



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*“Obtención de hidrógeno mediante reformado húmedo de
etanol con catalizadores de Ni/Al_2O_3 modificados con
lantano: estudio de la estabilidad y selectividad catalítica”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
“INGENIERO QUÍMICO”

P R E S E N T A:

Carlos Rolando Melchor Hernández



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Rafael Herrera Nájera
VOCAL: Rogelio Cuevas García
SECRETARIO: Luciano Antonio Gómez Cortés
1er. SUPLENTE: María Rafaela Gutiérrez Lara
2do. SUPLENTE: Rodolfo Zanella Specia

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Catálisis, Instituto de Física-UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés

SUSTENTANTE:

Carlos Rolando Melchor Hernández



*A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM,
por haberme brindado la oportunidad de pertenecer a su comunidad
al abrirme sus puertas para formarme como profesionista.*

*A la Facultad de Química, que fue mi hogar
durante todos estos años y por haberme proporcionado
las herramientas para mi formación académica.*



AGRADECIMIENTOS

*Al Laboratorio de Catálisis y al Instituto de Física de la UNAM,
por su infraestructura para la realización de esta tesis.*

*A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero, por su apoyo económico
a través del programa Ayudantes SNI y por el Proyecto IMPULSA-1.*

*Al mi asesor el Dr. Antonio Gómez Cortés, por todo su apoyo
y la paciencia que me tuvo durante la realización de éste trabajo.*

*Al Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del IFUNAM
por el soporte técnico para la obtención de imágenes.*

*Al M. en C. Manuel Aguilar Franco del IFUNAM,
por la caracterización de las muestras por difracción de rayos X.*

*Al M. en C. Ciro Eliseo Márquez Herrera de la FQ UNAM,
por el análisis ICP de las muestras.*

Este trabajo se desarrolló en el marco del Proyecto PAPIIT IN-111810.



DEDICATORIAS

Le dedico este trabajo a las personas que más estimo y que me han apoyado durante todos estos años.

A mis papás, Rolando Melchor Reyes y Josefina Hernández Soto, las personas que más admiro, ya que con su ejemplo me han enseñado que con trabajo y esfuerzo constante se pueden alcanzar todas las metas que uno se proponga. Por haberme brindado todas las herramientas necesarias para mi formación académica, pero sobre todo, por haberme inculcado principios y valores, para poder convertirme en la persona que soy hoy en día. Les agradezco por todo el cariño, apoyo y confianza que han depositado en mí. Este logro también es suyo.

A mis hermanos Liz, Moni, Polo y Beto, porque siempre he contado con su apoyo incondicional. Espero que sigamos manteniéndonos unidos pese a cualquier obstáculo que se interponga entre nosotros. Les deseo lo mejor, que tengan salud, prosperidad y una vida llena de felicidad.

A Alhelí, mi esposa y mi mejor amiga, gracias por apoyarme cada día e impulsarme a cumplir todas mis metas, por la paciencia y la comprensión que me tienes, porque puedo confiar en ti y platicar cada día, por aceptarme tal y como soy, porque me complementas y me haces inmensamente feliz.

A mis amigos, por todos los momentos que hemos compartido juntos, en especial a Juan Carlos Jiménez, Elena Villalba, Miguel Ramírez, Antonio Vila, Rodrigo Gutiérrez, Adriana Santiago y Lida Martínez.

Finalmente, a todas las personas que conocí en el Instituto de Física y que hicieron mi estancia más amena: Pedro, Lupita, Israel, Orlando e Itzel.

Carlos Rolando Melchor Hernández



Índice Temático

Capítulo I. Antecedentes de la reacción.....	5
1.1 Esquema de reacción.....	5
1.2 Catalizadores empleados para el reformado de etanol	9
1.2.1 Catalizadores de Rodio y metales nobles	10
1.2.2 Catalizadores de Níquel.....	10
1.3 Soportes catalíticos	12
1.3.1 Soportes de Al ₂ O ₃	13
Hipótesis	14
Objetivos.....	14
Objetivo general	14
Objetivos particulares.....	14
Capítulo II. Metodología experimental.....	15
2.1 Síntesis de los catalizadores	15
2.1.1 Síntesis de los soportes.....	16
2.1.2 Impregnación de la fase activa	18
2.2 Caracterización de los catalizadores	18
2.2.1 Análisis elemental por ICP.....	19
2.2.2 Adsorción de Nitrógeno	21
2.2.3 Experimentos a temperatura programada.....	23
2.2.4 Difracción de rayos X.....	26
2.2.5 Microscopia electrónica de transmisión	28



2.3 Actividad catalítica	30
2.3.1 Actividad de los catalizadores en función de la temperatura de reacción....	31
2.3.2 Desactivación	32
Capítulo III. Resultados y discusión.....	34
3.1 ICP	34
3.2 Difracción de rayos X.....	35
3.3 Área BET	38
3.3.1 Distribución de diámetro de poro (BJH)	39
3.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	41
3.5 Oxidación a temperatura programada	44
3.6 Microscopia electrónica de transmisión.....	46
3.7 Actividad catalítica	47
3.8 Desactivación	52
Conclusiones.....	54
BIBLIOGRAFÍA	56

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química de catalizadores calcinados.....	34
Tabla 2. Propiedades texturales de soportes y catalizadores calcinados	38
Tabla 3 Contribución de cada pico en % en área.....	43
Tabla 4 Contribuciones de cada pico en TPO en % en área	45



Índice de Figuras

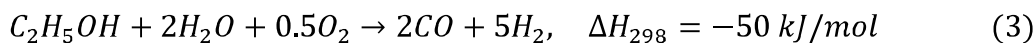
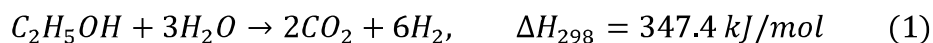
Figura 1. Esquema de reacción simplificado para el proceso de reformado húmedo de etanol.....	8
Figura 2. Método Sol-Gel.....	17
Figura 3. Procedimiento Impregnación fase activa.....	18
Figura 4. Procedimiento TPR.....	25
Figura 5. Oxidación a Temperatura Programada	26
Figura 6. Ley de Bragg	27
Figura 7. Sistema de Reacción	31
Figura 8. Difractogramas de Rayos X de Soportes de Al ₂ O ₃ modificados con La.....	35
Figura 9. Difractogramas de Rayos X de catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ -La calcinados a 450° C.....	36
Figura 10. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de Ni/Al ₂ O ₃ -La reducidos a 600° C	37
Figura 11. Distribución de diámetro de poro de soportes	39
Figura 12. Distribución de diámetro de poro de catalizadores impregnados y calcinados a 450° C	40
Figura 13. Perfiles de reducción a temperatura programada de soportes Al-LaX y catalizadores de Ni/Al-LaX (H ₂ 5% / N ₂ , rampa de calentamiento 10° C/min)	41
Figura 14. Perfiles de oxidación a temperatura programada de catalizadores de Ni/Al-LaX (O ₂ 20% / He, rampa de calentamiento 10° C/min).....	44
Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para el catalizador Ni/Al-La ₀ después de la reacción	46
Figura 16. Curva de actividad catalítica en función de la temperatura.....	47
Figura 17. Selectividad de Productos a 400° C.....	48
Figura 18. Selectividad de Productos a 500° C.....	49
Figura 19. Selectividad de Productos a 600° C.....	49
Figura 20. Selectividad de Hidrógeno en Función de la Temperatura	51
Figura 21. Selectividad de Hidrógeno en función del tiempo a 500° C.....	52



Introducción

Durante muchos años se han utilizado combustibles fósiles como fuentes principales de energía para el desarrollo de las actividades humanas. Sin embargo, el impacto que tiene la combustión de los combustibles fósiles en el medio ambiente, así como su inevitable agotamiento ha llevado a la necesidad de fuentes alternas de energía [1]. Es por ello que el uso de hidrógeno como combustible limpio utilizado en celdas de combustible ha creado grandes expectativas para abatir los niveles de contaminación generados por el uso de combustibles fósiles. La producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol es una vía muy atractiva debido a las propiedades de este compuesto, tales como: su alto contenido de hidrógeno, disponibilidad, no toxicidad, manipulación y almacenamiento seguro. Más aún, el etanol puede obtenerse a partir de fuentes renovables como la fermentación de biomasa dando lugar a lo que se conoce como bio-etanol.

Dentro de los procesos que se conocen para la obtención de hidrógeno a partir de etanol se encuentran el reformado húmedo de etanol (reacción 1), la oxidación parcial de etanol (reacción 2), y el reformado húmedo de etanol con oxígeno (reacción 3)[2]. La reacción 1 tiene la ventaja de producir una mayor cantidad de H_2 pero es altamente endotérmica por lo que requiere de temperaturas elevadas para alcanzar rendimientos competitivos; la reacción 2, es exotérmica por lo que no requiere suministro de calor, pero tiene un bajo rendimiento en la producción de hidrógeno y se generan zonas calientes dentro del reactor, esto disminuye la eficiencia de la reacción [3]; la reacción 3 también llamada reformado auto-térmico es una combinación de la oxidación parcial y el reformado húmedo de etanol, requiere menos energía y ayuda a reducir las cantidades de metano y coque, además de que reduce la producción de CO.

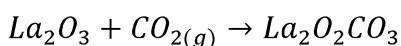


Estas reacciones se llevan a cabo con el empleo de catalizadores basados en metales soportados. Dentro de los metales utilizados como catalizadores se encuentran el níquel, rodio, cobalto, cobre y platino, mientras que como soportes se utilizan SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , y TiO_2 entre otros. Las propiedades del catalizador son determinantes durante la reacción de reformado de etanol. El catalizador debe lograr buenos rendimientos y mostrar buena selectividad, ya que, en esta reacción se obtiene subproductos como acetaldehído, acetona, metano y etileno entre otros. Adicionalmente el catalizador debe de mostrar resistencia a la desactivación, lo cual se traducirá en una larga vida del catalizador. En la literatura se ha reportado que catalizadores de Rh y Ni muestran el mejor desempeño en términos de conversión de etanol y selectividad hacia hidrógeno [4].

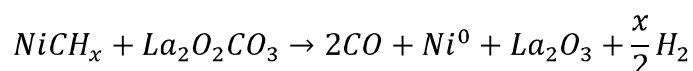
La naturaleza del soporte influye en el desempeño de los catalizadores de metales soportados para el reformado de etanol. Las propiedades texturales del soporte influyen en la dispersión y la estabilidad del metal, así como también los sitios ácidos o básicos pueden participar en la reacción. Entre los óxidos que se usan como soportes, el óxido de aluminio en la fase $\gamma-Al_2O_3$ es usado como soporte porque posee una alta área específica del orden de 200-300 m^2/g . Sin embargo, el uso de Al_2O_3 como soporte promueve la desactivación del catalizador debido a los depósitos de carbón a partir del etileno producido vía deshidratación del etanol en los sitios ácidos del soporte [5]. Por otra parte, la estabilidad de la $\gamma-Al_2O_3$ se ve fuertemente afectada por el vapor de agua, ya que acelera su transformación a $\alpha-Al_2O_3$, lo que genera una pérdida de área específica y por lo tanto de sitios activos



disponibles sobre la superficie del soporte. Se han publicado diversos trabajos acerca de las mejoras sustanciales de actividad y estabilidad alcanzadas en catalizadores para el reformado de etanol cuando se introducen elementos lantánidos en la formulación. Además de su basicidad, la principal característica es que pueden participar en la gasificación de los precursores de coque. El óxido de lantano tiene una elevada tendencia a captar CO_2 del gas de reformado a través de la formación de oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)[6].



La especie oxicarbonato, que se encuentra en las proximidades de la fase metálica, facilita la gasificación de las especies carbonosas adsorbidas sobre ésta, según la reacción:



Los catalizadores de Ni soportados en La_2O_3 han demostrado elevadas actividades en la producción de hidrógeno junto con una elevada estabilidad a largo plazo; sin embargo no presentan altas áreas específicas, es por ello que con el propósito de incrementar la dispersión de Ni y La, ambos elementos son añadidos a un soporte de gran área superficial como lo es la alúmina.

El objetivo de ésta tesis es estudiar el efecto de la adición de lantano en el comportamiento catalítico de catalizadores de níquel soportados en alúmina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). En particular, se estudiará el efecto del contenido de lantano en la selectividad y estabilidad del catalizador en la reacción de reformado húmedo de etanol.



El trabajo está estructurado de la siguiente manera, en el capítulo I se presentan los antecedentes relacionados con la obtención de hidrógeno mediante la reacción de reformado húmedo de etanol y las propiedades que el catalizador debe tener.

En el capítulo II se describen los materiales y métodos utilizados en el desarrollo experimental. Se realiza una descripción de la síntesis de los catalizadores, así como de las técnicas de caracterización utilizadas. De igual manera, se describen los protocolos para determinar la actividad, selectividad y actividad catalítica de los catalizadores.

En el capítulo III se presentan y discuten los resultados de caracterización de los catalizadores (área específica BET, difracción de rayos X, reducción y oxidación a temperatura programada y microscopía electrónica). De igual manera se presentan los resultados de actividad catalítica, estableciendo el efecto del contenido de lantano en la selectividad a H_2 y estabilidad de los catalizadores.

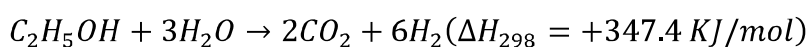
Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo realizado y su correspondiente bibliografía.



Capítulo I. Antecedentes de la reacción

1.1 Esquema de reacción

En la reacción global de reformado húmedo de etanol reacciona una molécula de etanol con tres moléculas de agua para la obtención de dos moléculas de dióxido de carbono y seis de hidrógeno, de acuerdo a la reacción:



La reacción es endotérmica y hay un aumento en el número de moles del lado de los productos, por lo que se favorece a altas temperaturas y bajas presiones.

Estudios previos han demostrado que ésta reacción va acompañada de reacciones paralelas, que producen subproductos no deseados como monóxido de carbono, metano, acetaldehído y acetona entre otros [7]. Estas reacciones son:

Deshidratación de etanol con posterior reformado con vapor o polimerización a coque [8] [9] [10] [11]:

- Deshidratación:



- Reformado:



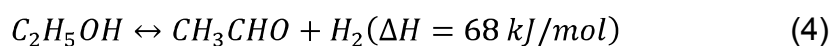
- Polimerización





Deshidrogenación de etanol a acetaldehído, y posterior descarbonilación y/o reformado con vapor [8] [10] [11].

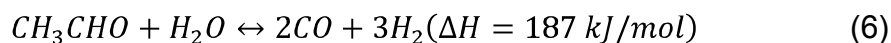
- Deshidrogenación



- Descarbonilación

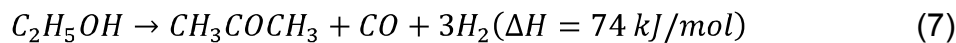


- Reformado

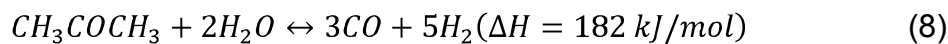


Descomposición de etanol a acetona y posterior reformado [12].

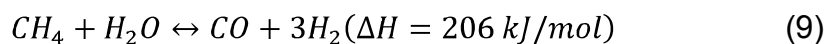
- Descomposición



- Reformado

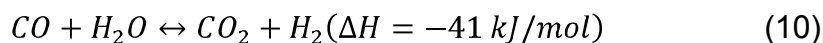


Reformado de metano [8] [10] [11].





Reacción del gas de agua [8] [10] [11] [13] [14].

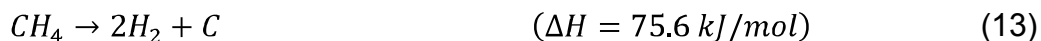


Metanación a partir de CO y CO₂ con el hidrógeno [9].

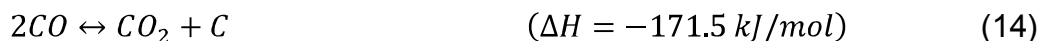


Formación de coque [9].

