



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE EN LA
ACTIVIDAD DE Ni/Al₂O₃-CeO₂ PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR
REFORMACIÓN DE ETANOL”**

T E S I S

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

PRESENTA:

I.Q. ITZEL LOYOLOTZIN ORTIZ FLORES

TUTOR

DRA. GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR

DR. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA

DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F.

MARZO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

“No permitas que nadie diga que eres incapaz de hacer algo, ni si quiera yo. Si tienes un sueño, debes conservarlo. Si quieres algo, sal a buscarlo, y punto. ¿Sabes? La gente que no logra conseguir sus sueños suele decirles a los demás que tampoco cumplirán los suyos.”

Chris Gardner

En busca de la felicidad

A mi hija:

Nailea Morado Ortiz: aún no nacías y ya eras mi motor y mi inspiración. Ahora que estás conmigo, tu sonrisa es mi mayor motivo. Te amo hermosa pinteta.

A mi esposo:

Felipe de Jesús Morado Ríos: compañero, pilar, amigo y apoyo incondicional, te amo gato, gracias por alentarme siempre.

A mis abuelos y a mi madre:

Graciela Islas Quirarte, Luis Flores López, Icela Flores Islas: siempre presente su amor y ayuda desinteresada, gracias.

Este logro, se los dedico a ustedes!!!

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto PAPIIT IN107512.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Física por abrir sus puertas y haberme permitido formarme académicamente.

Al CONACyT por el apoyo otorgado mediante una beca de maestría y ayudantía SNI.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero primero que nada por su calidad humana, por permitirme formar parte de su equipo, por su apoyo y disposición, por compartir sus conocimientos, por su paciencia y confianza. Para Ud. mis más sinceras gratitudes.

A los miembros de mi Comité Tutorial, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y Dra. Elizabeth Chavira Martínez por sus consejos y amable disposición hacia este proyecto.

Al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés por todas y cada una de sus aportaciones y consejos desinteresados, tanto en el uso de los equipos e instrumentos del laboratorio, como en la interpretación de resultados.

Al Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas, en especial al M. en C. Manuel Aguilar Franco por sus aportaciones en materia de Difracción de Rayos X a este trabajo. Al Laboratorio Central de Microscopía y sus colaboradores por su apoyo en la obtención de imágenes TEM. Al M. I. Álvaro Ángeles Pascual del LANE CINVESTAV por las imágenes SEM y análisis EDS de las muestras.

Al Sr. Pedro Huidobro Galán por compartir sus conocimientos y experiencia, y principalmente por su amistad.

A mis compañeros, I.Q. Diego Daniel González Araiza, I.Q. Carlos Rolando Melchor Hernández y M. en C. Araceli Romero Núñez por sus consejos e intervenciones y sobre todo, por compartir momentos y hacer mi estancia mucho más amena.

A todas las personas que de alguna manera han contribuido para que este proyecto esté finalizado.

Contenido general

Introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	3
1.1 Fuentes de energía	3
1.2 El hidrógeno	4
1.2.1 Aplicaciones del hidrógeno	5
1.2.1.1 Aplicaciones industriales	6
1.2.1.2 Aplicaciones energéticas	7
1.2.2 El hidrógeno y las pilas de combustible	8
1.2.3 Tecnologías de producción de hidrógeno	11
1.3 Reformado de etanol	14
1.3.1 Reformado de etanol con vapor de agua (SRE)	16
1.3.2 Catalizadores para el reformado de etanol	20
1.3.2.1 Fases activas	24
1.3.2.1.1 Catalizadores a base de níquel	27
1.3.2.2 Soportes	29
1.3.2.2.1 Alúmina	29
1.3.2.2.2 Ceria	31
Hipótesis y Objetivos	34
Capítulo II. Parte experimental	35
2.1 Síntesis de los catalizadores	35
2.1.1 Proceso sol- gel	35
2.2 Síntesis de los soportes	38
2.3 Incorporación de la fase activa	40
2.4 Caracterización física y química de los materiales catalíticos	42
2.4.1 Propiedades texturales	42
2.4.2 Estructura cristalina	47
2.4.2.1 Determinación del tamaño de cristal	50
2.4.3 Propiedades de reducción (H ₂ -TPR)	50
2.4.4 Distribución de tamaño de partícula y nano-estructura	53
2.4.4.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	54
2.4.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	55
2.4.4.3 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS)	56
2.5 Propiedades catalíticas	57
2.5.1 Actividad catalítica	57
2.5.2 Selectividad	58

2.5.3 Estabilidad	60
2.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)	61
Capítulo III. Resultados y discusión	63
3.1 Análisis elemental y morfología SEM (EDS)	63
3.2 Estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX)	65
3.3 Propiedades texturales de soportes y catalizadores	73
3.4 Propiedades de reducción (TPR)	79
3.5 Tamaño de partículas de níquel antes de reacción (TEM)	82
3.6 Evaluación de propiedades catalíticas	85
3.6.1 Actividad catalítica	85
3.6.2 Selectividad	87
3.6.3 Estabilidad	92
3.7 Caracterización de muestras post-reacción	94
3.7.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	94
3.7.2 Tamaño de partícula de níquel y estructura del carbón depositado (TEM)	96
Conclusiones	100
Referencias	102

Índice de figuras

Figura 1.1 Aplicaciones del hidrógeno	5
Figura 1.2 Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno	9
Figura 1.3 Clasificación de las alternativas de producción de H ₂	11
Figura 1.4 Diferentes condiciones de operación para el reformado de etanol	15
Figura 1.5 Esquema de la reacción SRE	19
Figura 1.6 Representación esquemática del diagrama de energía de un proceso catalítico heterogéneo	21
Figura 1.7 Mecanismos de desactivación. a) Depósito de carbón en la superficie del catalizador, b) Incremento del tamaño de cristal sea por migración atómica o por migración de cristalitos	23
Figura 1.8 Partícula de níquel encapsulada en una estructura de carbón después de reacción SRE	23
Figura 1.9 Formación de coque durante la reacción SRE para diferentes composiciones de alimentación (mol H ₂ O/mol EtOH)	27
Figura 1.10 Formación de sitios ácidos en la superficie de la alúmina	30
Figura 1.11 Celda unitaria del óxido de cerio (CeO ₂)	32
Figura 2.1 Materiales resultantes a) Xerogel, b) Aerogel	37
Figura 2.2 Diagrama de proceso de la preparación de soportes Al ₂ O ₃ -CeO ₂	39
Figura 2.3 Diagrama de proceso de la incorporación de la fase activa (níquel)	41
Figura 2.4 Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC	42
Figura 2.5 Forma general de una isoterma de adsorción-desorción presentando histéresis	44
Figura 2.6 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC	45
Figura 2.7 Tipos de interferencia en difracción de rayos X	48
Figura 2.8 Señales producidas al interactuar un haz de electrones con una muestra	53

Figura 2.9 Esquema del montaje para la reacción SRE. 1) Alimentación de gases, 2) sistema de bombeo, 3) reacción y 4) análisis de reactivos y productos que consta de dos cromatógrafos de gases	60
Figura 3.1 Imágenes SEM y espectros EDS de los elementos presentes correspondientes: a)Ni/AlCe0, c)Ni/AlCe10, y e)Ni/AlCe20	64
Figura 3.2 Patrones de difracción de rayos X de soportes Al ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ -CeO ₂ (AlCeX)	66
Figura 3.3 Patrones de difracción de rayos X de catalizadores Ni/AlCeX	67
Figura 3.4 Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO ₂ del 0%	68
Figura 3.5 Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO ₂ del 5% en peso	69
Figura 3.6 Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO ₂ del 10% en peso	70
Figura 3.7 Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO ₂ del 15% en peso	71
Figura 3.8 Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO ₂ del 20% en peso	72
Figura 3.9 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de soportes Al ₂ O ₃ -CeO ₂	74
Figura 3.10 Isotermas de adsorción de catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	75
Figura 3.11 Distribución de tamaño de poro de soportes Al ₂ O ₃ -CeO ₂	77
Figura 3.12 Distribución de tamaño de poro de catalizadores Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	78
Figura 3.13 Propiedades de reducción (H ₂ -TPR). (a) Perfiles TPR de catalizadores Ni/AlCeX calcinados y (b) Ampliación de la zona de baja temperatura	81
Figura 3.14 Imágenes típicas y distribución de tamaños de partícula de níquel de los catalizadores: a) y b) Ni/AlCe0, c) y d) Ni/AlCe10, e) y f) Ni/AlCe20 antes de reacción	84
Figura 3.15 Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción en los catalizadores Ni/AlCeX. Relación molar agua/etanol=3	86
Figura 3.16 Selectividad en % mol de productos en función de la temperatura de reacción y el catalizador	90
Figura 3.17 Rendimiento a hidrógeno en el intervalo 400- 600 °C (agua/etanol=3)	92
Figura 3.18 Evolución de la conversión de etanol con el tiempo de reacción a 500 °C en condiciones no-estequiométricas (agua/etanol=1)	93
Figura 3.19 Perfiles TPO de los catalizadores después de las pruebas de	94

desactivación

Figura 3.20 Imágenes típicas y distribución de tamaños de partícula de níquel en los catalizadores, a) y b) Ni/AlCe0, c) y d) Ni/AlCe10, e) y f) Ni/AlCe20, después de reacción

98

Figura 3.21 Estructuras de carbón típicas encontradas en catalizadores Ni/AlCeX después de reacción SRE con baja alimentación de agua

99

Índice de tablas

Tabla 1.1 Mejoras logradas mediante una “Economía del hidrógeno”	4
Tabla 1.2 Tipos de celdas de combustible y sus características principales	10
Tabla 1.3 Reacciones que pueden ocurrir en el reformado de etanol con vapor de agua	18
Tabla 3.1 Análisis elemental de los catalizadores por la técnica EDS	63
Tabla 3.2 Tamaños de cristal de CeO ₂ en soportes y catalizadores calculados con la ecuación de Scherrer	73
Tabla 3.3 Área específica (S_{BET}), volumen total de poro (V_p), y diámetro promedio de poro (d_p) de soportes y catalizadores	79
Tabla 3.4 Resultados cuantitativos del TPR	82
Tabla 3.5 Tamaño promedio de partícula de níquel en catalizadores Ni/AlCeX antes de reacción	85
Tabla 3.6 Moles de CO ₂ producidos determinados por TPO	95
Tabla 3.7 Tamaño promedio de partícula de Níquel antes y después de reacción	96

Introducción

Debido al crecimiento económico, el aumento de la población mundial y el desarrollo tecnológico, la demanda mundial de energía aumentará en casi un 60% entre 2012 y 2030, pudiendo alcanzar las 16500 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep). Actualmente, más del 80 % de esta demanda se abastece con combustibles fósiles, que cuentan con inconvenientes, tales como sus reservas limitadas y los problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión. Por ello, las políticas energéticas de los países desarrollados están orientadas a lograr la seguridad en el abastecimiento energético y la reducción de las emisiones de los gases de efecto invernadero.

Actualmente existe un gran interés en la alternativa de utilizar hidrógeno como combustible, principalmente por razones concernientes al medio ambiente. Los alcoholes pueden ser una buena materia prima para obtener este combustible, ya que poseen una alta cantidad de hidrógeno. En este contexto, se han realizado numerosos esfuerzos en producir H_2 a partir del reformado catalítico de etanol con vapor de agua (SRE por sus siglas en inglés Steam Reforming of Ethanol) para, por ejemplo, su posterior aplicación en celdas de combustible. La reacción de reformación del etanol con vapor de agua está representada por la ecuación estequiométrica siguiente:

Reacción 1

Dependiendo de las condiciones de reacción (temperatura, presión, relación molar etanol/agua) y el tipo de catalizador, son posibles diferentes rutas dando lugar, además de hidrógeno, a varios productos de reacción tales como acetaldehído, metano, CO y etileno. Muchos catalizadores han sido estudiados para esta reacción y el mayor problema que enfrentan es la desactivación, es decir, la pérdida de actividad catalítica con el tiempo. Esta desactivación es debida a dos causas, la sinterización de la fase activa y el depósito de residuos carbonáceos en la superficie del catalizador.

El desarrollo de catalizadores para la reacción SRE tiene entonces como reto la obtención de un material con alta selectividad hacia la producción de H₂, baja selectividad hacia el CO para evitar la contaminación de la celda de combustible, y bajo depósito de residuos de carbón para evitar la desactivación del catalizador. Por esta razón, este estudio pretende ser un aporte en esa dirección utilizando níquel como fase activa y ceria y alúmina como soportes.

El presente trabajo se estructuró de la siguiente manera:

En el **Capítulo I** se podrán encontrar los antecedentes correspondientes a la importancia del hidrógeno y su producción; al etanol como una opción de materia prima proveniente de fuentes renovables; a las formas de obtención de hidrógeno a partir de este alcohol; a la reacción de reformado de etanol con vapor de agua y sus características, y finalmente, a las propiedades de metales y soportes comúnmente utilizados como catalizadores en este proceso haciendo hincapié en los óxidos Al₂O₃ y CeO₂, y en el níquel como fase activa.

El **Capítulo II** se enfocará en la descripción de los materiales utilizados durante el desarrollo experimental y los métodos empleados. Se detallarán la síntesis de los catalizadores y las técnicas de caracterización. Se explicará brevemente el principio de cada una de las técnicas y se detallarán los protocolos utilizados en los experimentos (adsorción física de N₂, difracción de rayos X, reducción, desorción y oxidación a temperatura programada y microscopía electrónica), así como cada una de las propiedades catalíticas estudiadas (actividad, selectividad y estabilidad).

Los resultados y su discusión son presentados en el **Capítulo III**.

En el **Capítulo IV** se presentan las conclusiones y finalmente las referencias bibliográficas asociadas.

Capítulo I.

Antecedentes

1.1 Fuentes de energía

La energía es un elemento indispensable para la vida cotidiana; la que usamos actualmente se obtiene de combustibles fósiles, que es una fuente de energía no renovable. Sin embargo, tomando en cuenta los indicadores de crecimiento económico, desarrollo tecnológico y aumento de población, hoy en día estas fuentes de energía se están agotando. Según las previsiones de la Agencia Internacional de Energía, la producción de petróleo alcanzará su máximo histórico en el año 2014 [1].

En la actualidad dependemos alrededor del 80% de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) y esto no sólo está agotando las reservas naturales [2], además ha sido consecuencia de serios problemas ambientales debidos a la emisión de gases con efecto invernadero, responsables del calentamiento global de la Tierra.

El interés en el uso de fuentes de energía renovable y de combustibles más limpios surgió durante la década de los 70's debido a la crisis energética que tuvo lugar entonces. Esto, aunado actualmente al problema de calentamiento global, se ha reflejado en un mayor esfuerzo por mejorar el uso de los recursos energéticos utilizados actualmente y por comenzar a explotar nuevas fuentes de energía renovable. Esto último permitirá reducir, y en última instancia eliminar, la emisión de estos gases al medio ambiente, además de satisfacer las demandas energéticas globales [3].

Una fuente de energía renovable es aquella que permite ser explotada a una velocidad cercana a la que la naturaleza la produce [3]. Las fuentes de energía renovable de las que disponemos actualmente son las siguientes: solar, eólica, nuclear e hidroeléctrica. Este tipo de fuentes energéticas si bien representan una excelente opción, poseen algunas

desventajas, entre ellas la intermitencia en su disponibilidad, la disponibilidad local y que la mayoría de éstas requieren de grandes superficies para su explotación. Por otra parte, no se pueden emplear directamente por lo que se necesitan transformar en energía eléctrica o química para poder ser utilizadas y almacenadas cuando sea necesario.

1.2 El hidrógeno

La reducción mundial de los problemas derivados del uso de combustibles fósiles requiere un gran desarrollo tecnológico de alternativas y reestructuración de los sistemas de energía. El uso del hidrógeno es quizá la mejor opción ya que se ha identificado como el portador de energía ideal para apoyar el desarrollo energético sostenible y puede utilizarse en celdas de alta eficiencia para generar electricidad, en donde el único subproducto es el agua [4]. Por ello, se considera que el hidrógeno puede ser el vector energético del futuro y su uso es una opción a largo plazo para reducir las emisiones ambientales. En este contexto, nace la idea de “Economía del Hidrógeno” [5]. En la Tabla 1.1 se recogen las mejoras obtenidas en una economía del hidrógeno frente a la economía del petróleo actual.

Tabla 1.1. Mejoras logradas mediante una “Economía del hidrógeno”

Problema en el medio ambiente	Ventajas a largo plazo
Efecto invernadero	Reducción del calentamiento global
Lluvia ácida (Deterioro de edificios y metales, contaminación de ríos y lagos)	La generación de electricidad a partir de H ₂ no produce emisiones tóxicas
Deterioro de la capa de ozono (Cáncer de piel)	Refrigeración termoeléctrica a partir de celdas de combustible
Cáncer (Pulmón, garganta ...)	La gasolina se sustituye por el hidrógeno
Inhibición de la formación de plancton	El uso del aceite disminuirá a medida que aumenten las células solares de H ₂
Contaminación y almacenamiento	Disminución del uso de la energía nuclear

El hidrógeno, entre otras ventajas, proporciona el doble de energía por unidad de masa en comparación con los combustibles convencionales (120 kJ/g). Se puede obtener tanto de

fuentes renovables como de las que no lo son, forma parte de hidrocarburos, del agua y de la biomasa.

Actualmente, el hidrógeno es muy importante como materia prima para la industria química y petroquímica, pero este se sigue produciendo por reformado húmedo de hidrocarburos; con la evidente desventaja de provenir de una fuente no renovable [6].

1.2.1 Aplicaciones del hidrógeno

El hidrógeno se usa en un gran número de aplicaciones [7], dentro de la industria, los mayores consumidores de hidrógeno son las empresas que sintetizan amoníaco (40.3%), seguido de las refinerías de petróleo (37.3%) y las plantas de producción de metanol (10%). El resto está repartido en las industrias farmacéutica, alimenticia, electrónica, aeronáutica, etc. Sin embargo, en los últimos años ha tomado gran relevancia debido a que podría convertirse en el portador energético del futuro [8].

