidad, como se muestra en la figura 29, lo cual de acuerdo con López y colaboradores [30] nos indica que el elemento impurificante está dentro de la estructura.

Haciendo uso de las ecuaciones de Scherrer y la ley de Bragg (ver Apéndice C), para el CeO_2 , el cual presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo, determinamos el tamaño de los cristalitas de todos nuestros materiales, así como el parámetro de red del CeO_2 y CeRu. Los resultados los podemos observar en la figura 30.

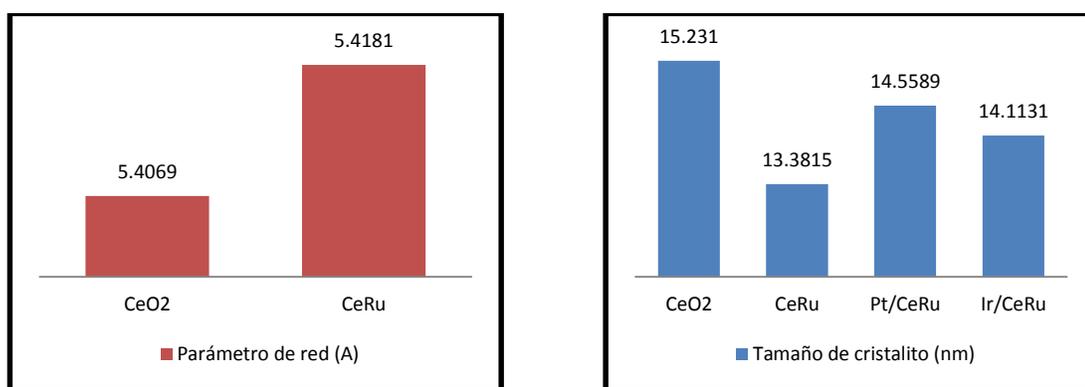


Figura 30. Parámetro de red del CeO_2 y CeRu y tamaño de los cristalitas de los catalizadores elaborados.

De la carta cristalográfica del CeO_2 (34-0394) tenemos que el parámetro de red para este compuesto tiene un valor de 5.4113Å . En la figura 30 observamos los cambios que ocurren en este parámetro, iniciando con el material puro hasta el soporte de óxido de cerio impurificado con rutenio. El valor que obtuvimos a partir de nuestros cálculos para el material de CeO_2 que se sintetizó para este proyecto, mediante el método sol-gel fue de 5.4069Å .

La tendencia de estos soportes es el aumento del parámetro de red, conforme se tiene un elemento impurificante de menor radio iónico del Ru, en comparación con el radio del Ce, como lo señala Kurnatowska y colaboradores [31].

En el caso del tamaño de cristalito si se observa un cambio sustancial, ya que la presencia del impurificante reduce su tamaño. Este efecto se le atribuye a que el elemento impurificante

inhibe su crecimiento. Una vez impregnado el soporte de CeRu con las fases activas de platino e iridio el tamaño de cristalito aumenta.

4.1.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X.

Como se comentó en el apartado de metodología, esta técnica nos permitió conocer los estados de oxidación en el que se encuentra nuestros elementos principales e impurificantes presentes en nuestros sistemas catalíticos, así como la cuantificación superficial de cada uno de los elementos que tenemos presentes en nuestros materiales.

En la figura 31 presentamos los espectros generales obtenidos mediante esta técnica de los soportes elaborados, los catalizadores de platino y los catalizadores de iridio, donde observamos la presencia de las señales características de cada uno de los elementos presentes.

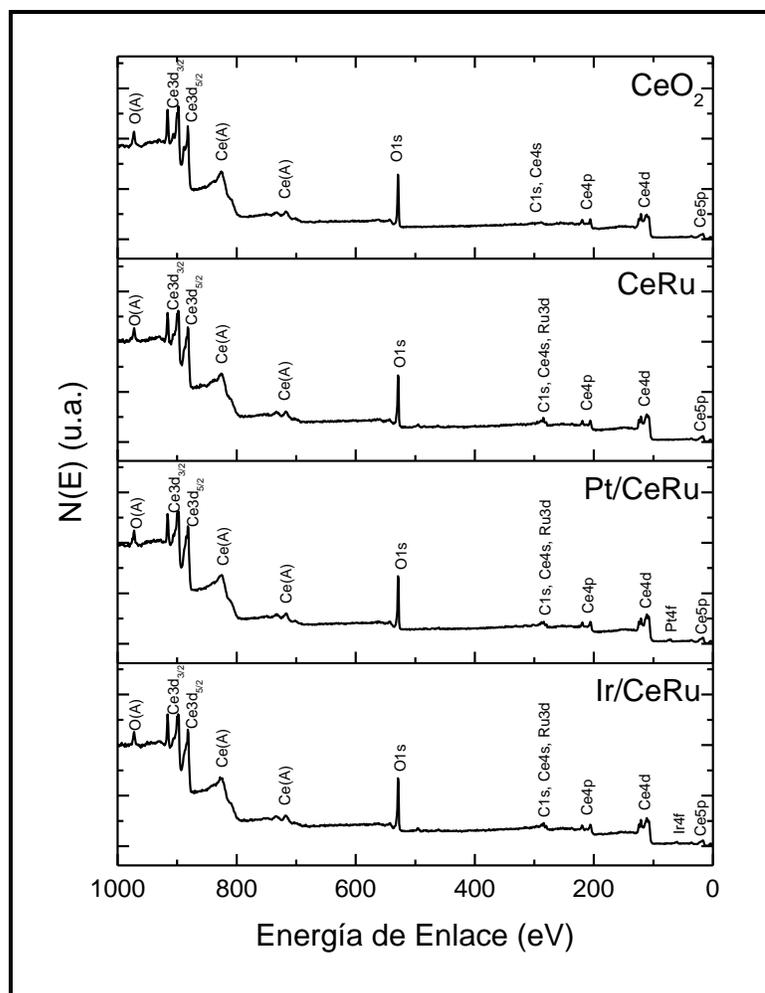


Figura 31. Espectros de Fotoelectrones de Rayos X de los soportes de CeO_2 , CeRu, y los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu.

Además del análisis general llevado a cabo para cada compuesto, fueron realizados espectros de alta resolución, para los elementos de interés, tales como el cerio, el oxígeno y el rutenio. De esta manera fue posible conocer el estado de oxidación de cada elemento, y si fuera el caso, determinar a través de la técnica analítica la deconvolución, los estados químicos de elementos que pudieran manifestar diferentes estados de oxidación de manera simultánea.

En la figura 32 podemos observar las ventanas de energía cada uno de estos elementos presentes en los soportes, y en la tabla 4 se resumen las posiciones localizadas en el espectro de fotoelectrones de rayos X, los elementos que se encuentran presentes en estos materiales. Para ello, se ha tomado como referencia al “Manual de Espectroscopía Fotoelectronica de Rayos X” de Moulder [32].

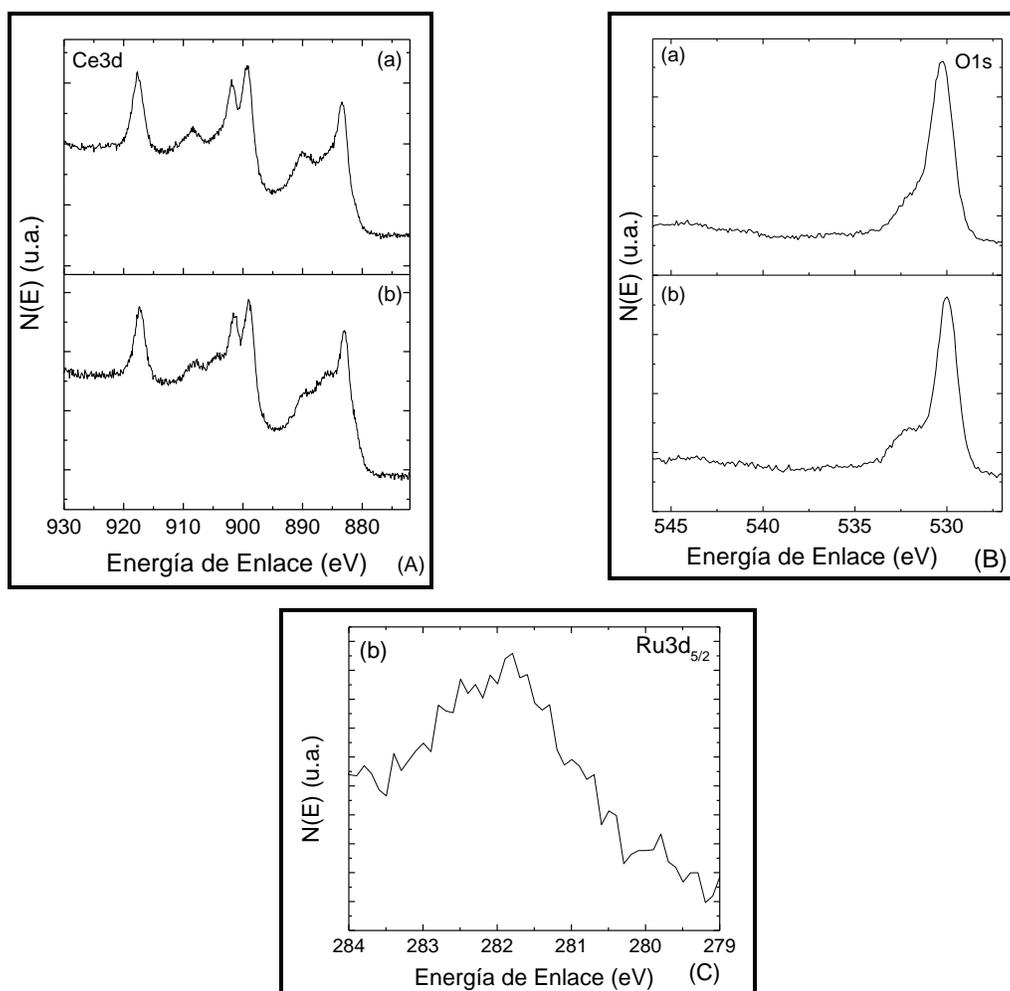


Figura 32. Espectro de alta resolución de (A) Ce3d, (B) O1s y (C) Ru3d_{5/2} del (a) CeO₂ y (b) CeRu.

Tabla 5. Posiciones en el espectro de fotoelectrones de rayos X de los elementos presentes en los soportes de Ce_{1-x}M_xO₂.

Elemento	Referencia (eV) [31]	Valor obtenido (eV)
Cerio	883.8	882.8±0.05
Oxígeno	531.0	530±0.2
Rutenio	280.1	281.94

Natile y Glisenti [33] observaron que el cerio, esta presente en el óxido de cerio en dos estados de oxidación, como Ce^{+4} y Ce^{+3} , en 882.8 y 885.2 eV del pico relativo al $Ce3d_{5/2}$ y presenta dos tipos de oxígeno, señalando que uno de ellos es relativo al enlace $Ce(IV) - O$ y otro al enlace $Ce(III) - O$. De forma experimental nosotros encontramos en 882.8 ± 0.05 eV al Ce^{+4} y en 886.15 ± 0.15 eV al Ce^{+3} . Mientras que el oxígeno se encontró como O1 en 530 ± 0.2 eV y en 531.93 ± 0.4 eV al O2, como lo podemos ver en la deconvolución del CeRu a partir de las ventanas de energía para el $Ce3d_{5/2}$ y el O1s que es posible apreciar en la figura 33.

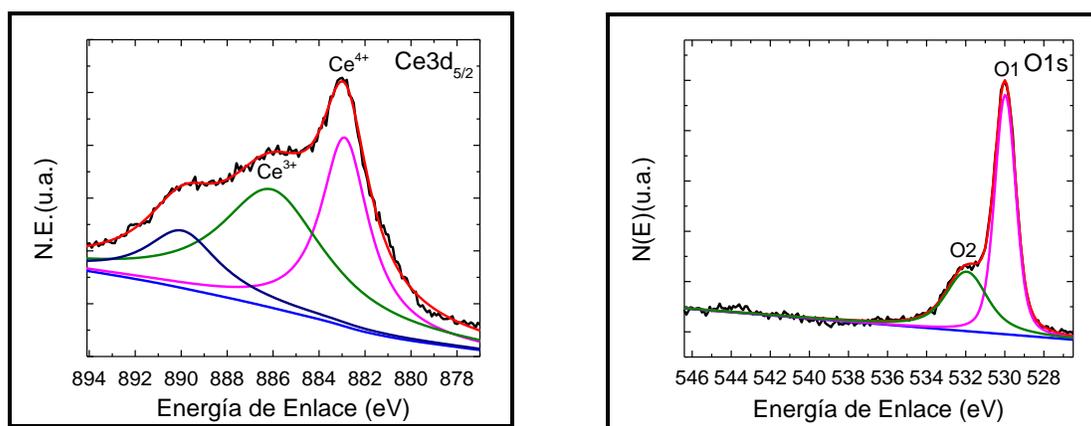
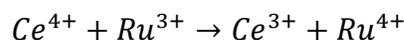
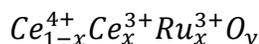


Figura 33. Deconvolución del espectro de alta resolución de $Ce3d_{5/2}$ y O1s de CeRu.

En la tabla 5 observamos las relaciones de Ce^{4+} y Ce^{3+} presentes en los soportes elaborados de CeO_2 y CeRu, donde vemos que esta relación es casi es de 1:1 en el óxido de cerio puro y para el CeRu vemos claramente la presencia de una mayor cantidad de Ce^{3+} . De acuerdo con Singh y Hegde [34], y Rangel y colaboradores [35], el aumento de Ce^{3+} se debe a que durante la síntesis de $Ce_{0.97}Ru_{0.03}O_2$ ocurre una reacción redox, donde el Ce^{4+} se reduce a Ce^{3+} y el Ru^{3+} se oxida a Ru^{4+} promoviendo la aparición de vacancias de oxígeno para compensar la carga global del compuesto [35] lo cual puede expresarse como

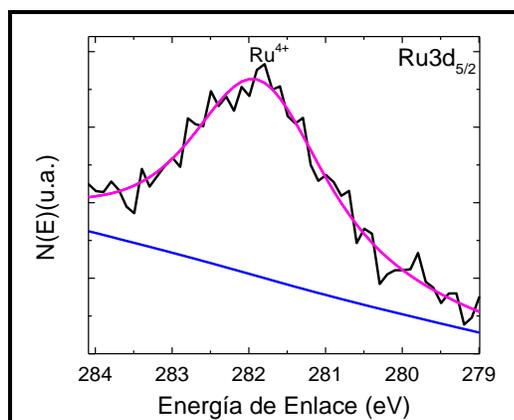


Así que la formación del compuesto $Ce_{1-x}Ru_xO_{2-y}$ ocurre a través de la reducción de Ce^{4+} y la oxidación de Ru^{3+} (Ir^{3+}), de esta manera se da la formación de la solución sólida:

Tabla 6. Relación Ce^{4+}/Ce^{3+} en soluciones sólidas de $Ce_{1-x}M_xO_2$.

