



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

**PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE METANOL MEDIANTE
REFORMADO CATALÍTICO EMPLEANDO CATALIZADORES DE PLATINO
SOPORTADO EN ÓXIDO DE CERIO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. ARTURO CLAUDIO PIEDRAS

TUTORES PRINCIPALES:

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DR. RAÚL PÉREZ HERNÁNDEZ, INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES

COMITÉ TUTOR:
DRA. ALEJANDRA MARTÍN DOMÍNGUEZ, INSTITUTO MEXICANO DE
TECNOLOGÍA DEL AGUA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. ENERO DE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Alejandra Martin Domínguez

Secretario: Dr. Raúl Pérez Hernández

Vocal 1: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

Vocal 2: Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Vocal 3: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería de la UNAM que cuenta con la certificación ISO 9001-2008, otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C.(IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019.

Laboratorio de nanocatálisis del Departamento de Tecnología de Materiales de la Gerencia de Ciencias Aplicadas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), con apoyo del proyecto CONACYT-SENER 226151 y CA-607 del ININ

Tutores de tesis

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Dr. Raúl Pérez Hernández

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una formación integral y hacer de nosotros sus estudiantes, personas con gran calidad humana.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para mis estudios de posgrado.

Al Instituto de Ingeniería, por la infraestructura y los apoyos necesarios para el buen desarrollo de mi trabajo.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por brindarme la infraestructura necesaria para desarrollar mi tesis y por el apoyo mediante el proyecto CONACYT-SENER 226151 y CA-607 del ININ.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora, por su comprensión, tiempo y esfuerzo para desarrollar este trabajo. Además, quiero agradecerle por darme la oportunidad de formar parte de un gran equipo de investigación.

Al Dr. Raúl Pérez Hernández, por guiarme en el desarrollo de este trabajo. Especialmente por su inagotable paciencia y sus enseñanzas, así como por su gran calidad humana y por ser para mí un ejemplo a seguir.

A la Dra. Alejandra Martín Domínguez, Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero y Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago, por aceptar formar parte de mi comité y por sus acertados comentarios para mejorar mi trabajo.

A la Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez, por su invaluable apoyo en la síntesis y caracterización del material catalítico, así como por sus valiosas acotaciones sobre mi trabajo.

A la I. Q. Albina Gutiérrez Martínez y al I.Q. Ángel López, por su apoyo en las pruebas catalíticas en el Laboratorio de nanocatálisis del Departamento de Tecnología de Materiales de la Gerencia de Ciencias Aplicadas del ININ.

A la M. en C. Leticia García Montes de Oca, por apoyo técnico y académico en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería.

Al Instituto de Física de la UNAM, por su amable apoyo para la obtención de las micrografías SEM.

A mi madre y hermanos, por su gran apoyo para impulsarme a ser mejor cada día.

A mis compañeros, Alberto, Alfonso, Brenda, Carlos, Cecilia, Claudia, Edwin, Grisell, Iván, Jessica, Juan Luis, Julieta, Melissa, Monserrata, Reina, Tania y Víctor, por su compañía y amistad.

Finalmente a las maravillosas personas con las que afortunadamente he coincidido y que me han dejado grandes enseñanzas.

A todos muchas gracias.

Contenido

Índice de Figuras	6
Índice de Tablas	8
Lista de Nomenclaturas	9
Resumen	11
I. Introducción	13
Objetivos	16
Objetivo General	16
Objetivos Particulares	16
Capítulo II. Marco Teórico.....	17
2.1. Contexto energético.....	17
2.1.1. Energía basada en el hidrógeno	20
2.1.2. Materias primas para la producción de hidrógeno	23
2.2. Producción de hidrógeno a partir de biomasa y residuos	25
2.3. Tecnologías empleadas para la producción de hidrógeno por degradación de alcoholes.....	30
2.3.1. Reformado catalítico y producción de hidrógeno	32
2.3.2. Procesos de reformado catalítico	33
2.3.3. Catalizadores empleados en procesos de reformado catalítico	36
2.3.4. Principales estrategias empleadas para mejorar el desempeño de catalizadores	39
Capítulo III. Metodología	44
3.1. Materiales y reactivos.....	47
3.2. Método de síntesis de los catalizadores Pt/CeO ₂ -NR(X)	47
3.2.1. Síntesis del Soporte (CeO ₂ -NR).....	47
3.2.2. Método de impregnación de la fase activa de Pt en ceria (Pt/CeO ₂ -NR(X))	49
3.3. Técnicas analíticas para la caracterización de los nanocatalizadores Pt/CeO ₂ -NR(X) 51	
3.3.1. Reducción a temperatura programada -TPR.....	51
3.3.2. Adsorción física de nitrógeno -BET.....	51
3.3.3. Identificación de fases cristalinas - DRX.....	52
3.3.4. Determinación de la morfología - SEM.....	53
3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión - TEM y STEM-HAADF	53

3.4. Pruebas de actividad catalítica	54
Capítulo IV. Resultados y Discusión	57
4.1. Caracterización de los nanocatalizadores	57
4.1.1. Reducción a temperatura programada	57
4.1.2. Propiedades texturales mediante adsorción física de nitrógeno	61
4.1.3. Identificación de fases cristalinas por DRX.....	63
4.1.4. Morfología	65
4.1.5. Tamaño de partícula mediante TEM y STEAM-HAADF en los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(X).....	67
4.2. Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción de reformado de metanol con vapor (SRM)	71
4.2.1. Conversión de metanol en función de la sal precursora y la temperatura 71	71
4.2.2. Rendimiento hacia H ₂ y selectividad hacia CO ₂ , CO y CH ₄	75
4.2.3. Pruebas de estabilidad catalítica en función del tiempo de reacción	80
Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones.....	86
Referencias	88
Anexos	94

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo total de energía por sector. Tomado de Balance Nacional de Energía, SENER 2014.....	17
Figura 2. Consumo mundial de energía por sector. Tomado de Balance Nacional de Energía, SENER 2014.....	18
Figura 3. Fuentes y procesos de producción de hidrógeno. Tomado de Laborde <i>et al.</i> , 2010.....	24
Figura 4. Problemática ambiental y de salud debidas a las descargas producidas por la industria del mezcal.....	30
Figura 5. Producción de Hidrógeno de forma industrial acoplado a una celda de combustible. Tomado de Pérez et al., 2010.	36
Figura 6. Metodología experimental empleada para la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica del nanocatalizador Pt/CeO ₂ -NR.	46
Figura 7. Diagrama general de método de síntesis hidrotermal de CeO ₂ -NR.....	48
Figura 8. Diagrama general de método del método de depósito de las nanopartículas de platino para preparar los nanocatalizadores Pt/CeO ₂ -NR(X).	50
Figura 9. Diagrama del sistema de reacción catalítica. Tomado de Pérez et al., 2007.	56
Figura 10. Perfiles de reducción a temperatura programada del CeO ₂ -NR puro y de los catalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(X).....	58
Figura 11. Isotherma de Adsorción-Desorción de	61
Figura 12. Isotherma de Adsorción-Desorción de N ₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO ₂ -NR(Acac).....	61
Figura 13. Isotherma de Adsorción-Desorción de N ₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO ₂ -NR(CI-C/L).	62
Figura 14. Isotherma de Adsorción-Desorción de N ₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO ₂ -NR(CI-S/L).....	62
Figura 15. Patrones de difracción DRX del CeO ₂ puro y de los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -(X) antes y después de reacción (rxn).....	64
Figura 16. Micrografía del soporte final CeO ₂ -NR	65
Figura 17. Micrografía del catalizador Pt/CeO ₂ -NR(Acac)	
Figura 18. Micrografía del catalizador Pt/CeO ₂ -NR(Nit)	66
Figura 19. Micrografía del catalizador Pt/CeO ₂ -NR(CI-C/L)	
Figura 20. Micrografía del catalizador PtCeO ₂ –NR(CI-S/L).....	66
Figura 21. Espectro EDS mediante mapeo del catalizador Pt/CeO ₂ -NR(Nit).	67
Figura 22. Imagen TEM del nanocatalizador de Pt/CeO ₂ -(Nit) con espectro EDS. .	68
Figura 23. Imagen STEM-HAADF del catalizador fresco Pt/CeO ₂ -NR(Nit).	69
Figura 24. Imagen STEM-HAADF del catalizador fresco Pt/CeO ₂ -NR(Acac).....	70
Figura 25. Rendimiento catalítico en la reacción de reformado con vapor (SRM) del CeO ₂ -NR puro y de los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(X) en función de la sal precursora y la temperatura.	72
Figura 26. Rendimiento hacia H ₂ de los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(X)	76

Figura 27. Selectividad a CO ₂ y CO de los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(X) en función de la temperatura.....	77
Figura 28. Selectividad a CH ₄ de los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(X) en función de la temperatura.....	80
Figura 29. Pruebas de desactivación para los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(Nit) y Pt/CeO ₂ -NR(Cl-S/L). Condiciones de reacción: T = 350 °C; t = 24 h.....	82
Figura 30. Pruebas de desactivación para los nanocatalizadores de Pt/CeO ₂ -NR(Acac) y Pt/CeO ₂ -NR(Cl-C/L). Condiciones de reacción: T = 350 °C; t = 24 h...	83

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno, metano, propano y gasolina, Bennaceur et al., 2005.....	21
Tabla 2. Principales alcoholes empleados en el ramo industrial.	27
Tabla 3. Procesos de tratamiento y aprovechamiento de alcoholes	31
Tabla 4. Variables estudiadas para mejorar las propiedades de catalizadores utilizados en el proceso de reformado de metanol	40
Tabla 5. Análisis cuantitativo del consumo de H ₂ para los nanocatalizadores Pt/CeO ₂ -NR(X)	60
Tabla 6. Área específica de los nanocatalizadores.	62
Tabla 7. Valores promedio de las selectividades de los nanocatalizadores Pt/CeO ₂ -NR(X) a 350 °C durante 24 h.	84

Lista de Nomenclaturas

1-D	Unidimensional
BET	Modelo Brunnauer, Emmett y Teller
CO-PROX	Oxidación preferencial de CO
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva
GEI	Gases de efecto invernadero
NR	Nanobarras
MD	Reacción de descomposición de metanol
OSRM	Reformado de metanol en atmósfera oxidante
PEMFC	Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico
POM	Oxidación parcial de metanol
Pt/CeO ₂ -NR(Nit)	Catalizador sintetizado a partir de la sal de nitrato de tetraaminplatino
Pt/CeO ₂ -NR(Acac)	Catalizador sintetizado a partir de la sal de acetilacetato platino
Pt/CeO ₂ -NR(Cl-C/L)	Catalizador sintetizado a partir de la sal de ácido hexacloroplatínico con lavado
Pt/CeO ₂ -NR(Cl-S/L)	Catalizador sintetizado a partir de la sal de ácido hexacloroplatínico sin lavado
rxn	Después de reacción
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SENER	Secretaria de Energía
SRM	Reformado de metanol con vapor
STEM-HAADF	Microscopía electrónica de transmisión de alto ángulo anular de campo oscuro

TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TPR	Reducción a temperatura programada
u.a.	Unidades arbitrarias
WGS	Reacción de desplazamiento agua-gas

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de Pt soportado en CeO₂-NR (CeO₂-nanobarras) y fueron evaluados en la reacción de reformado de metanol con vapor (*SRM*) para la producción de hidrógeno.

Se investigó el efecto del precursor de Pt empleando; sales de nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), acetilacetonato de platino (CH₃-COCHCO-CH₃)₂Pt y ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆*6H₂O). Los catalizadores fueron caracterizados mediante técnicas como Adsorción-Desorción de N₂ -BET, SEM, DRX, TPR y STEM-HAADF.

Los resultados de DRX de los catalizadores Pt/CeO₂-NR(X) mostraron un difractograma típico de un material cristalino asociado con la estructura cúbica de la fluorita para el CeO₂, no fue posible identificar con esta técnica al Pt, esto puede ser debido a que el Pt presenta un tamaño pequeño de partícula por debajo del límite de resolución de la técnica.

Los resultados de TPR mostraron que los catalizadores Pt/CeO₂-NR(Nit) y Pt/CeO₂-NR(Acac), se reducen a menor temperatura respecto de los catalizadores Pt/CeO₂-NR(Cl).

Los resultados de SEM y STEM-HAADF, mostraron que los CeO₂-NR tienen una longitud mayor a los 200 nm y un ancho promedio de 10 ± 2 nm, lo cual confirma que el método hidrotermal, usado para la síntesis, fue adecuado para obtener este tipo de nanoestructuras.

El orden de actividad y selectividad en la reacción de *SRM* fue: Pt/CeO₂-NR(Nit) > Pt/CeO₂-NR(Acac) > Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L) > Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L). El mejor rendimiento del catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit) se asoció a una distribución más homogénea de las nanopartículas de Pt. Por otro lado, el menor rendimiento de los catalizadores sintetizados a partir de la sal que contiene cloro, se asoció a efectos electrónicos debidos a el retraso en el intercambio de electrones, así como a la formación de especies oxi-cloradas

de $Pt_xO_yCl_z$ que probablemente afectaron el efecto promotor de la ceria, en la reacción de *SRM*.

I. Introducción

Los combustibles fósiles son nuestra principal fuente de energía y tienen un gran impacto negativo en el bienestar humano. Con el agotamiento de estos combustibles fósiles debido a la creciente demanda de energía, los costos altamente fluctuantes de los combustibles derivados del petróleo y las preocupaciones ambientales y de seguridad energética, se ha impulsado la investigación en fuentes nuevas y limpias de energía.

Desde el punto de vista energético y ambiental, el hidrógeno es el vector energético ideal porque puede transformarse en calor y energía mecánica o eléctrica (Faungnawakij et al., 2006; Wee, 2006), además, de que puede obtenerse de materias primas como biomasa, alcoholes (metanol, etanol, glicerol, n-butanol, etc. (Lima Da Silva y Müller, 2011), combustibles fósiles, foto electrólisis, electrólisis del agua, entre otros. Los alcoholes, generados a partir de la fermentación de la biomasa, han llamado mucho la atención últimamente como materia prima para la producción de hidrógeno por dos motivos: son portadores de hidrógeno y se producen en grandes volúmenes en diferentes industrias que generan biomasa.

Entre las principales industrias que generan residuos alcohólicos se pueden citar las siguientes: farmacéutica, alimentaria, cosmética, automotriz y la industria dedicada a la producción de bebidas alcohólicas. En nuestro país todas estas industrias descargan sus residuos a cuerpos de agua con pocos o nulos tratamientos (Wade, 2004; Ramos Alvaríño, 2006; Vera, 2007; Jiménez, 2009).

En México existen diversos tipos de bebidas alcohólicas destiladas, de las cuales las principales provienen de la caña de azúcar y de las piñas de agave. Entre las más representativas por su popularidad y por poseer denominación de origen se encuentran el Tequila y el Mezcal. La producción de mezcal genera diferentes residuos, entre los que destacan los residuos de la destilación con cerca de 400 mil litros al año, los cuales representan un

riesgo a la salud, debido a que contienen diferentes alcoholes como: metanol, alcohol isoamílico, propanol, etanol, etc. (Chávez, 2010; Robles-González et al., 2012).

Actualmente, el reformado de metanol con vapor (SRM, por sus siglas en inglés *Steam Reforming Methanol*), es una de las tecnologías más prometedoras para la producción de hidrógeno a partir de alcoholes, debido a los casi nulos efectos al ambiente. Sin embargo, el empleo de catalizadores para este proceso es indispensable, por lo que se han llevado a cabo una gran variedad de estudios sobre la mejora de estos (Iwasa, 1995, 2003; Glisenti et al., 2013; López et al. 2012; Pojanavaraphan et al., 2013; Krajc'í et al., 2015; Mateos-Pedrero et al., 2015).

Diversos autores (Sá et al. 2010; Jeong et al. 2015; Zhou et al. 2011; Yao et al. 2006) han observado que ciertos factores del proceso de síntesis del catalizador, puede afectar las propiedades catalíticas, así como el empleo de diferentes metales como fase activa entre los que destacan aquellos a base de cobre y los de los grupos 8-10 (Pd, Pt y Ni), presentando mejores rendimientos en el proceso de producción de hidrógeno (Sá et al., 2010). Además, se han empleado diferentes soportes entre los que destacan: Al_3O_2 , ZnO, ZrO_2 TiO_2 y CeO_2 . Entre estos soportes, la ceria (CeO_2) ha llamado mucho la atención debido a sus propiedades para almacenar y liberar oxígeno en su estructura. Recientemente, se ha reportado que catalizadores soportados sobre ceria son extremadamente reducibles, además de que muestran una disminución en la energía de activación en las reacciones de reformado, lo que la hace muy atractiva para procesos de producción de hidrógeno (Levalley, Richard y Fan, 2014).

Los estudios realizados por Zhou et al., 2005; Si and Flytzani-Stephanopoulos, 2008; Tana et al., 2010; R Pérez-Hernández et al. 2013 Wang et al., 2015; Araiza et al., 2016, han identificado que las nanoestructuras de ceria mejoran la conversión de metanol debido a su alta reactividad, encontrando que los diferentes planos expuestos por las

estructuras con diferente morfología (partículas, cubos, octaedros, barras y alambres) tienen distintas reactividades. Destacan las estructuras unidimensionales (1D), las cuales exponen planos que son mucho más reactivos para la oxidación del CO.

Finalmente, existen pocos estudios (Finol et al., 1992; Badano et al., 2010; Lederhos et al., 2013) que se han centrado en la evaluación de las propiedades del material, en particular la actividad, de catalizadores sintetizados a partir de diferentes sales precursoras. Esos estudios solamente mencionan que la sal precursora empleada en la síntesis puede afectar el rendimiento catalítico. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de los precursores de Pt, utilizando nanobarras de ceria ($\text{CeO}_2\text{-NR}$) como soporte, en la actividad de catalizadores Pt/ $\text{CeO}_2\text{-NR}$ para la producción de hidrógeno mediante el proceso de reformado catalítico de metanol.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar la producción de hidrógeno por reformado catalítico de metanol empleando tres nanocatalizadores **Pt/CeO₂-NR** preparados a partir de diferentes sales precursoras.

Objetivos Particulares

- Evaluar el efecto de tres sales precursoras de platino ((H₂PtCl₆*6H₂O, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y (CH₃-COCHCO-CH₃)₂Pt)) en las características fisicoquímicas del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR.
- Determinar las temperaturas de máxima producción de H₂ y de máxima conversión de metanol del proceso de reformado catalítico.
- Evaluar la estabilidad térmica de los nanocatalizadores en el proceso de reformado catalítico de metanol, a lo largo de 24 h de uso a la temperatura de máxima conversión.
- Determinar el mejor nanocatalizador de Pt de los tres evaluados, en términos de la producción de hidrógeno, y la estabilidad térmica.

Capítulo II. Marco Teórico

2.1. Contexto energético

Actualmente, la demanda de energía es uno de los factores fundamentales para el desarrollo y bienestar de un país, debido a que juega un papel vital en la economía de la sociedad moderna. Sin embargo, el consumo excesivo de fuentes de energía como los combustibles fósiles, ha provocado serios problemas de contaminación, lo cual se ha visto reflejado en el calentamiento global.

En ese sentido, diversas dependencias a nivel mundial (Consejo Mundial de Energía, Agencia Internacional de la Energía, Comisión Europea y el Departamento de Energía de los Estados Unidos) instan a los gobiernos a que modifiquen sus políticas energéticas, con el fin de frenar la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) (Fernández 2005).

En México la demanda de energía se distribuyó en el año 2013 (Figura 1) en diferentes sectores entre los que destacan: el sector industrial, el sector transporte, el sector residencial, etc., distribuidos de la siguiente manera.

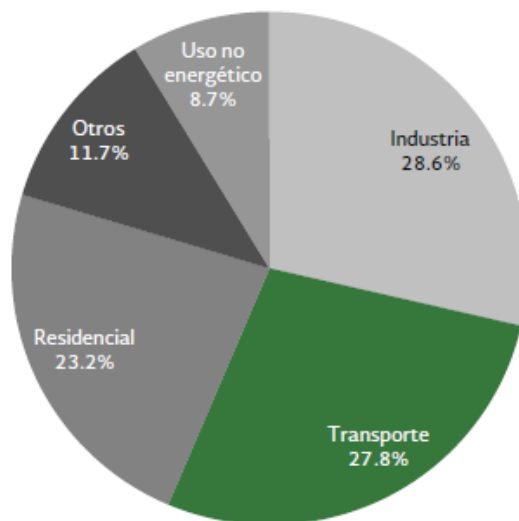


Figura 1. Consumo total de energía por sector. Tomado de Balance Nacional de Energía, SENER 2014.

Los sectores que exigen mayor energía son el industrial y el de transporte, ya que sus consumos engloban más del 50 % de la demanda mundial, siendo el sector transporte uno de los principales. Esto se debe a que es el principal motor de la economía actual, por lo que encontrar nuevas fuentes de energía que sean más amigables con el ambiente es indispensable. La contaminación provocada por este sector es abrumadora, así como su creciente demanda.

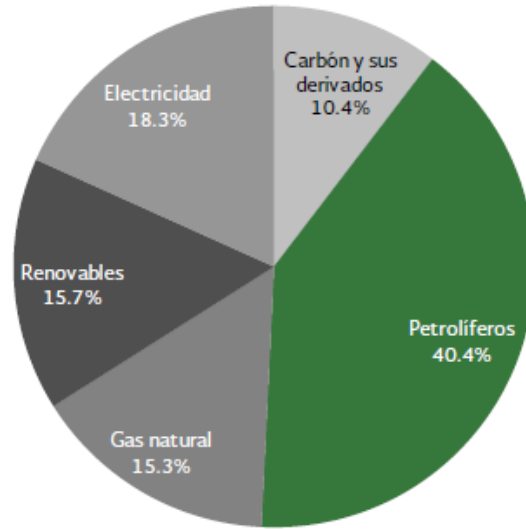


Figura 2. Consumo mundial de energía por sector. Tomado de Balance Nacional de Energía, SENER 2014.

En el año 2013, el consumo mundial de energía aumentó 2.5%, alcanzando un total de 9,172 millones de toneladas de equivalentes de petróleo. Esto está asociado al incremento en el consumo de carbón y sus derivados, al gas natural y a la electricidad. Cabe destacar que algunas fuentes de energía alternativa a los combustibles fósiles, como la energía solar y la eólica, también presentaron un alza en su consumo (Beltrán Rodríguez *et al.*, 2015). Sin embargo, como se puede observar en la gráfica (Figura 2), la dependencia energética mundial de los combustibles fósiles sigue siendo mayor al 80 %, por lo que actualmente la agenda de desarrollo sustentable, actualizada con la economía verde y con la del cambio climático, sugiere el impulso de las energías renovables como una de sus estrategias cruciales para mitigar los efectos ambientales, enfatizando en dos principales razones:

1. Los combustibles fósiles son aún predominantes y generan diversos contaminantes, incluyendo los principales gases de efecto invernadero (GEI).
2. Dichas fuentes de energía son no-renovables.

Tan solo en México la dependencia energética en el año 2012 fue de 92 % relacionada con combustibles fósiles y de 6.8 % para energías renovables (Larios Vázquez 2012). Aunado a esto, se ha calculado que el aumento en la demanda de energía se incrementará 70 % en el año 2030, de acuerdo con los resultados emitidos por el *World Energy, Technology and Climate Outlook* realizado por la Comisión Europea. En este reporte se asegura que los combustibles fósiles seguirán siendo la fuente de energía prioritaria, destacando el carbón, lignito, petróleo y gas natural, los cuales seguirán cubriendo en el año 2030 el 88 % de la demanda mundial.

Por lo tanto, es imperativo obtener fuentes de energía que reemplacen a mediano y largo plazo a los combustibles fósiles. En ese sentido, las energías renovables se perfilan como las fuentes de energía del futuro, entre las que destacan: solar, eólica, corrientes oceánicas, mareas, biomasa y energía geotérmica. Sin embargo, estas poseen algunas desventajas y carecen de algunas propiedades en comparación con los combustibles fósiles (Fernández 2005).

En el caso de la energía solar, las principales ventajas son: es prácticamente inagotable, no contamina, es gratuita y mediante procesos y/o dispositivos adecuados puede concentrarse lo suficiente como para alcanzar altos rendimientos energéticos. Sin embargo, no puede ser almacenada, por lo que se tiene que transformar inmediatamente, es discontinua y aleatoria y para su aprovechamiento se necesitan superficies muy grandes, así como componentes muy costosos que aún están en desarrollo (Rodríguez et al., 2011).

Por otra parte, la energía eólica también es inagotable, no contamina y es gratuita, sin embargo, es dispersa, intermitente y puede plantear problemas de contaminación acústica debido al ruido que produce, así como algunos efectos

sobre el paisaje relacionados con las estructuras encargadas de captar y transformar dicha energía (Almonacid y Nahuelhual, 2009).

Otra fuente de energía renovable es la biomasa, la cual tiene como ventajas una utilización muy amplia, requiere para su uso de una tecnología relativamente sencilla y puede ser almacenada, sin embargo, entre las principales desventajas se tienen emisiones contaminantes, así como un bajo poder calorífico y bajos rendimientos (Suárez y Martín, 2010).

Debido a estos inconvenientes, sobre todo de intermitencia y almacenamiento, es claro que se necesita un sistema energético intermedio como vínculo entre las energías fósiles y las renovables con el fin de satisfacer la demanda energética de manera constante y limpia. Esto permitirá obtener un equilibrio entre la demanda y el consumo energético de sus principales consumidores (Fernández 2005), los cuales demandan la mayor cantidad de energía, destacando el sector industrial y el de transporte.

En ese sentido, el hidrógeno representa una alternativa prometedora, y al que se le ha denominado el combustible verde por excelencia, ya que puede quemarse para generar solo agua, calor y trabajo mecánico o puede convertirse en agua, calor y trabajo eléctrico si se utiliza en celdas de combustible, además de que podría ser almacenado y transportado para usos móviles (Bennaceur *et al.*, 2005).