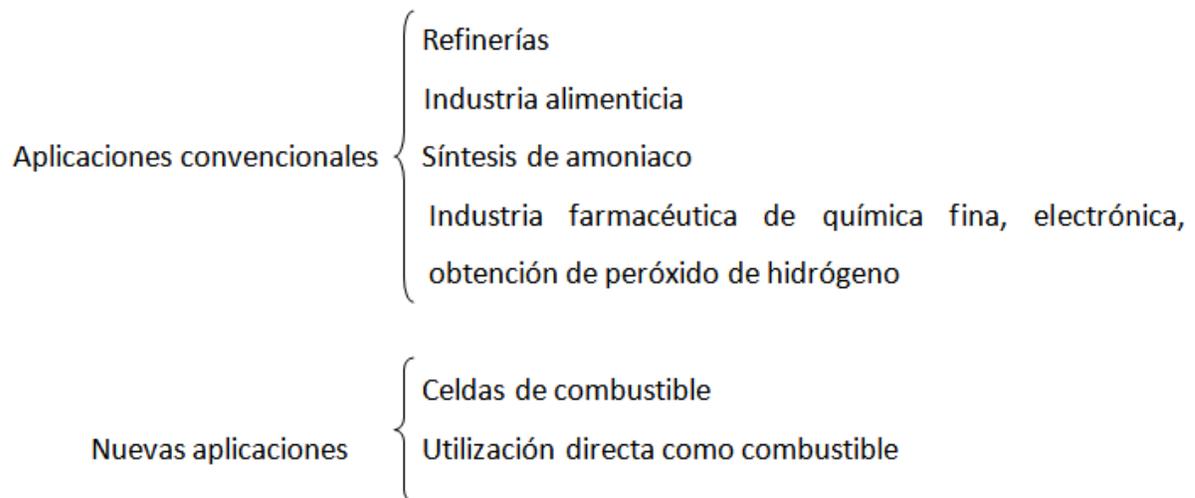


Figura 1.1. Aplicaciones del hidrógeno

1.2.1.1 Aplicaciones industriales

Para la Industria Química el hidrógeno es un compuesto de gran interés ya que participa en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos redox. En la refinación del petróleo el hidrógeno es de suma importancia para la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas. También es imprescindible en procesos de importancia comercial como la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno e hidroxilaminas, y destaca en la síntesis de amoníaco, el cual se utiliza en la obtención de sales de amonio para fertilizantes y ácido nítrico.

En química orgánica, el hidrógeno participa en numerosos procesos de hidrogenación. Por ejemplo, el gas de síntesis (una mezcla formada por CO y H₂) es utilizado para la obtención de metanol, oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético, acetatos, combustibles sintéticos, metano y etileno. Además, es la materia prima durante la producción de detergentes, materiales poliméricos y productos intermedios de la industria textil [9].

El hidrógeno se usa para la fabricación de algunos componentes electrónicos como semiconductores dopados. En la industria siderúrgica, el mineral de hierro puede ser reducido empleando coque o un gas que contenga hidrógeno, monóxido de carbono, o mezclas de éstos y en procesos de producción de otros metales no-férricos como cobre, níquel, cobalto, molibdeno y uranio. En la industria del vidrio se utiliza para el pulido térmico del vidrio para lograr un excelente acabado superficial. En la industria agroalimentaria es significativo en la modificación de propiedades físico-químicas, tales como, punto de fusión, estabilidad química y disminución del color y olor, en las grasas, aceites y ácidos grasos [10].

Es habitual añadir diferentes proporciones de hidrógeno a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales (atomización) y tratamientos en atmósferas especiales (templado, sinterización, fusión,

etc.). En el tratamiento de aguas, los contenidos demasiado elevados de nitratos en aguas potables pueden ser reducidos por des-nitrificación en bio-reactores, en los que las bacterias emplean el hidrógeno como fuente de energía [10].

Además de servir como suministro de energía para las naves espaciales y sistemas de soporte en el espacio, los tripulantes de éstas, obtienen agua como subproducto al utilizar celdas de combustible.

1.2.1.2 Aplicaciones energéticas

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o directamente como combustible, ya sea en motores o en celdas de combustible. La combustión directa del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, superior a 3,000 °C, que acarrea problemas con los materiales de los equipos. Una alternativa para la solución de este inconveniente es la inyección de agua adicional para lograr ajustar esta temperatura, o bien, emplear catalizadores de platino para conseguir que la reacción tenga lugar a temperaturas más bajas (desde ambiente hasta 500 °C). Los gases provenientes de la combustión pueden llevarse directamente a una turbina para generar energía eléctrica [8, 11].

Debido al consumo habitual de hidrógeno líquido por parte de los programas espaciales, estos se constituyeron desde los años 60's en una plataforma del impulso hacia el uso de este combustible en otros campos. El hidrógeno es un excelente combustible, incluso, un motor impulsado por este gas, puede ser hasta un 20% más eficaz que los que emplean gasolina. Esto se debe a sus características apreciables:

- La elevada difusividad que posee, resulta positiva para la formación de mezclas combustible-aire mucho más homogéneas que con cualquier otro combustible.
- Tiene un amplio intervalo de inflamabilidad (4-75%) y facilita su capacidad de arder en mezclas pobres. Al hacer esto, consigue una mayor facilidad de arranque, una combustión más completa y por consiguiente, una mejor economía del combustible.
- Su alta temperatura de auto-ignición permite mayores relaciones de compresión en los pistones, y esto a su vez, proporciona mayor eficacia térmica.

1.2.2 El hidrógeno y las pilas de combustible

Las pilas o celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química del H_2 directamente en energía eléctrica a través de una reacción electroquímica. Éstas no están sujetas a las limitaciones impuestas por el ciclo de Carnot, alcanzando rendimientos superiores a los procesos convencionales. En un proceso convencional, la energía química del combustible se transforma en primer lugar en energía térmica de un fluido, después en energía mecánica de un eje (turbina o motor) y finalmente en energía eléctrica. En las pilas, se pasa directamente de energía química a eléctrica sin las conversiones intermedias [7, 12].

Una pila de combustible está constituida por un ánodo en el que se inyecta el combustible y un cátodo en el que se introduce al oxidante. Estos electrodos están separados por un electrolito que es un conductor de iones. Las semi-reacciones que tiene lugar durante el proceso electroquímico son:

Ánodo:

Reacción 1.1

Cátodo: -

Reacción 1.2

Reacción global: -

Reacción 1.3

El hidrógeno atómico se disocia en el ánodo y pierde un electrón transformándose en H^+ . Este protón migra hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que el electrón lo hace a través de un circuito eléctrico externo, generando una corriente eléctrica. Al combinarse el protón con el oxígeno disociado, se produce agua pura y calor útil. A diferencia de lo que ocurre en una batería convencional, esta no se agota con el tiempo de funcionamiento ni necesita ser recargada, ya que permanece funcionando mientras continúe el suministro de los reactivos [7]. Este proceso electroquímico se ilustra en la Figura 1.2.

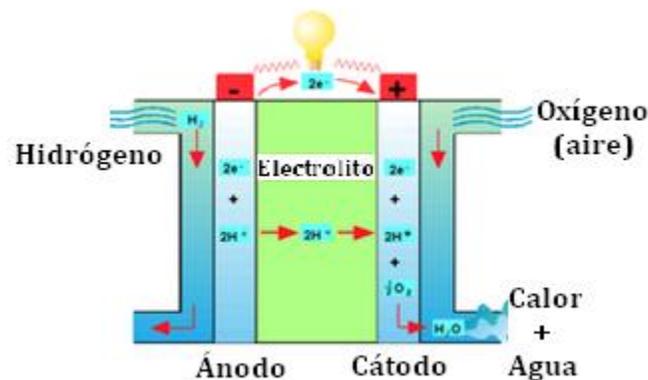


Figura 1.2. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno [imagen tomada de la web].

Existen diferentes tipos de pilas de combustible según el tipo el tipo de electrolito que contenga. La naturaleza del electrolito les confiere diversas características como temperatura de operación, gases reactantes, materiales utilizados para su construcción e incluso su vida útil. En la Tabla 1.2 se presenta un resumen de todas ellas.

Tabla 1.2. Tipos de celdas de combustible y sus características principales [13]

	PEMFC / DMFC Pilas de intercambio protónico y pilas de metanol	AFC Pilas alcalinas	PAFC Pilas de ácido fosfórico	MCFC Pilas de carbonato fundido	SOFC Pilas de óxido sólido	ZAFC Pilas de Zinc-aire
Electrolito	Polímero sólido perfluosulfonado	KOH	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	KOH, LiOH, NaOH
Electrodos						
Ánodo	Pt/C	Ni, Ag, MeO	Pt/C	Ni poroso	Co-ZrO ₂ /Ni-ZrO ₂	Zn
Cátodo	Pt/C	Ni, Ag, MeO	Pt/C	NiO poroso	LaMnO ₃ + Si	MnO ₂
Matriz		Asbestos	SiC	LiAlO ₂		
Reacciones						
Ánodo	2H ₂ → 4H ⁺ + 4e ⁻	2H ₂ +4OH ⁻ →4H ₂ O+4e ⁻	2H ₂ → 4H ⁺ + 4e ⁻	CO ₃ ²⁻ +H ₂ →H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	2H ₂ +2O ²⁻ →2H ₂ O+4e ⁻	Zn+4OH ⁻ →Zn(OH) ₄ ²⁻ +2e ⁻
Cátodo	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ → H ₂ O	O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻ →4OH ⁻	O ₂ +4H ⁺ +4e ⁻ → 2H ₂ O	CO ₂ +1/2O ₂ +2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	O ₂ +4e ⁻ → 2O ²⁻	O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻ → 4OH ⁻
Global	2H ₂ +O ₂ →2H ₂ O	2H ₂ +O ₂ → 2H ₂ O	2H ₂ +O ₂ → 2H ₂ O	H ₂ +½O ₂ +CO ₂ →H ₂ O+CO ₂	2H ₂ +O ₂ → 2H ₂ O	2Zn+O ₂ → 2ZnO
T [°C]	60-80	65-220	200	650	600-1000	0-60
Potencia	0-250 kW	10-100 kW	50 kW – 1 MW	0-1 MW	0-3 MW	90 W/kg
Eficiencia [%]	53-58% transporte 25-35%estacionario	60	>40	45-47	35-43	
Aplicaciones	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Back up ▪ Transporte ▪ Pequeñas aplicaciones móviles y domésticas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Militar ▪ Aeroespacial 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Domésticas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Plantas de generación energética 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Plantas de generación energética ▪ Sistemas auxiliares 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Móviles y estacionarias

Las pilas tipo PEMFC (membrana de intercambio protónico) son las más utilizadas en aplicaciones concernientes al transporte; en general, los fabricantes automotrices las utilizan en sus vehículos ligeros. Sus temperaturas de operación son bajas (alrededor de 80°C) y poseen mayor potencia y vida útil. Los electrodos son normalmente de Pt lo que implica que el hidrógeno utilizado como combustible debe estar libre de impurezas tales como el CO el cual puede adsorberse fuertemente disminuyendo el rendimiento de la celda.

1.2.3 Tecnologías de producción de hidrógeno

En la Figura 1.3 se esquematizan las distintas alternativas que existen para obtener hidrógeno según el proceso de obtención o la materia prima de la que provenga.

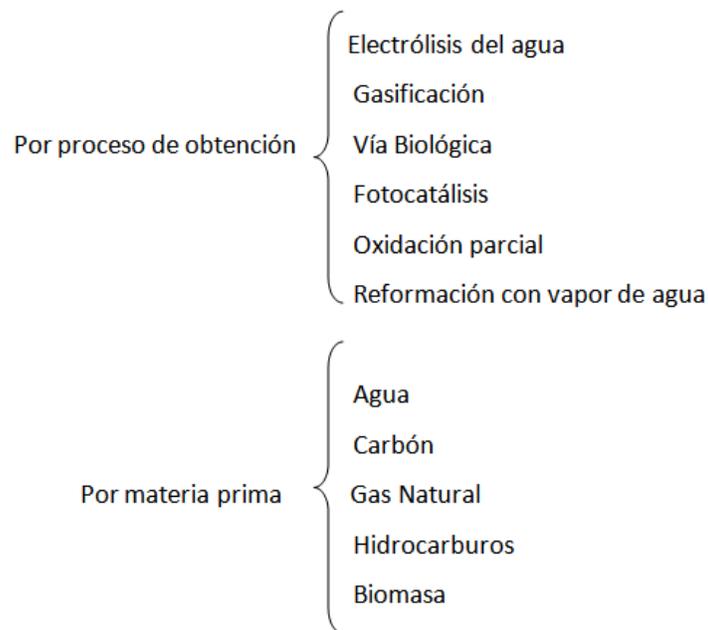


Figura 1.3. Clasificación de las alternativas de producción de H₂

La mayor parte del hidrógeno producido es proveniente de combustibles fósiles y una pequeña parte de la electrólisis del agua [14]. El proceso electrolítico es un método ya muy conocido en el que se usa una corriente eléctrica para romper una molécula de agua y por el cual se produce hidrógeno de alta pureza sin ningún tipo de emisiones nocivas. Sin

embargo, existe la desventaja de que la electricidad necesaria para este proceso, puede provenir de fuentes en donde si haya emisiones de CO₂ [15].

La gasificación consiste básicamente en un proceso de combustión incompleta a partir de combustibles sólidos o líquidos para obtener un gas combustible. Durante este proceso puede surgir un gran número de reacciones simultáneas, entre las que sobresalen las de pirolisis, de combustión y de gasificación. El problema es que se trata de reacciones muy endotérmicas que requieren temperaturas muy elevadas de operación, pudiendo alcanzar los 1500 °C.

En la producción de hidrógeno por vía biológica se explota la actividad fotosintética natural de algunas bacterias y algas verdes. Esta tecnología cubre un amplio rango de rutas, incluidas la bio-fotosíntesis, foto-fermentación y fermentación oscura. Las principales limitaciones de esta tecnología son la velocidad de producción y la poca experiencia que se tiene sobre esta técnica [11].

La oxidación parcial de hidrocarburos es una reacción exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produzca la combustión completa del mismo, obteniéndose hidrógeno. La reacción global se puede representar como:

— — **Reacción 1.4**

El método catalítico más usado en el mundo para producir hidrógeno a gran escala es el reformado de hidrocarburos con vapor de agua (SR, Steam Reforming,). En general se puede describir como la reacción entre un combustible y vapor de agua formando monóxido de carbono e hidrógeno en la superficie de un catalizador. Esta es la forma más habitual de obtener el gas de síntesis (CO+H₂). Además del rompimiento de la molécula del combustible (Reacción 1.5), también se presenta una reacción de desplazamiento agua-gas (Water Gas Shift) (Reacción 1.6).

—

Reacción 1.5

Reacción 1.6

La reacción de obtención del gas de síntesis a partir de metano (Reacción 1.7) presenta algunos inconvenientes, ya que el metano es muy estable y difícil de activar, lo cual hace de esta, una reacción fuertemente endotérmica y por consiguiente costosa, energéticamente hablando. Existen reacciones paralelas durante el reformado de metano mediante las cuales se produce carbón, lo cual puede conducir a la desactivación del catalizador. Estas reacciones son principalmente la de Boudouard (Reacción 1.8) y la deshidrogenación de metano (Reacción 1.9).

Reacción 1.7

Reacción 1.8

Reacción 1.9

Algunos inconvenientes adicionales son la fuente no renovable de la que proviene el metano y la generación de dióxido de carbono, gas de efecto invernadero y ligado al calentamiento global. Estas desventajas se pueden disminuir si se utiliza otra clase de materia prima.

Actualmente se ha centrado la atención en los alcoholes (metanol, etanol, glicerol) ya que han demostrado buenas características en la producción de hidrógeno al descomponerse fácilmente en presencia de vapor de agua. El proceso de reformación se constituiría en un proceso con emisiones netas nulas de CO₂, ya que cada molécula de CO₂ liberada a la atmósfera en la producción de H₂ sería captada por las plantas y aprovechada en su ciclo de crecimiento (fotosíntesis).

El etanol es una alternativa atractiva debido a su contenido de hidrógeno relativamente alto, a su disponibilidad, baja toxicidad y fácil manejo. Además, éste puede ser producido a partir de fuentes renovables como la biomasa. Al etanol que se obtiene a partir de la

fermentación de la biomasa (Reacción 1.10) se le conoce como bio-etanol, y es una mezcla etanol-agua cuyo contenido de etanol es del 12% en peso aproximadamente [16] y podría ser una excelente alternativa como materia prima.

Reacción 1.10

El bio-etanol se puede obtener de diferentes materias primas, principalmente materiales portadores de azúcares simples como la melaza y la caña de azúcar, almidones como la yuca, el maíz, y la papa, y también de celulosas de la madera y residuos agrícolas. De estas tres fuentes, actualmente se utilizan en mayor cantidad la caña de azúcar en Brasil y el maíz en Estados Unidos [7].

Un problema al que se enfrenta el uso del maíz y de los almidones en general, es que su uso como fuente energética compite con el uso como alimento, lo que lo convierte en una alternativa poco sustentable. La caña de azúcar también se utiliza como fuente alimenticia, pero nuevos estudios han logrado diseñar procesos de forma tal que la producción de etanol no afecte la producción de azúcar, ya que el bio-etanol se obtiene a partir del residuo de la cosecha de caña de azúcar [17].

1.3 Reformado de Etanol

La conversión de etanol en hidrógeno puede ocurrir por diferentes vías: Reformación con vapor de agua (SRE), oxidación parcial (Partial Oxidation, POX) o por reformación oxidativa (Oxidative Steam Reforming, OSR).

La reacción de reformación de etanol con vapor de agua (Reacción 1.11) es endotérmica, por lo que necesita energía adicional para poder llevarse a cabo.

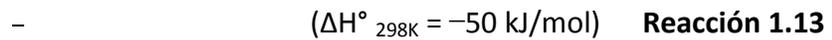
$(\Delta H^\circ = 173.5 \text{ kJ/mol})$ **Reacción 1.11**

La oxidación parcial (POX, por sus siglas en inglés), como su nombre lo indica, es la oxidación incompleta del etanol

Reacción 1.12

La reacción 1.12 es fuertemente exotérmica y difícilmente controlable; pueden generarse puntos calientes que produzcan carbón y conduzcan a la desactivación del catalizador.

Una alternativa para aumentar la selectividad hacia el hidrógeno en el caso de la POX y aminorar el efecto endotérmico de la SRE, es el reformado oxidativo con vapor agua (OSR) también conocido como reformado auto-térmico. La reacción global de este proceso se puede escribir de la siguiente manera:



En la figura 1.4 se esquematiza el espacio de operación en un proceso de producción de hidrógeno; en él se pueden apreciar de manera más clara, las diferencias entre los procesos anteriormente mencionados.

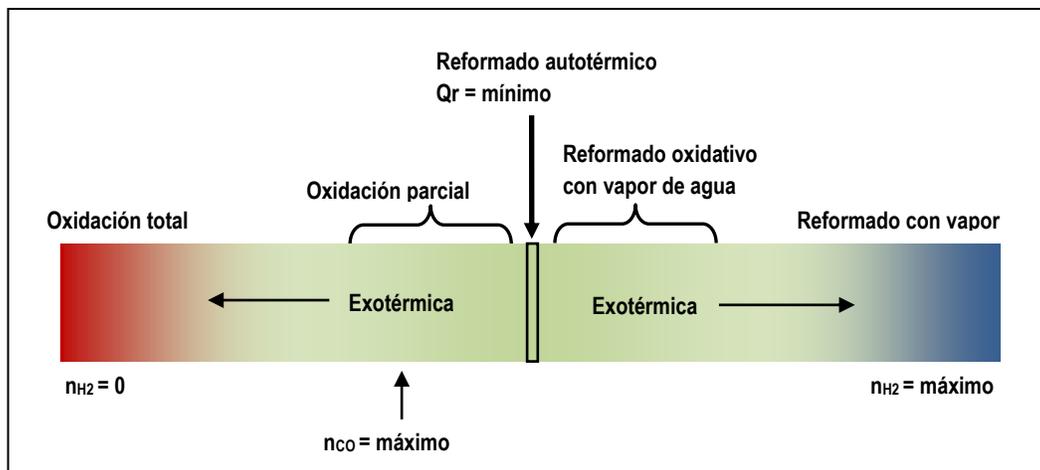


Figura 1.4. Diferentes condiciones de operación para el reformado de etanol [18]

1.3.1 Reformado de etanol con vapor de agua (SRE)

La reacción SRE (Reacción 1.11) es un proceso que de acuerdo a la reacción estequiométrica se pueden obtener hasta 6 moles de hidrógeno por cada mol de etanol; este se favorece a altas temperaturas y bajas presiones.