Muestra	Relación Ce^{4+}/Ce^{3+}
CeO ₂	1.028
CeRu	0.794

En la muestra de CeRu observamos que la energía de enlace para el $Ru3d_{5/2}$ presenta un valor de 281.94 eV, el cual es ligeramente superior al valor reportado por Moulder [32], de 280.1 eV, sin embargo Singh y Hegde [34] muestran en un trabajo relativo a formación de soluciones sólidas de $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ que se trata de Ru^{4+} en este tipo de materiales, con un valor de energía de enlace de 281.4 eV, mientras que el RuO_2 tiene un valor de energía de enlace de 280.7 eV y el Ru^0 de 280.1 eV, ver figura 34, donde podemos observar la deconvolución que corresponde a $Ru3d_{5/2}$.

Figura 34. Deconvolución del espectro de alta resolución de $Ru3d_{5/2}$.

Al igual que en el caso de los soportes, se realizó un análisis de alta resolución de los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu, donde se conservó la misma tendencia con respecto a la relación de Ce^{4+}/Ce^{3+} , así como en el O1s que comentamos en los párrafos anteriores, por lo cual sólo abordaremos a los espectros de alta resolución del platino y el iridio.

Es importante señalar que se realizó el análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X antes y después de reducirse con H_2 de los catalizadores de Pt/CeO₂, Pt/CeRu, Ir/CeO₂ y Pt/CeRu.

En la figura 35 se presenta la deconvolución de los espectros de alta resolución del Pt/CeRu, donde vemos como el estado de oxidación cambia en el material y con el área bajo la curva se determinó la cantidad de Pt⁰ presente en el catalizador.

De acuerdo con Anumol y colaboradores [38] que estudiaron materiales de Pt/CeO₂, comentan que las energía de enlace del Pt⁺⁴, Pt²⁺ y Pt⁰ se encuentra en 74 eV, 72.5 eV y 70.97 eV, respectivamente. En las muestras de Pt/CeRu, observamos que antes de reducir se tiene la presencia de Pt⁺⁴ en 73.4 eV y Pt²⁺ en 72.3 eV y después de reducir el catalizador se tiene presencia de Pt⁰ en 71.3 eV y Pt²⁺ en 72.3 eV.

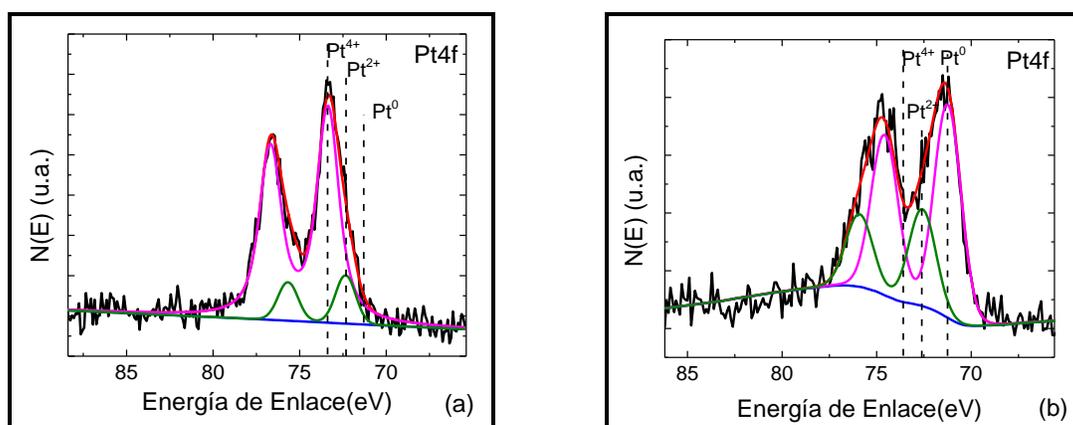


Figura 35. Deconvolución del espectro de alta resolución de Pt4f de Pt/CeRu (a) antes de reducir y (b) después de reducir.

Tabla 7. Porcentajes de Pt²⁺ y Pt⁰ del catalizador de Pt/ Ce_{1-x}M_xO₂ antes y después de reducirse.

Muestra	Sin reducir			Reducidos		
	%Pt ⁴⁺	%Pt ²⁺	%Pt ⁰	%Pt ⁴⁺	%Pt ²⁺	%Pt ⁰
Pt/CeO ₂	83.33	16.67	0	0	17.17	82.83
Pt/CeRu	86.19	13.81	0	0	31.20	68.80

Para los catalizadores de iridio se realizó el mismo procedimiento y se obtuvieron los siguientes resultados:

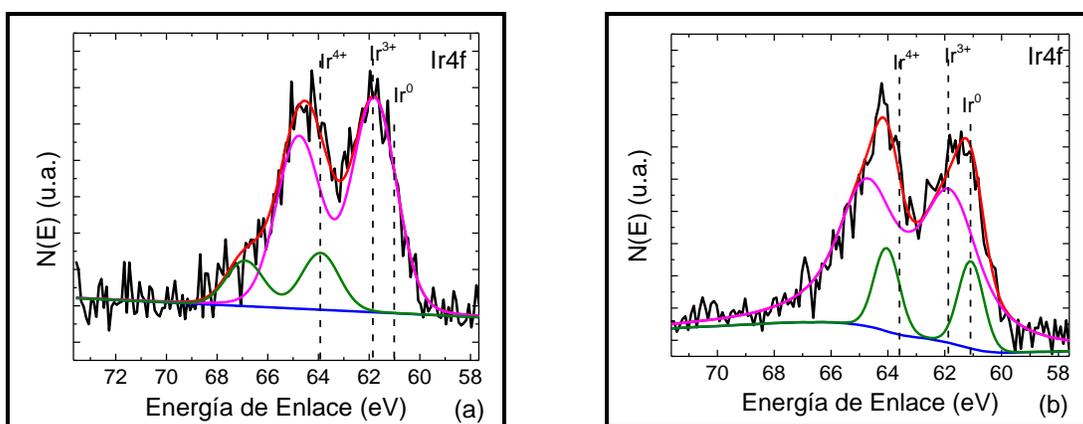


Figura 36. Deconvolución del espectro de alta resolución de Ir4f de Ir/CeRu (a) antes de reducir y (b) después de reducir.

Tabla 8. Porcentajes de Ir⁴⁺, Ir³⁺ e Ir⁰ de los catalizadores de Ir/Ce_{1-x}M_xO₂ antes y después de reducirse.

Muestra	Sin reducir			Reducidos		
	%Ir ⁴⁺	%Ir ³⁺	%Ir ⁰	%Ir ⁴⁺	%Ir ³⁺	%Ir ⁰
Ir/CeO ₂	13.29	86.71	0	0	31.85	68.15
Ir/CeRu	18.08	81.92	0	0	60.00	40.00

En la figura 36 tenemos la deconvolución del Ir/CeRu antes y después de reducirlo con H₂, donde podemos notar la presencia de Ir⁴⁺, Ir³⁺ e Ir⁰ con los valores de energía de enlace 63.7

eV, 61.7 eV y 61 eV, respectivamente, y en la tabla 4.4 vemos los porcentajes de estos estados de oxidación dentro de cada uno de nuestros materiales.

Cabe destacar que de acuerdo con Da Silva y colaboradores [36] el Ir^{3+} se encuentra en 61.6eV y el Ir^{4+} en 63eV, además El Sawy y Birss [37] observaron que Ir^0 se encuentra en 61.1eV y el IrO_2 en 62.7eV.

Analizando las concentraciones porcentuales de cada uno de los estados de oxidación de los catalizadores de platino e iridio, observamos que es más difícil realizar la reducción de los catalizadores, cuyos soportes están elaborados con óxido de cerio impurificado, debido a la fuerte interacción del metal con la superficie del soporte que no permite su reducción total.

4.1.5 CUANTIFICACIÓN POR EDS Y XPS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.

En la tabla siguiente podemos observar la estequiometría real de los catalizadores elaborados a través de las soluciones sólidas de óxido de cerio con rutenio, así como los materiales impregnados con platino e iridio, a través de las técnicas de caracterización de espectroscopia de electrones por dispersión de energía, que analiza el bulto del material, mientras que la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, analiza solamente la superficie. Cabe destacar que se trata de análisis realizados en un área determinada del material.

Tabla 9. Composición nominal y real de materiales puros, impurificados e impregnados.

Muestra	Estequiometría propuesta	Estequiometría EDS	Estequiometría XPS
CeO_2	CeO_2	$\text{CeO}_{2.82}$	$\text{CeO}_{1.95}$
Ce-Ru	$\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.975}\text{Ru}_{0.025}\text{O}_{0.862}$	$\text{Ce}_{0.972}\text{Ru}_{0.028}\text{O}_{2.19}$
Pt/Ce-Ru	Pt (1% wt)/ $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$	Pt (0.59% wt)/ $\text{Ce}_{0.973}\text{Ru}_{0.027}\text{O}_{2.907}$	Pt (1.82% wt)/ $\text{Ce}_{0.966}\text{Ru}_{0.034}\text{O}_{1.843}$
Ir/Ce-Ru	Ir (1% wt)/ $\text{Ce}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_2$	Ir (1.26% wt)/ $\text{Ce}_{0.966}\text{Ru}_{0.034}\text{O}_{3.127}$	Ir (1.87% wt)/ $\text{Ce}_{0.954}\text{Ru}_{0.046}\text{O}_{2.063}$

4.1.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

A continuación mostramos las fotomicrografías de baja y alta resolución de los compuestos de CeO₂, CeRu, Pt/CeRu e Ir/CeRu.

En las figura 37 podemos observar el tamaño de grano aproximado que presentan nuestros compuestos haciendo un sobre enfoque al tomar la imagen del microscopio de transmisión.

Para el caso del CeO₂ puro, el tamaño de grano oscila entre 14 y 19 nm aproximadamente, mientras que para los compuestos CeRu, Ir/CeRu y Pt/CeRu, el tamaño de grano oscila entre 11 y 15 nm. El decremento en el tamaño de grano se atribuye a la presencia del elemento impurificante (Ru) en la solución sólida de óxido de cerio, como se observó previamente en el análisis del tamaño de cristalito a través de la técnica de difracción de rayos X descrita en el apartado 4.1.3.

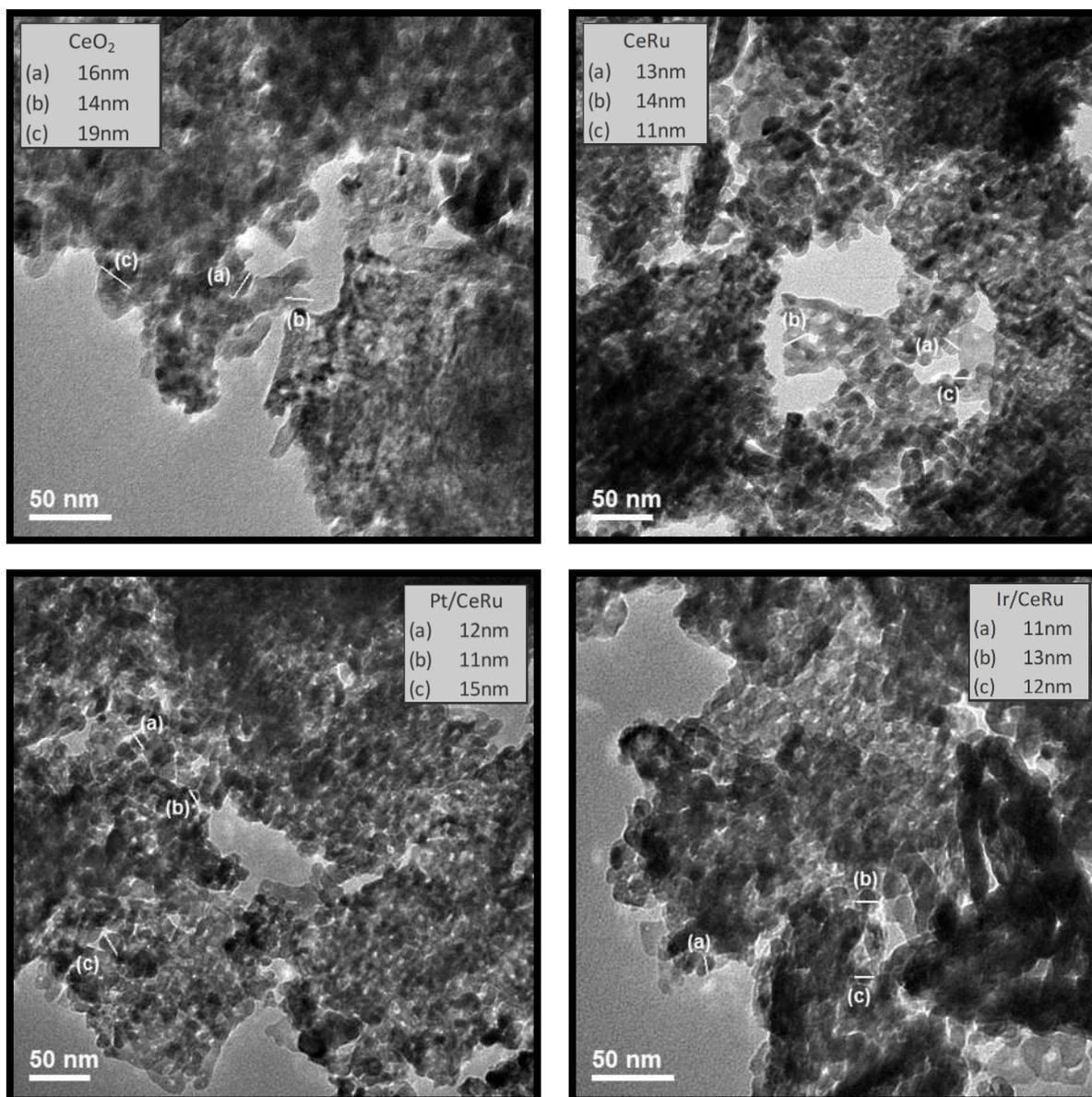


Figura 37. Fotomicrografía en sobre enfoque para los compuestos CeO_2 , CeRu , Pt/CeRu e Ir/CeRu .