2.1.1. Energía basada en el hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más simple conocido por el hombre, a presión atmosférica y temperatura ambiente es un gas incoloro, inodoro e insípido y normalmente existe como molécula diatómica (H_2). También es el más abundante en el universo y el tercero en abundancia en la Tierra (Fernández 2005). Combinado con el oxígeno forma agua (H_2O) y combinado con el carbón forma distintos hidrocarburos como el metano, propano, butano, así como hidrocarburos oxigenados como metanol, etanol, glicerol, etc.

Entre las principales propiedades del hidrógeno se tiene su densidad, la cual es de 0.0899 kg/m^3 , tiene un poder calorífico de 141 MJ/kg siendo tres veces superior al de la gasolina, tres veces superior al del metano y 13 veces superior al propano, sin embargo, debido a su baja densidad, su poder calorífico por volumen es de 10.79 MJ/m^3 , el cual es 3 veces menor que el de la gasolina. En la siguiente Tabla 1 se comparan algunas de sus propiedades con las de otros combustibles.

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrógeno, metano, propano y gasolina, Bennaceur et al., 2005.

Propiedad	Hidrógeno	Metano	Propano	Gasolina
Poder calorífico (MJ/Kg)	141	50	11	43
Densidad energética líquida (MJ/l)	10.8	--	--	31.5
Peso molecular (g/mol)	2.02	16.04	44.06	~107
Densidad (kg/m^3 , STP)	0.084	0.651	1.87	4.4
Densidad con respecto al aire	0.07	0.55	1.52	3.4 a 4.0

De acuerdo con los datos de la Tabla 1, el hidrógeno tiene el mayor poder calorífico y el menor peso molecular en comparación a combustibles como las gasolinas y el metano, entre otros, lo que lo hace muy atractivo como vector energético y/o portador de energía, por lo que debido a esta propiedad los depósitos de combustible serían de menor tamaño y almacenarían una mayor cantidad de energía.

Actualmente, su producción es de 55 millones de toneladas y se destina en mayor medida a fines industriales para aplicaciones químicas y petroquímicas, entre las

que destacan: la producción de amoníaco (40.3 %), las refinerías de petróleo (37.3 %) y las plantas de producción de metanol (9.7 %), así como las industrias farmacéuticas, de alimentación, electrónica, etc. Sin embargo, su relevancia actual ha tomado un nuevo impulso debido a que el hidrógeno puede ser también el portador energético del futuro, asociado a una gran cantidad de aplicaciones móviles y estacionarias, además de que al quemarse, solo produce vapor de agua, eliminando así la producción de gases con efecto invernadero (Fernández 2005). Por lo anterior, las nuevas aplicaciones que se pretenden dar al hidrógeno son muy amplias y se pueden clasificar de manera general en: aplicaciones portátiles, estacionarias, en el transporte, espaciales y militares.

Dentro de las aplicaciones portátiles que tiene el hidrógeno se mencionan de manera relevante las pequeñas celdas de combustible, las cuales podrían reemplazar las baterías de los equipos electrónicos y los pequeños motores de combustión interna. Las células de combustibles portátiles podrían ser abastecidas con hidrógeno, metanol o etanol. Estas se emplearían en dispositivos de hasta 20 W de potencia como: teléfonos móviles, cargadores de baterías, localizadores, radios, etc. (Arzac Di Tomaso 2013).

Por otra parte, el empleo del hidrógeno en aplicaciones estacionarias engloba el suministro de electricidad, agua caliente y calor e incluso en unidades domésticas pequeñas. Las principales ventajas de estas aplicaciones es que tienen alta eficiencia y bajas emisiones sonoras lo que las hace adecuadas para ser instaladas en áreas sensibles, sin embargo, sus desventajas radican en la necesidad de más investigación y desarrollo para que lleguen a ser competitivas económicamente (Botas *et al.*, 2004).

La principal razón por la que el hidrógeno es considerado como el portador energético del futuro, es su potencial aplicación en el sector transporte, ya que el hidrógeno puede impulsar vehículos mediante motores de combustión interna, celdas de combustible y turbinas de gas. Las principales ventajas de su aplicación en este sector son: el empleo de motores de combustión interna con ligeras modificaciones para que funcionen con hidrógeno con mayores eficiencias que los

motores que funcionan con gasolina o diésel, puede ser producido *in situ* tiene nulas emisiones de gases de efecto invernadero como CO y CO₂, las celdas de combustible a base de hidrógeno son muy silenciosas y pueden además producir electricidad a bordo, entre otras ventajas (Laborde *et al.*, 2010).

Sin embargo, los principales retos que surgen actualmente son los relacionados con el almacenamiento y transporte de este combustible, el coste elevado de las pilas de combustible, la necesidad de mejorar la resistencia de las pilas de combustible al monóxido de carbono y a otros contaminantes presentes en la obtención del hidrógeno, ya que actualmente proviene de materias primas que los generan como son los hidrocarburos, biomasa (etanol, metanol, glicerol, microorganismos, etc.), y gas natural (Laborde *et al.* 2010), por lo que sus tecnologías de producción deben ser mejoradas.

2.1.2. Materias primas para la producción de hidrógeno

Debido a que el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, debe ser obtenido a partir de diferentes fuentes, entre las que destacan: gas natural, carbón, agua, combustibles fósiles y biomasa. En la Figura 3 se presentan las tecnologías y fuentes principales de producción de H₂ que actualmente tienen mayores probabilidades de desarrollo a mediano plazo.

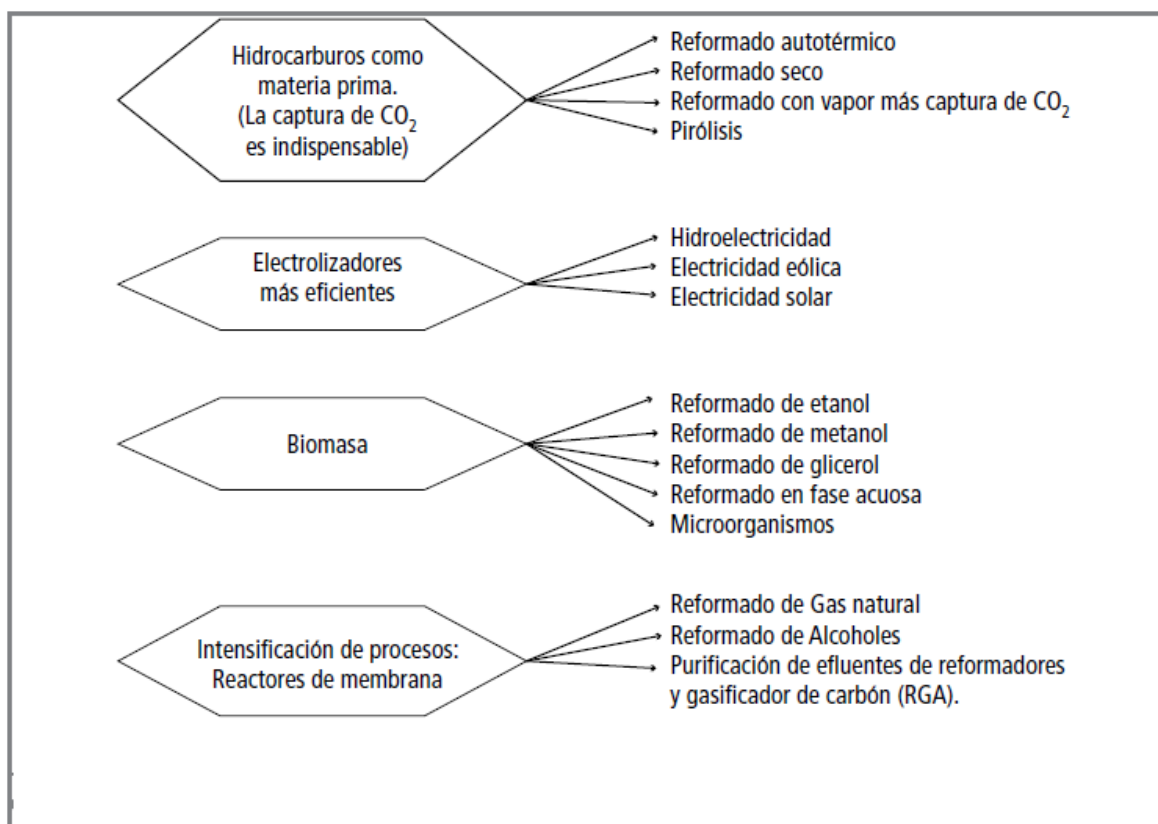


Figura 3. Fuentes y procesos de producción de hidrógeno. Tomado de Laborde *et al.*, 2010.

En la figura 3, se incluyen algunas tecnologías que aún emplean combustibles fósiles, debido a que seguirán siendo la fuente principal de energía a corto y mediano plazo. Se debe poner especial atención a los procesos en los cuales se puedan reducir las emisiones de CO_x, como el caso del reformado en seco que consume parte de CO₂, o el autotérmico que aumenta la eficiencia térmica (García *et al.*, 2010).

Por otra parte, en los electrolizadores aún se necesita asegurar energía eléctrica barata proveniente de fuentes renovables como la energía eólica, solar o hidroeléctrica, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, este tipo de fuentes de energía son intermitentes y aleatorias, lo que dificulta un poco estos procesos (de la Osa *et al.*, 2015).

En los procesos de membrana, se parte de hidrocarburos como el carbón y alcoholes, quedando como una opción intermedia debido a que aún se debe llevar

a cabo la purificación en una sola etapa y el rango de temperaturas de trabajo debe oscilar entre 400 y 450 °C para que sean económicamente rentables (Francesconi 2008).

Finalmente, se está impulsando la producción de hidrógeno a partir de la biomasa, ya que como resultado de los procesos de fermentación se obtienen alcoholes, materia prima, en procesos de reformado con vapor de metanol, etanol y glicerol. Por ejemplo, a partir de la fermentación de la caña de azúcar se obtienen metanol y etanol, que también se pueden obtener a partir de residuos lignocelulósicos a través de procesos enzimáticos y/o fermentación, lo que representa un costo cero de la materia prima para la producción de H₂, debido a que son desechos del proceso de fermentación.

Adicionalmente, el caso del glicerol resulta también interesante, debido a que es un producto secundario en la producción de biodiesel con un mercado poco abundante, y dado que es líquido a temperatura ambiente y no tóxico, puede ser considerado como portador de hidrógeno. Por esta razón, los alcoholes son combustibles líquidos ideales para transportar de manera indirecta al hidrógeno, por lo que pueden ser transformados catalíticamente en un gas rico en hidrógeno (Doudou 2015).

En ese sentido, las materias primas potenciales para obtener hidrógeno son los alcoholes, ya que poseen varias ventajas: provienen de fuentes renovables como la biomasa, la relación hidrógeno/carbón es más alta que la que presentan los hidrocarburos y su reformado se lleva a cabo a temperaturas menores. Además, son empleados en diferentes industrias las cuales generan residuos líquidos que los contienen y pueden ser reutilizados para producir hidrógeno.

2.2. Producción de hidrógeno a partir de biomasa y residuos

En general, la biomasa comprende material biológico vivo o muerto recientemente, por lo que los combustibles fósiles no se consideran que formen parte de ésta,

debido a que han permanecido mucho tiempo fuera del ciclo del carbono (Llorca, 2010).

Actualmente, existen diferentes fuentes de obtención de la biomasa para la producción de hidrógeno, entre las que destacan la generada mayoritariamente en las industrias de primera y segunda transformación de productos agrícolas, residuos de ganaderías, restos forestales, residuos de cultivos, y los biocombustibles. El uso de todas estas fuentes puede ser muy eficiente para producir hidrógeno, sin embargo, es necesario un procesamiento previo de la biomasa.

En estos momentos, las principales tecnologías empleadas para la obtención de hidrógeno a partir de biomasa son las siguientes:

Reformado de líquidos como el bioetanol, el cual es un combustible de origen vegetal que se produce a partir de materia orgánica rica en azúcar; esta reacción de reformado se puede llevar a cabo con vapor de agua, denominado reformado húmedo o en presencia de oxígeno conocida como oxidación parcial, así como en presencia de ambos (agua y oxígeno) denominada reacción autotérmica (Ciambelli *et al.*, 2010).

Pirólisis de la biomasa; es la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno, dando como productos gaseosos: H₂, CH₄, CO₂, CO y otros compuestos orgánicos, los cuales dependen directamente del material pirolizado (Basu, 2013).

Fermentación; la cual puede ser aerobia o anaerobia obteniendo etanol por fermentación alcohólica y biogás por digestión anaerobia, para después obtener gas de síntesis (CO e H₂).

Gasificación; la cual es un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente con bajo contenido de oxígeno y que da como resultado la transformación del sólido en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en calderas, turbinas y motores tras ser debidamente acondicionados.

En la actualidad, se considera a la biomasa y a los alcoholes como una fuente alternativa de energía y mediante un procesamiento adecuado pueden dar lugar a derivados líquidos de fácil utilización como combustible en motores de combustión interna o a base de pilas de combustible. Para el caso de las celdas de combustible, derivados líquidos como los alcoholes (metanol, etanol, glicerol, etc.), los cuales pueden ser obtenidos por fermentación o por pirólisis, pueden ser reformados catalíticamente para producir el hidrógeno necesario para su funcionamiento (Musso *et al.*, 2012).

Por otra parte, existen diferentes industrias que emplean alcoholes como productos químicos intermedios y disolventes, en colorantes, productos químicos, detergentes, perfumes, alimentos, bebidas, cosméticos, pinturas y barnices (Stellman *et al.*, 1998).

Los alcoholes reaccionan con un gran número de reactivos para dar lugar a una amplia variedad de compuestos, los cuales contienen otros grupos funcionales. En la Tabla 2, se presentan los alcoholes más empleados y su uso en diversas industrias.

Tabla 2. Principales alcoholes empleados en el ramo industrial.

Alcohol	Industria	Usos
Metanol	<i>Farmacéutica y química</i>	<i>Materia prima para la obtención de: formaldehído, ácido acético, biocombustible (Ibarra, 2006)</i>
Isopropanol	<i>Farmacéutica, electrónica, y cosmética</i>	<i>Antiséptico, elaboración de acetona, limpieza de aparatos electrónicos, etc. (Consejería de Sanidad, 2007)</i>
Etanol	<i>Alcoholera, Farmacéutica y Cosmética</i>	<i>Materia prima para la obtención de: Bebidas alcohólicas, Acetaldehído, éter etílico, cloroetano, disolvente, antiséptico, etc. (Stellman et al., 1998)</i>
Etilenglicol	<i>Automotriz</i>	<i>Se emplea en grandes cantidades como anticongelantes para radiadores y como líquidos para frenos hidráulicos (World Health Organization, 2002).</i>
Glicerol	<i>Farmacéutica, Cosmética</i>	<i>Se emplea para la fabricación de Acuarelas, barnices, pinturas, productos</i>

		<i>de limpieza, fibras sintéticas, agente antiespumante, etc. (Woloj, 2011).</i>
Fenol	<i>Farmacéutica, Cosmética</i>	<i>El fenol se usa para fabricar plásticos. También se usa como desinfectante en productos de limpieza domésticos y en productos de consumo tales como: enjuagues dentales, lociones antisépticas, pastillas para la garganta, etc. (Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., 2008).</i>

Debido a este gran empleo en la industria, se generan diversos residuos líquidos que contienen alcoholes.

Los residuos generados por la industria farmacéutica contienen diversos contaminantes (disolventes, fenoles y principios activos, además, en el proceso de síntesis química se generan residuos de productos orgánicos, inorgánicos y catalizadores, así como de disolventes, alcoholes, sales y sulfatos) en cantidades variables, con valores aproximados de DBO de 2,500 mg/L y 8,000 mg/L de DQO (Alvariño 2006). Lo que sobrepasa los límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales establecidos en 250 mg/L de DBO y 600 mg/L de DQO por la NOM-002-SEMARNAT-1996.

Otra industria que genera residuos con alcoholes es la industria textil, la cual emplea extensivamente tintes y aditivos para telas. Los principales residuos que genera esta industria son: polivinil, alcoholes y surfactantes, que generan una significativa contaminación cuantificada como DBO (1,200 mg/L) y de y DQO (8,100 mg/L), con valores que también sobrepasan la normatividad.

La industria cosmética también genera diferentes residuos, con alta carga contaminante, entre los que se encuentran: ciclo-alcanos, ciclo-alquenos, alcoholes, aldehídos, ácidos, compuestos aromáticos y ésteres, mayoritariamente parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno), que representan cargas contaminantes del orden de 1,065 mg/L de DBO y 2,720 mg/L de DQO (Bautista 2008).

Finalmente, una industria que en México genera una significativa cantidad de residuos con alcoholes es la que se dedica a la producción de bebidas alcohólicas. La industria alcoholera en México tiene una larga tradición histórica y han llegado a constituirse como una de las agroindustrias más importantes del país, actualmente se cultivan aproximadamente 650 mil hectáreas de caña de azúcar y el sector tiene posibilidades ilimitadas de uso, tanto energético como industrial (Centro de Estudios de las Finanzas Públicas, 2002).

En México existen diversos tipos de bebidas alcohólicas destiladas, de las cuales las principales provienen de la caña de azúcar y de las piñas de agave. Entre las más representativas por su popularidad y por poseer denominación de origen se encuentran el Tequila y el Mezcal. La producción de mezcal genera diferentes residuos, entre los que destacan los residuos de la destilación con cerca de 400 mil litros al año, los cuales representan un riesgo a la salud, debido a que contienen diferentes alcoholes como: metanol, isoamílico, propanol, etanol, etc. (Chávez, 2010; Robles-González *et al.*, 2012).

Los alcoholes en medio acuoso pueden incluso ser resistentes a la biodegradación natural en un período de entre 28 a 60 días, dependiendo de su estructura química. Este fenómeno se asocia a la alta polaridad generada por el grupo OH de los alcoholes, ya que al mezclarse con agua forman puentes de hidrógeno, lo que los hace muy estables en medio acuoso (Banco de Datos de Sustancias Peligrosas, HSBD, 2015).

Tomando en cuenta que la generación de estos residuos de la destilación es del orden de 400 mil litros al año, es notable que la descarga de alcoholes a cuerpos de agua pueda causar problemas ambientales y de salud muy graves. En la Figura 4 se resume la problemática que representan estas descargas.



Figura 4. Problemática ambiental y de salud debidas a las descargas producidas por la industria del mezcal.

Es claro que las propiedades toxicológicas de los diferentes alcoholes presentes en el proceso de destilación son altamente preocupantes. En el caso del metanol, se ha identificado que tiene propiedades tóxicas que pueden hacerse evidentes tanto por exposición aguda como crónica. Particularmente, las personas que ingieren este líquido o los trabajadores que inhalan sus vapores pueden sufrir lesiones.

Debido a lo anterior, es necesario identificar tecnologías que puedan mitigar y/o aprovechar dichos residuos industriales con una consecuente producción de hidrógeno.

2.3. Tecnologías empleadas para la producción de hidrógeno por degradación de alcoholes

Entre las tecnologías más empleadas para la degradación de alcoholes se encuentran: la oxidación química, la oxidación biológica, la fotocatalisis heterogénea y el reformado catalítico con vapor de agua, siendo las últimas dos opciones muy prometedoras, debido a que como resultado de la degradación se produce una corriente de gas rica en H₂. En la

Tabla 3 se presenta un comparativo de las diferentes tecnologías empleadas más comúnmente para el tratamiento y aprovechamiento de alcoholes.

Tabla 3. Procesos de tratamiento y aprovechamiento de alcoholes

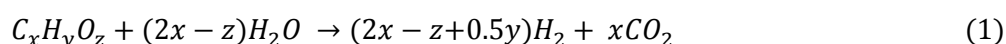
Tecnología	Selectividad de la oxidación	Subproductos	Costo	Eficiencia	Ventajas
Oxidación Biológica	No selectiva, inhibición ✓	Cetonas no son fáciles reaprovechar ✓	Bajos costos de operación empleo de microorganismos ✓✓✓	40 % ✓	6
Oxidación Química	No selectiva, corrosión ✓	Cetonas y ácido acético ✓	Costos de operación relativamente bajos ✓✓	70 % ✓✓	6
Fotocatálisis	Selectiva, Completa Mineralización ✓✓✓	H ₂ y CO ₂ escala laboratorio ✓✓	Metales preciosos, empleo de luz solar ✓	99 % ✓✓✓	9
Reformado Catalítico	Selectiva, Completa Mineralización ✓✓✓	H ₂ y CO ₂ escala industrial ✓✓	Metales semipreciosos, preciosos. ✓	99 % ✓✓✓	9

En el caso de la selectividad de la oxidación, se relacionó con la completa mineralización y/o degradación de los alcoholes hacia productos específicos como es el caso de la producción de H₂. Además, se evaluaron los principales inconvenientes que pueden tener dichas tecnologías, destacando el caso de la oxidación biológica y química, que presentan como inconvenientes la inhibición del crecimiento de los microorganismos y la corrosión de los materiales en donde se lleva a cabo el proceso, como es el caso de la oxidación química. Adicionalmente, se incorporaron criterios de costos y eficiencia de cada proceso, con el fin de dilucidar las aplicaciones más prometedoras.

Con base en el análisis presentado en la Tabla 4, es claro que los procesos de fotocatalisis y reformado catalítico se perfilan como las opciones más prometedoras para la producción de hidrógeno por degradación de alcoholes, debido a la selectividad de la oxidación (hacia CO₂ e H₂), una completa mineralización del alcohol y una gran eficiencia (99%), además de contar con una producción simultánea de hidrógeno, el cual podrá ser utilizado como combustible alternativo a los combustibles fósiles.

2.3.1. Reformado catalítico y producción de hidrógeno

En el caso de la producción de H₂ a partir de hidrocarburos, el reformado catalítico con vapor de agua es una de las alternativas que más ha sido investigada, ya que, en términos estequiométricos, la máxima cantidad de hidrógeno que puede obtenerse en el proceso queda determinada por la ecuación 1. En tal sentido las reacciones de reformado son favorecidas a temperaturas altas, ya que son reacciones endotérmicas, presiones bajas y un exceso de agua respecto a la relación estequiométrica con el hidrocarburo (Wang et al. 2015).



El uso de catalizadores es indispensable para que la reacción se realice con velocidades adecuadas, así como la formación del máximo rendimiento posible de producción de H₂ y mínimo de productos secundarios indeseables como el CO y CH₄ (Pérez-Hernández et al. 2010; Pérez-Hernández et al. 2011).

El reformado catalítico con vapor de agua, se ha llevado a cabo con diferentes hidrocarburos oxigenados, principalmente alcoholes como: metanol, etanol, glicerol y n-butanol, encontrando que el rango óptimo de temperatura oscila entre los 400 y 600 °C y un rango de presiones de 3 a 5 atm.

Una de las grandes ventajas del reformado catalítico es el beneficio ambiental que conlleva, ya que además de ser una opción para la producción de hidrógeno, es también una opción prometedora para la degradación de alcoholes. De esta manera, este proceso tiene además la gran ventaja de generar electricidad a partir de pilas de combustible. En ese sentido, cuando el hidrógeno se produce a partir de materias primas renovables, mediante procesos que dan lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero netas o cercanas a cero, se tiene un combustible verde por excelencia (Pojanavaraphan, et al., 2012a).

Al realizar el reformado catalítico de alcoholes como el metanol, se obtiene un producto gaseoso de H₂, CO₂, CO, CH₄, etc., sin embargo, por su importancia como combustible alternativo, el hidrógeno es el principal gas que se desea obtener con

la consecuente minimización del monóxido, debido a que envenena los catalizadores, además de ser un gas de efecto invernadero altamente tóxico.

Dado los grandes volúmenes que se producen de alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos de cadena corta y el relativo bajo costo con que estos compuestos pueden obtenerse justifican el interés por desarrollar tecnologías para su obtención y uso en la producción de hidrógeno molecular (H_2).

Sin embargo, aun cuando el hidrógeno tiene un potencial alto como fuente de energía, su manejo se dificulta ya que almacenarlo y transportarlo son los principales inconvenientes que actualmente no se han logrado resolver de manera segura y eficiente (Olah 2004). Por tal razón, se han dedicado esfuerzos en búsqueda de métodos de producción de hidrógeno *in situ* a partir de combustibles líquidos como el metanol, mediante el reformado catalítico (Pérez-Hernández *et al.*, 2010).

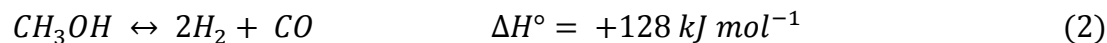
Dado que el metanol es el alcohol más simple, se han realizado diversos estudios para la producción de H_2 a partir de este alcohol definiendo la existencia de diferentes tipos de procesos, entre los que destacan: descomposición de metanol (*MD*, por sus siglas en inglés), oxidación parcial de metanol (*POM*, por sus siglas en inglés), reformado de metanol con vapor (*SRM*, por sus siglas en inglés) y el reformado de metanol con vapor en atmósfera oxidante (*OSRM*, por sus siglas en inglés).

2.3.2. Procesos de reformado catalítico

En el caso particular del metanol la principal ventaja radica en que al contener un solo átomo de carbono se facilita el reformado a temperaturas bajas que oscilan entre los 200 y 300 °C, ya que no existe la necesidad de romper enlaces C-C, y además, tiene una alta relación H/C (Sá *et al.*, 2010). Este intervalo de temperaturas es muy bajo en comparación con otros hidrocarburos y/o hidrocarburos oxigenados comunes tales como el metano, que se reforma por encima de 500 °C, o el etanol con una temperatura de reformado que oscila alrededor de los 400 °C (Wu y Wu 2015).