- Descomposición de metano



- Reacción de Boudouard



La Figura 1 muestra una simplificación del mecanismo de reacción considerando únicamente las reacciones más importantes.

Como se puede observar en la Figura 1, existen dos rutas paralelas por las que se puede llevar a cabo la reacción; la primera es la deshidratación, que es favorecida cuando se tienen sitios ácidos presentes en el soporte, en ésta reacción se produce etileno, que como ya se mencionó anteriormente es un precursor del coque y un producto no deseado ya que promueve la desactivación del catalizador; la segunda ruta es la deshidrogenación, ésta se lleva a cabo en los sitios básicos presentes en el soporte del catalizador.

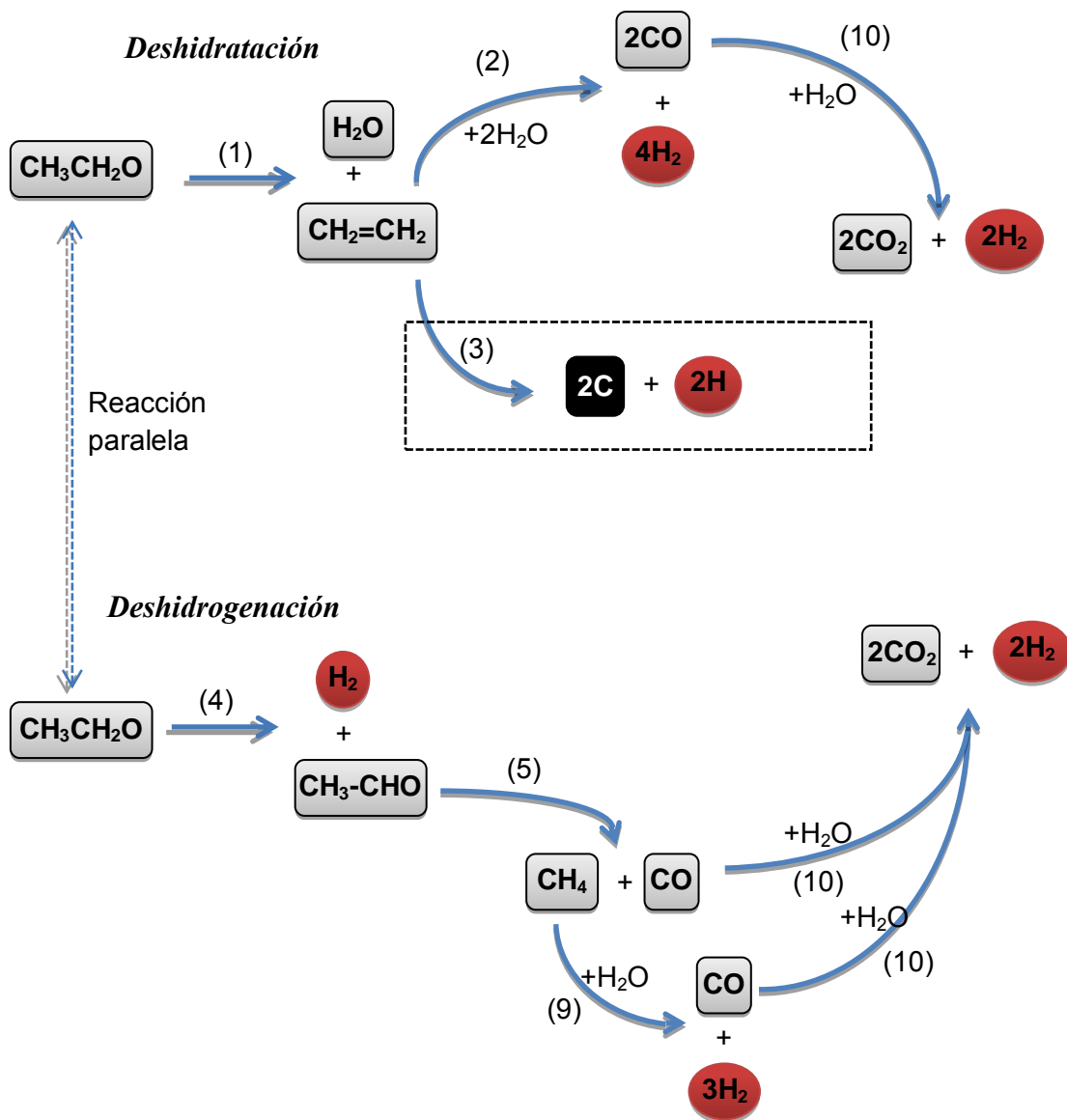


Figura 1. Esquema de reacción simplificado para el proceso de reformado húmedo de etanol



1.2 Catalizadores empleados para el reformado de etanol

El catalizador utilizado en el reformado húmedo de etanol puede favorecer ciertas rutas de reacción sobre otras, ofreciendo así la posibilidad de evitar la formación de productos indeseables.

Los catalizadores para la reacción de reformado húmedo de etanol deben ser activos en un amplio intervalo de temperatura, con alta selectividad hacia hidrógeno además de ser resistentes a la desactivación.

En los últimos años se han publicado muchos artículos comparando las propiedades de diferentes fases activas soportadas para la producción de hidrógeno por reformado de etanol con vapor de agua. Los trabajos se han centrado en el estudio de la actividad catalítica, la selectividad hacia hidrógeno y la resistencia a la desactivación debida a la formación de coque. Frusteri y col.[15] investigaron el comportamiento de algunos catalizadores metálicos soportados sobre MgO y afirmaron que la actividad catalítica descendía en el orden: Rh> Co> Ni> Pd. Por otro lado, Haga y col. (F. Haga, 1998) estudiaron las propiedades catalíticas de diversos metales soportados sobre alúmina y llegaron a la conclusión de que la selectividad hacia hidrógeno en la reacción iba en el orden Co> Ni> Rh> Pt, Ru, Cu.

La mayoría de las investigaciones posteriores se han centrado en el estudio de sistemas catalíticos que utilizan como fase activa Co, Rh o Ni.

En general, los metales de transición han demostrado un buen nivel de actividad y selectividad para el reformado húmedo de etanol. El principal problema encontrado al utilizar estos catalizadores es la desactivación por sinterización de las partículas metálicas y por la formación de carbón gráfico sobre las mismas debido a las bajas relaciones de agua/etanol en la corriente de alimentación y las altas temperaturas utilizadas [16] [17].



1.2.1 Catalizadores de Rodio y metales nobles

Entre los catalizadores basados en metales nobles, los de Rh soportado sobre óxidos poseen una elevada actividad para el reformado húmedo de etanol.

El catalizador de Rh/Al₂O₃ es el que presenta la mayor actividad, dentro de los catalizadores de rodio soportados sobre óxidos en comparación con el uso de CeO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO y SiO₂ como soportes [18]. El comportamiento de este catalizador es muy dependiente de la carga de rodio, de modo que para contenidos del orden de 0.5% se produce CH₄ y desactivación por coque, pero con un 5% p/p se convierte el 100% de etanol sin formación de coque.

No obstante, los inconvenientes que presentan los catalizadores de rodio son la desactivación por sinterización [19] y sobre todo su elevado costo, que lo coloca en desventaja y hace que sea preferible el uso de otros metales.

También se han utilizado una gran variedad de catalizadores con otros metales nobles como fase activa, algunos ejemplos son: Pd/CeO₂, Pt/CeO₂, Au/CeO₂, Pd/Al₂O₃. Sin embargo la actividad de estos catalizadores es inferior cuando se compara con los de rodio.

1.2.2 Catalizadores de Níquel

El níquel ha sido ampliamente utilizado como catalizador en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación por su elevada actividad y bajo costo. En el reformado con vapor de agua, se han empleado soportes basados en Al₂O₃, La₂O₃ y MgO entre otros. Se ha observado que proporcionan elevada actividad y buena selectividad hacia el H₂. Sin embargo, los catalizadores de Ni/Al₂O₃ se desactivan rápidamente debido a la formación de coque, ya que la alúmina promueve la deshidratación del etanol con la formación de C₂H₄ que es un precursor de la formación de coque. Por otra parte, el catalizador Ni/La₂O₃ muestra una actividad catalítica similar a los catalizadores de Ni/Al₂O₃, pero una mayor estabilidad que



los soportados en Al_2O_3 , ya que el La_2O_3 promueve la deshidrogenación y el craqueo de etanol, disminuyendo así la producción de etileno y consecuentemente la formación de coque, aunque la selectividad hacia metano es mayor [9]. También se atribuye la elevada actividad y estabilidad del catalizador $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ a la formación de especies oxicarbonadas de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), las cuales reaccionan con los depósitos superficiales de carbono, previniendo así la desactivación [20].

En cualquier caso, puesto que el proceso de reformado de etanol con vapor se lleva cabo normalmente a elevada temperatura, se suele producir la formación de carbono grafitico, desactivando el catalizador e inhibiendo su actividad. Se han indicado varias alternativas para reducir la formación de coque en los catalizadores de níquel, principalmente la adición de pequeñas cantidades de metales, como Au, Cr, Fe, Zn, Zr, o Cu [21] [22].

Otra propuesta para disminuir la desactivación por coque es la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos. Estos elementos disminuyen la acidez del soporte, evitando así la deshidratación a etileno y posterior formación de coque. Entre los más utilizados destacan el potasio [23] [24], Mg [25], y el calcio [26]. Por último se ha descrito la mejora de la actividad de los catalizadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por adición de lantánidos como Ce, La e Yb [27] [28] [29].



1.3 Soportes catalíticos

Dependiendo del soporte utilizado se puede cumplir alguno(s) de los siguientes eventos [30]:

- Favorece la ruptura de las moléculas de agua en los grupos OH y fomenta la migración de estas especies reactivas hacia las partículas metálicas, donde tienen lugar las etapas finales de formación de CO_x y H_2
- Cataliza la reacción de deshidrogenación y/o deshidratación de etanol y afecta a la selectividad de los productos finales
- Contribuye finalmente a la estabilización de las partículas metálicas a elevadas temperaturas en presencia de vapor de agua.

Un soporte ideal para reformado de etanol con vapor, debe evitar cualquier reacción de deshidratación para reducir la deposición de carbono sobre el catalizador, así como favorecer la dispersión de la fase activa sobre su superficie.

De acuerdo con la bibliografía, se ha probado una amplia variedad de óxidos, principalmente Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , La_2O_3 , CeO_2 y ZnO [9] [12].

Generalmente los soportes con sitios ácidos como Al_2O_3 son conocidos por preferir la deshidratación generando etileno. La molécula de etileno posee una elevada tendencia de participar en reacciones de deshidrogenación y polimerización formando depósitos de carbono. Los soportes con sitios básicos dan lugar a una menor formación de depósitos de carbón, debido que presentan una gran actividad en la reacción de deshidrogenación de etanol favoreciendo la formación de acetaldehído y disminuyendo la producción de etileno, entre los cuales se encuentran el MgO , ZnO , CeO_2 y La_2O_3 . El MgO destaca por su capacidad para impedir la sinterización de las partículas metálicas, que junto a su tendencia a formar poco coque permite llevar a cabo el reformado de etanol a altas temperaturas sin que se produzca la desactivación debida a la deposición de coque. El ZnO puede participar en el mecanismo de reacción favoreciendo las etapas de oxidación-descomposición del etanol y en la reacción de WGS [31]. El



La_2O_3 es particularmente adecuado como soporte de catalizadores de Ni en la reacción de reformado de etanol. Los catalizadores de Ni soportados en La_2O_3 han mostrado elevadas actividades en la producción de hidrógeno junto con una elevada estabilidad a largo plazo, asociada a la capacidad de éste óxido para gasificar el coque depositado sobre la superficie de la fase metálica.

1.3.1 Soportes de Al_2O_3

Los soportes basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido ampliamente empleados para la reacción de reformado de etanol porque aportan una elevada área específica y presentan buena resistencia química y térmica bajo las condiciones de reacción. Sin embargo a temperaturas mayores a los 600 °C es conveniente estabilizar esta fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que puede sufrir procesos de sinterización debido a cambios de fase, para lograr dicha estabilidad, existen varios cationes tales como La^{3+} , Ca^{2+} y Zr^{4+} que actúan como inhibidores de la sinterización de la alúmina por cambio de fase.

Un inconveniente del uso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte para el reformado de etanol deriva de su elevado número de sitios ácidos superficiales que favorecen la deshidratación de etanol. Para evitar este problema, frecuentemente se modifica la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la adición de elementos básicos (K, Mg, Ca, Ce) para neutralizar los centros ácidos y a su vez favorecer la adsorción de agua y la movilidad superficial de los grupos OH. De este modo, se ha conseguido disminuir la velocidad de formación de coque en los catalizadores soportados sobre alúmina.



Hipótesis

La adición de lantano dará mayor estabilidad al soporte evitando la sinterización y el cambio de fase, así como también, favorecerá la formación de especies de oxicarbonato de lantano, las cuales evitarán la formación de coque dando mayor vida al catalizador.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición de lantano en el comportamiento catalítico de catalizadores de níquel soportados en alúmina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). En particular se estudiará el efecto del contenido de lantano en la selectividad y estabilidad del catalizador en la reacción de reformado húmedo de etanol.

Objetivos particulares

- Preparar catalizadores de níquel soportados en alúmina modificada con lantano con una carga nominal de 10% en peso de níquel.
- Realizar la caracterización de los catalizadores preparados mediante pruebas físico-químicas.
- Estudiar la actividad y selectividad hacia hidrógeno de los catalizadores en la reacción de reformado húmedo de etanol.



Capítulo II. Metodología experimental

2.1 Síntesis de los catalizadores

Para cada proceso químico debe diseñarse un tipo de catalizador especial, con funcionalidades que promuevan preferencialmente las reacciones deseadas. Un catalizador soportado además debe tener resistencia mecánica, al igual que un área específica grande, sin que esto impida la difusión de los reactivos al interior de los poros del catalizador.

Como su nombre lo indica, los catalizadores soportados consisten de una fase catalíticamente activa dispersada sobre un sustrato o soporte. Los componentes principales de estos catalizadores son: fase activa, soporte y promotor.

Fase activa: En general es un metal u óxido metálico que presenta las propiedades catalíticas. En 1926 Taylor sugiere que una reacción catalítica no se presenta en toda la superficie activa sino únicamente en ciertos sitios activos o centros activos.

Sitio activo del catalizador: lugar donde ocurre la reacción catalítica, puede visualizarse como átomos metálicos no saturados que existen en los sólidos cristalinos; como son las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en los nanocristales de la fase activa.

Soporte: consiste en la matriz donde habrá de ser depositada la fase activa. El soporte se caracteriza por tener un área específica elevada, que facilita la dispersión de la fase activa y la estabiliza. La alúmina es el soporte comercial más utilizado, debido a su excelente estabilidad mecánica y a su amplio espectro de propiedades físicas y químicas.

Promotor: suelen incorporarse a la composición del catalizador en concentraciones pequeñas. Los promotores son aditivos que mejoran la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador.



Existen varios métodos de preparación de catalizadores que se han desarrollado en función de las propiedades específicas que se esperan de un catalizador. Dentro de los métodos de preparación de soportes catalíticos y/o catalizadores se encuentran: el método de precipitación, coprecipitación y el proceso sol-gel. De igual manera existen métodos para la incorporación de la fase activa sobre soportes previamente sintetizados, estos métodos son impregnación, adsorción o intercambio iónico, así como el de depositación-precipitación.

Los soportes utilizados en éste trabajo fueron sintetizados por el método sol-gel, sintetizando tanto Al_2O_3 simple como Al_2O_3 modificada con La_2O_3 utilizando concentraciones de 5, 10 y 15% en peso de La_2O_3 . Como fase activa se utilizó Ni con un contenido nominal de 10% en peso para todos los catalizadores y fue incorporado mediante el método de impregnación por mojado incipiente. Más adelante se presenta una descripción detallada de estos procesos.