En las figuras 38, 39, 41 y 43 presentamos las fotomicrografías de alta resolución de cada uno de los compuestos, con sus respectivos patrones de difracción y distancias interplanares. En las figuras 40, 42 y 44 se muestran los análisis de EDS de cada una de ellas, donde observamos la presencia de los elementos impregnados en la superficie, así como el elemento impurificante que añadimos a la solución sólida de óxido de cerio.

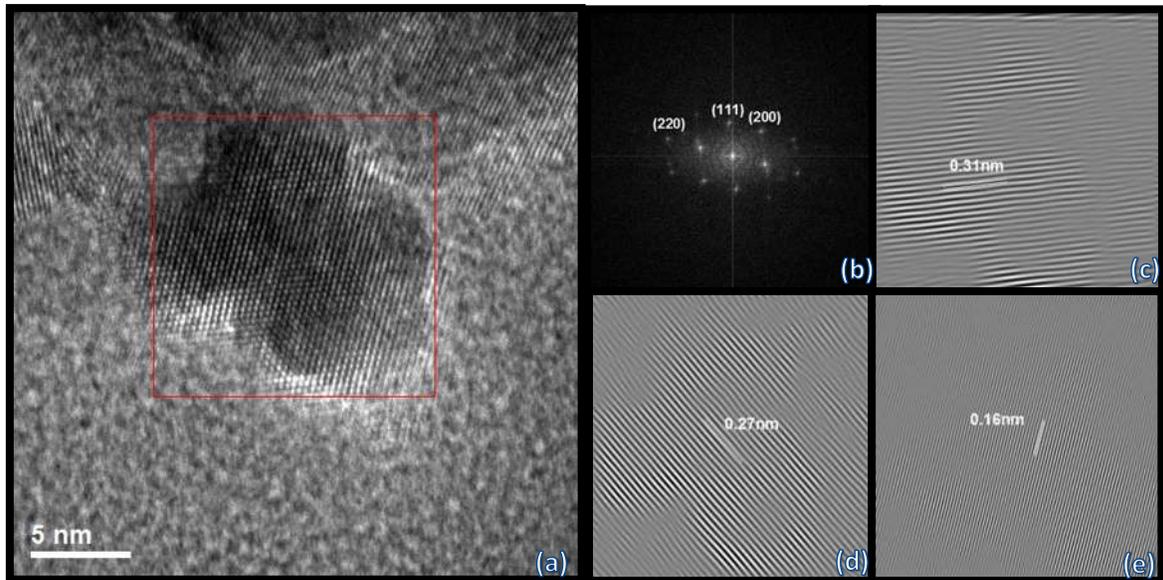


Figura 38. (a) Fotomicrografía de alta definición del CeO_2 , (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (200) y (e) plano (220).

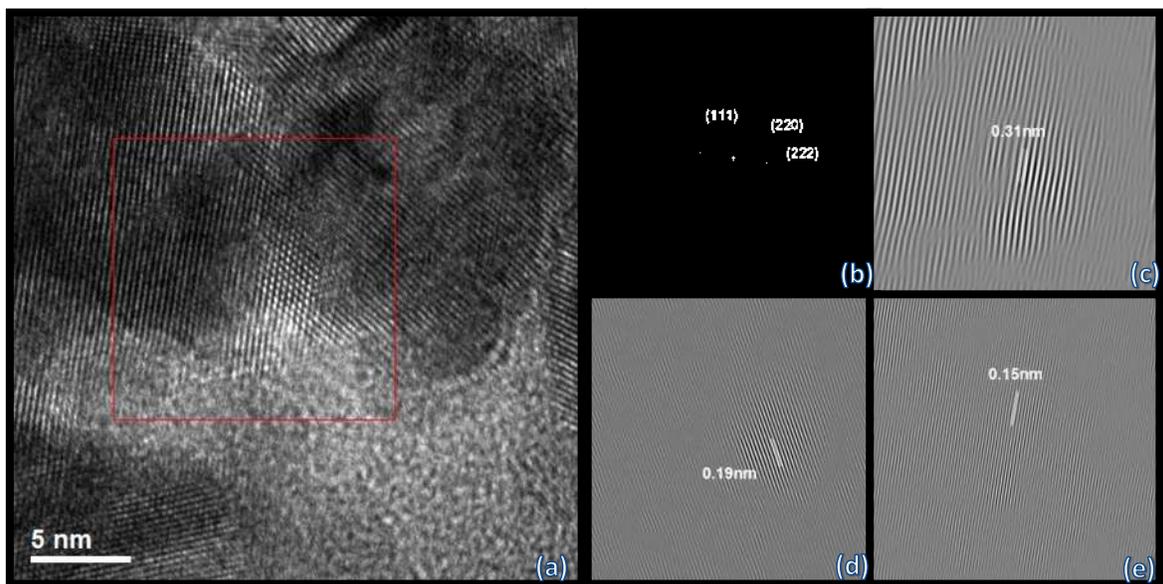


Figura 39. (a) Fotomicrografía de alta definición del CeRu, (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (220) y (e) plano (222).

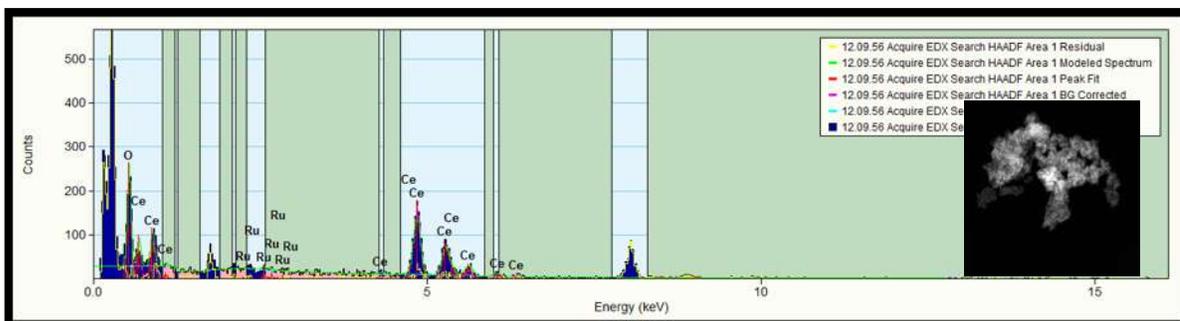


Figura 40. Microanálisis mediante EDS de CeRu.

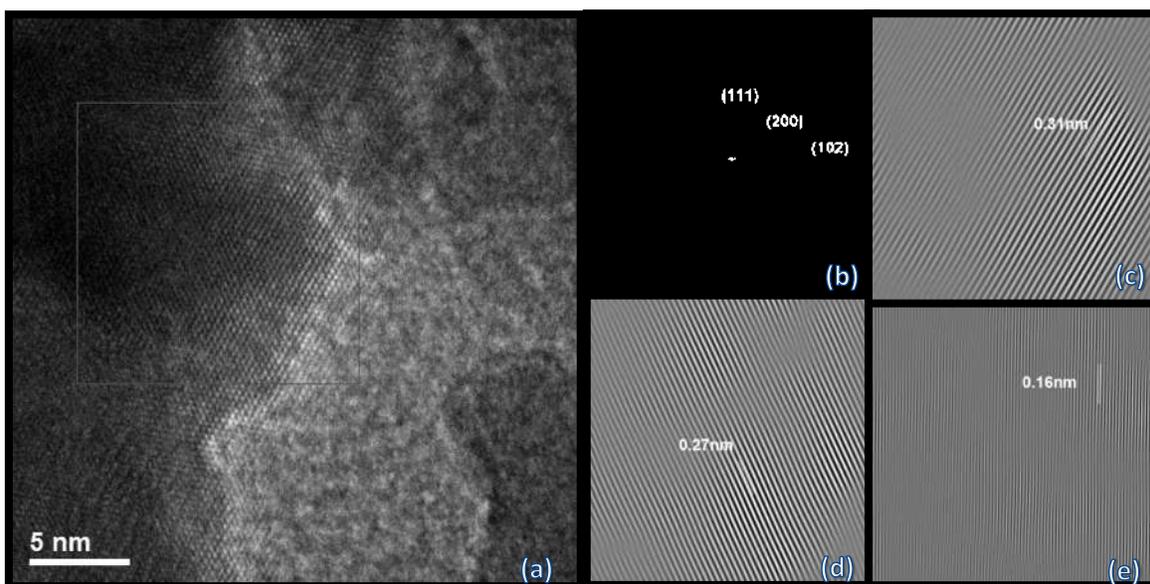


Figura 41. (a) Fotomicrografía de alta definición de Pt/CeRu, (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (220) y (e) plano (102).

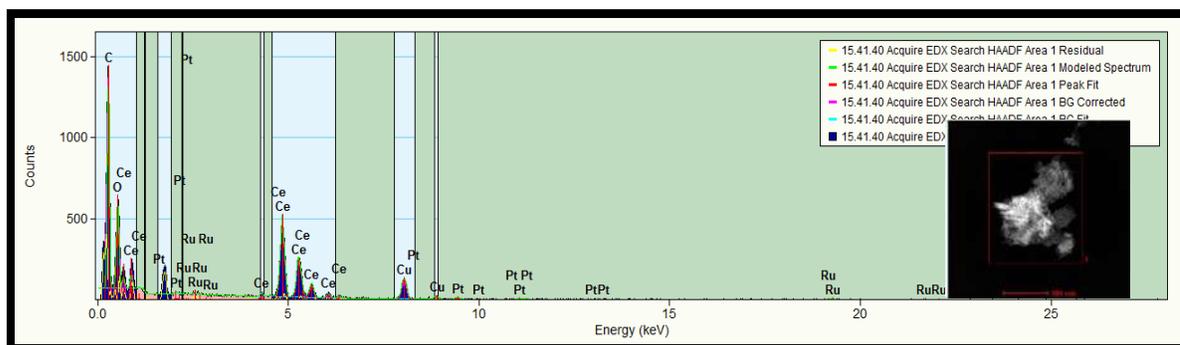


Figura 42. Microanálisis mediante EDS de Pt/CeRu.

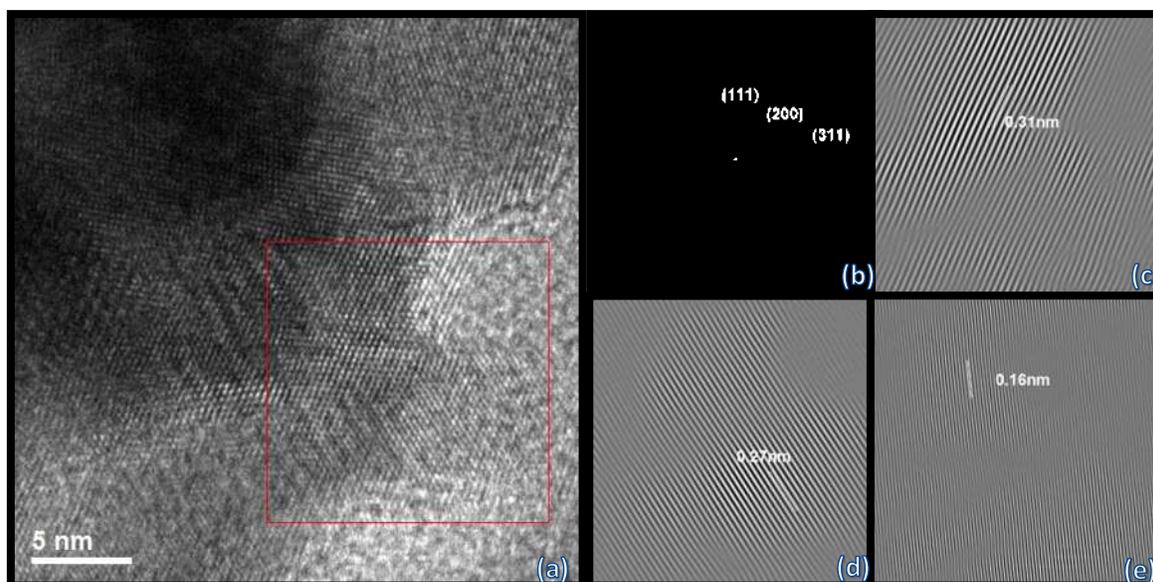


Figura 43. (a) Fotomicrografía de alta definición de Ir/CeRu, (b) patrón de difracción del área marcada, (c) plano (111), (d) plano (200) y (e) plano (311).

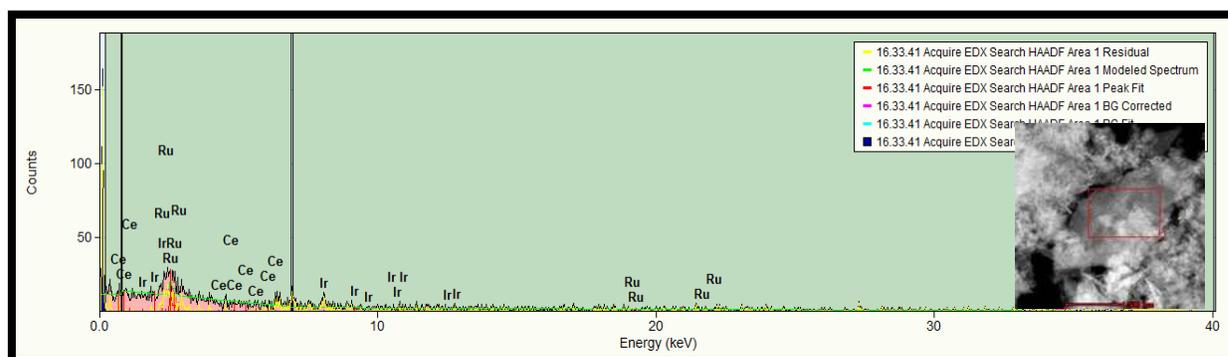


Figura 44. Microanálisis mediante EDS de Ir/CeRu.

