



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DESARROLLO DE CATALIZADORES $\text{NiCu}/(\text{CeO}_2)_x\text{-(ZrO}_2)_y$ PARA LA REACCIÓN DE
DESPLAZAMIENTO DE VAPOR DE AGUA.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
I.Q. SANDRA BEATRIZ AGUIRRE VEGA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. SERGIO FUENTES MOYADO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DR. GABRIEL ALONSO NÚÑEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

Ensenada, Baja California, México, Abril de 2015.



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.

AGRADECIMIENTOS

“A mi madre María Francisca Vega Ruiz y a mi padre Carlos Aguirre Osuna, por todos sus esfuerzos de crianza, así como en mi formación inicial y que promovieron en mí el deseo de aprendizaje y superación que me ha traído a este punto de mi vida”.

A mis mejores amigas, por estar, por promover en mí la superación, por hacer la vida más bonita.

A quienes compartieron conmigo su tiempo y conocimientos durante mi estadía en la institución, amigos, compañeros y profesores.

A los técnicos de los equipos de SEM, TEM Y DRX, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, y Eloísa Aparicio respectivamente, por su invaluable apoyo en la utilización del equipo, conocimientos compartidos y obtención de resultados. Así como al encargado del laboratorio de catálisis Dr. Erick Flores por su cooperación y asistencia en el laboratorio.

A los profesores, que pacientes impartieron sus clases de manera ejemplar y de quienes aprendí muchas cosas.

A mi Tutor Dr. Trino Armando Zepeda Partida, por proveerme de guía, conocimientos, motivación, materiales y equipos necesarios, facilitando en gran medida la culminación de esta tesis.

Dedicada a mi familia.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
ÍNDICE.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
TABLA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMEN.....	x
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS.....	10
CAPÍTULO 4. JUSTIFICACIÓN.....	11
CAPÍTULO 5. OBJETIVOS.....	14
5.1 Objetivo General.....	14
5.2 Objetivos Específicos.....	14
CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA.....	15
6.1 Reactivos utilizados.....	15
6.1.1 Para la preparación de los soportes y catalizadores.....	15
6.1.2 Para la evaluación catalítica.....	15
6.2 Métodos de síntesis de los soportes.....	16
6.3: Preparación de los catalizadores.....	19
6.4: Evaluación catalítica.....	19
6.5: Caracterización.....	20
CAPÍTULO 7. RESULTADOS.....	22
7.1 Efecto del método de síntesis sobre el área superficial del soporte $(\text{CeO}_2)_x-(\text{ZrO}_2)_y$	22
7.1.1 Propiedades texturales (área superficial).....	22
7.1.2 Estudio de la cristalinidad de las muestras.....	26

7.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	27
7.1.4 Evaluación catalítica de los soportes seleccionados en la reacción de WGS.....	29
7.2. Estudio del efecto de la relación atómica Ce/Zr en los catalizadores CuNi/(CeO ₂) _x –(ZrO ₂) _y para la reacción WGS.....	33
7.2.1 Propiedades texturales.....	33
7.2.2 Estudio de la cristalinidad de las muestras.....	34
7.2.3 Microscopía Electrónica de barrido.....	38
7.2.4 Microscopía electrónica de Transmisión.....	40
7.2.5 Evaluación catalítica de los catalizadores CuNi/(CeO ₂) _x –(ZrO ₂) _y para la reacción WGS.....	43
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES.....	60
CAPITULO 9: RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	62
CAPÍTULO 10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	63
10.1 Cromatografía.....	63
10.2 Determinación del área superficial.....	65
10.3 Difracción de rayos X.....	66
10.4 Microscopía electrónica de barrido.....	67
10.5 Microscopía electrónica de transmisión.....	69
ANEXOS.....	71
BIBLIOGRAFÍA.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de reacción y termodinámica de la reacción WGS.....	5
Figura 2. Área BET, Diámetro de poro y Volumen de poro de las muestras S1–S13.....	24
Figura 3. Patrones de difracción indizados de las muestras S2, S3, S4, S12 y S13.....	26
Figura 4. Análisis de EDS y Micrografías de la Topografía de S12, antes y después de la impregnación.	27
Figura 5. Análisis de EDS y Micrografías de la Topografía de S13, antes y después de la impregnación.	28
Figura 6. Perfil de conversión del CO en función de la temperatura.	29
Figura 7. Efecto de la composición de la alimentación en la conversión de CO.....	30
Figura 8. Efecto del agua sobre la conversión de CO a 340 °C para S13.	31
Figura 9. Estudio de la estabilidad catalítica en WGS para el catalizador S13.....	32
Figura 10. Propiedades texturales de ZRS, M1S, M2S, M3S, M4S y CES.	34
Figura 11. Efecto de la impregnación en el Área superficial.....	34
Figura 12. Patrones de difracción de los soportes.....	36
Figura 13. Identificación de las especies de Cu y Ni en los patrones de difracción.	38
Figura 14. Micrografías de M1S, M2S y M3S a 50 nm.	40
Figura 15. Micrografías de a)M1S, b)M2S y c)M3S.	41
Figura 16. Micrografías de alta definición de M2S.....	42
Figura 17. Perfil catalítico comparativo de los catalizadores.	43
Figura 18. Conversión de CO del catalizador CEC a 220, 250, 280, 310, 340 y 370 °C.....	44
Figura 19. Perfil de desactivación de CEC.	45
Figura 20. Conversión de CO del catalizador ZRC a 220 °C, 250 °C, 280 °C, 310 °C, 340 °C y 370 °C.....	46
Figura 21. Perfil de desactivación de ZRC, a 370 °C.....	47
Figura 22. Conversión de CO del catalizador M1C a 220 °C, 250 °C, 280 °C, 310 °C, 340 °C y 370 °C.....	48
Figura 23. Perfil de desactivación de M1C.....	48
Figura 24. Conversión de CO del catalizador M2C a diferentes temperaturas.....	49
Figura 25. Perfil de desactivación de M2C.....	50

Figura 26. Conversión de CO del catalizador M3C a diferentes temperaturas.....	51
Figura 27. Perfil de desactivación de M3C.....	51
Figura 28. Conversión de CO del catalizador M4C a diferentes temperaturas.....	52
Figura 29. Perfil de desactivación de M4C.....	53
Figura 30. Efecto de la concentración de CO en la WGSR a 220 °C.	56
Figura 31. Efecto de la concentración de CO en la WGSR a 250 °C.....	56
Figura 32. Efecto de la concentración de CO en la WGSR a 280 °C.	57
Figura 33. Efecto de la concentración de CO en la WGSR, a 310 °C.....	57
Figura 34. Efecto de la concentración de CO en la WGSR, a 340 °C.....	58
Figura 35. Efecto de la concentración de CO en la WGSR, a 370 °C.....	58
Figura 36. Esquema de un cromatógrafo de gases.	64
Figura 37. Ley de Bragg	66
Figura 38. Partes principales de un SEM.....	68
Figura 39. Partes principales de un TEM.	69
Figura 40. Imágenes de EDS de las muestras S2, S3 y S4, antes y después de la impregnación.	71
Figura 41. Micrografía de CES obtenida por SEM.....	72
Figura 42. Micrografía de ZRS obtenida por SEM.....	72
Figura 43. Micrografía de M1S obtenida por SEM.....	73
Figura 44. Micrografía de M2S obtenida por SEM.....	73
Figura 45. Micrografía de M3S obtenida por SEM.....	74
Figura 46. Micrografía de M4S obtenida por SEM.....	74
Figura 47. Micrografía de CEC obtenida por SEM.....	75
Figura 48. Micrografía de M1C obtenida por SEM	75
Figura 49. Micrografía de M2C obtenida por SEM	76
Figura 50. Micrografía de M3C obtenida por SEM	76
Figura 51. Micrografía de M4C obtenida por SEM	77
Figura 52. Patrones de difracción de rayos X antes y después de la impregnación de los soportes.	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Detalles de los métodos de preparación de las muestras S1–S13.....	18
Tabla 2. Área BET, diámetro de poro y volumen de poro de las muestras S1–S13.	23
Tabla 3. Área BET, diámetro de poro y volumen de poro de las muestras S2, S3, S4, S12 y S13,	25
Tabla 4. Composición química de los soportes.....	28
Tabla 5. Descripción de las muestras.	33
Tabla 6. Parámetro de red, tipo de estructura, y tamaño de cristal de los soportes.....	37
Tabla 7. Composición Química de los soportes.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS

A_{BET}	Área superficial BET.
BET	Método Brunauer–Emmett–Teller utilizado para determinar el área superficial de un sólido.
D_{poro}	Diámetro de poro.
EDS	Espectrómetro de Energía Dispersiva por sus siglas del inglés “Energy Dispersive Spectrometer”.
FCC	Tipo de estructura cristalina cúbica centrada en las caras por sus siglas del inglés “Face Centered Cubic”.
FID	“Flame Ionization Detector”. Tipo de detector en un cromatógrafo de gases.
GHSV	Por sus siglas en inglés Gas Hourly Space Velocity. Es también denominada Velocidad espacial. Para alimentación gaseosa.
HT	“High temperature”, referido a las altas temperaturas de operación de la reacción de desplazamiento de vapor de agua.
HPLC	“High–Performance Liquid Chromatography” referida a la Cromatografía líquida de alta eficacia.
LT	“Low Temperature”, referido a las bajas temperaturas de operación de la reacción de desplazamiento de vapor de agua.
M	Molaridad.
P	Presión.
SGSC	“Sour Gas Shift Catalysts”, referido a los catalizadores de gas amargo.
SEM	Microscopía electrónica de barrido por sus siglas en inglés “Spectroscopy Electron Microscopy”.
T	Temperatura.
TCD	“Thermal Conductivity Detector”. Tipo de detector en un cromatógrafo de gases.
TEM	Transmission Electron Microscopy. Microscopía de Transmisión de Electrones.
V_{poro}	Volumen de poro.
WGS	“Water Gas Shift”.
WGSR	“Water Gas Shift Reaction” o bien Reacción de Desplazamiento de Vapor de Agua.

TABLA DE SÍMBOLOS

a	Parámetro de red de una estructura cristalina en el eje x.
atm	Unidad de presión correspondiente a una atmósfera.
c	Parámetro de red de una estructura cristalina en el eje z.
θ	Ángulo entre planos de difracción.
V_0	Velocidad de flujo volumétrico que entra al reactor.
Å	Longitud de onda de rayos X.
cm ³	Centímetros cúbicos
ml	Mililitros
min	Minutos
h	Hora
mol %	Porcentaje de moles
V	Volumen del reactor
°C	Grados centígrados
W/Q	Relación: Trabajo/Calor

RESUMEN

Este trabajo está dedicado a la síntesis de soportes a partir de los óxidos de Ce y Zr para la preparación de catalizadores a base de Ni y Cu para la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGS por sus siglas del inglés). Se utilizaron diferentes métodos de síntesis, mediante los cuales se logró la obtención de materiales con alta área superficial y cristalinidad adecuada para la preparación de este tipo de catalizadores. Con algunos de estos métodos utilizados, se logró la obtención de soportes CeO_2 y $\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2\text{-ZrO}_2$ con tamaño de partícula de 5nm, estructura cristalina FCC y tamaños de celda de aproximadamente 0.5nm, a los cuales se les evaluó su desempeño como soportes para preparar catalizadores Ni-Cu para la reacción WGS. El método seleccionado permitió la obtención de materiales $\text{Ce}_x\text{O}_2\text{-Zr}_y\text{O}_2$ de elevada área superficial. En cuanto a sus características estructurales, los soportes CeO_2 y $\text{Ce}_x\text{O}_2\text{-Zr}_y\text{O}_2$ presentaron estructura cristalina cúbica tipo fluorita, con tamaños de partícula de 9 nm para CeO_2 y de entre 5.0–5.3 nm para los soportes $\text{Ce}_x\text{O}_2\text{-Zr}_y\text{O}_2$. El parámetro de red calculado, después de indizar los patrones de difracción, es de alrededor de 0.5 nm. En el soporte libre de cerio (ZrO_2) se presentó una estructura cristalográfica tetragonal-monoclínica (típica del material). El estudio de difracción reveló que las especies activas de Cu y Ni se encuentran en forma de óxidos sobre la superficie de cada uno de los catalizadores, lo cual indica que sus óxidos participan activamente como catalizadores de la reacción. Los catalizadores preparados resultaron ser bastante activos, en el intervalo de temperatura de 250–300 °C, además de tener una alta selectividad de la conversión de CO hacia la formación de CO_2 . Los catalizadores preparados sobre los óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ son más activos que los catalizadores sintetizados sobre los óxidos puros (CeO_2 y ZrO_2). Los catalizadores exhibieron una alta estabilidad catalítica, inclusive a tiempos de hasta 13 horas de reacción continua, manteniendo en forma constante la conversión de CO a CO_2 . Algunos de estos materiales conservaron altas conversiones de CO a CO_2 a temperaturas más elevadas (>300 °C) y manifestaron una alta estabilidad térmica relevante aun cuando se tienen altas concentraciones de CO en la alimentación. Por lo que se puede concluir, los catalizadores ZrO_2 , CeO_2 y $\text{Ce}_x\text{O}_2\text{-Zr}_y\text{O}_2$ son catalizadores prometedores en la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGS).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno no es una fuente de energía pero es un vector energético lo cual significa que necesita haber sido obtenido de una fuente primaria de energía, combustibles fósiles, energía nuclear, solar, eólica, biomasa, hidroeléctrica, geotérmica, etcétera. En la tierra el hidrógeno se encuentra combinado con otros elementos, por ejemplo, en el agua se combina con oxígeno, y en combustibles fósiles está combinado con carbono. El reto es separar el hidrógeno de los compuestos formados naturalmente en una manera eficiente y económica [1].

El hidrógeno tiene su principal uso en la industria química, en la producción de amoníaco, donde es utilizado para la obtención de fertilizantes. Como combustible alternativo, juega un rol importante en la reducción de emisiones contaminantes.

En una planta petroquímica el hidrógeno es utilizado para realizar los procesos de hidrodeshidrogenación, de hidrodeshidrosulfuración y de hidrocraqueo. El hidrógeno también se utiliza como agente hidrogenante, para aumentar el nivel de saturación de algunos tipos de grasas y aceites insaturados y la producción de metanol. Además, es sumamente importante para la producción de ácido clorhídrico, como agente reductor de minerales metálicos; se utiliza también como reactivo para numerosos procesos químicos, destacando la industria farmacéutica y de la alimentación, también es utilizado como gas de protección en algunos métodos de soldadura, o como un enfriador de generadores en centrales eléctricas, en investigaciones criogénicas y estudios de superconductividad [2].

La producción de hidrógeno por medio de una reacción química muy prometedora en la cual los reactivos son agua y monóxido de carbono supone a gran escala un beneficio ambiental, al oxidar por completo grandes cantidades de CO.

Como podemos apreciar, el uso del hidrógeno es altamente necesario para la obtención y mejora de productos de uso diario, que pueden ser de uso directo (combustibles, aceites hidrogenados, medicamentos, etc.) o de uso indirecto (alimentos fertilizados, textiles, etc.). La demanda del hidrógeno se ha incrementado significativamente en los últimos años, debido al gran consumo de

combustibles, de productos químicos, de alimentos procesados o cultivados, entre otros. Lamentablemente, la disponibilidad del hidrógeno en la atmósfera cada día es más complicada, por lo que es necesario emplear procesos para la producción de este gas. Existen múltiples procesos para la obtención de hidrógeno, tales como el método electroquímico de disociación del vapor de agua, la fotosíntesis sintética, la reformación, o a partir de vapor de agua por desplazamiento en la presencia de CO. La obtención del hidrógeno mediante procesos electroquímicos no es muy rentable, debido a que la diferencia entre la energía suministrada y la obtenida es muy baja [3].

Alternativas más modernas e interesantes, como lo es la fotosíntesis artificial, aún se encuentran en su etapa de investigación, y la información disponible es muy limitada, por lo que no se puede estimar su viabilidad. En el caso de la reformación, se obtiene mediante el reformado en presencia de CO₂ o vapor de agua de combustibles como el metano o gases ligeros, o el reformado de hidrocarburos ligeros o de alcoholes. Este proceso de reformado es el que actualmente se utiliza como fuente alterna para la producción de hidrógeno. No obstante, este proceso utiliza fuentes o sustancias que son del uso diario por la población (gases, hidrocarburos, alcoholes), por lo tanto, el uso de estas sustancias para la producción del hidrógeno incrementa su demanda, y esto se ve reflejado en un alza de los precios en el mercado de dichos productos. En el caso de la alternativa de la reacción de desplazamiento de vapor de agua por la presencia de CO, es un proceso que hoy en día es termodinámicamente muy favorable. Es decir, la diferencia de energía obtenida respecto a la suministrada es muy alta. Además, tres tercios de la superficie de nuestro planeta es agua, y la disponibilidad de CO es alta, por lo tanto este proceso es considerado como uno de los procesos de más viabilidad para la obtención del hidrógeno.

Actualmente cerca del 95% del H₂ producido proviene de la reformación de petróleo crudo, carbón, gas natural, madera, desechos orgánicos y biomasa [4]. Pero este reformado contiene 1–10% de CO, su presencia degrada el desempeño de electrodos de platino en sistemas de celdas de combustible y la WGS es clave para obtener H₂ limpio para celdas de combustible y otras aplicaciones industriales [5].

En la reacción de desplazamiento de vapor de agua comúnmente designada por WGSR (por sus siglas del inglés), es la reacción química de CO con vapor de agua para convertirlo en CO₂ y obtener el hidrógeno, como se indica en la ecuación (1).



La WGSR fue descubierta por el físico italiano Felice Fontana en 1780, es una reacción ligeramente exotérmica de gran importancia en la industria para la producción de hidrógeno de alta pureza. También ha sido utilizada como un método para eliminar el CO de gases de reformado que serán utilizados en celdas de combustible. Esta reacción es sensible a la temperatura, lo cual resulta en dos vías de aplicación. Una de ellas realizada a altas temperaturas que opera a temperaturas superiores a 350 °C, la otra es a bajas temperaturas, operando alrededor de los 250 °C. Existen catalizadores para realizar la WGSR a cada una de estas temperaturas. Las características de cada catalizador utilizado en una reacción química promueven cambios en ella, y en el caso de la WGS se reflejan en la variación de los porcentajes de conversión. Esto nos permite manipular de cierta manera el desempeño de la reacción a nuestras necesidades.

Se ha reportado, que el desempeño de los catalizadores utilizados para la reacción WGS es sensible a sus características texturales (tamaño de poro y área superficial), al tipo de estructura (fases cristalográficas), a la dispersión de la fase activa, al método de preparación tanto de los soportes como de los catalizadores, a la concentración de los componentes activos, a la composición química del soporte y a las condiciones de preparación de los materiales.

Para la WGSR, generalmente se utilizan catalizadores a base de cerio, cobre, níquel, zirconio, aluminio, molibdeno, cobalto y metales preciosos. El tipo de soporte del catalizador aporta cualidades al agente activo, por ejemplo, mejor dispersión, mayor cantidad de sitios activos, y superficie de reacción. Los óxidos CeO₂ y ZrO₂, son materiales que funcionan como soportes para el Cu como catalizador para la WGSR [6], y el Cu es un agente activo de alta disponibilidad y bajo costo, por lo que es conveniente seguir investigando nuevos métodos de preparación del catalizador y soporte, así como el uso de aditivos para mejorar la actividad catalítica, estabilidad y selectividad de este tipo de catalizadores.

En este trabajo se reporta la síntesis de soportes de $(\text{CeO}_2)_x\text{-(ZrO}_2)_y$, impregnados con Cu–Ni como fase activa, utilizando métodos aún no reportados para la WGS. Se espera que tengan un alto desempeño en esta reacción. Además se estudia el efecto de la relación molar Ce/Zr sobre el desempeño de los catalizadores en la reacción de WGS.

En la Figura 1 [6] se muestra un mecanismo de reacción para la WGSR que propone la ruta más viable que sigue la reacción (flechas en color guinda) el cual toma en cuenta la energía que se requiere en cada etapa durante la reacción (ΔE), la cual está dada en eV. Podemos ver que por esta ruta distinguida con las flechas en color rojo, el mecanismo de reacción es más favorecido, ya que es donde la demanda de energía es menor, es decir, que se tienen valores ΔE menores que las otras posibles vías de reacción.

En la actualidad, hay cuatro grupos de catalizadores que son utilizados para la reacción de WGSR:

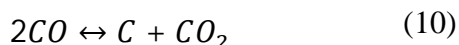
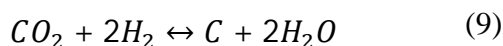
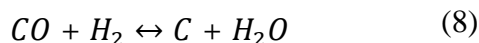
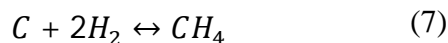
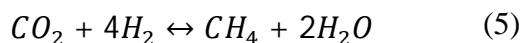
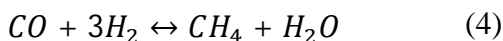
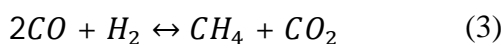
1. Un grupo son los catalizadores a base de los óxidos de Fe, y que operan a altas temperaturas (350–450°C), por lo que se clasifica como reacción a altas temperaturas (HT–WGS).
2. El segundo grupo incluye a los catalizadores a base de los óxidos de cobre y zinc, los cuales son utilizados para realizar la reacción en el intervalo de temperatura de 190–250°C, por lo que es clasificada como reacción a baja temperatura (LT–WGS)
3. El tercer grupo contiene a los materiales a base de los sulfuros de Co y Mo. Son tolerantes al azufre y se pueden utilizar en corrientes ácidas de gases. De ahí su nombre de catalizadores de desplazamiento de gas amargo (que en el idioma inglés es “sour gas shift catalysts” o bien SGSC).
4. Por último, tenemos el tipo de catalizadores para la reacción de WGS que opera entre altas y bajas temperaturas. Actualmente integrada por catalizadores de Cu–Zn modificados con Fe u otros materiales que incrementen su temperatura de operación.

Carla E Hori *et al.* [6] reportaron el uso de óxidos mixtos de Ce y Zr para preparar catalizadores de $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ impregnados con 0.5 % de Pt, para la reacción de WGS, utilizando dos rutas de síntesis, una precipitando hidróxidos y la otra quemando acetatos. Los autores encontraron que al dopar CeO_2 con Zr se logró obtener materiales con tamaños de partícula menores, pasando de 73 nm en CeO_2 a 19 nm en $\text{Ce}_{25}\text{Zr}_{75}\text{O}_2$. Además indican que es posible formar materiales con cristalografía cúbica de los óxidos mixtos de Ce–Zr. También reportaron que la adición de ZrO_2 al óxido de cerio mejora la capacidad de almacenamiento de oxígeno del material. Además la

presencia de Zr produce un incremento de la superficie BET, por lo que se incrementa la disponibilidad de oxígeno, que se vio reflejado en un incremento en la selectividad de la conversión de CO a CO₂, disminuyendo la formación de metano u otros hidrocarburos ligeros. También encontraron que este tipo de materiales presentan alta estabilidad catalítica, atribuyendo esta estabilidad a la presencia de la estructura cristalográfica tipo fluorita del óxido de cerio.

Yue Li *et al.* [9] reportaron estudios de la reacción WGS utilizando catalizadores de CuNi soportados en CeO₂. En los cuales encontraron que altas cargas de los metales de Cu y Ni, reducían el área de superficie, además de que dicho sistema era altamente activo a 400 °C.

S. Ay, *et al.* [10] estudiaron catalizadores preparados con un monolito comercial recubierto con una fina capa de Pt, Pd, Rh soportado en diferentes óxidos metálicos incluyendo Zr. Estos autores encontraron que a altos valores de flujo de alimentación respecto a la masa de catalizador (75000 h⁻¹), no se tiene producción de metano, mientras que en valores menores de 25000 h⁻¹, obtuvieron 0.33 % de rendimiento hacia la formación de metano. Los autores reportaron que se obtienen menores conversiones de CO a los flujos más altos, ésto debido a que se tiene menor tiempo de contacto de las moléculas del reactante con los sitios activos del catalizador. Los autores también reportan las diferentes reacciones secundarias que pueden presentarse durante la reacción de WGS, las cuales afectan la selectividad y los productos obtenidos, ecuaciones (3–9).



Las condiciones de operación de temperatura y de la relación molar de H₂O/CO, determinan la selectividad de la reacción. Disminuye la selectividad de WGS cuando se tienen temperaturas cercanas a 300 °C, además a valores menores de 1.75 de la relación molar de H₂O/CO (insuficiencia de vapor), también se observa una disminución en el desempeño del catalizador y en la selectividad del mismo. Ésto es atribuido a una competencia de la formación de CO₂ según la reacción (10). La formación de metano la atribuyen a las reacciones 3, 4 y 5. Los resultados que obtuvieron indicaron que la conversión de CO es maximizada cuando la relación molar vapor/CO es alrededor de 1.75, donde además el equilibrio termodinámico es alcanzado.

Es común realizar el dopaje de óxido de cerio con zirconio para preparar catalizadores para este tipo de reacción, y es interesante ya que el zirconio tiene un radio iónico menor de Zr⁴⁺=.84Å, comparado con el Ce⁴⁺=.97Å. Por lo que se observa que la presencia de zirconio en la red estructural del óxido de cerio, induce la formación de una red uniforme causando cambios en el espaciamiento interplanar de la red cristalográfica del óxido de cerio, lo cual se relaciona con un incremento en la generación de vacancias y disponibilidad de oxígeno en la superficie del material, lo que favorece el desempeño del catalizador [11].

D. Andreeva *et al.* [12] reportaron los resultados obtenidos de la reacción WGS usando catalizadores a base Cu, Ni y óxido de cerio como soporte, y el oro como agente activo. El material obtenido resultó ser altamente activo a temperaturas alrededor de 300 °C. Los autores encontraron que al dopar el óxido de cerio con alúmina, se generan vacancias de oxígeno, lo cual incrementa la estabilidad catalítica del sistema.

Dae-Woon Jeong *et al.* [13] sintetizaron catalizadores de Pt soportados en CeO₂ y en CeO₂-ZrO₂ para la reacción WGS y con mayores cargas de Zr obtuvieron menores tamaños de cristal de hasta 2.3 nm. Reportaron que un menor tamaño de cristal ayuda a incrementar el área superficial. Además, los patrones de difracción de las mezclas Ce-Zr resultaron ser similares a los de CeO₂, lo cual lo atribuyen a que los átomos de Ce⁺⁴ son parcialmente sustituidos por los de Zr⁺⁴, lo cual genera estructuras cúbicas que presentan mayor facilidad para reducirse y con menor energía de activación que los catalizadores donde se tiene estructura tetragonal.

S. Letichevsky *et al.* [14] realizaron estudios de óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de co-precipitación variando las condiciones de preparación y encontraron que el uso de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ como precursor el material resultante posee mayor cristalinidad, además que propicia la fase cristalina cúbica centrada en las caras. Estos soportes tienen elevada área superficial A_{BET} comprendida entre 65 y $108 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

N.K. Gamboa-Rosales *et al.* [15] utilizando catalizadores monometálicos y bimetálicos de Au/CuO/CeO_2 para la reacción WGS, reportaron que las especies bimetálicas tienen mayor capacidad de absorber CO, lo cual se ve reflejado en el desempeño del catalizador durante la reacción de WGS.

Trovarelli y colaboradores [16] reportaron un efecto sinergia entre los metales Au o Pt con el óxido mixto de zirconio-cerio. En los catalizadores donde el efecto sinérgico fue mayor, también el desempeño del catalizador fue más alto durante la reacción de WGS. Este efecto de sinergismo es sensible a los parámetros de síntesis, a las propiedades morfológicas y a la estructura del soporte.