Reacción 1.11

Esta reacción está considerada como una combinación de reformado de etanol a gas de síntesis (Reacción 1.5) seguida de una reacción de desplazamiento gas-agua (Reacción 1.6). Aunque una relación agua/etanol=3 es requerida de acuerdo a la estequiometría de la reacción, relaciones molares más elevadas se han usado considerando que el bio-etanol contiene una gran cantidad de agua. De esta manera se evitarían costos asociados a su destilación. Adicionalmente el exceso de agua contribuye a que la reacción WGS se lleve a cabo incrementando de esta forma la cantidad de hidrógeno producido. Si bien el exceso de agua en la alimentación tendría ventajas, en realidad la relación molar óptima agua/etanol estará limitada por el costo energético que implique.

Dependiendo de las condiciones de reacción otras reacciones pueden ocurrir simultáneamente algunas de ellas dando productos indeseables como etileno (Reacción 1.14), acetaldehído (Reacción 1.15) o metano (Reacción 1.16), entre otros. Esto desde luego afecta la producción de hidrógeno. La importancia relativa de cada una de estas reacciones depende de las condiciones experimentales (temperatura, presión, relación molar agua/etanol, tiempo de contacto) y del catalizador utilizado.

El reformado de etanol con bajo suministro de vapor produce CO y CH₄ como subproductos y una disminución en la cantidad de H₂. La deshidrogenación del etanol (reacción 1.15) conduce a la formación de acetaldehído como un subproducto que, al descomponerse formará CO y CH₄. El reformado de acetaldehído y de metano con vapor

se traducirá en la formación de CO e hidrógeno (reacciones 1.19 y 1.20). En la descomposición del etanol (reacción 1.16) tendrá lugar la producción de hidrógeno, además de los subproductos CO y metano, y su condensación originará acetona (reacción 1.17). La deshidratación de etanol (reacción 1.14) es una de las reacciones indeseables ya que el etileno formado puede sufrir polimerización (reacción 1.22) y conducir a la formación de coque; este subproducto también se forma como resultado de la reacción de Boudouard (reacción 1.8). La reacción WGS convierte el CO en CO₂ y además se produce H₂ [19].

Una ventaja del reformado SRE es que al utilizar agua como reactivo, están muy favorecidas las reacciones 1.6, 1.18, 1.19, 1.20 y 1.23, mediante las cuales se produce hidrógeno. En la Tabla 1.3 se muestra un panorama general de estas reacciones, y en la Figura 1.5 se presenta un esquema que muestra las vías principales a través de las cuales transcurre la reacción.

El desarrollo de sistemas catalíticos que puedan ofrecer un alto rendimiento de hidrógeno, concentración baja de monóxido de carbón, e inhibir las reacciones responsables de la formación de coque que desactivan al catalizador, es considerado como un gran desafío en esta área de investigación.

Tabla 1.3 Reacciones que pueden ocurrir en el reformado de etanol con vapor de agua

Reacción	Ecuación	
Deshidratación de etanol a etileno		Reacción 1.14
Deshidrogenación de etanol a acetaldehído		Reacción 1.15
Descomposición de etanol		Reacción 1.16
Condensación seguida de deshidrogenación para dar acetona		Reacción 1.17
Reformación de etileno		Reacción 1.18
Reformación de acetaldehído		Reacción 1.19
Reformación de metano		Reacción 1.20
Descomposición de acetaldehído		Reacción 1.21
Polimerización de etileno a coque		Reacción 1.22
Reacción de Bouduard		Reacción 1.8
Deshidrogenación de metano		Reacción 1.9
Gasificación de carbón		Reacción 1.23
WGS		Reacción 1.6
Hidrogenación de CO		Reacción 1.24
Reformado seco		Reacción 1.25

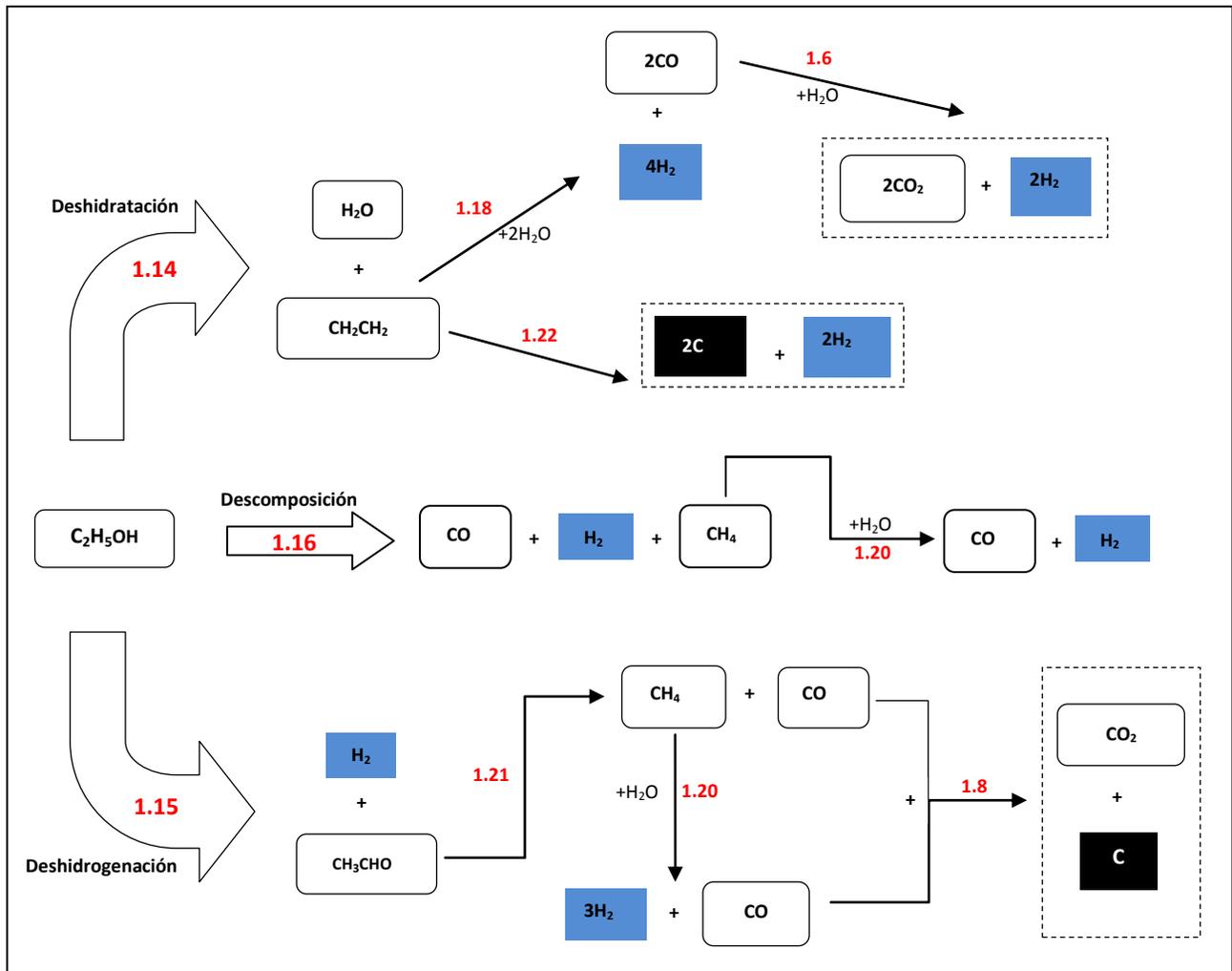


Figura 1.5. Esquema de la reacción SRE

Como se ha mencionado, existen parámetros que influyen ampliamente en la distribución de los productos de la SRE; la temperatura, presión y la relación agua/etanol han sido los más estudiados. Las mejores condiciones para la producción de hidrógeno ocurren a temperaturas mayores a 377 °C, presión atmosférica y exceso de agua en la alimentación [20].

1.3.2 Catalizadores para el reformado de etanol

Podemos definir a un catalizador como la sustancia que incrementa la rapidez con la que una reacción química se lleva a cabo. El catalizador abre un camino nuevo a la reacción con una energía de activación más baja para convertir los reactivos en productos.

Las etapas que involucran la participación de un catalizador heterogéneo (sólido) en una reacción catalizada son tres: i) adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador, ii) reacción en superficie (complejo activado), y iii) desorción de los productos. La rapidez de los diferentes pasos en conjunto (adsorción, reacción en superficie y desorción) es mayor que la velocidad de la reacción en ausencia de catalizador. La Figura 1.6 muestra el diagrama de energía de una reacción bimolecular $A+B \rightarrow C+D$ en ausencia y presencia de un catalizador. Dada la complejidad del proceso catalítico (diferentes calores de adsorción para los reactivos y productos, el número de pasos involucrados en la reacción en superficie, energías de activación diferentes para los reactivos, energías de activación para la desorción de los productos) el diagrama no es cuantitativo y tiene como único objetivo mostrar como ocurre una reacción catalítica heterogénea en comparación a una reacción en ausencia de catalizador [21].

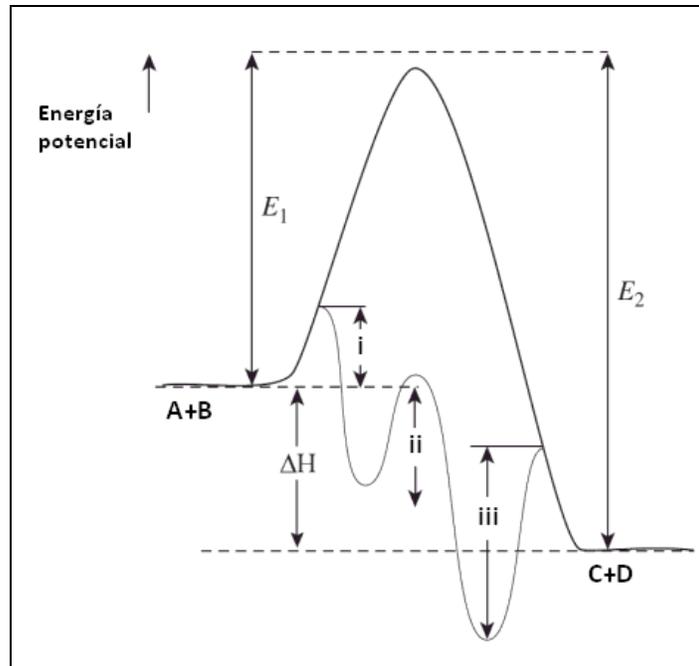


Figura 1.6. Representación esquemática del diagrama de energía de un proceso catalítico heterogéneo.

Los catalizadores no modifican el estado de equilibrio de un sistema químico, es decir, su constante de equilibrio. Participan activamente en la reacción pero no se consumen, ya que se regeneran en el transcurso de la misma y, por tanto, no aparecen en la ecuación química ajustada.

La utilización de un catalizador involucra la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad [22].

Los catalizadores soportados son materiales sólidos que están conformados principalmente por un soporte, que usualmente es un material poroso de gran superficie específica y por una especie activa, generalmente un metal, la cual se dispersa sobre la superficie del soporte en forma de nano-partículas. Es justo este tipo de catalizadores los que se usan para la SRE.

En general, los metales de transición han mostrado buena actividad y selectividad como fase activa para esta reacción, su actividad catalítica se fundamenta en las propiedades electrónicas del enlace metálico. Los métodos de preparación de soportes y catalizadores como el Sol-Gel, precipitación, impregnación, depósito-precipitación, entre otros, son los más empleados.

Un buen catalizador para la SRE debe ser activo en un amplio intervalo de temperatura, con alta selectividad hacia la producción de hidrógeno, baja selectividad hacia los productos indeseables de la reacción y resistente a la desactivación. Dicho catalizador puede favorecer unas rutas de reacción sobre otras, ofreciendo la posibilidad de evitar la formación de esos productos indeseables que repercutan negativamente en la formación del hidrógeno. Un proceso óptimo debería convertir el etanol por completo con el mayor rendimiento a hidrógeno posible, y por tanto, la elección del catalizador es vital en el proceso de reformado.

Como ya se ha mencionado, la formación de depósitos de carbón en la superficie del catalizador y el sinterizado de la fase activa, son dificultades a las que se enfrenta el catalizador. El carbón puede bloquear los sitios activos, encapsular partículas metálicas o incluso separarlas del soporte [23]. El principal precursor de carbón, es el etileno (Reacción 1.22). Este producto se favorece en presencia de soportes ácidos, pero en presencia de soportes básicos o por adición de promotores alcalinos a soportes ácidos, es posible inhibir la deshidratación del alcohol (Reacción 1.18) y favorecer la deshidrogenación, reduciendo así la aparición de coque.

Por otra parte, la sinterización (degradación térmica) es la pérdida de superficie activa del catalizador debido al crecimiento de cristales, ya sea de la fase activa o del soporte. En el caso de catalizadores metálicos soportados, la disminución de superficie de fase activa puede ser provocada por la aglomeración de cristalitos metálicos. Los mecanismos que se han propuesto en la literatura para este fenómeno son dos: a) el modelo de migración

atómica, análogo a la maduración de Ostwald (Ostwald ripening), y b) el modelo de migración de cristalitos. En el caso del soporte, el sinterizado (por ejemplo por una transformación de fase) puede provocar el colapso de la estructura porosa pudiendo encapsular a la fase activa haciéndola inaccesible a la reacción [24, 25].

En las Figuras 1.7 y 1.8 se muestran, respectivamente, esquemas de los mecanismos antes descritos y una imagen TEM de las estructuras de carbón encapsulando partículas de fase activa.

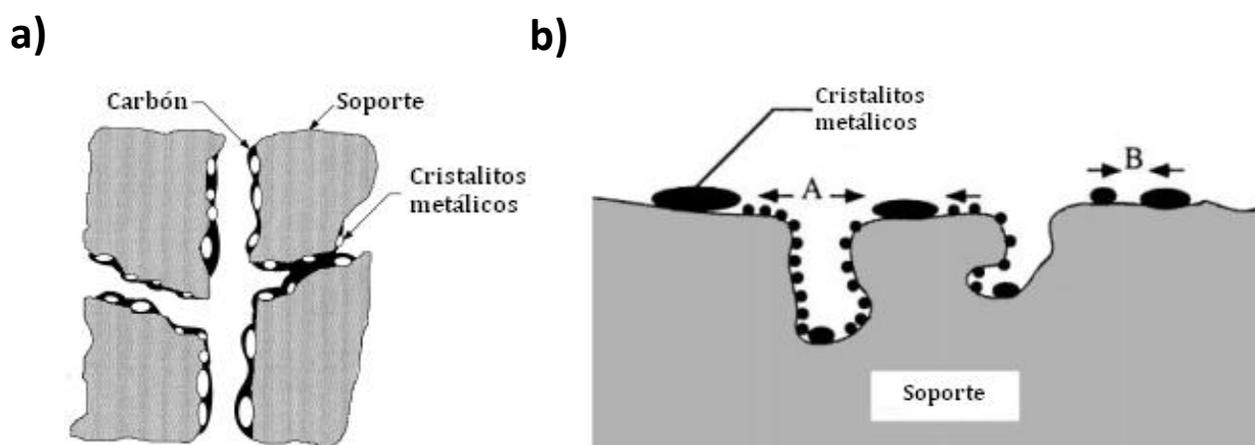


Figura 1.7. Mecanismos de desactivación. a) Depósito de carbón en la superficie del catalizador, b) Incremento del tamaño de cristal sea por migración atómica (A) o por migración de cristalitos (B) [26].

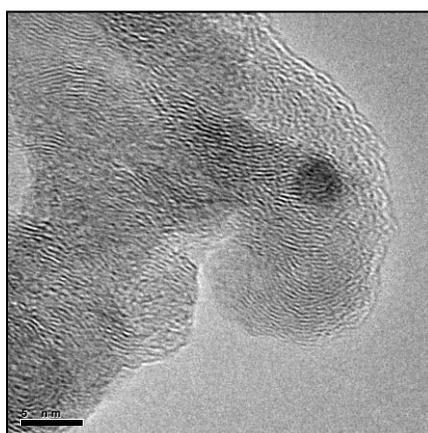


Figura 1.8. Partícula de níquel encapsulada en una estructura de carbón después de reacción SRE

1.3.2.1 Fases activas.

En la literatura se ha reportado una gran variedad de catalizadores para el reformado de etanol con vapor de agua. Los metales nobles son bien conocidos por sus actividades catalíticas en esta reacción. Cavallaro [27] estudió un catalizador de Rh soportado en Al_2O_3 en un amplio intervalo de temperatura (50 – 650 °C). Observó que al aumentar la carga de Rh, se favorecía la actividad del catalizador y disminuía la cantidad de etileno formado. Asimismo, propuso un exceso de agua en la alimentación para disminuir la formación de coque. Años más tarde estudió las condiciones de operación óptimas para producir un efluente adecuado como alimentación a una celda de combustible de carbón fundido (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) consiguiendo obtener cantidades de H_2 cercanas a la estequiométrica esperada (5.5 de 6 mol H_2 /mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reaccionado) y observaron desactivación del catalizador debida a la formación de coque, resultado que atribuyeron a la acidez del soporte y a la descomposición térmica del etanol.

Breen trabajó con catalizadores de Pd, Pt, Rh y Ni utilizando Al_2O_3 y $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como soportes en un intervalo de temperatura de 400-750 °C, siendo el sistema Rh/ Al_2O_3 , el de mayor actividad, mientras que para el soporte mixto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, los metales Pt y Rh fueron mejores en términos de actividad y selectividad [28]. Liguras analizó el efecto del soporte con los mismos metales soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y MgO entre 600 y 850 °C, y una vez más, el Rh fue más activo en comparación con los demás metales utilizados [29]. El aumento en la carga de este metal, reflejó un aumento en la actividad atribuido a una mayor cantidad de sitios activos. Durante estudios posteriores del mismo sistema catalítico se considera que esta reacción también sea sensible a la estructura [30].

Haga y colaboradores estudiaron catalizadores de Co soportado en Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 y C, encontrando que la selectividad y actividad de los catalizadores depende fuertemente de las propiedades del soporte utilizado [31]. Por su parte, Llorca y colaboradores [32] estudiaron el efecto de varios óxidos, y concluyeron que los materiales con mayor

selectividad hacia hidrógeno fueron, en orden decreciente, $\text{ZnO} > \text{CeO}_2 > \text{MgO}$, que con Al_2O_3 se obtiene un 100% en la conversión del etanol (con la desventaja de que el C_2H_4 fue el principal producto) y que el ZnO posee la mayor actividad y selectividad debido a sus propiedades básicas y de óxido-reducción.