Es importante señalar que tenemos presentes en todas las muestras los planos principales del CeO_2 , dados por la carta cristalográfica 034-0394. En el caso de las muestras de CeRu e Ir/CeRu no se observan segregaciones de rutenio, iridio o platino, sin embargo en la muestra Pt/CeRu podemos observar segregaciones de rutenio, ya que tenemos presente el plano (102) que tiene una distancia interplanar de 0.158nm como se observa en la carta cristalográfica 006-0663. Cabe destacar que mediante los microanálisis obtenidos a través de la técnica EDS se detectó la presencia en la muestra del rutenio así como del iridio y del platino.

4.1.7 ANÁLISIS MEDIANTE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

En la figura 45 observamos los resultados de la prueba de reducción a temperatura programada del CeO_2 y del CeRu , observando la cantidad de CO_2 producido con respecto a la temperatura.

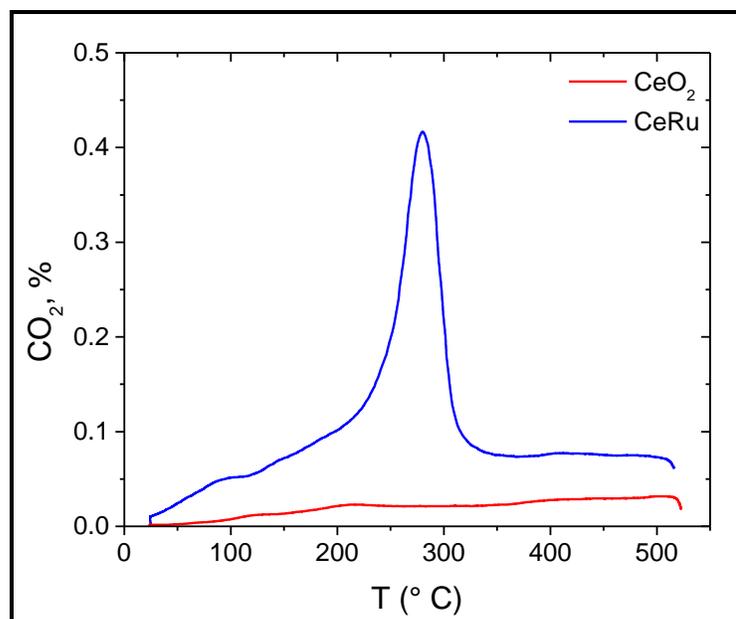


Figura 45. Análisis de Reducción a Temperatura Programada.

Podemos observar claramente que al impurificar el óxido de cerio con rutenio aumenta la cantidad de oxígeno almacenado en el compuesto, produciéndose una mayor cantidad de CO_2 en el intervalo de temperaturas de 250 a 300 °C, en comparación con la cantidad que se produce con el óxido de cerio puro, la cual es inferior.

A través de este análisis es posible determinar indirectamente la cantidad de oxígeno que el material puede almacenar, ya que recordando lo que se expuso en el apartado de metodología, cuando se realizó la prueba se llevó a cabo sin presencia de oxígeno.

En la tabla 9 presentamos la cantidad de oxígeno teórico y el oxígeno experimental (cálculos en Apéndice D). Cabe destacar que el oxígeno teórico es el oxígeno que se encuentra en la estequiometría propuesta, mientras que el oxígeno experimental es el que se encuentra disponible dentro de la celda y en su superficie, por lo tanto tiene movilidad y puede ser aprovechado durante la reacción catalítica.

Tabla 10. Oxígeno disponible en los soportes.

Muestra	Volumen de oxígeno disponible (ml)	
	Teórica	Experimental [†]
CeO ₂	14.23	0.47
CeRu	14.48	1.54

Debido a que se tiene una mayor cantidad disponible de oxígeno en la estructura cristalina del CeRu comparada con el CeO₂, tendremos un mejor desempeño en la actividad catalítica y nuestro material se desactivará con menor facilidad, porque ya se ha demostrado que la capacidad de almacenamiento de oxígeno en el óxido de cerio, ayuda a la inhibición de coque sinterizado en la superficie del material.

Como podemos observar, tenemos sistemas impurificados correctamente. De acuerdo con los resultados de las técnicas de caracterización de DRX, XPS y TEM, los cuales cuentan con buenas propiedades texturales y estructurales analizadas por las técnicas de fisisorción de N₂ y MEB, y presentan una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno en su estructura, como lo determinamos en las pruebas de TPR. Además observamos que al ser impregnados con las fases activas de platino e iridio sus propiedades se conservaron.

4.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

A continuación mostramos el comportamiento de los catalizadores de CeO₂, CeRu, Pt/CeRu e Ir/CeRu en la reacción de reformación de vapor de etanol (con una relación de alimentación etanol / agua de 1/3, tal como se estableció en la sección que corresponde a la metodología) analizando su actividad catalítica a través de la conversión de etanol, así como la determinación de la selectividad y rendimiento de hidrógeno.

En principio, definiremos los términos de conversión de etanol (Ec. 1), selectividad (Ec. 2) y rendimiento de hidrógeno (Ec. 3) que usaremos más adelante.

$$X_{EtOH}(\%) = \frac{n(EtOH)_{entrada} - n(EtOH)_{salida}}{n(EtOH)_{entrada}} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$S_i(\%) = \frac{(n_i)_{producido}}{(n_{total})_{producido}} * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

$$Y_{H_2} = \frac{nH_2}{n(EtOH)_{entrada}} \quad (\text{Ec. 3})$$

4.2.1 CONVERSIÓN DE ETANOL

En la figura 46 se presenta la gráfica de conversión de etanol con respecto a la temperatura, donde observamos que el soporte de la solución sólida de óxido de cerio impurificado con rutenio es activo y al impregnarlo con el platino y el iridio aumenta la actividad catalítica del material en comparación con el CeO_2 puro.

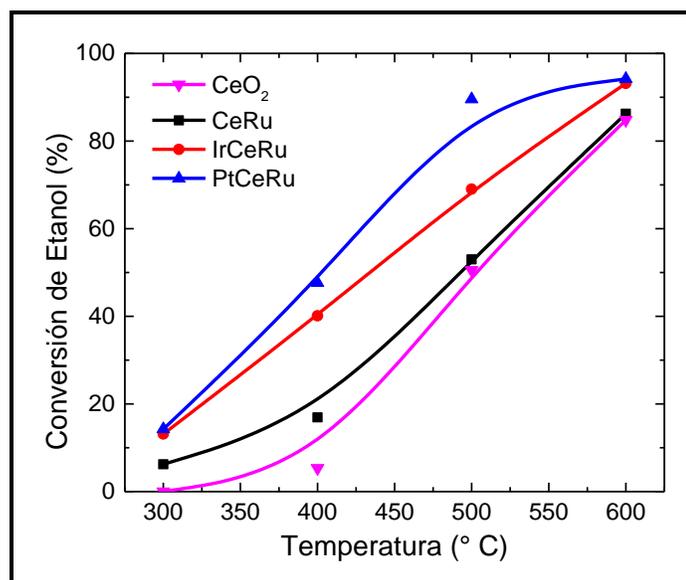


Figura 46. Conversión de etanol con respecto a la temperatura.

En cada uno de los sistemas catalíticos probados, observamos que a mayor temperatura la conversión de etanol aumenta, y a 600 °C el catalizador que presenta la mayor conversión es el sistema Pt/CeRu que convierte un 94.20% del etanol alimentado, seguido por los sistemas Ir/CeRu, CeRu y CeO₂ con conversiones de 93.18%, 86.25% y 84.80%, respectivamente.

En la tabla 10 se muestra la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores con el propósito de establecer una comparación entre los mismos, con respecto al área superficial, temperatura inicial y final de la reacción; la energía de activación y la relación de Ce^{4+}/Ce^{3+} a partir de los resultados obtenidos por medio de la técnica de caracterización de XPS. La descripción del cálculo de energía de activación se presenta en el apéndice E.

Tabla 11. Comparación entre área superficial, conversión de etanol a temperatura inicial y final, energía de activación y relación de Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Muestra	Área BET (m^2g^{-1})	Conversión de etanol		Energía de activación (kJ/mol)	Relación Ce^{4+}/Ce^{3+}
		300 °C	600 °C		
CeO ₂	69.379	0	84.803	69.061	1.028
CeRu	60.706	6.209	86.246	37.713	0.794
Pt/CeRu	65.056	14.246	94.200	11.896	0.794
Ir/CeRu	63.127	13.131	93.181	27.360	0.794

Observamos que la actividad catalítica no depende del área superficial, ya que el catalizador con mayor área superficial es el menos activo, además requiere una mayor cantidad de energía para poder llevarse a cabo la reacción. Al observar la columna de energía de activación de la tabla anterior, se aprecia una clara relación entre la energía de activación y la conversión de etanol, ya que el sistema Pt/CeRu es el más activo, con conversiones del 94.2% de etanol, y tiene una energía de activación menor en comparación con los demás sistemas probados; lo anterior nos indica que al utilizar Pt/CeRu se necesita una menor cantidad de energía, para poder llevar a cabo la reacción de reformación de vapor de etanol.

Es importante señalar que el comportamiento de las curvas de conversión de etanol contra temperatura son simétricas, esto nos indica que los catalizadores empleados son sistemas con sitios activos homogéneos, es decir con la misma actividad, por lo cual, la energía de activación es la misma a cualquier temperatura a la que se lleve a cabo la reacción. En el caso de que las curvas de conversión contra temperatura no fueran simétricas, se tendrían sitios activos con diferentes energías de activación, es decir sitios activos heterogéneos.

De forma adicional, en la tabla 10 observamos una mayor conversión de etanol al emplear la solución sólida de CeRu en comparación con el CeO₂, que puede ser relacionado a la cantidad

de Ce^{3+} presente en la superficie del catalizador, ya que de acuerdo con De Lima y colaboradores [39], la molécula de etanol es adsorbida sobre los iones de Ce^{3+} como especies etoxi y no sobre los iones de Ce^{4+} . Para el sistema CeRu por cada ión de Ce^{3+} presente en su superficie corresponden 0.794 iones de Ce^{4+} , y para el CeO_2 por cada ión de Ce^{3+} se tienen 1.028 iones de Ce^{4+} .

Antes de concluir este apartado es importante determinar si la actividad catalítica se debe solamente a las propiedades catalíticas del material o a los efectos de transferencia externa e interna que existen en el sistema. Por tal motivo se determinaron teóricamente, empleando el criterio de Mears [41], las restricciones de transferencia externa, mientras que con el criterio de Weisz – Prater [42] se evaluaron las restricciones de transferencia interna para cada material. Es importante señalar que todos los experimentos fueron llevados a cabo a una velocidad constante de alimentación de 0.017 ml / min de mezcla reactiva (etanol / agua) con una relación de 1 a 3 con Ar como gas acarreador con un flujo total de alimentación de 60 ml / min.

Mears emplea la velocidad de reacción media, $-r_A$ (kmol / kg catalizador · s) para conocer si la transferencia de masa desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie del catalizador puede despreciarse, para comprobar lo anterior, es necesario que cumpla se cumpla el siguiente criterio:

$$\frac{-r_A' \rho_b R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

n : orden de reacción

R : radio de partícula del catalizador, m

ρ_b : densidad volumétrica del lecho catalítico, kg / m³

C_{Ab} : concentración volumétrica del reactivo, mol/dm³

k_c : coeficiente de transferencia de masa

En la tabla 12 observamos el valor obtenido del criterio de Mears para cada una de las temperaturas y catalizadores probados en la reacción de reformación de etanol con vapor. En el apéndice F1 se presentan las consideraciones tomadas para aplicar este criterio.

Tabla 12. Calculo de criterio de restricciones de transporte externo (criterio de Mears)

Temperatura (°C)	CeO ₂		CeRu		Pt/CeRu		Ir/CeRu	
	- rA	Criterio Mears	- rA	Criterio Mears	- rA	Criterio Mears	- rA	Criterio Mears
300	0.00E+00	0.00E+00	7.03E-06	8.13E-05	1.61E-05	1.94E-04	1.49E-05	1.52E-04
400	6.03E-06	1.12E-04	1.92E-05	2.50E-04	5.40E-05	1.06E-03	4.54E-05	6.75E-04
500	5.72E-05	2.04E-03	6.00E-05	1.38E-03	1.01E-04	1.00E-02	7.82E-05	2.25E-03
600	9.60E-05	1.11E-02	9.77E-05	7.70E-03	1.07E-04	1.90E-02	1.06E-04	1.38E-02

Los resultados obtenidos con el criterio de Mears, nos indican que no existen restricciones de transporte externo.

El criterio de Weisz – Prater nos permitirá verificar la importancia de la difusión interna a través del siguiente criterio:

$$\frac{(-r_A' \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} = \eta \phi^2 \equiv \Phi \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde:

ρ_s : densidad del catalizador, kg catalizador / m³

C_A^S : concentración molar del reactivo A, en la superficie del catalizador mol/dm³

L : distancia del centro a la superficie del pellet del catalizador, m_p

D_{eA} : difusividad efectiva de A en los poros del catalizador, m_f / m_{cat} s

η : factor de efectividad del catalizador

ϕ : modulo de Thiele

Para que las resistencias de difusión interna sean mínimas, es necesario que se cumpla lo siguiente:

$$\frac{(-r_A' \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} \ll 1 \quad \text{Ec. (6)}$$

En la tabla 13 se presenta el valor del criterio de Weisz – Prater acerca de las restricciones de difusión interna.

Tabla 13. Calculo de criterio de restricciones de transporte interno (criterio de Weisz – Prater)

Temperatura (°C)	CeO ₂		CeRu		Pt/CeRu		Ir/CeRu	
	- rA	Criterio Weisz - Prater	- rA	Criterio Weisz - Prater	- rA	Criterio Weisz - Prater	- rA	Criterio Weisz - Prater
300	0.00E+00	0.00E+00	7.03E-06	4.10E-08	1.61E-05	1.68E-07	1.49E-05	1.53E-07
400	6.03E-06	5.69E-08	1.92E-05	1.26E-07	5.40E-05	9.20E-07	4.54E-05	6.77E-07
500	5.72E-05	1.03E-08	6.00E-05	6.99E-07	1.01E-04	8.68E-06	7.82E-05	2.25E-06
600	9.60E-05	5.64E-08	9.77E-05	3.88E-06	1.07E-04	1.64E-05	1.06E-04	1.38E-05

Lo anterior nos indica que las restricciones de transferencia interna son mínimas y la reacción procede mediante la actividad catalítica de los sistemas aquí estudiados.