Comercialmente los catalizadores disponibles para la reacción de WGS no cumplen todos los requerimientos, en específico para su aplicación en las PEMFCs, donde se requiere disminuir completamente el CO producido durante la obtención catalítica del gas de síntesis [17]. Por esta razón, es necesaria la búsqueda de catalizadores novedosos que permitan obtener producciones más elevadas de hidrógeno, y que permitan la obtención de gas de síntesis libre de CO.

CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS

Se espera que las fases activas de Cu y Ni, y el uso de los óxidos de alta área superficial de Zr, Ce y Ce-Zr como soportes, se logre obtener un catalizador con buena estabilidad térmica, y un alto desempeño catalítico para la reacción de WGS a bajas temperaturas.

Se espera que al incorporar Zr al óxido de Cerio mediante la metodología de síntesis propuesta en este trabajo se consiga obtener óxidos mixtos de alta área superficial que tendrán alto desempeño como soportes de catalizadores CuNi/CeO₂-ZrO₂ para la reacción WGS.

CAPÍTULO 4. JUSTIFICACIÓN

La reacción de WGS es de gran importancia para la producción de hidrógeno, esta reacción es expresada por:



La constante de equilibrio termodinámico de la reacción decrece con el incremento de la temperatura, por lo tanto la reacción es termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas en caso contrario, la cinética química de la reacción se favorece hacia altas temperaturas [6]. Al no haber cambios de volumen entre reactantes y productos, la reacción no se ve afectada por la presión. La reacción de WGS puede ser catalizada tanto por metales como por óxidos metálicos, a bajas y altas temperaturas.

Actualmente, más del 95 % del hidrógeno que se produce en los Estados Unidos y en la Unión Europea proviene del reformado del metano [1]. Sin embargo, en este proceso se genera monóxido de carbono que envenena los electrodos de las pilas de electrolíticas. La reacción de WGS también es utilizada para transformar (purificar) el monóxido de carbono a dióxido de carbono utilizando vapor de agua. No solo se logra eliminar la presencia de CO, sino además se incrementa la cantidad de hidrógeno en la corriente del gas de reformado.

Los catalizadores a base de Cu, Au y Pt soportados en mezclas de óxidos metálicos han resultado ser eficaces a bajas temperaturas para este proceso, al mejorar el rendimiento del hidrógeno producido de forma significativa. De entre estos materiales estudiados, el Cu es el que presenta una alta ventaja económica por su menor precio y disponibilidad, que en el caso del uso de los metales preciosos, lo que lo hace atractivo para su uso a niveles industriales. Por ello, es importante estudiar el comportamiento de catalizadores a base de óxidos de cobre, o cobre soportado en múltiples óxidos metálicos para la reacción de WGS [18].

A partir de que se reportó que el uso de catalizadores a base de cobre soportados sobre el óxido de cerio favorece fuertemente la actividad y selectividad de la reacción de WGS, se han producido estudios en relación a la preparación de catalizadores con Cu y Ce variando

parámetros como: el método de síntesis, la carga de cobre introducida (2–50 % en peso), adición de dopantes (Sr, Sc, Gd y La), temperatura de calcinación (200–600 °C), y las condiciones de activación de los catalizadores (reducción, oxidación, etc.). Se ha encontrado que estos parámetros influyen en forma importante sobre el desempeño de los catalizadores. El método de preparación ha mostrado ser uno de los aspectos que afecta en mayor medida el desempeño del catalizador, ya que influye fuertemente sobre la dispersión de las especies de Cu. Por otro lado, se ha estudiado el efecto de soportes con estructura cristalográfica tipo fluorita en la reacción de oxidación de CO, proponiendo que la oxidación de CO tiene lugar mediante mecanismos tipo Langmuir-Hinshelwood, debido a la interface que se forma entre las especies de Cu con la superficie de la fluorita. En este mecanismo, el CO se adsorbe sobre los clusters de Cu^+ , que son estabilizados por la presencia de una interface entre los cationes metálicos y el soporte, donde iones Cu^{2+} , están incorporados en la red de CeO_2 , facilitando el equilibrio redox Ce^{4+} y Ce^{3+} [6].

A. L. Sauvet y J. Fouletier reportaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre un catalizador de óxido de Cu soportado en diferentes óxidos metálicos incluido el CeO_2 para la reacción de WGS. Los catalizadores fueron preparados con un contenido de Cu del 15% en peso. Los autores reportaron que a temperaturas de calcinación de 210–410 °C la actividad catalítica permanecía prácticamente invariable. A temperaturas mayores, principalmente a 500 °C, observaron la formación de aglomerados cristalinos de CuO, lo que afectó considerablemente el desempeño del catalizador [19].

También se han estudiado catalizadores de metales preciosos depositados en soportes de óxidos como ceria, zirconia, titania, óxidos de fierro y mezclas de óxidos de cerio, los cuales han mostrado ser activos a temperaturas entre 250–400 °C [6]. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, el costo de estos metales preciosos es decenas de veces mayor, en comparación con el cobre [20].

S. Hilaire, et al., [21] reportaron que metales de transición soportados en ceria son activos para la reacción WGS y que el mecanismo de reacción involucra un proceso redox con la ceria reducida siendo oxidada por el H_2O , para entonces transferir oxígeno al metal de transición y

reaccionar con el CO adsorbido. Bajo condiciones de reacción, el óxido de cerio es ampliamente reducido y cubierto con especies carbonatos que pueden reducir los porcentajes de reacción.

El óxido de cerio es importante como promotor de la reacción de desplazamiento de vapor de agua WGS, para estabilizar soportes de alúmina y estabilizar la dispersión de metales nobles; sin embargo, su rol más significativo es actuar como un componente para almacenamiento de oxígeno. Esta propiedad habilita al catalizador para operar más eficientemente, a causa de que lo vuelve menos sensible a las variaciones de concentración del vapor que ocurren durante las condiciones normales de operación [8,18].

Campbell *et al.* [22] reportaron el uso del CeO_2 dopado con ZrO_2 como soporte para la preparación de catalizadores para la reacción de WGS. Encontraron que, el uso de óxidos menos reducibles que el CeO_2 como lo es el ZrO_2 incrementa la capacidad de almacenamiento de O_2 . Siendo que el Zr al incluirse en la estructura de la CeO_2 habilita vacancias lineares en la $\text{CeO}_2(\text{III})$ que es menos reactiva a bajas temperaturas.

N. Laosiripojana *et al.* [23] en sus estudios consideran áreas de superficie elevadas para CeO_2 y CeZrO_2 a valores alrededor de $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$, cuyos materiales utilizados como soporte con Ni como material activo resultan tener mejor desempeño en reacciones de reformación cuanto mayor es el área superficial.

No solamente el óxido de cerio se ha utilizado como soporte para la reacción de WGS. También el uso del óxido de zirconio y óxidos mixtos de cerio-zirconio han sido ampliamente estudiados como soportes en la síntesis de catalizadores para esta reacción. La incorporación de Zr mejora la estabilidad térmica, la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la actividad de los cristales de óxido de cerio. Pueden formarse distintas especies cristalinas en un mismo material, la fase cúbica tipo fluorita proveniente de Ce/Zr y fases tetragonales que varían su grado de estabilidad, la cual depende de la carga de Zr y la técnica de preparación. Además es de esperarse que los metales de transición como Ni y Cu soportados en los óxidos ZrO_2 , CeO_2 y $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ funcionen adecuadamente para la reacción WGS convirtiendo CO en CO_2 y produciendo cantidades elevadas de H_2 en el proceso[18, 24, 25].

CAPÍTULO 5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Desarrollar y estudiar el desempeño de catalizadores de $\text{CuNi}/(\text{CeO}_2)_x-(\text{ZrO}_2)_y$ en la reacción WGS a bajas y altas temperaturas.

5.2 Objetivos Específicos

- Preparar soportes de los óxidos $(\text{CeO}_2)_x-(\text{ZrO}_2)_y$ de alta área superficial para la preparación de catalizadores a base de Cu y Ni.
- Evaluar el efecto del método de síntesis de los soportes para la preparación de los catalizadores propuestos.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores $\text{CuNi}/(\text{CeO}_2)_x-(\text{ZrO}_2)_y$ preparados en la reacción de WGS.
- Evaluar el efecto de la temperatura sobre el grado de conversión y la selectividad del CO.
- Evaluar el efecto de la composición de CO y H_2O en la mezcla de la alimentación durante la reacción WGS.

CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA

Se realizó una investigación en las fuentes de información acerca de diferentes métodos de síntesis de soportes de catalizadores, con el objetivo de producir un material útil en la reacción de WGS. Después de esto se sintetizó por diferentes rutas el material Ce/Zr-O₂ con una relación molar de Ce/Zr = 0.4.

Los materiales que presentaron mayor área superficial se impregnaron con Cu y Ni, después se llevaron a reacción para examinar su desempeño catalítico en la reacción WGS. Una vez logrado esto, se definió cual método de síntesis, produce materiales con mejor desempeño para la reacción WGS.

La segunda parte consistió en sintetizar los óxidos de Ce y Zr con contenidos variables, utilizando el método de síntesis seleccionado previamente. Para estos materiales se usó el mismo procedimiento de impregnación, así como la misma concentración de Cu y Ni que se venía utilizando. Posteriormente se estudió su desempeño en la reacción WGS.

6.1 Reactivos utilizados.

6.1.1 Para la preparación de los soportes y catalizadores.

Nitrato de Cerio(III) hexahidratado Ce(NO₃)₃·6H₂O, Nitrato de Cerio(IV) amónico (≥98%) Ce(NO₃)₃, Oxinitrato de Circonio(IV) hidratado Zr(N₂O₇)₂·xH₂O, Nitrato de Níquel Ni(NO₃)₂·6H₂O 99.999%, Nitrato de Cobre(II) trihidratado Cu(NO₃)₂·3H₂O, Oxinitrato de Circonio(IV) hidratado ZrO(NO₃)₂·xH₂O 99.99%, Pluronic[®] P-123, Solución de hidróxido de amonio (H₅NO) 28.0-30.0 %, Hexadecano ≥99% CH₃(CH₂)₁₄CH₃, Alcohol isopropílico, 1-butanol 99.8% CH₃(CH₂)₃OH, todos obtenidos del proveedor Sigma-Aldrich.

6.1.2 Para la evaluación catalítica.

Monóxido de carbono CO (Infra ≥ 99.99 %), Nitrógeno grado cromatográfico N₂ (Infra ≥ 99.98 %), hidrógeno grado cromatográfico H₂ (Infra ≥ 99.98 %), agua desionizada.

6.2 Métodos de síntesis de los soportes.

En la búsqueda de soportes con elevada área superficial se realizaron muchos intentos en los cuales se hicieron variaciones en el método de preparación, cambiando los reactivos, la temperatura de preparación, la temperatura de secado, y el pH, se obtuvieron como resultado 13 diferentes muestras, las cuales se nombraron S1–S13 (sample 1, sample 2,..., simple13). En esta síntesis se mantuvo constante la relación molar Ce/Zr=0.4 en el soporte, así como las condiciones de calcinación (tiempo, rampa y temperatura de calcinación). A continuación se detallan los procedimientos de preparación de las mismas. En la Tabla 1 se indica a cada una de las muestras con los aspectos que distinguen su síntesis respectiva.

Con el primer método utilizado se obtuvieron las muestras S1, S2, S3 y S4. En este método se realizó la coprecipitación de óxidos de cerio y circonio, el pH de la reacción se controló y se mantuvo entre 9-10, utilizado como precursores de Zr y Ce el Oxinitrato de Circonio(IV) hidratado y el Nitrato de Cerio(IV) amónico, respectivamente. Después de que terminó la reacción, se filtró el sólido, se lavó con agua desionizada hasta que el pH se mantuvo constante (entre valores de 5 a 6). Previo a la calcinación, las muestras S2 y S3 fueron tratadas con un secado supercrítico. La muestra S2 fue secada a 70 atm de presión de N₂ y 100°C, mientras que la muestra S3 fue secada a 200 °C a una presión de N₂ de 27 atm. La muestra S4 fue secada a 100 °C a presión atmosférica. Posteriormente todas las muestras fueron calcinadas a una temperatura de 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Con el segundo método se obtuvo la muestra S5, la cual fue preparada por microemulsión [18]. Para este procedimiento se usaron dos soluciones inmiscibles entre sí. Se utilizó Pluronic® P-123, ciclohexano y 1-butanol para preparar las microemulsiones [26]. La primer solución contenía la cantidad requerida de Ce y Zr, mientras que la segunda solución contenía amonía 1M. La muestra fue calcinada a una temperatura de 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Con el tercer método se sintetizaron las muestras S6, S7 y S8, que fueron preparadas por coprecipitación con nitrato de cerio y nitrato de circonio, mediante la adición gota a gota de una solución de amonía 1M, a una temperatura de 40°C. Una vez ocurrida la precipitación, el sólido

se filtró y lavó repetidas veces con agua desionizada. Luego a dos de ellas (S7 y S8) se les hizo un lavado con isopropanol. Solo a la muestra S8 se aplicó secado a 100 °C y 27 atm. Las muestras fueron calcinadas a una temperatura de 500 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

El cuarto método de síntesis fue utilizado para preparar las muestras S9 y S10, este método también es de coprecipitación, pero se utilizaron dos fuentes de Ce, una con valencia 3⁺ y la otra 4⁺. Se preparó una solución acuosa de nitrato de cerio y nitrato de zirconio, luego estas soluciones fueron mezcladas hasta tener una solución homogénea. Por otro lado, se preparó una solución 1M de amonía, la cual fue agregada lentamente a la solución que contiene las especies de Ce y Zr manteniendo una agitación constante y vigorosa. Posteriormente, el sólido resultante fue filtrado y lavado para remover el exceso de amonía. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente por 24 h y posteriormente calcinadas a una temperatura de 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Con el quinto método de síntesis se obtuvo la muestra S11, la cual fue preparada usando una solución de 1-butanol y Nitrato de Cerio (IV), a la que se le agregó oxinitrato de Circonio (IV) hidratado. Una vez que se lograron disolver los precursores, la solución tomó un tono naranja-rojizo completamente translúcido. A esta solución se le agregó lentamente una solución de alcohol y Pluronic[®] P-123, previamente disueltos, a 80 °C con agitación vigorosa. Posteriormente se agregó ácido nítrico por goteo. La solución se dejó en agitación constante por 2 horas. Se filtró y el sólido obtenido se lavó con agua desionizada y se dejó secar toda la noche en una campana de extracción. La muestra fue calcinada a una temperatura de 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Finalmente el método sexto utilizado en esta tesis permitió sintetizar las muestras S12 y S13, las cuales fueron sintetizadas por el método de coprecipitación, utilizando nitrato de cerio y oxinitrato de circonio como precursores. La precipitación se realizó por la adición gota a gota de una solución 1M de amonía, a una temperatura promedio de 50 °C. Una vez ocurrida la precipitación, el sólido se filtró y lavó repetidas veces con agua desionizada. Luego se les hizo un lavado con 1-butanol. La muestra S12 se obtuvo mediante un secado supercrítico a 100°C y

27 atm, mientras que la muestra S13 se trató a 200°C y 27 atm. Las muestras fueron calcinadas a una temperatura de 500 °C por 4 h con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Tabla 1. Listado de las muestras S1–S13 y aspectos de su síntesis.

Muestra	T de Síntesis	Fuente de Ce y Zr	Detalles de la síntesis
S1	30–40 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación controlando el pH de reacción. Sin secado. Llevado a calcinación directa.
S2	30–40 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación controlando el pH de reacción y de lavado. Con secado supercrítico 100 °C.
S3	30–40 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación controlando el pH de reacción y de lavado. Con secado supercrítico 200 °C.
S4	30–40 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación controlando el pH de reacción y de lavado. Secado a 100 °C.
S5	60 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Se preparó por microemulsión.
S6	40 °C	Nitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación, con lavado exhaustivo con agua desionizada.
S7	40 °C	Nitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación, con lavado exhaustivo con agua desionizada, y lavado con isopropanol.
S8	40 °C	Nitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación, con lavado exhaustivo con agua desionizada, y lavado con isopropanol. Y se le aplicó secado supercrítico a 100 °C.
S9	20–30 °C	Nitrato de zirconio y nitrato de cerio(III)	Por coprecipitación, y secado a temperatura ambiente por 24h.
S10	20–30 °C	Nitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación, y secado a temperatura ambiente por 24h.
S11	80 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por método hidrotermal.
S12	50 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación, lavado exhaustivo con agua desionizada seguido de un lavado con 1–butanol. Y secado supercrítico 100 °C.
S13	50 °C	Oxinitrato de zirconio y nitrato de cerio(IV)	Por coprecipitación, lavado exhaustivo con agua desionizada seguido de un lavado con 1–butanol. Y secado supercrítico 200 °C.

6.3 Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados utilizando el método de impregnación del llenado de poro. El proceso de impregnación para cada material se realizó por doble impregnación, también conocida como impregnación sucesiva. Para ello, primero se impregna uno de los metales activos, preparando una solución acuosa con la concentración requerida de Cu o Ni debidamente disuelta. Posteriormente, el soporte en polvo fue secado a temperatura ambiente por 12 horas, y luego a 70 °C por 12 horas, para finalmente calcinar los catalizadores a 500 °C por 4 horas. La impregnación para el segundo metal, fue utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente. El contenido metálico final fue estimado de 7.5% wt. Cu y 7.5% wt. Ni.

6.4 Evaluación catalítica.

Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de WGS a presión atmosférica, usando un reactor tipo pistón recientemente diseñado. El grado de conversión de CO se utilizó como medida catalítica. La reacción fue evaluada en el intervalo de temperaturas de 150–370 °C. Para cada prueba catalítica. Se cargó el reactor con 0.25 g de catalizador tamizado a un tamaño de malla de entre 80–120, diluido a 1cm³ con SiC. La temperatura de reacción fue monitoreada utilizando termopares insertados en el centro del lecho catalítico.

Antes de la evaluación catalítica, las muestras fueron calentadas in-situ a 120 °C (5 °Cmin⁻¹) bajo un flujo de N₂ (100 ml/min) con la finalidad de secarlas. Luego el catalizador fue reducido desde esta temperatura y hasta alcanzar los 420 °C por 2 h con un flujo de 60 cm³ de una mezcla al 30% v/v de H₂ balance N₂, y a una velocidad de calentamiento de 1.5 °Cmin⁻¹.

La evaluación catalítica se realizó a presión atmosférica, variando la temperatura dentro del intervalo de 150-370 °C. La mezcla de los gases de la alimentación fue de 2.5-12.5 mol% de CO, y del 10-25 mol% de H₂O, balance nitrógeno para alcanzar un flujo de 100 ml/min, manteniendo un tiempo de contacto de (W/Q) 4.16 ×10⁻⁵ g h ml. Previo a la entrada del lecho catalítico, el H₂O fue previamente gasificada a 170 °C en un evaporador que fue acoplado al reactor. El agua fue inyectada al evaporador en fase líquida utilizando una bomba HPLC y N₂ como gas de acarreo, que es el que conduce el vapor de agua hasta el lecho catalítico. Los gases que salen del reactor, pasan por una trampa fría para condensar el vapor de agua que no reaccionó. Entonces la

mezcla de gases pasa por una válvula de muestreo que esta acoplada a un equipo cromatográfico, el cual está conectado en línea con el reactor.

El cromatógrafo que se utilizó cuenta con una aplicación especial de Agilent para análisis de gases de refinería (GC-SP1 7890-107). La aplicación cuantitativa GC-SP1 está equipada con 4 válvulas de 6 puertos y una válvula de 10 puertos, una columna capilar y cuatro columnas empacadas, así como dos detectores TCD-FID y programa especial de cómputo para el análisis de muestras de gases de refinería.

6.5 Caracterización.

La caracterización de los materiales se realizó utilizando las técnicas de caracterización detalladas en el Capítulo 10 de este escrito. Y para lo cual se hizo uso de instrumentos y equipos especializados.

Para la determinación de área superficial se utilizó el equipo Micromeritics Instrument Corporation, TriStar II3020V1.03 (V1.03). En la secuencia de operación primero se desgasificaron 0.25g de material a 200 °C para luego realizar la adsorción de nitrógeno para la obtención del área superficial con el método BET. Se realizó la desgasificación de los catalizadores por dos vías por cuestiones de operación del equipo, para las muestras S1–S13 la desgasificación se hizo al vacío por un lapso de 6h a 200 °C; y para el resto de los materiales la desgasificación se realizó utilizando nitrógeno a 200 °C por 3 h.

La determinación de las características de cristalinidad se realizó con la técnica de difracción de rayos-X utilizando un Difractómetro de rayos-x Philips X'pert MPD, para mediciones de difracción en polvos y haz rasante de películas delgadas, con una $\lambda=1.5456$ en un rango de 2θ comprendido entre 20–70°. Y se hizo uso de la base de datos POWDER DIFFRACTION FILES (PDF) correspondiente al Centro internacional de archivos de difracción ICDD (denominado INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA), como referencia y contraste de los patrones de difracción obtenidos.

Para los estudios de la presente se utilizó el equipo JEOL JSM-5300 (SEM), con detector para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS), para la adquisición digital de imágenes que muestran la topografía de las muestras estudiadas y composición química.

Para la obtención de las imágenes de TEM, se utilizaron dos Microscopios Electrónicos de Transmisión en el estudio, el primero denominado JEOL JEM-2010 (TEM) con filamento de LaB₆, y el segundo JEOL JEM-2100F (STEM) el cual cuenta con mayor capacidad de resolución.

CAPÍTULO 7. RESULTADOS

7.1 Efecto del método de síntesis sobre el área superficial del soporte $(\text{CeO}_2)_x-(\text{ZrO}_2)_y$.

7.1.1 Propiedades texturales (área superficial).

Numerosos estudios han reportado que el valor del área de la superficie y el tipo de especies cristalinas presentes en los soportes a base de Ce y Zr influyen significativamente sobre el desempeño de los catalizadores empleados en la reacción de WGS. Por lo tanto, uno de los objetivos principales fue obtener soportes $(\text{CeO}_2)_x-(\text{ZrO}_2)_y$ con elevada área superficial. Para este criterio, hay que considerar que los óxidos de Ce y Zr presentan áreas entre $15\text{--}20\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y se consideran valores elevados cuando se obtienen áreas entre $70\text{--}100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [6, 12 y 19].

Con el objetivo de obtener soportes de alta área se sintetizaron los soportes S1–S13, por procedimientos diferentes en los que algunas variables fueron la temperatura de preparación, la técnica de síntesis (precipitación, microemulsión), y tipo de secado (temperatura ambiental o superiores y aplicación del secado supercrítico). Tomando en consideración que algunas de las rutas propuestas en este trabajo, aún no han sido reportadas para la preparación de catalizadores para la reacción de desplazamiento de vapor de agua, modelo de estudio en este trabajo.

El área superficial de las muestras S1–S13 se obtuvo por el método BET (A_{BET}) con la ayuda de un equipo de fisisorción, así como su diámetro de poro (D_{poro}) y volumen de poro (V_{poro}), valores que se encuentran concentrados en la Tabla 2.

Una de las técnicas de síntesis novedosas fue el uso de una microemulsión de soluciones, la cual produjo un material (S5) con área superficial reducida ($49.0\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) en comparación con los otros soportes. Y los materiales que tuvieron mayor área superficial fueron obtenidos por el método de coprecipitación acompañado de un tratamiento de secado supercrítico. Donde se rescata que la aplicación de secado supercrítico a las muestras es otro de los aspectos propuestos novedosos para la reacción WGS.

Tabla 2. Área_{BET}, diámetro de poro y volumen de poro de las muestras S1–S13.

MUESTRA	A _{BET} , (m ² g ⁻¹)	D _{poro} , nm	V _{poro} , cm ³ g ⁻¹
S1	96.6	3.6	0.09
S2	116.9	8.7	0.25
S3	112.2	9.8	0.28
S4	102.5	4.9	0.13
S5	49.0	3.4	0.04
S6	76.1	3.5	0.07
S7	90.0	7.7	0.17
S8	92.9	12.3	0.29
S9	32.5	2.8	0.02
S10	65.7	3.8	0.06
S11	70.8	6.8	0.12
S12	125.1	7.7	0.23
S13	126.2	8.4	0.26

En la Figura 2 se presentan los valores de Área superficial A_{BET} correspondientes a las muestras S1–S13, cuyos valores van desde 30 a 126 m² g⁻¹. Se presentan en forma comparativa los valores de diámetro promedio de poro y volumen total de las muestras S1–S13. Se observa que en área superficial sobresalen las muestras S2, S3, S4, S7, S8, S12 y S13, las cuales tienen valores de área superiores a los 80 m²/g. Es importante señalar que de entre todas las muestras sólo estas fueron sometidas a un tratamiento térmico durante el secado, antes de la calcinación. Se puede ver que existe una tendencia similar entre el área superficial, diámetro de poro y volumen de poro. Ésto puede significar que las mayores áreas superficiales están relacionadas con mayor diámetro y volumen de poro. De cierta manera es de esperarse, ya que una mayor cantidad de poros contribuye a un mayor valor del área superficial, debido a que el material es más poroso. Los materiales con valores elevados de su área superficial disponen de mayor superficie sobre la cual se pueden colocar los materiales activos, que puede ser un punto a favor de la dispersión de

la fase activa sobre su superficie, ya que si se cuenta con mayor número de sitios activos disponibles se espera un buen desempeño del catalizador durante la reacción de WGS.