Mariño y colaboradores [33, 34] han realizado varios estudios con catalizadores Cu/Ni/K/ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$; reportaron que aumentando la carga de Ni se favorece la segregación del Cu hacia la superficie del catalizador, aumentando así las conversiones obtenidas. Asimismo la presencia de Ni, aumentó la producción de H_2 , CO y CH_4 . Finalmente reportaron una conversión muy pobre, incluso con los catalizadores de mayor carga metálica. En un trabajo posterior estudiaron el efecto del método de preparación del mismo sistema catalítico. Estudiaron sistemas reducidos ($300\text{ }^\circ\text{C}$) y calcinados ($400\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$) en los que además variaron los contenidos de Cu y Ni. Sus resultados confirmaron que el Ni actúa como promotor del Cu, mejorando la actividad de éste y favoreciendo la ruptura del enlace C-C.

Galvita y colaboradores [35] propusieron realizar la SRE en dos etapas. La primera, a bajas temperaturas ($220\text{-}370\text{ }^\circ\text{C}$), con un catalizador Pd/C para reformar el etanol y producir así una mezcla de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 , obteniendo conversiones del 100% a $330\text{ }^\circ\text{C}$. En la segunda etapa llevaron a cabo la reformación del metano producido en la primera etapa, a temperaturas de $650\text{ a }800\text{ }^\circ\text{C}$, con un catalizador $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$; esta etapa resultó inútil debido a su baja resistencia al depósito de coque.

Fatsikostas [36] trabajó con los sistemas Ni al 17% en peso soportado en La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ y MgO , así como $\text{Co}(20\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}(0.5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru}(3\%)/\text{TiO}_2$. Los catalizadores cuyo soporte fue la alúmina mostraron desactivación debida a depósitos de coque. Los catalizadores con níquel fueron más activos que los de Co y Ru, mientras que el de Rh alcanzó conversiones cercanas a las obtenidas con el catalizador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$.

Es bien sabido que la relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (agua/etanol) alimentada es un parámetro crucial durante el reformado de etanol; por ejemplo, en el trabajo realizado por Goula [37], la actividad del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ decae al reducir la cantidad de agua alimentada, observándose una disminución en la conversión de etanol y un aumento en la cantidad de acetaldehído y de otros compuestos carbonados que condujeron a la formación de coque. En otra investigación, Sun y col. [38, 39] abordaron el efecto de esta relación y de la temperatura sobre catalizadores de Ni soportados en Y_2O_3 , La_2O_3 y Al_2O_3 . Al variar la relación $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en el flujo de alimentación, encontraron que la selectividad hacia H_2 se veía maximizada con relaciones 3:1 y 8:1; el primer valor lo asociaron al valor estequiométrico del agua en la reacción de reformación del etanol, y el segundo, a un aumento en la cantidad de H_2 producido por la reacción de desplazamiento agua-gas (Reacción 1.27). No observaron productos de deshidratación (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) en el catalizador soportado en Y_2O_3 , ya que este soporte no parece tener sitios ácidos predominantes.

En el análisis termodinámico realizado por Rabenstein y Hacker [18] se discute entre otras cosas, la formación de residuos de carbón que se generan durante el reformado de etanol con vapor. En la Figura 1.9 se muestra la dependencia del carbón formado por mol de etanol alimentado en función de la temperatura para diferentes relaciones agua/etanol. Se observa que si la cantidad de agua alimentada es inferior a la estequiométrica la cantidad de carbón producido se eleva de manera importante. Para garantizar minimizarlo se requiere trabajar a relaciones molares de alimentación agua/etanol >3 .

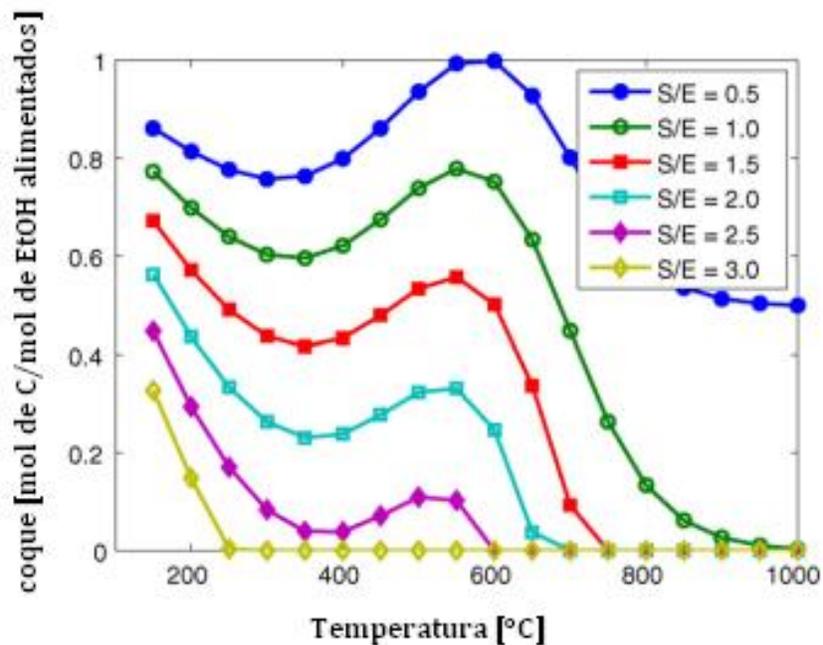


Figura 1.9. Formación de coque durante la reacción SRE para diferentes composiciones de alimentación (mol H₂O/mol EtOH) [18]

1.3.2.1.1 Catalizadores a base de níquel

Debido a que favorece el rompimiento de enlaces C-C de la molécula de etanol, su relativo bajo costo y su alta actividad, el Níquel es uno de los metales más estudiados en diversos soportes para el reformado de etanol con vapor de agua [39-41].

Durante las investigaciones realizadas por Fatsikostas y col. [36] se observó que el catalizador Ni/La₂O₃ presentó la mayor actividad en la producción de hidrógeno. Mientras que Sun [39] encontró que los catalizadores Ni/Y₂O₃ y Ni/La₂O₃ exhiben actividad relativamente alta a bajas temperaturas y el sistema Ni/Al₂O₃ resultó ser el menos activo y selectivo hacia hidrógeno. Sin embargo los tres catalizadores resultaron muy buenos en cuestión de estabilidad. Asimismo, Freni y colaboradores estudiaron el catalizador Ni/MgO encontrando una alta actividad y selectividad hacia la producción de hidrógeno durante sus experimentos [42].

Frusteri y colaboradores investigaron también sobre Ni, pero esta vez soportado en MgO dopado con Li, K y Na. Con la adición de los metales alcalinos, se observó una mayor estabilidad, en particular en presencia del Li y del K, entre otras particularidades [30].

Sánchez- Sánchez y col. realizaron un estudio interesante sobre catalizadores de Níquel soportados en alúmina y modificados con Ce, Mg, Zr y La. Se encontró que la adición de estos promotores afectan directamente la acidez del soporte y la estructura y morfología de las partículas de Ni. La presencia de Mg modificó el grado de interacción entre el Ni y el soporte, la presencia de Zr disminuyó la dispersión de fases de Ni en el catalizador y la adición de Ce tuvo resultados positivos permitiendo una mejor dispersión de fases de Ni [43].

En el 2004, Fatsikostas y Verykios [44] trabajaron con catalizadores de Ni soportados en γ - Al_2O_3 , La_2O_3 y $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia de lantana (óxido de lantano), una alta relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y altas temperaturas, dieron lugar a catalizadores con una alta resistencia al depósito de residuos de carbón.

Esto nos acerca a la idea de la importancia que tiene el papel que juega el soporte durante el reformado de etanol con vapor de agua (SRE). En el 2008, Denis y colaboradores [41] analizaron la influencia de la naturaleza del soporte (TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de catalizadores de Ni en la actividad, selectividad y estabilidad en el rango de temperatura de 300-600 °C, concluyendo que la producción de H_2 sigue el orden: $\text{Ni/Zn} > \text{Ni/Ti} > \text{Ni/Al-Fe} > \text{Ni/Al}$.

Otra propuesta para disminuir la desactivación por coque es la adición de elementos alcalinos y alcalinotérreos como dopantes del Ni. Estos elementos, como ya se ha mencionado, disminuyen la acidez del soporte, evitando así la deshidratación a etileno y posterior formación de coque. Existen investigaciones en donde ha descrito la mejora de la actividad de los catalizadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ por adición de lantánidos, como Ce, La e Yb.

1.3.2.2 Soportes

Como ya se ha mencionado, no sólo la elección de la fase metálica es importante, la elección de un buen soporte es fundamental. Se ha sugerido que la actividad de los catalizadores metálicos puede mejorar utilizando el soporte apropiado.

El papel que el soporte juega es importante tanto en la etapa de incorporación de los metales como en los tratamientos térmicos posteriores ya que de esto, dependerá el nivel de dispersión del metal en el soporte.

Durante el reformado de etanol, un buen soporte debe poder evitar las reacciones de deshidratación que dan productos que conducen a la formación de carbón y la posterior desactivación del catalizador. Asimismo es importante que permita dispersar la fase activa sobre su superficie.

Para esta reacción se ha probado un gran número de soportes óxidos entre los que destacan Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , La_2O_3 , CeO_2 y ZnO .

1.3.2.2.1 Alúmina

El Al_2O_3 puede existir en distintas estructuras metaestables dependiendo de la temperatura a la que se calcine. Las alúminas se utilizan ampliamente como soportes de catalizadores debido a sus propiedades texturales favorables y características ácido-base intrínsecas [45]. En particular, la fase γ -alúmina, que tiene una gran área superficial específica (del orden de 200-250 g/m^2), grandes volúmenes de poros, distribuciones estrechas de tamaño de poro en el rango mesoporoso y propiedades superficiales ácido-base que muy a menudo son adecuadas para lograr mejoras favorables en los rendimientos catalíticos; es un soporte de catalizador importante en las industrias automotriz y de petróleo [46].

A temperatura ambiente, la alúmina absorbe agua como moléculas no disociadas unidas con enlaces de hidrógeno fuertes. A temperaturas más altas, los grupos hidroxilo se forman en la superficie de la alúmina y, con un aumento de la temperatura, se eliminan gradualmente en forma de H₂O. Sin embargo, incluso a 800-1000 °C y en vacío, pequeñas cantidades de agua se mantienen en la alúmina.

Los dos principales parámetros que determinan las propiedades catalíticas de alúmina son la acidez y la basicidad. La acidez-basicidad de Brønsted se define como la capacidad de donación-aceptación de protones y la acidez-basicidad de Lewis como la capacidad de aceptación-donación de electrones. La quimisorción de agua en la superficie de alúmina se considera que es una reacción entre iones de Al, un aceptor de par de electrones (ácido de Lewis), y de iones hidroxilo, su donante (base de Lewis).

Los grupos hidroxilo formados en la superficie de la alúmina se comportan como sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, la deshidratación de dos iones vecinos OH⁻ de la superficie de la alúmina provoca la formación de puentes de oxígeno, sitios básicos de Lewis activos [47].

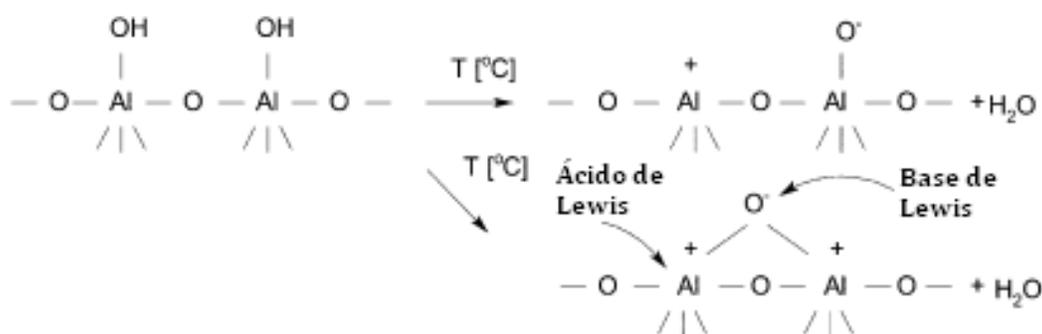


Figura 1.10. Formación de sitios ácidos en la superficie de la alúmina [47]

Ambos sitios, los tipo Brønsted y los sitios ácidos de Lewis se cree que son los centros catalíticos en la alúmina [48].

Los soportes basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido ampliamente empleados para la reacción de reformado de etanol por el aporte de su elevada área superficial y por la buena resistencia química y térmica que presentan bajo las condiciones de reacción. Sin embargo, cuando se trabaja a temperaturas superiores a 600 °C es conveniente estabilizarla térmicamente, ya que puede sufrir procesos de sinterizado debidos a cambios de fase [49].

Un inconveniente del uso de este soporte para el reformado de etanol deriva de su elevado número de centros ácidos superficiales, que son activos en la deshidratación de etanol para dar etileno (Reacción 1.14) [50, 51]. La molécula de etileno, como vimos anteriormente, posee una elevada tendencia para evolucionar sobre las fases activas mediante reacciones de deshidrogenación y polimerización formando depósitos carbonosos [26]. Para evitar este problema, frecuentemente se ha modificado la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante adición de cationes básicos (K, Mg, Ca, Ce) para neutralizar los centros ácidos y a la vez favorecer la adsorción de agua y la movilidad superficial de los grupos OH. De este modo, se ha conseguido disminuir la velocidad de formación de coque en los catalizadores soportados sobre alúmina [52, 53].

Otra vía empleada para mejorar los soportes de alúmina en catalizadores de reformado consiste en la adición de soportes básicos como CeO_2 , La_2O_3 o ZrO_2 [55-57], entre otros. Las mejoras se deben a una combinación de sus propiedades superficiales beneficiando la reacción de reformado en lo que respecta a su alta estabilidad térmica y sus propiedades ácido-base [58].

1.3.2.2.2 Ceria

De entre los óxidos de metales de transición, el CeO_2 (ceria) ha sido muy estudiado ya que posee muchas propiedades que lo hacen atractivo para aplicaciones en las áreas de las cerámicas, la catálisis, el censado de gases, como bloqueador de radiación UV, y en celdas de combustible de óxido sólido, entre otras. En catálisis heterogénea se utiliza como

promotor o soporte en varios procesos catalíticos y es un componente clave en la formulación de catalizadores para el control de emisiones nocivas en fuentes móviles [59]. Así por ejemplo, el CeO_2 se emplea en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos en aguas residuales, o bien, en la combustión catalítica de partículas no quemadas a la atmósfera provenientes de máquinas Diesel [60]. En la industria automotriz, el CeO_2 se utiliza en convertidores catalíticos, conocidos como catalizadores de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés), cuyo uso está relacionado a la eliminación catalítica de hidrocarburos no quemados, CO y óxidos de nitrógeno (NO_x) en las emisiones vehiculares [60].

La ceria (CeO_2) tiene una estructura tipo fluorita (Grupo Espacial Fm-3m), con un ordenamiento cúbico centrado en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) en la cual cada ión Ce^{4+} está rodeado por ocho aniones O^{2-} equivalentes situados en los vértices de un cubo, y cada anión O^{2-} está rodeado por un tetraedro de cuatro cationes Ce^{4+} , Figura 1.11.

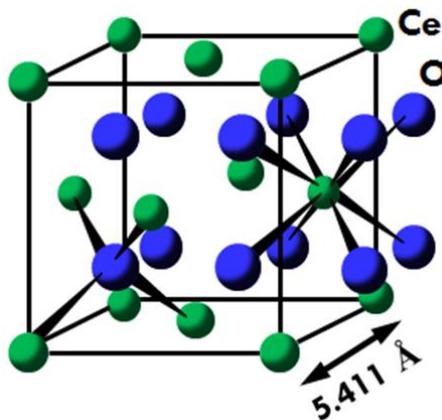


Figura 1.11. Celda unitaria del óxido de cerio (CeO_2).

Una de las propiedades más apreciadas del CeO_2 en la catálisis es su capacidad de almacenamiento de oxígeno (Oxygen Storage Capacity, OSC). Dadas las condiciones, es decir, ambientes ricos o pobres en oxígeno, la ceria funciona almacenando o abasteciendo de oxígeno al medio. Esta propiedad está ligada a la formación de vacancias de oxígeno que se originan por la reducción del ión Ce^{4+} a Ce^{3+} [60]. En este proceso hay

transferencia de dos electrones del oxígeno al Ce, dando lugar a dos especies reducidas Ce^{3+} y una vacancia de oxígeno. La formación de estas vacancias aniónicas da lugar a una fase no estequiométrica, CeO_{2-x} (ceria parcialmente reducida) (reacción 1.26) [61-63].

– **Reacción 1.26**

Por otra parte, la OSC se incrementa al disminuir el tamaño de cristal y/o al impurificarlo con otros cationes di o trivalentes (por ejemplo, Ni^{2+} , Al^{3+}). Estos cationes crean vacancias de oxígeno adicionales en el material, lo que incrementa sus propiedades intrínsecas.

Un problema que presenta la ceria es su baja estabilidad térmica; a altas temperaturas el área específica disminuye drásticamente con un consecuente incremento en el tamaño de cristal, lo que disminuye su capacidad redox. En su función como soporte catalítico esto no es deseable. El mezclado de óxidos permite mejorar las propiedades texturales estabilizando térmicamente el área específica y en algunos casos incrementándola así como modular las propiedades ácido-base superficiales [64].

La ceria funciona por lo tanto como un reservorio de oxígeno que puede ser útil para la gasificación de residuos de carbón generados durante la reacción SRE.

Hipótesis

Al preparar un soporte mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ se espera conjuntar, por un lado, la estabilidad térmica de la alúmina (Al_2O_3), manteniendo una gran área superficial en el soporte para depositar la fase activa (Ni), y por otro, las propiedades intrínsecas del óxido de cerio (CeO_2) que a su vez, coadyuvarán en la eliminación de residuos de carbón en el catalizador incrementando su estabilidad en condiciones de reacción.

Objetivo general

El presente proyecto tiene como objetivo general el estudio de las propiedades del níquel soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ de composición variable como catalizador para la producción de hidrógeno por reformación de etanol con vapor de agua en condiciones estequiométricas.

Objetivos particulares

- Preparar óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ de composición variable por el método sol-gel y depositar níquel en su superficie utilizando el método de depósito-precipitación con urea.
- Caracterizar los materiales utilizando técnicas físicas y químicas (DRX, TEM, SEM-EDX, $\text{H}_2\text{-TPR}$, TPO).
- Estudiar el efecto de la composición del soporte en las propiedades catalíticas (Actividad, selectividad y estabilidad) de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ durante la SRE.

Capítulo II.

Parte experimental

Para la preparación de los catalizadores, su posterior caracterización y estudio de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua, se realizó el trabajo experimental descrito a continuación.

2.1 Síntesis de los catalizadores

2.1.1 Proceso Sol- Gel

Este método es comúnmente utilizado para la preparación de polvos, películas delgadas y membranas. Las principales ventajas del método sol-gel residen en la posibilidad de controlar la microestructura y la homogeneidad de la muestra. Las características y naturaleza del producto son moduladas mediante los precursores utilizados durante la etapa de síntesis, la presencia de aditivos ácidos o básicos, el disolvente y varias otras condiciones de procesado como la temperatura de secado y calcinado. Dos rutas son conocidas: la ruta de los alcóxidos (preferida por las ventajas que ofrece en aspectos de control y reproducibilidad [65,66]) y la ruta inorgánica. Dependiendo de la ruta que se elija, se obtendrán diferentes propiedades físicas y químicas.