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno puede obtenerse por cuatro procesos diferentes a partir de metanol:

Descomposición de metanol:



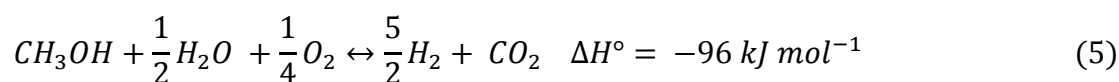
Oxidación parcial de metanol:



Reformado de metanol con vapor:



Reformado de metanol con vapor de agua en atmósfera oxidante:



La descomposición de metanol (ecuación 2), es el proceso de producción de H₂ más simple, sin embargo, además de ser una reacción endotérmica, la producción de monóxido de carbono es alta en comparación con los otros procesos (Edwards *et al.*, 1998).

La oxidación parcial de metanol (ecuación 3), ofrece la ventaja de una puesta en marcha más rápida, además de ser una reacción exotérmica, sin embargo, produce menos H₂ que el reformado con vapor de agua y el control de la temperatura puede dificultarse, debido a su exotermicidad (Edwards *et al.*, 1998).

La reacción de reformado de metanol con vapor de agua (ecuación 4) emplea agua como reactivo y dado su carácter endotérmico requiere el suministro de energía para que el proceso se lleve a cabo. Su principal ventaja radica en que produce más H₂ por cada mol de metanol convertido en comparación con los otros procesos, y es más selectiva hacia hidrógeno (Edwards *et al.*, 1998).

Finalmente, la reacción de reformado de metanol con vapor de agua en atmósfera oxidante (ecuación 5), es una combinación de la reacción de reformado de metanol con vapor de agua (SRM) y de la oxidación parcial de metanol (POM). Este proceso usa la energía producida de la oxidación parcial para suministrarla a la reacción endotérmica de reformado y de esta manera la reacción puede llevarse a cabo adiabáticamente a diferencia de la descomposición de metanol. Esta reacción genera casi tres moles de H₂ y un mol de CO₂ (Velu *et al.*, 2001). Sin embargo, a pesar de la aparente simplicidad de la reacción estequiométrica para la producción máxima de hidrógeno, el reformado con vapor de cualquier otro hidrocarburo oxigenado implica un sistema de reacción complejo, con esquemas de reacción no deseados.

Para obtener la máxima producción de hidrógeno, el proceso de reformado de vapor convencional tiene que ser llevado a cabo en tres pasos para ser aplicado en las celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico (*PEMFC*, por sus siglas en inglés).

La primera etapa implica la conversión de los hidrocarburos oxigenados en H₂, CO y CO₂, seguido de una etapa de menor temperatura, donde el CO se convierte en CO₂ e H₂ por la reacción de desplazamiento agua-gas (*WGS*, por sus siglas en inglés) (ecuación 6). Finalmente, y puesto que la reacción de desplazamiento está limitada por el equilibrio termodinámico y tomando en cuenta que para alimentar a una *PEMFC* la concentración de CO debe ser inferior a 20 ppm para evitar el envenenamiento del catalizador de platino, es necesario un paso adicional para eliminar el monóxido de carbono en exceso de H₂ por oxidación preferencial de CO (*CO-PROX*, por sus siglas en inglés) (ecuación 7) (Lysikov *et al.*, 2008).



En la Figura 5 se muestra de forma general la producción de H₂ de forma industrial acoplado a una celda de combustible para generar energía. En este proceso lo ideal es producir H₂ y CO₂ por fraccionamiento del alcohol en presencia de vapor de

agua y catalizadores. Sin embargo, una gran cantidad de subproductos de la reacción deben ser evitados, como los que conducen a la formación de carbón (Pérez *et al.*, 2010).

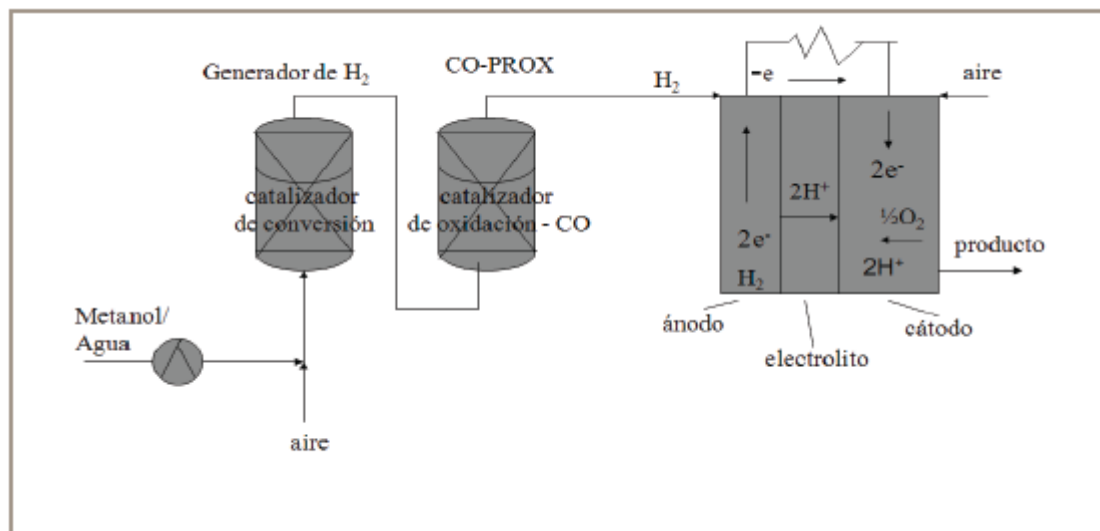


Figura 5. Producción de Hidrógeno de forma industrial acoplado a una celda de combustible. Tomado de Pérez *et al.*, 2010.

2.3.3. Catalizadores empleados en procesos de reformado catalítico

Existe un gran número de estudios dedicados a la producción de nuevos catalizadores para el reformado catalítico, en especial de metanol, ya que, en comparación con otros combustibles, el metanol posee diversas ventajas para la producción de hidrógeno, mencionadas anteriormente. Sin embargo, en la obtención de hidrógeno a partir del reformado, también se generan otros gases, como son CO_2 y CO . Debido a que este último gas puede envenenar los electrodos en las pilas de combustible poliméricas, ya que se adsorbe fuertemente, su generación debe ser reducida al máximo. Más concretamente, su límite máximo de concentración debe ser inferior a 20 ppm (Sá *et al.*, 2010).

Por otro lado, el catalizador no debe promover la ruptura del enlace C-O ni la hidrogenación de CO o CO_2 , para evitar la síntesis de alcoholes no deseados, además, debe promover la oxidación del CO (producido simultáneamente con el H_2) con agua para producir más H_2 y CO_2 (WGS). Esta reacción permite aumentar la cantidad formada de hidrógeno, mientras que reduce la cantidad de CO presente en

la corriente de producto, produciendo una corriente "limpia" de hidrógeno (Oraá, 2014).

En los catalizadores a base de Cu se han observado únicamente como productos de reacción al hidrógeno y dióxido de carbono sin la formación de CO. Esto es atribuido a que los intermediarios de la reacción (HCHO-formaldehído) reaccionan con el agua para producir directamente H₂ y CO₂, sin la formación de CO como subproducto (Agrell *et al.*, 2003).

Entre la gran variedad de catalizadores que se han desarrollado se ha reportado que los obtenidos a base de cobre soportados en diferentes óxidos como Cu/ZnO y Cu/ZnO/Al₂O₃, son lo que presentan los mejores resultados en cuanto a conversión del alcohol y selectividad hacia la producción de H₂ y CO₂. Sin embargo, presentan problemas de estabilidad ya que a temperaturas elevadas (mayor a 400°C) el material sinteriza, con la consecuente disminución de la actividad catalítica (Iwasa *et al.* 2003).

En este sentido, se ha propuesto que los elementos de los grupos 8 y 10 (Fe, Ru, Os, Ni, Pd, Pt) funcionen como una alternativa prometedor, ya que presentan mejores resultados en términos de estabilidad térmica (mayor a 300°C) y estabilidad a largo plazo (mayor a 20 horas). Se han desarrollado numerosos estudios (Tokunaga *et al.* 1990; Iwasa *et al.* 1995; Takezawa & Iwasa 1997) para determinar los mejores rendimientos, sin embargo, a pesar de que realmente tienen mejor estabilidad térmica, presentan un rendimiento bajo para la producción de hidrógeno (menor al 80%) y una selectividad más alta (mayor al 40%) en la producción de CO (Sá *et al.*, 2010).

De esta manera, Iwasa *et al.* (2003) fueron los primeros en comparar una serie de catalizadores modificados para el reformado de metanol. Los catalizadores a base de Ni y metales preciosos como el Pt o Pd soportados en Al₂O₃, ZrO₂ y SiO₂ han presentado las mayores eficiencias (conversiones superiores a 90%). Sin embargo, el CeO₂ no se ha empleado de manera extensiva, y dado que Li *et al.*, 1990 establecieron que el rendimiento de la conversión está fuertemente afectado por el tipo de soporte utilizado, resulta interesante evaluar el comportamiento de la ceria.

En ese sentido, la ceria ha llamado mucho la atención, debido a que tiene la propiedad de dispersar mejor la fase activa, así como un menor grado de desactivación lo cual fue reportado por Ciambelli et al., 2010. Ellos evaluaron el efecto del soporte en la actividad y estabilidad de catalizadores de Pt/CeO₂ y Pt/Al₂O₃ en el reformado de etanol, encontrando que el soportado en ceria tuvo un mejor desempeño en la reacción y presentó un menor grado de desactivación. Las razones para ello, son que durante el paso de calcinación se presentó una mayor dispersión de especies de PtO y creación de especies Ce-PtO que favorecen un menor grado de sinterización, debido a la fuerte interacción metal-soporte, en contraste con la alúmina (Al₂O₃). Además, la mayor conversión de este alcohol fue asociado a la habilidad de la ceria para liberar y almacenar oxígeno, lo que evitó la formación de coque, contrario a lo observado con el catalizador Pt/Al₂O₃ para el que se observó un mayor grado de desactivación, traduciéndose en una menor estabilidad.

Iwasa et al., (2003), también estudiaron el mecanismo de reacción en los catalizadores a base de elementos de los grupos 8 y 10. Propusieron que el monóxido de carbono y el hidrógeno se producen predominantemente a través de la descomposición del metanol. Sin embargo, mencionaron que existen algunas excepciones como son los catalizadores de Pd aleados con Zn, ya que promueven la reacción SRM de manera similar a los catalizadores a base de cobre. Además, mencionan que existen diferentes variables que pueden afectar las propiedades de catalizadores iguales, pero preparados mediante diferentes métodos, por lo que, cada paso en la síntesis de un catalizador afecta sus propiedades fisicoquímicas.

En ese sentido, se han realizado diferentes estudios para identificar los parámetros que pueden mejorar la síntesis de catalizadores, entre los que destacan: el método de preparación del soporte, el método de incorporación de la fase activa, las diferentes morfologías de un mismo soporte, la temperatura de calcinación, la temperatura de reducción, etc. (Sá et al., 2010).

2.3.4. Principales estrategias empleadas para mejorar el desempeño de catalizadores

Actualmente, muchos autores han propuesto múltiples estrategias para mejorar la selectividad hacia H₂ y CO₂, entre las que se encuentran la dispersión de la fase activa, el tamaño de partícula, el área superficial del soporte, la formación de aleaciones, (Yao *et al.*, 2006), así como el contenido de fase activa del catalizador (Pérez *et al.*, 2010).

Entre las características deseables más importantes que se pretende obtener en los catalizadores se tienen:

- Conversiones de metanol mayores a 90 %
- Disminución de la formación de CO (menor a 20 ppm)
- Gran estabilidad térmica (mayor a 20 h)
- Alta selectividad hacia hidrógeno (mayor a 70%)

Los catalizadores a base de cobre, presentan la mayoría de estas características: alta conversión de metanol (mayor al 90%), alta selectividad hacia hidrógeno (80% aprox.), baja selectividad hacia CO (menor al 10%), sin embargo, su estabilidad térmica es muy pobre, debido a sus características pirofóricas que inducen su sinterización y desactivación (Yong *et al.*, 2013).

Por otro lado, los catalizadores basados en metales de los grupos 8 y 10, tienen conversiones mayores a 90%, alta estabilidad catalítica (mayores a 50 h), selectividad hacia hidrógeno mayor al 60%, sin embargo, la formación de CO es muy alta, de 40% (Iwasa *et al.*, 2006).

Tomando en cuenta los problemas que presentan esos dos tipos de materiales, diferentes autores se han centrado mejorar las propiedades de los catalizadores empleando diferentes enfoques. La Tabla 4 resume algunos de los estudios realizados con esos fines.

Tabla 4. Variables estudiadas para mejorar las propiedades de catalizadores utilizados en el proceso de reformado de metanol

Variable estudiada	Nanocatalizador	Resultado		Referencia
Metal de los grupos 8 y 10 (Fe, Ru, Os, Ni Pd y Pt)	Pt/ZnO Pd/ZnO Ni/ZnO	54 % selectividad a H ₂	Selectividad a CO 40 %	Takezawa et al., 2003; Iwasa et al., 2003
Método de síntesis (CP, IH, SG, OGCP)	Cu/Zn/Ce/Al Pd/ZnO Pt/ZnO	Impregnación húmeda	Mayor área 162 m ² /g Selectividad a CO ₂ 97%	Argell et al., 2003 Yao et al., 2006 Iwasa et al., 2003;
Tipo de soporte ZnO/CeO ₂ /ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	Cu/ Pd/ Ni/ Pt/	CeO ₂ ZnO	Fuerte interacción, mayor dispersión, conversión 92% capacidad de intercambio de O ₂	Liu et al., 2003 Karim et al., 2006 Zhou et al., 2005
Carga de fase activa (1 - 30) % (0.5 - 2) %	Cu/ZnO/CNT Pt/Al ₂ O ₃	20 % peso 0.5 % Pt	100 % conversión a 320 °C 97 % conversión 93 % conversión a 250 °C	Yang and Liao, 2007 Karim et al., 2008 Pérez et al., 2011
Bimetálicos Cu-Ni.	Ni-Cu/CNT	80-20 Cu-Ni	98.6 % selectividad a H ₂	Yang and Liao, 2007 Pérez et al., 2015 Ciambelli et al., 2010
Sal Precursora Pd(NO ₃) ₂ Pd(CH ₃ COO) ₂	Pd/ZnO	Pd(CH ₃ COO) ₂	97 % conversión	Karim et al., 2008

Iwaza y Takezawa (2003), primeros en proponer a los metales de los grupos 8 y 10 como alternativos al Cu, encontraron que los metales que presentaban mejores resultados fueron el Pd, Pt y Ni soportados en ZnO, sin embargo, la selectividad hacia CO fue de 40%.

Por otra parte, algunos estudios realizados por Argell et al., (2003), Yao et al., (2006) e Iwasa et al., (2003) emplearon diferentes métodos de síntesis, entre los que destacan el método de coprecipitación (CP), el de impregnación húmeda incipiente (IH), el método sol-gel (SG), el método de oxalato gel coprecipitación

(OGCP), entre otros. Estos autores mostraron que el método de impregnación húmeda incipiente fue el mejor debido a que es sencillo y eficiente para obtener una buena dispersión de la fase activa.

En cuanto al efecto del soporte, Liu et al., (2003), Zhou et al., (2005) y Karim et al. (2006) emplearon diferentes soportes como ZnO, CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃, etc. En esos estudios se observó que el CeO₂ representa una opción interesante, debido a que tiene propiedades de almacenamiento y liberación de oxígeno, asociadas al par redox Ce⁺⁴/Ce⁺³, lo que influye de manera benéfica en la reacción. Esta propiedad le permite tener una mayor facilidad para llevar a cabo la oxidación de CO a CO₂, disminuyendo significativamente la formación de este gas y de coque en la superficie del soporte, evitando así su desactivación.

Recientemente, se ha reportado que catalizadores a base ceria son extremadamente reducibles además de que muestran un decremento en la energía de activación, lo que la hace muy atractiva para su aplicación en procesos de producción de hidrógeno (Levalley, Richard y Fan, 2014). Estudios realizados revelan que las nanoestructuras de óxido de cerio mejoran la conversión de metanol debido a su alta reactividad, encontrando que los diferentes planos expuestos por las estructuras (partículas, cubos, octaedros, barras y alambres) tienen distintas reactividades, destacando las estructuras unidimensionales (1-D), las cuales exponen los planos {110} y {100}, que son mucho más reactivos para la oxidación del CO (Wang et al. 2015; Zhou et al. 2005; Wang et al. 2012; R Pérez-Hernández et al. 2013; Tana et al. 2010; Si & Flytzani-Stephanopoulos 2008).

El dióxido de cerio o ceria se emplea como soporte de diferentes catalizadores preparados para controlar las emisiones contaminantes de fuentes móviles.

Actualmente, los métodos de síntesis de catalizadores se han ido mejorando y simplificando. En particular la síntesis hidrotérmal, ha despertado el interés de los científicos en los últimos 15 años, debido a que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua, pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de

mineralizadores, de esta manera, los procesos hidrotermales tienen un gran potencial para la preparación directa de partículas finas y de alta pureza de óxidos metálicos. Además, si el tiempo de reacción y el tipo de disolvente son controlados cuidadosamente, se pueden producir fácilmente partículas con las formas y tamaños deseados (Araiza et al., 2016).

Por otro lado, diversos estudios que se han enfocado en evaluar el efecto del contenido en peso de la fase activa sobre la eficiencia del proceso de reformado catalítico para la producción de hidrógeno. En este sentido se han identificado que esta variable también es significativa en la conversión y selectividad. Un ejemplo es el estudio realizado por Brown y Gulari, 2004, quienes variaron el contenido de Pt en catalizadores Pt/Al₂O₃ para la reacción de descomposición de metanol. Ellos observaron que la conversión no varía significativamente en función de la carga metálica, debido a que catalizadores al 2% en contenido de Pt, produjeron una conversión completa de este alcohol a 405 °C, mientras que para una carga de 9% de Pt en el catalizador, la conversión completa se alcanzó a los 390 °C. Además, cuando agregaron 10% de CeO₂ en el soporte de todos los catalizadores evaluados, la conversión total se desplazó a una temperatura más baja (345 °C) para el catalizador con 5% en contenido de Pt. Ellos concluyeron que la ceria tuvo un efecto positivo en la actividad y la selectividad de ese catalizador, sin embargo, el contenido de Pt continuó siendo alto (5%), lo cual representa una carga diez veces más alta que la utilizada en este estudio.

En los estudios realizados por Yang y Liao (2007), Karim *et al.* (2008), Pérez-Hernández *et al.* (2008) se ha observado que los catalizadores de cobre presentaban una mejor conversión cuando contenían 6% en peso. En el caso del níquel, el mejor rendimiento se obtuvo con 36%, y para los catalizadores a base de Pt, se encontró que el porcentaje en peso debía ser mucho menor, con los valores óptimos que oscilan entre 0.5 y 1 % en peso.

Por otro lado, se han realizado pocos estudios evaluando el efecto que tiene el precursor en diferentes reacciones. Uno de ellos es el realizado por

Silvestre-Albero *et al.*, 2006, ellos estudiaron el efecto de la presencia del cloro en catalizadores Pt-Zn/CeO₂ preparados para la hidrogenación de crotonaldeído en fase vapor, a partir de dos sales precursoras de Pt, ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) y nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂), determinando que la presencia de iones cloruro, mejora la capacidad reductora de la ceria, pero disminuye su efecto como donadora de oxígeno debido a la posible formación de especies de Ce-O-Cl.

Otro estudio relacionado con el precursor, fue el realizado por Guimarães, et al., (2004b), ellos estudiaron el efecto de la sal precursora en la actividad de catalizadores Pd/Al₂O₃ y Pd/CeO₂/Al₂O₃ preparados para la oxidación de propano, empleando precursores de PdCl₂ y Pd(acac). Se concluyó que los procesos redox en la superficie del soporte y el almacenamiento de oxígeno en la red dependen de la sal precursora, siendo el precursor de acetilacetato el que favoreció marcadamente el suministro de oxígeno aportado por la ceria para la oxidación del propano, debido a que no se formaron especies cloradas como en el caso del precursor de PdCl₂. En este caso, nuevamente el precursor conteniendo cloruros inhibió esta promoción, lo cual fue asociado a la formación de especies de Pd_xO_yCl_z, que disminuye la capacidad de intercambio de átomos de oxígeno de la red de la ceria.

En ese sentido y debido a los pocos estudios reportados para evaluar el efecto del precursor, así como las grandes ventajas que ofrece la ceria como soporte, y la creciente demanda de un combustible más amigable con el ambiente, en el presente trabajo se propone realizar el reformado catalítico de metanol con el fin de producir hidrógeno, empleando como catalizadores nanobarras de óxido de cerio (CeO₂) y platino como fase activa a partir de tres precursores de Pt, con el fin de identificar el papel que juega el precursor en la síntesis de nuevos catalizadores.

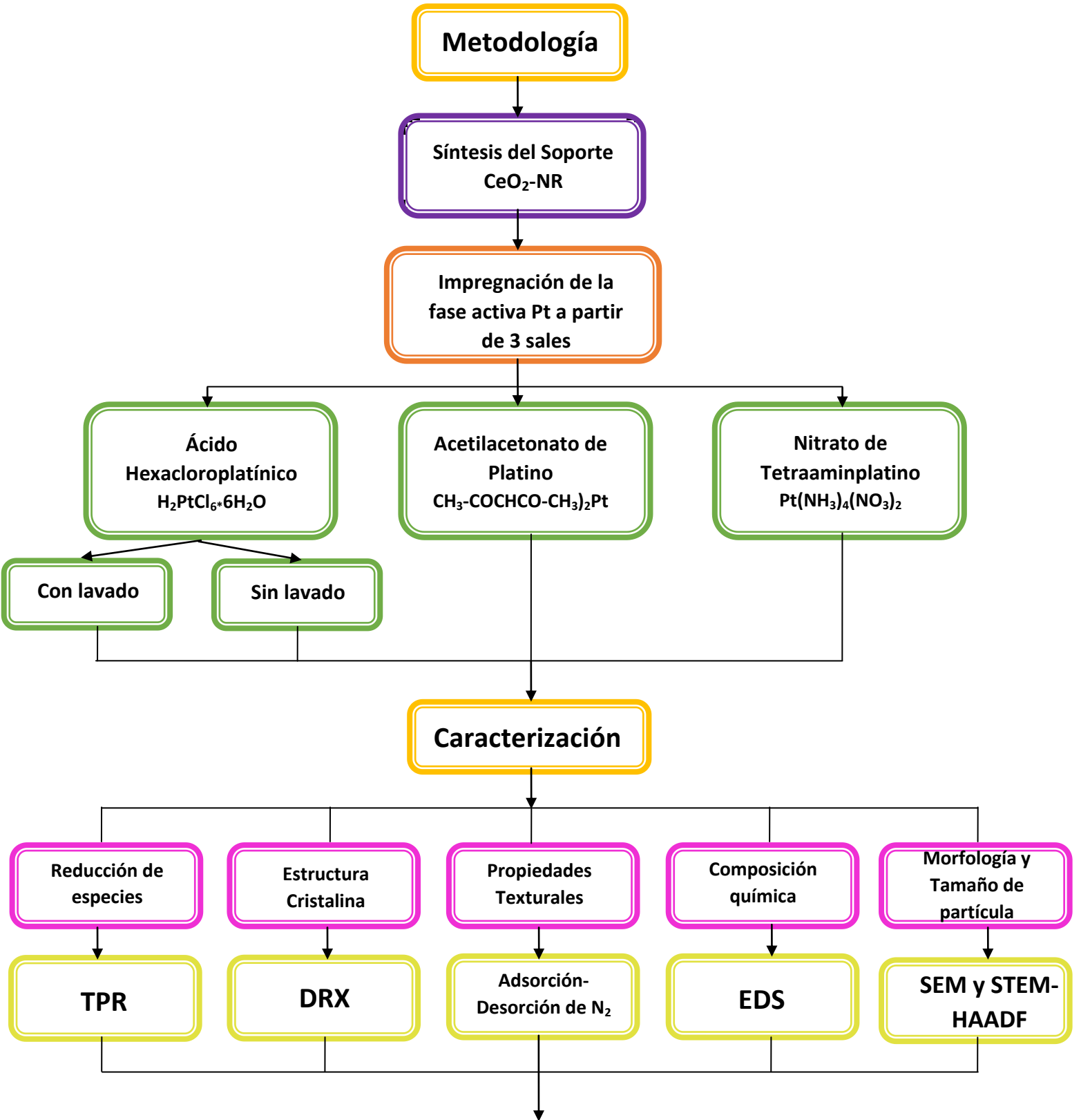
Capítulo III. Metodología

La metodología experimental consistió de tres etapas principales: síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR.

La síntesis del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR inició con la preparación del soporte CeO₂-NR seguida por el depósito de la fase activa de Pt, mediante el método de impregnación incipiente.

Una vez sintetizados los catalizadores, se procedió a su caracterización mediante diferentes técnicas analíticas.

Finalmente, se realizaron las pruebas de evaluación de actividad catalítica y estabilidad térmica para determinar la producción de H₂ mediante la transformación del metanol por el proceso de reformado catalítico. La Figura 6 representa estas etapas.



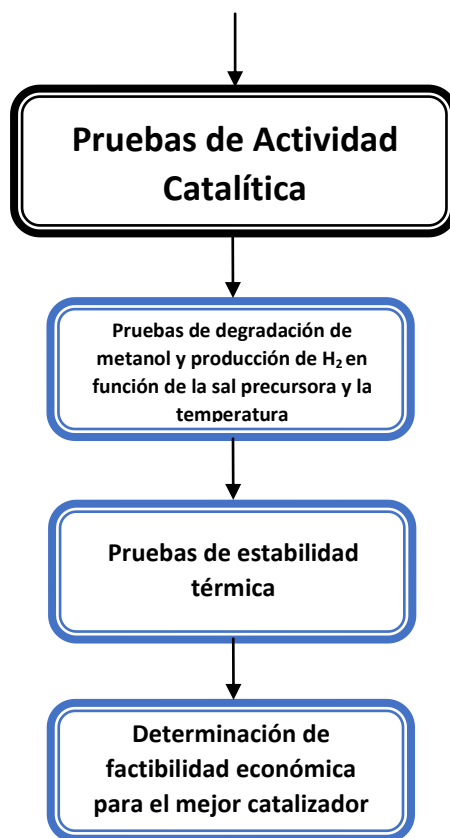


Figura 6. Metodología experimental empleada para la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR.