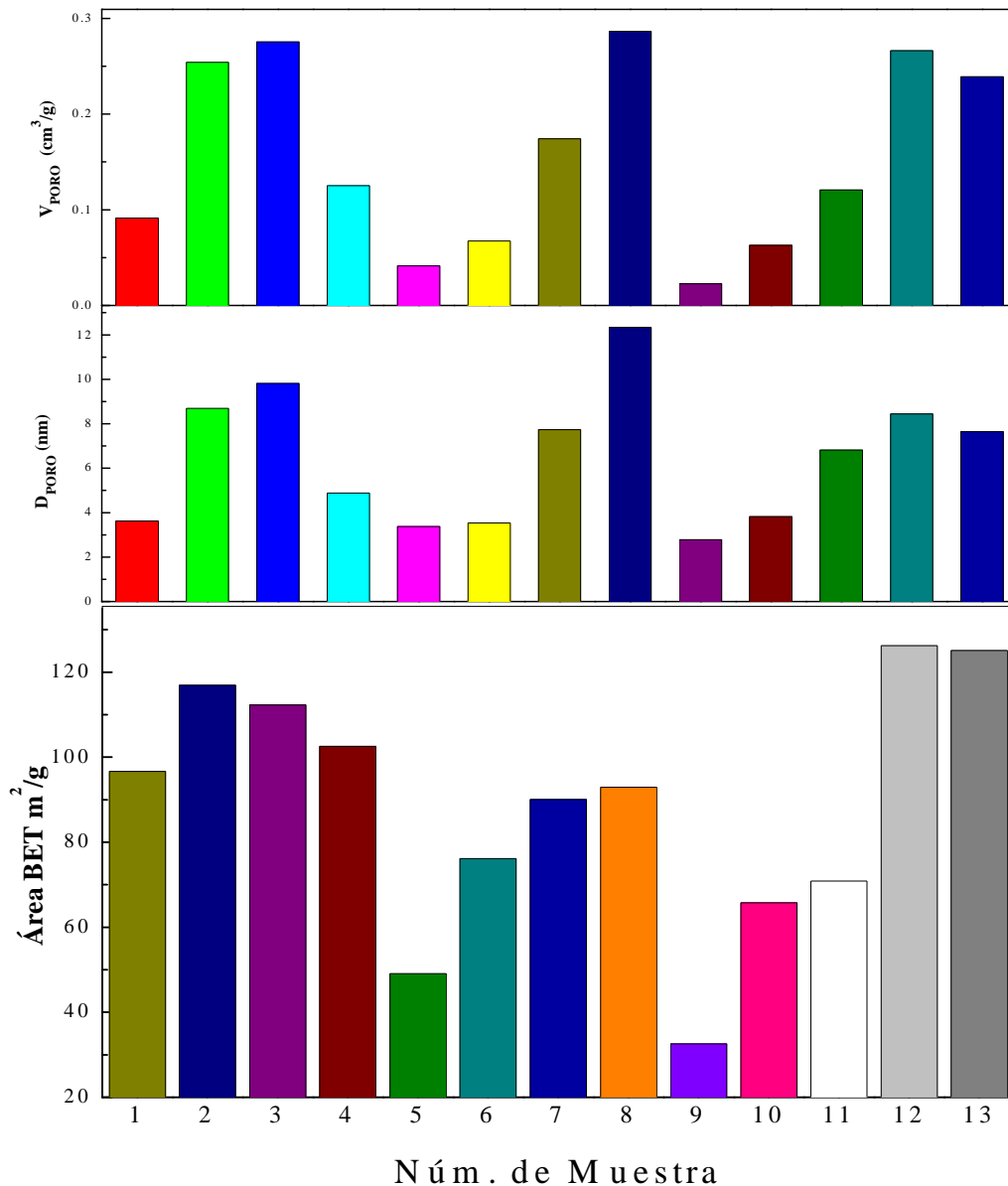


Figura 2. Área BET, Diámetro de poro y Volumen de poro de las muestras S1–S13

Partiendo de los resultados anteriores, las muestras seleccionadas para impregnar o preparar los catalizadores fueron aquellas que mostraron mayor área de superficie ($>100\text{m}^2\text{g}^{-1}$) en la Tabla 1, las cuales están denotadas como por S2, S3, S4, S12 y S13. La muestra S4 fue secada a 100°C

antes de la calcinación. A las muestras S2, S3, S12 y S13 se les aplicó secado supercrítico, lo cual puede haber causado el incremento en el área superficial.

Después del proceso de impregnación de las muestras seleccionadas, se obtuvo una pérdida del valor del área superficial A_{BET} , alrededor de $42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en cada una de las muestras. Estos resultados se presentan en la Tabla 3. En cuanto al V_{poro} , las muestras S2, S3 y S4 registraron una pérdida de 0.07 , 0.09 y $0.05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente. En el caso de las muestras, S12 y S13 prácticamente no se registró una pérdida de V_{poro} o los cambios observados están por debajo a la incertidumbre asociada a la medición. Esto podría estar relacionado con el bloqueo de alguna posible microporosidad presente en los soportes, la cual es insignificante para el volumen total de poros en las muestras, por lo que no se registró alguna pérdida significativa de este parámetro (volumen de poro) después de la impregnación de los soportes. Por otro lado, todas las muestras incrementaron su D_{poro} tras la impregnación con Cu y Ni. Se encontró que las muestras S12 y S13 incrementaron de forma significativa su D_{poro} en 5.7 y 4.6 nm , respectivamente, a diferencia de que las otras muestras presentaron incrementos menores a 1 nm .

Los valores de la pérdida de área elevados se atribuyen al método de impregnación utilizado, la impregnación sucesiva por medio del llenado de poro del soporte. Este procedimiento podría haber causado aglomerados de Cu y Ni sobre el soporte.

Tabla 3. Área BET, diámetro de poro y volumen de poro de las muestras S2, S3, S4, S12 y S13,

Muestra	$A_{BET}^{(A)}$ m^2/g	$A_{BET}^{(B)}$ m^2/g	$V_{\text{poro}}^{(A)}$ cm^3g^{-1}	$V_{\text{poro}}^{(B)}$ cm^3g^{-1}	$D_{\text{poro}}^{(A)}$ nm	$D_{\text{poro}}^{(B)}$ nm
S2	116.9	79.4	0.25	0.18	8.7	9.2
S3	112.2	67.3	0.28	0.18	9.8	10.6
S4	102.5	58.9	0.13	0.08	4.9	5.5
S12	125.1	78.3	0.24	0.26	7.7	13.4
S13	126.2	81.1	0.27	0.27	8.4	13.0

^(A) antes de la impregnación, y

^(B) después de la impregnación.

7.1.2 Estudio de la cristalinidad de las muestras.

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción obtenidos de las muestras seleccionadas, y éstas fueron aquellas que presentaron mayor área superficial. Para conocer el tipo de estructura que presentaban estas muestras se realizó la indización de los picos de difracción utilizando el algoritmo “ab initio”, en donde todas las muestras con contenido de Ce coinciden con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Además, los patrones de difracción de las muestras presentadas en la Figura 3, exhibieron los picos de difracción en los ángulos de 2θ : 29.12° (111), 33.73° (200), 48.46° (220), 57.54° (311), 60.40° (222), 71.04° (331) y 78.53° (331) al igual que aparecen en la base de datos ICDD para el material CeO_2ZrO_2 de estructura cristalina cúbica centrada en las caras [27]. El parámetro de red a calculado para cada una de las muestras fue de 5.24\AA para la muestra S13, 5.16\AA para la muestra S12, 5.09\AA para la muestra S4, 5.14\AA para la muestra S3, y 5.15\AA para la muestra S2. Estos resultados son similares con lo reportado en la literatura para este tipo de estructuras [14]. Además, la presencia de esta estructura cristalográfica es deseable para el desarrollo de catalizadores para la reacción de WGS. La diferencia entre el parámetro de red calculado puede deberse a detalles de cálculo y errores del observador que pueden no ser tan precisos como se desea, ya que no son tan significativos.

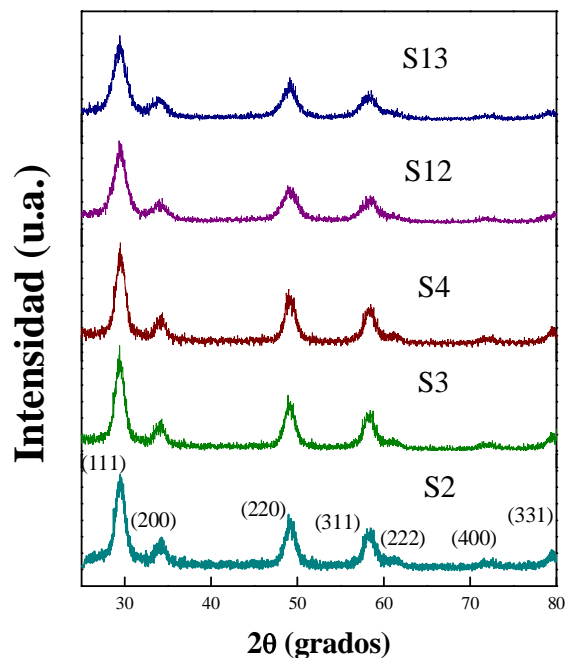


Figura 3. Patrones de difracción indizados de las muestras S2, S3, S4, S12 y S13.

7.1.3 Microscopía electrónica de barrido.

Para conocer la morfología y composición química de los soportes preparados se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de pérdida de energía (EDS). En la Figura 4 se representan las imágenes de EDS y SEM para el soporte denominado S12, respectivamente. Donde 4a es el análisis EDS del soporte, 4a' es la imagen de SEM antes de la impregnación, 4b y 4b' lo son de igual forma para S12 impregnado con Cu y Ni. De forma similar, en la Figura 5 se tienen los mismos estudios para el material S13, donde 5a y 5a' pertenecen al EDS y Topografía de S13–soporte, respectivamente. Igualmente 5b y 5b' son el estudio de EDS y Topografía para el catalizador S13. De estas figuras, podemos apreciar que tanto la morfología, como el contenido metálico son muy similares en todas las muestras. La topografía de los materiales no cambió significativamente, después de que el soporte fue impregnado y calcinado.

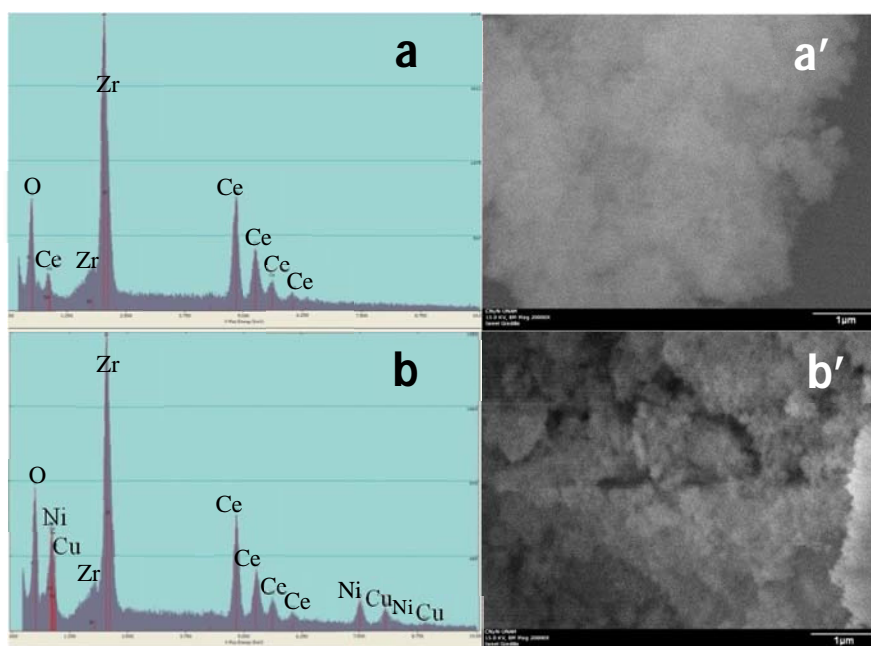


Figura 4. Análisis de EDS y Micrografías de la Topografía de S12, antes y después de la impregnación.

Las imágenes de EDS de los soportes contrastadas con la de los catalizadores, nos indicaron que el Cu y el Ni no se depositaron de manera completamente uniforme, porque se encontraron algunos puntos con concentración muy superior al resto, lo que hace sospechar de la formación de cúmulos sobre la superficie del soporte.

En el caso de las muestras S2, S3 y S4 (véase en los anexos) sus imágenes de EDS confirmaron la presencia de Ce, Zr, O, Cu y Ni para sus respectivos casos, antes y después de la impregnación. Este estudio dejó ver la deficiencia del método de impregnación para lograr cargas homogéneas de la fase activa sobre los soportes.

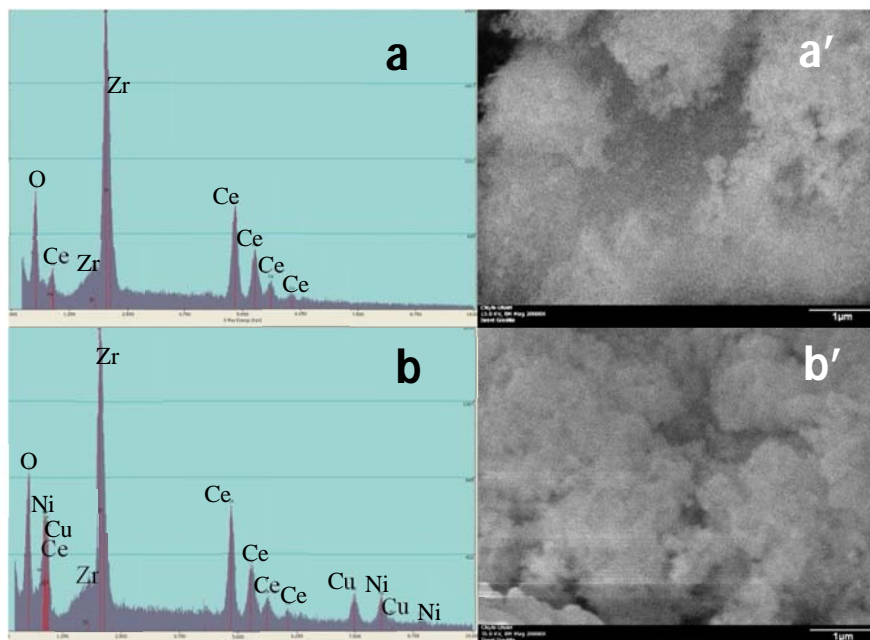


Figura 5. Análisis de EDS y Micrografías de la Topografía de S13, antes y después de la impregnación.

Tabla 4. Composición química de los soportes.

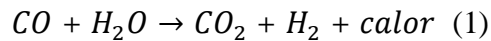
MUESTRA	O		Zr		Ce	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
S13	24.4	68.4	43.4	21.3	32.2	10.3
S12	24.3	68.5	41.4	20.5	34.3	11.0
S3	24.5	68.3	44.9	22.0	30.6	9.7
S2	24.5	68.3	44.1	21.6	31.5	10.0
S4	24.4	68.4	42.9	21.1	32.8	10.5

En la Tabla 4 se muestra la composición química obtenida mediante análisis EDS para los soportes seleccionados. Se puede apreciar una relación atómica muy próxima al contenido teórico esperado ($Ce/Zr= 0.5$), sin embargo hay que considerar que es un valor global de la

composición, y EDS no nos permite conocer la composición puntual de la muestra. Sin embargo, EDS nos permite confirmar la presencia de ambos componentes, Ce y Zr, en una proporción cercana a la esperada.

7.1.4 Evaluación catalítica de los soportes seleccionados en la reacción de WGS.

Para el estudio del desempeño del catalizador en la reacción WGS, se utilizó un reactor tipo pistón y lecho empacado, alimentando como reactivos CO y H₂O, con N₂ como portador inerte. La velocidad de flujo se mantuvo estable en 100cm³ min⁻¹ a presión atmosférica.



Se utilizaron en cada caso 0.25 g de catalizador, diluidos con carburo de silicio hasta obtener 1cc de mezcla. Para todas las reacciones siempre se utilizó un gasto GHSV=6000h⁻¹. La composición molar de la alimentación fue CO: 2.5 %, N₂: 84 % y H₂O: 13.5 %, según la estequiometría de la reacción (1), alimentando la cantidad de agua en exceso.

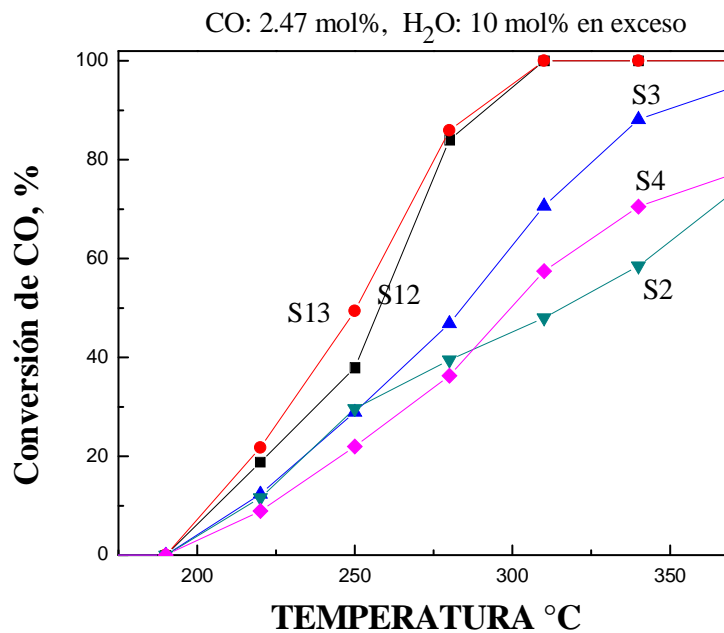


Figura 6. Perfil de conversión del CO en función de la temperatura.

En la Figura 6, se presentan los puntos experimentales del perfil de conversión de CO de los catalizadores seleccionados en el rango de temperaturas comprendido entre 180–370 °C. El material S13 fue el que presentó mejor desempeño durante la reacción de WGS, sin embargo este material tiene un comportamiento muy parecido al que presentó la muestra S12. Estos dos materiales que sobresalieron en el desempeño catalítico fueron sometidos a un tratamiento de secado supercrítico utilizando butanol. Además, hay que destacar, que tanto la muestra S12 como la muestra S13, mostraron una selectividad al 100% hacia la transformación de CO a CO₂, lo que nos indica que son catalizadores altamente efectivos para la obtención de hidrógeno, ya que no se observó la formación de metano u otros hidrocarburos ligeros.

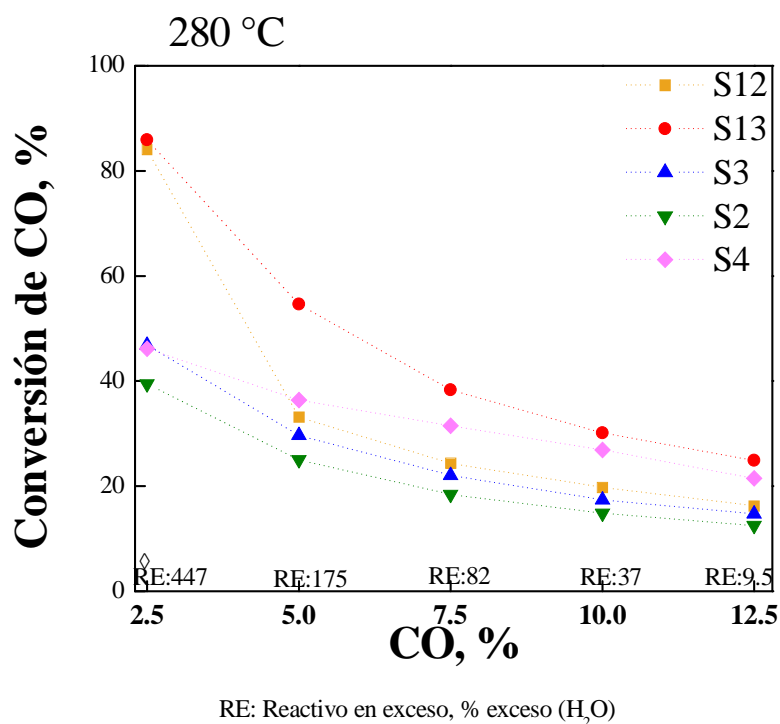


Figura 7. Efecto de la composición de la alimentación en la conversión de CO.

Se realizó otro estudio cinético, donde se cambió la composición de la alimentación a una temperatura de 280 °C. Para esta prueba catalítica, se estudió el efecto de la concentración de CO, el cual se presenta en la Figura 7. Bajo estas condiciones de reacción, en las que se incrementó el contenido de CO en la alimentación, se obtuvo que la muestra S13 presentaba mayores porcentajes de conversión en todos los casos (Fig. 7). Según la estequiometría de la

reacción WGS, un mol de CO que reacciona produce un mol de CO₂ y requiere un mol de H₂O para reaccionar, por lo que el número de moles de CO convertidos es directamente proporcional al número de moles de CO₂ producidos. Además, siendo el H₂O más abundante y fácil de obtener se utiliza como el reactivo en exceso, para asegurar que la dirección de la ecuación (2) sea de izquierda a derecha. En otro aspecto RE indica el porcentaje en exceso de H₂O que se alimentó en cada una de las condiciones de reacción. Para el caso donde la concentración CO = 2.5 %, se tuvo RE = 447 que significa que hay 4.47 veces más H₂O en la reacción que la necesaria para convertir el CO alimentado según la ecuación (2). Es posible notar también que la muestra S13 impregnada con Cu y Ni manifestó mayor conversión de CO, además ninguno de los catalizadores mostró presencia de otros productos de reacción a 280 °C con ello se estima una alta selectividad de CO hacia la formación de CO₂ sobre los materiales sintetizados.

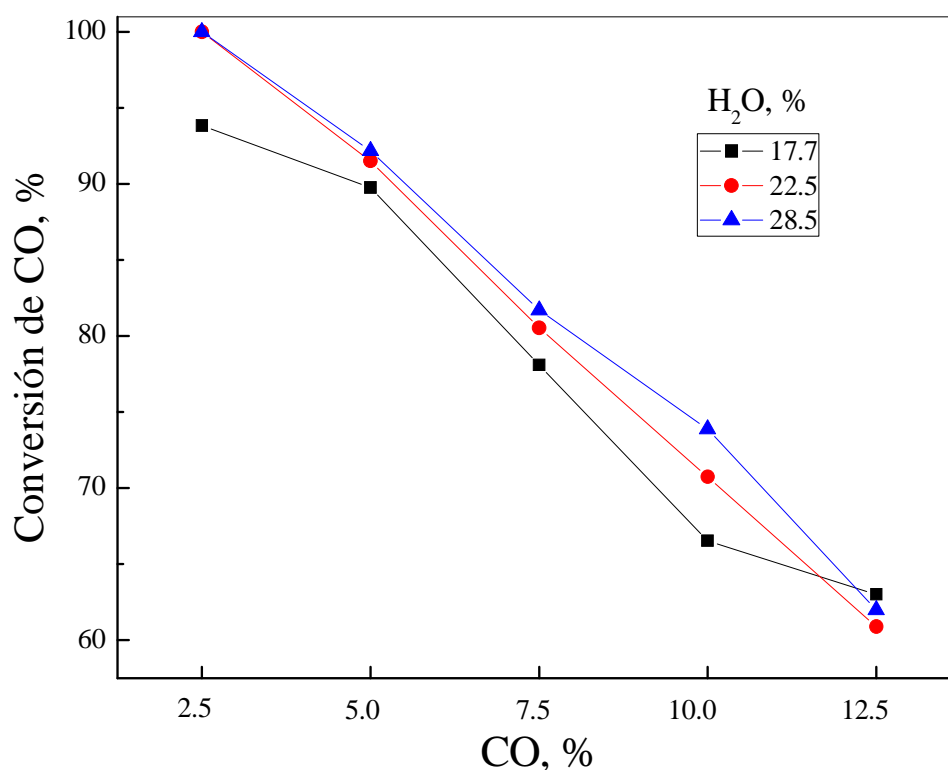


Figura 8. Efecto del agua sobre la conversión de CO a 340 °C para S13.

En el contexto de seleccionar adecuadamente un material para la siguiente etapa de la tesis, se realizó un experimento cinético adicional al catalizador preparado con el soporte S13. Se

examinó el efecto del contenido de vapor de agua, a las concentraciones de 17.7%, 22.5% y 28,5% mol, los resultados están reportados en la Figura 8. Este experimento también tuvo la finalidad de observar la estabilidad del soporte en la presencia de vapor de agua, ya que típicamente los óxidos metálicos tienen una baja resistencia hidrotérmica.

En general, se puede concluir que el porcentaje de agua en la alimentación mejora la conversión del CO a CO₂. Por otro lado, las pruebas de estabilidad catalítica (Figura 9) mostraron que el catalizador no desactivó, inclusive a contenidos elevados de vapor de agua y alta concentración de CO. De estos resultados se propuso utilizar para la siguiente etapa de este trabajo, la metodología utilizada en la síntesis del soporte S13, la cual consiste en el estudio de la composición química del soporte, donde se propone variar la relación atómica de Ce/Zr. Además, podríamos esperar que con la variación en la composición química del soporte, el efecto de la presencia del vapor de agua sea más importante sobre la conversión del CO.

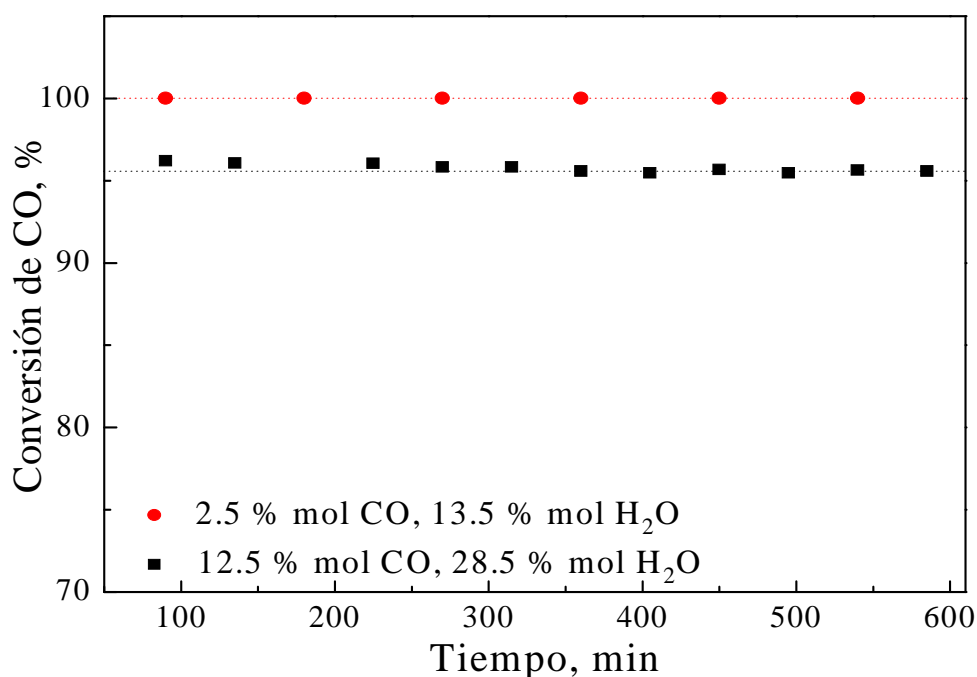


Figura 9. Estudio de la estabilidad catalítica en WGSR para el catalizador S13.

A diferencia de lo esperado, el incrementar la cantidad de agua de un 22% a un 27% en la reacción no mejora de forma significativa la conversión de CO según se ve en la figura 13, como

ocurrió al incrementar de un 17% a un 22%. Es posible que el mecanismo de reacción sobre los sitios activos se vea entorpecido cuando se superan estos porcentajes de H₂O bajo las condiciones de flujo y temperatura experimentadas.

7.2. Estudio del efecto de la relación atómica Ce/Zr en los catalizadores CuNi/(CeO₂)_X-(ZrO₂)_Y para la reacción WGS.

Para esta sección se prepararon seis materiales de diferente composición bajo las mismas condiciones de síntesis y de impregnación de Cu-Ni, se estudiaron sus propiedades texturales, composición y cristalinidad antes y después de la impregnación. Se nombraron con tres caracteres que indican si el material es de óxido de cerio CE, óxido de circonio ZR o una mezcla de ellos (M1, M2, M3 o M4). Los primeros dos caracteres indican la procedencia de la muestra, y el último carácter indica si es soporte “S” o catalizador “C”, en la tabla 5, se describe la composición de cada material con su respectiva codificación para facilitar referencias futuras.

Tabla 5. Descripción de las muestras.

Muestra en estado de soporte	Código del soporte	Muestra en estado de catalizador	Código catalizador
CeO ₂ sin impregnar	CES	NiCu/CeO ₂	CEC
ZrO ₂ sin impregnar	ZRS	NiCu/ZrO ₂	ZRC
(CeO ₂) _{0.25} -(ZrO ₂)	M1S	NiCu/(CeO ₂) _{0.25} -(ZrO ₂)	M1C
(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂)	M2S	NiCu/(CeO ₂) _{0.5} -(ZrO ₂)	M2C
(CeO ₂) _{0.8} -(ZrO ₂)	M3S	NiCu/(CeO ₂) _{0.8} -(ZrO ₂)	M3C
(CeO ₂)-(ZrO ₂)	M4S	NiCu/(CeO ₂)-(ZrO ₂)	M4C

7.2.1 Propiedades texturales.

Con el método de síntesis elegido, se desarrollaron materiales de elevada área de superficial. En la Figura 10 se aprecia que aquellas muestras que tuvieron mayor área también cuentan con mayor volumen de poro. En el caso del diámetro de poro se observa que los soportes con Zr tuvieron mayor diámetro de poro. El área superficial de las mezclas de óxidos fue mayor con el contenido de cerio. Estos resultados son consistentes con los de Querino et al. [16], que reportaron que el área superficial de la zirconia incrementa con la adición de Ce. Esto puede estar relacionado porque el cerio inhibe el crecimiento del cristal y favorece la producción de partículas más pequeñas.