4.2.2 SELECTIVIDAD

En las figuras 47 a 50 presentamos la selectividad de cada uno de los productos obtenidos, a partir de la reacción de reformación de vapor de etanol con respecto a la temperatura para cada uno de los catalizadores evaluados.

Los productos principales son H₂ y CO₂, tenemos como productos secundarios CO, CH₄, acetona y acetaldehído.

En los sistemas catalíticos que presentan la solución sólida de CeRu observamos que al incrementarse la temperatura, se incrementa la selectividad hacia el H₂ y disminuye la selectividad hacia los productos secundarios como el CO y el CH₄, sin embargo, en el caso del CeO₂ el comportamiento es diferente ya que bajas temperaturas observamos mayor selectividad hacia el H₂; pero la conversión de etanol que este catalizador es muy baja y conforme aumenta la temperatura, se incrementa la conversión de etanol y la selectividad hacia el CH₄ y la acetona.

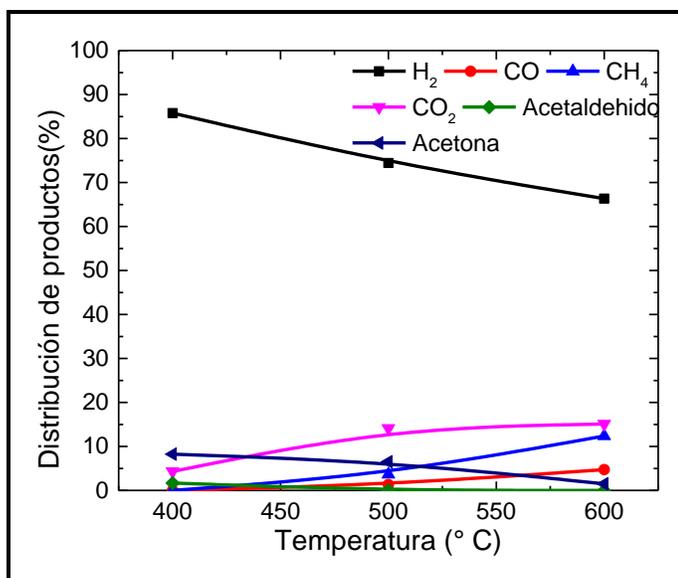


Figura 47. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando CeO₂ como catalizador.

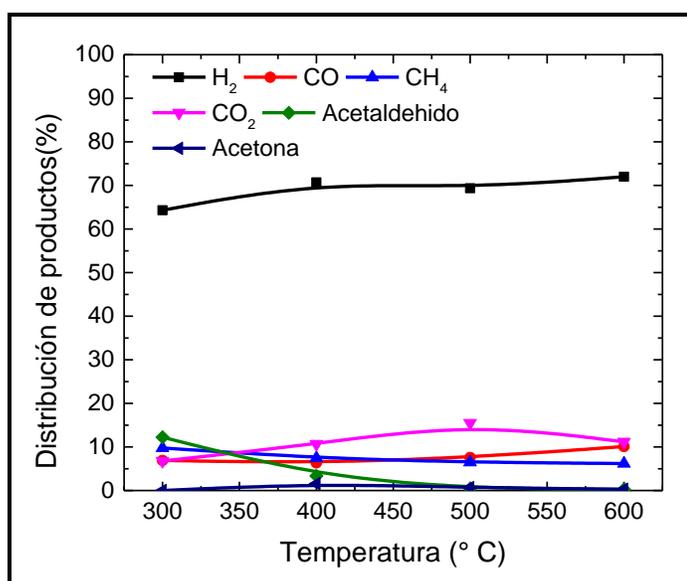


Figura 48. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando CeRu como catalizador.

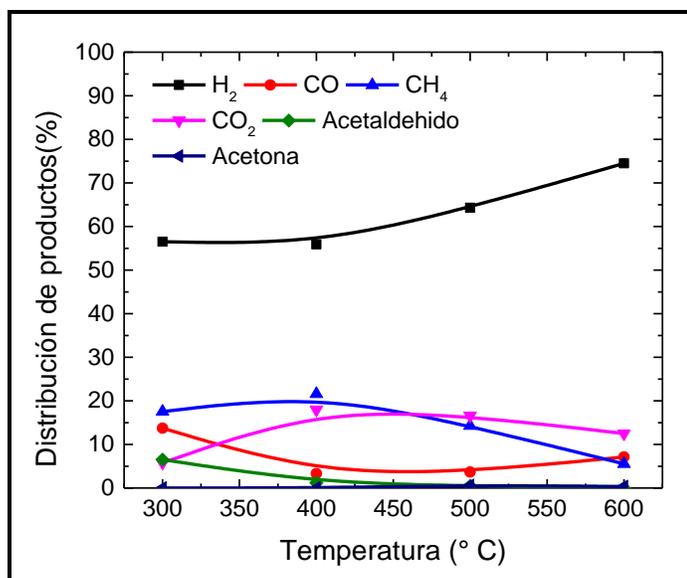


Figura 49. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando Pt/CeRu como catalizador.

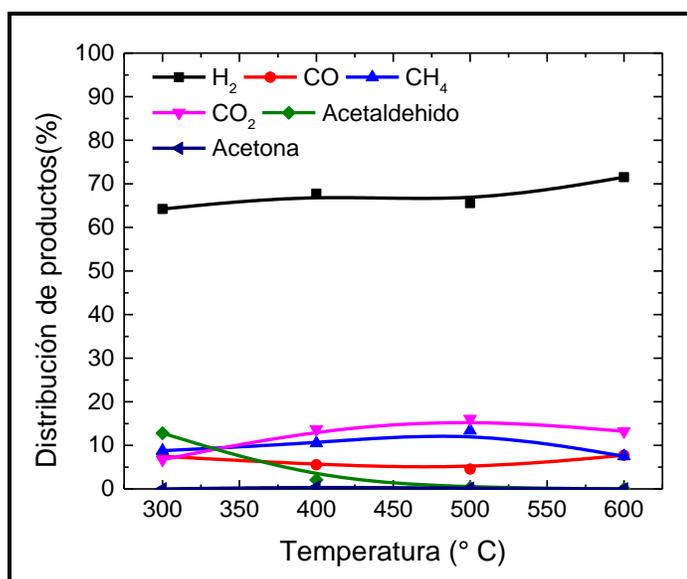


Figura 50. Distribución de productos de la reacción de reformación de vapor de etanol empleando Ir/CeRu como catalizador.

En la figura 51 presentamos la comparación entre la selectividad de cada uno de los sistemas de catalizadores a 600 °C. Observamos claramente que el sistema catalítico Pt/CeRu presenta la mayor selectividad hacia el H₂ y menor selectividad hacia los productos secundarios en comparación con los otros catalizadores probados.

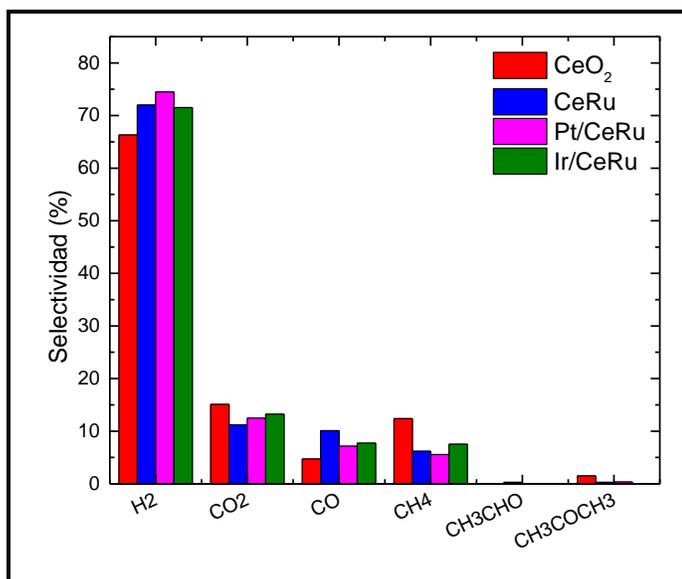


Figura 51. Comparación de selectividad de productos entre cada uno de los sistemas de catalizadores probados a 600 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos de selectividad para cada uno de los catalizadores, podemos proponer la ruta de reacción más probable que presentan los materiales catalíticos empleados en el proceso de reformación de vapor.

La reacción principal es la deshidrogenación, continuando con dos reacciones en competencia; la descomposición del acetaldehído, produciendo metano y monóxido de carbono y la condensación a acetona. En la figura 51 podemos observar el esquema de la ruta de reacción propuesta.

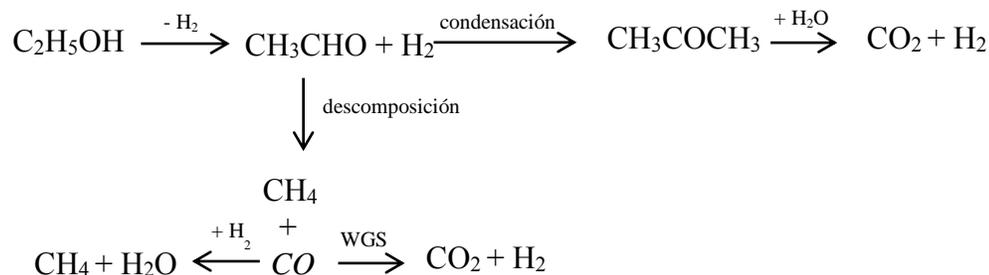


Figura 52. Esquema de la ruta de reacción propuesta.

A bajas temperaturas, empleando los catalizadores de CeRu, Pt/CeRu e Ir/CeRu después de llevarse a cabo la reacción de deshidrogenación, se aprecia que predomina la reacción de descomposición del acetaldehído. En cambio cuando utilizamos el CeO₂ observamos que después de llevarse a cabo la reacción de deshidrogenación se favorece la condensación de acetaldehído a acetona.

A 500 °C la selectividad hacia la acetona y el acetaldehído tienden a cero con el uso de los catalizadores, cuyo soporte es la solución sólida de óxido de cerio impurificada con rutenio; y las cantidades de CO aumentan al incrementarse la temperatura, lo cual se debe a que ocurre la reacción contraria a la reacción WGS, como se mencionó en el apartado 2.2.1.

4.2.3 RENDIMIENTO HACIA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En la figura 53 observamos el rendimiento del número de moles de H₂ producidos, con respecto a los moles de etanol alimentados en un intervalo de temperaturas de 300 – 600 °C.

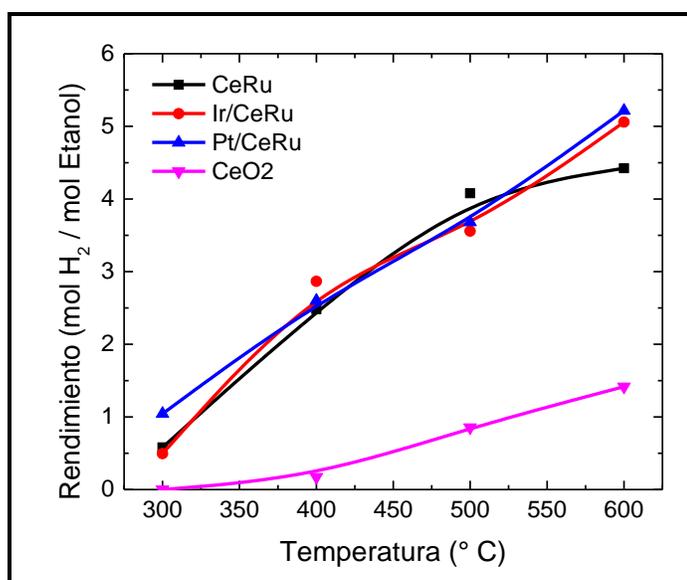


Figura 53. Rendimiento de moles H₂/moles de etanol con respecto a la temperatura.

Al igual que la conversión de etanol, el rendimiento de H₂ aumenta conforme aumenta la temperatura, y a 600 °C observamos que el rendimiento de H₂ cuando se utiliza el catalizador de Pt/CeRu (5.22 mol H₂ / mol etanol) es mayor, en comparación con los demás catalizadores. Sin

embargo, a una temperatura cercana a 500 °C, el catalizador que presenta un mayor rendimiento es el soporte sin impregnar CeRu, ya que tiene un rendimiento de 4.08 mol H₂/mol etanol, mientras que los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu muestran rendimientos de 3.68 y 3.56 mol H₂/mol etanol, respectivamente. El CeO₂ es el que muestra el rendimiento más bajo con un valor de 0.85 mol H₂/mol etanol, lo que nos indica que es menos activo en comparación con las soluciones sólidas de cerio rutenio probadas.

Al comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con lo realizado por Chiou y colaboradores [12], donde aplicaron catalizadores de Pt/CeO₂ y Ir/CeO₂ con un contenido de la fase activa del 2%, observamos que empleando el catalizador Pt/CeRu se mejoró en nuestro caso el rendimiento de hidrógeno, debido a que con el sistema Pt/CeO₂ a 500 °C alcanzó un rendimiento de 3.4 mol H₂ / mol de etanol; mientras que empleando el catalizador Pt/CeRu fue de 3.68 mol H₂ / mol de etanol, es decir mejoró un 8%. Con respecto a los resultados obtenidos empleando el catalizador Ir/CeRu, se obtuvo un rendimiento de hidrógeno de 3.56 mol H₂ / mol etanol, el cual resulta inferior al catalizador Ir/CeO₂ con el que se obtienen 5.3 mol H₂ / mol etanol.