2.1.1 Síntesis de los soportes

Como ya se mencionó, los soportes fueron sintetizados por el método sol-gel (Figura 2). El método es caracterizado por la formación de soluciones coloidales estables (“sol”) en el primer paso seguido de una condensación anisotrópica de partículas coloidales (micelas) produciendo cadenas poliméricas que dan como resultado la formación de un hidrogel. La etapa siguiente es la eliminación del disolvente produciendo un xerogel o aerogel, dependiendo del modo de secado. La etapa final es la calcinación para obtener el material cerámico u óxido a utilizarse como soporte.

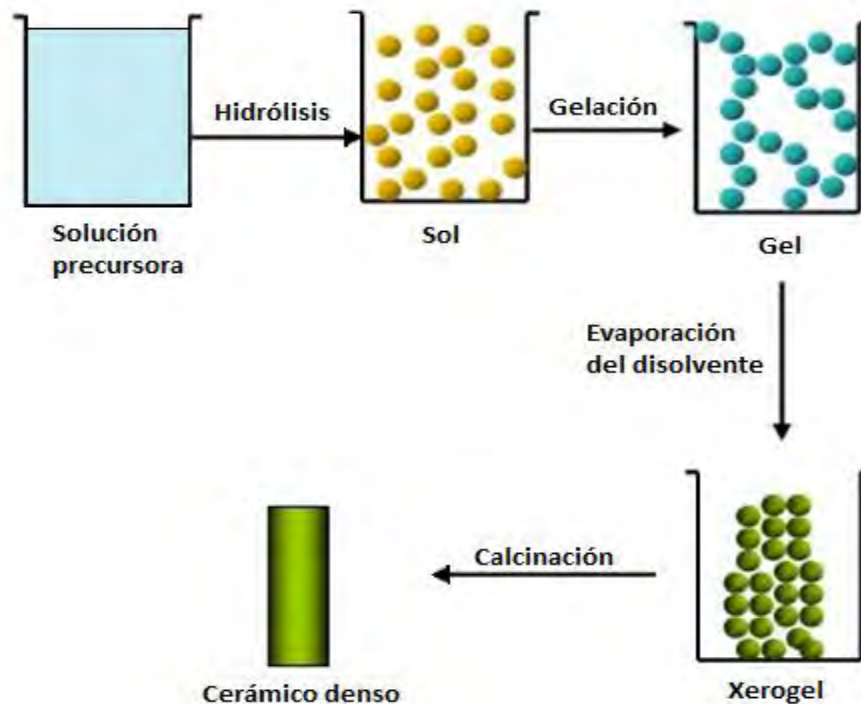


Figura 2. Método Sol-Gel

Para la preparación de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ se utilizó sec-butóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{O-SecBut})_3$) y acetilacetonato de lantano ($\text{La}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) como precursores metálicos. Las muestras fueron preparadas disolviendo el sec-butóxido de aluminio en etanol con una relación molar etanol/alcóxido = 1.1 y hexilenglicol, como agente complejante con una relación molar hexilenglicol/alcóxido = 0.86. El acetilacetonato de lantano fue disuelto previamente en etanol con una relación molar etanol/acetilacetonato de lantano = 70 y se añadió a la solución. Esta fue calentada en agitación reflujo por tres horas. Después de dejar enfriar a temperatura ambiente, se realiza la hidrólisis con agua, teniendo una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$ = 5.5. El gel obtenido se deja añejar a 110 °C por 10 horas y se seca bajo vacío a 110 °C. Después se trató con flujo de nitrógeno ($70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a 250 °C por 4 horas y a 450 °C por 12 horas, seguida por la calcinación a 650 °C por 4 horas. Los óxidos binarios obtenidos fueron etiquetados de acuerdo a su contenido nominal en lantano como Al-LaX donde X= 0, 5, 10 y 15.



2.1.2 Impregnación de la fase activa

Los óxidos binarios Al-LaX obtenidos se utilizaron como soportes para obtener catalizadores de níquel. Se utilizó el método de impregnación por mojado incipiente para obtener catalizadores de Ni con un contenido nominal de 10 % en peso. Como precursor de níquel se trabajó con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se utilizaron 4 mL de una solución de la sal con una concentración de 0.426 M para mojar 0.900 mg de soporte. Se dejó secar la muestra de 12-14 h a 70°C aproximadamente. Se calcinó a 450°C por 3 h utilizando dos rampas de calentamiento; la primera de 4°C min^{-1} a 200°C y la segunda de 2°C min^{-1} hasta 450°C . Las muestras recuperadas fueron etiquetadas como Ni/Al-LaX (X= 0, 5, 10 y 15).

A continuación se muestra el diagrama de proceso simplificado:

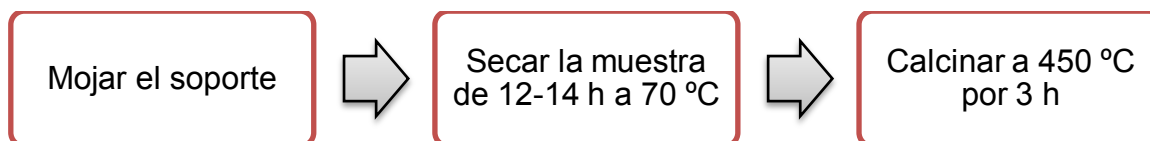


Figura 3. Procedimiento Impregnación fase activa

2.2 Caracterización de los catalizadores

Se utilizaron técnicas diversas para la caracterización de los catalizadores y lo que se persigue es básicamente obtener tres tipos de información:

- Composición y estructura química
- Textura y propiedades mecánicas
- Actividad catalítica

La composición y estructura química se refiere al estudio de la composición elemental cualitativa y cuantitativa; estructura cristalina y proporciones de las fases individuales presentes; la composición superficial; la naturaleza y proporción de grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie.



Con respecto a la textura, se cubre el estudio de la morfología y la estructura geométrica del catalizador, abarcando desde macro hasta microescalas (forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área específica total, diámetro y volumen de poro y la disposición de las fases individuales entre sí). El estudio de las propiedades mecánicas nos ayuda a diferenciar aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: la resistencia a la abrasión, dureza y resistencia al choque térmico.

La caracterización de un catalizador en términos de la actividad es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de la velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir la selectividad hacia los productos.

2.2.1 Análisis elemental por ICP

La espectrometría óptica es un método que se utiliza para identificar los elementos presentes en una muestra y determinar sus concentraciones. Los elementos presentes en la muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso llamado atomización. De esta manera se puede medir la absorción ultravioleta/visible y la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el gas.

Los espectros ópticos de emisión atómica se basan en el hecho de que a temperatura ambiente los átomos de una muestra se encuentran en el estado fundamental, pero al excitar el electrón más externo a orbitales de mayor energía a través de una llama, un plasma, una chispa o un arco eléctrico, el tiempo de vida de este átomo excitado es muy breve y su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación electromagnética en la zona UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda para finalmente medir su intensidad. La selección de la longitud de onda permite determinar el metal cualitativamente, mientras que



la intensidad de la radiación emitida proporciona la información necesaria para poder cuantificarlo por medio de la comparación con patrones de calibración previamente determinados.

La espectrometría óptica de emisión puede utilizar un plasma como atomizador. Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado frecuentemente en el análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras. Los iones de argón formados en el plasma son capaces de absorber una gran cantidad de energía de una fuente externa pudiendo alcanzar temperaturas cercanas a 10000 °C.

Un tipo de atomizador de plasma de argón es el plasma de acoplamiento inductivo (ICP), el cual consiste en una antorcha formada por tres tubos concéntricos de cuarzo, a través de los cuales fluye argón. Rodeando la parte superior del tubo más grande se encuentra una bobina de inducción alimentada por un generador de radiofrecuencia. La ionización del flujo de argón se inicia por medio de una chispa que proviene de la bobina. Los iones resultantes y sus electrones asociados interaccionan entonces con el campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias circulares. El calentamiento óhmico es consecuencia de la resistencia que presentan los iones y electrones a este movimiento, obteniéndose un plasma a una temperatura muy elevada [32].

La preparación de las muestras para ICP se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se preparó una disolución de HCl/HNO₃ (1/3 v/v)
2. Se pesaron 50 mg de catalizador y se le adicionaron 20 mL de la mezcla de los ácidos.
3. Las muestras estuvieron a 75 °C durante 8 horas
4. La solución obtenida se pasó a un matraz de 100 mL y se llevó al aforo con agua des-ionizada.
5. Las muestras fueron etiquetadas y enviadas a un análisis de ICP.



2.2.2 Adsorción de Nitrógeno

Al poner en contacto un gas inerte como nitrógeno (N_2) con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, el cual depende de la presión del gas, de la temperatura y de propiedades del gas (adsorbato) y del sólido (adsorbente). De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión de equilibrio a temperatura constante, se puede obtener una curva llamada isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Con estas isotermas se determinan las propiedades texturales del sólido.

El cálculo del área específica puede hacerse utilizando el modelo de BET (Brunauer Emmet y Teller), el cual implica la determinación de la cantidad de gas (N_2) requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido a una temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$. La medición de la presión del gas en equilibrio entre la fase fluida y la adsorbida en función del grado de recubrimiento, permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Con estos datos se establece el volumen de gas y número de moléculas que compone la monocapa. En estas condiciones el área de la sección transversal de la molécula de N_2 es de $16.2 \times 10^{-20}\text{ m}^2/\text{molécula}$, con el cual se determina el área específica de la muestra.

Otra propiedad importante que se determina a partir de los datos que arroja la isoterma de adsorción desorción es la porosidad del sólido. La porosidad de un material está estrechamente relacionada con el área específica de la muestra y en general a mayor porosidad mayor área específica. La IUPAC recomienda una clasificación de los poros según el tamaño, de esta manera; los poros con ancho mayor a 50 nm se denominan macroporos, aquellos menores a 2 nm microporos y los de tamaño intermedio mesoporos.



El método más popular para determinar la distribución de tamaño de poro de un sólido es el método BJH (Barret Joyner y Halenda), y se desarrolla bajo los siguientes supuestos:

1. La adsorción en materiales porosos ocurre en multicapa con condensación capilar.
2. La tensión superficial y el volumen específico del condensado capilar son iguales a la tensión superficial y al volumen específico del adsorbato en estado líquido.
3. Los poros son cilíndricos de extremo abierto y los que tienen radios iguales responden de idéntica forma a los cambios de presión relativa del adsorbato.
4. El adsorbato moja la superficie de los poros.
5. Sobre la superficie del poro se encuentra adsorbida una capa de moléculas de espesor t .
6. La ecuación de kelvin es válida para calcular el radio del capilar que se forma en el interior del poro durante la desorción.
7. El menisco del condensado capilar no se deforma por acción de las fuerzas de adsorción de las paredes del poro.

La importancia del área específica radica en su influencia en la dispersión de la fase activa y por lo tanto en su actividad catalítica. Por otra parte la distribución de tamaño de poro puede afectar en la selectividad de nuestro catalizador, debido a que afecta en la difusión de reactantes y productos formados durante la reacción.



2.2.2.1 Experimento de adsorción de N₂

Los catalizadores fueron caracterizados utilizando adsorción de N₂ para conocer las propiedades texturales tales como área específica (BET), volumen total de poro y distribución de tamaño de poro (BJH). Para estas determinaciones se utilizó un equipo Quantachrome modelo Autosorb 1 MP. Se pesaron 20 mg de cada muestra y fueron desgasificadas a 200 °C durante 8 horas. Posteriormente se realizó la adsorción de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C) midiendo 20 puntos de adsorción y 20 de desorción para obtener la isoterma.

2.2.3 Experimentos a temperatura programada

La reducción y la oxidación a temperatura programada (TPR y TPO) son técnicas termoanalíticas para la caracterización de interacciones químicas entre reactivos gaseosos y una sustancia sólida, en el caso de catalizadores de metales soportados nos dan cuenta de la reducción u oxidación de la fase activa y de las interacciones metal-soporte. Los datos colectados por estas técnicas son comúnmente interpretados sobre una base cualitativa, aunque se puede calibrar la señal para determinar el consumo de H₂ u O₂ y estimar cuantitativamente la masa reducida u oxidada.

2.2.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción es un paso inevitable en la preparación de catalizadores metálicos soportados, ya que en la mayoría de los casos la fase catalíticamente activa es una especie reducida del metal. Conocer la temperatura de reducción de la fase activa es muy importante ya que si este paso no se realiza correctamente el catalizador puede sinterizar o podría no llegar a su estado óptimo de reducción.



La primera información útil que nos provee un experimento de TPR es la temperatura necesaria para la reducción completa del catalizador. También nos provee información de la interacción metal-soporte y de las etapas en la que se realiza la reducción.

Para el experimento de reducción a temperatura programada, la muestra de masa conocida es colocada en un reactor de lecho fijo, y se somete a un programa lineal de temperatura (rampa de calentamiento) mientras se hace pasar un flujo de un gas reductor (H_2 al 5% en N_2). A la salida del reactor se coloca una trampa de sílica gel para retener el agua formada durante el proceso. El consumo de H_2 durante el proceso es monitoreado utilizando un detector de conductividad térmica, obteniendo una gráfica de cambio de voltaje en la conductividad térmica del gas (asociado al consumo de H_2) vs temperatura.

Para éste trabajo en específico, los experimentos de TPR nos permitieron observar el efecto del contenido de lantano en la reducibilidad del NiO según la interacción con el soporte.

Se realizaron experimentos de TPR a los soportes (sin níquel) con el objetivo de observar si los soportes se reducían en presencia de hidrógeno, así como a los soportes ya impregnados y calcinados (catalizadores). Los experimentos fueron llevados a cabo en un equipo multiáreas RIG-100 que cuenta con una celda TCD. Se pesaron 100 mg de los soportes sin impregnar y fueron cargados en un reactor de cuarzo. Las muestras fueron pre-tratadas in-situ a 450 °C en flujo de aire por 2 horas y posteriormente enfriadas en flujo de nitrógeno a temperatura ambiente. Se utilizó como gas reductor H_2 al 5% en N_2 con un flujo de 30 mL/min y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 800 °C. Para los catalizadores ya impregnados y calcinados se pesaron 50 mg de muestra y se repitió el mismo procedimiento.



A continuación se muestra el diagrama de proceso simplificado:

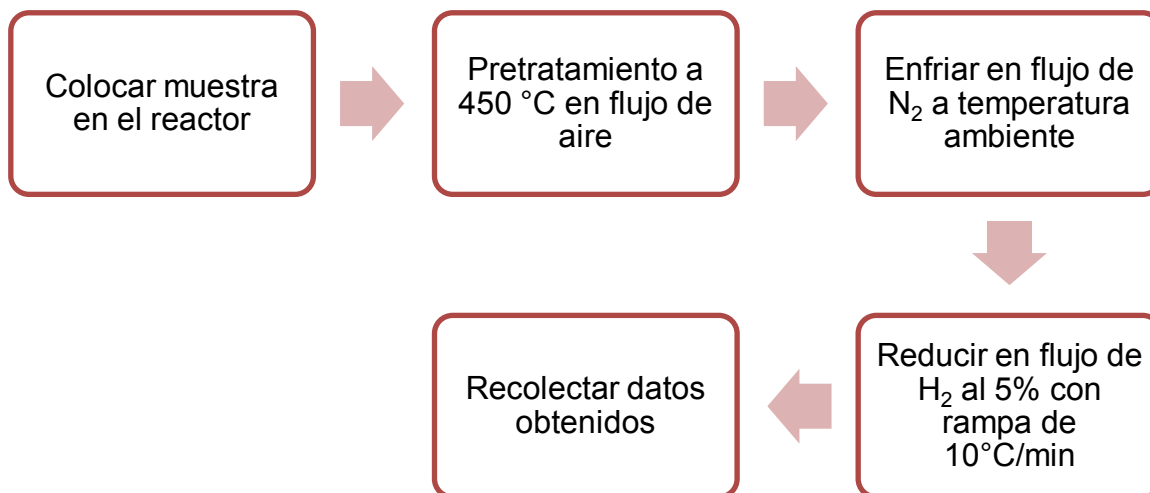


Figura 4. Procedimiento TPR

2.2.3.2 Oxidación a temperatura programada

Se estudió la formación de carbón en los catalizadores después de reacción con experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) siguiendo la formación de CO_2 con un espectrómetro de masas tipo cuádruplo modelo HPR20 Hiden. Para estos experimentos se pesaron 20 mg de muestra y se mezclaron con 160 mg de cuarzo. Se hizo la activación *in-situ* en flujo de H_2 puro a 600 °C por 1 h con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} . Después de la activación se bajó la temperatura en flujo de 60 mL min^{-1} de Ar hasta 500 °C. Se alimentó una mezcla de agua/etanol (3/1 molar) con un flujo de 1 mL/h por medio de una jeringa de inyección, y se calentó la línea de alimentación a la entrada del reactor a 120 °C por medio de una mantilla de calentamiento para asegurar que la mezcla agua/etanol se mantuviera en fase gas. Se mantuvo en reacción por 3 h y finalmente se enfrió la muestra en flujo de Ar hasta 100 °C. Se cambió el flujo de Ar por una mezcla de O_2 al 20% en He y se programó una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 700 °C.