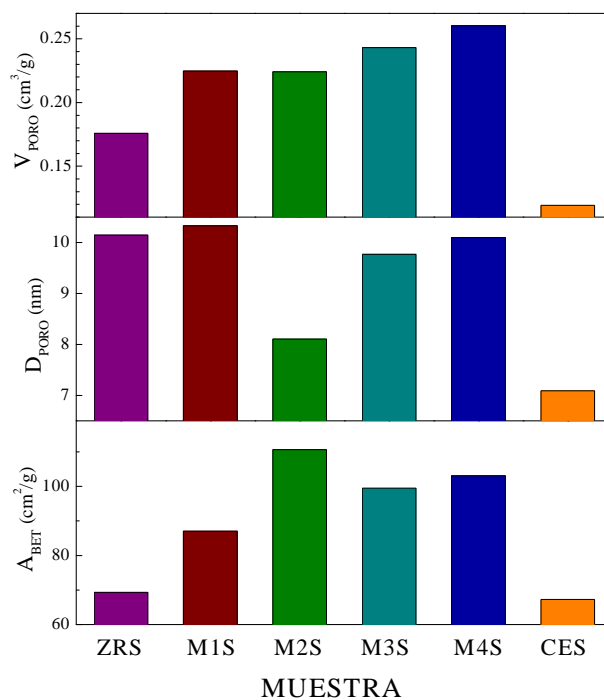


Figura 10. Propiedades texturales de ZRS, M1S, M2S, M3S, M4S y CES.

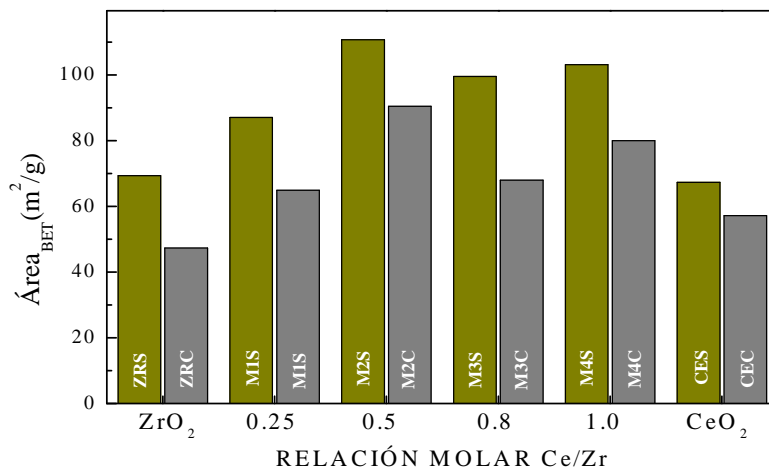


Figura 11. Efecto de la impregnación en el Área superficial.

En la Figura 11, se presenta el área superficial de los soportes y catalizadores, se observa que los soportes perdieron importante área superficial después de impregnarlos con Ni y Cu, tal como ocurrió con los soportes del capítulo anterior cuando se realizó la impregnación, sólo que esta vez se presentaron pérdidas en promedio de 25 unidades de área. La muestra CES perdió menos

área superficial que todas las demás aunque es la que menos área tenía inicialmente. Y fue M3S el que experimentó una pérdida de A_{BET} mayor.

7.2.2 Estudio de la cristalinidad de las muestras.

En la Figura 12 se tienen los patrones de difracción obtenidos de cada uno de los soportes. El tipo de estructura y parámetros de red se determinaron con el algoritmo de indización “ab initio” utilizando la ecuación de Bragg y el ángulo en que apareció cada uno de los picos de difracción para cada uno de los materiales. Una vez determinado el tipo de estructura y el parámetro de red resultó relativamente sencillo indizar las estructuras tipo FCC, pero más complejo en el caso de ZRS de estructura tetragonal, que también muestra pocos picos de difracción típicos de la estructura monoclinica, seguramente a que el soporte está formado por cristales con estructura tetragonal y monoclinica.

Según la base de datos ICDD el óxido de cerio con bajo contenido de circonio $\text{Ce/Zr}=1.25$ [27], con una longitud de onda de 1.54056 del Cu, el óxido de Cerio Circonio con estructura cúbica tipo fluorita tiene los siguientes picos de difracción para su correspondiente plano en los ángulos de 2θ : 29.12° (111), 33.73° (200), 48.46° (220), 57.54° (311), 60.40° (222), 71.04° (331) y 78.53° (331). Que al comparar, con los patrones de difracción en la Figura 12 de las muestras estudiadas se puede observar la semejanza y el corrimiento de los picos de difracción a mayores ángulos de Bragg. Otros archivos en esta misma base de datos indican ángulos de Bragg mayores para los mismos picos de difracción cuando la relación Ce/Zr es menor [29, 30, 31]. Por consecuencia es de esperarse que por su diferente composición los materiales tengan diferentes ángulos de Bragg para sus picos de difracción.

La Figura 12, permite comparar los patrones de difracción de los soportes. Y con ello identificar las coincidencias, y desfases entre algunos picos de difracción. Los soportes M1S, M2S, M3S y M4S presentan el primer pico de difracción a un ángulo de Bragg muy cercano entre ellos con un pequeño desfase, donde M1S lo presenta más hacia a la derecha, justo a los 30° de 2θ , siendo este material el de menor contenido de Ce. Al comparar los patrones de difracción de M1S, M2S, M3S y M4S, con el patrón de difracción de CES, se observa que tienen la misma cantidad de picos de difracción pero a mayores ángulos de Bragg, lo cual puede interpretarse

como diferencias en los parámetros de red del cristal y en el espaciamiento interplanar [11]. Lo cual al realizar los cálculos correspondientes se confirma, Tabla 6.

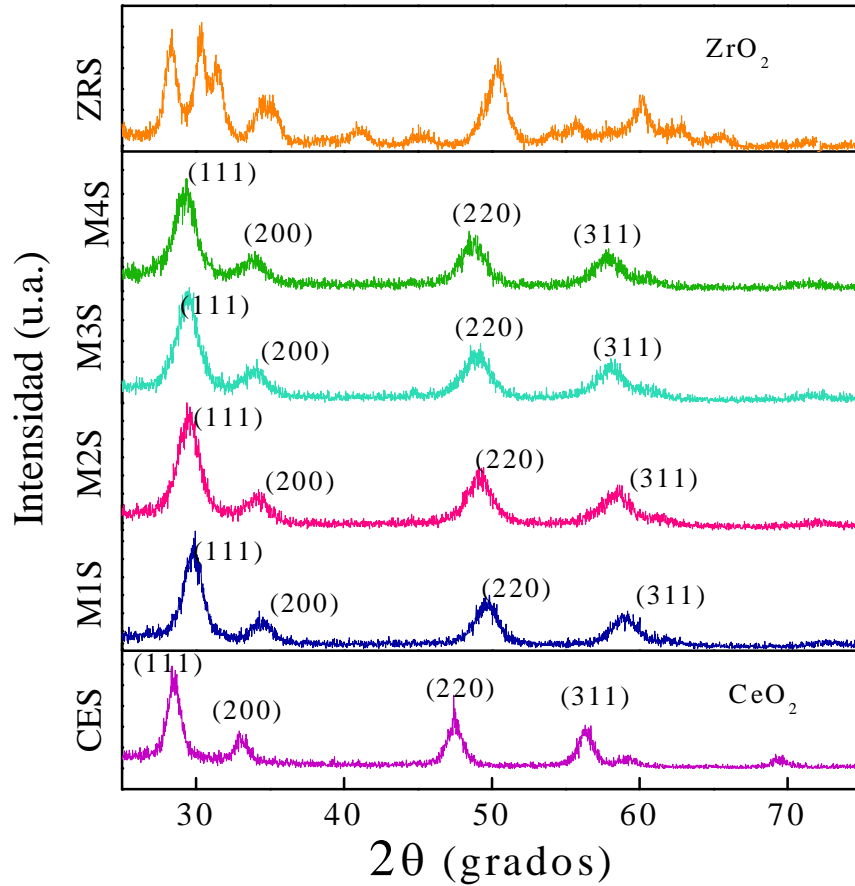


Figura 12. Patrones de difracción de los soportes.

En la Tabla 6 se puede observar que el tamaño de cristal de las mezclas CeO_x/ZrO_y resultó significativamente más pequeño que para CeO₂ o ZrO₂, lo cual es consistente con lo reportado por Vignatti *et.al.* [32] y presentaron tamaños típicos para estas mezclas comparables con lo reportado en la literatura para este tipo de estructuras [14]. Además, el tamaño del cristal disminuyó aún más a contenidos más altos de Zr. El parámetro **a** fue menor para las mezclas de óxidos lo cual concuerda con la idea de que mezclas bimetálicas pueden formar soluciones sólidas [33]. Por lo que se considera que los átomos de Zr deben haber sustituido a los átomos de

Ce en la estructura cristalina de tipo FCC de la Ceria y con ello reducido el tamaño de la celda unidad.

Tabla 6. Parámetro de red, tipo de estructura, y tamaño de cristal de los soportes.

Soporte	Parámetro de red, Å	Tipo de estructura	Tamaño de cristal, nm
CES	a= 5.41	FCC	8.196
ZRS	a=5.93, c=3.71	T y Monoclínica ^(c)	9.007
M1S	a = 5.19	FCC	6.848
M2S	a = 5.24	FCC	5.134
M3S	a = 5.15	FCC	4.692
M4S	a = 4.99	FCC	4.691

^(c) No fue posible encontrar los parámetros de red en el caso de la estructura monoclínica por medio de cálculos matemáticos.

Los patrones de difracción de la Figura 52, que contiene los patrones de difracción de soportes y catalizadores, localizada en los anexos nos indican que cada uno de los materiales estudiados mantuvo su estructura al mostrar los mismos picos de difracción así como no cambiar de parámetro de red al localizarse los picos de difracción en los mismos valores de 2θ . Pero si se hacen visibles nuevos picos que se atribuyen al Ni y el Cu.

Los cuales se presume se encuentran en forma de óxidos, ya que en la Figura 13 para cada una de la muestras se identificaron picos de difracción a 35.24° y 38.47° de 2θ , que corresponden a los principales picos de difracción del CuO de la base de datos Powder Diffraction Files (ICDD) [34], otros picos de menor intensidad del CuO solo se apreciaron en M1C, M3C y M4C. En el caso del óxido de níquel NiO son apreciables todos sus picos característicos según la base de datos PDF ICDD utilizada [35, 36], excluyendo aquellos picos que coinciden con los picos de difracción propios del soporte

En la Figura 13, las líneas punteadas verticales color naranja indican la posición de los picos de difracción típicos del NiO, y las de color verde indican las posiciones para el CuO.

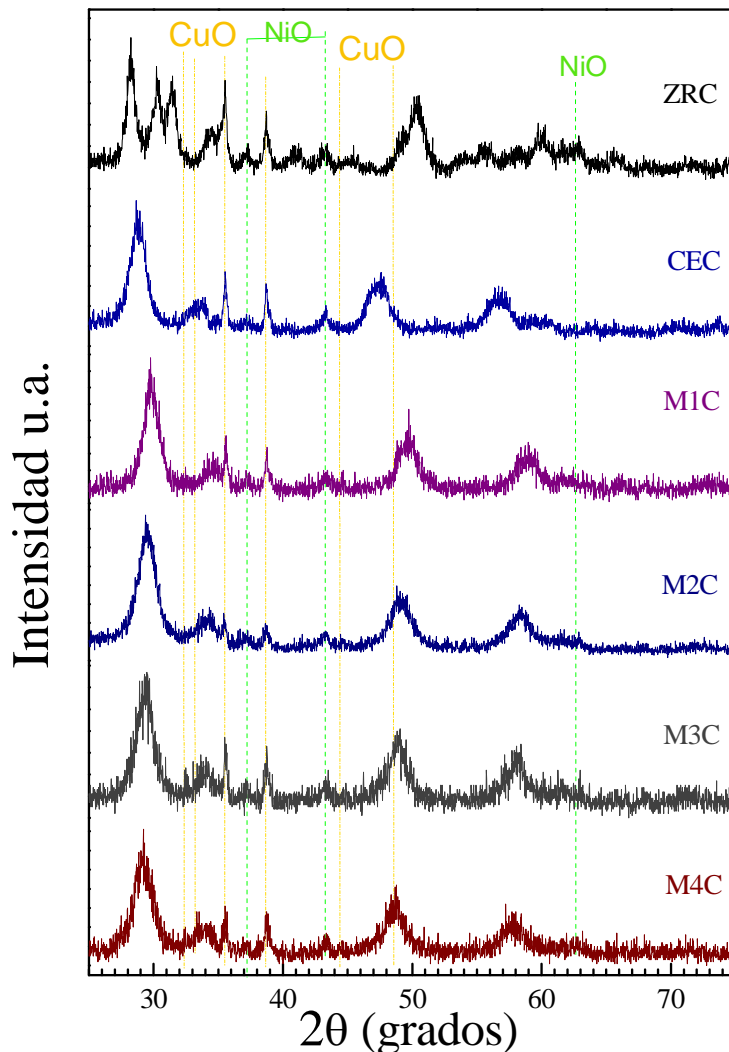


Figura 13. Identificación de las especies de Cu y Ni en los patrones de difracción.

7.2.3 Microscopía Electrónica de barrido.

Por medio de estudios de EDS (Energy Dispersive Spectrometer) se determinó la composición química promedio de los soportes, donde la muestra CES de CeO_2 y la ZRS de ZrO_2 no presentaron impurezas de materiales ajenos a lo esperado, tabla 7.

La composición química para los soportes CES, ZRS y los que contienen Ce y Zr, se resume en la tabla 7. Donde la relación molar obtenida experimentalmente para las mezclas fue $\text{Ce/Zr} = 0.25, 0.5, 0.85, 1.0$, para M1S, M2S, M3S, y M4S respectivamente. Estos valores fueron

obtenidos mediante EDS. La muestra que presentó mayor porcentaje de error fue M3S con 13.4% en base a la relación molar esperada.

Tabla 7. Composición Química de los soportes.

MUESTRA	O		Zr		Ce		Relación	% error
	wt.%	at. %	wt.%	at. %	wt.%	at. %	Ce/Zr	
CES	23.6	69.9	0.0	0.0	76.4	30.1	-	-
ZRS	25.0	67.1	75.0	32.9	0.0	0.0	-	-
M1S	24.9	67.8	53.8	25.6	21.3	6.6	0.25	3.1
M2S	24.4	68.4	42.9	21.1	32.0	10.5	0.48	-2.9
M3S	23.9	69.0	33.0	16.7	43.1	14.2	0.85	13.4
M4S	23.7	69.3	29.3	15.0	47.0	15.7	1.0	4.4

En cuanto a los estudios de SEM realizados, la topografía de las muestras es muy similar entre sí, no se apreció una forma particular en ninguna de ellas (Figuras 42–52, localizadas en los anexos), ésto puede deberse a que las partículas son muy pequeñas y se requiere de mayor resolución o el uso de otras técnicas como lo es el TEM para poder estudiar en detalle los cambios morfológicos.

La tabla 7 contiene la composición química de los soportes la proporción de Ce que contienen los catalizadores preparados por el método seleccionado cuya composición después de la impregnación con Ni y Cu, $Ni_{7.5wt.}\%Cu_{7.5wt.}\%/(CeO_2)_X-(ZrO_2)_Y$, resulta no tener buena dispersión de los agentes activos sobre el material, ya que el Cu y el Ni están al 7.5 wt.% teóricamente, en los resultados se obtuvieron concentraciones muy heterogéneas en diferentes puntos de la muestra que varían entre 5–20 wt.%, por lo que sólo se puede validar la presencia de Cu y Ni, y no su cantidad total depositada. Agregando que en el experimento, la impregnación de 0.75gr de cada uno de los soportes nos dio como producto aproximadamente $1.00gr \pm 0.05\%$, de catalizador. Con los estudios de EDS de se confirmó que las muestras contienen Cu y Ni. Debido a que el método de impregnación utilizado no es el más óptimo, los catalizadores no cuentan con homogeneidad de Cu y Ni sobre la superficie de los catalizadores.

7.2.4 Microscopía electrónica de Transmisión.

Se seleccionaron 3 muestras representativas de los materiales estudiados M1S, M2S, y M3S, por ser las muestras centrales en la secuencia al ordenarlas por concentración de Ce. En las Figuras 14,15 y 16 se muestran las micrografías correspondientes a los soportes M1S, M2S y M3S con diferentes escalas de magnificación de entre 5–50 nm. En la primera de ellas, Figura 14, a 50 nm los soportes tienen morfología muy parecida, En estas imágenes se aprecia que el material está formado de granos pequeños, con un tamaño partícula promedio a los 5nm. En este estudio se logra apreciar que las partículas muestran formas de rectángulos de bordes redondeados, lo cual ayuda a suponer que forma poliedros cristalinos.

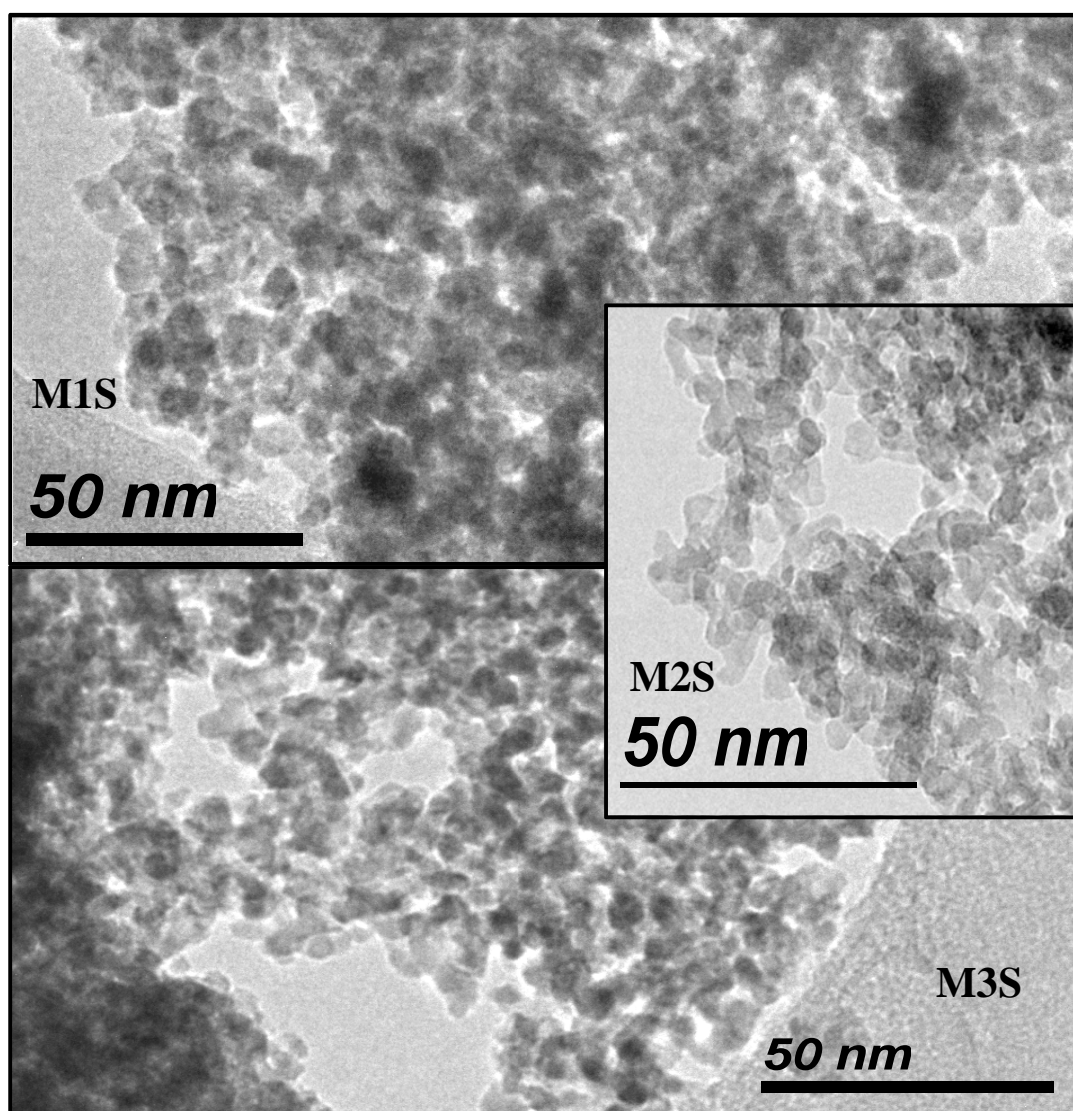


Figura 14. Micrografías de M1S, M2S y M3S a 50 nm.

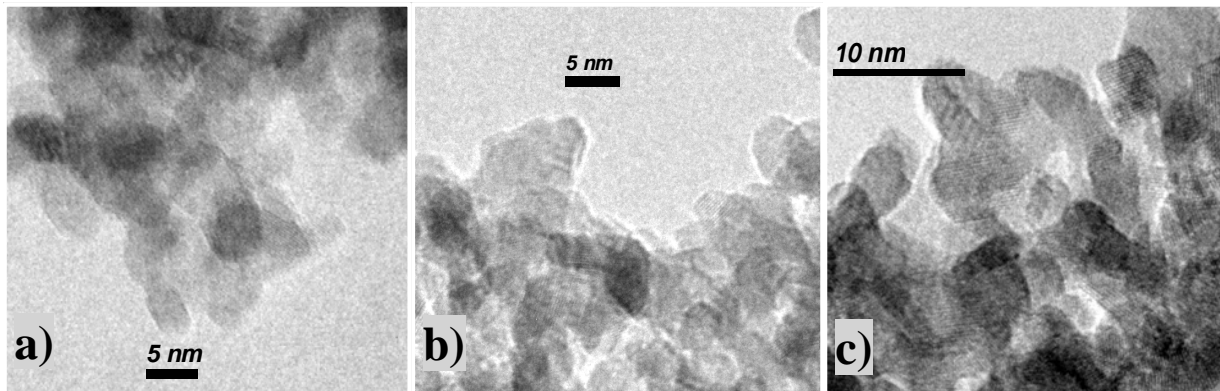


Figura 15. Micrografías de a)M1S, b)M2S y c)M3S.

Con mayor resolución es posible identificar en las micrografías de las Figuras 14–16, que la forma particular del soporte muestra contornos hexagonales de aproximadamente 5nm de longitud. Tamaño que coincide con los resultados obtenidos al calcular el tamaño de partícula de los patrones de difracción de rayos X con la ecuación de Scherrer, Tabla 4.

La Figura 14 muestra las micrografías de las muestras M1S, M2S y M3S a una escala de 50 nm en las que se aprecia que los materiales poseen similar morfología, así como también tamaños de partícula muy próximos. En la figura 15 ya es posible constatar que el tamaño de partícula está alrededor de los 5nm.

En las diferentes micrografías captadas se logró observar algunos de los planos de difracción de cuya distancia interplanar, por ejemplo: para M1S distancias de 2.89–3.10 Å corresponden al plano (111); para M2S, 1.89Å de longitud se sabe corresponde al plano (220) y 1.57Å al plano (311); y para M3S 2.96 Å pertenece al plano (311) y 2.6Å al plano (200). Todo esto calculado con ayuda de la ecuación de Bragg y el parámetro de red obtenido en difracción de rayos X. Estos resultados refuerzan la idea de que los soportes poseen estructura tipo FCC y que los valores del parámetro de red obtenidos con los patrones de difracción son congruentes con las imágenes del estudio de TEM.

La Figura 16 fue obtenida con un equipo de mayor resolución, lo cual permitió ver que las partículas del material M2S muestran contornos de 6 lados y también cuadradas. El plano de difracción que se observa en la partícula con forma hexagonal es el (220) que cuenta con una distancia interplanar de 1.89\AA .

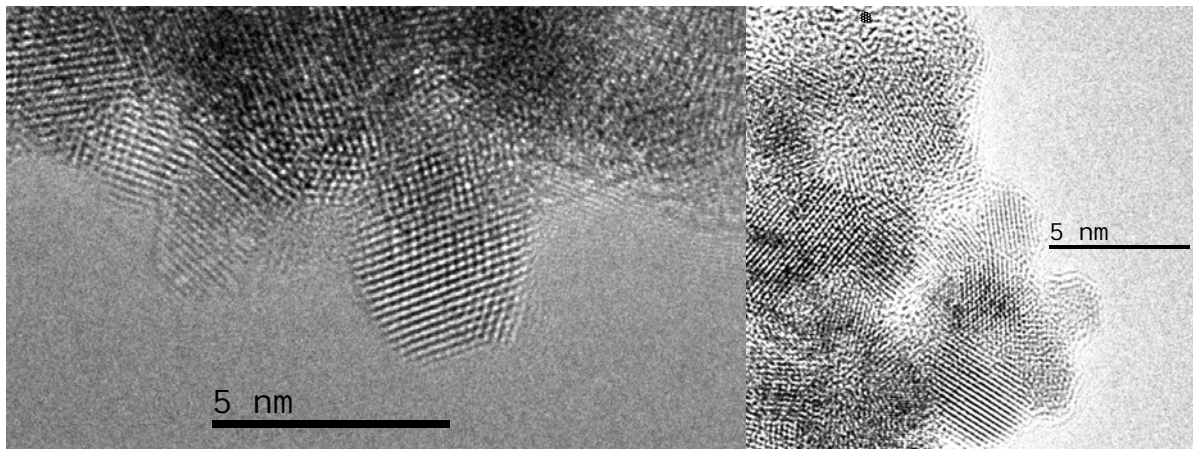


Figura 16. Micrografías de alta definición de M2S.

7.2.5 Evaluación catalítica de los catalizadores $\text{CuNi}/(\text{CeO}_2)_x\text{-(ZrO}_2)_y$ para la reacción WGS.

Cada uno de los soportes sintetizados fueron impregnados con NiCu y se llevaron a reacción para analizar su desempeño catalizando la reacción WGS, a presión atmosférica, en el rango de temperaturas 150–370 °C y alimentando al reactor $100\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, de los cuales 2.5 cm^3 son de CO, 85 cm^3 de N_2 y el resto H_2O , con una velocidad de GHSV= 6000h^{-1} .