3.1. Materiales y reactivos

Para la síntesis de las nanobarras de dióxido de cerio ($\text{CeO}_2\text{-NR}$), utilizado como soporte, se empleó nitrato de cerio hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5% Aldrich) como sal precursora, hidróxido de sodio NaOH (97%, Tecsiquim), agua destilada tipo II y alcohol etílico grado reactivo para el lavado del soporte.

La impregnación de la fase activa se realizó usando compuestos de platino: acetilacetato de platino $(\text{CH}_3\text{-COCHCO-CH}_3)_2\text{Pt}$ (97%, Aldrich), ácido hexacloroplatínico hexahidratado $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich) y nitrato de tetraaminplatino $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (99.995%, Aldrich). Los disolventes empleados para la disolución de las sales y su posterior impregnación fueron: acetona grado reactivo para el acetilacetato de platino, alcohol isopropílico (Burdick and Jackson) grado HPLC para el ácido hexacloroplatínico y agua destilada tipo II a pH=10 (empleando NH_4OH Baker Analyzer grado reactivo para aumentar el pH) para la sal de nitrato de tetraaminplatino.

Para las pruebas de actividad catalítica se empleó agua desmineralizada y metanol (95%, Aldrich).

3.2. Método de síntesis de los catalizadores Pt/ $\text{CeO}_2\text{-NR(X)}$

3.2.1. Síntesis del Soporte ($\text{CeO}_2\text{-NR}$)

La síntesis de las nanobarras de dióxido de cerio ($\text{CeO}_2\text{-NR}$) utilizados como soporte se realizó por el método hidrotermal reportado por R Pérez-Hernández *et al.*, 2013. Este consiste en disolver cada uno de los reactivos por separado; la sal precursora nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se disolvió en 80 mL de agua destilada, mientras que el hidróxido de sodio NaOH, fue disuelto en 120 mL de agua destilada con agitación constante. Posteriormente, se adicionó la disolución de nitrato de cerio a la disolución de hidróxido de sodio gota a gota con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos más. Inmediatamente después, la mezcla fue vertida en un reactor de acero inoxidable recubierto con teflón y se sometió a tratamiento térmico

a 100 °C durante 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se decantó el producto, se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7 en el sobrenadante. Posteriormente se lavó dos veces con alcohol etílico y se secó a 100°C durante 24 horas. Finalmente, el polvo obtenido se llevó a la mufla para su calcinación con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 600°C, la cual se mantuvo durante 5 horas con el fin de estabilizar el material, la Figura 7 resume el procedimiento.

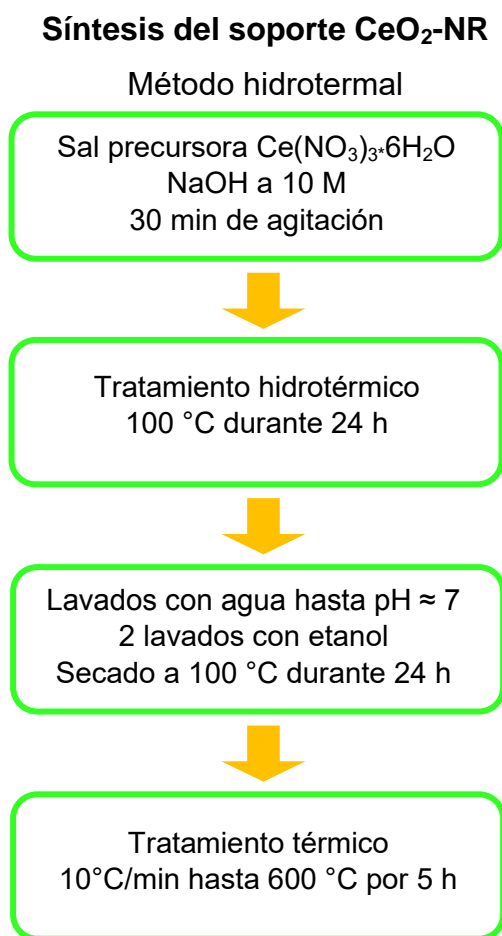


Figura 7. Diagrama general de método de síntesis hidrotermal de CeO₂-NR

3.2.2. Método de impregnación de la fase activa de Pt en ceria (Pt/CeO₂-NR(X))

El método de depósito de la fase activa de Pt sobre las nanobarras de CeO₂-NR, se llevó a cabo siguiendo los métodos propuestos por Ramírez *et al.* (2012) y Morales *et al.* (2013). El método consiste en poner en contacto la disolución impregnante con el soporte a fin de depositar sobre la superficie un peso teórico de 0.5% de platino.

Antes de la impregnación, el soporte (CeO₂-NR) fue sometido a un proceso de desgasificación a 140°C en flujo de N₂ durante 12 horas, con el fin de remover impurezas como humedad. Las disoluciones del precursor de platino, utilizadas para la síntesis del nanocatalizador, fueron preparadas pesando una cantidad adecuada de las tres sales de este metal para obtener un porcentaje en peso de 0.5% de Pt en 1 g de catalizador.

Cada disolución se adicionó gota a gota con agitación constante, mediante una jeringa de 1 mL, sobre una cantidad fija de soporte. Para alcanzar una mejor dispersión, se colocó cada catalizador impregnado en un baño de ultrasonido por 30 minutos a temperatura ambiente. Después se secó cada muestra a 160 °C durante 3 horas. En el caso del catalizador sintetizado a partir de la sal de ácido hexacloroplatínico, la muestra se dividió en dos lotes, a uno de ellos se le realizó un lavado con agua destilada antes de la calcinación con el fin de remover iones Cl. Es decir, se obtuvieron dos catalizadores a partir de este precursor, uno con lavado y otro sin lavado. Finalmente, los catalizadores se calcinaron a 500 °C por 1 hora usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Esto con el fin de descomponer térmicamente los complejos orgánicos e inorgánicos de cada sal precursora para obtener al final 4 catalizadores Pt/CeO₂-NR(X), donde X representa una abreviación de la sal precursora, cuya identificación es la siguiente: Pt/CeO₂-NR(Nit), Pt/CeO₂-NR(Acac), Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L, sin lavado), Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L con lavado), la Figura 8 resume el procedimiento.

Depósito de la fase activa Pt sobre ceria

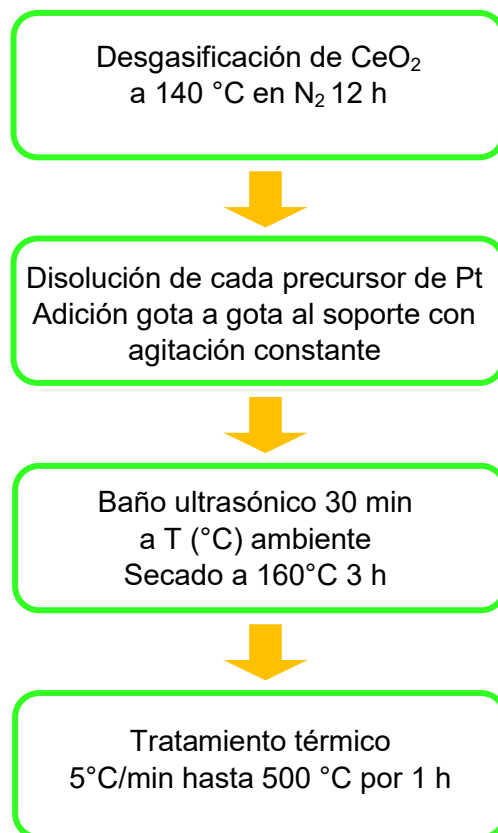


Figura 8. Diagrama general de método del método de depósito de las nanopartículas de platino para preparar los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X).

3.3. Técnicas analíticas para la caracterización de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X)

3.3.1. Reducción a temperatura programada -TPR

Esta técnica nos ayuda a identificar y comprender diferentes fenómenos que se dan entre la fase activa y el soporte, entre los que destacan: la interacción metal-soporte, las diferentes especies químicas presentes en el sólido, la influencia de los tratamientos térmicos, etc. Este análisis consiste en someter al catalizador en estado oxidado a un incremento lineal de temperatura en presencia de un agente reductor, por lo regular hidrógeno, con el fin de llevar al metal a un estado activo (M⁰). La reducción se monitoreó a través del consumo de H₂ a la salida del reactor. Para este trabajo se asume la siguiente reacción general para la reducción de los catalizadores.



Se realizó la reducción a temperatura programada a cada uno de los cuatro nanocatalizadores Pt/CeO₂ sintetizados y también al soporte (CeO₂-NR) que sirvió de referencia. Los análisis se realizaron en un equipo de quimisorción Belcat B de Bel Japan Inc. equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La técnica consistió en colocar 0.05 g de catalizador en una celda de cuarzo, y posteriormente se hizo pasar una mezcla de gas H₂/Ar al 5% v/v a un flujo de 40 mL/min. La temperatura se incrementó con una rampa de calentamiento de 10°C/min, iniciando desde temperatura ambiente hasta 500 °C. El gas efluente se pasó a través una trampa de gel de sílice para eliminar el vapor de agua, antes de llegar al detector de conductividad térmica (TCD). Una vez reducidos los materiales, se recuperaron para realizar la caracterización posterior.

3.3.2. Adsorción física de nitrógeno -BET

La técnica más empleada para la determinación de las propiedades texturales como el área específica, tamaño de poro, etc., es la adsorción-desorción de nitrógeno a 77 °K, empleando el modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET). Este se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de

multicapas y estima que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar mediante una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Gregg *et al.*, 1982).

La medición del área específica, se realizó para el soporte (CeO₂-NR) y para cada nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(X). Antes de las mediciones, se sometió cada muestra a un pretratamiento de desgasificación con el fin de remover agua fisisorbida debida a la humedad ambiental. La temperatura de desgasificación para el soporte fue de 150°C en flujo dinámico de N₂ durante 1 hora. En el caso de los catalizadores la desgasificación se llevó a cabo a 150°C en flujo dinámico de N₂ durante aproximadamente 12 horas de acuerdo con Morales *et al.*, (2012). A continuación, se realizó la determinación del área superficial mediante la técnica de fisisorción volumétrica de N₂ a 77°K. El equipo empleado fue un Bel-Sorp mini II de Bel Japan Inc. El equipo tiene un límite inferior de detección de 0.01 m²/g.

3.3.3. Identificación de fases cristalinas - DRX

Los rayos X son utilizados en múltiples áreas de la ciencia. En el caso de la ciencia de los materiales, se utilizan para determinar la estructura de los cristales por medio del fenómeno de la difracción. Los rayos X son ondas electromagnéticas capaces de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda varía entre los 10 y 10.1 nanómetros (nm), teniendo una energía de aproximadamente 12.3 kilo electronvoltios (keV). Al incidir sobre un cristal, el haz de rayos X se divide en varias direcciones por la agrupación y simetría de los átomos, y por difracción, genera un patrón de intensidades que se interpreta según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg (Nicasio, 2008).

En este trabajo para la determinación de las fases cristalinas presentes en los nanocatalizadores, se empleó un difractómetro BRUKER ADVANCE 8, empleando

CuK α ($\alpha = 0.15406$ nm) con geometría Bragg-Brentano. Se utilizó el método de polvos empleando un barrido angular en el intervalo de 10-93° en la variable 2-Theta, a una velocidad de 2.0°/min. El análisis de los datos se realizó con ayuda del software EVALUATION 1.1, que forma parte de la paquetería DIFFRAC plus 2005. Los patrones de difracción se indexaron con ayuda de la base de datos PDF-2 (2004) de la ICDD para su comparación e identificación.

3.3.4. Determinación de la morfología - SEM

La microscopía electrónica de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés) se fundamenta en el bombardeo de la superficie de la muestra a analizar mediante un haz de electrones. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra una porción de electrones es reflejada de la superficie, pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de estos electrones (electrones secundarios) lo que conduce a la obtención de la imagen (Dale, 1977).

Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0.17 y 0.05 Å.

Para la determinación de la morfología, tanto del soporte como de los nanocatalizadores sintetizados, se empleó un microscopio electrónico de barrido Joel JSM-7800F equipado con un espectroscopio de rayos X de energía dispersiva (EDS) acoplado a una sonda NORAN. Para el análisis se colocaron 20 mg de muestra (adheridos con una cinta de aluminio) sobre un porta-muestras de cobre. El análisis se realizó en el modo de electrones retrodispersados a 3.0 keV.

3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión - TEM y STEM-HAADF

El microscopio electrónico de transmisión (*TEM* por sus siglas en inglés) emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar a una mayor magnificación. 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 debe cortarse la muestra en capas finas no mayores de un par de micras y/o molerse hasta obtener polvo. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces, por lo cual se emplean para determinar dimensiones en el rango de los nanómetros (Barrios et al. 2015).

Para la observación en STEM-HAADF, las muestras se trituraron en etanol y la solución se agitó por ultrasonido antes de dejarla caer sobre una rejilla de cobre cubierto con carbono, seguido de un secado. La microestructura de la muestra formó imágenes a través de microscopía electrónica de transmisión (STEM) utilizando un equipo Jeol JEM-2010 FEG a 200 kV empleando microscopía electrónica de transmisión de alto ángulo anular de campo oscuro (*STEM-HAADF* por sus siglas en inglés).

3.4. Pruebas de actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica en la reacción de reformado de metanol con vapor (SRM), fueron realizadas en un reactor convencional de lecho fijo de cuarzo de 8 mm d.i. (diámetro interno), empleando un sistema convencional RIG-100-ISRI en un rango de temperatura de 200 – 450 °C a presión atmosférica. Los productos de reacción fueron analizados utilizando un cromatógrafo de gases Gow-Mac 580 equipado con un sistema de dos columnas (Tamiz molecular 5Å y porapak Q columnas). Este equipo cuenta con un doble inyector controlado mediante el software V.2.6.04.402 Claridad y un detector de conductividad térmica (TCD). La primera columna se utilizó para separar los productos gaseosos tales como H₂, O₂, CH₄ y CO. La segunda columna se usó para separar agua (H₂O), metanol (CH₃OH), y dióxido de carbono (CO₂).

Se colocaron 0.1 g de nanocatalizador dentro del reactor y se insertó un termopar hasta tocar el lecho catalítico para controlar la temperatura dentro del reactor. Antes de iniciar la reacción de SRM, se realizó la activación del catalizador *in situ*, con un flujo de H₂ 5% en Ar (60 mL min⁻¹) desde temperatura ambiente hasta 250 °C, con

una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, manteniéndolo así por 1 h y después se enfrió nuevamente a la temperatura de reacción.

A continuación, para realizar los experimentos de SRM, se colocaron agua y metanol en fase líquida en saturadores diferentes. La temperatura del saturador conteniendo agua se elevó hasta $72\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se suministró He como gas de arrastre con un flujo de 40 mL/min para llevar el agua y el metanol al reactor. Posteriormente, se configuró una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con las siguientes temperaturas de reacción: 200, 250, 300, 350, 400 y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Una vez alcanzada la primera temperatura de reacción, se abrió la válvula de entrada hacia el reactor y se hizo pasar la mezcla reaccionante (metanol/agua) por el reactor de lecho fijo. Se midieron las concentraciones en el efluente gaseoso de salida con el cromatógrafo de gases. Los datos de concentraciones de los productos de reacción fueron registrados durante 7 h a cada temperatura, con el fin de alcanzar el estado estacionario de la reacción de acuerdo con lo reportado por Pérez et al., 2013.

Para la determinación del porcentaje de conversión de metanol, el rendimiento hacia hidrógeno y la selectividad (X) hacia H_2 , CO , CO_2 y CH_4 , se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\text{CH}_3\text{OH conversión (\%)} = \frac{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{entr}} - \text{CH}_3\text{OH}_{\text{salida}}}{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{entr}}} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{H}_2 \text{ rendimiento (\%)} = [\text{CH}_3\text{OH conversión} * \text{H}_2 \text{ selectividad (\%)}] / 100 \quad (10)$$

$$X \text{ selectividad (\%)} = \frac{nX_{\text{salida}}}{n\text{H}_2_{\text{salida}} + n\text{CO}_2_{\text{salida}} + n\text{CO}_{\text{salida}} + n\text{CH}_4_{\text{salida}}} \times 100 \quad (11)$$

Finalmente, para la evaluación de la estabilidad térmica de los catalizadores en función del tiempo se efectuó un experimento de desactivación para la temperatura a la cual se alcanzó la máxima conversión y evaluando la composición de los gases de salida durante 24 horas de reacción.

En la Figura 9 se muestra el diagrama del sistema empleado para las pruebas de reformado catalítico.

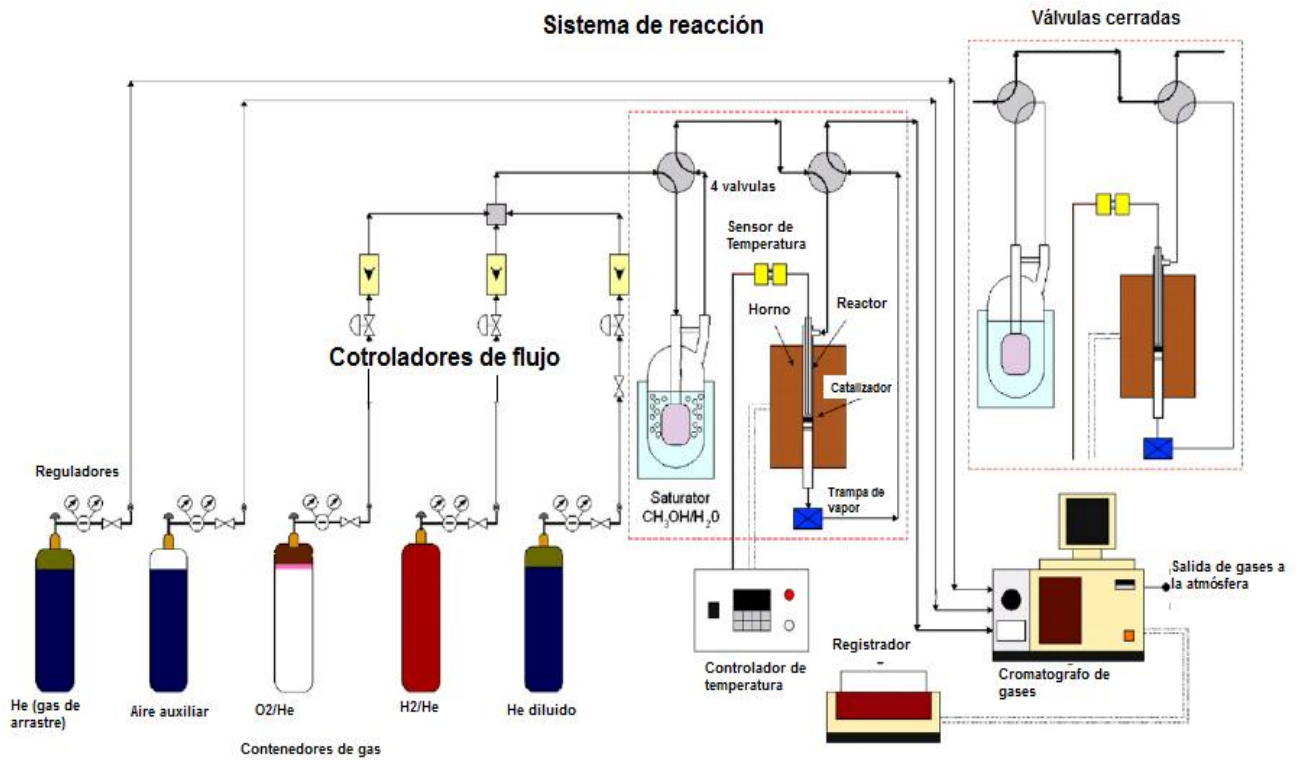


Figura 9. Diagrama del sistema de reacción catalítica. Tomado de Pérez et al., 2007.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización de los nanocatalizadores

Debido a que las características físicas y químicas (morfológicas, estructurales, ópticas, etc.) de los nanocatalizadores son de primordial importancia, en este apartado se presentan los resultados de la caracterización (antes y después de reacción), así como los resultados obtenidos en la reacción de reformado de metanol con vapor.

4.1.1. Reducción a temperatura programada

En el caso de los tratamientos térmicos, la temperatura de calcinación se fijó en 500 °C de acuerdo con la literatura (Brown y Gulari, 2004; Ciambelli *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2014), lo cual corresponde con lo reportado por Sigma Aldrich, 2014. Este tratamiento se llevó a cabo con el fin de descomponer los compuestos orgánicos e inorgánicos provenientes de las sales precursoras empleadas en la síntesis, con el objetivo de obtener nanocatalizadores de platino en su estado oxidado (PtO/CeO₂), para finalmente ser activados en flujo de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción.



En la Figura 10 se presentan los perfiles TPR del soporte CeO₂-NR puro y de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X). El CeO₂-NR puro presentó un pico de reducción a los 430 °C, atribuido a la reducción de especies de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ superficiales (Pérez-Hernández *et al.*, 2007; Damyanova *et al.*, 2009). Un resultado similar al observado en este trabajo ha sido reportado en la literatura por Liu *et al.* (2014), quienes observaron que el CeO₂ tiene un pico de reducción en el intervalo de 320 - 580 °C asociándolo al mismo efecto. Pérez-Hernández *et al.* (2013) también identificaron un pico similar a los 450 °C, argumentando que solo una pequeña parte del soporte es susceptible de ser reducido y que dicha reducción está asociada a las especies Ce⁴⁺ y Ce³⁺, por lo que se puede confirmar que la reducción del soporte es baja y se lleva a cabo después de los 400 °C.

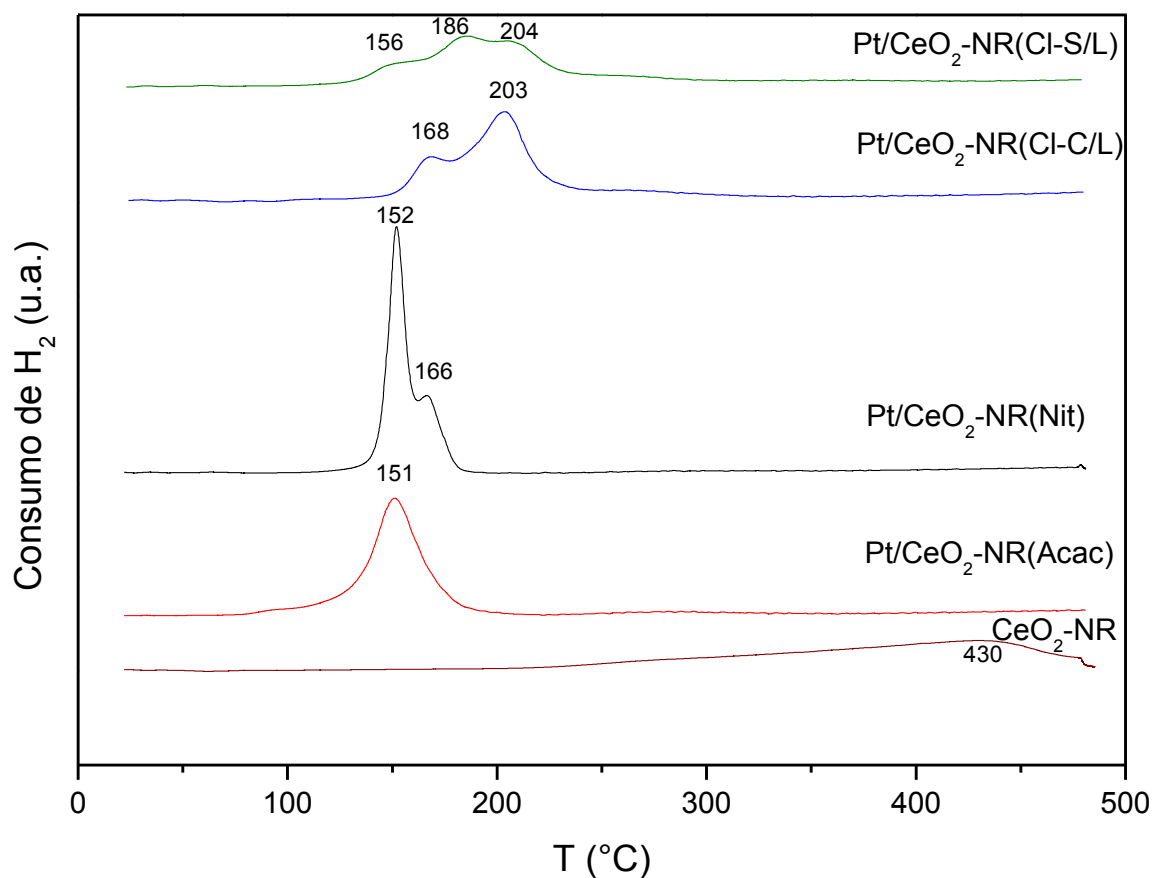


Figura 10. Perfiles de reducción a temperatura programada del CeO₂-NR puro y de los catalizadores de Pt/CeO₂-NR(X).

En los perfiles de reducción de los catalizadores Pt/CeO₂-NR(X) se observaron picos de consumo de H₂ asociados a la reducción del PtO a baja temperatura. En el caso del catalizador Pt/CeO₂-NR(Acac), se observó un solo pico definido y centrado en 151 °C, que podría estar asociado a la reducción de las especies de platino PtO a platino metálico Pt⁰ y la reducción parcial del soporte de Ce⁴⁺ a Ce³⁺, asociada a la presencia del metal noble en la superficie del soporte. Con base en ese resultado, la sal de acetilacetonato de platino, permitió la reducción simultánea del Pt y del soporte en un solo paso. En el catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit), se presentaron dos picos de consumo de H₂: uno centrado en 152 °C y un “hombro” centrado en 166 °C; el primero y más intenso, puede estar asociado a la reducción de las especies PtO a Pt⁰, mientras que el “hombro” se asoció a la reducción de especies Ce-PtO, las cuales poseen una íntima interacción entre el Pt y el

CeO₂-NR produciendo en mayor proporción el conocido efecto *spillover* ligado a un incremento en el consumo de H₂. Jacobs *et al.*, (2005), así como Mattos y Noronha, (2005) sugieren la formación de especies Ce-Pt con el uso de la sal de nitrato de tetraaminplatino.