A continuación se muestra el diagrama de proceso simplificado:

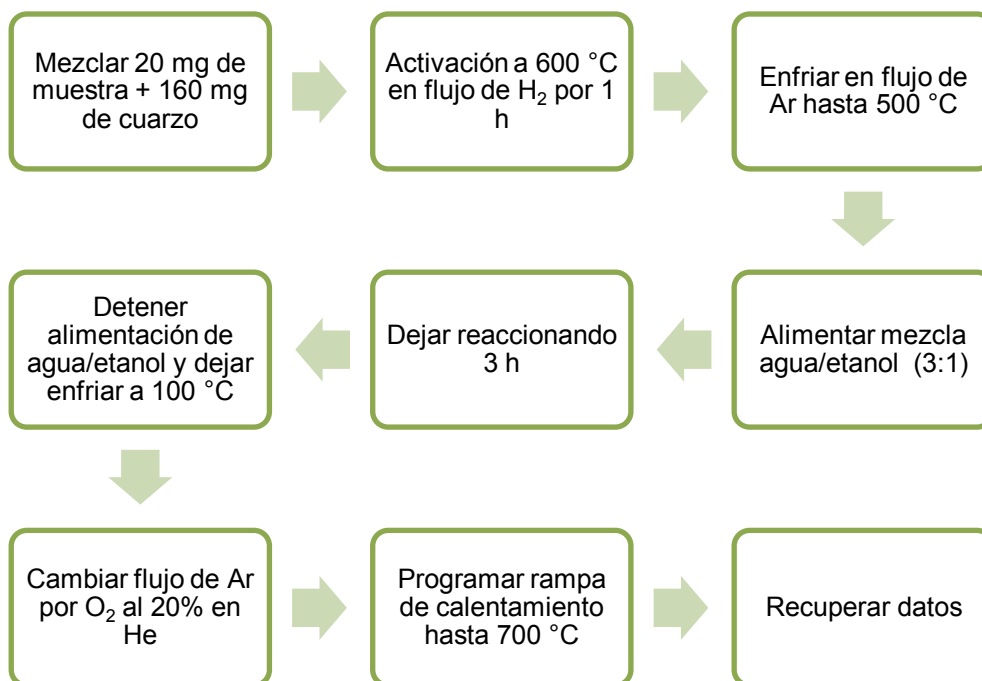


Figura 5. Oxidación a Temperatura Programada

2.2.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un sólido. Los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda λ de rayo X definida dependen del arreglo cristalino de los átomos del sólido y dará lugar a un patrón de intensidades que dependerá de los haces difractados que cumplan con la ley de Bragg (Figura 6). Dicha ley relaciona la longitud de onda (λ), la distancia interplanar (d) y el ángulo de difracción (θ).

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

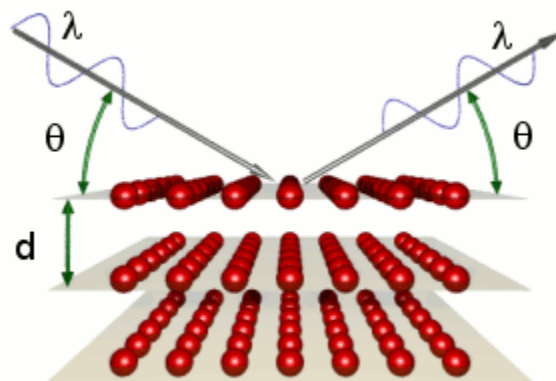


Figura 6. Ley de Bragg

Los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción característicos de cada material, a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. La información proviene del bulto en su conjunto y las determinaciones correspondientes son por lo tanto valores promediados dentro del volumen que constituye al sólido.

De los patrones de rayos X se obtiene básicamente tres tipos de información:

- Posiciones angulares de las líneas de difracción (dependiendo de la geometría y contenido de las celdas unitarias).
- Intensidades de líneas de difracción (dependiendo del tipo de átomo, arreglo, y orientación del cristal).
- Formas de las líneas de difracción (dependiendo del equipo).

Los patrones de DRX son de gran importancia para identificar estructuras cristalinas específicas o planos cristalinos dentro de un catalizador complejo. El tamaño promedio de los cristales que constituyen el sólido se puede determinar por la anchura de un pico de difracción medida a la mitad de la altura. El ancho de la línea es inversamente proporcional al tamaño del cristal, y puede ser usado para dar el tamaño cristal en el intervalo de 5 a 50 nm, dependiendo del patrón, la naturaleza del material, su concentración y las características del aparato.



El difractograma de rayos X puede alterarse tanto por características propias de la muestra como por algunos efectos físicos e instrumentales (ruido). Cristales muy pequeños del orden de nanómetros ($< 5 \text{ nm}$) por ejemplo, producen picos gruesos debido a las deformaciones y esfuerzos que ocurren a nivel de la celda unitaria lo que ocasiona variaciones en las dimensiones de la red, diferenciándose del efecto que produciría una muestra amorfa en que esta última daría como resultado un patrón con un halo ancho y difuso que rápidamente decrece.

2.2.5 Microscopia electrónica de transmisión

La microscopia electrónica de transmisión ha sido una herramienta muy utilizada en la caracterización de catalizadores soportados, especialmente respecto a la fase activa, pudiéndose determinar tamaño promedio de partícula, su distribución de tamaño de partícula en el catalizador, cambios morfológicos ocasionados por los diferentes tratamientos térmicos, la orientación y configuración de la estructura cristalina del material.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 \AA (valor que varía según el voltaje utilizado). Las partes principales de un microscopio electrónico tradicional son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.



- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío mayor a 1×10^{-6} torr en el interior de un microscopio de éstas características.
- **Pantalla fluorescente**, placa fotográfica y/o cámara CCD acoplada al sistema de cómputo.

Existen dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope. TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). En el microscopio TEM el haz de electrones se dirige hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen.

Cuando el haz de electrones interacciona con el material, se generan diversas señales que proporcionan información referente a la naturaleza de la muestra. Los electrones retrodispersados y secundarios proporcionan información topográfica de la muestra, los electrones adsorbidos proporcionan información concerniente a la composición química del material. Los electrones que atraviesan la muestra pueden ser transmitidos y/o difractados, y son los que se utilizan para formar la imagen y el patrón de difracción respectivamente.

En microscopía convencional el modo de operación normal es el de *campo claro*, donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos. Cuando se hace la imagen con solo una de las reflexiones, se obtiene la imagen en el modo conocido como *campo oscuro*. En este modo de operación las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo a las reflexiones de Bragg seleccionada. Otro modo de operación del TEM, es el modo de difracción que nos proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra o bien el modo de contraste Z, que nos proporciona una imagen en la escala de grises con referencia al número atómico.



Para utilizar un TEM debe cortarse el sólido en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. En el caso de los materiales en polvos (como lo fueron los catalizadores sintetizados), las muestras son colocadas en una rejilla de cobre recubierta con colodión y carbono amorfo. La forma en que la muestra se deposita en la rejilla es a través de una solución de n-propanol que contiene los polvos finamente pulverizados en un mortero de ágata y mezclados en ultrasonido con propanol.

En el presente trabajo se utilizó la microscopia electrónica de transmisión para analizar el catalizador Ni/Al-LaO después de reacción, con el propósito de estudiar los cambios morfológicos ocasionados por las condiciones de reacción y la formación de coque.

2.3 Actividad catalítica

El comportamiento catalítico de los materiales en las reacciones de reformado húmedo de etanol fue estudiado utilizando un sistema dinámico de reacción a presión atmosférica. El equipo consta de un reactor tubular de lecho fijo de 10 mm de diámetro externo, válvulas manuales para el control de flujo de la alimentación de los gases (H_2 activación y Ar transportador) utilizados, una bomba de jeringa de infusión para alimentar el etanol, un horno tubular con controlador digital de temperatura, y mantillas de calentamiento para asegurar que las sustancias que son líquidas a condiciones normales de temperatura y presión se encuentren en fase gaseosa.

El análisis de los reactivos y productos de reacción se realizó mediante dos cromatógrafos de gases conectados en serie; el primero, consta de una columna PorapakQ ($T_{\text{Columna}} = 160\text{ }^\circ\text{C}$), la cual nos permite separar los siguientes reactivos y productos de la reacción: CH_3CHO , CH_3CH_2OH y $CH_3(CO)CH_3$; el segundo cromatógrafo consta de una columna Carboxen 1000 ($T_{\text{Columna}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$), y nos



permite separar los productos: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 y C_2H_4 . Es importante mencionar que entre ambos cromatógrafos se colocó una trampa de hielo con sal para condensar agua, etanol, acetaldehído y acetona, mismos que fueron detectados en el primer cromatógrafo.

A continuación se muestra el dibujo del sistema de reacción:

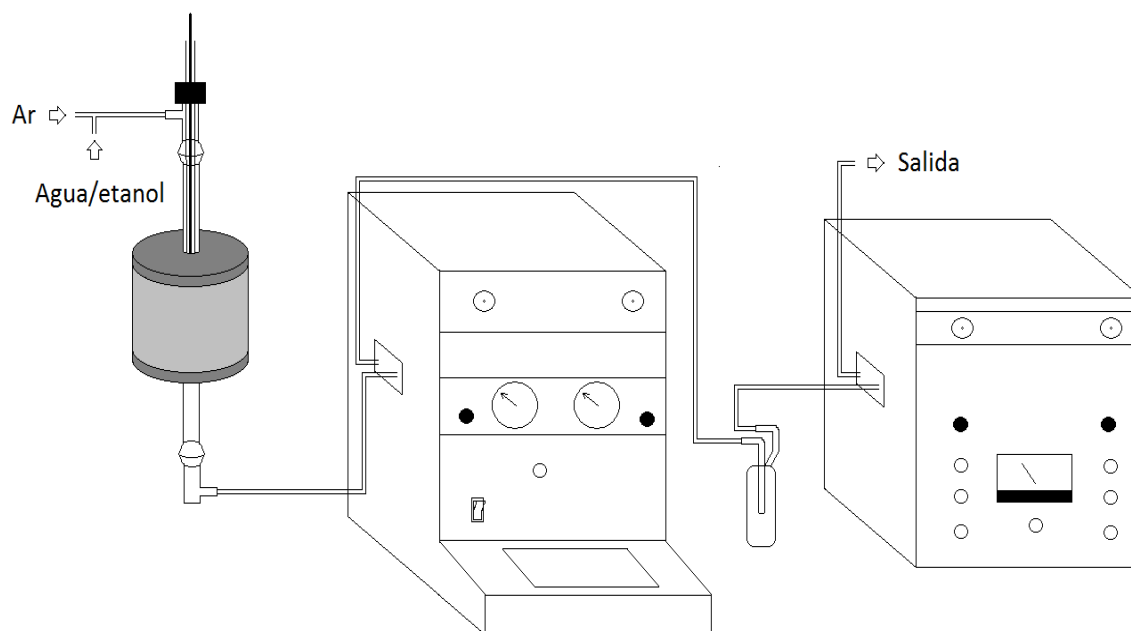


Figura 7. Sistema de Reacción

2.3.1 Actividad de los catalizadores en función de la temperatura de reacción.

Para los estudios de actividad total en función de la temperatura se utilizó una mezcla de 20 mg de catalizador y 80 mg de cuarzo. La adición del cuarzo tiene el objetivo de homogeneizar la temperatura del catalizador ya que la reacción de reformado húmedo de etanol (reacción 1, pág. 1) es endotérmica y podemos



contar con puntos fríos. La mezcla se coloca en un reactor de lecho fijo de cuarzo con diámetro interno de 8 mm, y se coloca lana de cuarzo entre el lecho poroso y la muestra de catalizador. El catalizador fue reducido in-situ a 600 °C en flujo de H₂ al 5% por 1 hora, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente se deja enfriar en el mismo flujo a 400°C y se purga con Ar durante 15 minutos aproximadamente. Se calienta la línea que va de la alimentación de etanol a la entrada del primer cromatógrafo a 120 °C y se ajusta el flujo de Ar a 60 mL/min. Se alimenta una mezcla de agua/etanol (3/1 molar) con un flujo de 1 mL/h y se deja estabilizar por 15 minutos. Se realizaron 3 mediciones por cada temperatura de 400 °C a 600°C con incrementos de 50 °C. Finalmente se colectan los datos para su análisis.

2.3.2 Desactivación

Para medir la desactivación de los catalizadores se utilizó una mezcla de 20 mg de catalizador y 160 mg de cuarzo. La mezcla fue colocada de igual manera en un reactor de cuarzo. Se redujo in-situ a 600 °C en flujo de H₂ al 5% durante una hora, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se purgó en flujo de Argón y se bajó la temperatura a 500 °C. La línea que va de la alimentación de etanol a la entrada del primer cromatógrafo se calentó a 120 °C y posteriormente se fijó el flujo de Ar a 60 mL/min. Se comienza a alimentar la mezcla de etanol agua y se deja estabilizar el sistema alrededor de 15 minutos, se inyecta muestra en ambos cromatógrafos tomando ese tiempo como t=0. Se deja la reacción a 500 °C durante 6 horas y se colectan los datos para su posterior análisis.

De los cromatogramas se obtienen las áreas correspondientes a reactivos y productos. Previamente se hizo una calibración para relacionar las áreas obtenidas con las concentraciones de las sustancias a la salida del reactor, donde se hicieron pasar gases con concentraciones conocidas. Si conocemos la concentración y el flujo volumétrico podemos calcular los flujos molares de la siguiente manera:



$$F_{molar} = \text{Concentración} \times \text{Flujo volumétrico}$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right] = \left[\frac{\text{mol}}{\text{mL}} \right] \times \left[\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right]$$

Una vez calculados los flujos molares podemos calcular la conversión de etanol con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Conversion Etanol} = \frac{F_{in} - F_{out}}{F_{in}} \times 100$$

Donde

F_{in} = Flujo molar de etanol a la entrada del reactor

F_{out} = Flujo molar de etanol a la salida del reactor

Los valores de las selectividades de los diferentes productos ($S_{producto}$), expresados en porcentaje molar, se calcularon con la siguiente fórmula:

$$S_{producto} = \frac{F_{producto}}{F_{Acetaldehido} + F_{Acetona} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{C_2H_4}} \times 100$$



Capítulo III. Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores de Ni soportados en Al_2O_3 -LaX mediante los métodos: ICP, área específica BET, difracción de rayos X, reducción y oxidación a temperatura programada. Del mismo modo se presentan los resultados de la actividad catalítica, analizando el efecto que tiene el contenido de lantano en la selectividad y estabilidad (desactivación) de los catalizadores.

3.1 ICP

La tabla 1, muestra la composición química de los catalizadores calcinados; el contenido de La_2O_3 fue calculado a partir de los porcentajes de Lantano determinados a partir del análisis de ICP, asumiendo que las muestras se encontraban secas y que las especies de óxidos presentes eran La_2O_3 y Al_2O_3 . El contenido de Ni determinado a partir del análisis de ICP es cercano al 10% que se había calculado. El catalizador Ni/Al-La15 es el que presenta un menor porcentaje de Ni, mientras que el catalizador Ni/Al-La0, presenta un mayor porcentaje de Ni. En cuanto al contenido de Lantano se habían calculado porcentajes del 5, 10 y 15%; sin embargo, los resultados de ICP muestran que los contenidos son de 3, 6.2, y 9.7%, es decir, los contenidos reales son menores a los teóricos.