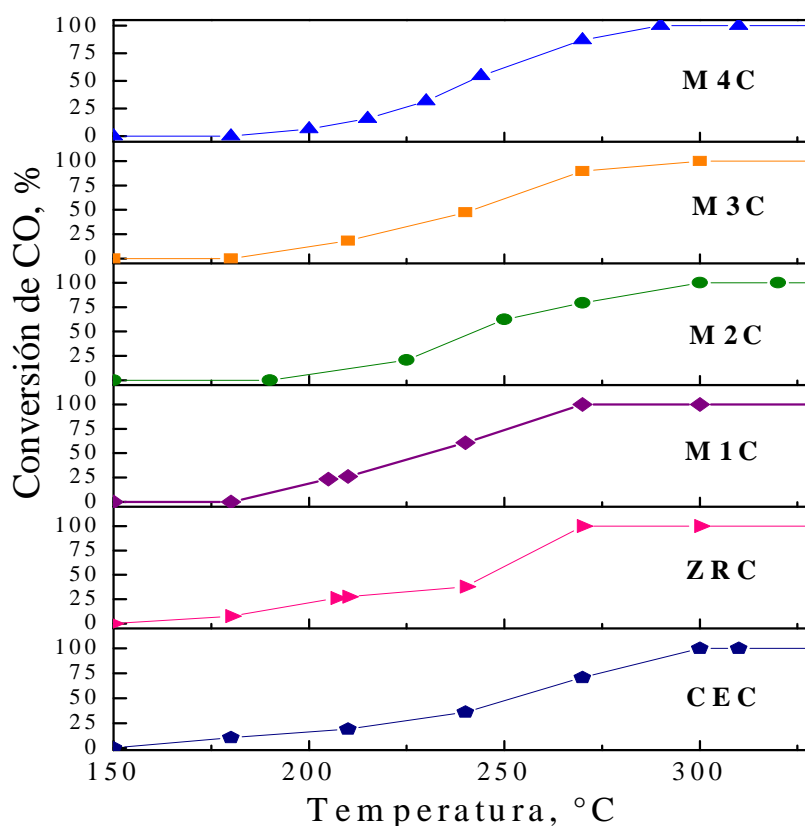


Figura 17. Perfil catalítico comparativo de los catalizadores.

Se realizó un perfil catalítico de los catalizadores preparados, que se muestra en la Figura 17, y en la cual se aprecia que los catalizadores muestran la misma forma en las curvas de conversión, pero con diferentes porcentajes de CO convertido. Es notorio que los catalizadores tienen buen desempeño a partir de los 250 °C, sobresaliendo a esta temperatura ZRC, pero con mayor uniformidad el incremento en la conversión de CO de M1C, que también muestra desempeño similar a ZRC al alcanzar el 100 % de conversión de CO a esta temperatura. A partir de los 280 °C otros catalizadores ya presentan conversiones del 100%.

Muestra CEC

Este catalizador es de Ni-Cu soportado sobre CeO₂. Se observa en la Figura 18 que la muestra experimenta un incremento uniforme en la conversión de CO al incrementar la temperatura de 220 a 280 °C, que indica mayor rendimiento cuando se tiene menor concentración de CO en la alimentación. A 310 y 340 °C la curva que forman los puntos experimentales se presenta irregular, diferente al resto, y con forma de colina donde el rendimiento en la obtención de CO₂ presenta un máximo cuando la concentración de CO es de 5% mol. Siendo mayor a 310 °C, cuyo valor está próximo al obtenido bajo las mismas condiciones de alimentación, pero a 370 °C. Este fenómeno podría resultar interesante, ya que bajo esas condiciones (310 °C) CEC convierte más del 80 %. Temperatura a la cual se obtuvieron los mayores porcentajes de producción de CO₂ para el catalizador CEC.

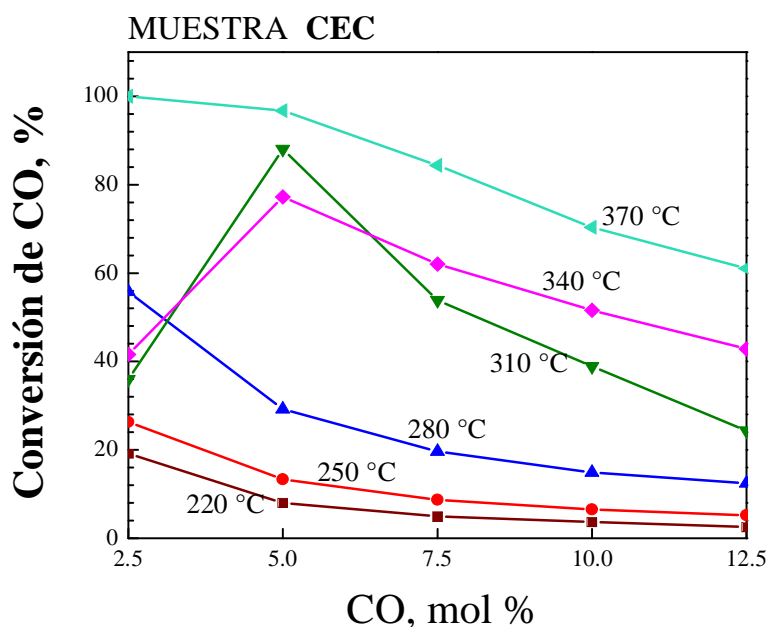


Figura 18. Conversión de CO del catalizador CEC a 220, 250, 280, 310, 340 y 370 °C.

Altas concentraciones de CO en la reacción disminuyen la capacidad del catalizador en la WGSR por lo que se requiere mayor energía para incrementar los porcentajes de conversión. Es un catalizador inestable a temperaturas mayores de 300 °C y de baja actividad en su totalidad.

Según se ilustra en la figura 19, donde la línea punteada señala el nivel de la conversión de CO inicial y los puntos indican la conversión que el catalizador CEC presentó a través del tiempo, se observa que va perdiendo actividad, en total poco más del 4% de conversión de CO. La caída es gradual y continua.

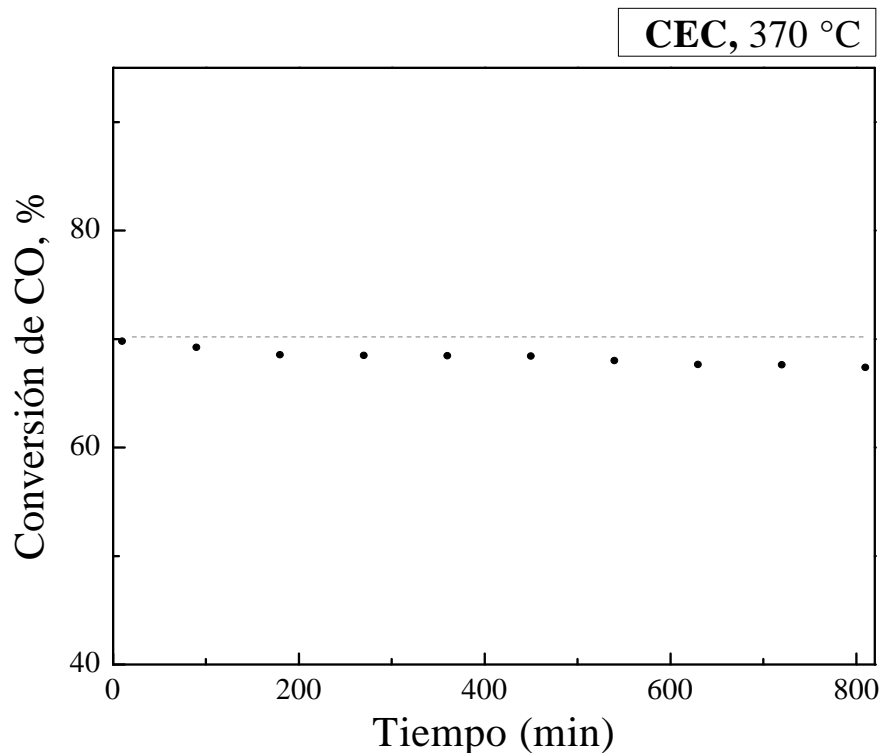


Figura 19. Perfil de desactivación de CEC.

Muestra ZRC

El catalizador de Ni–Cu soportado en óxido de circonio (circonia), sin adiciones de Ce y de elevada área superficial, promovió un muy buen desempeño en la reacción WGS cuyos resultados se ilustran en la Figura 20, y en los cuales se observa que el material tiene mejores resultados de reacción a 280 y 310 °C.

La muestra ZRC produjo grandes porcentajes de CO₂, y la conversión de CO incrementó al incrementar la temperatura. A 280 °C, según los puntos experimentales, el catalizador logró convertir el 100% de CO con la alimentación de CO al 2.5 mol %, pero conforme la

concentración de CO fue mayor el porcentaje de CO₂ obtenido disminuyó en gran medida, tanto que con la mayor concentración de CO alimentado (12.5 mol %), convirtió menos de un 45 % de CO. Tomando en cuenta que la alimentación de H₂O, se mantiene constante en la alimentación (aprox. 13.5% mol).

Se observa que a 340 y 370 °C, los valores de CO convertido son muy próximos, el catalizador no incrementó de manera significativa su actividad al incrementar la temperatura de 340 a 370 °C, posiblemente porque la WGSR se encuentra cerca de su equilibrio, por lo que se puede decir que el catalizador muestra el mejor desempeño a 340 °C, y trabajar a mayores temperaturas no representa beneficios significativos.

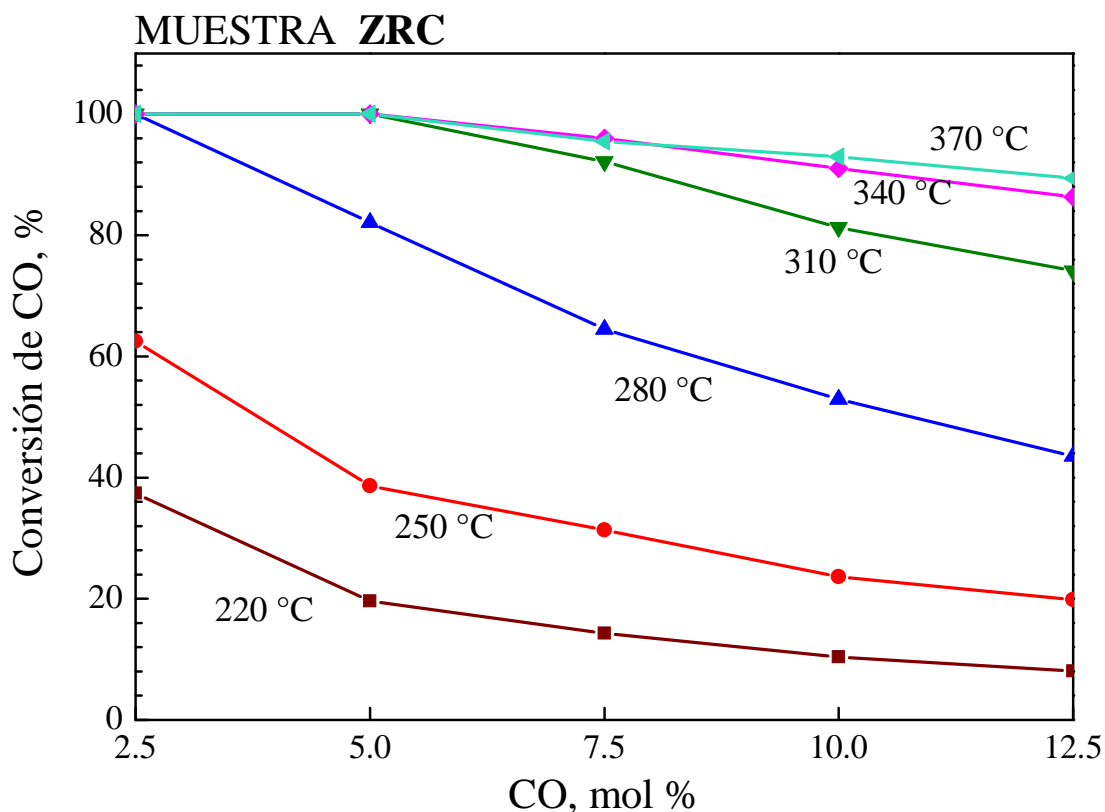


Figura 20. Conversión de CO del catalizador ZRC a 220 °C, 250 °C, 280 °C, 310 °C, 340 °C y 370 °C.

Este material no presentó desactivación significativa en el transcurso de poco más de 800 min de reacción, a 370 °C, de acuerdo a la información que se aprecia en la Figura 21. El catalizador ZRC tiene elevada resistencia a la desactivación (envenenamiento de sitios activos), debido a

que cuando se presenta desactivación de los sitios activos de un material los porcentajes de conversión del producto de interés disminuyen y en el caso de la reacción WGS a mayores temperaturas se favorece la formación de productos no deseados como CH_4 .

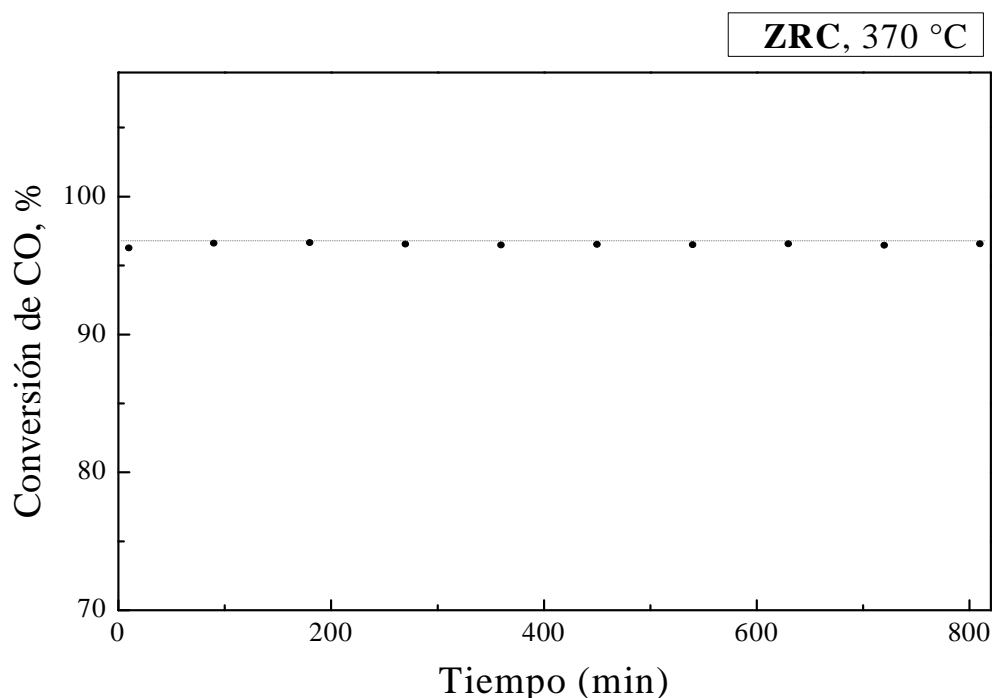


Figura 21. Perfil de desactivación de ZRC, a 370 °C.

Catalizador M1C

El catalizador con menor contenido de Ce (Figuras 22 y 23), presentó altos niveles de conversión de CO así como también resistencia a la desactivación. Este catalizador incrementó progresivamente su actividad en la conversión de CO según se muestra en la Figura 23. A 340 °C el catalizador alcanzó su máximo desempeño para la alimentación de 2.5, 5.0, 7.5 y 12.5 % mol logrando casi las mismas conversiones que a 370 °C. A estas temperaturas tuvo su mayor actividad, ya que aún con concentraciones de 12.5 % mol de CO, logró convertir más del 90%. A pesar de que a 250 °C presenta mediana actividad a 2.5 % mol de CO superó el 60 %, pero cuando la concentración de CO alcanza 12.5 % mol, sólo logra convertir un 20%. La desactivación en C3*, se presenta casi nula en la primera mitad del tiempo en la Figura 29, en la segunda mitad experimenta cambios donde la actividad disminuye y aumenta de manera inestable. Después de 800 min de reacción M1C tiene 0.6% menos actividad que la mostrada al

tiempo cero. Pero, durante el estudio se presentaron oscilaciones que no superaron el 1.5 % en base al valor inicial de conversión. Por ello M1C resulta ser muy estable.

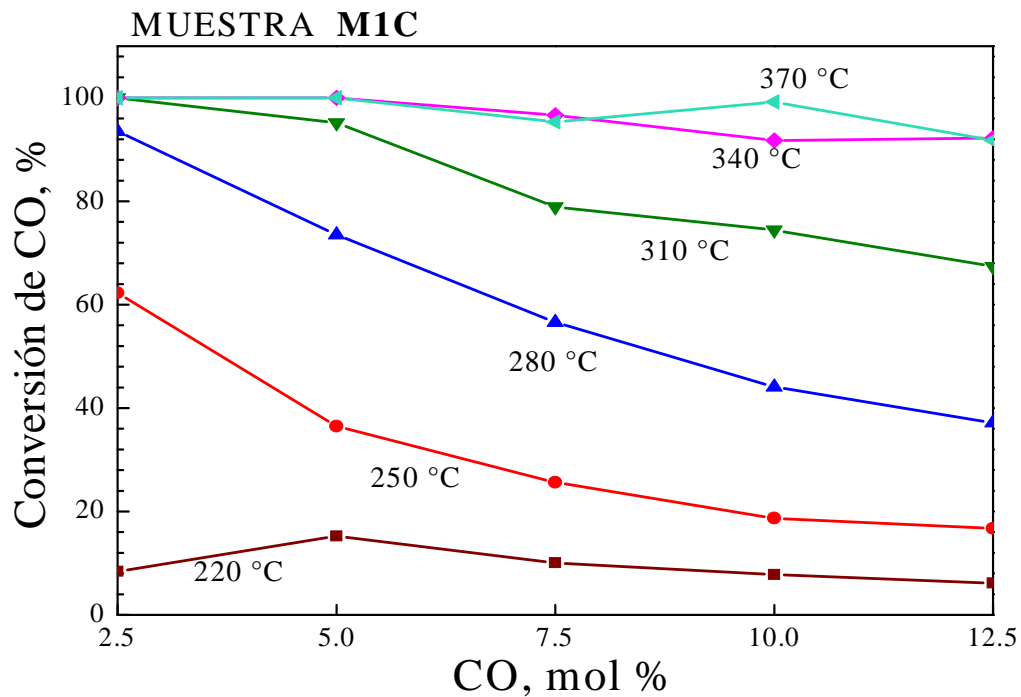


Figura 22. Conversión de CO del catalizador M1C a 220 °C, 250 °C, 280 °C, 310 °C, 340 °C y 370 °C.

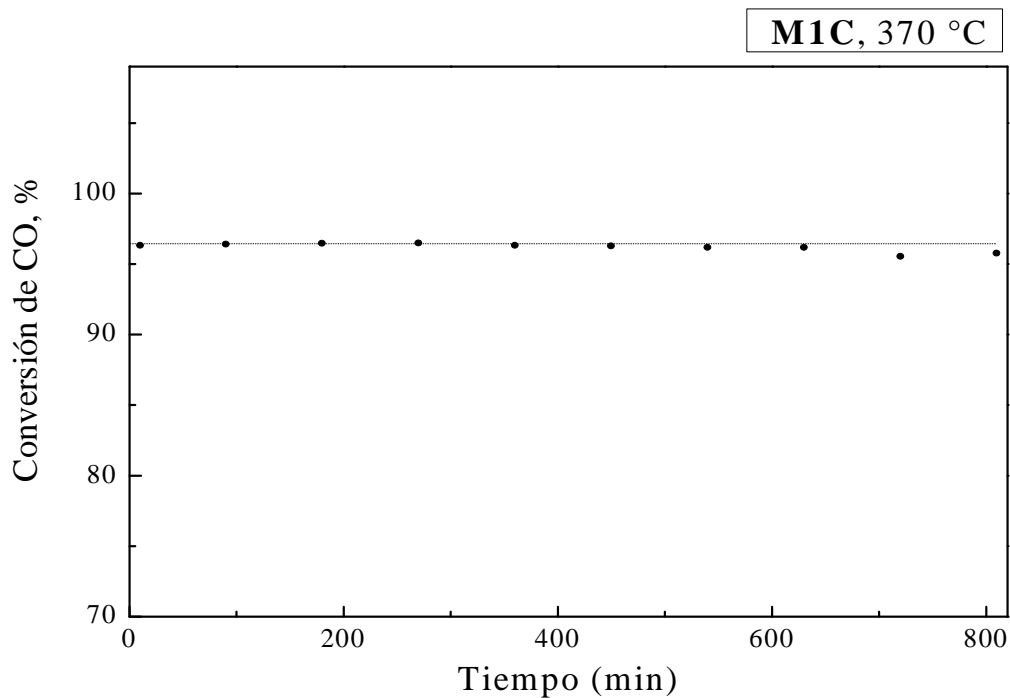


Figura 23. Perfil de desactivación de M1C.

Catalizador M2C

El catalizador M2C, alcanzó una conversión de 100 % a 370 °C, con todas las concentraciones de CO a las que fue sometido, según se muestra en la Figura 24, y a 340°C tuvo valores similares excepto cuando la concentración de CO fue de 10 %. En el resto de las temperaturas estudiadas, el comportamiento fue similar, la actividad disminuye al incrementar la concentración de CO.

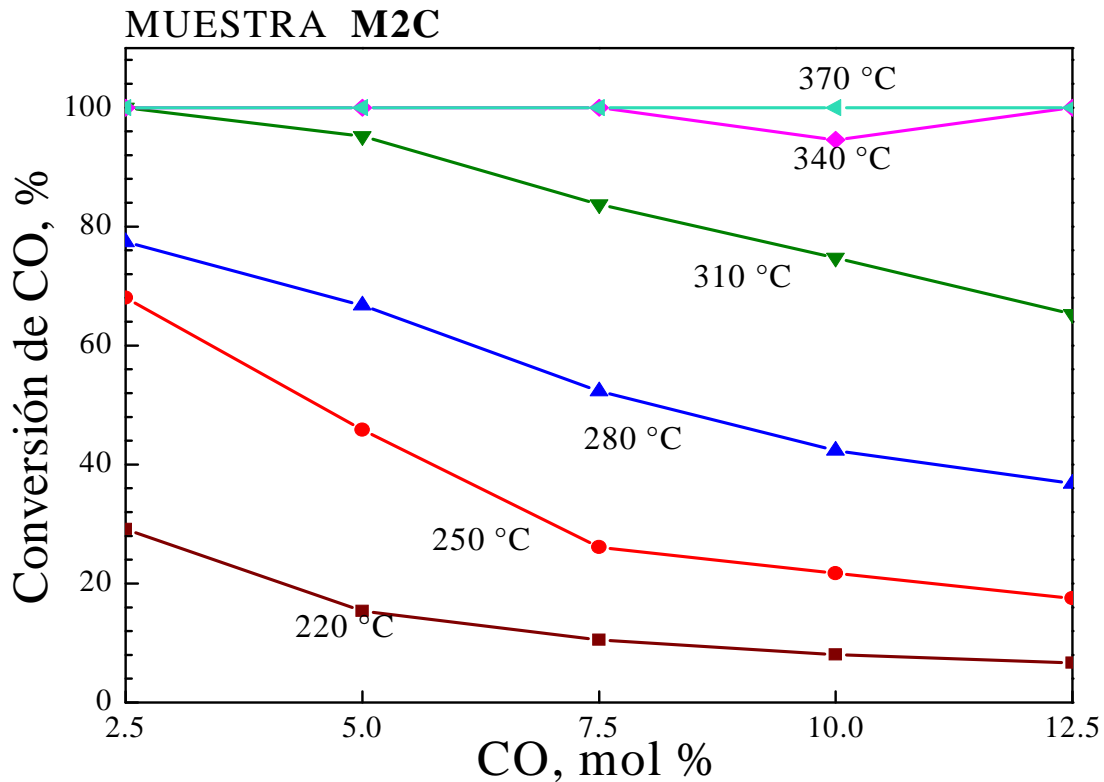


Figura 24. Conversión de CO del catalizador M2C a diferentes temperaturas.

La Figura 25 muestra el porcentaje de conversión que el material durante poco más de 800 min de reacción, los puntos experimentales están acompañados de una línea punteada que está alineada con la conversión de CO al tiempo cero. Se observa que M2C, presenta una lenta velocidad de desactivación ya que en la gráfica, el porcentaje de conversión de CO que muestran los puntos experimentales se mantienen muy próximos a la línea punteada. Se puede atribuir las variaciones al error inherente al experimento. El porcentaje de conversión de CO después de 800 min de reacción se mantuvo estable.

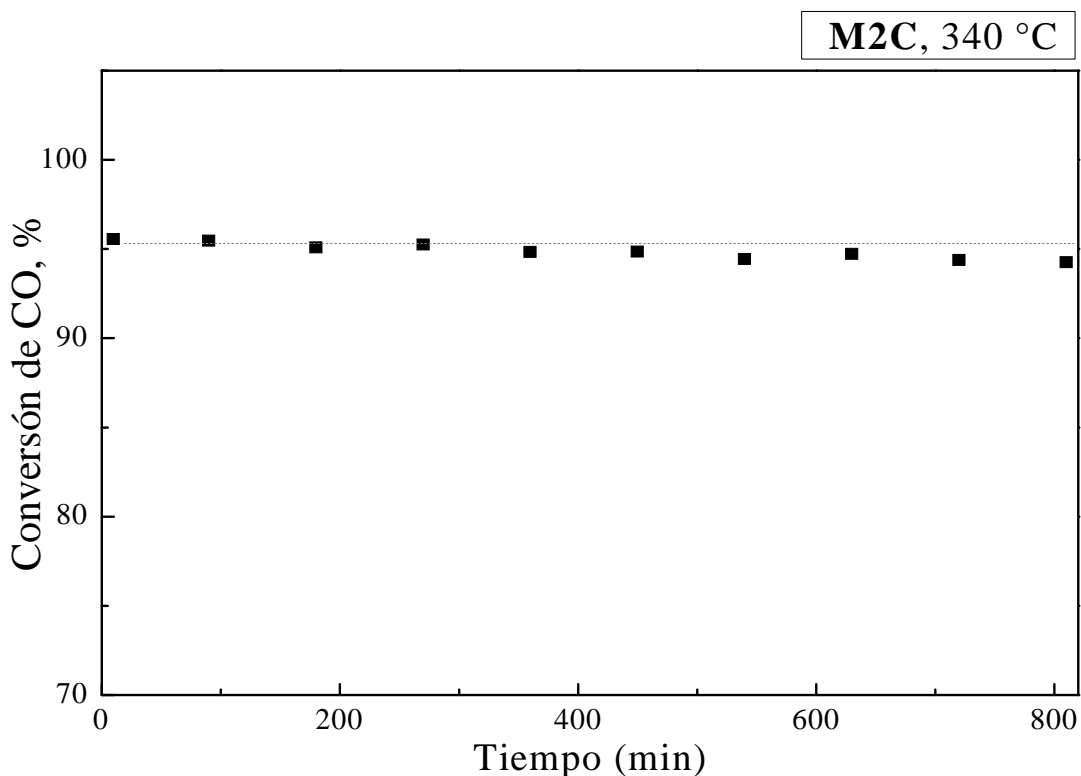


Figura 25. Perfil de desactivación de M2C.

Dado que a 370°C, el catalizador tenía conversiones de 100%, se buscó hacer el estudio a menor temperatura (340 °C) para tener una noción más clara de la velocidad de desactivación del catalizador. También se hizo para los catalizadores M3C y M4C.

Catalizador M3C

De la Figura 26 se puede observar que el catalizador M3C tuvo un buen desempeño a 280 °C, y con baja concentración de CO produjo conversiones de alrededor de 90 %. Este catalizador experimenta menor disminución en el porcentaje de conversión a mayor alimentación de CO a 370 °C, puesto que va de 100 % a la menor concentración hasta 90 % en la mayor concentración. Se observa que a 240 °C la curva presenta un comportamiento similar al del catalizador CEC (CeO₂).