El proceso Sol-Gel involucra inicialmente la formación de una suspensión de pequeñas partículas sólidas (Sol) del orden de 1 a 100 nm [65] y la posterior condensación de las partículas en una red tridimensional que produce un gel. Este gel, es un material difásico que consiste en un sólido encapsulando a un disolvente.

Los alcóxidos con los precursores más utilizados en este método, debido a que reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción se denomina hidrólisis y se representa de la siguiente forma:

Reacción 2.1

Donde $M^x(OR)_x$ es un alcóxido y ROH un alcohol.

Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presentes, la hidrólisis puede ser completa (si todos los grupos OR son reemplazados por OH), por ejemplo:

Reacción 2.2. Hidrólisis completa

o parcial

Reacción 2.3. Hidrólisis parcial

De forma simultánea a la hidrólisis, el alcóxido parcialmente hidrolizado sufre reacciones de condensación con otras especies similares, originándose enlaces -M-O-M- (M es el átomo metálico del alcóxido).

Reacción 2.4

Reacción 2.5

Este tipo de reacciones son muy parecidas a las de polimerización. A medida que se producen las reacciones de condensación, las moléculas se hacen más extensas en número y tamaño. Cuando la polimerización ha avanzado lo suficiente, se forman pequeñas estructuras que constituyen el sol, y cuando la concentración es ésta es lo suficientemente grande, por el incremento de enlaces entre cruzados M-O-M, se colapsan formando un gel. Ambas reacciones toman lugar al mismo tiempo, y las características estructurales y superficiales de los materiales sintetizados por este método, pueden ser controlados por las condiciones de reacción.

El tipo de gel que se obtenga, dependerá del tipo de secado que se aplique. Si el secado se realiza de manera convencional (evaporación del disolvente) tal y como se realizó durante

este trabajo, se produce una gran contracción y rotura de gel. A este tipo de gel se le conoce como xerogel. Pero si el secado se realiza por encima de la temperatura y presión crítica, no se produce contracción y los geles obtenidos son altamente porosos y por tanto, difícilmente sinterizables. A este se le conoce como aerogel.

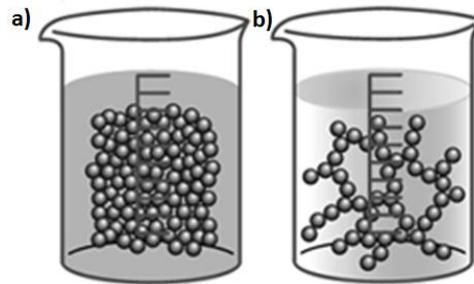


Figura 2.1. Materiales resultantes a) Xerogel, b) Aerogel

La red del óxido se extiende conforme las condiciones de hidrólisis lo permitan. Los enlaces terminales de estos óxidos poliméricos expandidos contienen grupos OH y OR, lo cual hace que la composición total del condensado resultante dependa del tamaño y morfología del polímero. Estos y otros parámetros durante la condensación hidrolítica determinan el tamaño promedio molecular y la distribución final del material.

Todas las reacciones anteriores son muy sensibles a parámetros experimentales tales como: temperatura, presencia de catalizadores ácidos o básicos, cantidad de agua, cantidad y tipo de solvente y presencia de ciertas sustancias que modifican el precursor [65]. Como consecuencia, las propiedades de los geles varían dependiendo de las condiciones experimentales.

La formación de un gel multicomponente puede realizarse a través de la coprecipitación de una mezcla que contenga al alcóxido y una sal inorgánica en caso de no disponer de uno o ambos alcóxidos, como en el caso de este trabajo.

2.2 Síntesis de los soportes

Se utilizó el método Sol-Gel para preparar el óxido Al_2O_3 y los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con las siguientes composiciones: 5%, 10%, 15% y 20% en peso de CeO_2 de acuerdo a la siguiente descripción: El precursor Sec-Butóxido de Aluminio ($\text{Al}(\text{o-SecBut})_3$) Aldrich se disolvió en etanol con una relación molar etanol/alcóxido = 1.1 y se utilizó hexilenglicol, 2-metilpentano 2,4-diol como agente acomplejante con una relación molar hexilenglicol/alcóxido = 0.86 [56]. Para los soportes mixtos, se utilizó la cantidad de necesaria de Nitrato de cerio ($\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Aldrich como precursor disuelto en propanol y agua en una mezcla 3:1 y se añadió a la disolución del alcóxido. La mezcla fue calentada en agitación continua a una temperatura constante de 100 °C durante 3 horas. Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se llevó a cabo la hidrólisis con agua utilizando una relación molar agua/alcóxido = 5.5. El gel que se obtuvo se dejó añejar a 110 °C por 10 horas y se secó bajo vacío a la misma temperatura. Para finalizar se le dio un tratamiento en flujo de 30ml/min de aire con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 400 °C por dos horas y de 1°C/min hasta los 650 °C durante cuatro horas.

Los soportes serán identificados como AlCeX donde X representa el contenido nominal de ceria (5, 10, 15 y 20% en peso) en la muestra.

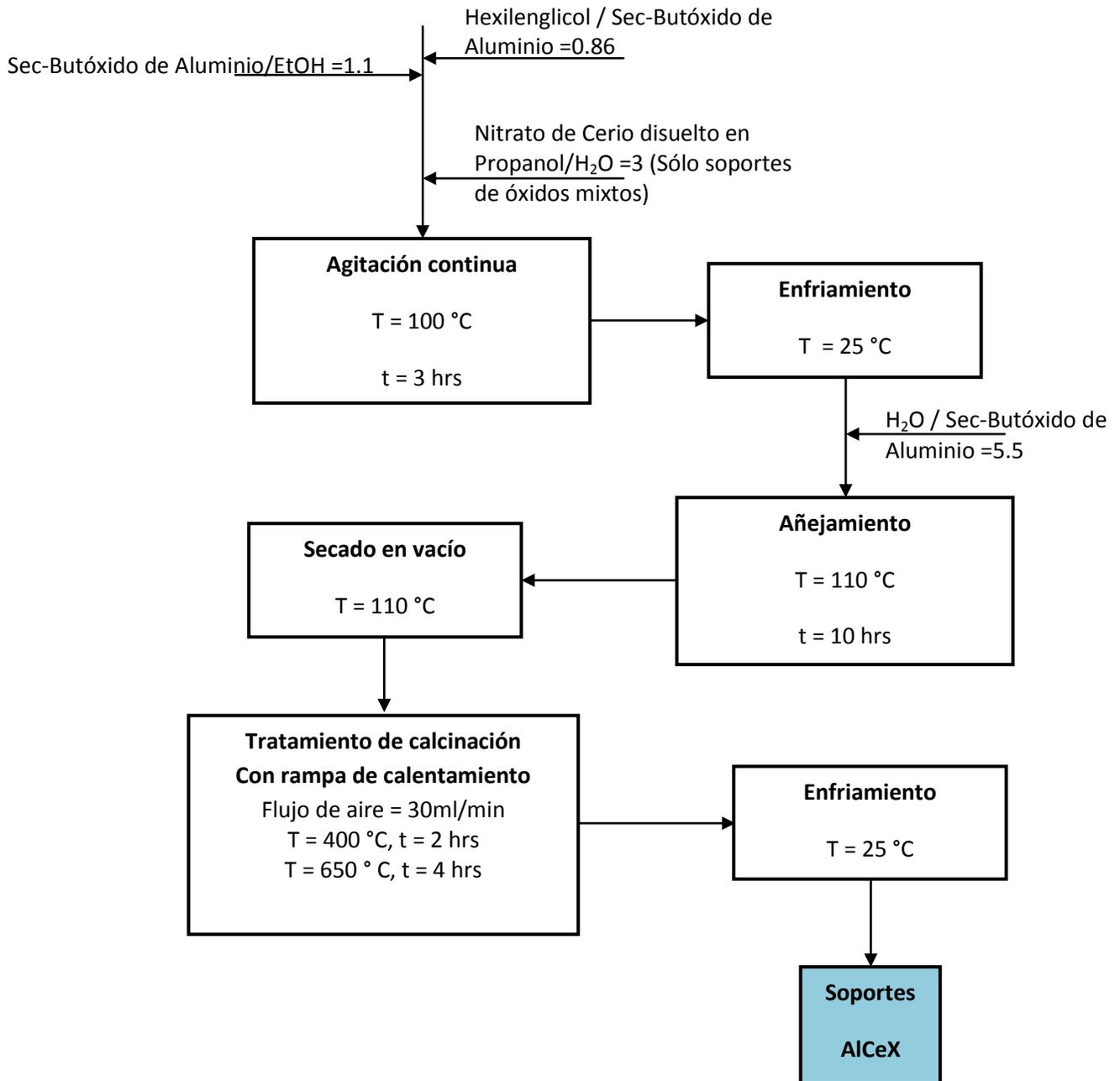


Figura 2.2. Diagrama de proceso de la preparación de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

2.3 Incorporación de la fase activa

Se incorporó el níquel (contenido nominal 10% en peso) a los soportes calcinados utilizando el método de depósito-precipitación con urea (DPU) utilizando como precursor Nitrato de Níquel Hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich, tal y como se describe a continuación.

Se prepararon dos disoluciones; la primera disolviendo 1.651 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la segunda disolviendo 6.819 g de Urea en agua desionizada. Se colocaron ambas disoluciones en un reactor de vidrio enchaquetado. A continuación se puso una barra de agitación y enseguida se agregaron 3 g de soporte. Se hizo pasar un flujo continuo de etilenglicol por las paredes del reactor mediante un recirculador que se programó para que elevara la temperatura del fluido hasta 80 °C y se mantuviera constante durante 12 horas. Este procedimiento se repitió para cada muestra. Transcurrido este tiempo, se dejó reposar la disolución hasta observar una separación de fases. Posteriormente se decantó la mezcla y se filtró el sólido obtenido. Cada muestra fue lavada 2 veces con agua desionizada. Los sólidos obtenidos se secaron a 100 °C en vacío durante 12 horas.

Todos los catalizadores fueron calcinados utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 120 °C manteniendo durante 2 horas y posteriormente con una velocidad de 2 °C/min hasta 450 °C manteniendo esta temperatura por 3 horas.

Los catalizadores serán identificados como Ni/AlCeX, donde AlCeX representa al soporte, tal como se describió en la sección 2.2.

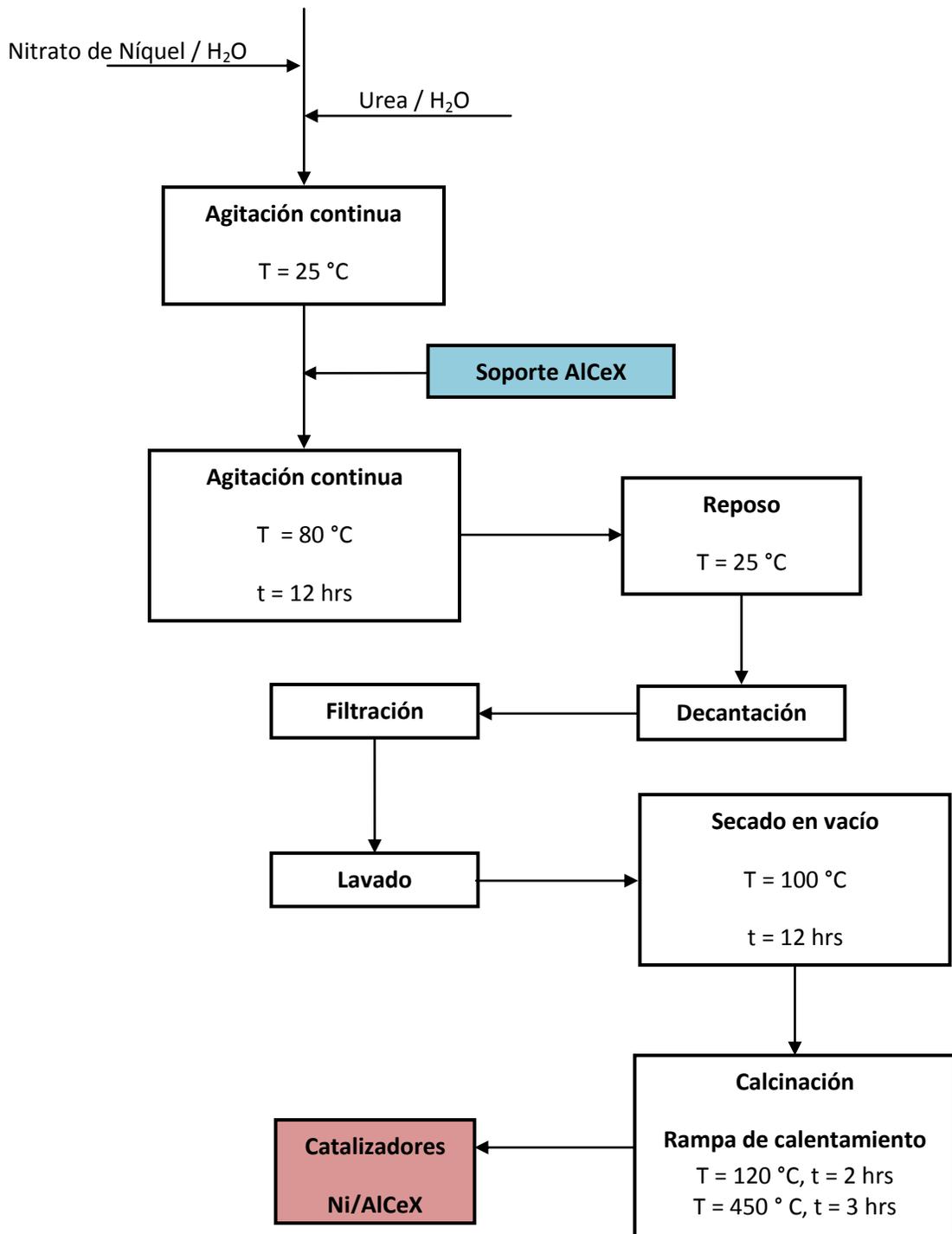


Figura 2.3. Diagrama de proceso de la incorporación de la fase activa (níquel)

2.4 Caracterización física y química de los materiales catalíticos

2.4.1 Propiedades texturales

La adsorción física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ es la técnica de uso más frecuente para la determinación de propiedades texturales en una amplia variedad de sólidos incluidos los materiales cerámicos. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas (a través de fuerzas tipo Van der Waals) y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión de la fase gaseosa a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción-desorción.

La IUPAC [67], clasifica a las isotermas de adsorción en seis tipos:

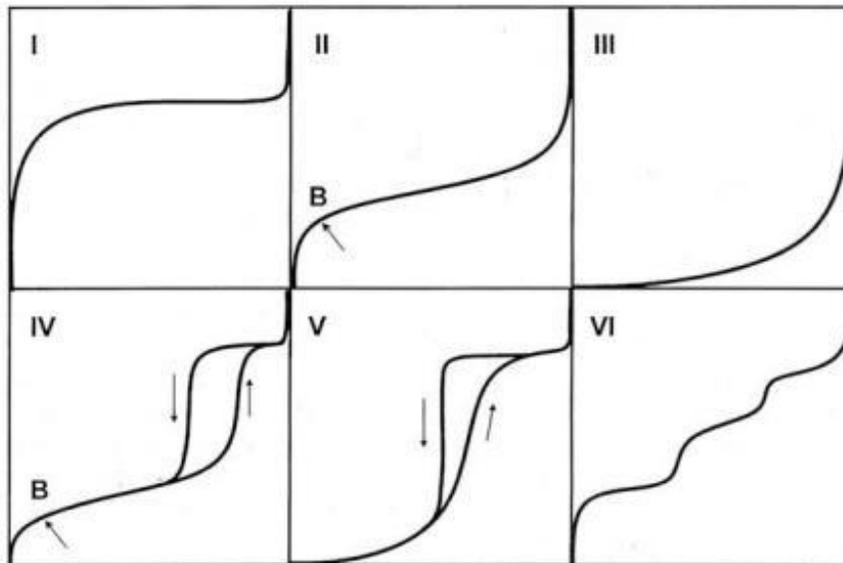


Figura 2.4. Clasificación de isotermas de adsorción según la IUPAC.

La isoterma **Tipo I** es cóncava respecto al eje de las x, aumenta rápidamente a baja presión y posteriormente alcanza la saturación horizontal que representa la formación de una monocapa. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos. La alta

energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones.

Isoterma **Tipo II**: A bajas presiones es cóncava respecto al eje x (presión relativa (p/p_0)), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. En el punto B se asume que se ha completado la formación de la capa monocapa y después empieza la formación de multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

La isoterma **Tipo III** es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

La isoterma **Tipo IV**, a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Esta es una característica de los sólidos mesoporosos.

Isoterma **Tipo V**: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Isoterma **Tipo VI** o isoterma escalonada: es la menos común de todas las isotermas. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Como ya se ha mencionado, cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis (Figura 2.5). Un ciclo de histéresis se debe al proceso de llenado-vaciado de los poros, y está gobernado por el fenómeno de condensación capilar.

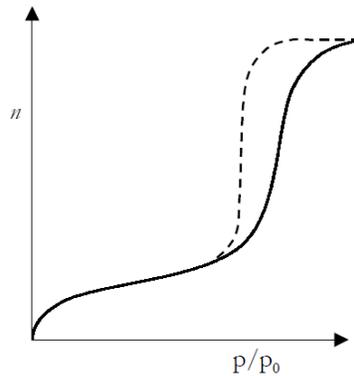


Figura 2.5. Forma general de una isoterma de adsorción-desorción presentando histéresis.

Se han clasificado los lazos de histéresis según la IUPAC tal como se muestra en la figura 2.6. Cada una de estas isothermas está asociada con una o varias estructuras porosas, por ejemplo el lazo de histéresis H_1 se presenta en adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos presentan histéresis tipo H_2 , que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H_3 y H_4 se presentan al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H_4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

La IUPAC reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño:

- Macroporos ≥ 50 nm
- Mesoporos 2 - 50 nm
- Microporos ≤ 2 nm

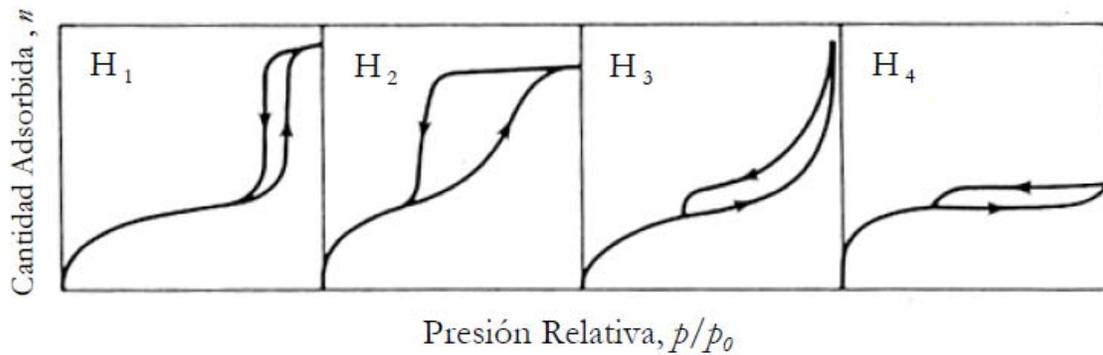


Figura 2.6. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC

A partir de los datos de las isothermas es posible calcular el área específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución. El método más utilizado para la determinación del área específica es el BET, basado en el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [68] el cual está basado en la teoría desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la primera capa (monocapa) es distinto al de las otras capas, y que todas las capas siguientes presentan el mismo calor de adsorción (calor de licuefacción).