Tabla 1. Composición química de catalizadores calcinados

	% Ni	% La_2O_3	% Al_2O_3
Ni/Al-La0	9.6	-	Balance
Ni/Al-La5	9.0	3.0	Balance
Ni/Al-La10	9.1	6.2	Balance
Ni/Al-La15	8.0	9.7	Balance



3.2 Difracción de rayos X

La Figura 8 muestra los difractogramas de los soportes de alúmina modificados con lantano.

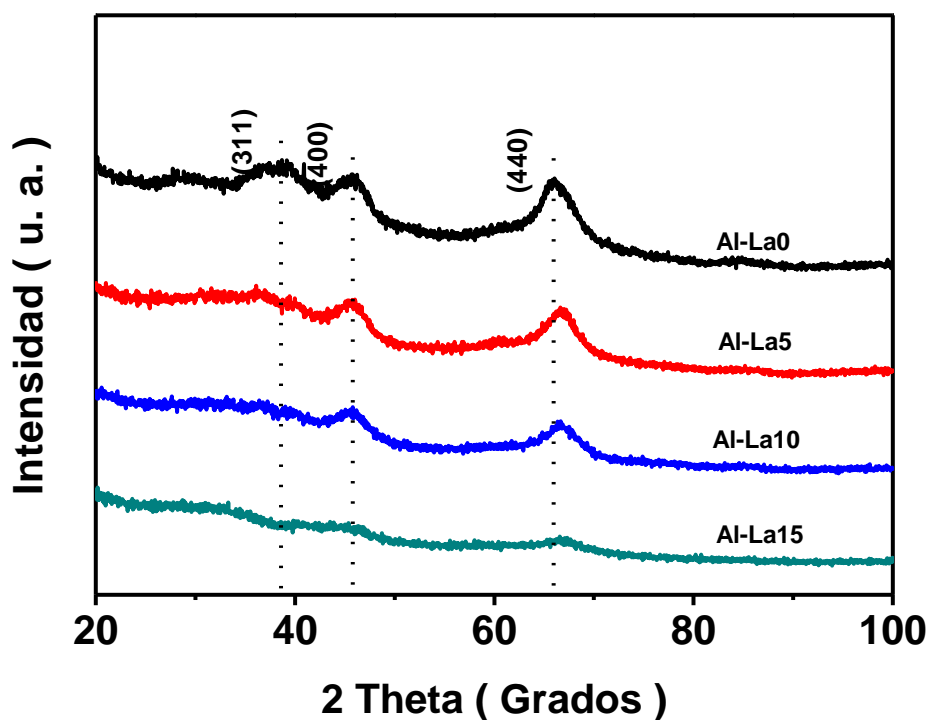


Figura 8. Difractogramas de Rayos X de Soportes de Al₂O₃ modificados con La

Se pueden observar que los soportes indican bajo grado de cristalinidad, como lo demuestra la baja intensidad de los picos (Figura 8). Sin embargo, se observan picos característicos de la fase γ -Al₂O₃ que corresponden a los picos ubicados en 37.2°, 45.8°, y 66.7°. No se observa ninguna difracción correspondiente a la fase de Lantano, lo que nos indica una buena dispersión de ésta fase o posiblemente la presencia de fases amorfas de Lantano. También se puede observar la influencia que tiene el contenido de Lantano sobre la estructura de los soportes, ya que a medida que aumenta su concentración, los picos de difracción se hacen menos intensos. Estas propiedades son características del método de preparación sol-gel



ya que permiten un mezclado homogéneo, pero también puede ocasionar que algunas partículas queden parcialmente encapsuladas.

La Figura 9 muestra los difractogramas correspondientes a los catalizadores impregnados con Ni y calcinados a 450 °C.

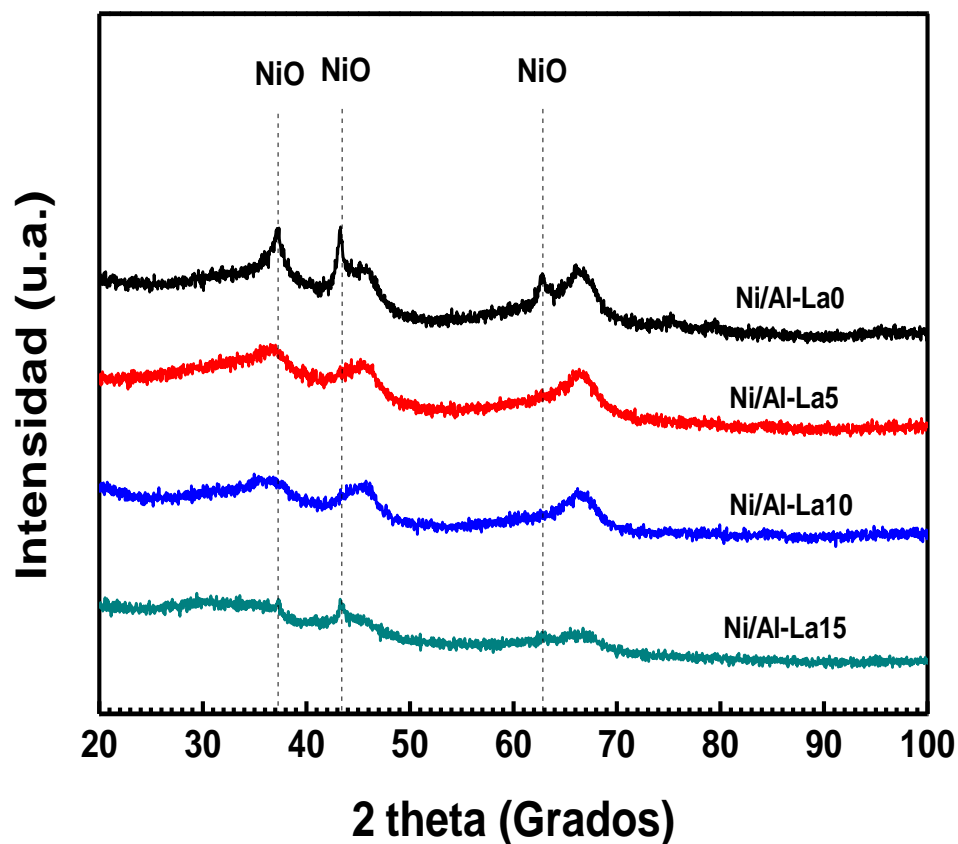


Figura 9. Difractogramas de Rayos X de catalizadores de Ni/Al₂O₃-La calcinados a 450°C

Como se puede observar en la Figura 9, hay picos que corresponden a la fase NiO principalmente en el catalizador Ni10La0, es decir, el que no contiene lantano. Con respecto a los demás catalizadores, no es muy notoria la fase NiO, por lo que podemos inferir que se encuentra mejor dispersada sobre la superficie.



A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a los catalizadores reducidos a 600 °C (Figura 10).

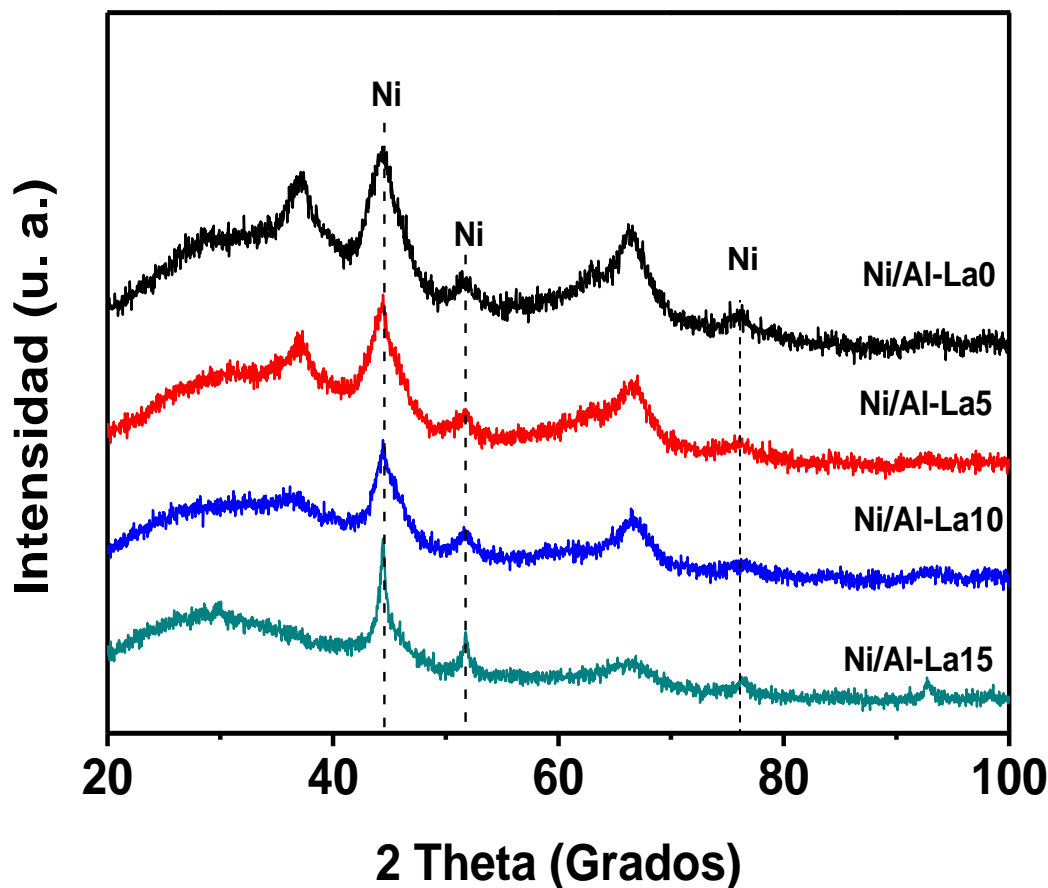


Figura 10. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de Ni/Al₂O₃-La reducidos a 600°C

En los difractogramas de la Figura 10 se pueden observar picos correspondientes a la fase Ni metálico. Estos picos están mejor definidos que los picos de la fase NiO (mostrados en la Figura 9) correspondientes a los catalizadores calcinados a 450°C. Estos resultados nos sugieren un aumento en el tamaño de las partículas de Ni metálico en los catalizadores a causa del tratamiento de reducción en flujo de H₂ a 600 °C.



3.3 Área BET

Los resultados de la determinación del área específica, volumen y diámetro de poro mediante adsorción de nitrógeno para los soportes, así como los catalizadores impregnados y calcinados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. Propiedades texturales de soportes y catalizadores calcinados

Muestra	Área (m ² /g)	Vol. De poro (cc/g)	d (nm)
Soportes			
Al-La0	391.9	1.425	14.5
Al-La5	367.2	1.144	12.5
Al-La10	363.5	0.822	9.1
Al-La15	366.7	0.254	5.3
Catalizadores calcinados a 450 °C			
Ni10/Al-La0	191	0.259	5.43
Ni10/Al-La5	332	0.474	5.71
Ni10/Al-La10	304	0.345	4.53
Ni10/Al-La15	314	0.295	3.74

La tabla 2 muestra que se obtuvieron soportes con una alta área específica mediante el método sol-gel, siendo la alúmina pura la que presenta la mayor área. Sin embargo, podemos observar que la incorporación de lantano modifica la estructura de los soportes, ya que a pesar de tener áreas similares, tanto el volumen de poro como el diámetro de poro disminuyen conforme aumenta el contenido de lantano.

La incorporación de Ni a los soportes produce un decremento en las propiedades texturales de los catalizadores calcinados. En general, los catalizadores que contienen lantano presentan una estructura más estable ya que el decremento de sus propiedades texturales es menor que en el caso del catalizador de alúmina pura.



3.3.1 Distribución de diámetro de poro (BJH)

A continuación se presentan las gráficas de distribución de diámetro de poro tanto de los soportes como de los catalizadores impregnados y calcinados a 450 °C.

Como se puede observar en la Figura 11, tenemos distribuciones muy uniformes de diámetro de poro de los soportes, en general el tamaño de poro se encuentra en la región de mesoporos, siendo la alúmina pura la que presenta una distribución de poros de mayor tamaño.

También se puede observar que conforme aumenta el contenido de lantano hay una disminución en el diámetro de poro.

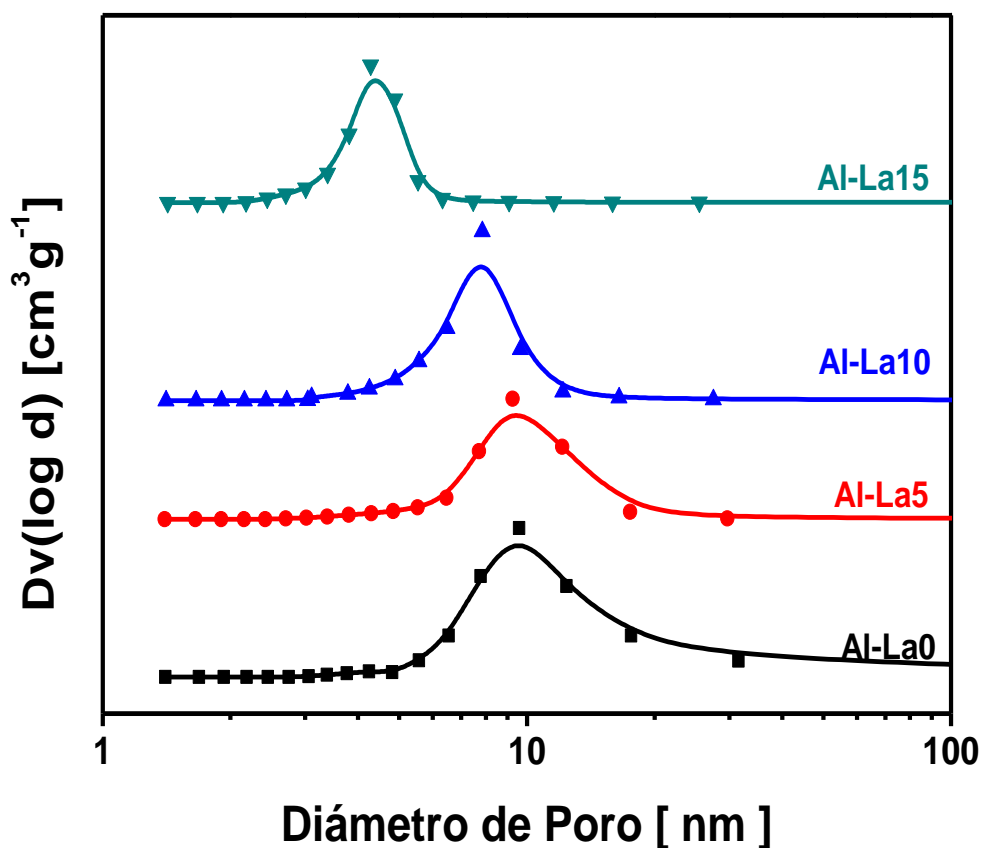


Figura 11. Distribución de diámetro de poro de soportes



Para el caso de los catalizadores ya impregnados y calcinados (Figura 12), podemos observar que hay una disminución en los diámetros de poro de todos los catalizadores, posiblemente esto se deba a la incorporación de níquel y/o modificaciones en la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