Los perfiles TPR de los catalizadores sintetizados a partir de la sal de ácido hexacloroplatínico (Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L) y Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L)), muestran un corrimiento de los picos a temperaturas más altas con respecto a los catalizadores Pt/CeO₂-NR(Acac) y Pt/CeO₂-NR(Nit). Este resultado se puede atribuir a que la presencia de cloruros en el catalizador aumenta la temperatura de reducción del Pt ya que son una barrera que obstaculiza el intercambio de electrones entre el metal y el soporte (Silvestre-Albero *et al.*, 2006). En el caso del catalizador Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L) se observaron dos picos centrados en 168 y 203 °C, el primero de estos se puede asociar a la reducción de las especies de PtO a Pt⁰, y el segundo a la reducción del metal con fuerte interacción con el soporte dando lugar a la formación de especies Ce-PtO. Por último, en el perfil TPR del catalizador Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L), se observan tres picos centrados en 156, 186 y 204 °C. Los picos centrados en 156 y 204 °C son comparables a los obtenidos para el catalizador Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L) y se asocian a la reacción de reducción del platino y del soporte, respectivamente. El tercer pico centrado en 186 °C, es asociado a la reducción de algunas especies de Pt_xCl_yO_z (Badano *et al.*, 2010). Sin embargo, esta temperatura puede oscilar dependiendo de las características del soporte. Silvestre *et al.*, (2006) identificaron que la reducción se presenta a temperaturas más bajas para los catalizadores libres de cloro.

Tabla 5. Análisis cuantitativo del consumo de H₂ para los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X)

Catalizador	Moles teóricos de Pt en la muestra (μmoles)	Moles teóricos de H ₂ para reducir el Pt (μmoles)	Moles de H ₂ consumidos (μmoles)
0.5%-Pt/CeO ₂ -NR(Nit)	1.24	1.24	4.75
0.5%-Pt/CeO ₂ -NR(Acac)	1.29	1.29	4.72
0.5%-Pt/CeO ₂ -NR(Cl-C/L)	1.23	1.23	4.72
0.5%-Pt/CeO ₂ -NR(Cl-S/L)	1.26	1.26	4.01
CeO ₂ -NR	0.00	0.00	3.33

Tomando en cuenta la ecuación 12, se identificó que la cantidad estequiométrica de hidrógeno necesario para reducir el Pt es igual a la cantidad de Pt en la muestra. De esta manera, comparando el hidrógeno consumido con el hidrogeno necesario para reducir el Pt (Tabla 5), se observa que hay un excedente, lo que corrobora que el soporte se reduce parcialmente a temperaturas más bajas con la presencia del Pt en su superficie. Sin embargo, el catalizador que no fue lavado (Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L), presentó un consumo de hidrogeno menor, lo que confirma que la presencia de cloro tiene un efecto negativo el este catalizador.

Por otro lado, la temperatura de calcinación también juega un papel importante. Jeong *et al.*, 2015 demostraron que, a temperaturas de calcinación comprendidas entre 400 y 500 °C, se tiene un significativo porcentaje de especies PtO a Ce-PtO sobre la superficie de los catalizadores, las cuales representan una íntima interacción, ayudando así a mitigar la sinterización de la fase activa. Con base en esos resultados, se puede sugerir que en los sistemas bajo estudio se tienen especies de Ce-PtO, debido a que su temperatura de calcinación fue de 500 °C. Sin embargo, más estudios son necesarios para corroborar este hecho.

El resultado final de estos perfiles permitió seleccionar la temperatura de activación para todos los nanocatalizadores, fijándola en 250 °C, ya que en esta temperatura se obtiene la completa reducción de las especies de platino presentes en las muestras.

4.1.2. Propiedades texturales mediante adsorción física de nitrógeno

Para determinar las propiedades texturales, se obtuvieron las isothermas de adsorción física de N₂ a 77 K para cada uno de los nanocatalizadores sintetizados, las cuales se presentan en las siguientes figuras.

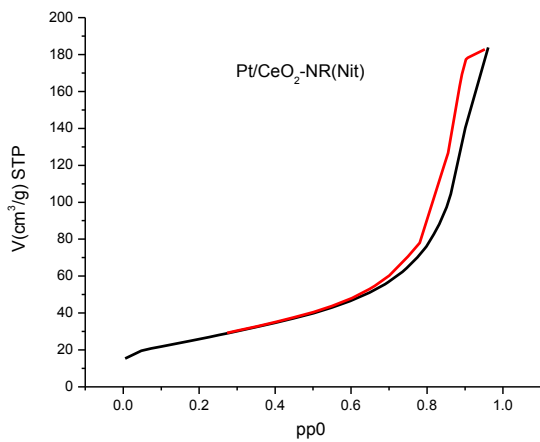


Figura 11. Isotherma de Adsorción-Desorción de N₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(Nit).

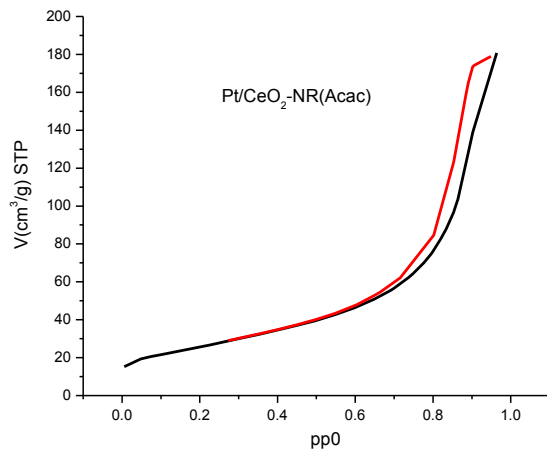


Figura 12. Isotherma de Adsorción-Desorción de N₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(Acac).

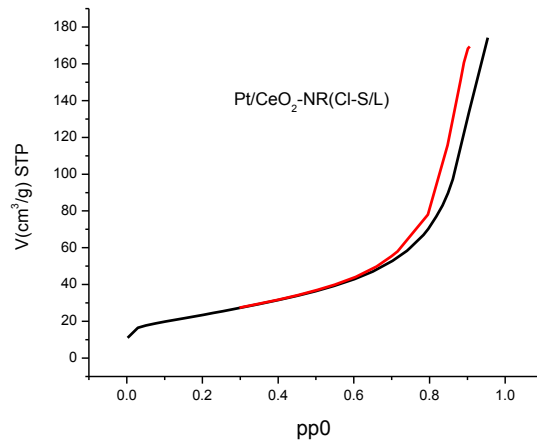
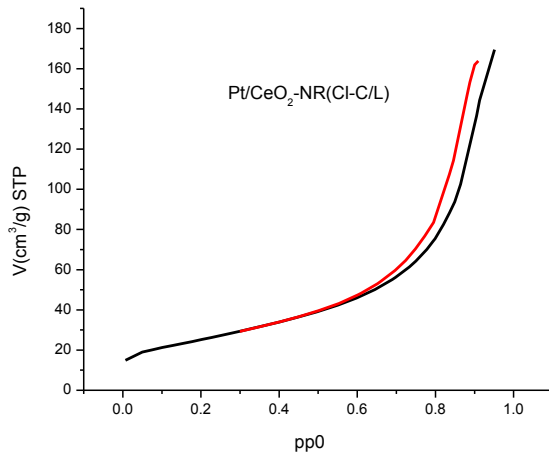


Figura 13. Isotherma de Adsorción-Desorción de N₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(CI-C/L).

Figura 14. Isotherma de Adsorción-Desorción de N₂ BET del nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(CI-S/L).

Todas las isothermas fueron tipo II asociada a materiales no porosos o de adsorbentes macroporosos, sin embargo se presenta una curva de histéresis la cual puede estar relacionada con los espacios entre los aglomerados de las nanobarras. Estas clasificaciones de los materiales están de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

El área específica obtenida mediante la técnica Brunauer Emmett y Teller (BET) de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X) sintetizados a partir de diferentes sales precursoras se presentan en la Tabla 6 .

Tabla 6. Área específica de los nanocatalizadores.

Catalizador	Área superficial específica BET (m ² g ⁻¹)
CeO ₂ soporte	89
Pt/CeO ₂ -NR(Nit)	95
Pt/CeO ₂ -NR(Acac)	94
Pt/CeO ₂ -NR(CI-S/L)	85
Pt/CeO ₂ -NR(CI-C/L)	92

Se puede notar que el área específica del soporte CeO₂-NR calcinado a 600 °C durante 5 h, tiene un valor de 1.78 veces superior a lo reportado por algunos autores como Zhou *et al.*, 2005 y Wattanathana *et al.*, 2015 quienes reportaron áreas de 50 m² g⁻¹.

Después de depositar la fase activa (Pt) en la ceria, se observó un ligero aumento del área, que está asociado a la creación de sitios activos de adsorción proporcionados por presencia del platino (Moreno *et al.*, 2016), así como a una posible ruptura de las nanobarras. También, se observó que el nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(CI-S/L) presentó una disminución en el área superficial, lo cual se puede atribuir a la obstrucción de los poros de la matriz del soporte debido a la presencia de especies cloradas de platino (Pt_xCl_yO_z) (Jacobs *et al.*, 2007).

4.1.3. Identificación de fases cristalinas por DRX

Para la identificación de las fases cristalinas de los catalizadores Pt/CeO₂-NR(X) sintetizados, se realizó la caracterización por difracción de rayos X de polvos.

La

Figura 15, presenta los difractogramas del soporte y de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X) antes y después de la reacción catalítica. En todos los casos la única fase cristalina identificada fue la del CeO₂, con estructura tipo fluorita (PDF 01-081-0792). El pico centrado en $2\theta = 28.5^\circ$ está asociado al plano (1 1 1) del CeO₂, y los picos de intensidades más débiles, localizados en los ángulos 33.12° , 47.48° , 56.32° , 59.16° , 69.37° , 76.85° , 79.06° y 88.50° , a los planos (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 0) y (4 2 2) respectivamente (Pojanavaraphan *et al.*, 2012b; Wang *et al.*, 2012; Ay y Üner, 2015). En los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X) se observó un ligero incremento en la intensidad de los picos de difracción respecto del soporte. Este resultado está asociado al incremento del tamaño del cristal del soporte relacionado al doble tratamiento térmico de calcinación y reducción, respectivamente (Jeong *et al.*, 2015).

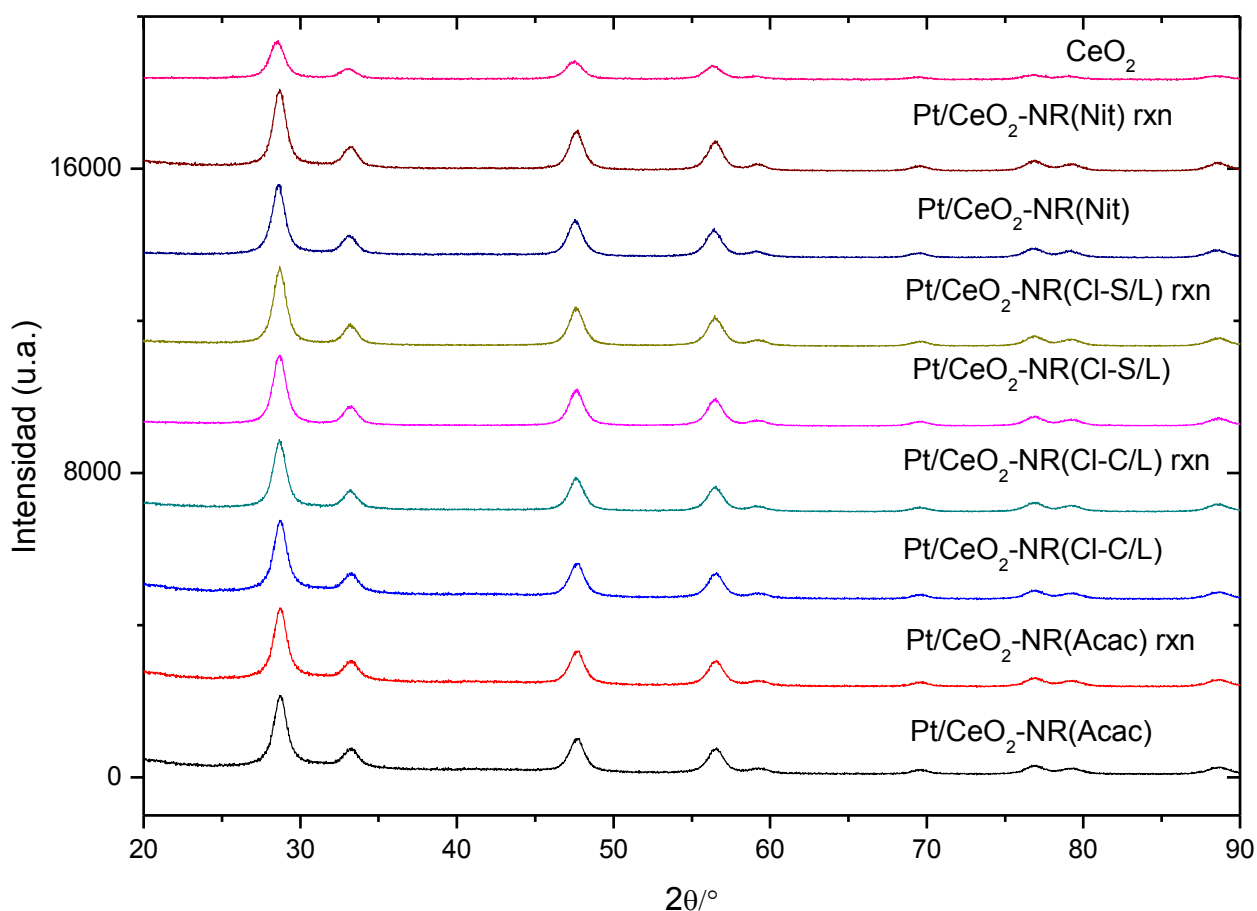


Figura 15. Patrones de difracción DRX del CeO_2 puro y de los nanocatalizadores de $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(X)}$ antes y después de reacción (rxn).

En los nanocatalizadores $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(X)}$, no se observaron picos asociados a la presencia del platino debido a que el porcentaje en peso utilizado es menor al límite inferior de detección de la técnica (menor a 2%). Además, algunos autores asocian la ausencia de estos picos a un tamaño de partícula pequeño (menor a 5 nm) y en consecuencia una alta dispersión del platino, sugiriendo una fuerte interacción entre el metal y el soporte Pt-Ce, lo cual ayuda a evitar la sinterización del metal (Imamura *et al.*, 1999; Ciambelli *et al.*, 2010).

4.1.4. Morfología

La imagen SEM (Figura 16) muestra el soporte CeO₂-NR antes de la impregnación. Se observa que está conformado en su mayoría por nanobarras con longitud mayor a 100 nm y un ancho de 9 ± 2 nm. De acuerdo con la literatura, estas nanobarras prestan los planos característicos de estas estructuras {110} y {100}, los cuales poseen una alta capacidad de almacenamiento y liberación de oxígenos y una alta actividad catalítica para la oxidación del CO, debido a que son planos menos estables y de alta energía, facilitando la creación de vacancias de oxígeno en su superficie (Zhou *et al.*, 2005; Si y Flytzani-Stephanopoulos, 2008; Tana *et al.*, 2010; R Pérez-Hernández *et al.*, 2013).

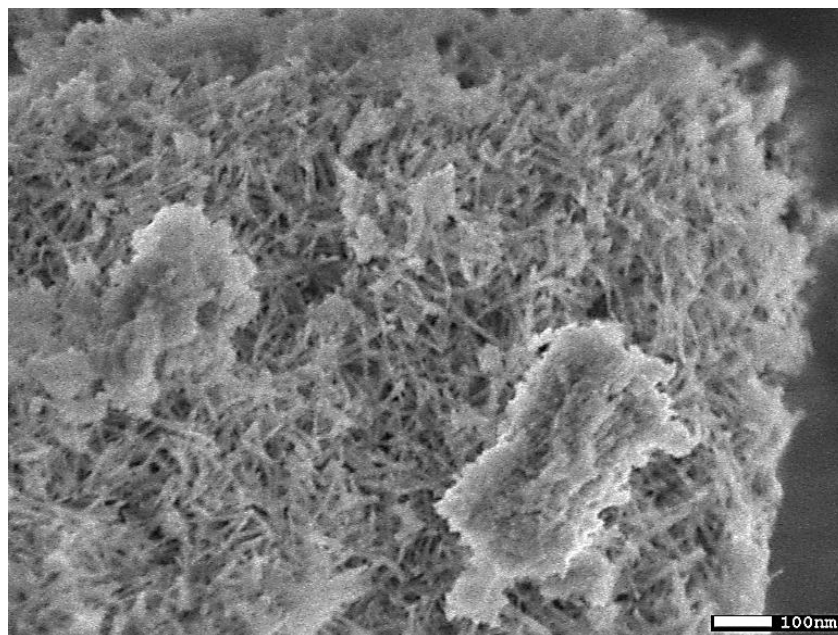


Figura 16. Micrografía del soporte final CeO₂-NR

Después de haber obtenido el soporte, se procedió a incorporar la fase activa y verificar por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) la presencia de la fase activa en el catalizador. En las siguientes imágenes se presentan las micrografías más representativas de cada catalizador impregnado con las diferentes sales precursoras.

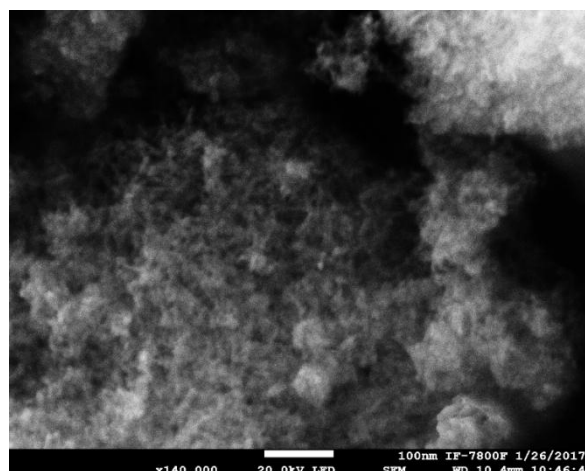
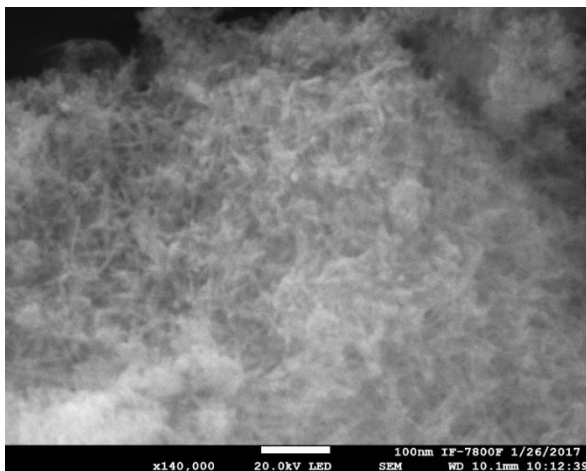


Figura 17. Micrografía del catalizador Pt/CeO₂-NR(Acac) Figura 18. Micrografía del catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit)

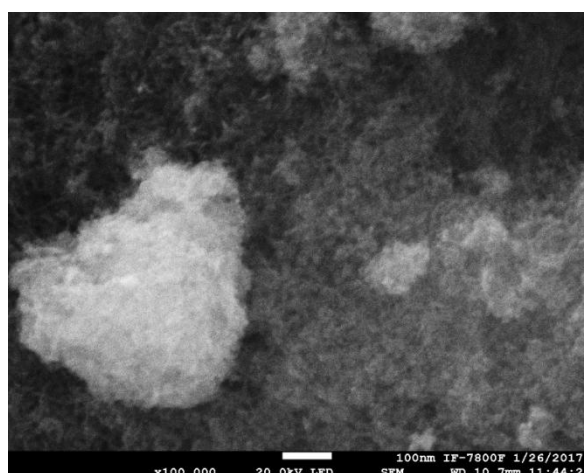
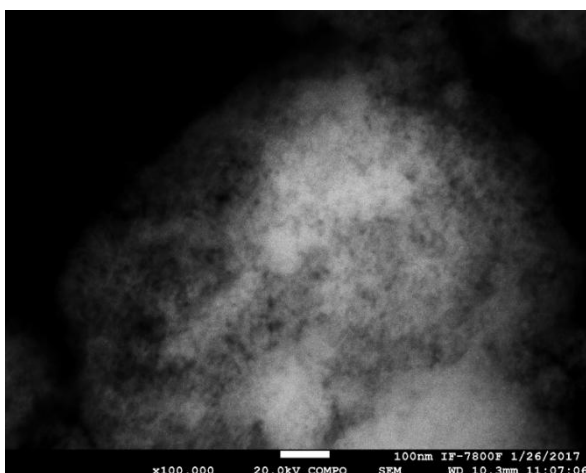


Figura 19. Micrografía del catalizador Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L) Figura 20. Micrografía del catalizador Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L)

En las Figuras 17 a 20, se muestran las imágenes SEM obtenidas mediante electrones secundarios y retrodispersados de los catalizadores sintetizados. En estas imágenes, no fue posible identificar claramente la presencia de partículas de Pt sobre la superficie del CeO₂, las cuales deben estar representadas en color más brillante debido a que el platino es un elemento más pesado, sin embargo, se realizó un mapeo EDS para cada muestra, con el fin de identificar la presencia del Pt.

La Figura 21 muestra el espectro EDS mediante mapeo del catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit), en esta imagen se puede observar la presencia del platino, así como la presencia del Ce y del O. Además, la presencia de elementos como Zn y Cu, se asociaron a la rejilla en la cual fue soportada la muestra. Para identificar el tamaño de partícula y la dispersión, se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

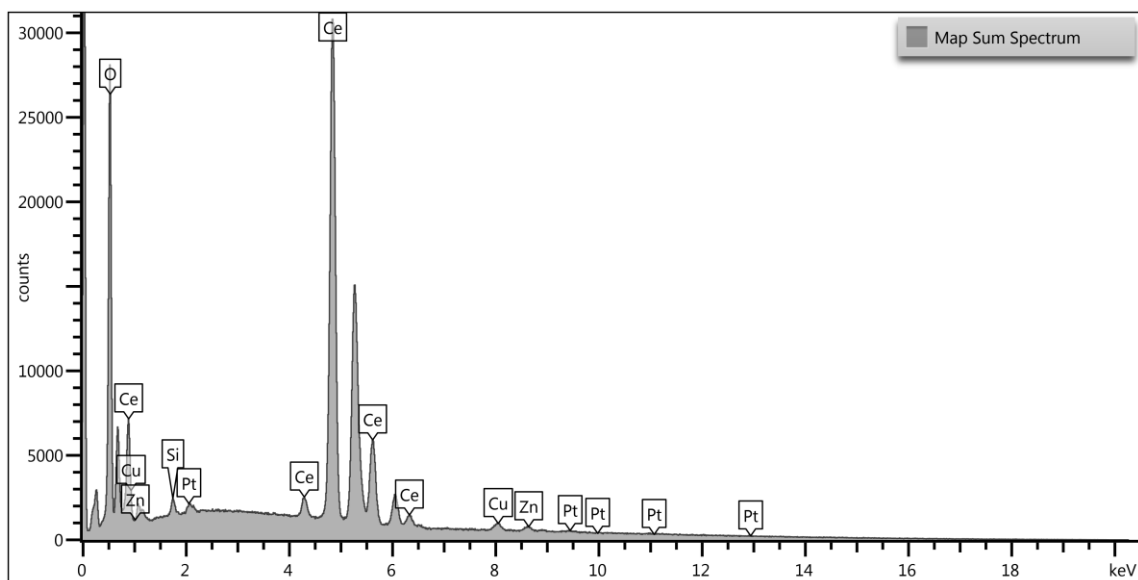


Figura 21. Espectro EDS mediante mapeo del catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit).

4.1.5. Tamaño de partícula mediante TEM y STEAM-HAADF en los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(X)

La Figura 22 muestra una imagen TEM del nanocatalizador Pt/CeO₂-(Nit), en la que se puede observar un aglomerado de material constituido principalmente por nanobarras. El ancho promedio de las nanobarras de ceria es de 9 ± 2 nm, mientras que la longitud es mayor a los 30 nm. El análisis EDS (inserto en la Figura 21), muestra la presencia del Pt y que la partícula en la zona señalada tiene un diámetro de 3 nm.