Al igual que el catalizador M2C, la curva de desactivación descrita en la Figura 27 por el porcentaje CO₂ convertido en el transcurso del tiempo, muestra que la capacidad de M3C de producir CO₂ disminuye muy levemente. Sólo a un mayor tiempo de reacción se apreció un

pequeño descenso en la conversión de CO, lo que indica una desactivación más lenta del material a mayor tiempo de reacción.

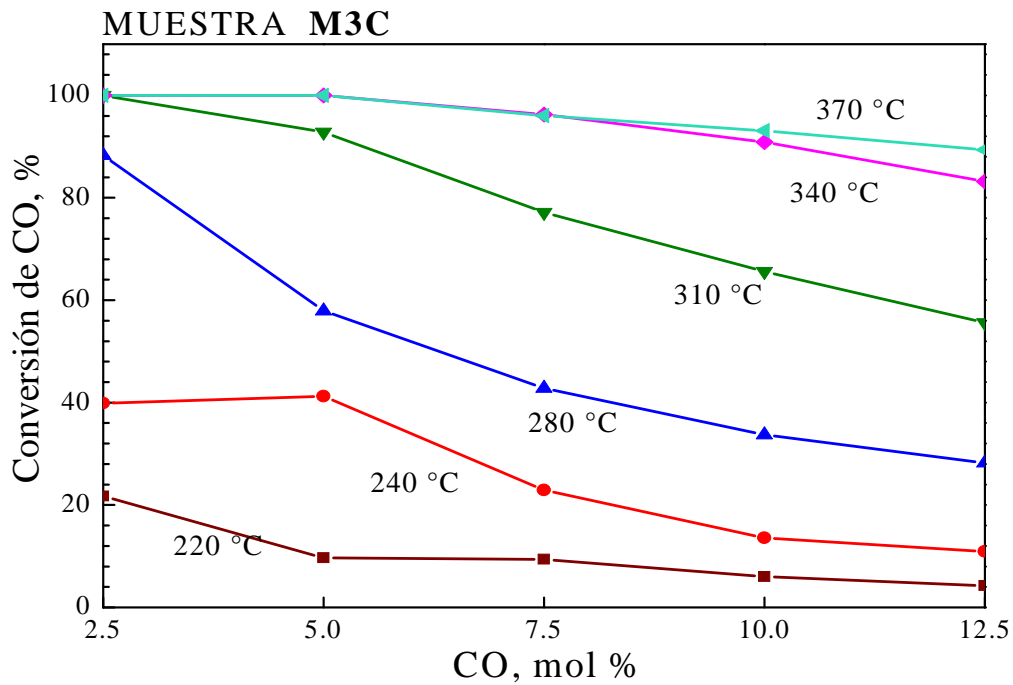


Figura 26. Conversión de CO del catalizador M3C a diferentes temperaturas.

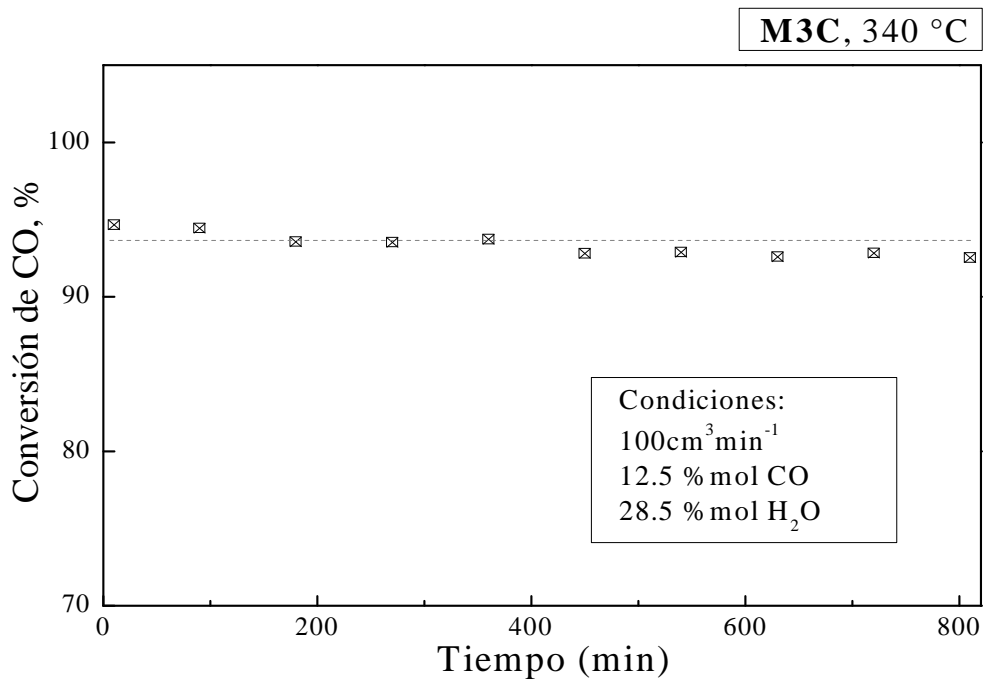


Figura 27. Perfil de desactivación de M3C.

Catalizador M4C

El catalizador M4C presenta buen desempeño en la WGSR según se observa en la Figura 28, desde 280 °C, ya tiene conversiones de 100 %, con CO = 2.5 %, y su máximo desempeño lo alcanzó con la temperatura de 340 °C, cuando la concentración de CO fue de 2.5–10 %.

Los valores de conversión obtenidos a 220, 250, 280 y 340 °C presentan una pendiente similar donde su mínima conversión se haya cuando CO = 12.5 %, y son mayores en cuanto menores sean las concentraciones de CO. En Cambio la curva de 370 °C presenta un mínimo a CO = 10%, lo cual indica que la WGSR se ve desfavorecida a temperaturas mayores de 340 °C con este catalizador. Posiblemente otros mecanismos de reacción se ven favorecidos como la producción de metano, que el Ni tiende a promover [6].

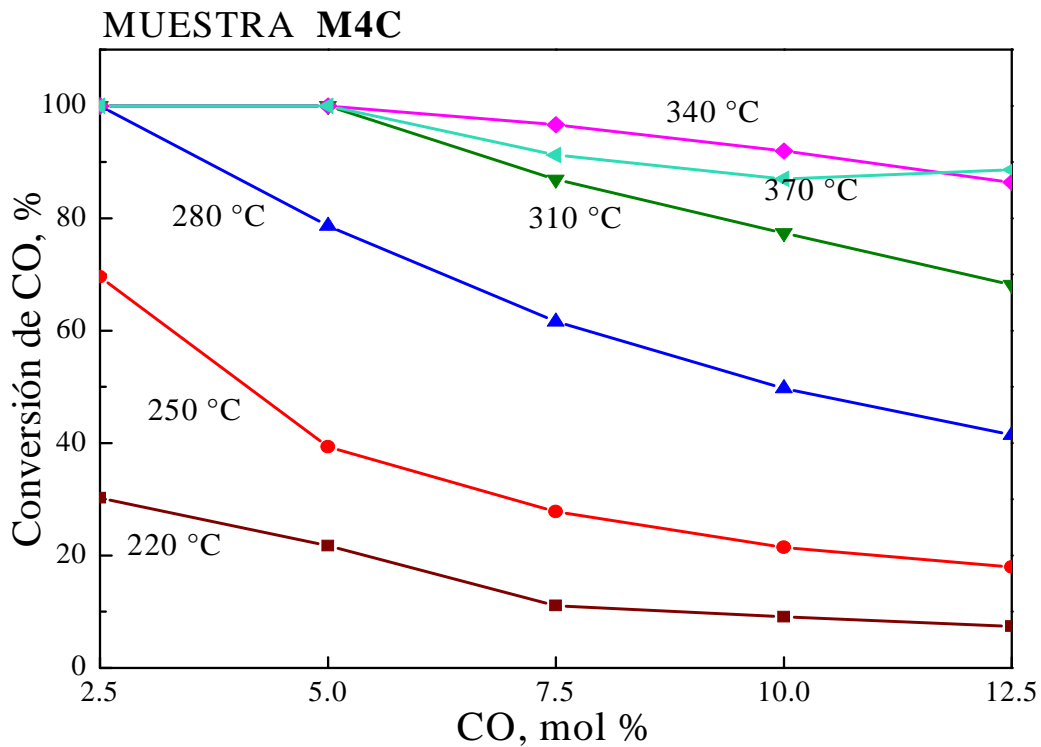


Figura 28. Conversión de CO del catalizador M4C a diferentes temperaturas.

La Figura 29 muestra el efecto del tiempo en la conversión de CO en la WGSR con el catalizador M4C, el cual resulta ser que la conversión experimenta oscilaciones casi nulas en conversión, al término de 800 min presentaba 96.25% de conversión de CO y al tiempo cero 96.30%. Este material además que presenta una muy lenta desactivación, presenta períodos en

los que su actividad parece mantenerse sin cambios e incluso las oscilaciones resultan se positivas.

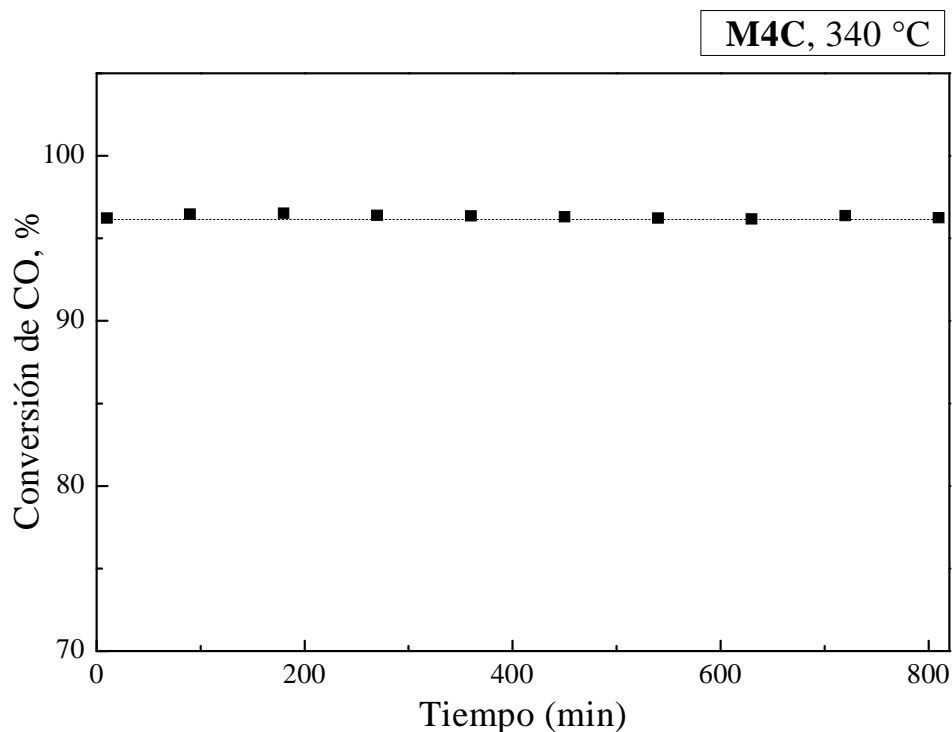


Figura 29. Perfil de desactivación de M4C.

Dado que a 370 °C presenta problemas cuando $CO > 5\%$ (Figura 28) que se atribuyen a cambios en la selectividad, es más viable utilizarse a 340 °C, tanto a bajas como a altas concentraciones de CO, por largos períodos de tiempo. Además que a esta temperatura no presenta signos notables de desactivación o cambios en la selectividad en períodos largos de reacción (Figura 29).

Ya se han estudiado las curvas de cada uno de los catalizadores a diferentes temperaturas, y se han observado los cambios que la conversión sufre al cambiar las la concentración de CO en la alimentación, en relación a un mismo catalizador. A continuación se analiza cuál de ellos presenta mejor desempeño bajo las mismas condiciones de reacción. A fin de identificar cual resulta más óptimo en cada situación.

Desempeño de los soportes en la WGSR a diferente composición en la alimentación.

A continuación se presenta en las figuras 30–35 el porcentaje de conversión de los soportes a diferentes concentraciones de CO en la alimentación (2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 mol%), manteniendo el porcentaje en moles de agua 13.5% balance de N₂ con un flujo de 100cm³min⁻¹ y con una velocidad de GHSV=6000h⁻¹ a las de temperaturas de 220, 250, 280, 310, 340 y 370 °C.

En la Figura 30 se presenta el desempeño de los catalizadores evaluados a 220 °C, donde su desempeño no supera el 40% de conversión de CO, su actividad es deficiente. El catalizador ZRC tiene mayor actividad en las diferentes concentraciones, excepto a 5% de CO, donde es el catalizador M4C el de mayor actividad del grupo. Se puede decir que el conjunto no son activos a esta temperatura, por su bajo rendimiento no resulta ser de interés su porcentaje de conversión.

A una temperatura de 250 °C (Figura 31), las cosas parecen tener mejores resultados puesto que hay catalizadores que superan el 50 % de conversión, el catalizador M4C se desempeña mejor a concentraciones de CO iguales a 2.5% y 5% y a concentraciones mayores el catalizador que sobresale es ZRC, aunque sus rendimientos no sobrepasen el 40% de conversión de CO. El catalizador M3C, presenta un desempeño diferenciado al de los catalizadores, que mantienen una tendencia bastante uniforme. El orden de los catalizadores según su actividad en la WGSR a 250 °C es: M4C> M1C>ZRC> M3C> M2C> CEC, considerando la menor concentración de CO. Cuando la concentración de CO es de 12.5% el orden cambia a ZRC> M4C>M1C>M3C>M2C>CEC.

A la temperatura de 280 °C, en la Figura 32 el catalizador que mejor conversión presenta es ZRC, seguido muy de cerca del catalizador M4C, cuyo desempeño es igual cuando la concentración de CO es de 2.5% (Figura 38).

Las curvas descritas por los puntos experimentales de cada catalizador presentan una tendencia entre ellas. Al ordenar los catalizadores según su desempeño a esta temperatura quedan de la siguiente manera: ZRC>M4C>M1C>M2C>M3C>CEC.

Se puede observar, en la Figura 33, que a 310 °C el desempeño de los catalizadores es muy cercano entre ellos, a concentraciones $\leq 5\%$ mol CO, ya presentan el 100%. El orden de los catalizadores según su actividad en la WGSR a 310 °C es: ZRC>M4C>M2C \geq M1C>M3C>CEC.

Se puede advertir, en la Figura 34, que los catalizadores ZRC y M4C se estancaron y fueron superados por los catalizadores M1C y aún más por M2C. El catalizador ZRC, fue superado por M4C, y M3C mostró valores muy similares con concentraciones de ≤ 10 mol % de CO. Tras el análisis de este gráfico, se dice que la muestra M2C tiene mayor conversión de CO entre todas las demás. Se observa que CEC que no contiene Zr, queda relegada en cuanto a desempeño a altas temperaturas. Además la muestra que no contiene Ce, es superada por M1C, M2C y M4C cuyas relaciones de Ce:Zr son 1:5, 2:5 y 4:5 respectivamente. A esta temperatura se observa que el soporte de ZrO_2 , es superado en mayor porcentaje con concentraciones de CO mayores en la alimentación, sobresale M4C. El orden de los catalizadores según su actividad en la WGSR a 340 °C es: M2C>M1C>M4C>ZRC>M3C>CEC.

El orden de los catalizadores según su actividad en la WGSR a 370 °C es: M2C>M1C>M3C>ZRC> M4C>CEC. En esta temperatura (Figura 35), el catalizador M4C decayó en la conversión de CO, siendo más notorios los valores a concentraciones de CO $\geq 5\%$. Las elevadas temperaturas pueden favorecer otros mecanismos de reacción, que merman la producción de CO_2 . El catalizador M2C, mostró conversiones completas en todo el rango de concentración de CO, por lo que es el catalizador con mejor desempeño a 370 °C. El catalizador M1C, sólo funcionó adecuadamente a 2.5% mol CO, al incrementar la cantidad de CO, la actividad decayó notoriamente pasando de tener 100% con 2.5% molCO hasta 61% con 12.5% molCO. Cuando los otros catalizadores terminaron con conversiones $\geq 86\%$.

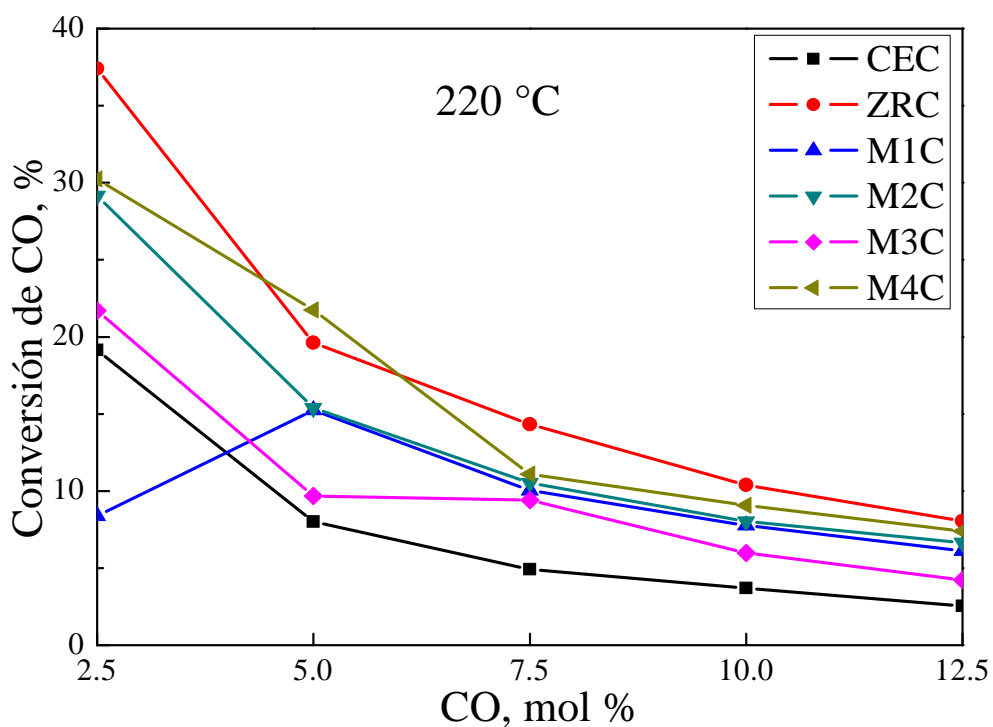


Figura 30. Efecto de la concentración de CO en la WGS a 220 °C.

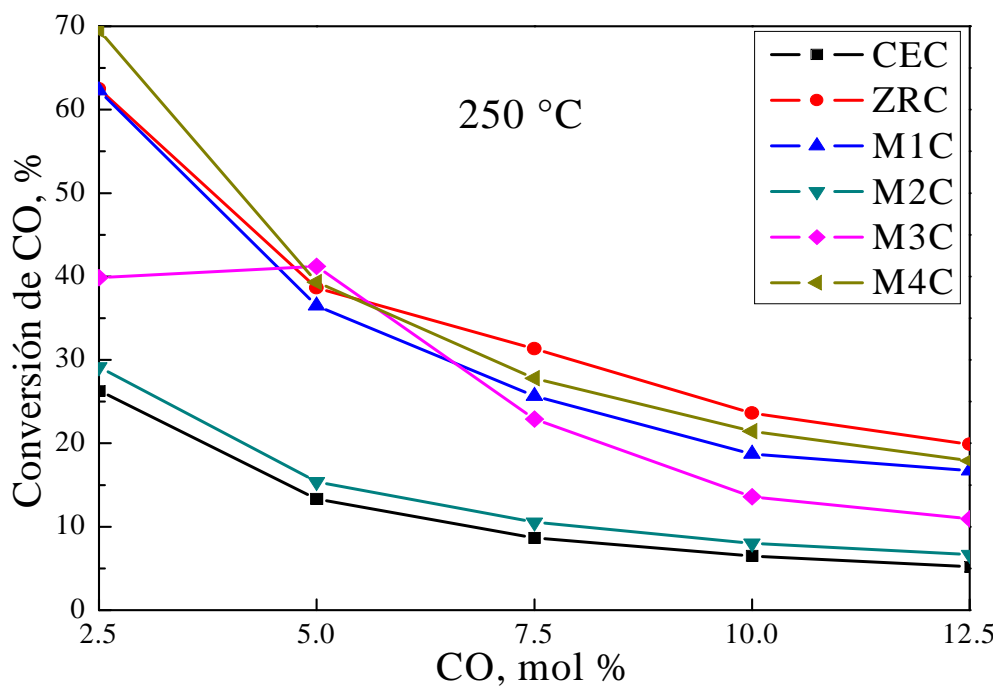


Figura 31. Efecto de la concentración de CO en la WGS a 250 °C.

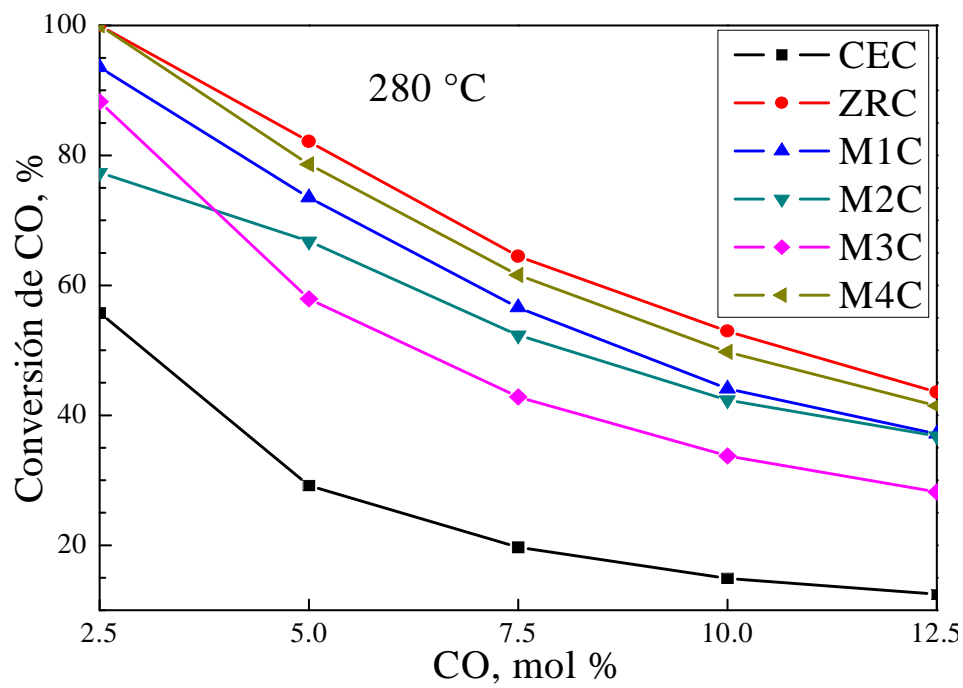


Figura 32. Efecto de la concentración de CO en la WGSR a 280 °C.

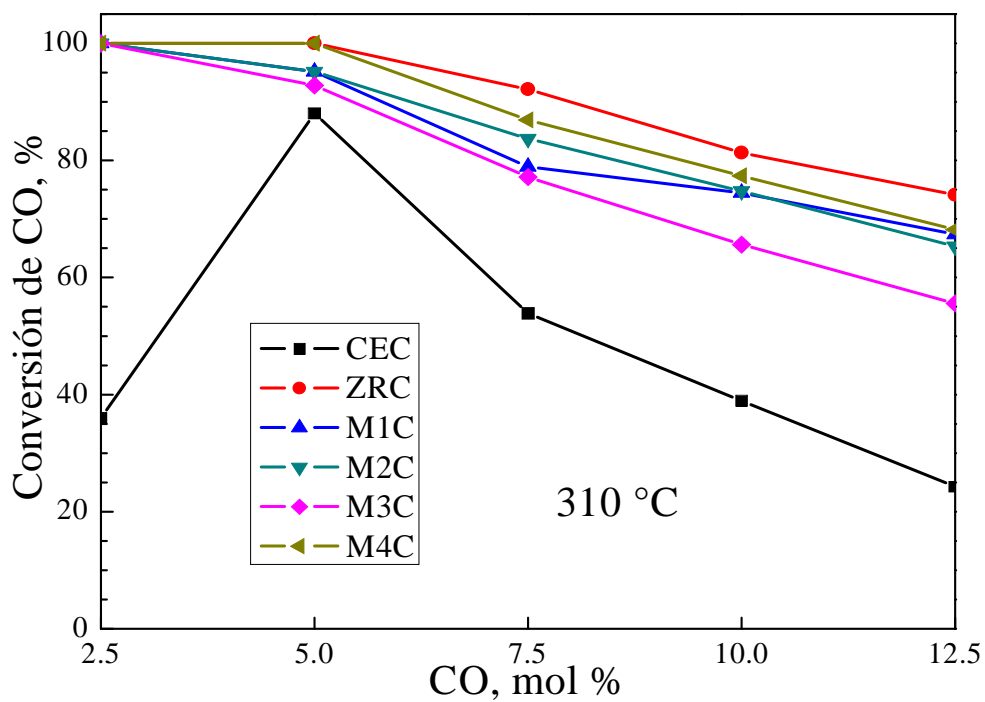


Figura 33. Efecto de la concentración de CO en la WGSR, a 310 °C.

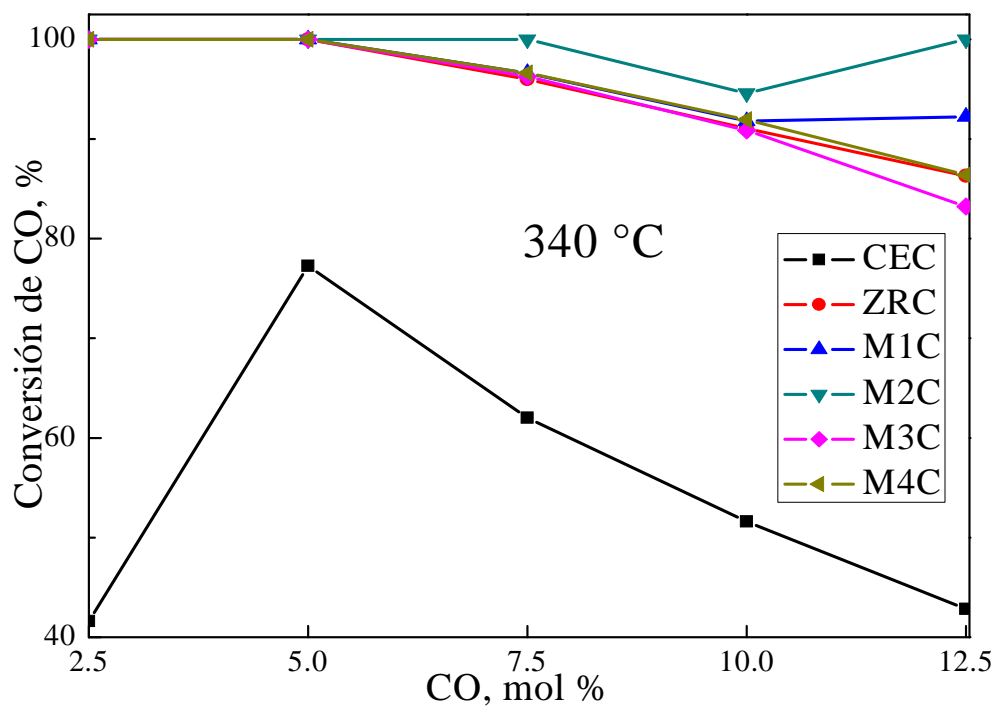


Figura 34. Efecto de la concentración de CO en la WGSR, a 340 °C.