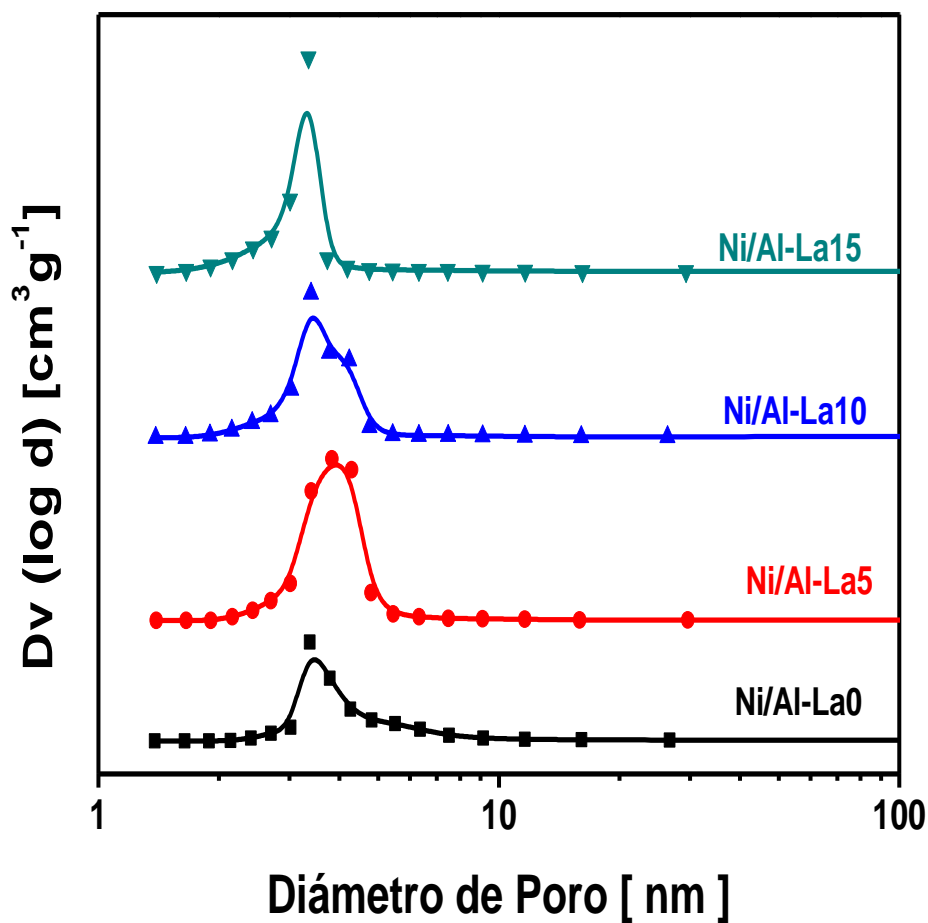


Figura 12. Distribución de diámetro de poro de catalizadores impregnados y calcinados a 450°C



3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de reducción correspondientes tanto a los soportes como a los catalizadores de Ni impregnado en los soportes de Al-LaX están representados en la Figura 13.

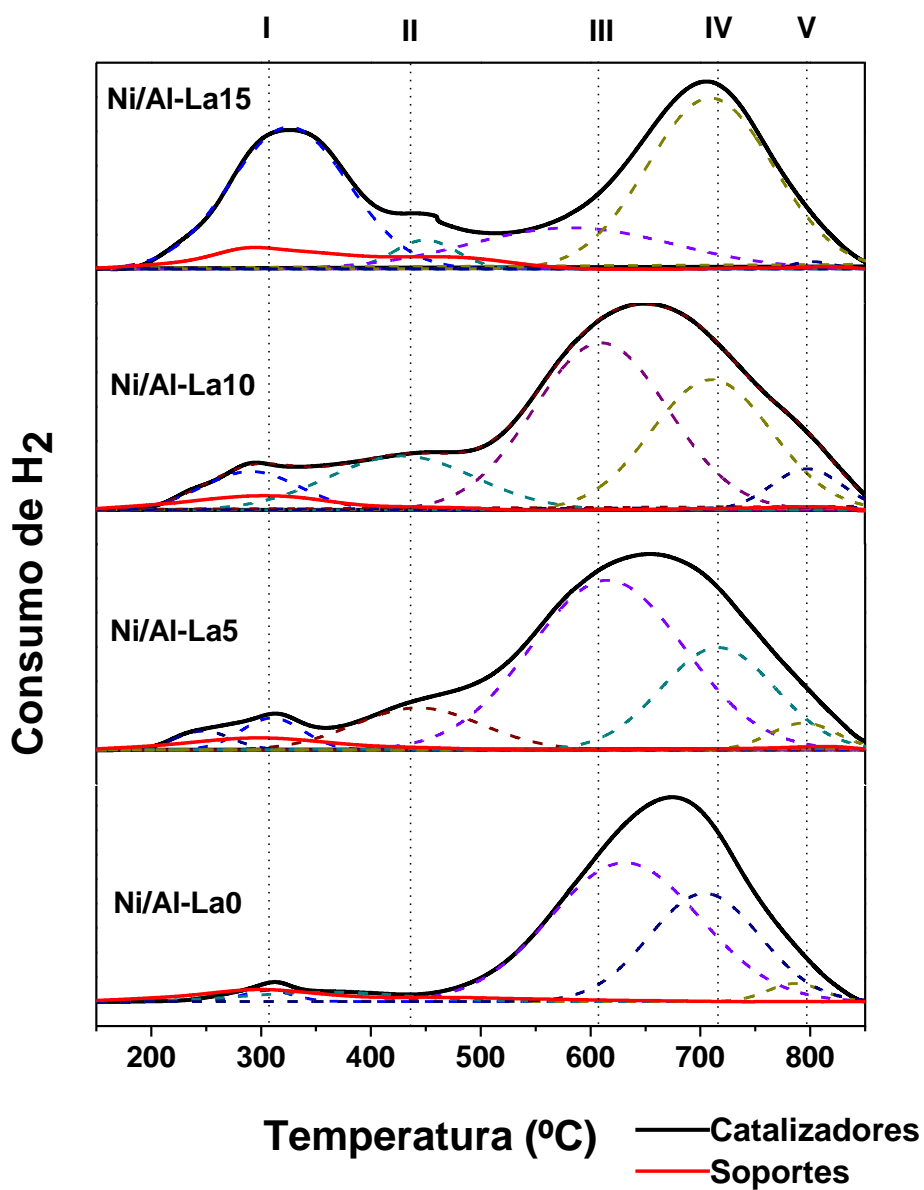


Figura 13. Perfiles de reducción a temperatura programada de soportes Al-LaX y catalizadores de Ni/Al-LaX (H₂ 5% / N₂, rampa de calentamiento 10°C/min)



Como se puede observar en la Figura 13, los soportes muestran un pequeño pico de reducción que se va haciendo más notorio conforme aumenta el contenido de lantano. En el capítulo 2 se mencionó que el lantano posee la propiedad de captar CO_2 a través de la formación de oxicarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), lo que podría explicar los pequeños picos en la reducción de los soportes, o bien, podrían deberse a residuos no eliminados durante la síntesis de los soportes.

En cuanto a los catalizadores ya impregnados con Ni, existen amplios picos de reducción que van desde los 200°C hasta los 800°C aproximadamente. Se realizó una deconvolución con ayuda del programa magicplot donde se encontraron diversos picos que nos indican diferentes pasos en el proceso de reducción de nuestro catalizador. Principalmente se encontraron cinco picos, aunque en algunos casos solo son apreciables cuatro.

De acuerdo a la literatura las partículas de NiO puras se reducen aproximadamente entre 230°C y 350°C , mientras que el pico de reducción para las partículas de NiO que tienen una interacción débil con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es a 545°C . Por otra parte a 670°C se describen las especies de Ni^{2+} que se encuentran formando un aluminato superficial NiAl_xO_y (también denominado espinela no estequiométrica) altamente disperso en la superficie del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Finalmente está reportado que a 770°C se lleva a cabo la reducción de especies de Ni que se encuentran formando una espinela de NiAl_2O_4 estequiométrica.

En los experimentos de reducción a temperatura programada que se presentan en éste trabajo, encontramos los picos correspondientes a partículas de NiO puras a 300°C aproximadamente (pico I), las partículas de Ni con una débil interacción con el soporte a 607°C (pico III), las partículas que forman espinelas no estequiométricas a 715°C (pico IV), así como las estequiométricas a la temperatura de 797°C (pico V), y además encontramos un pico a 436°C que sólo se encuentra en los catalizadores que contienen lantano, por lo que podría asociarse a partículas de NiO que están interactuando con el lantano.



A continuación se presenta una tabla con la contribución de cada pico en % en el área para los catalizadores de Ni/Al-LaX.

Tabla 3 Contribución de cada pico en % en área

	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV	Pico V
Ni/Al-La0	5.7	-	58.1	33.5	2.8
Ni/Al-La5	6.3	11.1	54.4	24.3	3.8
Ni/Al-La10	7.1	15.1	42.6	29.7	5.5
Ni/Al-La15	34.6	3.8	17.3	44.3	-

Como se puede observar, la adición de lantano disminuye las especies de NiO que tienen una interacción débil con el soporte (Pico III).

Entre los catalizadores que contienen lantano, se observa un incremento en las especies de NiO que forman espinelas no estequiométricas (Pico IV) conforme aumenta su contenido de lantano.



3.5 Oxidación a temperatura programada

Los perfiles de oxidación correspondientes a los catalizadores después de dejarlos reaccionar a 500 °C con una alimentación de 1mL/h de la mezcla etanol agua (relación molar 1:3) y un flujo de 60 mL/min de Ar como portador se presentan a continuación.

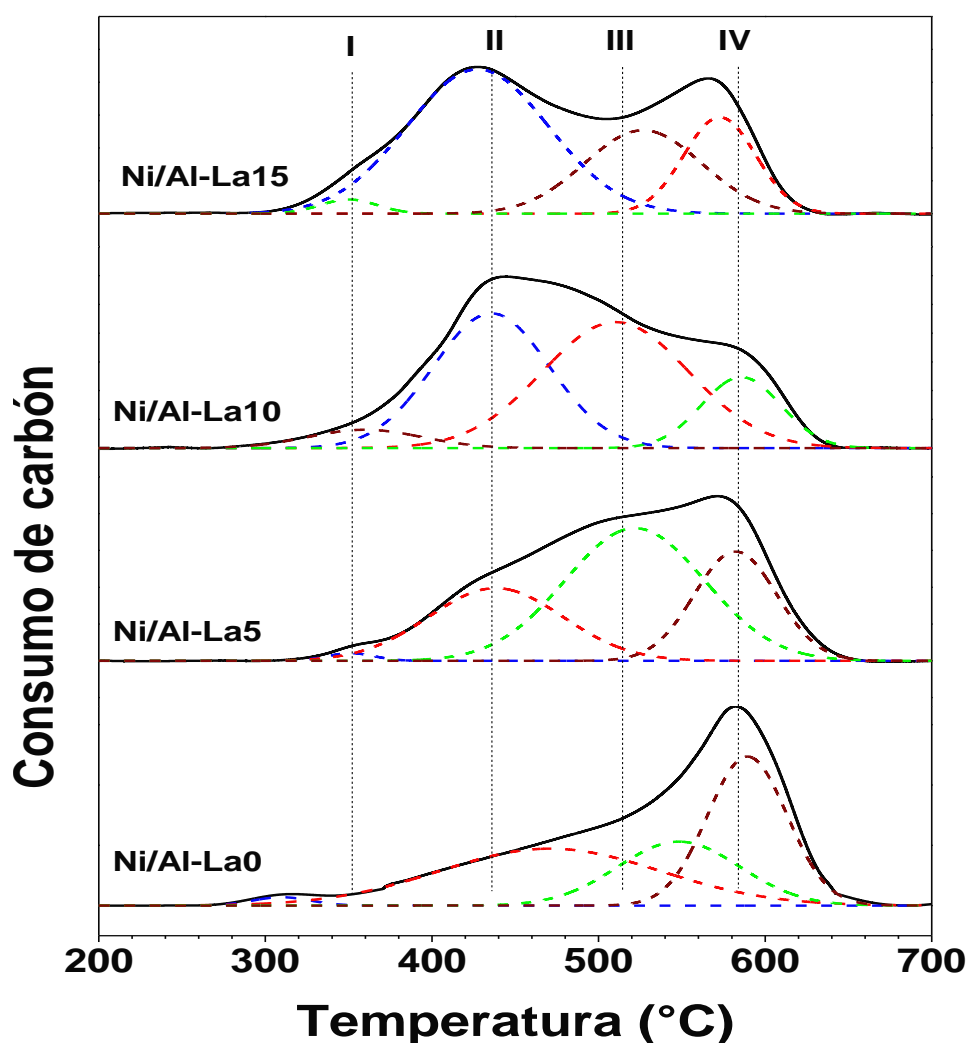


Figura 14. Perfiles de oxidación a temperatura programada de catalizadores de Ni/Al-LaX (O₂ 20% / He, rampa de calentamiento 10°C/min)



En la Figura 14, tenemos un amplio pico de oxidación que va desde los 300 hasta los 660 °C aproximadamente. Se realizó una deconvolución mediante el programa magicplot y se encontraron cuatro picos de oxidación, correspondientes a diferentes fases de carbono. Se acepta que los enlaces saturados C-C tales como el del carbón amorfo tiende a oxidarse a menores temperaturas que el carbón grafitico y carbón filamentosos [33] [34].

A continuación se presenta una tabla con las contribuciones de los picos en % en el área para cada catalizador empleado.

Tabla 4 Contribuciones de cada pico en TPO en % en área

% en áreas				
	Pico I	Pico II	Pico III	Pico IV
Ni/Al-La0	1.46	38.44	23.86	36.25
Ni/Al-La5	0.95	25.89	49.20	23.96
Ni/Al-La10	4.98	37.41	44.12	13.49
Ni/Al-La15	2.13	53.88	25.65	18.34

El pico I tiene una intensidad muy débil en todos los catalizadores, éste puede ser atribuido a átomos de carbón adsorbidos en la superficie. El pico II se atribuye a la formación de carbón amorfo. El pico III se atribuye a la formación de carbono filamentosos y finalmente el pico IV, que es el de mayor temperatura, se atribuye a la formación de carbono grafitico.

Entre los catalizadores que contienen Lantano se puede observar que cuando aumenta la concentración de éste (La) también hay un aumento en la formación de carbono amorfo mientras que la formación de carbono filamentosos disminuye.

Se observa que el catalizador que no contiene Lantano es el que mayor cantidad de carbono grafitico produce.



3.6 Microscopia electrónica de transmisión

A continuación se muestran las imágenes obtenidas de microscopia electrónica de transmisión (El microscopio empleado fue un JEOL FEG 2010 FASTEM) para el catalizador Ni/Al-LaO después de reacción.

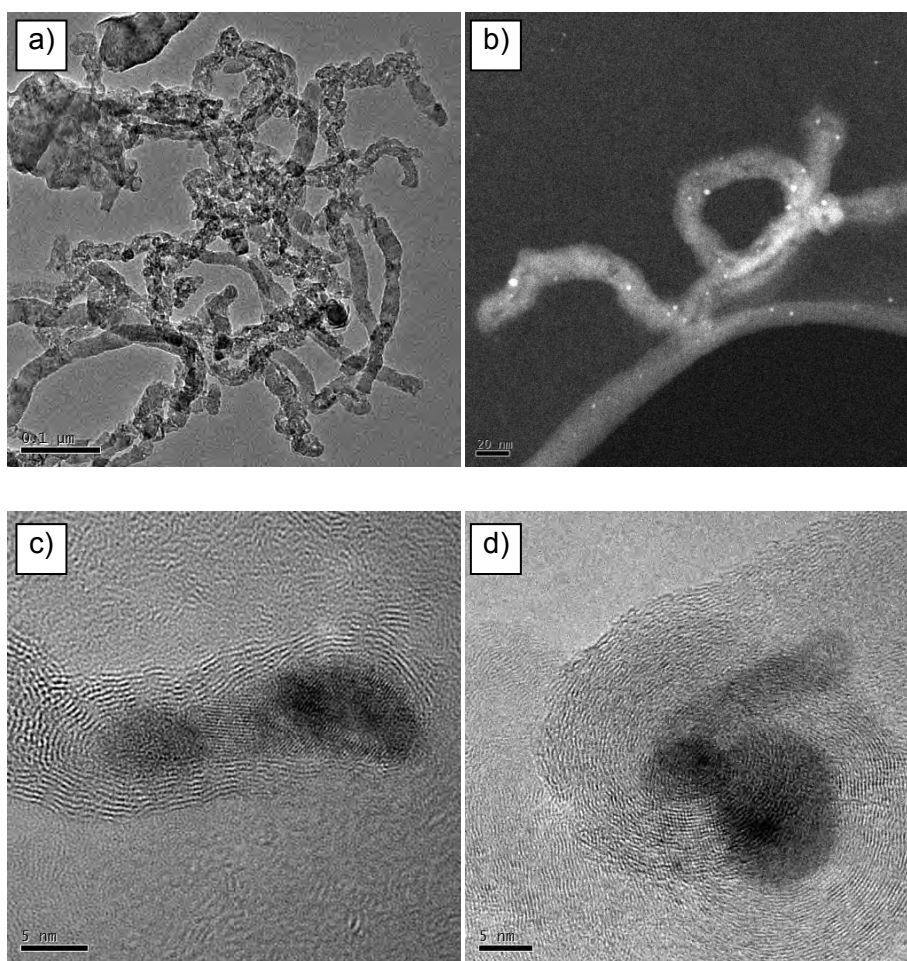


Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para el catalizador Ni/Al-LaO después de la reacción

Las imágenes a) y b) muestra tubos de carbón de varios nm de largo. La imagen b) es una imagen de contraste Z que permite observar las partículas de Ni (puntos brillantes) dentro del nanotubo de carbón. Las imágenes c) y d) muestran estructuras de carbón encapsulando a partículas de Ni.