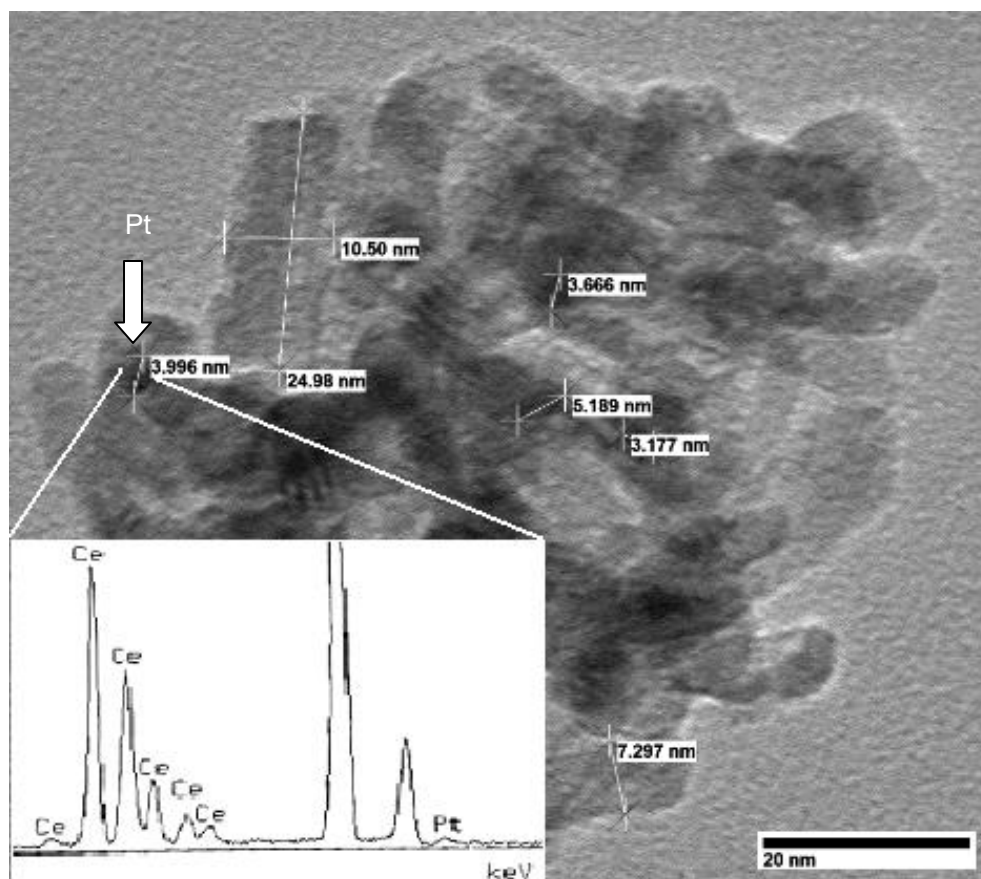


Figura 22. Imagen TEM del nanocatalizador de Pt/CeO₂-(Nit) con espectro EDS.

Por otro lado, con el fin analizar con mayor detalle los catalizadores y las partículas de platino respecto del soporte, se realizó un análisis STEM-HAADF (microscopía de alto ángulo anular de campo oscuro), que depende de los números atómicos de los elementos (contraste Z). En el caso de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X), la diferencia entre el número atómico (Pt = 78 y Ce = 58) permite observar diferencias notables en el contraste de la imagen (Figura 23). En esta, se observa una señal más intensa para el elemento más pesado (Mott *et al.*, 2011). Las imágenes STEM de contraste Z de las muestras preparadas empleando Pt-Acac y Pt-Nitrato se muestran en las Figura 23 y Figura 24 respectivamente. Está claro que la técnica HAADF es más adecuada que la microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) para detectar nanopartículas metálicas con alta dispersión y con un

diámetro de 1 nm o inferior soportadas en óxidos cristalinos (Barrios *et al.*, 2015).

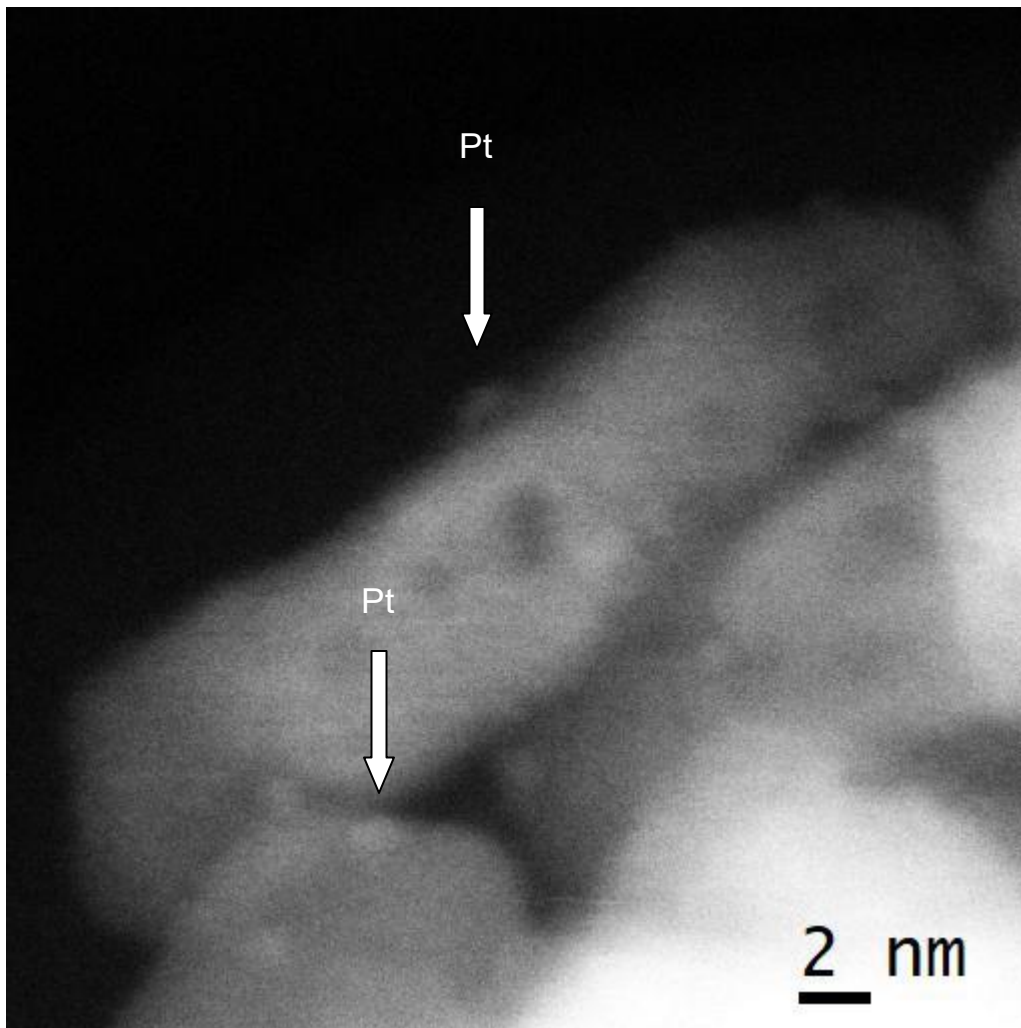


Figura 23. Imagen STEM-HAADF del catalizador fresco Pt/CeO₂-NR(Nit).

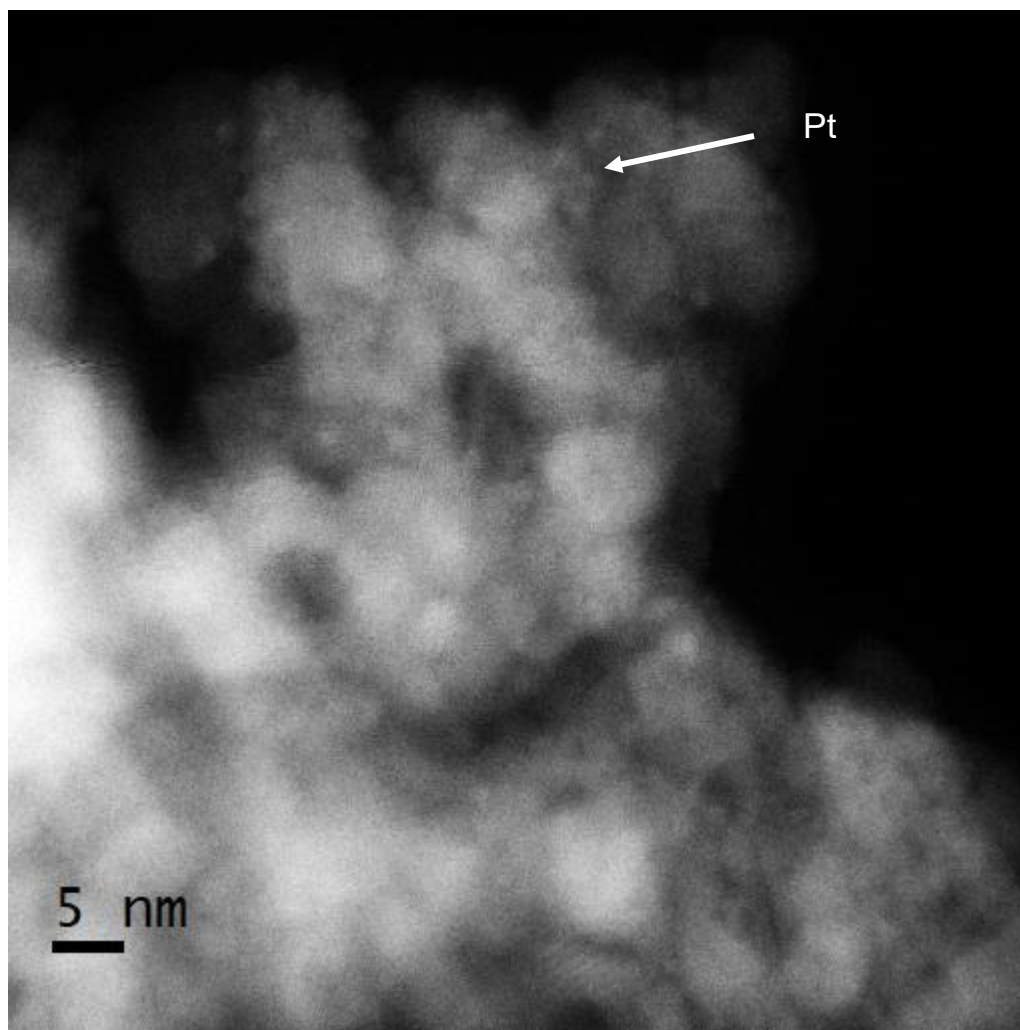


Figura 24. Imagen STEM-HAADF del catalizador fresco Pt/CeO₂-NR(Acac)

En ambos catalizadores, el platino está en forma de nanopartículas de aproximadamente 1 ± 0.3 nm de diámetro sobre el CeO₂-NR. En el caso de la muestra de Pt/CeO₂-NR(Nit) (Figura 23) las nanopartículas de Pt están más homogéneamente dispersas en la matriz del CeO₂-NR. Esta distribución más homogénea sobre la superficie de este catalizador puede explicarse con base en las propiedades del solvente empleado para la impregnación del Pt (agua), ya que el agua se evapora más lentamente, además, se puede observar más claramente la presencia de las nanobarras. En el caso del catalizador Pt/CeO₂-NR(Acac) (Figura 24), la distribución no es uniforme, es decir, las

nanopartículas de Pt se encuentran en una pequeña región del soporte, debido a que cuando se utilizó acetona para depositar el Pt-Acac sobre el soporte de ceria, este solvente se evaporó más rápidamente que el agua empleada para el Pt-Nit, y como resultado de esto, la dispersión del Pt es más homogénea sobre el CeO₂-NR en la primera muestra, adicionalmente, la imagen de Pt-Acac parece estar conformada en su mayoría por un aglomerado de nanopartículas más que de nanobarras.

4.2. Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción de reformado de metanol con vapor (SRM)

Se evaluó el rendimiento catalítico de los catalizadores de Pt/CeO₂-NR(X) en la reacción de reformado de metanol con vapor (SRM por sus siglas en inglés), con la finalidad de producir hidrógeno en función de la sal precursora de platino y la temperatura.

4.2.1. Conversión de metanol en función de la sal precursora y la temperatura

En la Figura 25 se presentan los porcentajes de conversión de metanol utilizando los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X), preparados con tres sales precursoras de Pt, en función de la temperatura de reacción. Adicionalmente, se presentan los resultados obtenidos del CeO₂-NR para efectos de comparación y estimar la contribución del soporte. Se puede observar que el soporte CeO₂-NR presenta baja conversión en todo el intervalo de temperaturas estudiado, alcanzando un máximo de conversión de metanol de 20% a la máxima temperatura evaluada. Cuando el Pt fue depositado en el CeO₂-NR, se observaron efectos favorables en la actividad catalítica debido a que la conversión de metanol se incrementó significativamente. La temperatura de encendido de la reacción catalítica de todos los nanocatalizadores fue en 200 °C. Al aumentar la temperatura de reacción, la conversión de metanol se incrementó significativamente.

A una temperatura de reacción de 300 °C, la conversión de metanol fue de 79% para el nanocatalizador Pt/CeO₂-NR(Nit), mientras que para Pt/CeO₂-NR(Cl-S/L), Pt/CeO₂-NR(Acac) y Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L), fue de 71%, 67% y 61%, respectivamente. El catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit) alcanza el 100% de conversión a 350 °C, mientras que los demás la alcanzan a los 400 °C y permanece constante hasta los 450 °C (máxima temperatura evaluada). Lo que indica que no hay desactivación del catalizador conforme se incrementa la temperatura de reacción.

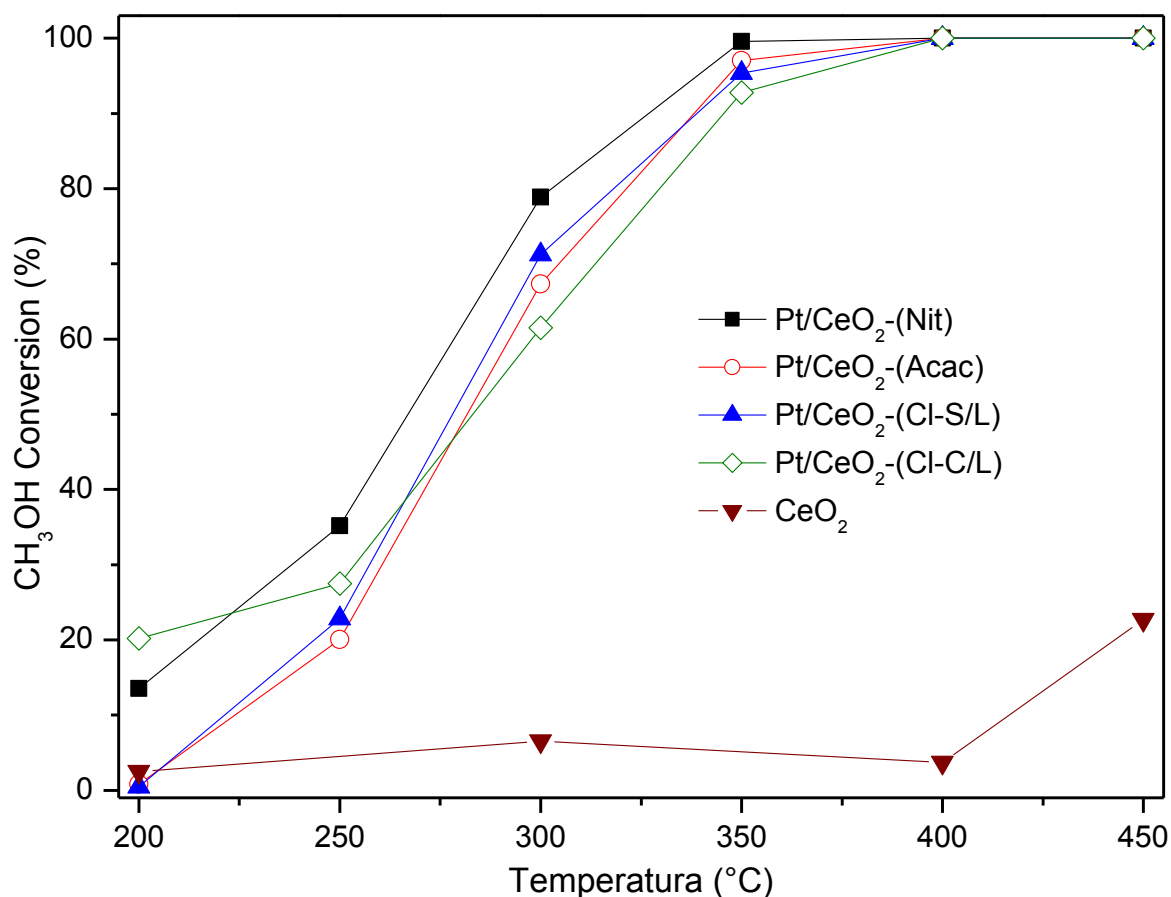


Figura 25. Rendimiento catalítico en la reacción de reformado con vapor (SRM) del CeO₂-NR puro y de los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(X) en función de la sal precursora y la temperatura.

Este resultado puede ser asociado a que la ceria tiene la propiedad de dispersar y estabilizar mejor la fase activa, induciendo a una alta conversión y un menor grado de sinterizado bajo nuestras condiciones experimentales, debido a la creación de especies Pt-Ce, las cuales tienen una fuerte interacción, como ha sido reportado por Ciambelli et al., 2010. Ellos evaluaron

el efecto del soporte en la actividad y estabilidad de catalizadores de Pt/CeO₂ y Pt/Al₂O₃ en el reformado de etanol, encontrando que la ceria tuvo un mejor desempeño en la reacción y presentó un menor grado de sinterizado, debido a que durante el paso de calcinación se presentó una mayor dispersión de especies de PtO y creación de especies Ce-PtO que provocan un menor grado de sinterización, asociado a la fuerte interacción metal-soporte, en contraste con la alúmina (Al₂O₃). Además, el mayor rendimiento en la conversión de este alcohol por la ceria fue asociado a la habilidad para liberar y almacenar oxígeno, lo que evitó la formación de coque, contrario a lo observado con el catalizador de Pt/Al₂O₃ para el que se observó un mayor grado de desactivación. Por otro lado, Guan *et al.*, 2011, evaluaron el efecto de las nanoestructuras de ceria en la actividad catalítica de nanopartículas de Au soportadas en nanobarras y en nanocubos de este óxido. Con base en los resultados obtenidos, concluyeron que existe una fuerte dependencia de la actividad catalítica en función de los planos expuestos de la superficie de la ceria e identificaron que las nanobarras tuvieron la más alta actividad catalítica en la oxidación del CO asociado a los planos {110} y {100}. Este mismo comportamiento puede ser asociado en nuestro estudio. Es decir, las nanobarras obtenidas mediante el método hidrotermal, facilitaron una mayor dispersión y alta estabilidad térmica de las partículas de Pt, en los planos {110} y {100} presentes en las nanobarras de CeO₂.

Resultados similares obtuvieron Si y Flytzani-Stephanopoulos, 2008, cuando evaluaron nanocubos, nanopoliedros y nanobarras. En ese estudio se observó que las nanobarras fueron mejores para anclar y dispersar clústeres de oro muy finos, y eso fue asociado a los mismos planos ({110} y {100}) presentes en las nanobarras y no en los nanocubos y nanopoliedros. Araiza, et al., (2016) estudiaron la oxidación de metanol con nanopartículas de Cu soportadas en ceria nanoestructurada con diferente morfología para la producción de hidrógeno. Se observó que a temperatura constante, los catalizadores de Cu soportados en ceria en forma de poliedro y barra mostraron actividad similar de conversión, sin embargo, en el primer

catalizador se produjo menor cantidad de CO. R. Pérez-Hernández *et al.*, 2013 observaron una actividad catalítica importante de nanopartículas de Ni soportadas en ceria en la reacción de reformado de metanol con vapor en atmósfera oxidante (OSRM), observando que un contenido de Ni de 36% en peso soportado en CeO₂-NR fue el óptimo, debido a que la conversión y la producción de hidrógeno aumentaron, correlacionándolo con el efecto sinérgico entre los nanobarras de ceria y la partículas de Ni.

Respecto al comportamiento catalítico en función de la sal precursora, en este estudio se observó que los nanocatalizadores sintetizados a partir de la sal con cloruros fueron menos activos que los catalizadores libres de cloro, este comportamiento puede ser asociado a que la presencia de especies cloradas (Pt_xCl_yO_z), inhiben la liberación y almacenamiento de oxígeno en el sistema Pt/CeO₂, resultando en un menor rendimiento. Guimarães *et al.*, (2004^a); Silvestre-Albero *et al.*, (2006); Badano *et al.*, (2010) y Lederhos *et al.*, (2013), reportaron que catalizadores libres de cloro como: nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) y acetilacetonato de paladio ((CH₃-COCHCO-CH₃)₂Pd), favorecen las propiedades de la ceria como donadora de oxígeno, mientras que catalizadores sintetizados a partir de sales cloradas, inhiben esta característica. Lo anterior se atribuye a una probable formación de especies de Ce-O-Cl, por lo que el catalizador libre de cloro (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) fue más activo para esta reacción debido a que se promovió en mayor medida la liberación de oxígenos de la superficie del soporte. Estos autores también determinaron que la presencia del cloro mejoró la capacidad reductora de la ceria en catalizadores de Pt-Zn/CeO₂, preparados a partir de dos sales precursoras de Pt (ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) y nitrato de tetraaminplatino (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) para la hidrogenación de crotonaldeído en fase vapor.

Los resultados observados en nuestro estudio son acordes a lo reportado en la literatura, es decir, se observó una ligera mayor conversión de metanol utilizando los catalizadores libres de cloro. Esto puede ser asociado a una

mayor capacidad para donar oxígeno del $\text{CeO}_2\text{-NR}$ a la reacción, respecto a los materiales catalíticos preparados con la sal precursora que contiene cloro. Esto se corroboró con los resultados de TPR, en los que se observó un pico mayor que en los catalizadores producidos con la sal precursora que contiene cloro. De manera adicional, también se observó por la técnica de STEAM-HAADF una mejor dispersión del Pt en el catalizador $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(Nit)}$ asociado al solvente empleado para esta sal.

4.2.2. Rendimiento hacia H_2 y selectividad hacia CO_2 , CO y CH_4

Durante la reacción de reformado, los principales productos detectados fueron: hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y trazas de metano.

En la Figura 26, se muestra el rendimiento a H_2 (calculado con la ecuación 10) presentado por los nanocatalizadores $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(X)}$. Se observa que a 200°C el rendimiento hacia H_2 es mayor para el catalizador $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(Cl-S/L)}$, con un rendimiento del 19%, seguido por el catalizador $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(Nit)}$, el cual presentó un rendimiento de 13%. A 300°C , el catalizador $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(Nit)}$ alcanzó un rendimiento de 63%, mientras que el valor más bajo fue para el catalizador $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(Cl-S/L)}$ con un 50%. Cuando la temperatura alcanzó los 350°C , se obtuvo un rendimiento ligeramente mayor, alcanzando el 78% para el catalizador $\text{Pt/CeO}_2\text{-NR(Nit)}$, siendo nuevamente el más alto. Finalmente, se presentó ligero un decaimiento en el rendimiento a los 400 y 450°C , con un 75 % para todos los catalizadores.

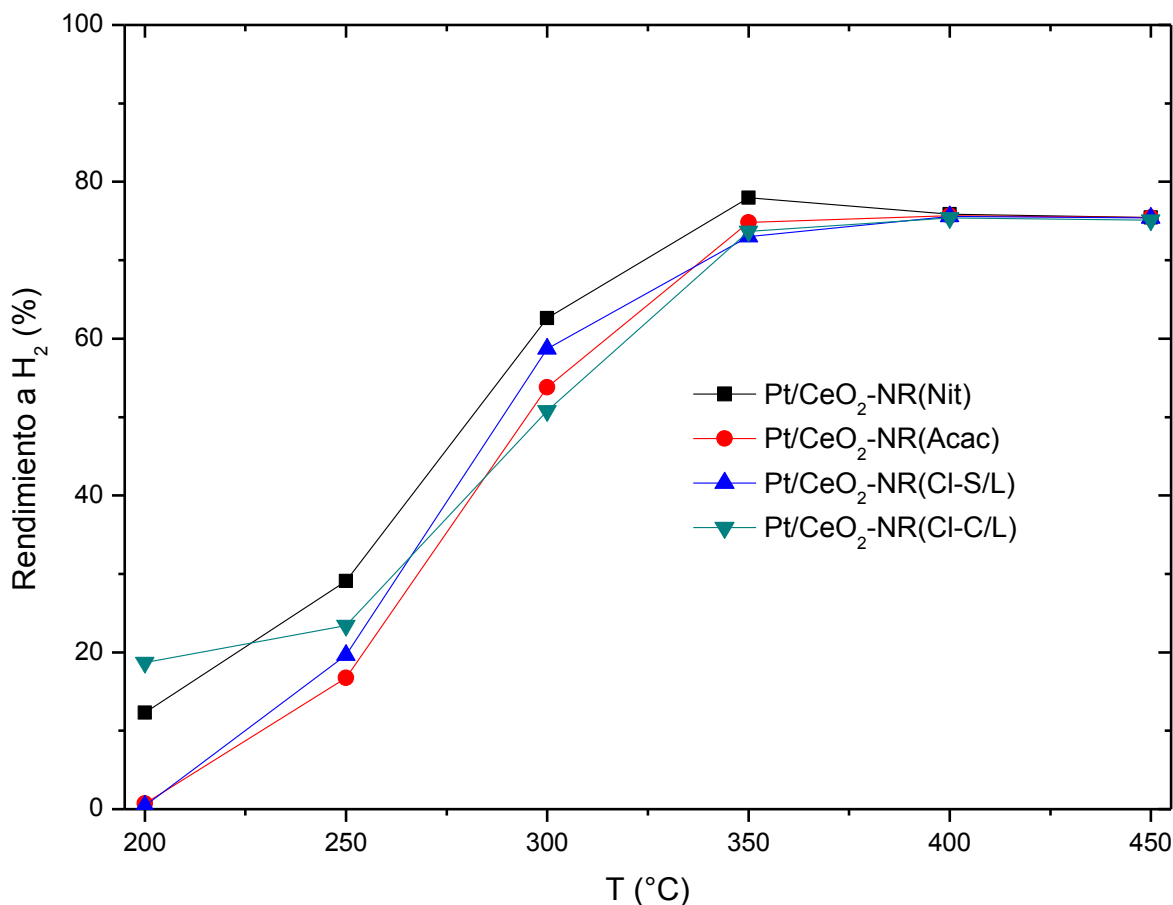


Figura 26. Rendimiento hacia H₂ de los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(X)

En la Figura 27 se presenta la selectividad a CO y CO₂ que presentaron los catalizadores Pt/CeO₂-NR(X) en función de la temperatura de reacción. Se observa que la selectividad hacia CO₂ aumenta notablemente después de los 300 °C, mientras que la de CO disminuye. A los 400 °C, en el que se tiene el 100% de conversión de metanol, la selectividad a CO fue menor a 2% en todos los catalizadores, mientras que las selectividad a CO₂ a la máxima temperatura de conversión fue mayor a 20%, siendo la más alta (23%) la presentada por el catalizador de Pt/CeO₂-NR(Nit).