La ecuación BET en su representación lineal habitual se muestra en la ecuación 2.1,

$$\frac{V}{V_m} \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{C + 1}{C} \frac{p}{p_0 - p} + \frac{1}{C} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 0 °C) a una presión parcial P de adsorbato.

Po es la presión de saturación del N₂ a -196 °C

Vm es el volumen de gas requerido para formar una monocapa

C es una constante relacionada con la energía de adsorción y está representada por la ecuación 2.2

Ecuación 2.2

Donde α_1 y α_2 son los coeficientes de condensación para la primera y segunda capas
 v_1 y v_2 son la frecuencia de oscilación de las moléculas en la primera y segunda capas
 q_1 es el calor de adsorción para formar la primera capa sobre la superficie desnuda
 q_L es el calor de condensación (es igual para todas las capas, excepto la primera)

El término $\frac{1}{1 - \exp(-\alpha_i v_i)}$ se considera igual a la unidad [68], por lo tanto la expresión se simplifica a

Ecuación 2.3

El área específica (S) de la muestra (área BET) en unidades de m^2/g , una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa, se obtiene a partir de la ecuación 2.4,

Ecuación 2.4

Donde:

V_m es el volumen de gas absorbido en la monocapa (m^3/g)

A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas de N_2/mol de N_2)

M es el volumen molar del gas (m^3/mol de N_2)

N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0.162 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{molécula}$ de N_2)

Por otra parte, el modelo más utilizado para determinar la distribución de diámetro de poro es el BJH (Barret-Joyner-Halenda) [69]. Este modelo toma a las moléculas adsorbidas como una fase homogénea y compresible separada de la fase gaseosa, pero en equilibrio con ella. Dado que toma como base a la ecuación de Kelvin para tratar los efectos

capilares en poros y esta última no es válida para poros cuyo diámetro es menor a 1.8 nm, la confiabilidad del modelo BJH se hace menor a medida que los poros en la muestra se desplazan al intervalo de los microporos ($d \leq 2$ nm). Para este caso el modelo DFT (Density Functional Theory) ha reportado excelentes resultados [70].

Protocolo experimental

El equipo utilizado para la determinación de áreas BET es un analizador de superficies Autosorb-1MP de Quantachrome. Las muestras fueron desgasificadas a 200 °C al vacío ($P=1E-03$ mmHg) en la unidad de desgasificación del equipo antes de realizar las mediciones correspondientes. Las muestras desgasificadas se colocaron en un baño de N_2 a -196 °C con el objeto de obtener la isoterma de adsorción-desorción. Mediante un software que se basa en la teoría BET para calcular el área específica y aproximaciones BJH para el volumen total y diámetro de poro, se estimaron dichos parámetros.

2.4.2 Estructura cristalina

Las técnicas de rayos X se cuentan entre las más utilizadas para el estudio de la estructura cristalina de materiales. Los rayos X se producen al bombardear o chocar un haz de electrones contra una placa metálica que funge como ánodo. Los tubos de rayos X tienen un vacío permanente ($1E-06$ mmHg). Los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. Normalmente los ánodos son de cobre. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos (d) que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ (Figura 2.4). Los experimentos se realizan haciendo un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil

situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma o patrón de difracción proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

La difracción se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas. Los rayos que han atravesado distintos puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud; esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante. Cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí. Por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda (Figura 2.7) y se habla de interferencia constructiva. Puesto que un cristal está compuesto de miles de celdas unidad, este tipo de interferencia entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido por un detector de rayos X, y de esta manera se produce un pico de difracción.

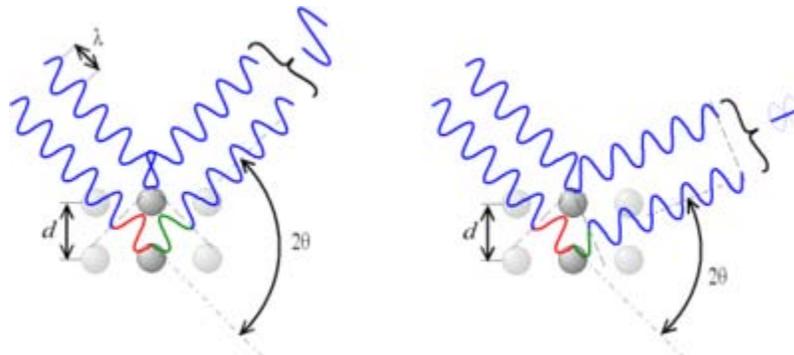


Figura 2.7. Tipos de interferencia en difracción de rayos X

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es $n\lambda$ donde n es la distancia interplanar. Es decir, para que se observe difracción de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como La Ley de Bragg:

Ecuación 2.5

Esta técnica puede utilizarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra:

- Difracción de rayos X de polvos. Aunque hablamos comúnmente de difracción de “polvos”, siendo más estrictos deberíamos hablar de difracción de materiales poli-cristalinos.
- Difracción de rayos X de monocristales

La información que puede obtenerse de un patrón de difracción, es principalmente:

- Distancia interplanar
- Índices de Miller
- Dimensiones de la celda unitaria
- Intensidad relativa de los picos de difracción
- Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos presentes
- Análisis cuantitativo de mezclas de compuestos cristalinos
- Determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura media del pico de difracción

Generalmente se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data) para identificar las diferentes fases cristalinas presentes en un difractograma. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, distancias interplanares, índices de Miller de los planos, etc., y las condiciones bajo las que se hizo el experimento (fuente de rayos X, etc.).

Protocolo experimental

Dada la naturaleza de nuestras muestras se ha utilizado la difracción de rayos X de polvos.

Los experimentos se realizaron utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 con un ánodo de Cu que permite tener una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$). El difractómetro se ha configurado según la geometría Bragg-Brentano y goniómetro vertical $\theta - \theta$. La radiación $\text{CuK}\alpha$ se obtuvo a partir de un tubo de rayos X de cobre a un potencial de 40 kV y 30 mA. Se ha utilizado un filtro de níquel para eliminar la componente $k\beta$ de la radiación. Los difractogramas se capturaron en el intervalo de 6 a 110° con un paso de 0.039 y un tiempo por paso de 52.8s.

2.4.2.1 Determinación del tamaño de cristal

Mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 2.6) es posible estimar el diámetro de los cristales de los distintos compuestos presentes en una muestra.

—————

Ecuación 2.6

Donde B corresponde al ancho del pico a la altura media de la intensidad máxima

k es igual a 0.9

λ es la longitud de onda utilizada durante el experimento Cu igual a 1.54506 \AA .

Esta ecuación se utilizó para estimar el tamaño de cristal del CeO_2 .

2.4.3 Propiedades de reducción (H_2 -TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR, de sus siglas en inglés) es una técnica termo-analítica que proporciona información cualitativa y cuantitativa de la reducibilidad de cualquier especie susceptible de reducirse (óxido, sulfuro, etc.). Esta técnica ayuda a comprender fenómenos ligados a la interacción metal-soporte [71], la influencia de procedimientos de pre-tratamientos en la reducibilidad de la fase activa del catalizador [72], el papel de los aditivos metálicos como promotores de reducción, y en sistemas

multicomponentes, la influencia de una o más fases en la reducción de un sistema específico [73]. La reducción es un paso a menudo crítico, ya que si no se realiza correctamente, la fase activa puede sinterizarse o bien, no alcanzar el grado óptimo de reducción para una aplicación catalítica. Sin embargo no se trata de una técnica simple, la comparación de los resultados reportados en la literatura puede ser a menudo muy difícil, debido a que los perfiles de reducción son sensibles a las condiciones experimentales utilizadas, tales como: la masa de catalizador, el flujo y concentración del reductor, así como, la rampa de calentamiento [74].

En términos generales en la técnica de TPR, un catalizador en forma de óxido (aunque no exclusivamente) se somete a un incremento programado de temperatura en presencia de una mezcla gaseosa reductora (usualmente se utiliza hidrógeno diluido en un gas inerte). La velocidad de la reducción es medida de manera continua a través del monitoreo de la composición de la mezcla reductora a la salida del reactor. La reacción que tiene lugar entre un óxido e hidrógeno para obtener el metal reducido y vapor de agua se representa por la siguiente ecuación:

Reacción 2.6

donde: M representa a un metal de transición.

Cuantitativamente, el valor experimental de la relación MO/H_2 proporciona información acerca de la extensión del proceso de reducción y de manera cualitativa, el perfil de reducción se asocia a la reducción de las diferentes especies presentes en el sólido.

Protocolo experimental

Esta técnica se aplicó a las muestras de los catalizadores previamente calcinados. Los experimentos se realizaron en un equipo RIG 100 que cuenta con un detector TCD, el cual

es utilizado para medir los cambios en la conductividad térmica del flujo de gas que se introduce al sistema; esta señal es convertida a concentración de gas reductor utilizando una calibración previa. La integración del área bajo la curva del perfil de reducción permitió estimar el consumo total de H_2 . Previo al TPR, las muestras fueron acondicionadas; se colocaron 0.025 g de muestra en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y se les hizo pasar un flujo de 30 mL/min de aire a 300 °C por una hora. Posteriormente se purgó el sistema con una corriente de N_2 por media hora a la misma temperatura y finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente sin suspender el flujo de N_2 . Como gas reductor se utilizó un flujo 30 mL/min de una mezcla de H_2 al 5% en Helio, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

Para cuantificar la cantidad de H_2 consumido en el experimento se determinó el factor de calibración F_C [mmol H_2 /unidad de área] utilizando una mezcla CuO-SiO₂ al 10%. En el experimento se colocaron 0.1 g de muestra en el reactor de cuarzo de lecho fijo y se le hizo pasar un flujo de 60 ml/min de H_2 5%/He con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

Tomando en consideración la cantidad de CuO presente y la reacción estequiométrica de reducción del CuO que tiene lugar

Reacción 2.7

el factor de calibración obtenido fue $F_C =$.

Para estimar el H_2 consumido por cada muestra, se multiplicó el factor de calibración por cada una de las áreas obtenidas en los perfiles de reducción. El área bajo la curva se estimó utilizando el software OriginPro 8.

2.4.4 Distribución de tamaño de partícula y nano-estructura

La microscopía electrónica es una técnica poderosa de caracterización de materiales. Por sus características, es una herramienta importante para la conocer la estructura cristalográfica y la morfológica de nano-materiales además de proporcionar información acerca de la composición química.

La interacción de un haz de electrones con una muestra (figura 2.8) produce diferentes señales relacionadas con: electrones retro-dispersados, elástica e inelásticamente dispersados y otras señales que contienen información química y de la estructura cristalina de la muestra.

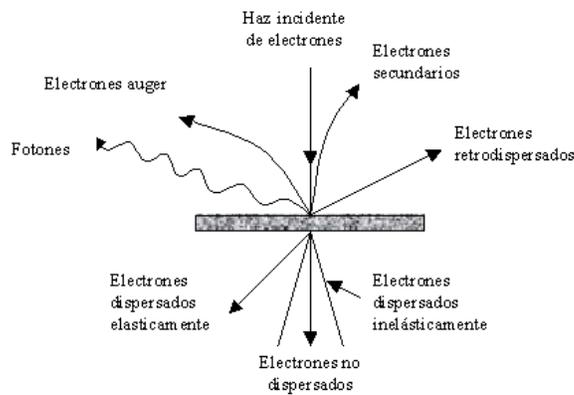


Figura 2.8. Señales producidas al interactuar un haz de electrones con una muestra

La dispersión elástica ocurre cuando los electrones incidentes interactúan con el campo de potencial de los electrones de capas internas y los núcleos de los átomos que constituyen el material sin pérdida de energía, mientras que la dispersión inelástica se da cuando los electrones incidentes interactúan con los electrones de la muestra perdiendo energía. Este y otros tipos de señales, son utilizadas para obtener información de las muestras a través de la Microscopía Electrónica en sus diferentes variantes.

2.4.4.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión ha sido muy utilizada para la caracterización de la fase activa de catalizadores soportados, determinándose el tamaño promedio de partícula de fase activa, la distribución de las partículas metálicas en el catalizador, los cambios morfológicos ocasionados por los diferentes tratamientos térmicos a los que se someten las muestras y la orientación y configuración de la estructura cristalina del material [75].

En general, un microscopio electrónico difiere de un óptico en que el bombardeo de electrones reemplaza a los rayos de luz y las lentes electromagnéticas a las ópticas. Esto mejora mucho la resolución, ya que ésta, es proporcional a la longitud de onda λ del haz incidente. Así cuanto menor es λ , menor es el tamaño que podemos diferenciar en el microscopio, lo que significa una mayor resolución.

El poder de resolución es una medida de la capacidad para distinguir un objeto de otro; es la distancia mínima que debe haber entre dos objetos para que sean percibidos como objetos separados. Generalmente, al incrementar el aumento se puede obtener una imagen de tamaño más grande, pero también más borrosa y en la que no se visualizan los detalles más finos. Por lo tanto, a la hora de la observación microscópica, no es sólo importante el aumento generado por las lentes, sino también la resolución del microscopio.

El poder de resolución de un microscopio electrónico convencional es de alrededor de 0.2 nm; 1000 veces más que el de uno óptico.

Comúnmente se utiliza una técnica de construcción de imágenes por contraste de difracción, donde la condición de Bragg (Ecuación 2.3) es satisfecha para un solo haz difractado. Si para la formación de la imagen únicamente se utiliza el haz transmitido

correspondiente a la dirección del haz incidente (haz primario) se obtiene una imagen de campo claro. Si solo se utilizan electrones dispersados para la formación de la imagen, se obtiene una imagen de campo oscuro.

2.4.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Si durante el análisis se utiliza la señal de los electrones secundarios (Figura 2.5) podemos formar una imagen de alta resolución (~3nm) en un microscopio electrónico de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido, (SEM por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado haciendo barridos sobre la superficie de la muestra. 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 algunas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie (electrones secundarios). Es el tratamiento de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen. Generalmente, estos microscopios emplean cañones termoiónicos convencionales que operan entre 5 y 50 keV, correspondiendo esta energía a electrones con una longitud de onda entre 0,17 y 0,05 Å. Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas que constituyen un material y que pueden relacionarse con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador.

2.4.4.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis elemental de muestras a través del SEM es el analizador EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) con el cual, es posible identificar la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en una muestra. Además de la obtención de una distribución de elementos químicos en un punto concreto de la muestra, existen dos formas gráficas de obtener información de la señal de rayos X: a) los perfiles de línea que permiten identificar gráficamente la variación de la concentración de uno o varios elementos entre dos puntos; y b) los mapeos que sirven para ver gráficamente la distribución de los elementos en la zona seleccionada, asignando un color diferente a cada uno. Los mapeos también ofrecen imágenes semi-cuantitativas de la concentración de los elementos mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona.

Protocolos experimentales

TEM

La caracterización de los materiales se realizó con un equipo JEM-2010F FASTEM, tipo FEG (Field Emission Gun) con filamento de ZrO₂/W Schottky con un voltaje de aceleración de 200 kV y resolución punto a punto de 0.19 nm. Para su observación en el microscopio la muestra fue preparada haciendo una dispersión del sólido (previamente pulverizado en un mortero de ágata) en isopropanol de la que se tomó una gota para ser depositada en una rejilla de cobre recubierta carbón amorfo. Se analizaron muestras antes de reacción con contenido de CeO₂ de 0, 10 y 20% en peso, de catalizadores previamente reducidos en H₂ a 650°C. Otro grupo de muestras de catalizadores con la composición ya mencionada, resultantes de la reacción de desactivación fueron también observadas.

Se utilizó la ecuación 2.7 para estimar el tamaño de partículas de níquel a partir de las micrografías obtenidas.

Ecuación 2.7

En donde n es el número de partículas con el diámetro

SEM y EDS

Las micrografías y observaciones a partir de esta técnica se han efectuado con un microscopio Auriga. La cantidad de muestra necesaria fue muy pequeña. Sobre un porta-muestras cilíndrico se coloca una capa de doble adhesión de grafito sobre el que quedaron pegadas las partículas de la muestra. Se utilizó un voltaje de 30 kV, distancias focales entre 5 y 8.5 mm y se trabajó con un aumento máximo de 1000kx.

2.5 Propiedades catalíticas

La utilización de un catalizador involucra la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad.

2.5.1 Actividad catalítica

En términos generales podemos decir que la actividad es la consecuencia directa del efecto acelerador del catalizador. Se puede expresar en términos de los moles transformados de reactivo en la unidad de tiempo y por masa de catalizador.

En este trabajo, la hemos expresado en condiciones idénticas de flujo de reactivo y masa de catalizador como la conversión del etanol:

Ecuación 2.8

Donde n_{EtOH} representa los moles de etanol alimentado y $n_{EtOH,s}$ los moles de etanol a la salida del reactor.

2.5.2 Selectividad

La selectividad de un catalizador es el efecto orientador hacia la obtención de ciertos productos de reacción. Podemos calcular la selectividad como la cantidad de producto deseado que se forma con respecto a la cantidad total de productos obtenidos. De esta manera, en este trabajo se calculó el porcentaje de selectividad de cada producto de acuerdo a la siguiente expresión,

$$\text{Selectividad} = \frac{n_{i,s}}{\sum n_{j,s}} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Donde $n_{i,s}$ son los moles del producto i en el efluente y $\sum n_{j,s}$ la sumatoria de los moles de cada producto en el efluente

Por otra parte, se realizaron los cálculos pertinentes para la obtención del rendimiento a hidrógeno definido mediante la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento} = \frac{n_{H_2}}{n_{EtOH}} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Donde n_{H_2} son los moles de hidrógeno producidos y n_{EtOH} los moles de etanol alimentado

Protocolo experimental

Se estudió la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en el intervalo de temperatura de 300-500 °C en condiciones estequiométricas (relación molar H₂O/EtOH=3)

en un sistema dinámico operando a presión atmosférica cuyo montaje experimental se muestra en la Figura 2.10. Las partes que lo conforman son: 1) alimentación de gases (H_2 , He, Ar); 2) bomba de inyección de líquidos (mezcla etanol/agua); 3) reactor de cuarzo de lecho fijo y horno; 4) sistema de análisis de reactivos y productos (cromatógrafos de gases). Los experimentos se realizaron utilizando una masa de muestra de 0.250 g (0.050 g de catalizador y 0.200 g de arena de cuarzo). Previo a la reacción a todos los catalizadores se les dio un tratamiento de reducción *in-situ* a 600 °C por una hora en flujo de 5% H_2 /He (60mL/min). Posteriormente el sistema se purga con argón (Ar) a la misma temperatura y la temperatura del horno se fija a 300 °C. La mezcla de reacción (etanol-agua) es alimentada al sistema a través de una bomba de inyección (1 mL/h) y vaporizada a 120 °C en una corriente de argón como gas portador (60 mL/min). El seguimiento de los productos de reacción se realiza a partir de una temperatura de 300 °C, en intervalos de 100 °C mediante cromatografía de gases. El análisis de la reacción a cada temperatura tomó alrededor de 30 min para garantizar la mayor reproducibilidad de los resultados. Se usaron dos cromatógrafos GOW-MAC en paralelo; ambos con detector de conductividad térmica. En el primero se separaron etanol, acetaldehído y acetona utilizando una columna Porapak Q, y en el segundo, con una columna Carboxen 1000, se separaron H_2 , CO, metano, CO_2 , etano y etileno.