3.7 Actividad catalítica

En la Figura 16 se muestran los resultados de actividad catalítica de los catalizadores de Ni/Al-LaX evaluados de 400 a 600 °C en la reacción de reformado húmedo de etanol. Como se puede observar en la Figura, no existen diferencias significativas entre las actividades de los distintos catalizadores utilizados. La conversión de todos los catalizadores va desde un 20% a 400 °C hasta un 94% aproximadamente a 600°C. Es probable que no alcancen el 100 % de conversión debido a la formación de coque, ya que éstas conversiones están calculadas a partir del balance de reactivos y productos.

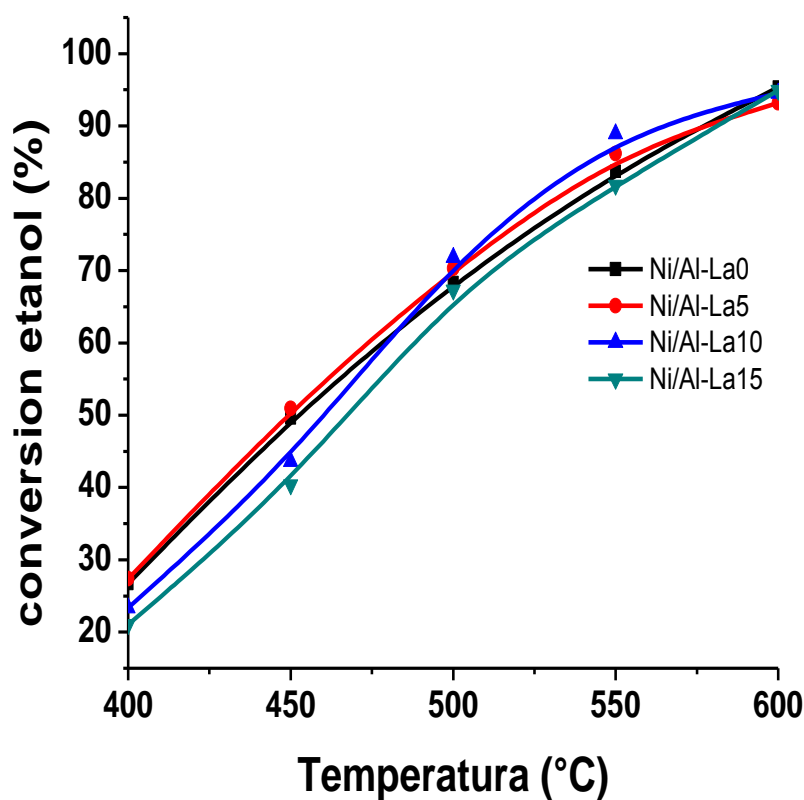


Figura 16. Curva de actividad catalítica en función de la temperatura



Aunque la actividad que exhiben los catalizadores de Ni soportados es muy similar, su selectividad varía bastante. A continuación se presentan las gráficas de selectividad de los catalizadores Ni/Al-LaX a las temperaturas de 400°C, 500°C y 600 °C.

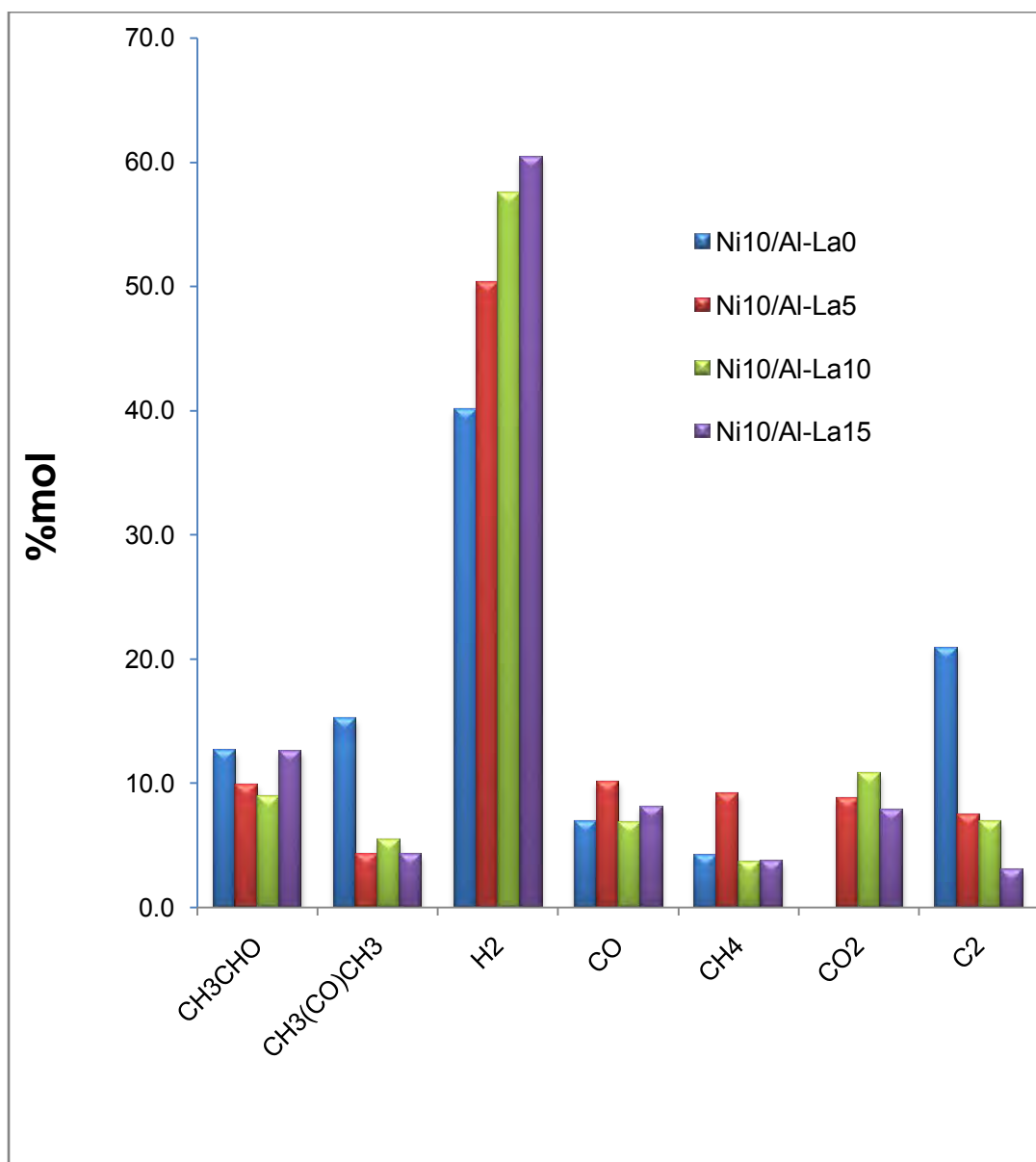


Figura 17. Selectividad de Productos a 400°C

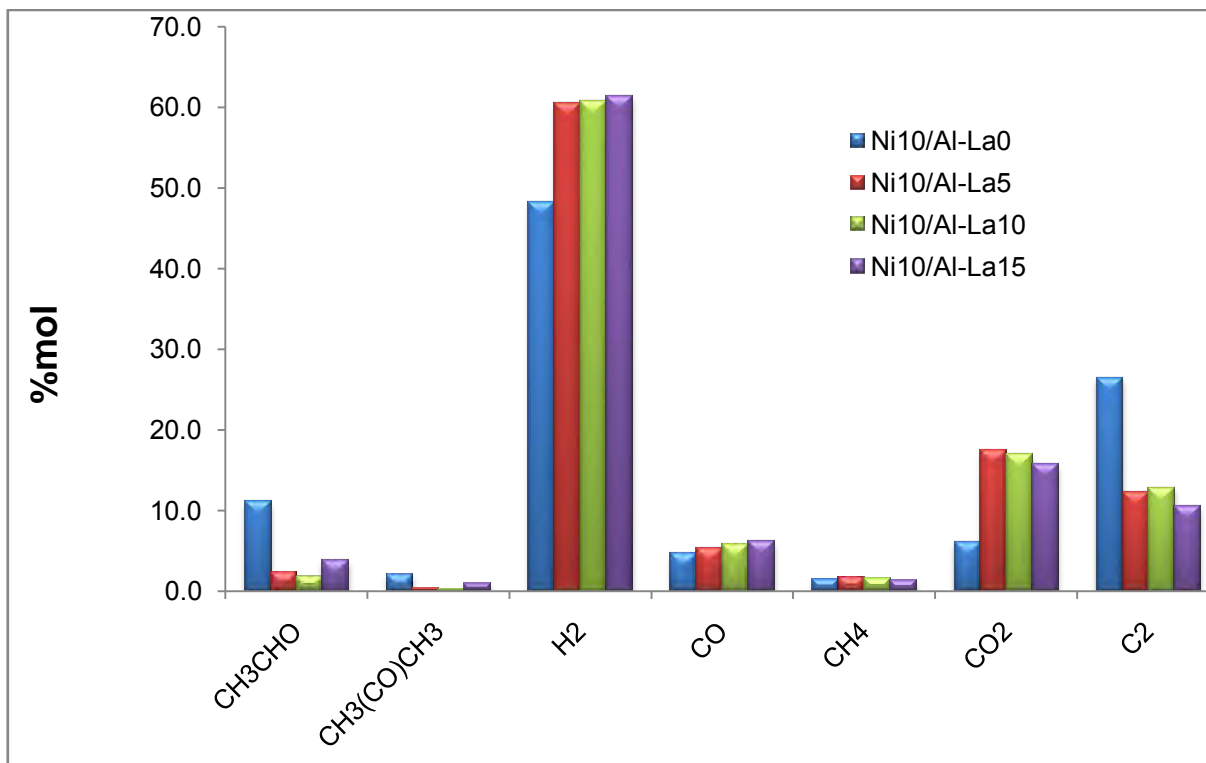


Figura 18. Selectividad de Productos a 500°C

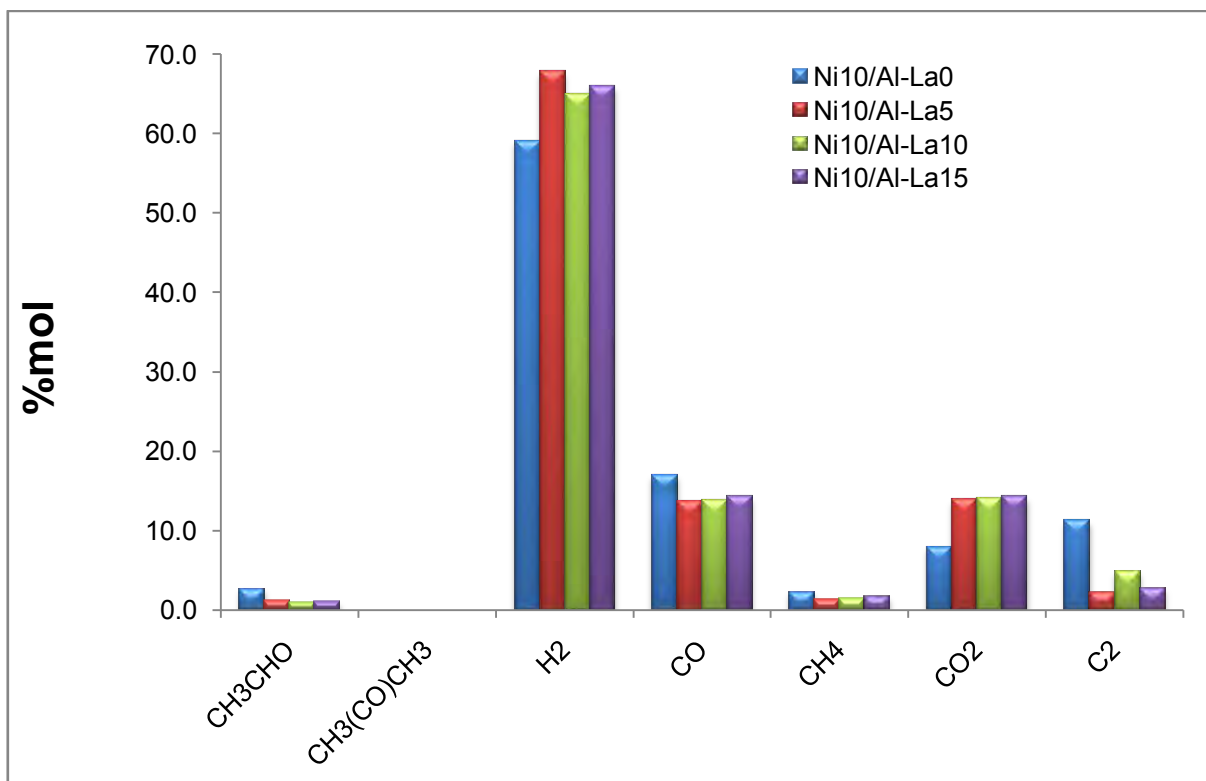


Figura 19. Selectividad de Productos a 600°C



A 400 °C se puede observar que la selectividad hacia hidrogeno aumenta conforme aumenta el contenido de lantano, mientras el catalizador Ni/Al-La0 presenta una selectividad hacia el hidrógeno de 40%, el catalizador de Ni/Al-La15 presenta una selectividad de aproximadamente el 60%. Por otra parte el catalizador que no contiene lantano es más selectivo principalmente hacia dos subproductos:

- Etileno, donde presenta una selectividad del 21% mientras que los catalizadores con lantano tienen una selectividad menor al 10%, y
- Acetona, donde presenta una selectividad del 15%, mientras que los catalizadores que cuentan con lantano tienen una selectividad de aproximadamente 5%, lo que nos indica la influencia que tiene la adición de lantano en la selectividad.

A 500 °C se observa un aumento en la selectividad hacia etileno, de hecho podría decirse que hay un máximo en la producción de etileno para todos los catalizadores empleados. Sin embargo, el catalizador Ni/Al-La0 que no contiene lantano sigue siendo el que más etileno produce. También se observa una disminución en la selectividad hacia acetona y acetaldehído, así como un aumento en la selectividad de CO₂. Se siguen observando las mismas diferencias entre el catalizador soportado en alúmina pura y aquellos que contienen lantano.