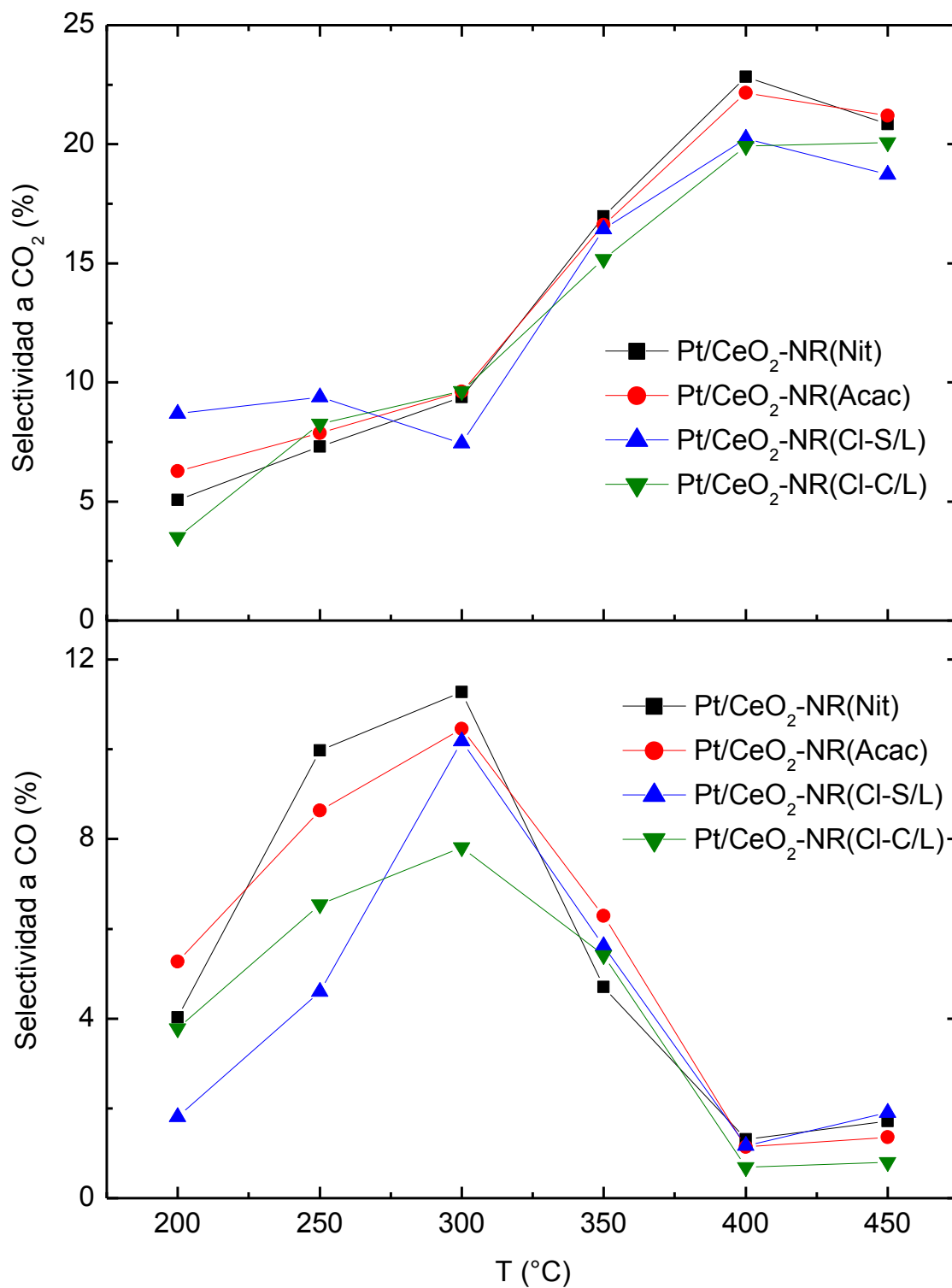
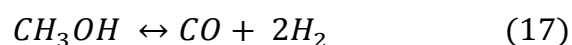
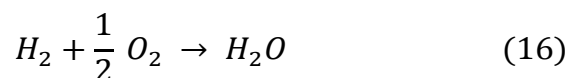
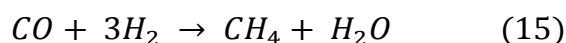
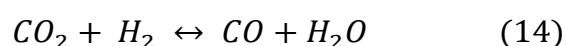
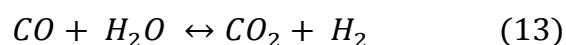


Figura 27. Selectividad a CO₂ y CO de los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(X) en función de la temperatura.

Estos resultados se pueden asociar a que en el intervalo de 300 a 400 °C la reacción WGS (Ecuación 13) se favorece, sin embargo, después de los 400 °C, el rendimiento hacia el H₂ disminuyó ligeramente, lo cual se puede relacionar a la reacción inversa de intercambio agua-vapor RWGS (Ecuación 14), así como a posibles reacciones de metanización (Ecuación 15) y oxidación del hidrógeno formando agua (Ecuación 16), las cuales pueden consumir el H₂ generado (Pérez-Hernández *et al.*, 2008).



Barrios *et al.*, 2015, encontraron que a temperaturas superiores a 400 °C se puede llevar a cabo la reacción RWGS sobre la superficie de la ceria, lo que sugiere que el soporte CeO₂-NR puede modular efectivamente la selectividad hacia CO₂ bajo condiciones de reacción de reformado de metanol con vapor.

Pojanavaraphan *et al.*, 2012b, emplearon catalizadores 1%Au/CeO₂ para el reformado de metanol con vapor (SRM) variando la relación molar H₂O:CH₃OH. Obtuvieron la máxima conversión a 400 °C cercana al 80% para una relación molar 2:1 que fue la mejor con un rendimiento de 60% hacia H₂, selectividad de 40% hacia CO₂ y 5% hacia CO, concluyendo que el rendimiento hacia H₂ tiene un comportamiento en el siguiente orden SRM > OSRM > POM, por lo que la mayor producción de hidrógeno se obtiene con la reacción SRM. En nuestro estudio, la máxima conversión se alcanzó a los 350 °C, con una conversión de 99% y un rendimiento de 80% hacia H₂, así como selectividades de 23% hacia CO₂ y 4% hacia CO.

Por otro lado, Barrios *et al.*, 2015, evaluaron la actividad catalítica de 2% en peso de 2%Pd/CeO₂, 2%Pd/ZnO y 2%Pd/ZnO-CeO₂ para la producción de hidrógeno a partir de SRM empleando métodos de coprecipitación de oxalato y carbonato (OC y CC), en el caso de los catalizadores Pd/CeO₂, se alcanzó la máxima conversión de metanol cerca de los 300 °C, sin embargo, la conversión de agua fue menor al 7% y la selectividad hacia CO₂ fue menor al 25%, ellos sugirieron que la reacción que prevaleció en esos catalizadores fue la reacción de descomposición de metanol (MD, Ecuación 17), lo que sugiere una gran producción de CO, representando un gran problema debido a que el CO se quimisorbe fuertemente en los ánodos de Pt empleados en las celdas de combustible. En nuestro caso, la producción de CO fue menor al 6% a la temperatura de conversión total (350 °C) debido a que la reacción favorecida a esta temperatura fue la reacción WGS (Ecuación 13).

Por otro lado, la selectividad hacia CO, se incrementa con el incremento de la temperatura a partir de los 200 °C hasta alcanzar un máximo de 11% a los 300 °C. Posteriormente, disminuye hasta 1 % en el intervalo de 300 a 400 °C y finalmente vuelve a presentar una tendencia al aumento después de los 400 °C. Esto sugiere que la reacción RWGS se lleva a cabo después de esta temperatura, lo que además está buen acuerdo con el rendimiento a H₂.

Finalmente, en la Figura 28 se presenta la selectividad hacia metano, la cual fue muy baja, menor al 0.01%, por lo que no representó un producto significativo en la reacción de reformado.

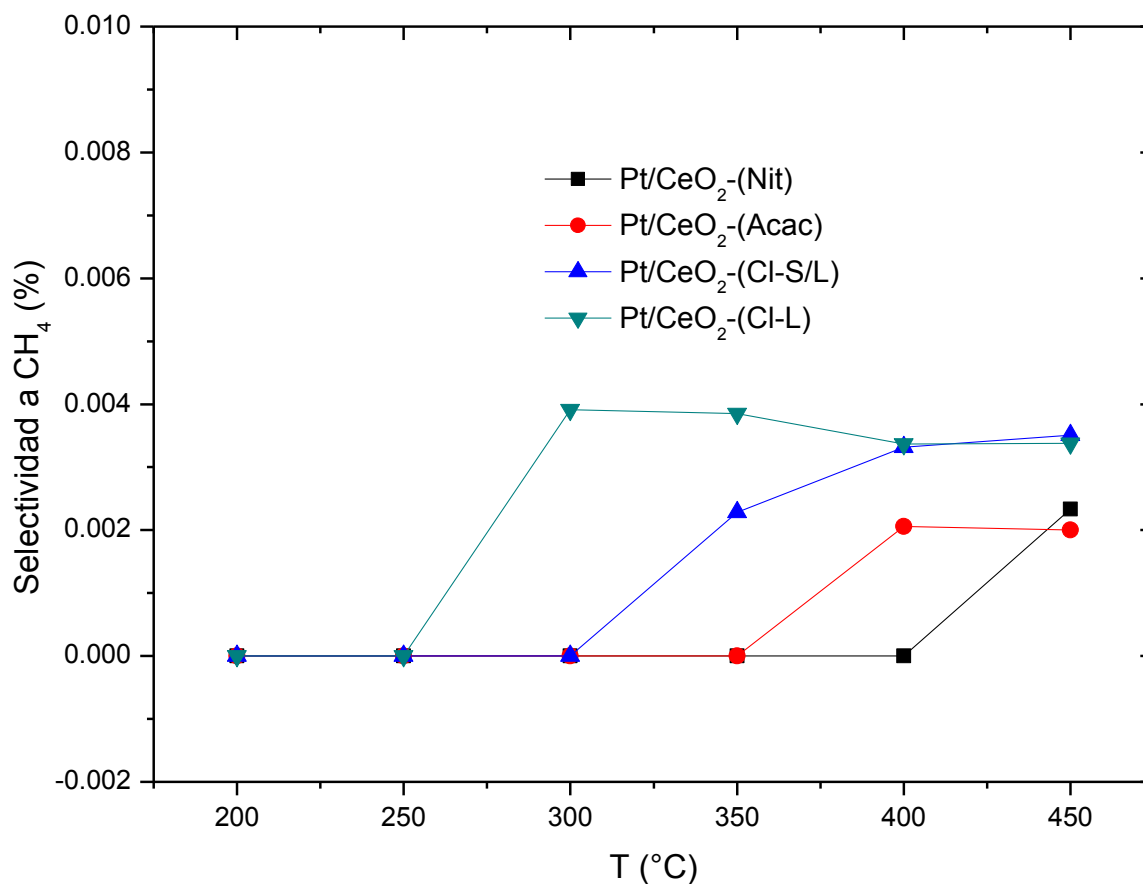


Figura 28. Selectividad a CH₄ de los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(X) en función de la temperatura.

4.2.3. Pruebas de estabilidad catalítica en función del tiempo de reacción

Las figuras 29 y 30 muestran la estabilidad de los catalizadores en la reacción de conversión de metanol a temperatura constante, en función del tiempo. La prueba de desactivación se realizó a 350 °C durante 24 h. Se puede observar que todos los materiales catalíticos presentaron conversión y selectividad constante a lo largo del tiempo. Es decir, ningún catalizador presentó una desactivación significativa en el período de tiempo evaluado. Sin embargo, se puede apreciar que el catalizador Pt/CeO₂-NR(Nit), presentó ligeramente una mayor conversión del metanol, respecto a la de los otros catalizadores bajo estudio. La selectividad hacia H₂, CO, CO₂ y CH₄ fue prácticamente similar para todos los catalizadores. Cabe destacar que el catalizador Pt/CeO₂-

NR(Nit) mostró una mayor selectividad a la producción de CO₂ que la observada para los otros tres catalizadores, lo cual se podría asociar a una dispersión más homogénea de las partículas de Pt debida al disolvente utilizado durante el proceso, ya que el agua se evaporó más lentamente que los demás disolventes, así como a la ausencia de compuestos clorados que afectan la las propiedades catalíticas de los sólidos bajo estudio.

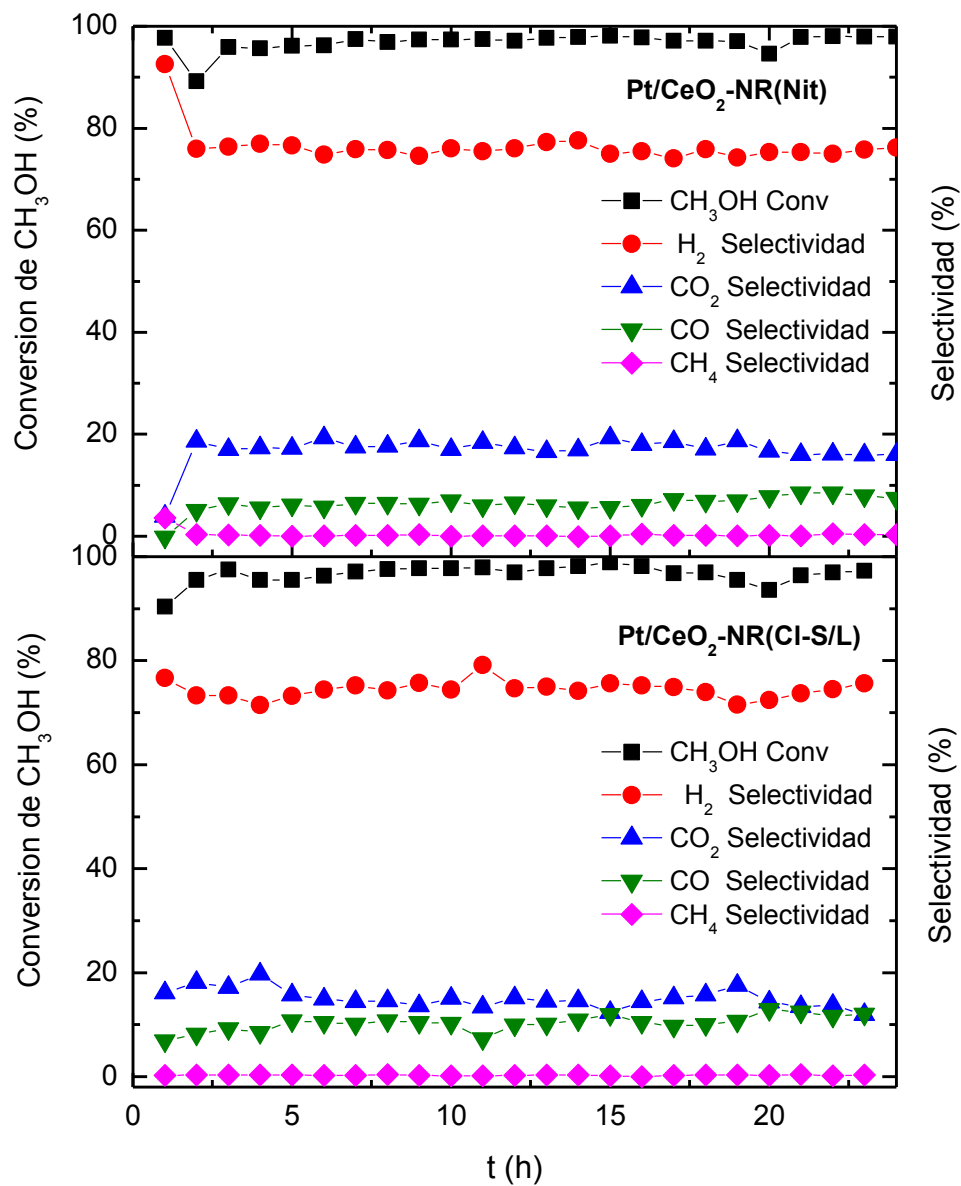


Figura 29. Pruebas de desactivación para los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(Nit) y Pt/CeO₂-NR(CI-S/L). Condiciones de reacción: T = 350 °C; t = 24 h.

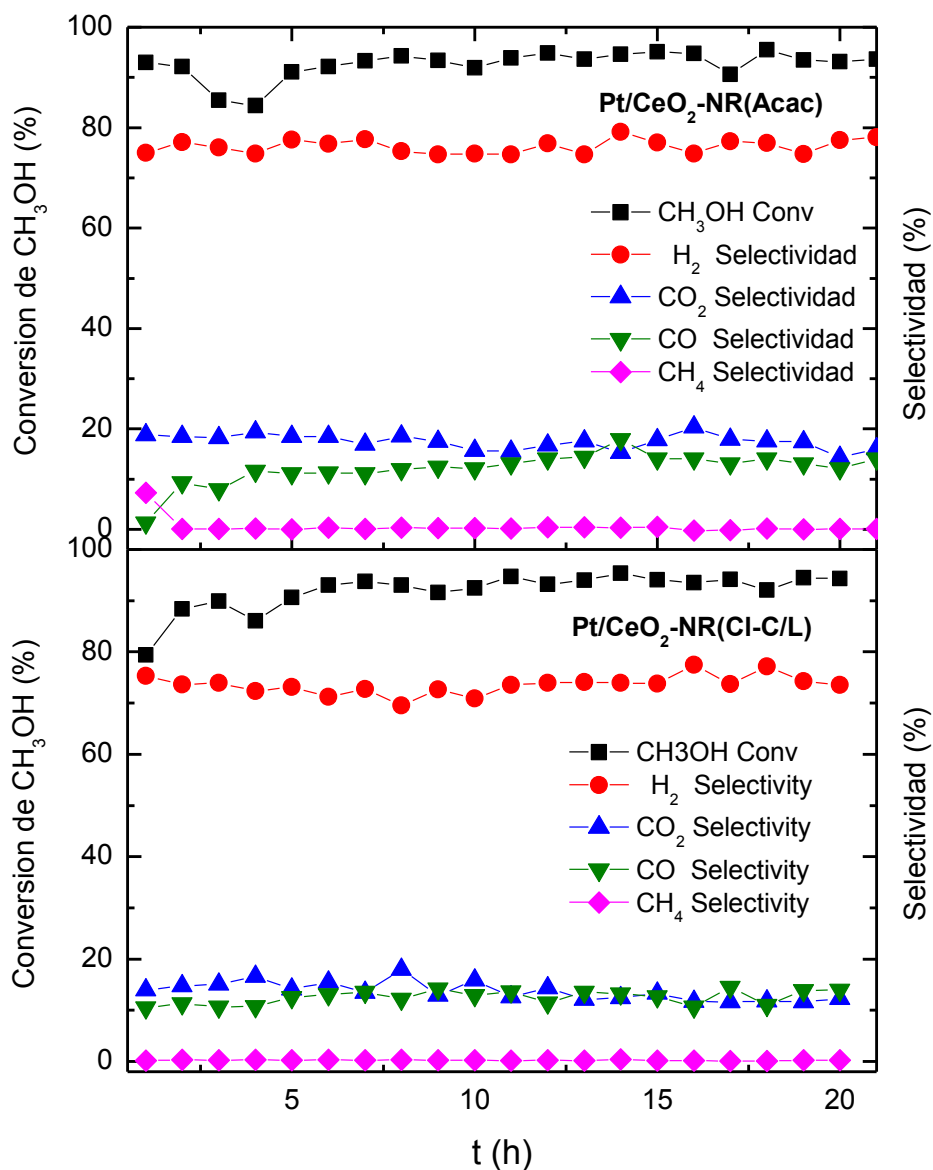


Figura 30. Pruebas de desactivación para los nanocatalizadores de Pt/CeO₂-NR(Acac) y Pt/CeO₂-NR(Cl-C/L). Condiciones de reacción: T = 350 °C; t = 24 h.

La Tabla 7 resumen numéricamente la diferencia entre la selectividad asociada a cada catalizador.

Tabla 7. Valores promedio de las selectividades de los nanocatalizadores Pt/CeO₂-NR(X) a 350 °C durante 24 h.

Catalyst	MeOH Conversion	H ₂	CO ₂	CO
Pt/CeO ₂ -NR(Nit)	97	76	17	7
Pt/CeO ₂ -NR(Acac)	91	72	17	10
Pt/CeO ₂ -NR(Cl-S/L)	93	74	15	12
Pt/CeO ₂ -NR(Cl-C/L)	91	74	14	13

En general, las pruebas de desactivación en este estudio confirman que catalizadores a base platino son muy estables térmicamente para la reacción de reformado de metanol bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, favorecen la reacción WGS y la ceria evita la desactivación a lo largo del tiempo. Lo anterior, puede ser asociado a sus propiedades de almacenar y liberar oxígeno el cual ayuda a oxidar especies de carbono que puedan depositarse en la superficie del catalizador. También a la íntima interacción entre el metal y el soporte, resultando en una alta estabilidad térmica de las partículas de Pt, lo que evita su sinterización y consecuente desactivación. En la literatura, se ha reportado que la formación de carbonatos en la superficie de la ceria es muy baja o prácticamente nula. En el estudio realizado por Jeong et al., (2015), evaluaron el balance de especies de carbono que se forman en la superficie de los catalizadores de Pt/CeO₂ para la reacción WGS y encontraron que especies de carbonatos no se forman en la superficie del catalizador a lo largo del tiempo. Adicionalmente, Ciambelli et al., 2010, compararon la estabilidad térmica de catalizadores de Pt/Al₃O₂ y Pt/CeO₂, para el reformado de etanol, y también observaron una alta estabilidad a lo largo del tiempo para el catalizador soportado en ceria. Este resultado lo asociaron a una alta selectividad hacia la reacción WGS y a la gran habilidad de la ceria para oxidar el coque en su superficie. De esta manera, se puede concluir que los catalizadores preparados Pt/CeO₂-NR(X), son térmicamente estables y que la sal de nitrato de tetraaminplatino no afectó la capacidad de la ceria para oxidar el coque en la superficie. Esto se debe posiblemente a la liberación de oxígeno de la matriz de la ceria

promovido de mejor manera por esta sal, ya que no se formaron especies cloradas. Además, se observó la más baja selectividad hacia la producción de CO para el catalizador de Pt/CeO₂-(Nit), lo que confirma el favorecimiento de la reacción WGS. Finalmente, se puede decir que el conjunto de los resultados referentes a las características fisicoquímicas y catalíticas de los materiales preparados y evaluados en este estudio permite determinar que el mejor precursor para la preparación de catalizadores de Pt soportados en ceria es el nitrato de tetraaminplatino.

Capítulo V. Conclusiones y Recomendaciones

Se sintetizaron nanobarras de CeO_2 por el método hidrotermal y se utilizaron para soportar nanopartículas de Pt. Los nanocatalizadores fueron evaluados en el reformado de metanol para la producción de hidrógeno. Se identificó que la sal precursora de Pt para la obtención de catalizadores Pt/ CeO_2 -NR, así como la temperatura, tienen influencia significativa en la selectividad y actividad catalítica.

El catalizador Pt/ CeO_2 -NR(Nit) sintetizado a partir de la sal de nitrato de tetraaminplatino ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) presentó la mayor selectividad y actividad catalítica, debido a que la conversión de metanol y el rendimiento hacia hidrógeno fue mayor que el de sus homólogos preparados a partir de otras sales precursoras de Pt. El orden de actividad para la reacción de reformado de metanol (SRM), fue: Pt/ CeO_2 -NR(Nit) > Pt/ CeO_2 -NR(Acac) > Pt/ CeO_2 -NR(Cl-S/L) > Pt/ CeO_2 -NR(Cl-C/L). El mejor rendimiento del catalizador Pt/ CeO_2 -NR(Nit) se asocia a la mayor formación de especies de Ce-PtO_x en la superficie del catalizador, como ha sido reportado en la literatura, así como a una mayor dispersión del Pt en la superficie de CeO_2 -NR. Por otro lado, el menor rendimiento de los catalizadores sintetizados a partir de la sal conteniendo cloro, se asocia a efectos electrónicos, debido a que el cloro retrasa y obstaculiza el intercambio de electrones entre el metal y el soporte, así como a la formación de especies oxi-cloradas ($\text{Pt}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$), las cuales afectaron el rendimiento y la selectividad de estos catalizadores.

Se identificó un incremento de conversión con el aumento de la temperatura. La temperatura óptima para alcanzar una conversión del 99% fue de 350 °C para el mejor catalizador (Pt/ CeO_2 -NR(Nit)). Después de esta temperatura, la conversión se mantiene constante, sin embargo, la producción de hidrógeno decae ligeramente a temperaturas mayores de 400 °C, lo cual se asocia a la mayor ocurrencia de la reacción inversa de desplazamiento agua-gas (RWGS, por sus siglas en inglés).

La eficiencia del catalizador Pt/ CeO_2 -NR(Nit) en la reacción de reformado fue del 99% de conversión con la máxima producción de hidrógeno (rendimiento \approx 80%) a

350 °C la cual se asoció a la mayor ocurrencia de la reacción de desplazamiento agua-gas (*WGS*).

La estabilidad térmica de los catalizadores Pt/CeO₂-NR(X) fue constante y no presentaron una desactivación significativa a lo largo del tiempo, esto se asoció a la íntima interacción entre el metal y el soporte, resultando en una alta estabilidad térmica de las partículas de Pt, lo que evita su sinterización y consecuente desactivación, además, la ceria evita la formación de coque en la superficie debido a sus propiedades redox.