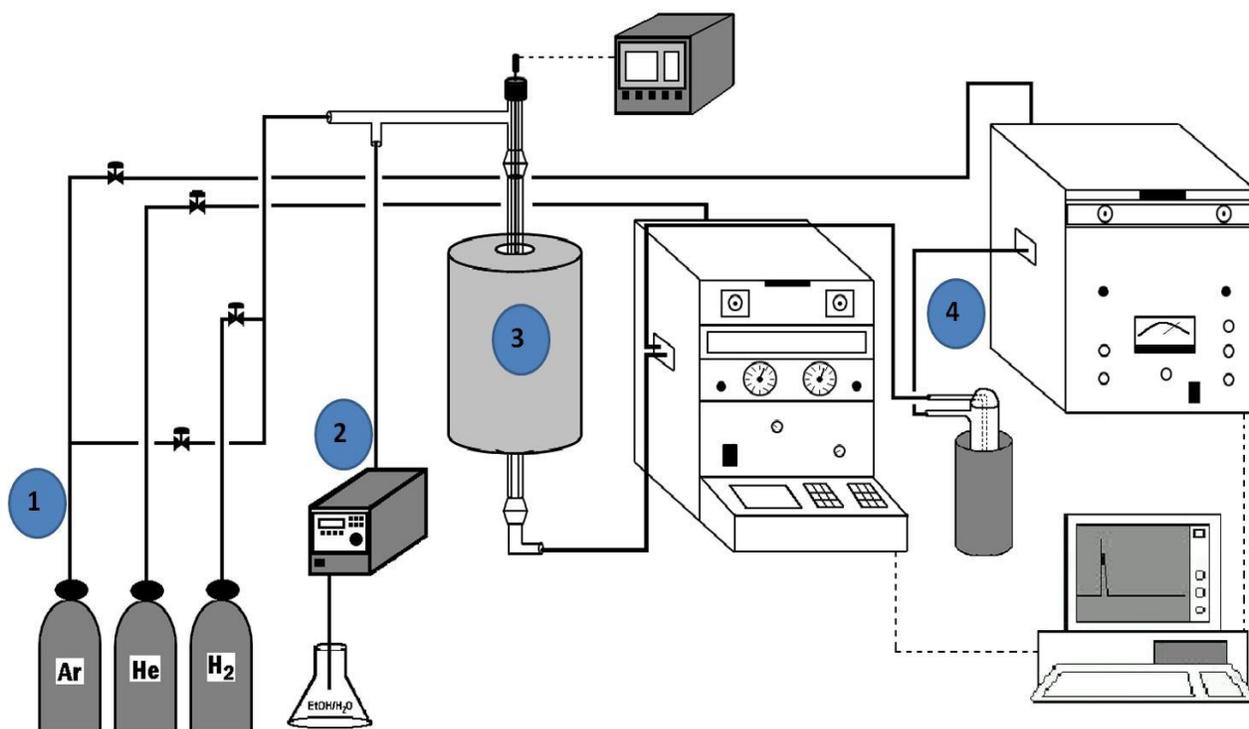


Figura 2.9. Esquema del montaje para la reacción SRE. 1) Alimentación de gases, 2) sistema de bombeo, 3) reacción y 4) análisis de reactivos y productos que consta de dos cromatógrafos de gases.

2.5.3 Estabilidad

La estabilidad del catalizador está directamente relacionada con la vida útil del mismo. Esta propiedad se evalúa mediante el seguimiento de la actividad (conversión) en función del tiempo de reacción. Un catalizador con estabilidad óptima debe permitir amortizar el costo del mismo y la operación del proceso.

Protocolo experimental

Los experimentos se realizaron durante 6 horas haciendo un seguimiento de la conversión de etanol en ese periodo de tiempo. Las muestras fueron sometidas a condiciones forzadas de desactivación a 500 °C disminuyendo la cantidad de agua en la alimentación

(agua/etanol=1). Como ya se ha mencionado en el apartado de antecedentes, la disminución de la cantidad de agua en la alimentación, favorece la formación de carbón en la superficie del catalizador.

Se colocaron 0.010 g de cada catalizador mezclados con 0.040 g de arena de cuarzo en el lecho del reactor a través del cual se alimentó un flujo de 1.0 mL/h de la mezcla etanol/agua con una relación molar 1:1 siguiendo el protocolo antes mencionado manteniendo constante la temperatura de reacción.

2.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Esta técnica permite la caracterización y cuantificación del carbón depositado durante la reacción de reformación húmeda de etanol. El experimento consiste en someter el catalizador a un calentamiento programado al mismo tiempo que se alimenta un flujo de oxígeno (O₂). El seguimiento de la formación de dióxido de carbono (CO₂) está relacionado con la reacción del carbón formado durante la reacción SRE con el oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:

Reacción 2.8

Protocolo experimental

Las muestras analizadas fueron las previamente desactivadas en los experimentos de estabilidad.

Consecutivamente, y en el mismo reactor, para evitar pérdida de masa, se realizó la prueba de TPO dando un tratamiento con flujo de nitrógeno (N₂) desde temperatura ambiente hasta 400 °C durante 1 hora, para después enfriar hasta 200 °C. En seguida se hizo pasar un flujo de 20%O₂ balance He. La prueba se efectuó en el intervalo de

temperatura de 200 °C a 700 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los productos formados fueron seguidos con un espectrómetro de masas Hiden Analytical (HPR20) monitoreando la producción de CO₂ (m/e= 44) y monóxido de carbono (CO) (m/e=28) durante la oxidación.

Capítulo III.

Resultados y discusión

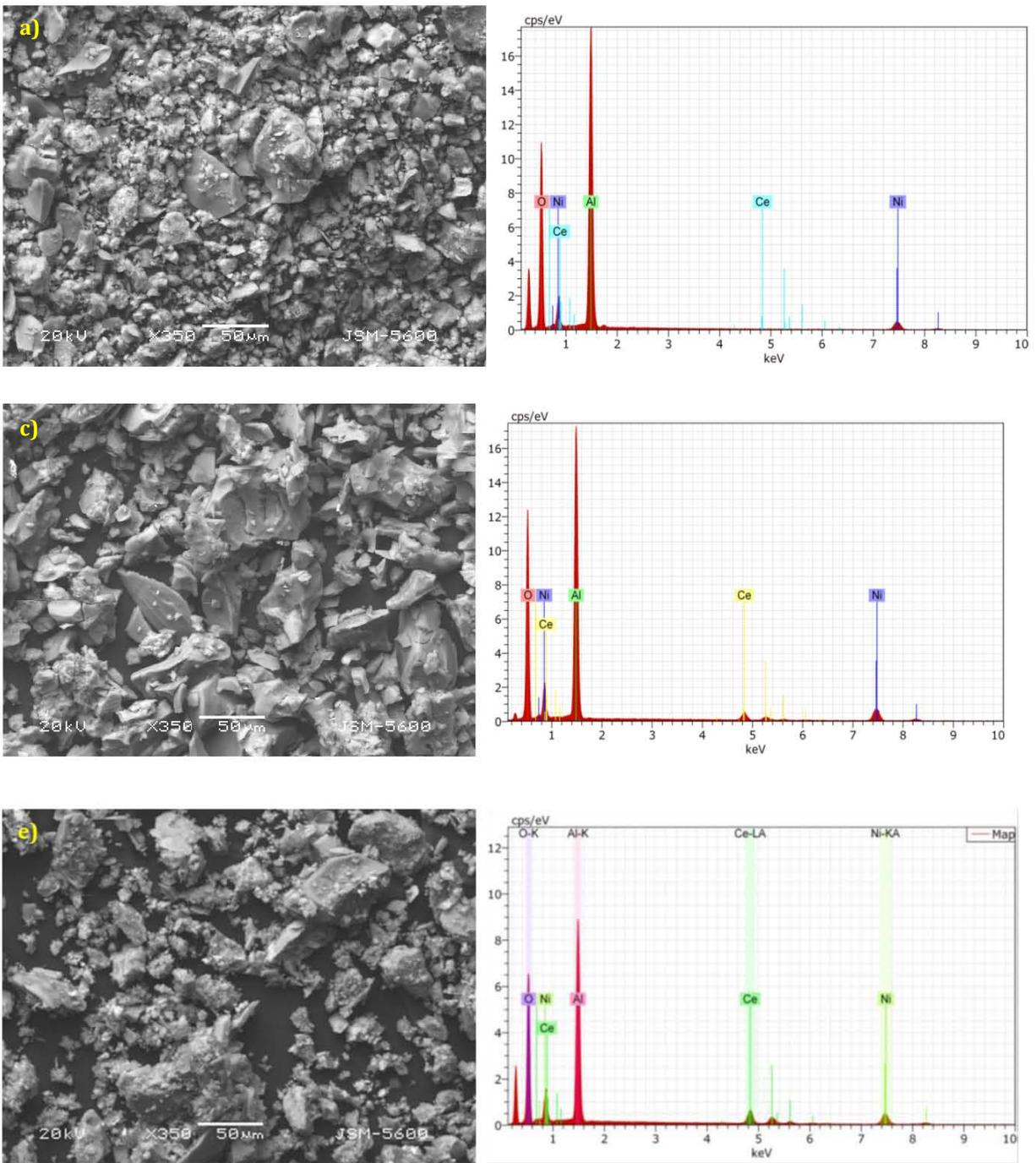
3.1 Análisis elemental y morfología SEM (EDS)

El contenido de níquel y cerio determinado por EDS para cada una de las muestras, se presenta en la Tabla 3.1. Las pruebas evidenciaron que el contenido real de cerio está en muy buen acuerdo con el contenido nominal con excepción de la muestra Ni/AlCe20, donde la cantidad es superior. En el caso del níquel, el contenido de metal determinado por esta técnica es de alrededor del 9% en peso (contenido nominal 10% en peso) con excepción de las muestras Ni/AlCe0 y Ni/AlCe15 las cuales mostraron las pérdidas de níquel mayores. El mapeo elemental sugiere una buena distribución de níquel y cerio en las muestras.

Tabla 3.1. Análisis elemental de los catalizadores por la técnica EDS

Muestra	Elemento (% peso)		
	Ni (experimental)	Ce (experimental)	Ce (nominal)
<i>Ni/AlCe0</i>	7.4	0	0
<i>Ni/AlCe5</i>	8.8	4.1	3.7
<i>Ni/AlCe10</i>	9.2	7.3	7.3
<i>Ni/AlCe15</i>	7.2	10.5	10.9
<i>Ni/AlCe20</i>	9.0	17.1	14.6

En la Figura 3.1 se presentan imágenes representativas obtenidas por microscopía de barrido (SEM) de algunas de las muestras preparadas y sus correspondientes espectros EDS.



**Figura 3.1. Imágenes SEM y espectros EDS de los elementos presentes correspondientes:
a)Ni/AlCe0, c)Ni/AlCe10, y e)Ni/AlCe20**

3.2 Estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de los materiales AlCeX y CeO₂. El patrón de difracción de la ceria corresponde a una ceria comercial (Alfa Aesar) y se incluye para fines de identificación de los picos de difracción en los soportes Al₂O₃-CeO₂ (AlCeX).

Como fase mayoritaria en las muestras AlCeX se identifica la fase γ -Al₂O₃ la cual está caracterizada por picos de difracción debidos a planos (311), (400) y (440) localizados respectivamente a valores 2θ de 37.54, 45.67 y 66.60 grados (JCPDS 50-0741). Como puede verse para la muestra AlCe0, los picos son anchos y poco intensos indicando un material pobremente cristalino. La ceria, por su parte, está caracterizada por un pico intenso localizado a un valor $2\theta = 28.55$ grados debido a la difracción de planos (111) y a otros picos de menor intensidad a valores 2θ alrededor de 33.08, 47.47 y 56.33 grados (JCPDS 34-0394).

Se puede observar de la Figura 3.2 que la incorporación de ceria en la formulación tiene un efecto en la estructura de la alúmina ya que sus picos de difracción disminuyen progresivamente en intensidad a medida que la concentración de ceria se incrementa. En la muestra AlCe₂O, que tiene el mayor contenido de ceria, la señal correspondiente a los planos (311) prácticamente ya no se observa y la intensidad de los demás picos de difracción es mucho menor comparada con la de la alúmina pura (AlCe0).

Por otra parte, la adición progresiva de ceria se caracteriza, para concentraciones superiores al 5% en peso, por la aparición de picos de difracción característicos de la cerianita. En particular el pico de difracción correspondiente a planos (111) incrementa su intensidad conforme aumenta la concentración de ceria en el soporte.

Cuando la concentración nominal de cerio en el soporte es de 5%, el pico de difracción correspondiente al conjunto de planos (111) de la ceria es apenas perceptible.

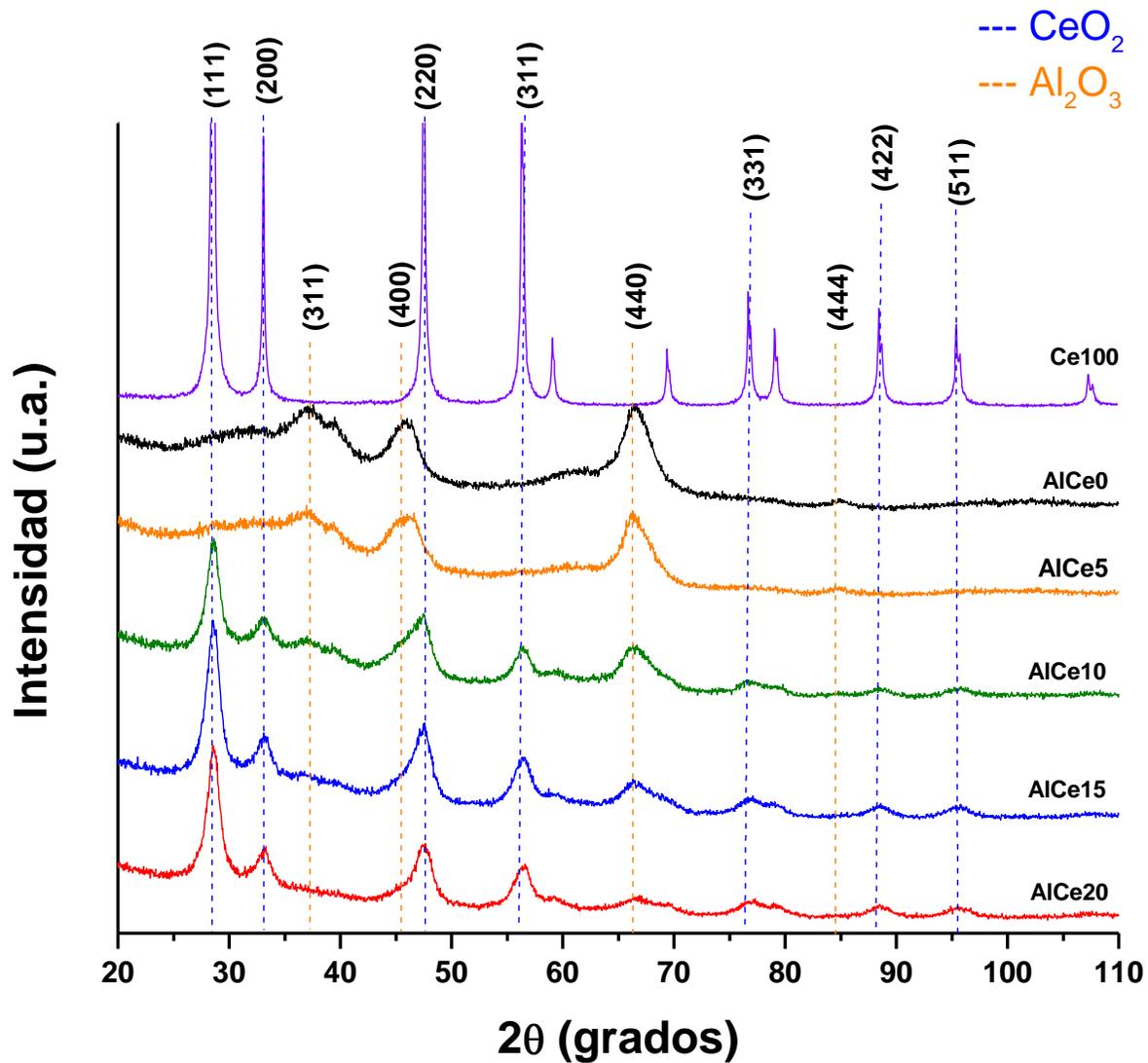


Figura 3.2. Patrones de difracción de rayos X de soportes Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (AlCeX)

La adición progresiva de ceria en la formulación del soporte tiene como consecuencia la aparición de esta fase en el patrón de difracción del material soporte. Sólo para la composición AlCe5 los picos de difracción correspondientes a la ceria son incipientes indicando una fase pobremente cristalina o altamente dispersa.

Después de la incorporación del Níquel se caracterizaron nuevamente las muestras por DRX y los resultados se muestran en la Figura 3.3. Los picos de difracción correspondientes al níquel de acuerdo a la ficha JCPDS 87-0712 se encuentran situados a valores de 2θ muy cercanos a los de picos de difracción de alúmina y ceria ($2\theta = 44.49, 51.85$ y 76.38 grados para los planos (111), (200) y (220) respectivamente) lo que debe dar lugar a un traslape de las señales tal como se observa en el gráfico, sin embargo, además de esto se observan otros efectos relacionados con los picos de difracción de la ceria.