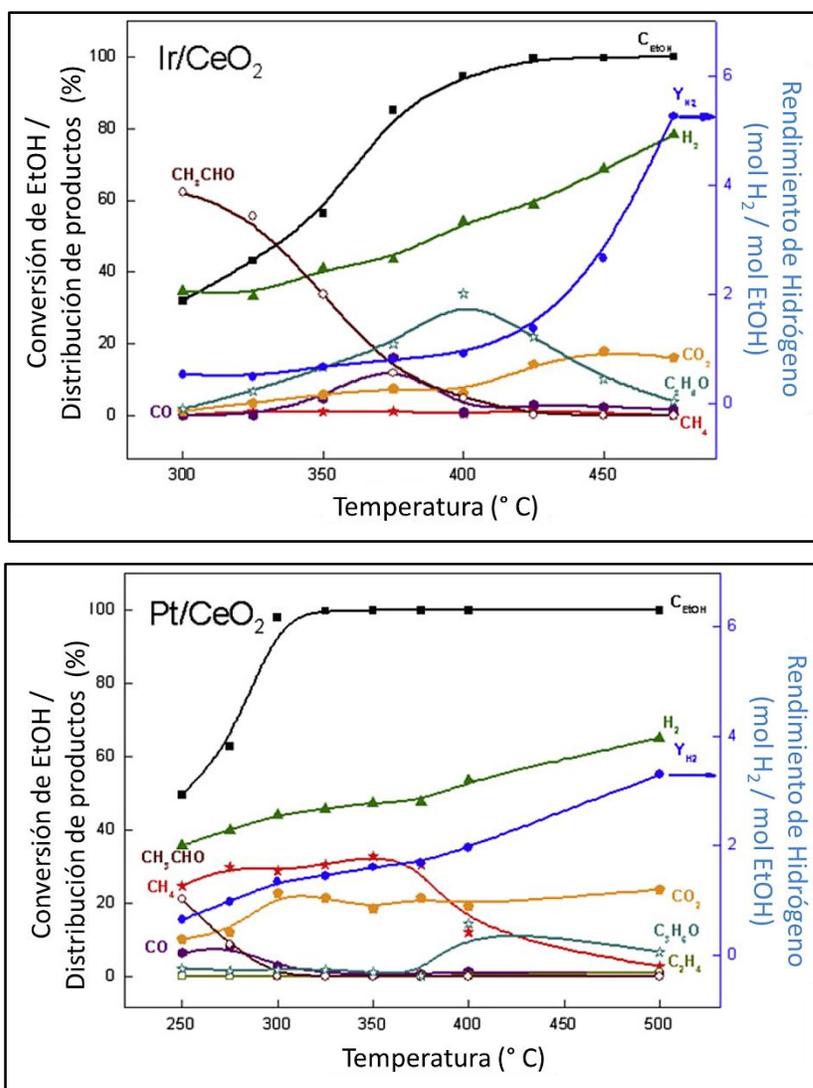


Figura 54. Conversión de etanol, distribución de productos y rendimiento de H₂ en la reacción de reformación de vapor de etanol usando catalizadores de Pt (2%)/CeO₂ e Ir (2%)/CeO₂, tomado de Chiou y colaboradores [12].

La diferencia entre los rendimientos del sistema Ir/CeRu con respecto al Ir/CeO₂, así como el hecho de que no se consume completamente el etanol con el uso de ambos catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu, se atribuye a que no se redujeron completamente a Pt⁰ e Ir⁰, tal como lo observamos en los análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. Esto se debe a la alta interacción que tiene el elemento impregnado con la solución sólida de CeRu, que es mayor a la que presentan estos mismos elementos con CeO₂ puro.

Los resultados mostrados en esta sección indican que el catalizador que tuvo la mejor actividad catalítica, selectividad y rendimiento hacia el hidrógeno a 600 °C es el sistema Pt/CeRu; consideramos que se debe principalmente a la energía de activación necesaria para poder llevarse a cabo la reacción de reformación de vapor de etanol, ya que es menor en comparación con el sistema CeO₂ ($E_A|_{Pt/CeRu} = 11.896 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ y $E_A|_{CeO_2} = 69.061 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Por otro lado, comparando los sistemas de CeRu, Pt/CeRu e Ir/CeRu con CeO₂, observamos la disminución de temperatura de activación, ya que a bajas temperaturas se presentan resultados superiores en cuanto a la conversión de etanol, selectividad y rendimiento hacia el hidrógeno.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriores es posible concluir que la hipótesis inicial fue cumplida satisfactoriamente, debido a que los sistemas de catalizadores de platino e iridio soportados en soluciones sólidas de óxido de cerio impurificado con rutenio, son eficientes en la reacción de reformación de vapor de etanol y superiores en cuando a la producción de hidrógeno en comparación con el uso de CeO_2 puro.

Así mismo, se demostró la correcta impurificación del óxido de cerio con rutenio, como podemos observar en los resultados de las técnicas de caracterización de DRX y XPS debido a que no se aprecia la formación de óxidos adicionales a la fase deseada.

Los resultados del análisis de las soluciones sólidas nos muestran buenas propiedades texturales y morfológicas, ya que el material presenta áreas superficiales mayores a $60 \text{ m}^2/\text{g}$, con poros de 7 nm y granos esféricos acomodados en forma de placas planas, adicionalmente presentan una alta capacidad de almacenaje de oxígeno en comparación con el CeO_2 .

Una vez impregnado el compuesto $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ con las fases activas de platino e iridio, se observó mediante el análisis de XPS que el sistema $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ está reducido a Pt^0 en un 68.80%, mientras que en el sistema de $\text{Ir}/\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ fue posible reducir 40% a Ir^0 . Esto dio como resultado una seria afección en cuanto a la actividad catalítica, principalmente del sistema $\text{Ir}/\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$ en cuanto al rendimiento hacia el hidrógeno a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, que disminuyó 33% en comparación con el trabajo desarrollado por Chiou y colaboradores [12].

El catalizador que presenta mejor desempeño en cuando a actividad catalítica, selectividad y rendimiento hacia el hidrógeno a temperaturas de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ es el sistema Pt/CeRu , ya que muestra una conversión de etanol de 94.20%, con una relación de $5.22 \text{ mol H}_2 / \text{mol}$ de etanol alimentado, una selectividad hacia el hidrógeno de 74.48%, y selectividades inferiores a 8% hacia los principales subproductos, el CO y el CH_4 , comparada con los otros sistemas de catalizadores probados.

A 500°C el catalizador que presenta mejor selectividad y rendimiento hacia el hidrógeno es el soporte sin impregnar, es decir, la solución sólida de $\text{Ce}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_2$, la cual además presenta una selectividad inferior al 8% hacia los subproductos principales.

Con respecto a los resultados obtenidos, los catalizadores propuestos presentan mejoras con respecto a los valores de selectividad hacia los productos principales en comparación con otras investigaciones relacionadas con el óxido de cerio.

De forma adicional, es importante señalar que los catalizadores aquí expuestos no habían sido reportados en la actualidad, para la reacción de reformación de etanol con vapor, siendo este trabajo de tesis el primero en mostrar sus posibilidades de aplicación.

.

TRABAJO A FUTURO

- Llevar a cabo estudios de estabilidad de los materiales sinterizados y probados en la reacción de reformación de vapor a 400 °C, para determinar el tiempo de vida útil que tiene cada uno de los catalizadores.
- Realizar pruebas de XPS análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) y MET a los catalizadores después de llevar a cabo estudios de estabilidad, para efecto de determinar si se sinteriza coque en la superficie, la cual es una de las principales causas de desactivación de los catalizadores que se utilizan en la reacción de reformación de vapor de etanol.
- Llevar a cabo una cantidad mayor de estudios de reducción de los catalizadores de Pt/CeRu e Ir/CeRu, para observar este efecto en el rendimiento obtenido en la reacción de reformación de vapor de etanol.
- Estudiar el efecto de la cantidad del elemento impurificante para formar la solución sólida de $Ce_{1-x}Ru_xO_2$, con el propósito de conocer si esto pudiera mejorar la actividad catalítica, selectividad hacia el hidrógeno y rendimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] DUNN, S. “*Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*”. Worldwath Institute. August 2001. ISBN: 1-878071-59-9.
- [2] LABORDE M. A. et al. “*La Energía del Hidrógeno*”. Ediciones CYTED. España. 2010.
- [3] LEVIN, David B. Et. Al. “*Challenges for renewable hydrogen production from biomass*”. International Journal of Hydrogen Energy. 35 (2009) 4962 – 4969.
- [4] ADHIKARI S. Et. Al. “*Hydrogen production from glycerol: An update*”. Energy Conversion and Management. 50 (2009) 2600 – 2604.
- [5] VAIDYA P. D. Et al. “*Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen from fuel cells*”. Chemical Engineering Journal. 117 (2006) 39-49.
- [6] HARYANTO, Agus. Et al. “*Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review*”. Energy Fuels, 2005, 19 (5), pp 2098–2106.
- [7] ZHANG, Bocai. Et al. “*Hydrogen production from reforming of ethanol and glycerol over ceria – supported metal catalysts*”. International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2007) 2367 – 2373.
- [8] SONG, Hua. Et al. “*Ethanol steam reforming over Co-based catalyst: Role of oxygen mobility*”. Journal of Catalysis. 261 (2009) 66-74.
- [9] Annual Report on World Progress in Hydrogen. June, 2011. www.hpath.org/WorldReport.asp
- [10] Global Temperature Record. <http://www.cru.uea.ac.uk/cru/info/warming/>
- [11] Annual Energy Outlook 2012 with Projections to 2035. Independent Statistics & Analysis. U. S. Energy Information Administration.
- [12] CHIOU, Josh Y. Z. Et al. “*Pathways of ethanol steam reforming over ceria – supported catalysts*”. International Journal of Hydrogen Energy. 37 (2012) 13667 - 13673.
- [13]
<http://www.udg.edu/LinkClick.aspx?fileticket=qifUssA0Vxs%3D&tabid=8702&language=ca-ES>
- [14] de LIMA S. M. et al. “*Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation*”. Journal of Catalysis. 257 (2008) 356 – 368.
- [15] BUENO – LÓPEZ A. Et Al. “*Active oxygen from CeO₂ and its role in catalyzed soot oxidation*”. Catalysis Letters. 99 (2005) 203 – 205.

- [16]. LAOSIRIPOJANA N. y Assabumrungrat S. "Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst". Applied Catalysis. 66. (2006). 29-39.
- [16] VARGAS E. "Estructura y reactividad de compuestos de la forma Ce_{1-x}M_xO₂ {donde M = Ru, In, Ir}, aplicables en la eliminación de contaminantes atmosféricos". Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. 2007.
- [18] EWAN B.C.R. Y Allen R.W.K. "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen". International Journal of Hydrogen Energy. 30. (2005). 809-819.
- [19] PALMA V. Et. Al. "Sustainable Hydrogen Production by Catalytic Bio – Ethanol Steam Reforming". Green Gases – Capturing, Utilization and Reduction. Editorial InTech. 2012. DOI: 105772/2521.
- [20] MAS V. Et Al. "Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method". International Journal of Hydrogen Energy. 31. (2006). 21-28.
- [21] ZHANG B. Et. Al. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst: Reaction mechanism and stability of the catalyst". International Journal of Hydrogen Energy. 33. (2008). 4377 - 4386.
- [22] SIAN J.Y. Et. Al. "Hydrogen production from steam reforming of ethanol using a ceria-supported iridium catalyst: Effect of different ceria supports". International Journal of Hydrogen Energy. 35. (2010). 3456-3462.
- [23] WANG F. Et.Al. "Ageing analysis of a model Ir/CeO₂ catalyst in ethanol steam reforming". Applied Catalysis B: Environmental. 125. (2012). 546-555.
- [24] de LIMA S. M. Et Al. "Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst". Journal of Catalysis. 257. (2008). 356 - 368.
- [25] MEN Y. Et Al. "Methanol steam reforming over bimetallic Pd-In/Al₂O₃ catalyst in a microstructured reactor". Applied Catalysis A: General. 380. (2010). 15-20.
- [26] HUNG C.-C. Et Al. "Oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production on M/Al₂O₃". International Journal of Hydrogen Energy. 37. (2012). 4955-4966.
- [27] CARBAJAL Ramos I. A. Et Al. "Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO₂/YSZ (M=Ru, Pd, Ag) nanocomposites". Catalysis Today. 180. (2012). 96-104.

- [28] VAIDYA P. D. and Rodrigues A.R. "*Kinetics of Steam Reforming of Ethanol over a Ru/Al₂O₃ Catalysis*". Industrial and Engineering Chemistry Research. 45. (2006). 6614-6618.
- [29] DE LIMA S. M. Et Al. "*H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts*". Catalysis Today. 138. (2008). 162-168.
- [30] PANAGIOTOPOULOU P. y Verykios X. E. "*Mechanistic aspects of the low temperature steam reforming of ethanol over supported Pt catalysts*". International Journal of Hydrogen Energy. 37. (2012). 16333-16345.
- [31] LOPEZ R. Et Al. "*Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper – doped titania sol – gel catalysis*". Catalysis Today. 148. (2009). 103 – 108.
- [32] KURNATOWSKA M. Et Al. "*Nanocrystalline Ce_{1-x}Ru_xO₂ – microstructure, stability and activity in CO and soot oxidation*". Applied Catalysis B: Environmental. 148 – 149 (2014) 123 – 135.
- [33] MULDER J. F. y colaboradores. "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*". Perkin Elmer Corporation. U.S.A. 1992. ISBN: 0-9627026-2-5.
- [34] NATILE M. M. y Glisenti A. "*Nanostructured CeO₂ powders by XPS*". Surface Science Spectra. 13. (2006). 17 – 30.
- [35] SINGH P. y Hegde M. S. "*Ce_{1-x}Ru_xO_{2-δ} (x=0.05, 0.10): A New Oxygen Storage Material and Pt, Pd-Free Three-Way Catalyst*". Chemistry of Materials. 21. (2009). 3337 – 3345.
- [36] RANGEL R. Et Al. "*Developing novel gas sensors for NO₂ detection based on Ce(1-x)M_xO₂ {M=Ru,In} solid solutions*". Journal of Electroceramics. 28. (2012). 34 – 44.
- [37] DA SILVA L. A. y colaboradores. "*XPS study of the state of iridium, platinum, titanium and oxygen in thermally formed IrO₂ + TiO₂ + PtO_x films*". Colloids and Surface. 170. (2000). 119 – 126.
- [38] EL SAWY E. N. y Birss V. I. "*Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition*". Journal of Materials Chemistry. 19. (2009). 8244 – 8252.
- [39] ANUMOL E. A. y colaboradores. "*New Insights into Selective Heterogeneous Nucleation of Metal Nanoparticles on Oxides by Microwave – Assisted Reduction: Rapid Synthesis of High – Activity Supported Catalysts*". ACS NANO. 10. (2011). 8049 – 8061.
- [40] DE LIMA S. M., Et Al. "*Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst*". Journal of Catalysis. 257. (2008). 356 – 368.

[41] FOGLER H.S. “*Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*”. Pearson. Cuarta Edición. 2008. México. ISBN 10: 970-26-1198-9.

[42] FROMENT G. F. and Bischoff K. B. “*Chemical reactor analysis and design*”. Wiley Series. Second editon. 1979. United States of America. ISBN 0-471-02447-3.