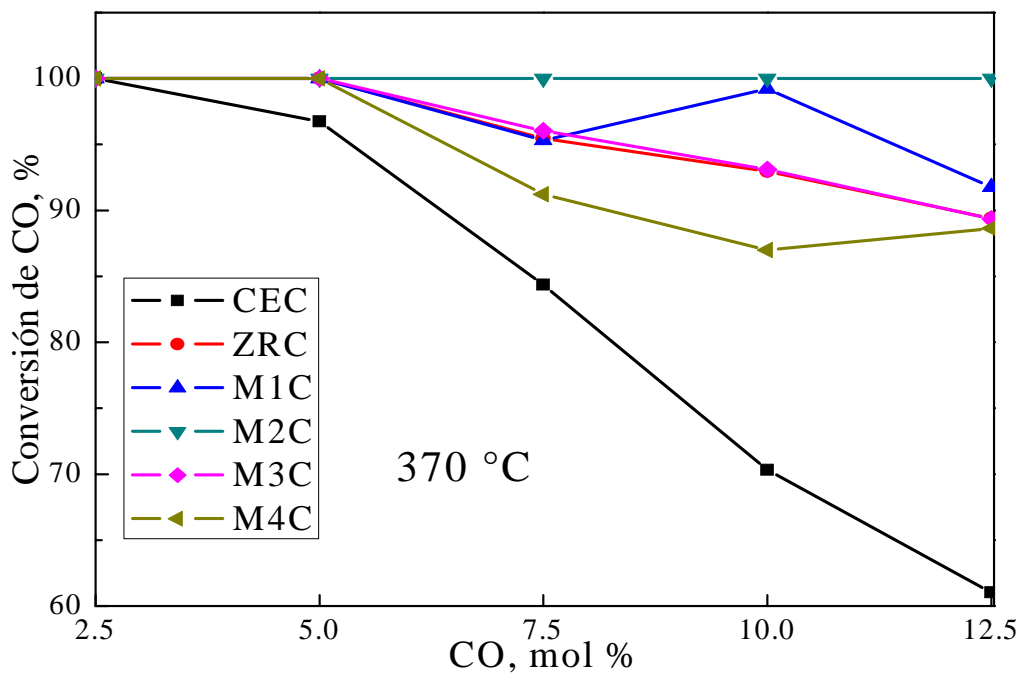


Figura 35. Efecto de la concentración de CO en la WGSR, a 370 °C.

Los catalizadores estudiados en este trabajo presentaron un desempeño más elevado en la conversión de CO a CO₂ para la reacción WGS, en comparación con catalizadores de esta naturaleza previamente reportados como catalizadores de alto desempeño [12], los cuales fueron preparados con oro soportado en ceria y bajo condiciones de similar composición en la alimentación de la reacción. Además de que el GHSV= 4000h⁻¹ al cual operaba, es menor al GHSV= 6000h⁻¹ utilizado para el estudio de los catalizadores de NiCu/(CeO₂)_X-(ZrO₂)_Y del presente trabajo, haciendo énfasis que mayores tiempos de contacto (GHSV menores) proporcionan mayor tiempo de reacción para mayores conversiones de CO. Ésto resulta ventajoso, ya que tanto el Cu como el Ni son materiales más económicos que el Au, lo cual indica que son materiales prometedores para futuras aplicaciones a escala industrial.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

La reacción de desplazamiento de vapor de agua ha sido muy estudiada, y es de gran interés por que permite obtener hidrógeno libre de CO, a partir de CO₂ y H₂O. Esta reacción se ha realizado a bajas temperaturas (alrededor de 200 °C) y a altas temperaturas (por encima de los 400 °C), para las cuales se usan diferentes catalizadores [6]. Actualmente se sigue investigando para encontrar materiales que beneficien la reacción de manera energética o económica, porque los catalizadores de mayor prestigio (metales preciosos como, oro y platino) son costosos y propensos al envenenamiento. Este aspecto motivó en parte la presente Tesis, fin de que los catalizadores estudiados pudieran ser una opción más económica que lo ya se tiene en el mercado, y con un buen desempeño en la reacción WGS.

En este trabajo se experimentó con diferentes métodos de síntesis de CeO₂-ZrO₂, que originaron soportes con diferentes características texturales, aunque con similar estructura cristalina. Con aquellos métodos a los que se les aplicó secado supercrítico se obtuvieron soportes con áreas superficiales superiores a 100 m²g⁻¹, a diferencia de otros valores entre los 30 y 80 m²g⁻¹. Esto indicó que aplicar tratamientos térmicos durante la síntesis de óxidos de CeO₂ y ZrO₂ puede incrementar el área superficial de estos materiales en forma significativa, con mayor diámetro y volumen de poro. Esto puede aportar mayor espacio para la formación de sitios activos, que beneficia directamente el desempeño de la reacción.

Para el caso de los soportes, la composición de Ce-Zr fue uniforme según se observó en los estudios de EDS, así que se supone que se obtuvo un material homogéneo. En la impregnación sucesiva se depositó Ni y Cu de forma homogénea, con algunas presencias puntuales de aglomerados de estos metales que evidenciaron que el método de impregnación puede no ser tan óptimo.

En el estudio de difracción se identificaron picos de difracción que señalan la clara presencia de óxidos de Cu y Ni en los materiales después de la impregnación, pero no se tiene evidencia suficiente de la presencia de Cu y Ni en estado metálico. Este aspecto informa sobre que el Cu y

el Ni forman óxidos cuando se depositan sobre el soporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Son por lo tanto éstos los que participan en la reacción de desplazamiento de vapor de agua.

Algunos de los catalizadores estudiados en este trabajo presentaron un desempeño más elevado en la conversión de CO a CO_2 para la reacción WGS, en comparación con catalizadores de esta naturaleza previamente reportados como catalizadores de alto desempeño.

El desempeño del óxido de cerio como soporte para preparar los catalizadores se favoreció con la adición de Zr, mejorando sus propiedades catalíticas y su estabilidad hidrotérmica durante la reacción de WGS, posiblemente debido a que el Zr se posiciona dentro de la estructura cúbica del CeO_2 por lo que se mantiene la estructura tipo fluorita y sólo se modifica el parámetro de red, provocando que los enlaces atómicos Ce-Zr sean más cortos que Ce-Ce y, por ende, más estables.

CAPITULO 9: RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Se recomienda hacer estudios de desactivación con períodos más extensos a fin de descartar o validar la idea de reactivación súbita en algunos de los catalizadores que se desarrollaron en este trabajo. Así como tener una idea más extensa de los límites de operación de estos catalizadores, disminuyendo los tiempos de contacto en que se lleva a cabo la reacción.

También se alienta la idea de analizar en este tipo de soportes el efecto que puede tener el método de impregnación sobre el desempeño catalítico, así como la composición de la fase activa, por ejemplo el sistema Au–Cu [15].

CAPÍTULO 10. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

10.1 Cromatografía.

La cromatografía ha llegado a ser el principal método para la separación de especies químicas estrechamente relacionadas entre sí. Además se puede utilizar para la identificación cuantitativa y cualitativa de las especies separadas. En el análisis cualitativo, solo proporciona un elemento de información, en relación de cada una de las especies de la muestra, a saber, su tiempo de retención o su posición en la fase estacionaria tras un cierto periodo de elución [37].

La cromatografía es básicamente una técnica de separación con capacidad de resolver muestras complejas, que gracias a la instrumentación desarrollada puede operar continuamente por tiempo prolongado con mayor eficacia en la separación, y con mayor control de las condiciones cromatográficas incrementando la reproducibilidad de las mediciones.

Entre las técnicas cromatográficas utilizadas con fines analíticos, la cromatografía de gases es probablemente la técnica de más amplia utilización; ninguna técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. Por otra parte, el hecho de que con esta técnica las mezclas sean separadas en fase gaseosa, establece los límites de su utilización, que estarán marcados fundamentalmente por la estabilidad térmica de los compuestos a separar. Por lo general, la utilización de la cromatografía de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000 a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400 °C; dentro de estos límites, la única restricción existente será la estabilidad térmica de la muestra.

Para realizar una separación mediante cromatografía de gases, se inyecta una pequeña cantidad de muestra a separar en una corriente de un gas inerte a elevada temperatura; esta corriente de gas, atraviesa una columna cromatográfica que separa los componentes de la mezcla por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas líquido), de adsorción (cromatografía gas sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos. Los componentes separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasarán a través de algún sistema de detección adecuado, o bien serán dirigidos hacia un dispositivo de recolección de muestras.

El esquema general de un cromatógrafo de gases se muestra en la Figura 36. Los componentes fundamentales de un cromatógrafo de gases, son: la fuente de gas, el sistema de inyección, el horno, la columna cromatográfica, el sistema de detección, y el sistema de registro.

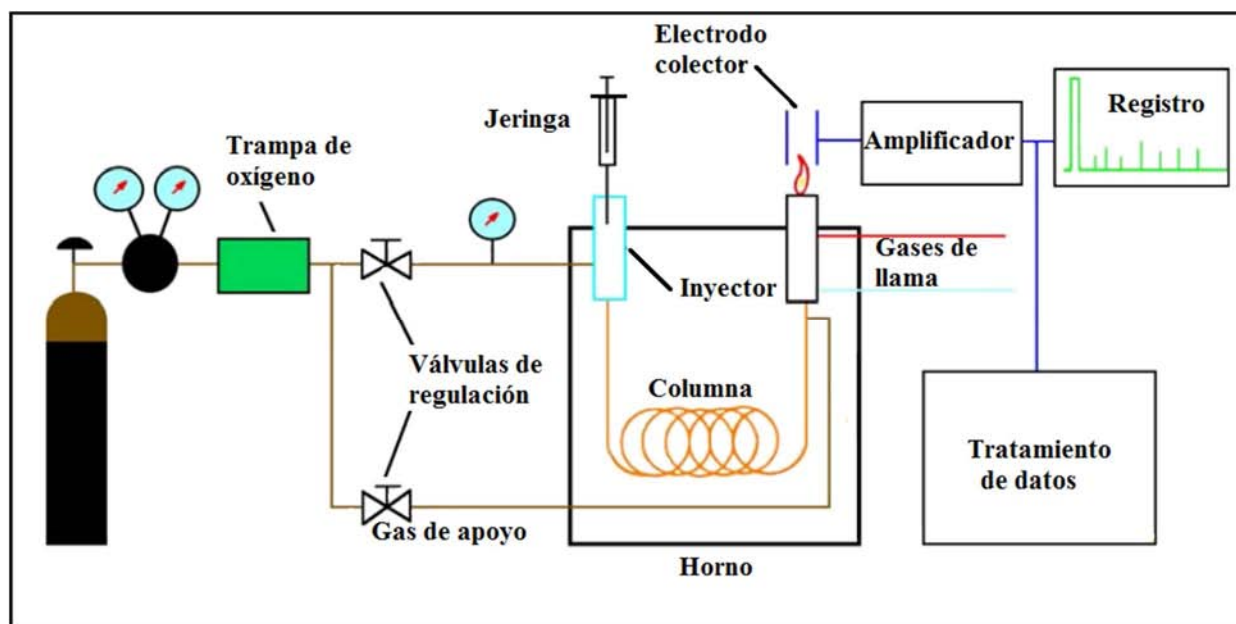


Figura 36. Esquema de un cromatógrafo de gases.

Los gases portadores utilizados en cromatografía no afectan, en principio, a la separación ya que no tienen ninguna influencia sobre los procesos de sorción-desorción o de partición que se producen en la columna, por lo que no afectan a la selectividad de ésta; de cualquier forma, los términos de difusión en la fase móvil de la ecuación de Van Deemter sí dependen de la naturaleza del gas portador, por lo que las curvas de AEPT serán ligeramente distintas para cada tipo de gas, lo que a su vez influirá sobre la velocidad óptima de la fase móvil y, en consecuencia sobre los tiempos de análisis. Los gases portadores de uso común son nitrógeno, hidrógeno y helio.

El horno de un cromatógrafo de gases, tiene como misión el mantener la columna termostatazada a una temperatura fija con gran precisión, es necesario que el horno cuente con escasa inercia térmica y con sistemas de control de temperatura sofisticados cuando se trabaja con temperatura programada.

Los dispositivos de inyección de muestras para cromatografía de gases tienen la misión de vaporizar la muestra a analizar e incorporarla a la corriente de gas portador que se dirige hacia la columna. Se pueden tener distintos tipos de inyector y válvulas de inyección.

Los detectores, componen el sistema de detección del equipo capaz de señalar la elución de un componente de la muestra y ofrecer, al mismo tiempo, una señal proporcional a la cantidad de sustancia que pasa a través de él.

La columna cromatográfica es el corazón del cromatógrafo de gases. Está formada por columnas capilares, que puede ser de diversos materiales (preferiblemente inertes), dentro del cual se encuentra la fase estacionaria. Ésta puede ser un sólido activo (cromatografía gas sólido), o con mayor frecuencia un líquido depositado sobre las partículas de un sólido portador (columnas empaquetadas o de relleno) o sobre las propias paredes del tubo (columnas tubulares abiertas).

10.2 Determinación del área superficial

El análisis de las isothermas de adsorción de nitrógeno N₂ permite obtener buenas estimaciones del área superficial y de la distribución del tamaño de poro en sólidos porosos. Se pueden encontrar en la literatura, seis tipos distintos de isothermas, denominadas del I al VI según la clasificación de la nomenclatura IUPAC, cuya forma depende de la naturaleza del material y refleja las diferencias existentes entre las energías de interacción sólido-gas [37].

Para el cálculo del área superficial (S_{BET}) de un sólido a partir de una isoterma de adsorción de gases se utiliza comúnmente método BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, que relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa según la ecuación (11):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(c-1) P}{V_m c P_0} \quad (11)$$

Donde P es la presión de equilibrio, P₀ la presión de saturación de vapor, V el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P₀, V_m el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción. El método BET sólo puede ser aplicado en una

región concreta de las isotermas dentro de un intervalo limitado de presiones relativas, en el que la representación de $P/V(P/P_0)$ frente a P/P_0 se ajuste a una línea recta.

10.3 Difracción de rayos X

La difracción puede indirectamente revelar detalles de la estructura interna del orden de 10^{-8} cm en tamaño. Y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango de 0.5–2.5 Å, ocupando la región entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético completo. La radiación electromagnética de una determinada longitud de onda de rayos X interacciona con los átomos de un cristal, los cuales se encuentran ordenados en una red tridimensional generando un patrón de interferencias (difracción) del que se puede interpretar información estructural del sólido [37, 38].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (12)$$

En el caso de estructuras sólidas cristalinas, la difracción de rayos X sobre las capas sucesivas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas en función de las distancias interplanares de la red d , de la longitud de onda de la radiación empleada λ y del ángulo de incidencia θ de dicha radiación sobre la superficie del sólido. Para que una interacción sea constructiva se debe satisfacer la ecuación (12) de la Ley de Bragg (Figura 37), donde n es un número entero que representa el orden de difracción.

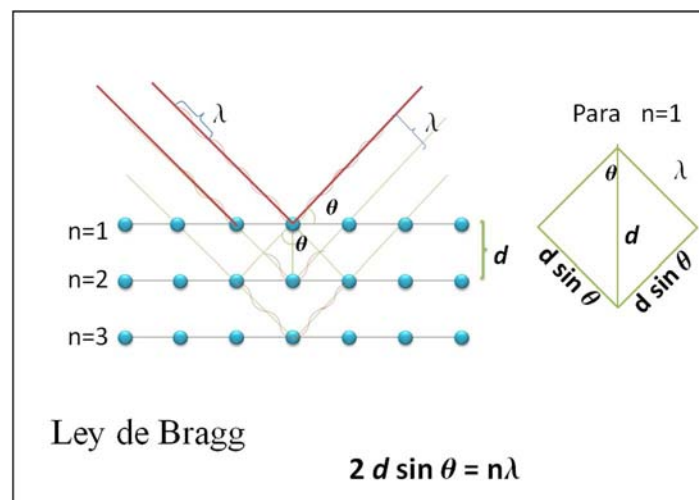


Figura 37. Ley de Bragg

La difracción de rayos X permite calcular los parámetros de la celda unidad de un sólido cristalino. Para ello, es necesario localizar la posición exacta de los picos del difractograma, los cuales correspondan a las distancias interplanares más grandes dentro del cristal, lo cual significa que son los ángulos de Bragg menores.

Para la determinación de otros parámetros debe tenerse en cuenta que la ley de Bragg asume que el cristal es perfecto e infinito. El tamaño de cristal ideal para la difracción de rayos X está comprendido en el rango de 0.5 y 10 μ m. Si los cristales son más pequeños, como para sistemas nanoestructurados, no se genera un máximo de difracción estrecho y los picos del difractograma se ensanchan. A partir de este ensanchamiento se puede obtener información del tamaño de cristal t según la ecuación de Scherrer, ecuación (13). Donde β es la anchura a media altura del pico seleccionado, λ la longitud de onda de la radiación empleada, θ el ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido y k un factor que depende de la morfología de la partícula y que generalmente toma el valor de 0,9 suponiendo la forma esférica de los cristales.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

Aunque este método es ampliamente utilizado para la determinación del tamaño de cristal, hay que tener en cuenta que la fórmula de Scherrer presenta inconvenientes que pueden derivar en resultados poco fiables. Por un lado, el tamaño determinado por este método es un valor promedio ponderado en volumen, de manera que si existe un número relativamente pequeño de cristales grandes la fórmula será muy sensible a ellos y como consecuencia, si el sólido presenta una distribución ancha de tamaños de cristal, se obtendrá un valor alejado del real. Por otro lado, esta ecuación supone que el ensanchamiento de las líneas de difracción se debe exclusivamente al factor del tamaño de cristal.

10.4 Microscopía electrónica de barrido.

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), inventado en 1937 por Manfred von Ardenne, es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos, utilizando un haz de electrones en lugar de un haz

de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. En la Figura 38 se encuentra un esquema de sus partes.

Funcionamiento de un SEM:

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 voltios. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

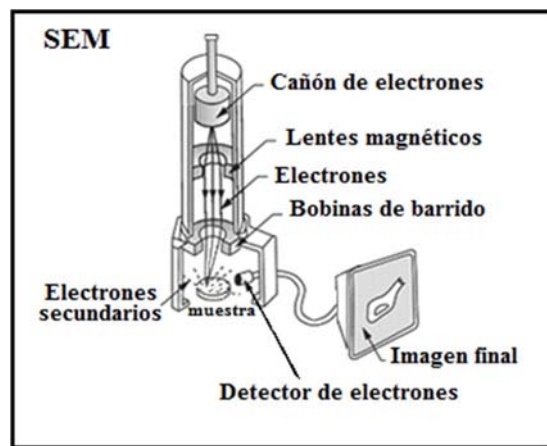


Figura 38. Partes principales de un SEM.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen todas las interacciones posibles entre los electrones, produciéndose electrones secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, electrones dispersados elásticamente, electrones transmitidos, electrones dispersados inelásticamente, rayos X, bremstrahlung, catodoluminiscencia, y calor. Por ello el microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, que miden la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra para formar las imágenes. Entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y

el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis: semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con él que se hace la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla, las principales características son: que la muestra sea sólida y conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle propiedades conductoras [38].

10.5 Microscopía electrónica de transmisión.

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscope) se utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto a menor escala, o es decir, mayor amplificación. Son usados para el estudio de la estructura local, morfología y química de los materiales por medio del estudio de las intensidades transmitidas y difractadas así como también la pérdida de energía del rayo incidente tras estos fenómenos. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas [38].

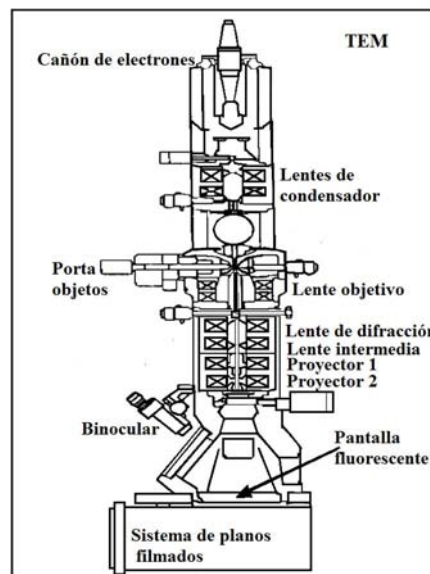


Figura 39. Partes principales de un TEM.

En su funcionamiento un TEM emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar para su estudio. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión se requiere de una capa muy fina de muestra, la cual puede cortarse de la muestra o depositarse sobre una rejilla tratando que el espesor no sea mayor a un par de miles de ángstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. En él es posible visualizar los planos de difracción de la estructura de los materiales cristalinos. Las partes principales de un microscopio electrónico (Figura 39) son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Porta objetos sobre el cual se montan las rejillas con la muestra a analizar.
- Sistema de vacío. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Binocular, permite al usuario ver la proyección de la muestra durante todo el proceso de análisis, facilita la selección de áreas a fotografiar y enfoque a utilizar.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro, nos muestra la imagen que producen los electrones.

ANEXOS

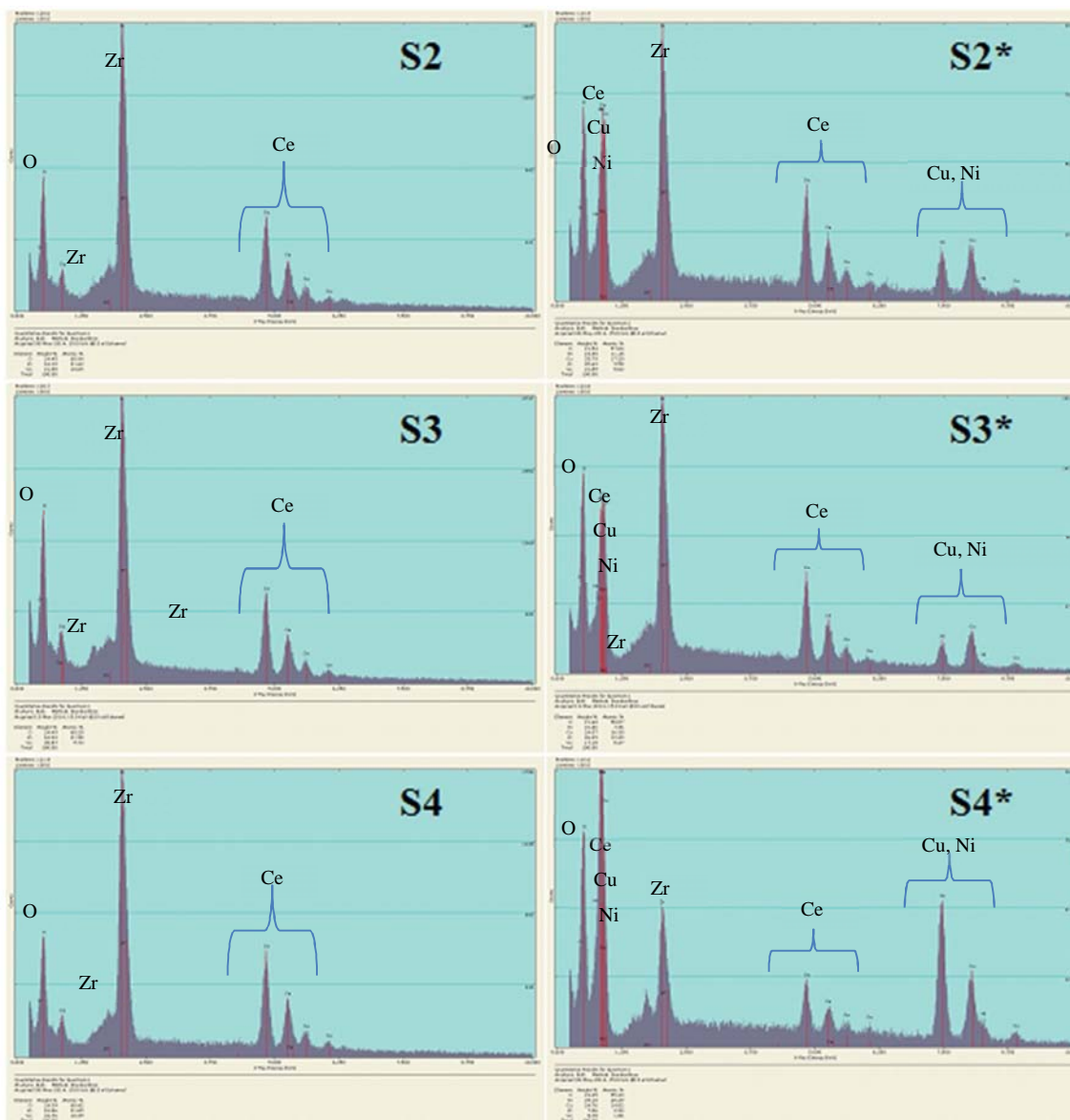


Figura 40. Imágenes de EDS de las muestras S2, S3 y S4, antes y después de la impregnación.

(*) Denota al catalizador después de la impregnación.

Micrografía obtenida por SEM de los soportes y catalizadores. La resolución utilizada es de 20000X de magnificación y con 15kV.

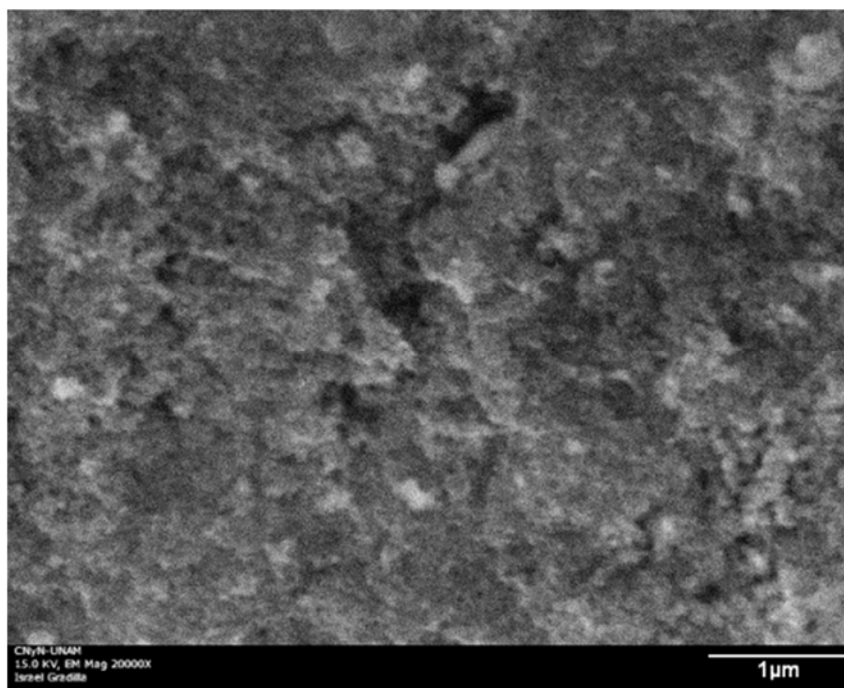


Figura 41. Micrografía de CES obtenida por SEM.