A 600 °C ya no se observa producción de acetona y existen rastros de acetaldehído y de metano. También disminuye la selectividad hacia etileno, en especial en el catalizador Ni/Al-La5. Se tiene una mayor selectividad hacia el hidrógeno como lo indica la termodinámica de la reacción. Siendo una reacción endotérmica se ve favorecida a altas temperaturas. Entre los catalizadores que contienen lantano no se observan grandes diferencias, pero el catalizador de Ni soportado en alúmina pura si presenta algunas diferencias a tomar en cuenta; su selectividad hacia hidrógeno y CO₂ es menor, mientras que la selectividad a productos no deseados como acetaldehído, CO, metano y etileno es mayor en comparación con los catalizadores que contienen lantano.



El producto de ésta reacción que más nos interesa es el hidrógeno, por lo que en la Figura 20 se muestra una gráfica de los moles de H_2 por cada mol de etanol alimentado. Es evidente que la adición de lantano favorece la formación de hidrógeno. El catalizador de Ni/Al-La0 que no contiene lantano es el menos selectivo hacia el Hidrógeno en comparación con aquellos que si lo tienen. Los catalizadores con un contenido de 5% y 15% de lantano muestran tener una mejor selectividad que el que contiene 10%; sin embargo, la diferencia entre estos es muy pequeña.

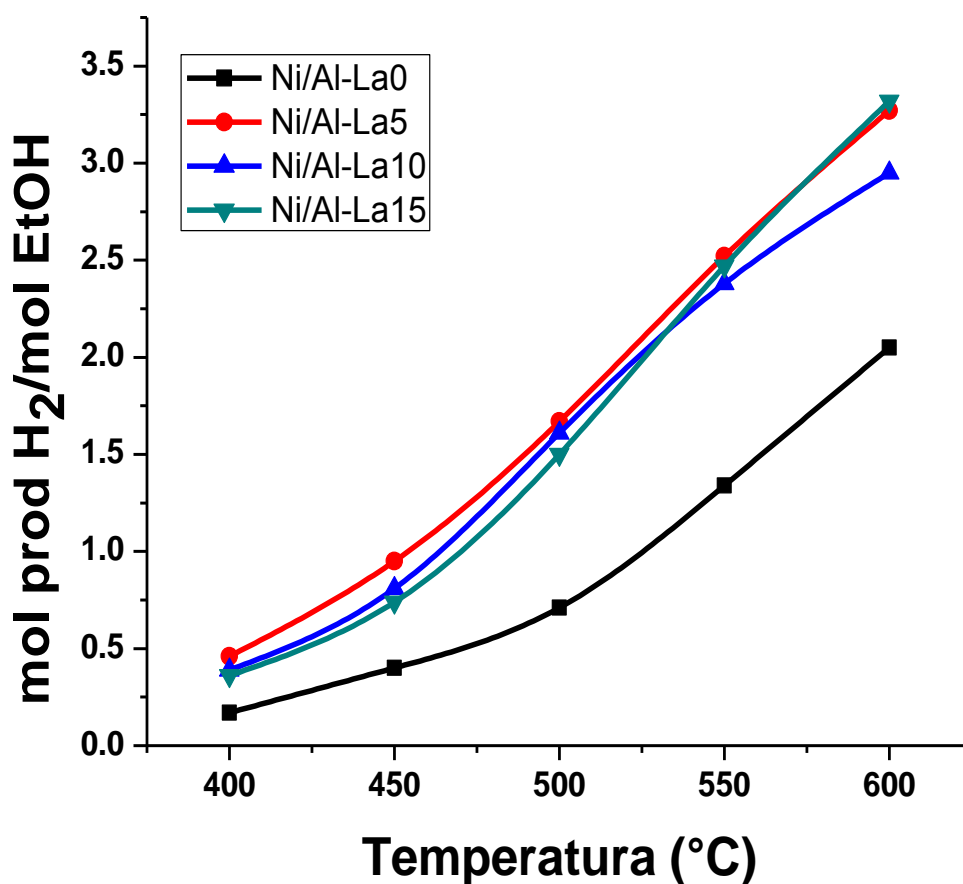


Figura 20. Selectividad de Hidrógeno en Función de la Temperatura



3.8 Desactivación

La desactivación de los catalizadores en función del tiempo se realizó a la temperatura de 500 °C. A continuación se muestra la gráfica de selectividad de hidrógeno en función del tiempo.

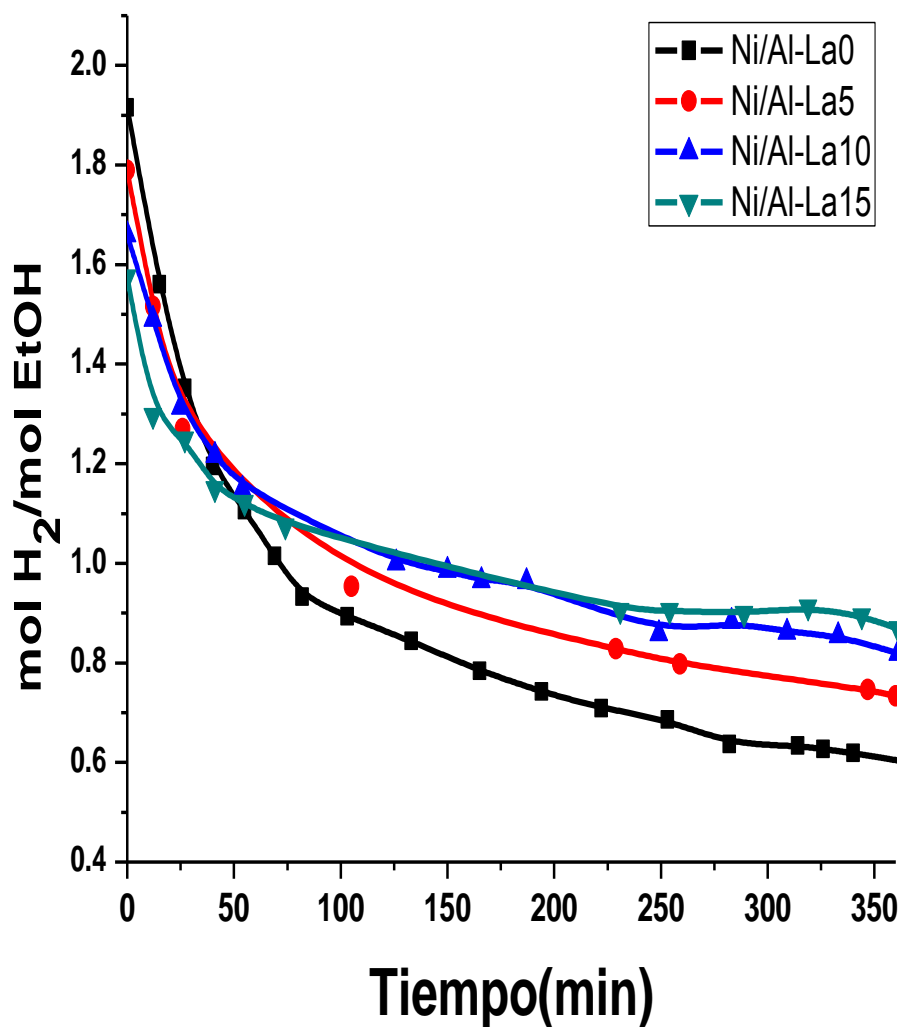


Figura 21. Selectividad de Hidrógeno en función del tiempo a 500°C



Como se puede observar en la Figura 22, a 500 °C el contenido de lantano influye directamente en la desactivación del catalizador, siendo el catalizador Ni/Al-La0 el que se desactiva más rápidamente, conforme aumenta el contenido de lantano la desactivación va siendo más lenta.

En todos los catalizadores se observa una desactivación rápida durante los primeros 50 minutos y posteriormente la pendiente de desactivación se va volviendo más lenta.

La desactivación de los catalizadores se debe a tres principales motivos: un cambio en la estructura del soporte, un envenenamiento de los sitios activos, y la sinterización de las partículas. Las dos primeras son muy rápidas, mientras que la sinterización suele ser más lenta.

Como ya se mencionó anteriormente en la reacción de reformado húmedo de etanol se produce coque, el cual viene siendo un veneno para nuestro catalizador porque bloquea o recubre los sitios activos. En la Figura 17, donde se muestra la selectividad de los productos en la reacción a 500 °C, se puede observar que a mayor contenido de lantano, la selectividad hacia etileno es menor, el cual sabemos que es un precursor del coque. Por lo que podemos inferir que el contenido de lantano le da una mayor vida útil a los catalizadores debido a la disminución de la producción de etileno.



Conclusiones

Se logró la preparación de soportes con una alta área específica por el método de sol-gel. La estructura del soporte se vio modificada por la adición de lantano, generando con ello volúmenes y diámetros de poro más pequeños conforme se aumentó la cantidad de lantano.

La incorporación de Ni a los soportes por el método de impregnación por mojado incipiente mostró ser un buen método, ya que de acuerdo a los resultados de ICP se obtuvieron catalizadores con una carga de Ni cercana a la deseada del 10% en peso.

En los perfiles de reducción de las muestras calcinadas se observaron amplios picos de reducción desde los 200 hasta los 800 °C. En éste rango de temperaturas se detectaron picos asociados a partículas de NiO puras a 300 °C, principalmente en el catalizador Ni/Al-La15, especies de NiO que tienen una interacción débil con el soporte a 600 °C aproximadamente, especies de Ni²⁺ que forman un aluminato superficial NiAl_xO_y (espinela no estequiométrica) a 715 °C, y especies de Ni que se encuentran formando una espinela estequiométrica NiAl₂O₄ a 797°C.

Se observó que la adición de lantano propicia una disminución en las especies de NiO que tienen una interacción débil con el soporte.

En el catalizador de Ni/Al-La0 se identificaron estructuras de carbón que encapsulaban partículas de Ni, mediante microscopia electrónica de transmisión.



La actividad de los catalizadores en la reacción de reformado húmedo de etanol es muy semejante para los cuatro catalizadores utilizados; sin embargo, la selectividad muestra ser diferente. El catalizador que no contiene lantano muestra una mayor selectividad hacia etileno y hacia acetaldehído, mientras que los catalizadores que contienen lantano son más selectivos hacia el hidrógeno.

La estabilidad de los catalizadores se ve beneficiada por la adición de lantano, siendo el catalizador Ni/Al-La15 el que muestra una mejor estabilidad a 500 °C; el catalizador Ni/Al-La0 que no contiene lantano es el menos estable.

El análisis de los TPO de los catalizadores que contienen lantano, mostró que a mayor contenido de lantano la producción de coque grafitico disminuía, aumentando la de coque amorfo. Por lo que si quisiera reactivarse el catalizador se requeriría una menor energía.



BIBLIOGRAFÍA

1. *Fuel cells: Principles, Types, Fuels and Applications*. **Karrette, Linda**. 2000, Chem. Py Chem, págs. 162-193.
2. *Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst*. **Sania M. de Lima, Ivna O. da Cruz, et. al**. 2008, Journal of Catalysis, págs. 356-358.
3. *Production of hydrogen*. **Fatsikostas, A.N., Kondarides, D.I. and Verykios, X.E.** 2002, Catalysis Today, págs. 75, 145-.
4. *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*. **Meng Ni, Dennis Y. C. Leung**. 2007, International Journal of Hydrogen Energy, págs. 3238-3247.
5. *Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalyst. Influence of lanthanum loading*. **Sánchez-Sánchez, R. M Navarro**. 2007, Catalysis today, págs. 336-345.
6. *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts*. **Verykios, Z. L. Zhang y X. E.** 1996, Applied Catalysis, págs. 109-133.
7. *Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review*. **A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari**. 2005, Energy and fuels, págs. 2098-2106.
8. *Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production*. **M. Benito, J. L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona**. 2005, Journal of Power Sources, págs. 11-17.
9. *Reaction Network of Steam Reforming of Ethanol over Ni-based Catalysts*. **A. N. Fatsikostas, X. E. Verykios**. 2004, Journal of Catalysis 225, págs. 439-452.
10. *Ethanol steam reforming on Rh/Al₂O₃ catalysts*. **Cavallaro, S.** 2000, Energy & Fuels 14, págs. 1195-1199.
11. *Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuels cells*. **P. D. Vaidya, A. E. Rodrigues**. 2006, Chemical Engineering Journal 117, págs. 39-49.
12. *Direct Production of hydrogen from ethanolic aqueous solution over oxide catalysts*. **J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs**. 2001, Chemical Communications, págs. 641-642.
13. *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst*. **M. A. Goula, S.K. Kontou, P. E. Tsiakaras**. 2004, Applied Catalysis, págs. 135-144.



-
14. *Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming*. **G. A. Deluga, J. R Salge, L. D. Shmidt, X. E. Varykios**. 2004, *Science*, págs. 993-997.
15. *H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO*. **F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, S. Cavallaro**. 2004, *Catalysis Communications*, págs. 611-615.
16. *Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application*. **J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao**. 2004, *International Journal of Hydrogen Energy*, págs. 1075-1081.
17. *Study of Ni catalyst on different supports to obtain synthesis gas*. **F. Pompeo, N. N. Nichio, O. A. Ferretti, D. Resasco**. 2005, *International Journal of Hydrogen Energy*, págs. 1399-1405.
18. *Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts*. **A. Erdohelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán**. 2006, *Catalysis Today*, págs. 367-376.
19. *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/aL₂O₃ Catalyst*. **S. Cavallaro, V. Chiodo, A. Vita, S. Freni**. 2003, *Journal of Power Sources*, págs. 10-16.
20. *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation*. **V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos**. 2002, *Journal of Power Sources*, págs. 26-34.
21. *Design of a surface alloy catalyst for steam*. **F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B.S. Clausen, B. Hammer, A.M. Molenbroek**. 1998, *Science*, págs. 1913-1915.
22. *Ethanol oxidative steam*. **V. Fierro, O. Akdim, H. Provendier, C. Mirodatos**. 2005, *Journal of Power Sources*, págs. 659-666.
23. *Hydrogen from steam reforming of ethanol characterization and performance of copper-nickel supported catalysts*. **F.J. Mariño, E.G. Cerella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M.A. Laborde**. 1998, *International Journal Hydrogen Energy*, págs. 1095-1101.
24. *Hydrogen production via catalytic gasification of ethanol. A mechanism proposal over copper-nickel catalysts*. **F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde**. 2004, *International Journal of Hydrogen Energy* 29, págs. 67-71.
25. *Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts*. **J.S. Lisboa, D.C.R.M. Santos, F.B. Passos, F.B. Noronha**. 2005, *Catalysis Today*, págs. 15-21.
26. *Characterization of Ca-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂*. **Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima**. 2003, *Applied Catalysis*, págs. 381-387.



27. *Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming*. **S. Natesakhawat, R.B. Watson, X. Wang, U.S. Ozkan**. 2005, *Journal of Catalysis*, págs. 496-508.
28. *Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane*. **S. Natesakhawat, O. Oktar, U.S. Ozkan**. 2005, *Journal of Molecular Catalysis*, págs. 133-146.
29. *Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts*. **Y. Ogawa, M. Toba, Y. Yoshimura**. 2003, *Applied Catalysis*, págs. 213-225.
30. *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*. **F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio**. 2005, *Journal of Catalysis*, págs. 464-477.
31. *Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications*. **V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos**. 2002, *Catalysis Today*, págs. 141-144.
32. **D. Skoog, F. Holler, T. Nieman**. *Principios de análisis instrumental*. Madrid : McGraw-Hill, 2001.
33. *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts*. **B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco**. 2000, *Chemical Physics Letters*, págs. 497-503.
34. *In situ TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes*. **J. E. Herrera, D. E. Resasco**. 2003, *Chemical Physics Letters*, págs. 302-309.
35. *Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst*. **Sania M. de Lima, Ivna O. da Cruz, et. al**. 2008, *Journal of Catalyst*, págs. 356-358.
36. *Effect of sodium addition on the performance of Co-ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol*. **J. Llorcar, N. Homs, J. Sales, J. L.G. Fierro, P. R. Piscina**. 2004, *Journal of Catalysis* 222, págs. 470-480.
37. *Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol*. **F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima**. 1998, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, págs. 253-259.
38. **Suárez, Luis M. Caballero**. *Introducción a la catálisis heterogénea*. s.l. : Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá) Facultad de Ingeniería, 2002 .