Por otro lado, se recomienda realizar un análisis más exhaustivo empleando técnicas espectroscópicas como la espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (*DRIFT*, por sus siglas en inglés), la espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (*XPS*, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia Raman, las cuales aportaran información más específica y valiosa, asociadas con el tipo de especies formadas en la superficie de los catalizadores.

Finalmente, se recomienda emplear estos catalizadores para realizar el reformado catalítico de las mezclas de alcoholes presentes en efluentes industriales, ya que los catalizadores de Pt/CeO₂-NR son muy prometedores debido a sus propiedades físicas y químicas mostradas en este estudio.

Referencias

- Agrell, J. et al., 2003. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 219, pp.389–403.
- Almonacid, A. & Nahuelhual, L., 2009. ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL EÓLICO Y COSTOS DE PRO- Estimation of the wind potential and costs of wind energy in the coastal range of Valdivia , southern Chile. *Agro Sur*, 37(2), pp.103–109.
- Alvariño, C.R., 2006. Los residuos en la industria farmacéutica. (Spanish). *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 37, pp.25–31. Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=27654367&lang=es&site=ehost-live>.
- Araiza, D.G., Gómez-cortés, A. & Díaz, G., 2016. ceria for hydrogen production. *Catalysis Today*, 282, pp.185–194.
- Arzac Di Tomaso, G., 2013. Estudio de la reacción de hidrólisis del borohidruro sódico como medio de producción de hidrógeno para aplicaciones portátiles. *Tesis doctoral, Química Orgánica, Universidad de Sevilla, España*, pp.73–81.
- Ay, H. & Üner, D., 2015. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, pp.128–138. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315002581>.
- Badano, J. et al., 2010. Low Metal Loading Catalysts Used for the Selective Hydrogenation of Styrene. *Quimica Nova*, 33(1), pp.48–51.
- Barrios, C.E. et al., 2015. Hydrogen production by methanol steam reforming: Catalytic performance of supported-Pd on zinc-cerium oxides' nanocomposites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, pp.262–275. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.030>.
- Bautista, P., 2008. Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema Fe/γ-Al₂O₃/H₂O₂.
- Beltrán Rodríguez, L. et al., 2015. Balance Nacional de Energía. *Secretaría de Energía, Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. México.*, pp.15–20.
- Bennaceur, K. et al., 2005. El hidrógeno : ¿ Un futuro portador energético ? Para muchos , el hidrógeno es el combustible limpio del futuro porque su único. *Oilfield Review*, pp.34–47.
- Botas, J.A. et al., 2004. LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO – UNA VISIÓN GLOBAL SOBRE LA REVOLUCIÓN ENERGÉTICA DEL SIGLO XXI. *Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos, c/ Tulipán s/n, 28933, Móstoles*, pp.1–12.
- Brown, J.C. & Gulari, E., 2004. Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al₂O₃ and ceria promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, 5(8), pp.431–436.
- Ciambelli, P., Palma, V. & Ruggiero, A., 2010. Low temperature catalytic steam reforming of ethanol. 1. The effect of the support on the activity and stability of Pt catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1–2), pp.18–27. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.029>.

- Dale E. Newbury (1977). *Fundamental of scanning electron microscopy for physicist: Contrast mechanisms; Proceedings of the 10th annual scanning electron microscope symposium and workshop on materials and component characterization, USA, IIT Research Institute vol.1 553-568*).
- Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. (2008). "Resumen de salud pública, Fenol." Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades.
- Damyanova, S. et al., 2009. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1–2), pp.149–159.
- Doudou, Y., 2015. "Producción de hidrógeno a partir de biomasa ,"
- Edwards N., Ellis S.R., Frost J.C., Golunski S.E., van Keulen A.N.J, Lindewald N.G. (1998). On-board hydrogen generation for transport applications: the HotSpot_ methanol processor. *J Power Sources* 1998; 71:123e8.
- Faungnawakij, K., Kikuchi, R. & Eguchi, K., 2006. Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 161(1), pp.87–94.
- Fernández, C., 2005. Energetica del hidrógeno. Contexto, estado actual y perspectivas del futuro. *Departamento de energética y mecánica de fluidos. Universidad de Sevilla, España.*, pp.20–37.
- Finol, D. et al., 1992. Caracterización de catalizadores de platino soportado por reducción a temperatura programada (TPR). *Revista Técnica de Ingeniería*, 15(2), pp.101–108.
- Francesconi, J., 2008. *Modelado, Síntesis y Optimización del Proceso de Reformado de Bioetanol para la Producción de Hidrógeno Grado PEM*,
- García, E. et al., 2010. Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO Dry methane reforming over Ni-Co supported by impregnation on MgO nanoparticles. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 31(2), pp.77–82.
- Glisenti, A., Galenda, A. & Natile, M.M., 2013. Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol and ethanol: The behaviour of LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃. *Applied Catalysis A: General*, 453, pp.102–112. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.031>.
- Guan, Y. et al., 2011. Gold stabilized by nanostructured ceria supports: Nature of the active sites and catalytic performance. *Topics in Catalysis*, 54(5–7), pp.424–438.
- Guimarães, A.L., Dieguez, L.C. & Schmal, M., 2004a. The effect of precursors salts on surface state of Pd / Al₂O₃ and Pd / CeO₂ / Al₂O₃ catalysts. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 76, pp.825–832. Available at: www.scielo.br/aabc.
- Guimarães, A.L., Dieguez, L.C. & Schmal, M., 2004b. The effect of precursors salts on surface state of Pd / Al₂O₃ and Pd / CeO₂ / Al₂O₃ catalysts. , 76, pp.825–832.
- Imamura, S. et al., 1999. Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria. *Catalysis Today*, 50(2), pp.369–380. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586198005161>.

- Iwasa, N. et al., 2003. Effect of Zn addition to supported Pd catalysts in the steam reforming of methanol. *Applied Catalysis A: General*, 248(1–2), pp.153–160.
- Iwasa, N. et al., 1995. Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction. *Applied Catalysis A, General*, 125(1), pp.145–157.
- Iwasa, N., Arai, S. & Arai, M., 2006. Effect of Cs promoter on the activity of Pd/ZnO catalyst for selective oxidation of CO in H₂-rich gas. *Catalysis Communications*, 7(11), pp.839–842.
- Jacobs, G. et al., 2005. Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria. *Journal of Catalysis*, 235(1), pp.79–91.
- Jacobs, G., Keogh, R.A. & Davis, B.H., 2007. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen. *Journal of Catalysis*, 245(2), pp.326–337.
- Jeong, D.W. et al., 2015. Optimization of a highly active nano-sized Pt/CeO₂ catalyst via Ce(OH)CO₃ for the water-gas shift reaction. *Renewable Energy*, 79(1), pp.78–84. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.07.041>.
- Krajc ĳi, M., Tsai, A.P. & Hafner, J., 2015. Understanding the selectivity of methanol steam reforming on the (1 1 1) surfaces of NiZn, PdZn and PtZn: Insights from DFT. *Journal of Catalysis*, 330, pp.6–18.
- de la Osa, A.R. et al., 2015. Electrochemical reforming of alcohols on nanostructured platinum-tin catalyst-electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, pp.276–284. Available at: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84930003434&partnerID=tZOtx3y1>.
- Laborde, M.A. et al., 2010. *POTENCIALIDADES DEL HIDRÓGENO COMO VECTOR DE ENERGÍA EN IBEROAMÉRICA*,
- Larios Vázquez, A., 2012. La energía renovable en México : perspectivas desde el Balance Nacional de Energía 2012. *Economía Informa*, 385, pp.90–99.
- Lederhos, C.R. et al., 2013. Metal and precursor effect during 1-heptyne selective hydrogenation using an activated carbon as support. *The Scientific World Journal*, 2013.
- Levalley, T.L., Richard, A.R. & Fan, M., 2014. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies - A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), pp.16983–17000. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>.
- Lima Da Silva, A. & Müller, I.L., 2011. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modelling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), pp.2057–2075.
- Liu, H.H. et al., 2014. Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt-CeO₂ interface. *Applied Surface Science*, 314, pp.725–734.
- López, P. et al., 2012. Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol : Effect of the Cu and Ni impregnation on ZrO₂ and their molecular simulation studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(11), pp.9018–9027.

- Lysikov AI, Trukhan SN, Okunev AG. Sorption enhanced hydrocarbons reforming for fuel cell powered generators. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33:3061e6.
- Mateos-Pedrero, C. et al., 2015. CuO/ZnO catalysts for methanol steam reforming: The role of the support polarity ratio and surface area. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, pp.67–76. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.039>.
- Mattos, L. V. & Noronha, F.B., 2005. The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol. *Journal of Power Sources*, 152(1–2), pp.50–59.
- Moreno, J. et al., 2016. Efecto de la temperatura de calcinación de la sílice en el sistema Pt / CeO₂ / SiO₂ para la oxidación de metano Effect of silica calcination temperature in the system Pt / CeO₂ / SiO₂ for methane oxidation. *Revista Tecnocientífica URU*, pp.11–26.
- Mott, D.M. et al., 2011. Elucidation of the Complex Structure of Nanoparticles Composed of Bismuth , Antimony , and Tellurium Using Scanning ... Elucidation of the Complex Structure of Nanoparticles Composed of Bismuth , Antimony , and Tellurium Using Scanning Transmission. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(August), pp.17334–17340.
- Musso, M., Bussi, J., Bepalko, N. y R., Palabras clave: reformado catalítico, biomasa, hidrógeno, etanol, ácido acético 1.
- Nicasio Collazo, L.A. (2008). “Métodos de difracción de Rayos X.” Instituto de física de la Universidad de Guanajuato. México.
- Olah, G.A., 2004. After oil and gas: methanol economy. *Catalysis Letters*, 93(1–2), pp.1–2. Available at: <http://grlinker.coalliance.org/grlinker/grl000106/grl-UNM.cgi?id=info:lanl-repo/isi/000189103200001&genre=article&date=2004&atitle=After+oil+and+gas%3A+methanol+economy&title=Catalysis+Letters&aulast=Olah&auinit=G.A.&issn=1011-372x&volume=93&issue=1-2&spa>.
- Pérez-Hernández, R. et al., 2013. Ag nanowires as precursors to synthesize novel Ag-CeO₂ nanotubes for H₂ production by methanol reforming. *Catalysis Today*, 212, pp.225–231. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.021>.
- Pérez-Hernández, R. et al., 2011. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11), pp.6601–6608.
- Pérez-Hernández, R. et al., 2010. Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol over a Ag/ZnO One Dimensional Catalyst. *Advanced Materials Research*, 132, pp.205–219. Available at: <http://www.scientific.net/AMR.132.205>.
- Pérez-Hernández, R. et al., 2013. Nano-dimensional CeO₂ nanorods for high Ni loading catalysts: H₂ production by autothermal steam reforming of methanol reaction. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 15(30), pp.12702–12708. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23793517>.
- Pérez-Hernández, R. et al., 2008. Synthesis and characterization of bimetallic Cu-Ni/ZrO₂ nanocatalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), pp.4569–4576.

- Pérez-Hernández, R., Gutiérrez-Martínez, A. & Gutiérrez-Wing, C.E., 2007. Effect of Cu loading on CeO₂ for hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(14), pp.2888–2894.
- Pojanavaraphan, C. et al., 2015. Activity and stability of Au/CeO₂–Fe₂O₃ catalysts for the hydrogen production via oxidative steam reforming of methanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, pp.41–52. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14003219>.
- Pojanavaraphan, C., Luengnaruemitchai, A. & Gulari, E., 2013. Effect of catalyst preparation on Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ and Au–Cu/Ce_{1-x}Zr_xO₂ for steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3), pp.1348–1362. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.117>.
- Pojanavaraphan, C., Luengnaruemitchai, A. & Gulari, E., 2012a. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Au/CeO₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 192, pp.105–113. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.083>.
- Pojanavaraphan, C., Luengnaruemitchai, A. & Gulari, E., 2012b. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Au/CeO₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 192(1), pp.105–113. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.054>.
- Ramos Alvaríño, C. (2006) 'Los residuos en la industria farmacéutica.', *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 37, pp. 25–31. Available at: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=27654367&lang=es&site=ehost-live>.
- Rodríguez, C., Borges, A. & Sera, 2011. Dimensionado mediante simulación de sistemas de energía solar fotovoltaica aplicados a la electrificación rural electrification Introducción. , 14(1), pp.13–21.
- Sá, S. et al., 2010. Catalysts for methanol steam reforming-A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), pp.43–57.
- Si, R. & Flytzani-Stephanopoulos, M., 2008. Shape and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of Au–CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(15), pp.2884–2887.
- Silvestre-Albero, J. et al., 2006. Effect of the presence of chlorine in bimetallic PtZn/CeO₂ catalysts for the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 304(1–2), pp.159–167.
- Suárez, G. & Martín, J., 2010. Producción de agroenergía a partir de biomasa en sistemas agroforestales integrados: una alternativa para lograr la seguridad alimentaria y la protección ambiental Agroenergy production from biomass in integrated agroforestry systems: an alternative to. *Pastos y Forrajes*, 33(3), pp.1–19.
- Takezawa, N. & Iwasa, N., 1997. Steam Reforming and Dehydrogenation of Methanol: Difference in the Catalytic Functions of Copper and Group VIII Metals. *Catalysis Today*, 36(1), pp.45–56.
- Tana et al., 2010. Morphology-dependent redox and catalytic properties of CeO₂ nanostructures: Nanowires, nanorods and nanoparticles. *Catalysis Today*, 148(1–2), pp.179–183.

- Tokunaga, O. et al., 1990. Decomposition of Methanol over Some Supported Metal Catalysts by “ On Board Reformer Process ” (Part 1) Activity of Pt-SiO₂ Catalysts and Kinetic Study. , (3).
- Velu, S. et al., 2001. Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 213(1), pp.47–63. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00008796>.
- Wang, L. et al., 2015. Effects of nano-CeO₂ with different nanocrystal morphologies on cytotoxicity in HepG2 cells. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(9), pp.10806–10819.
- Wang, X. et al., 2012. Synthesis and shape-dependent catalytic properties of CeO₂ nanocubes and truncated octahedra. *CrystEngComm*, 14(22), p.7579.
- Wattanathana, W. et al., 2015. Simple cerium-triethanolamine complex: Synthesis, characterization, thermal decomposition and its application to prepare ceria support for platinum catalysts used in methane steam reforming. *Journal of Molecular Structure*, 1089, pp.9–15. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.02.010>.
- Wee, J.H., 2006. Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? *Journal of Power Sources*, 161(1), pp.1–10.
- Woloj, D. J. (2011). “Nuevas Aplicaciones de la glicerina un análisis preliminar”. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química.
- World Health Organization/International Programme on Chemical Safety. (2002). “Concise International Chemical Assessment Document”. No. 45, Ethylene Glycol: Human Health Aspects. pp.4-5.
- Wu, X. and S. Wu (2015). "Production of high-purity hydrogen by sorption-enhanced steam reforming process of methanol." *Journal of Energy Chemistry* 24(3): 315-321
- Yao, C.Z. et al., 2006. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), pp.151–158.
- Yong, S.T. et al., 2013. Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), pp.9541–9552.
- Zhou, K. et al., 2005. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 229(1), pp.206–212.
- Zhou, X. et al., 2011. Prominent enhancement of Mn or Co addition on the performance of Cu-Ce-O catalyst used for H₂ production via dimethyl ether steam reforming. *Chemical Engineering Journal*, 174(1), pp.400–407. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.018>.

Anexos

A.1 Cálculos para la síntesis de los catalizadores 0.5%Pt/CeO₂-NR(X)

La síntesis de los catalizadores se realizó para obtener 1 g de Pt/CeO₂-NR(X).

Debido a que el porcentaje en peso se fijó en 0.5% de Pt, se realizaron los siguientes cálculos:

Se pesaron:

0.995 g de CeO₂

Para cada sal se realizó el siguiente cálculo

- Acetilacetonato de platino

0.005g Pt (1 mol Pt/ 1 mol de (CH₃-COCHCO-CH₃)₂Pt)*(393.3 g/mol(CH₃-COCHCO-CH₃)₂Pt/195.09 g/mol Pt) = **0.01008 g de (CH₃-COCHCO-CH₃)₂Pt**

- Nitrato de tetraaminplatino

0.005g Pt (1 mol Pt/ 1 mol de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂)*(387.21 g/mol Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ /195.09 g/mol Pt) = **0.0099 g de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂**

- Acido hexacloroplatínico

0.005g Pt (1 mol Pt/ 1 mol de H₂PtCl₆·6H₂O)*(409.81 g/mol H₂PtCl₆·6H₂O /195.09 g/mol Pt) = **0.0105 g de H₂PtCl₆·6H₂O**

Finalmente, se calculo el volumen del solvente de la siguiente manera:

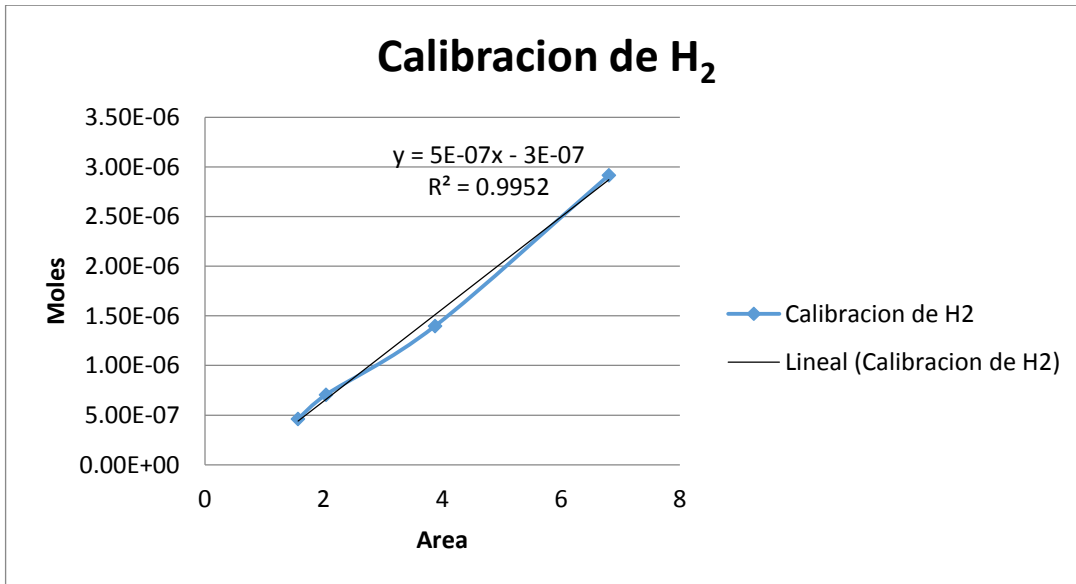
$V_{\text{poro}} \text{ del CeO}_2 = 0.28025 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Obtenido del análisis BET)

$V_{\text{solvente}} = V_{\text{poro}} * \text{masa de CeO}_2 = (0.28025 \text{ cm}^3/\text{g})*(0.995 \text{ g de CeO}_2) = \mathbf{0.2788 \text{ cm}^3}$

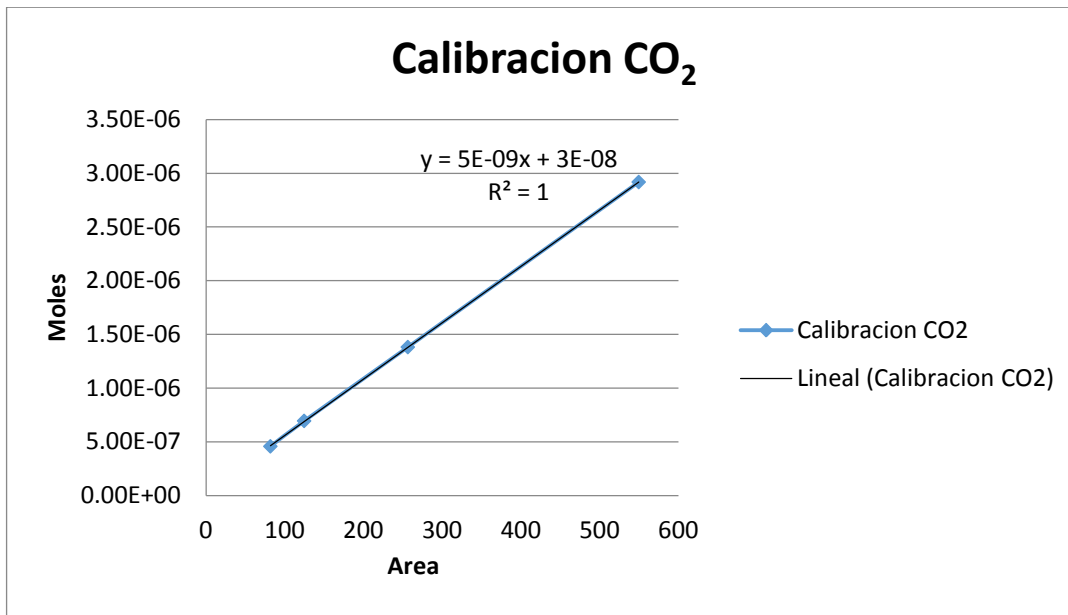
A.2 Curvas de calibración para la cuantificación de moles producidos

Para la cuantificación de los productos de reacción, se realizaron las curvas de calibración empelando diferentes concentraciones de cada gas utilizando helio como gas de arrastre y se obtuvieron las siguientes gráficas:

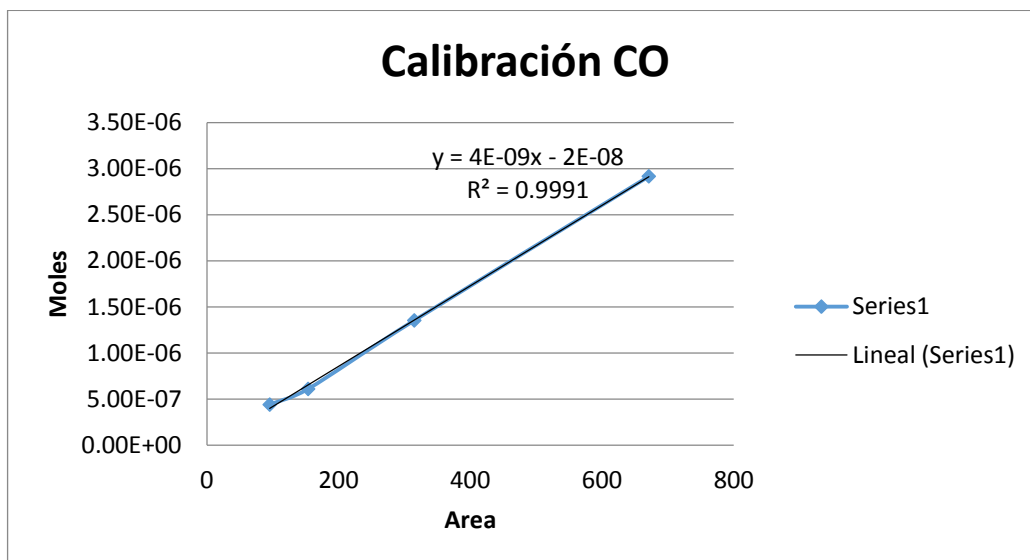
- **Curva de calibración para el H₂**



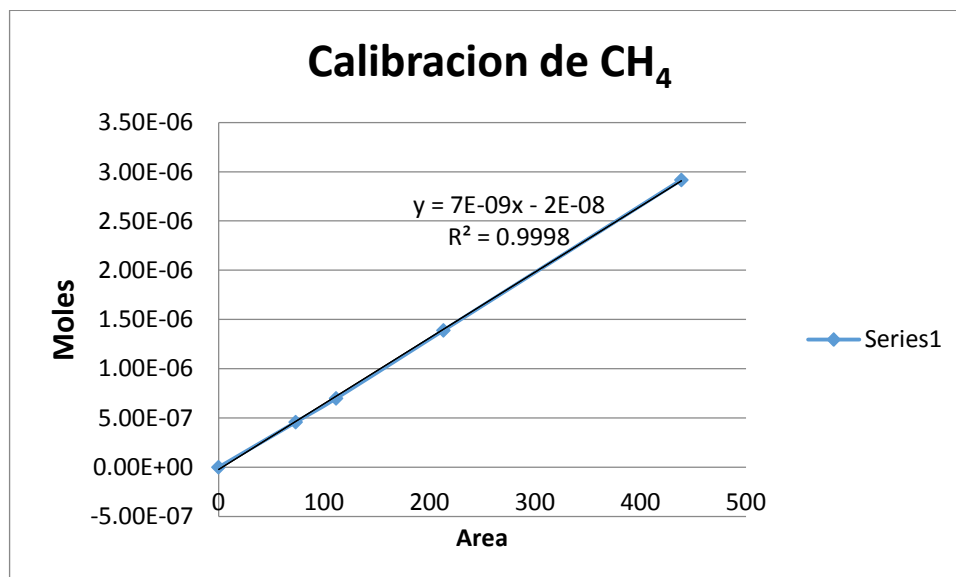
- **Curva de calibración para el CO₂**



- **Curva de calibración para CO**



- **Curva de calibración para el CH₄**



A.3 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

La técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), es una técnica indirecta para la cuantificación de porcentaje en peso de los elementos presentes en una muestra sólida. Al irradiar una muestra con rayos X, algunos electrones interactúan con el núcleo (fuerzas de Coulomb) y llegan a ser dispersados elásticamente, es decir, su dirección cambia sin la pérdida de energía, como es el caso de los electrones retrodispersados (modo reflectivo). Dado que su energía es muy cercana al valor original, viajan en línea recta, ya que no son afectados por los enlaces de valencia del material. Sin embargo, los electrones que provienen de regiones más profundas de la muestra, proporcionan información que es muy útil para la determinación de la distribución de fases de diferentes composiciones, es decir, son sensibles a la variación en el número atómico, lo cual es característico de cada elemento en particular (Goodhew, 2001).

Los análisis químicos elementales y caracterización microestructural se realizaron usando un microscopio electrónico de barrido Joel JSM-7800F equipado con un espectroscopio de rayos X de energía dispersiva (EDS).