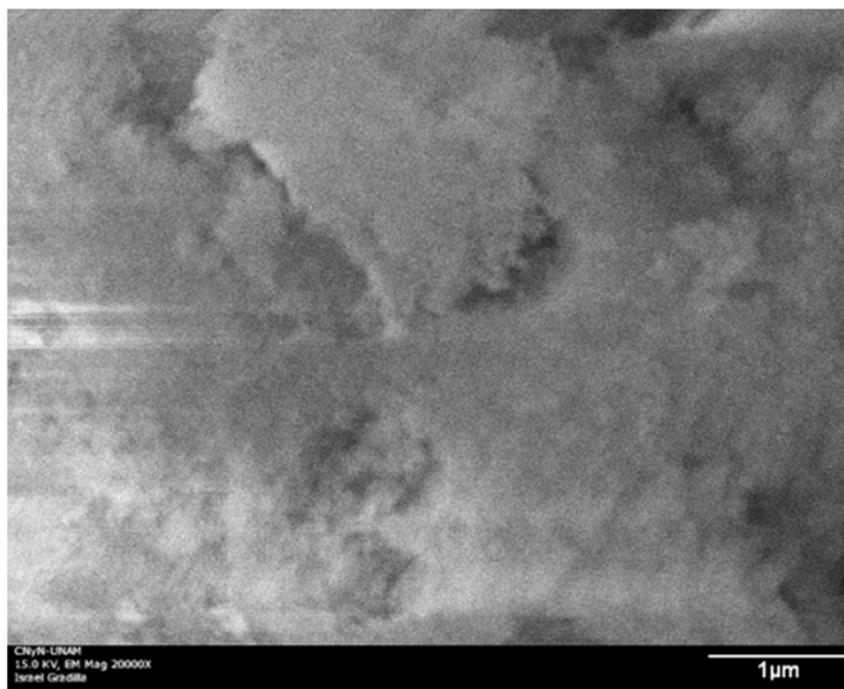


Figura 42. Micrografía de ZRS obtenida por SEM.

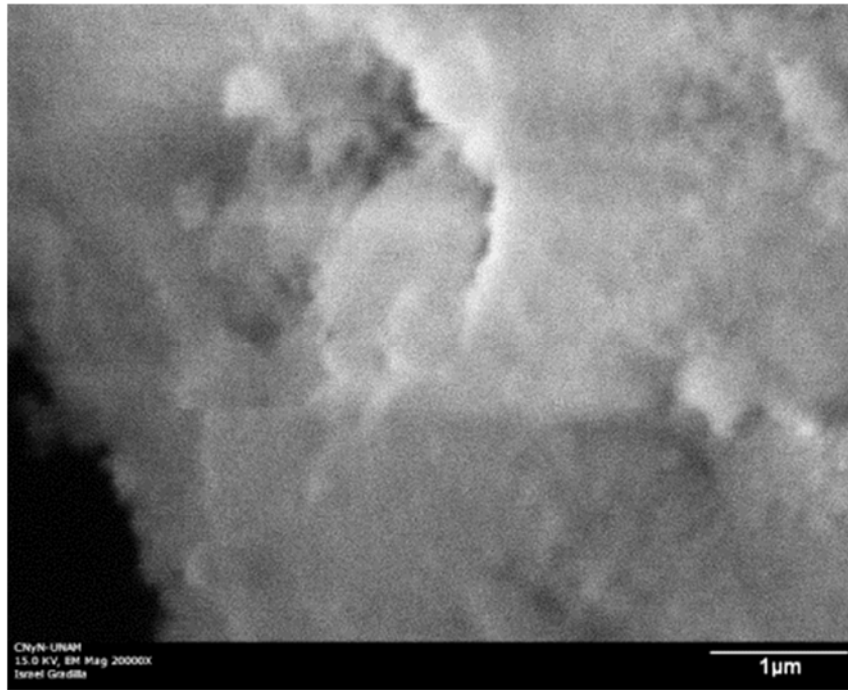


Figura 43. Micrografía de M1S obtenida por SEM.

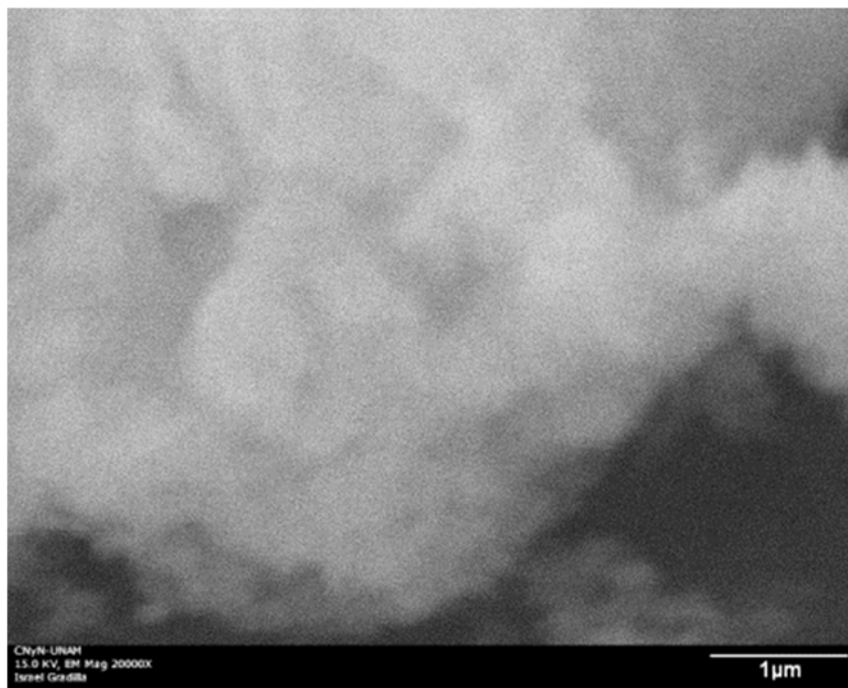


Figura 44. Micrografía de M2S obtenida por SEM.

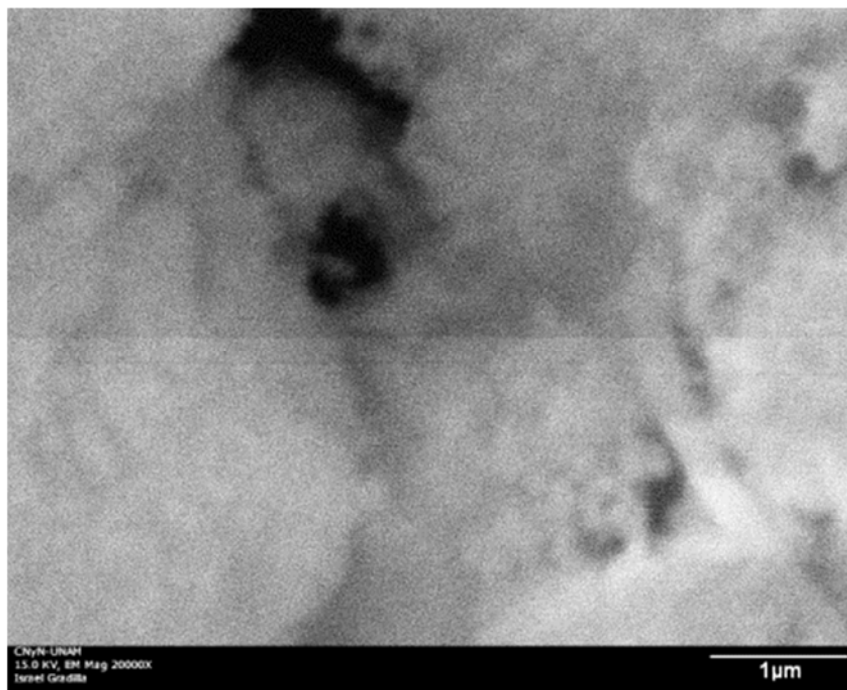


Figura 45. Micrografía de M3S obtenida por SEM

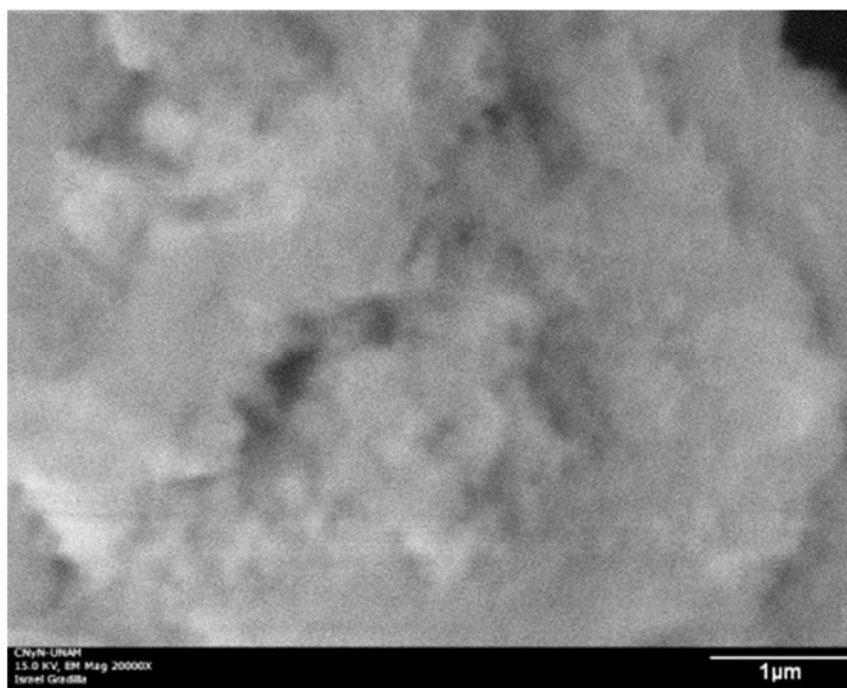


Figura 46. Micrografía de M4S obtenida por SEM

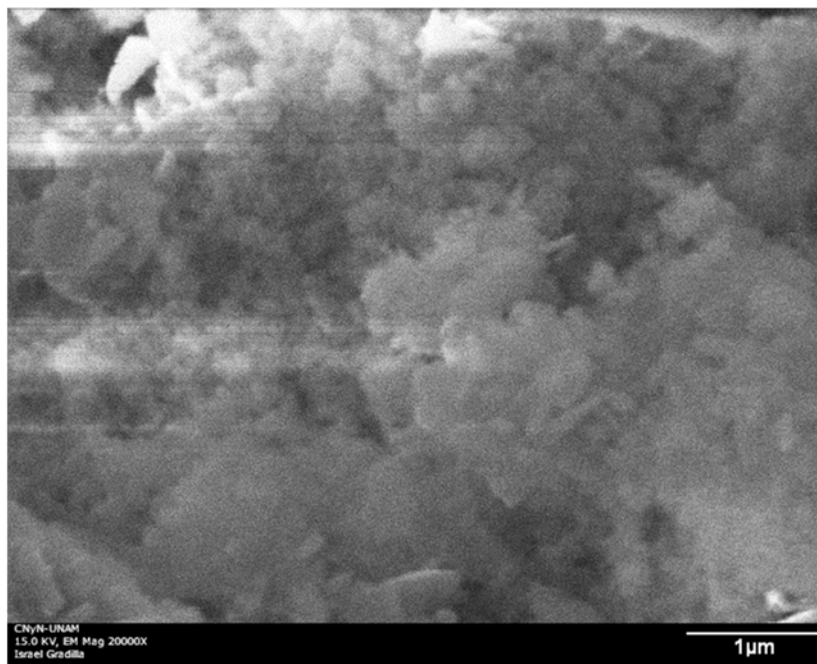


Figura 47. Micrografía de CEC obtenida por SEM

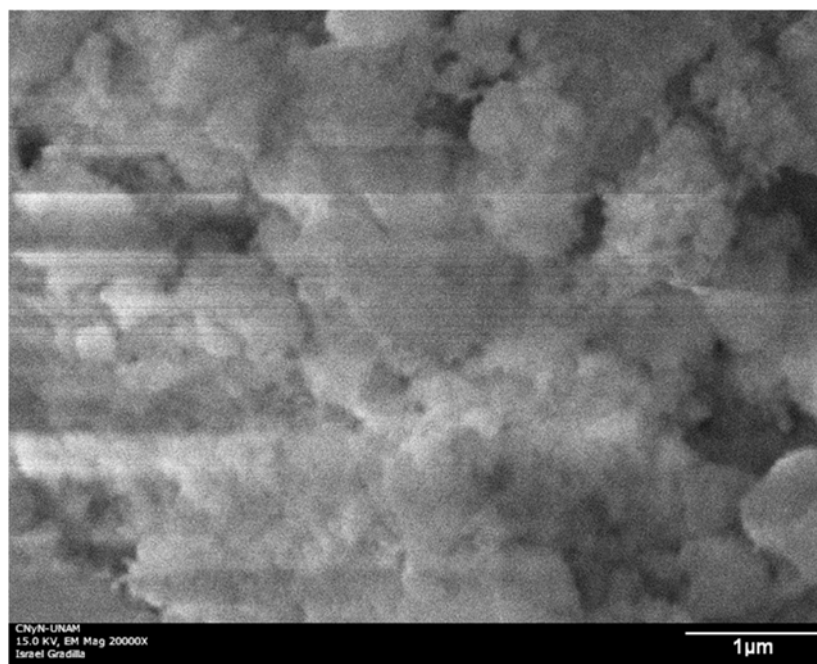


Figura 48. Micrografía de MIC obtenida por SEM

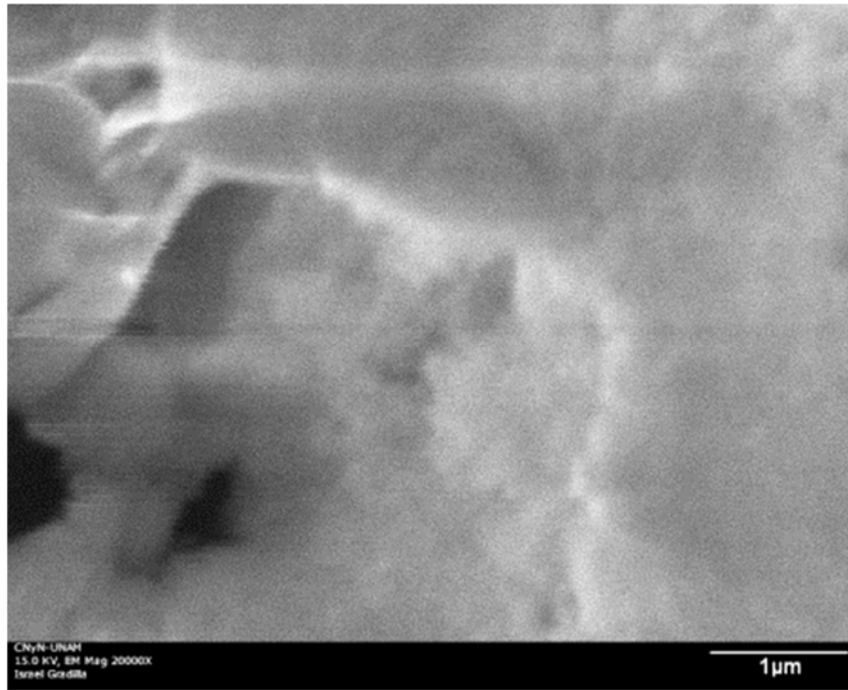


Figura 49. Micrografía de M2C obtenida por SEM

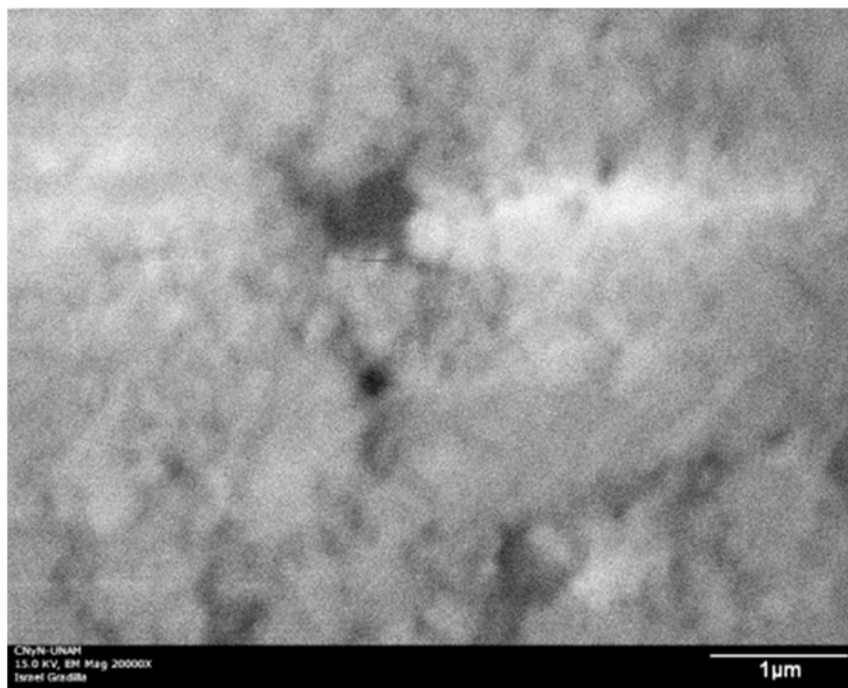


Figura 50. Micrografía de M3C obtenida por SEM

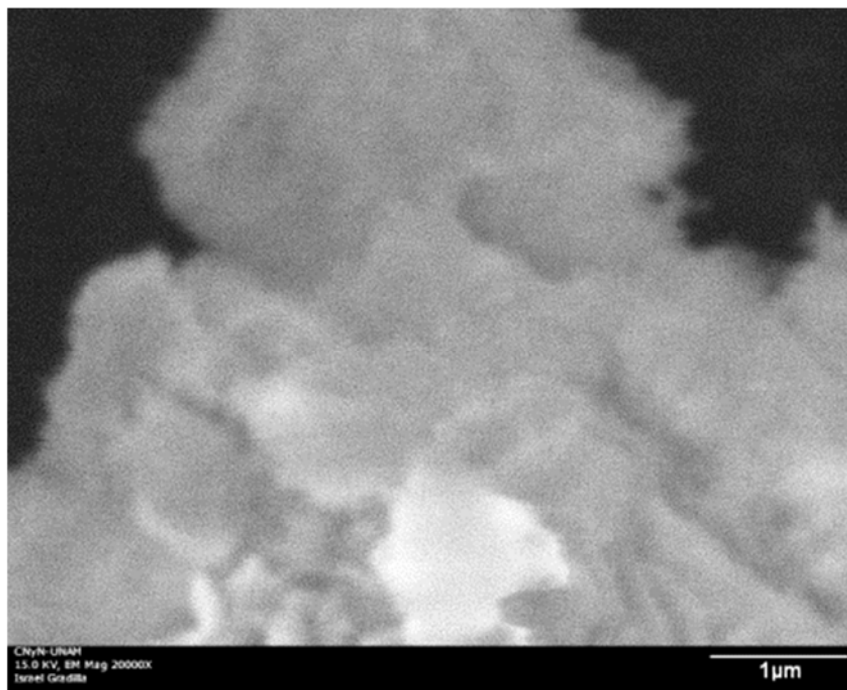


Figura 51. Micrografía de M4C obtenida por SEM

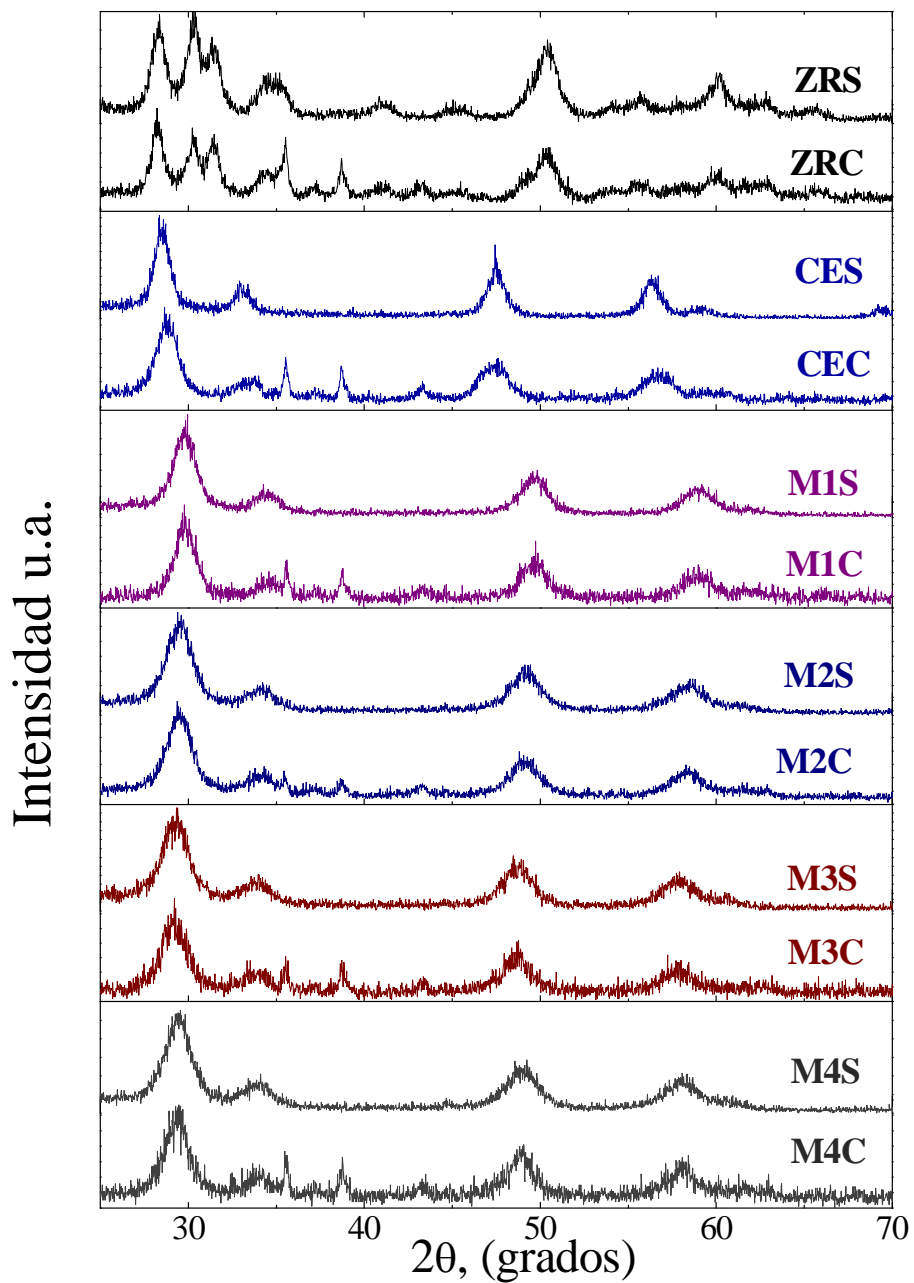


Figura 52. Patrones de difracción de rayos X antes y después de la impregnación de los soportes. En la figura 53 se concentra la colección de patrones de difracción de cada soporte-catalizador, ZRS-ZRC, CES-CEC, M1S-M1C, M2S-M2C, M3S-M3C y M4S-M4C.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Hydrogen Basics–Production

www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm

[2] **Antonio González Garcia-Conde**, *Producción, Almacenamiento y Distribución de Hidrógeno*, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial.1–16, 2,3.

[3] **Universal Industrial Gases, Inc.** www.uigi.com/hydrogen.html

[4] **J.J. Spivey**, *Catalysis Today*, 100 (2005) 171.

[5] **D. J. Suh, Kwah, J.H. Kim, S. Kwon, T. J. Park**, *Journal Power Sources*, 142 (2005) 70.

[6] **Chandra Ratnasamy and Jon P. Wagner**, *Water Gas Shift Catalysis, Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 327, (2009), 325–440.

[7] **Kurt W. Kolasinski**, *Surface Science Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 2da. Edición, Cap. 6.

[8] **Carla E Hori, H. Permana, K.Y. Simon Ng, A. Brenner, K. More, K. M. Rahmoeller, D. Belton**. *Applied Catalysis B*. 16, (1998), 105–117.

[9] **Yue Li, Qin Fu, Maria Flytzani-Stephanopoulos**. *Applied Catalysis B*. 27 (2000) 179–191.

[10] **S. Ay, H. Atakül, G. Nezihi Özyönüm, A. Sariođlan, A. Ersöz, F. Akgün, P. Aksoy**. *Fuel Processing Technology*.116, (2013), 175–181.

[11] **A. Trovarelli, C. De Leitenburg, G. Dolcetti**, *ChemTech*. 27, (1997), 32–37.

[12] **D. Andreeva, I. Ivanov, L. Ilieva, J.W. Sobczak, G. Avdeev, T. Tabakova**. *Applied Catalysis A: General*. 333, (2007), 153–160.

[13] **Dae–Woon Jeong, Hari S. Potdar, Jae–Oh Shim, Won–Sun Jang. Hyun–Seog Rho**, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4502–4507.

[14] **S.Letichevsky, C. A. Tellez, Roberto R. De Avillez, Maria Isabel P. Silva, Marco A. Fraga, Lucia G. App. Cat. B: Environmental** 58 (2005) 203–210.

[15] **N.K. Gamboa–Rosales, J. L. Ayastury, M. P. González–Marcos, M.A. Gutierrez–Ortiz**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7005–7016.

[16] **Trovarelli** *App. Cat B: Environmental*, 88 (2009) 272–282.

[17] **Yanjie Zhang, C. Chen, X. Lin, D. Li, X. Chen, Yingyin Zhan, Qi Zheng**, *Hydrogen Energy* 39(2014) 3746–3754.

- [18] **Daniel Gamarra Sánchez**, *Tesis de Doctorado*, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias. Instituto de Petroleoquímica. (2008) 71–151.
- [19] **A. L. Sauvet, J. Fouletier**. *Journal of Power Sources*. 101, (2001), 259–266.
- [20] **Secretaría de economía, (servicio Geológico Mexicano)**,
www.portalweb.sgm.gob.mx/economía/es/precio-metales
- [21] **S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R. J. Gorte, J. Wagner**, *App. Cat. A: General*, 215 (2001) 271–278.
- [22] **Charles T. Cambell y Charles H. F. Peden**, *Science* 309 (2005) 713.
- [23] **N. Laosiripojana, D. Chadwick, S. Assabumrungrat**, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 264-273.
- [24] **Seungdo Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs**. *Applied Catalysis: A General*. 200, (2000), 55–61.
- [25] **S. Park, R. Craciun, J. M. Vohs, R. J. Gorte**. *J. Electrochem. Soc.* 146(10), (1999), 3603.
- [26] **Bo Zhao, Guangfeng Li, Changhua Ge, Qiuyan Wang, Renxian Zhou**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 96 (2010) 338-349.
- [27] Powder Diffraction Files #381439
- [28] **P.S. Querino, J.R.C. Bispo, M.C. Rangel**, *Catal. Today* 107–108 (2005) 920
- [29] Archivo PDF #381436 correspondiente al $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$, de la base de datos Powder Diffraction Files, ICDD.
- [30] Archivo PDF #381437 correspondiente al $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$, de la base de datos Powder Diffraction Files, ICDD.
- [31] Archivo PDF #381438 correspondiente al $ZrCeO_2$, de la base de datos Powder Diffraction Files, ICDD.
- [32] **Vignatti, M.S.Avila, C.R.Apesteuguía*, T.F.Garetto**. *Catalysis Today*, 171(2011) 297-303.
- [33] **S. Rossignol, F. Gerard, D. Duprez**, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1615
- [34] Archivo PDF #440706 de la base de datos Powder Diffraction Files de la ICDD, correspondiente al CuO.
- [35] Archivo PDF #471049 del NiO, de la base de datos Powder Diffraction Files de la ICDD.
- [36] Archivo PDF #441159 del NiO, de la base de datos Powder Diffraction Files de la ICDD.

[37] **Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman**, Principios de análisis instrumental, 5ta. Ed., Mc Graw Hill, Cap. 12, 26, 27.

[38] **John P. Sibilio**, Materials Characterization and Chemical Analysis, 2nd. Edition, VCH, Chap. 8, 9.