APENDICE A

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Existen diversos métodos para la preparación de catalizadores:



Figura 55. Diagrama de métodos de preparación de catalizadores.

En este apartado sólo revisaremos el método sol – gel, debido a que nuestros catalizadores se elaboraron mediante este procedimiento.

A1. Método Sol-gel.

El método sol – gel ha sido ampliamente estudiado debido a que a través de este se obtienen productos de alta pureza, homogeneidad; y es factible para preparar sistemas multicomponentes, como son los catalizadores impurificados, además de que se realiza a bajas temperaturas en comparación con otros métodos de síntesis.

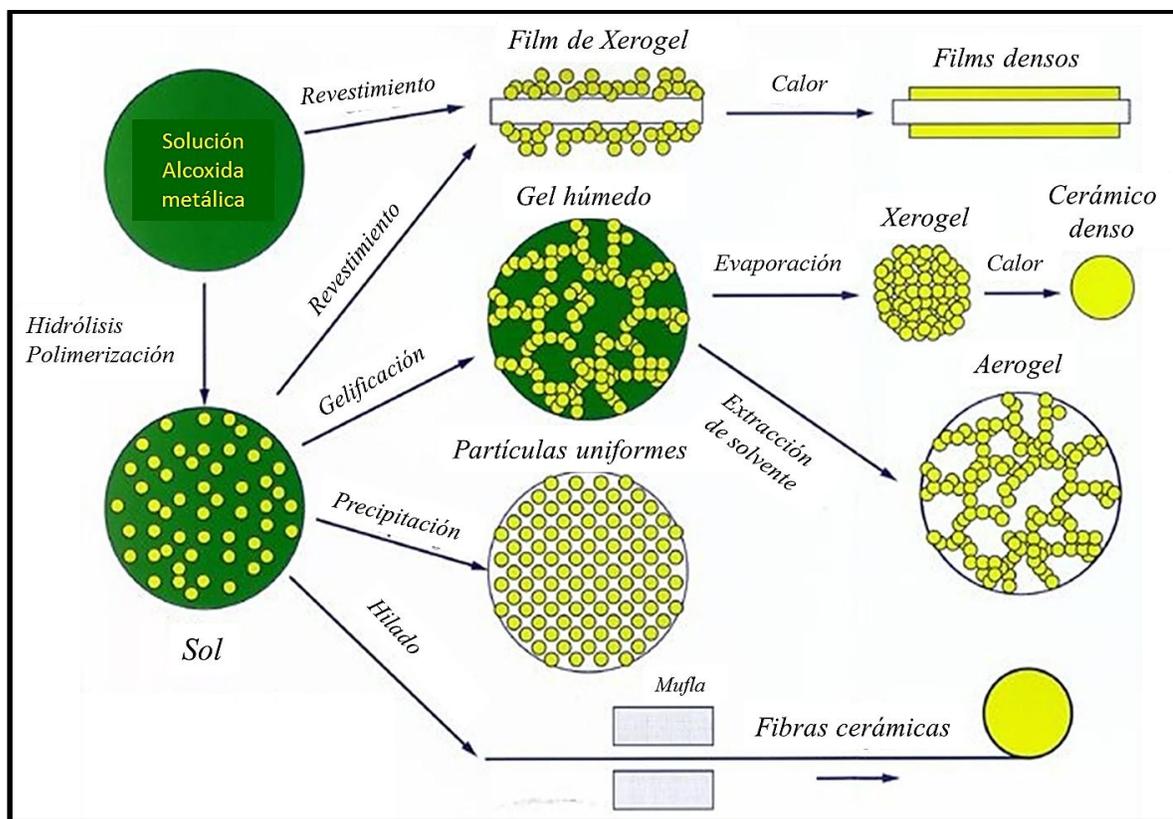


Figura 56. Esquema del método de síntesis de materiales sol – gel.

El método involucra la preparación de soluciones coloidales de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol), la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).

El solvente se extrae del gel a través del reposo a temperaturas bajas durante un periodo de tiempo, llamado envejecimiento. Al término del tiempo de envejecimiento, el gel cuenta con pequeñas cantidades de solvente y agua con un tamaño de poro considerable, para solucionarlo se somete a un tratamiento térmico que nos permitirá obtener nuestro material en forma de monolito o película delgada.

A2. Método Impregnación Húmeda Incipiente

La impregnación húmeda incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante, que corresponden a un volumen igual al que teórica o experimentalmente, poseen los poros del soporte. Debido al efecto de las fuerzas capilares, la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior, sin embargo, el llenado de estos poros se puede ver afectado por la presencia de aire en ellos con el objetivo de cambiar las características superficiales del material, así como su comportamiento catalítico.

Este método de preparación de catalizadores soportados se emplea frecuentemente para preparar catalizadores donde la fase activa debe estar altamente dispersa en la superficie del soporte.

Para poder llevar a cabo una impregnación eficiente, se deben seguir los pasos que se enlistan a continuación:

1. El precursor de la fase activa debe encontrarse perfectamente distribuido en la disolución con la que se realizará la impregnación.
2. El número de operaciones necesarias para la introducción del precursor debe ser limitado.

APENDICE B

CARTAS CRISTALOGRÁFICAS DE DIFRACCIÓN (PC PDFWIN v. 2.1)

34-0394		Wavelength= 1.5405981				
CeO2		2 θ	Int	h	k	l
Cerium Oxide		28.555	100	1	1	1
		33.082	30	2	0	0
		47.479	52	2	2	0
Cerianite-(Ce), syn		56.335	42	3	1	1
		59.087	8	2	2	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filler: Graph Mono d-sp: Diff.		69.402	8	4	0	0
Cut: off: 22.1 Int.: Diffract. 1/ICor.:		76.700	14	3	3	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 38 (1983)		79.070	8	4	2	0
		88.412	14	4	2	2
		95.397	11	5	1	1
		107.265	4	4	4	0
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)		114.730	13	5	3	1
a: 5.41134(12) b: c: A: C:		117.318	6	6	0	0
α : β : γ : Z: 4 mp:		126.393	9	6	2	0
Ref: Ibid.		137.972	6	5	3	3
		141.568	5	6	2	2

Dx: 7.215 Dm: SS/FOM: F₁₆ = 130(.0077 . 16)

Color: Light gray, yellowish brown
 Peak height intensity. Pattern taken at 2 θ (1) C. CAS #: 1306-38-3. This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, by Drago, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 26 MPa. The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Ca F2 type. Fluorite group. uraninite subgroup. Also called: ceria. Silver used as an internal stand. PSC: cF12. To replace 4 593. Mwt: 172.12. Volume[CD]: 158.46.

 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

40-1290		Wavelength= 1.54178			
RuO2	2 θ	Int	h	k	l
Ruthenium Oxide	28.032	100	1	1	0
	35.079	77	1	0	1
	40.054	12	2	0	0
	40.581	6	1	1	1
	45.034	1	2	1	0
	54.292	39	2	1	1
	57.980	9	2	2	0
	59.489	6	0	0	2
	65.599	5	3	1	0
	65.969	3	2	2	1
67.049	8	1	1	2	
69.603	7	3	0	1	
74.192	4	2	0	2	
77.643	1	2	1	2	
83.473	5	3	2	1	
86.518	1	4	0	0	
87.835	4	2	2	2	
93.256	2	3	3	0	
94.582	4	3	1	2	
96.986	3	4	1	1	
99.598	3	1	0	3	
100.031	2	4	2	0	
113.671	4	2	1	3	
115.582	1	4	0	2	
Rad.: CuK α λ : 1.54178 Filler: Graph Mono d-sp: Diff. Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/lor.: Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989) Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mmm (136) a: 4.4994(6) b: c: 3.1071(4) A: C: 0.6906 α : β : γ : Z: 2 mp: Ref: Ibid. Dx: 7.026 Dm: SS/FOM: F ₂₄ = 82(.0094 , 31) Color: Black Peak height intensity. Sample obtained from Aldrich Chemical Company. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2%. Certified as 99.9% pure. Sample had low crystallinity. α -1 and α -2 did not resolve to 116°. 02 Ti type. Silicon used as an internal stand. Single-crystal data used. PSC: tP6. To replace 21-1172. Validated by calculated pattern 43-1027. Mwt: 133.07. Volume[CD]: 62.90.					



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

06-0663		Wavelength= 1.5405			
Ru	2 θ	Int	h	k	l
Ruthenium	38.385	40	1	0	0
	42.151	35	0	0	2
	44.00	100	1	0	1
Ruthenium, <i>syn</i>	59.320	25	1	0	2
	69.402	25	1	1	0
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filler: Ni Beta d-sp: Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 5 (1955) Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ /mmc (194) a: 2.7058 b: c: 4.2819 A: C: 1.5825 α : β : γ : Z: 2 mp: Ref: Ibid. Dx: 12.363 Dm: 12.200 SS/FOM: F ₁₈ = 86(.0116 , 18) Color: Grey Pattern taken at 27 C. Sample from Baker Chemical Company. CAS #: 7440-18-8. Spectroscopic analysis: <0.1% B, Pd; <0.01% Al, Mg, Si; <0.001% Ca, Cu, Fe, Pb; <0.0001% Ba. Occurs as a mineral in a concentrate from the Horokanai platinum placer, Hokkaido, Japan. Reference: Urashima, Y. et al., Mineral. J., 7 438 (1974). Mg type. Zinc group. PSC: hP2. To replace 1-1253 and 1-1256. Mwt: 101.07. Volume[CD]: 27.15.					



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1

15-0870		Wavelength= 1.54056								
IrO ₂	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Iridium Oxide	28.054	100	1	1	0	146.695	8	3	2	3
	34.714	90	1	0	1	151.180	4	4	4	0
	40.062	25	2	0	0	155.252	2	0	0	4
	45.022	<1	2	1	0					
	54.024	55	2	1	1					
	57.941	12	2	2	0					
	58.473	6	0	0	2					
	65.561	12	3	1	0					
	66.052	14	1	1	2					
	69.334	14	3	0	1					
	73.235	8	2	0	2					
	83.182	10	3	2	1					
	86.452	4	4	0	0					
	86.914	6	2	2	2					
	93.195	4	3	3	0					
	93.643	10	3	1	2					
	96.683	8	4	1	1					
	97.567	4	1	0	3					
	99.983	4	4	2	0					
	111.514	8	2	1	3					
	114.533	4	4	0	2					
	121.650	4	5	1	0					
	122.189	4	3	3	2					
	125.820	12	4	3	1					
	128.950	6	3	0	3					
	130.556	8	4	2	2					
	145.073	10	5	2	1					

Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. 1/|cor.: 7.90
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 4, 19 (1965)

Sys.: Tetragonal S.G.: P4₂/mmm (136)
 a: 4.4983 b: c: 3.1544 A: C: 0.7012
 α : β : γ : Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 11.666 Dm: SS/POW: F₃₀ = 66(.0098 , 46)

Color: Black
 Pattern taken at 25 C. Sample was obtained from K&K Laboratories, Inc., Jamaica, New York, USA. It was heated in an evacuated sealed Vycor tube for 6 hours at 900 C. Spectroscopic analysis: 0.01 to 0.1% each of Na, Pb and Pt. 02 Ti type. Silver used as an internal stand. PSC: 1P6. Validated by calculated pattern 43-1019. Mwt: 224.22. Volume[CD]: 63.83.

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

06-0598		Wavelength= 1.5405								
Ir	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Iridium	40.660	100	1	1	1					
	47.311	50	2	0	0					
	69.139	40	2	2	0					
Iridium, syn	83.441	45	3	1	1					
	88.062	15	2	2	2					
	106.741	10	4	0	0					
	121.969	40	3	3	1					
	127.559	40	4	2	0					
	159.662	45	4	2	2					

Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. 1/|cor.:
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 9 (1955)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)
 a: 3.8394 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 22.559 Dm: 22.420 SS/POW: F_g = 62(.0162 , 9)

Color: Light gray metallic
 Pattern taken at 28 C. Sample from Baker Chemical Company.
 CAS #: 7439-88-5. Spectroscopic analysis: <0.01% Si; <0.001% Al, Ca, Mg; <0.0001% Cu, Fe. Cu type. Gold group, gold subgroup.
 PSC: cF4. To replace 1-1212 and 1-1215. Mwt: 192.22.
 Volume[CD]: 56.60.

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

23-1306		Wavelength= 1.54060							i		
PtO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Platinum Oxide	27.947	100	1	1	0	97.063	5	4	1	1	
	34.743	95	0	1	1	98.345	5	1	0	3	
	39.637	20	0	2	0	99.134	5	2	4	0	
	40.097	20	2	0	0	99.940	5	4	2	0	
	44.786	<5	1	2	0	107.155	<5	4	2	1	
	53.956	80	1	2	1	112.009	15	1	2	3	
	57.716	20	2	2	0	113.919	<5	0	4	2	
	58.806	10	0	0	2	115.185	<5	4	0	2	
	65.084	10	1	3	0	117.811	<5	4	3	0	
	65.651	10	3	1	0	120.037	<5	1	5	0	
66.335	20	1	1	2	122.124	10	3	3	2		
68.883	10	0	3	1	124.302	<5	0	5	1		
69.583	10	3	0	1	125.107	25	3	4	1		
73.462	10	0	2	2	125.671	25	4	3	1		
76.736	<5	1	2	2	126.426	25	5	0	1		
82.783	20	2	3	1	127.331	25	0	3	3		
83.132	20	3	2	1	128.010	25	3	0	3		
85.574	<5	0	4	0	130.009	1	2	4	2		
86.714	15	4	0	0	131.006	15	4	2	2		
87.102	15	2	2	2	145.628	30	5	2	1		
92.879	20	3	3	0	147.234	30	2	3	3		
93.450	20	1	3	2	147.922	30	3	2	3		
94.146	20	3	1	2	150.255	5	4	4	0		
95.944	5	1	4	1	158.393	<5	0	0	4		

Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:
 Cut off: Int.: Diffract. 1/|cor.:
 Ref: Siegel et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3803 (1969)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnmm (58)
 a: 4.488 b: 4.533 c: 3.138 A: 0.9901 C: 0.6923
 α : β : γ : Z: 2 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 11.814 Dm: 11.360 SS/FOM: F₃₀ = 13(0.049 , 49)

CAS #: 1314-15-4. C Fe2 type. PSC: oF8. To replace 21-813, 21-1283. Validated by calculated pattern W-17768. Mwt: 227.08. Volume[CD]: 63.84.

 ● 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

04-0602		Wavelength= 1.54056							*		
Pt	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Platinum	39.763	100	1	1	1						
	46.243	53	2	0	0						
	67.454	31	2	2	0						
Platinum, syn	61.286	33	3	1	1						
	85.712	12	2	2	2						
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:	103.508	6	4	0	0						
Cut off: Int.: Diffract. 1/ cor.:	117.711	22	3	3	1						
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 31 (1953)	122.807	20	4	2	0						
	148.262	29	4	2	2						

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)
 a: 3.9231 b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 21.461 Dm: 21.370 SS/FOM: F_g = 143(.0070 , 9)

Color: Light gray metallic
 Pattern taken at 26 C. CAS #: 7440-06-4. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129. Color values=.318, .324, 70.7. Ref: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 195.09. Volume[CD]: 60.38.

 ● 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.1

APENDICE C

DETERMINACIONES CRISTALOGRÁFICAS A TRAVÉS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

C1. ECUACIÓN DE SCHERRER

La ecuación de Scherrer nos permite determinar el tamaño de la cristalita a partir de los datos obtenidos del análisis de difracción de rayos X.

$$D = \frac{K\lambda}{W \cos \theta}$$

D = tamaño de la cristalita.

K = constante que depende de la morfología del compuesto, para el CeO_2 , que tiene una estructura cúbica tipo fluorita, esta constante adopta un valor de 0.94.

λ = longitud de onda de los rayos X para $\text{Cu K}\alpha$ es igual a 0.15405nm.

W = ancho de la mitad del pico (111) en radianes, por lo cual se multiplica por π y se divide entre 180.

θ = ángulo en el que se encuentra el pico (111) entre 2.

Ejemplo: Para el CeO_2 tenemos los siguientes datos:

$K = 0.94$.

$\lambda = 0.15405\text{nm}$

W = ancho de la mitad del pico (111) en radianes, por lo cual se multiplica por π y se divide entre 180.

$\theta = 28.56/2$.

Sustituimos:

$$D = \frac{0.94(0.1504\text{nm})}{0.5621 \left(\frac{\pi}{180} \right) \cos \left(\frac{28.56}{2} \right)} = 15.231\text{nm}$$

C2. DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE RED.

A través de la ley de Bragg y la ecuación que relaciona la distancia interplanar con el parámetro de red, es posible determinar el parámetro de red a través de los datos que obtuvimos en los análisis de difracción de rayos X.

Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación que relaciona la distancia interplanar con el parámetro de red:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Arreglo matemático de ambas expresiones para la determinación del parámetro de red:

$$a = \left(\frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \right) (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}$$

n = orden de difracción, se adopta el valor de 1.

λ = longitud de onda de los rayos X para Cu K α es igual a 0.15405nm.

d = distancia interplanar en nm.

θ = ángulo en el que se encuentra el pico (111) entre 2.

a = parámetro de red nm.

h, k, l = índices de Miller, planos cristalográficos.

Ejemplo: Para el CeO₂ tenemos los siguientes datos:

$$\lambda = 0.1540\text{nm.}$$

$$\theta = 28.56/2.$$

$$h, k, l = (1 \ 1 \ 1)$$

Sustituimos:

$$a = \left(\frac{0.1540\text{nm}}{2 \sin \frac{28.56}{2}} \right) (1^2 + 1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} = 0.54069\text{nm}$$

APENDICE D

DETERMINACION DE OXÍGENO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL.

D1. DETERMINACIÓN DE OXÍGENO TEÓRICO.

El oxígeno teórico, es el oxígeno que se encuentra unido al cerio en la estructura cristalográfica, y es determinado por la siguiente ecuación:

$$[O]_{\text{teórico}} = \frac{w_m(\%O_2)(V)(\text{átomos de oxígeno en el compuesto})}{PM_{O_2}}$$

Dónde:

w_m = peso de la muestra (g).

$$\%O_2 = \frac{(\text{átomos de oxígeno en el compuesto})(\text{peso atómico de oxígeno})}{\text{peso molecular del compuesto}}$$

V = Volumen que ocupa un mol.

PM_{O_2} = Peso molecular del oxígeno.

Aplicando lo anterior al CeO_2 tenemos:

$$w_m = 0.05g$$

$$PM_{CeO_2} = 172.11g/mol$$

$$\%O_2 = \frac{(2)(16)}{172.11} * 100 = 18.59\%$$

$$V = 24.5L$$

$$PM_{O_2} = 32g/mol$$

Sustituyendo en la ecuación:

$$[O]_{\text{teórico}} = \frac{0.05g(0.1859)(24.5L)(2\text{átomos})}{32g/mol} = 0.01423L = 14.23ml \text{ de } [O]$$

D2. DETERMINACIÓN DE OXÍGENO EXPERIMENTAL.

El oxígeno experimental, es el oxígeno que está dentro de la estructura cristalográfica del CeO_2 y su superficie, que tiene movilidad y puede ser aprovechado en las reacciones catalíticas, y es determinado por la siguiente ecuación:

$$[O]_{\text{experimental}} = \frac{(\text{área bajo la curva del } \%CO_2)(\text{flujo volumétrico})}{100}$$

Aplicando lo anterior al CeO_2 tenemos:

$$\text{Área bajo la curva del } \%CO_2 = 35.189$$

$$\text{Flujo volumétrico} = 1.33$$

$$[O]_{\text{experimental}} = \frac{(35.189)(1.33)}{100} = 0.47 \text{ ml de } [O]$$

Lo anterior se repitió con el CeRu.

APENDICE E**DETERMINACION DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.**

La energía de activación es considerada como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Arrhenius postuló una ecuación que relaciona la cinética química de la reacción con la temperatura a través de la siguiente ecuación:

$$\ln -r_A = \ln A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

En el caso de un reactor diferencial, la energía de activación puede ser calculado cuando la conversión de etanol a H₂ es igual o menor al 20%, esto se debe a que los parámetros cinéticos pueden ser calculados correctamente cuando la concentración de los gases es aproximadamente la misma en todas las partículas del catalizador empacado en el reactor, en cambio, si se tienen conversiones elevadas de etanol, no se pueden calcular fácilmente ciertos parámetros como la velocidad de reacción, el orden de la reacción, así como la energía de activación.

La energía de activación es posible determinarla a través de la conversión de etanol con respecto a la temperatura, graficando $\ln X_{EtOH}$ con respecto a $\frac{1}{T}$ hasta una conversión del 20%, donde aplicando la ecuación de Arrhenius y relacionándola con la ecuación de la línea recta ($y = a - bx$) y aplicando regresión lineal, la pendiente es igual a $-\frac{E_A}{R}$ y $R = \frac{8.314J}{mol K}$, es importante señalar que la temperatura será usada en grados Kelvin, no en grados Celsius.

En la figura 56 se muestra la regresión lineal para el cálculo de la energía de activación para el CeRu.

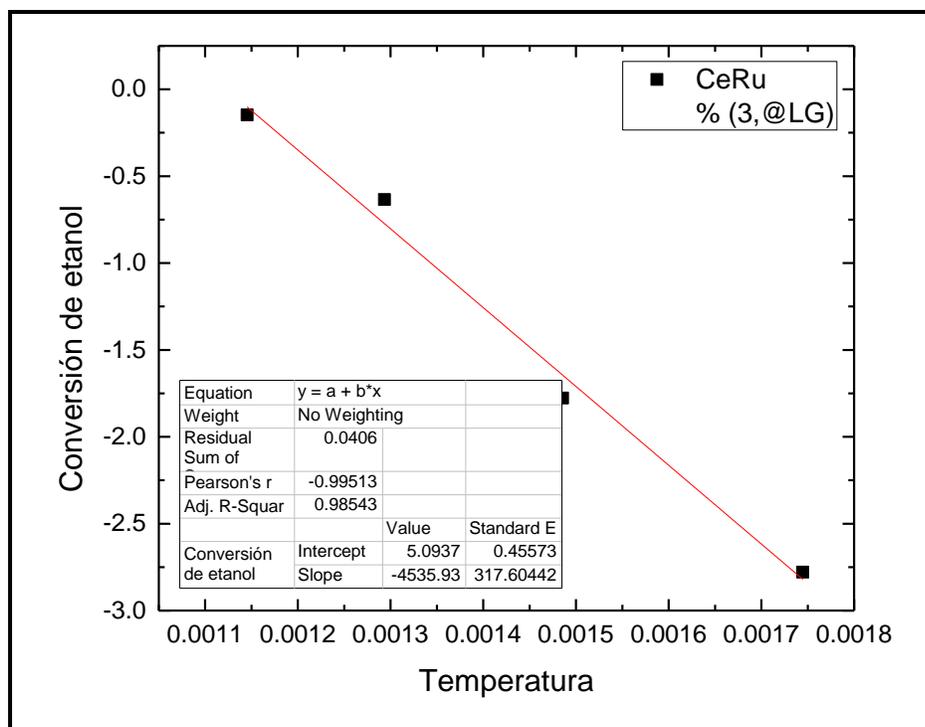


Figura 57. Grafico de $\ln X_{EtOH}$ vs $1/T$.

De la regresión lineal tenemos lo siguiente:

$$-b = -\frac{E_A}{R}$$

$$-\frac{E_A}{R} = -4535.93K$$

$$E_A = (4535.93K) \left(8.3144 \frac{J}{mol K} \right) = 37713.5364 \frac{J}{mol}$$

APENDICE F

RESTRICCIONES DE TRANSFERENCIA INTERNA Y EXTERNA DENTRO DE UN REACTOR CATALÍTICO

F1. CRITERIO MEARS PARA DIFUSIÓN EXTERNA

El criterio de Mears es empleado para determinar si en un proceso catalítico se presentan restricciones de transferencia. Emplea la velocidad de reacción media, $-r_A$ (kmol / kg catalizador · s) para ver si la transferencia de masa desde el seno de la fase gaseosa hasta la superficie del catalizador puede despreciarse, para comprobar lo anterior, es necesario que cumpla lo siguiente:

$$\frac{-r_A' \rho_b R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15$$

Donde:

n : orden de reacción

R : radio de partícula del catalizador, m

ρ_b : densidad volumétrica del lecho catalítico, kg / m^3

C_{Ab} : concentración volumétrica del reactivo, mol/dm^3

k_c : coeficiente de transferencia de masa

Hacemos las siguientes consideraciones:

1. El orden de reacción es de 1.
2. El radio de la partícula está dado por las imágenes en subenfoco tomadas con el microscopio de transmisión, para el CeO_2 es de 8 nm aproximadamente.
3. La densidad volumétrica del lecho catalítico se tomará como la densidad del catalizador, $9756.1 kg / m^3$.
4. El coeficiente de transferencia de masa se determina a partir de la siguiente ecuación:

$$k_c = \frac{Sh D_{AB}}{d_p}$$

Donde:

Sh : número adimensional de Sherwood

D_{AB} : difusividad en fase gas

d_p : diámetro de la partícula del catalizador, m.

El número adimensional de Sherwood se calcula a través de la siguiente correlación:

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

Re es el número de Reynolds y Sc el número de Schmidt.

$$Re = \frac{vd_p\rho_f}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{AB}}$$

v : velocidad tangencial, m / s

μ : viscosidad dinámica kg / m s, del etanol $1.11E^{-4}$ kg / m s

La difusividad en fase gas se puede calcular a través de la siguiente expresión:

$$D_{AB} = 10^{-7} \frac{T^{1.75} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2}}{p_{atm} [(\Sigma V')_A^{1/3} + (\Sigma V')_B^{1/3}]^2}$$

T : temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción

M_A : peso atómico de Ar, ya que es el gas acarreador (39.9480 g / mol)

M_B : peso atómico de Etanol, (46.0684 g / mol)

V'_A : volúmen de difusión del Ar, 16.1

V'_B : volúmen de difusión del etanol 50.36

Sustituimos lo anterior en el termino de difusividad y obtenemos para 300 °C:

$$D_{AB} = 1.2092E^{-5} m^2/s$$

F2. CRITERIO WEISZ - PRATER PARA DIFUSIÓN INTERNA

Como se mencionó en el apartado 4.2.1, el criterio de Weisz – Prater nos permite verificar la resistencia de transferencia interna, sin embargo cuanto más pequeña sea la partícula catalítica, será menor será esta resistencia.

$$\frac{(-r_A' \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} = \eta \phi^2 \equiv \Phi$$

Donde:

ρ_s : densidad del catalizador, kg catalizador / m³

C_A^S : concentración molar del reactivo A, en la superficie del catalizador mol/dm³

L : distancia del centro a la superficie del pellet del catalizador, m_p

D_{eA} : difusividad efectiva de A en los poros del catalizador, m_f / m_{cat} s

η : factor de efectividad del catalizador

ϕ : modulo de Thiele

Para determinar si la resistencia de transporte interno es mínimo se debe cumplir uno de los siguientes enunciados:

- a) Para $\phi \ll 1$, $\eta=1$, no existe restricción de difusión en los poros:

$$\frac{(-r_A' \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} \ll 1$$

- b) Para $\phi \gg 1$, $\eta=1/\phi$, existe una fuerte restricción de difusión en los poros:

$$\frac{(-r_A' \rho_s)_{obs} L^2}{D_{eA} C_A^S} \gg 1$$

Para aplicar este criterio, se tomaron las siguientes consideraciones:

1. La distancia del centro a la superficie del pellet del catalizador se determina de la siguiente forma:

$$L = \frac{R}{3}$$

R : radio de la partícula catalítica cuando se trata de una partícula esférica.

2. La concentración de $C_A^b = C_A^s$, ya que de acuerdo con el criterio de Mears, no existen restricciones de transporte externo.
3. La difusividad efectiva del etanol se determina con la siguiente ecuación:

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_s}{\tau} D_A$$

D_A : difusividad molecular de A en fase gas, m² / s, (para el etanol se tiene el valor de 1.32E⁻⁰⁵ m² / s)

ε_s : fracción vacía de empaquetamiento, m_f³ / m_p³, (toma valores de 0.3 – 0.8)

τ : factor de tortuosidad del catalizador, m_f² / m_p², (para estructuras altamente porosas $\tau = \sqrt{3}$)

Sustituyendo los valores anteriores en D_{eA} tenemos:

$$D_{eA} = \frac{(0.3)}{\sqrt{3}} 1.32E^{-5} = 2.7457E^{-6}$$