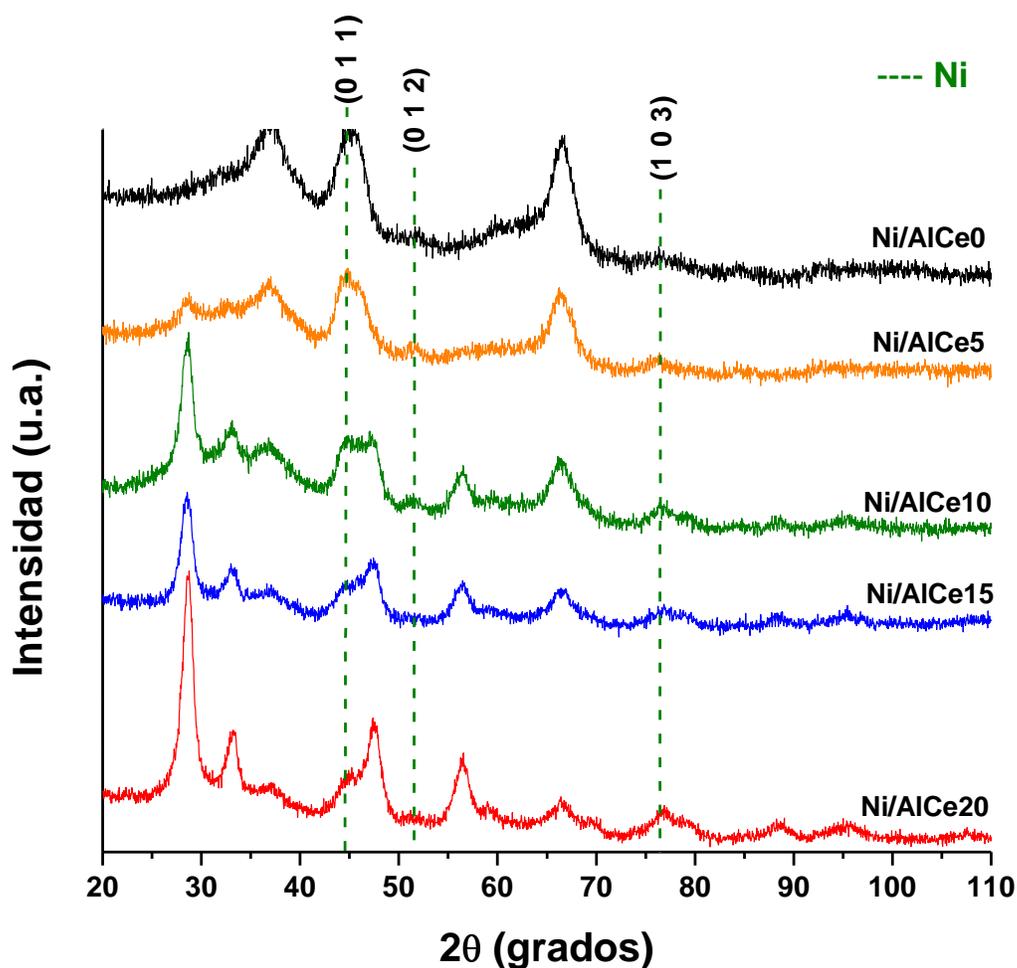


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores Ni/AlCeX

Para un análisis más detallado, realizo a continuación una comparación de patrones de difracción de cada soporte con su respectivo catalizador.

En la figura 3.4 se comparan la γ -alúmina (AlCeO) y el catalizador Ni/AlCeO . Al incorporar la fase activa, seguida de calcinación y reducción de la muestra a $600\text{ }^\circ\text{C}$, se observan modificaciones en los picos de difracción de la alúmina, indicando la presencia de níquel. Se puede apreciar que la forma e intensidad del pico que corresponde a los planos (400) del soporte ha cambiado debido a la presencia del níquel cuyos planos (011) presentan un pico de difracción a valores de $2\theta = 44.49$ grados. Además, se pueden observar contribuciones incipientes debidas a planos (012) y (103) de la fase níquel.

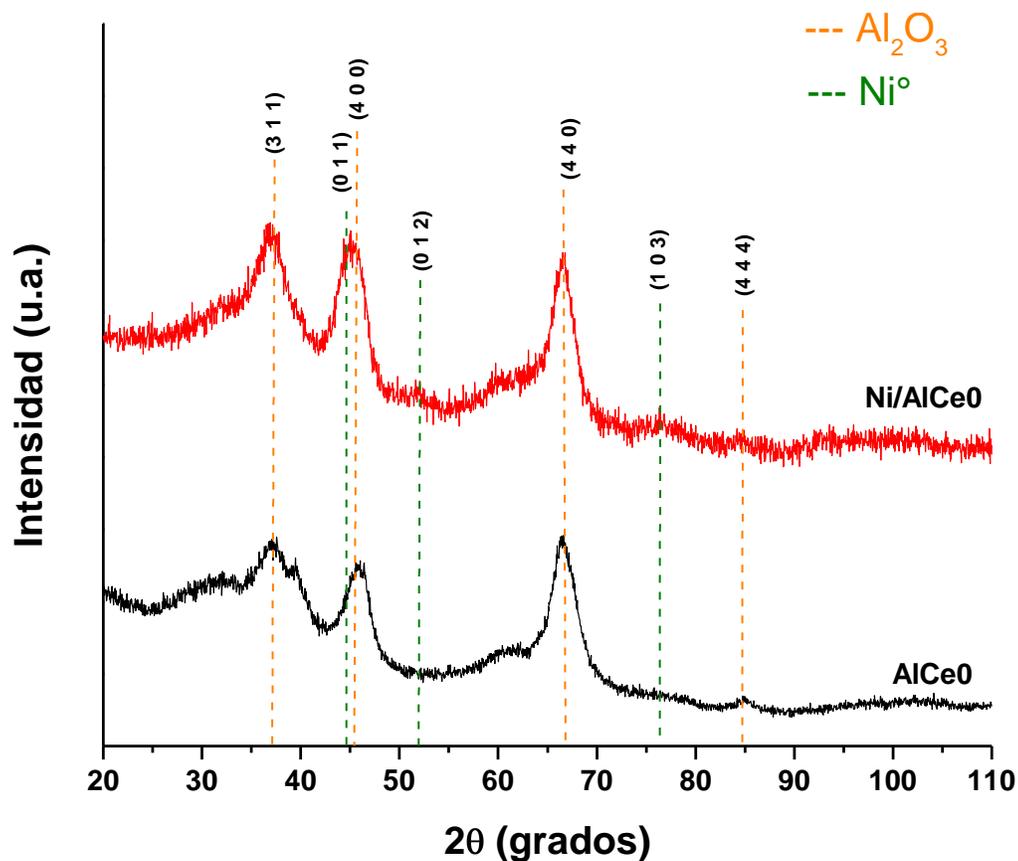


Figura 3.4. Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO_2 del 0%

En la Figura 3.5 se presentan los resultados del catalizador que contiene 5% de ceria en el soporte. Como en el caso anteriormente descrito, la forma del pico de difracción de la alúmina a un ángulo 2θ de 45.67 grados parece modificarse por la presencia de níquel. Por otra parte, los planos (012) del níquel se definen mejor lo mismo que el pico de difracción de la ceria correspondiente a planos (111).

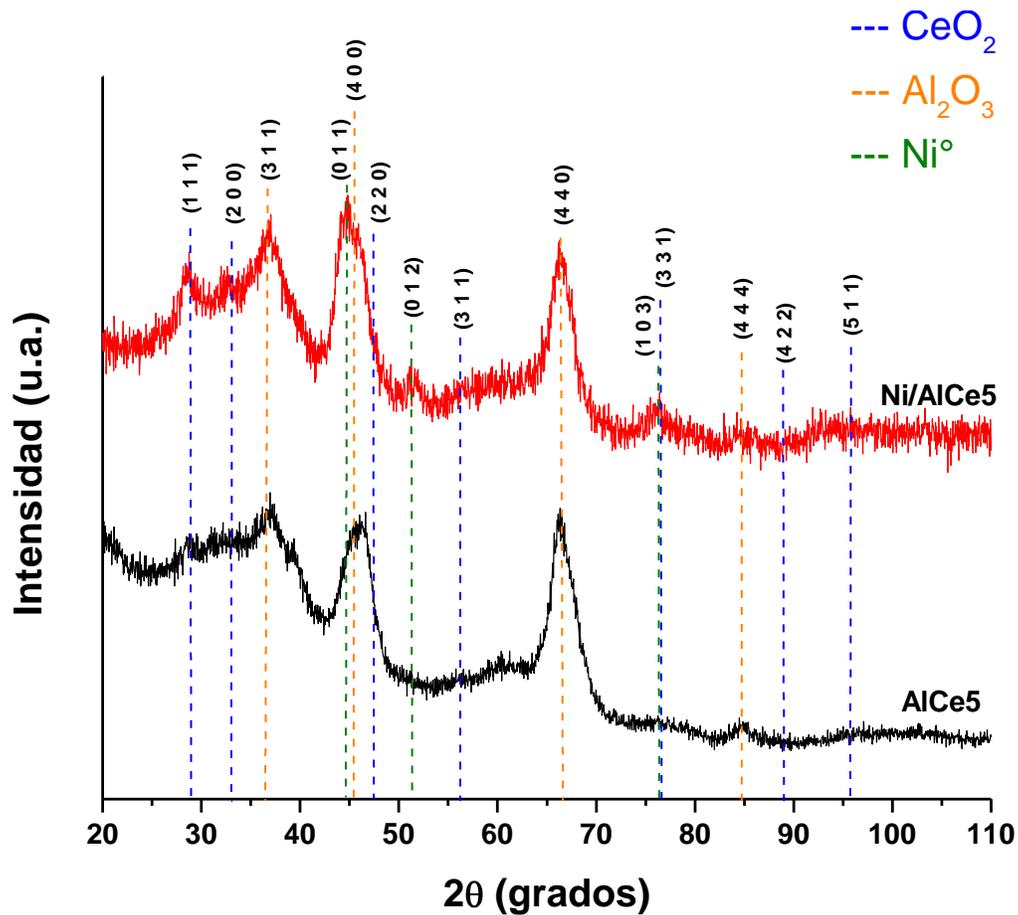


Figura 3.5. Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO_2 del 5% en peso

Cuando el contenido de ceria en el soporte aumenta a 10% en peso, la presencia de la fase níquel, planos (011), es más evidente en los patrones de difracción al comparar al soporte y al catalizador, Figura 3.6. Al llegar a este contenido de ceria, el pico de difracción situado alrededor de 45 grados, se transforma nuevamente dando lugar a un pico en el que la ceria, níquel y alúmina se traslapan formando un pico que presenta dos máximos.

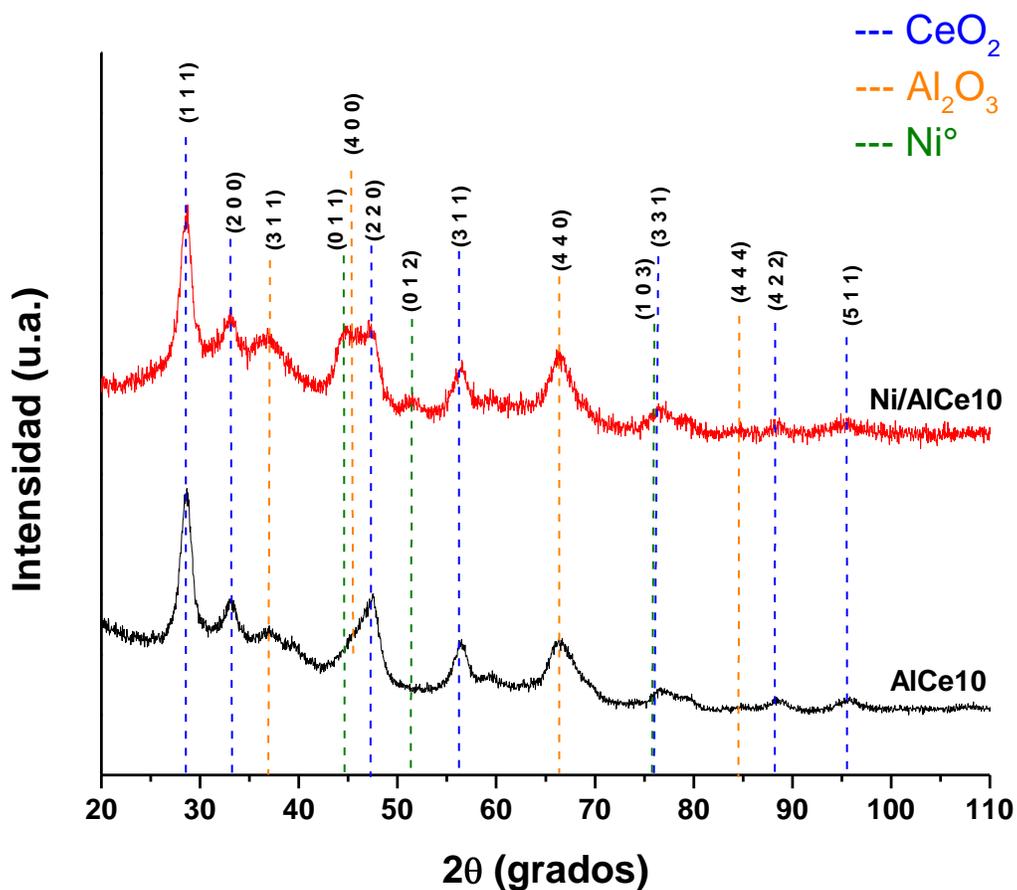


Figura 3.6. Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO_2 del 10% en peso

Al incrementar la cantidad de ceria a 15% en peso, el pico que prevalece en este conjunto es el (220) del CeO_2 , junto con un hombro del lado izquierdo debido a las fases níquel y γ -alúmina (Figura 3.7). Es notoria la disminución de intensidad de la señal proveniente de los planos (111) de la ceria indicando una modificación de su tamaño de cristal.

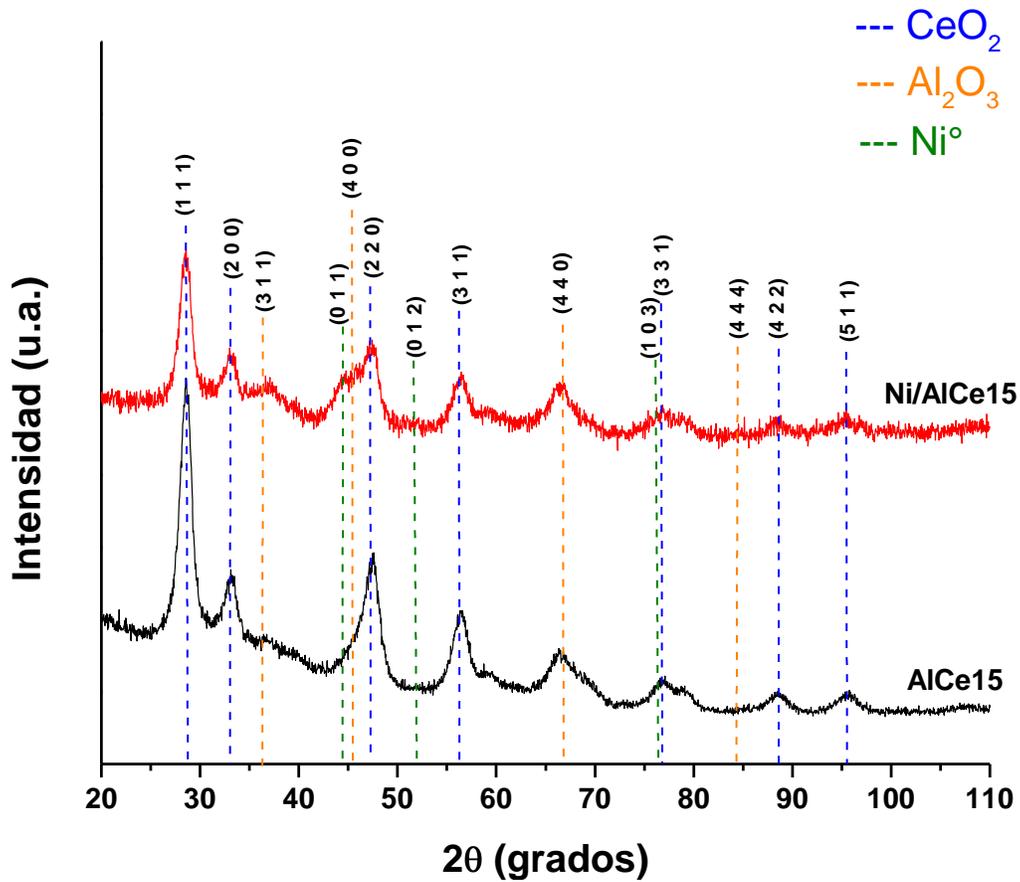


Figura 3.7. Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO_2 del 15% en peso

Al final de la serie de muestras, cuando se ha llegado al máximo contenido de ceria en el soporte que se estudia en este trabajo, la adición de níquel y los tratamientos térmicos realizados llevan nuevamente a una modificación de la intensidad de las señales provenientes de la ceria, lo que es evidente al comparar el patrón del soporte y del catalizador (Figura 3.8).

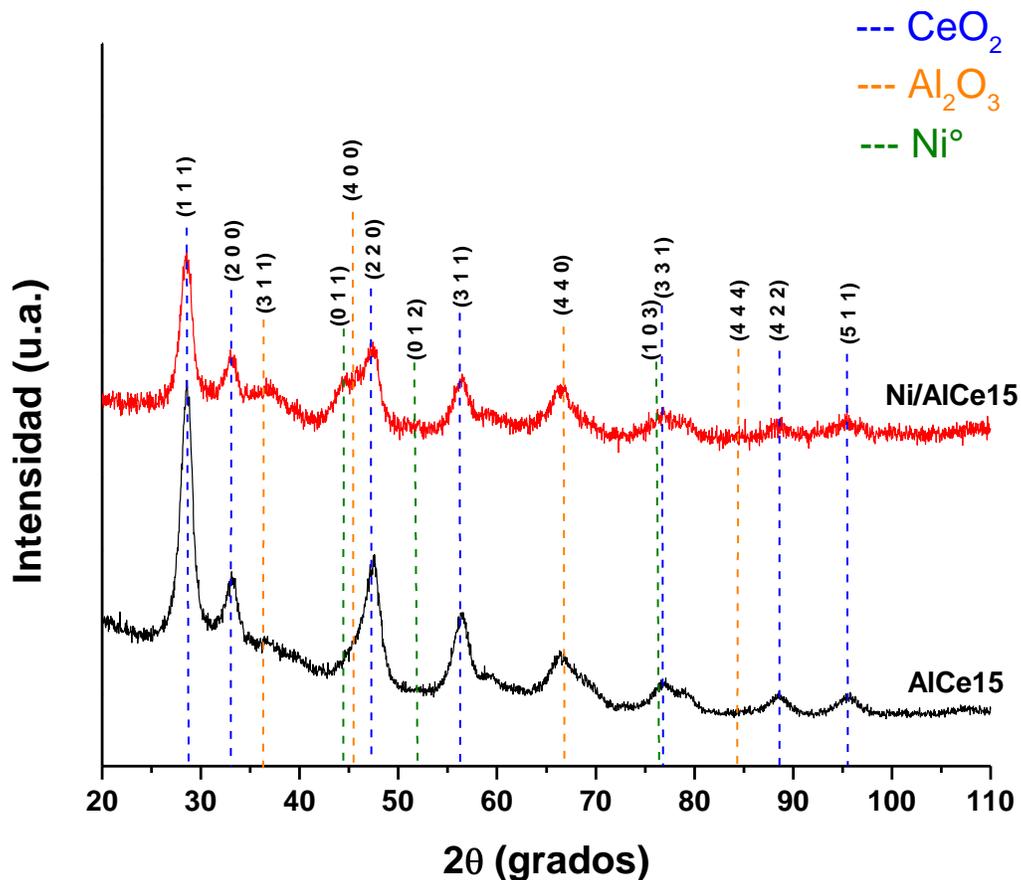


Figura 3.8. Patrones DRX de muestras con un contenido de CeO₂ del 20% en peso

En cada uno de los patrones de difracción analizados para cada pareja de muestras, podemos identificar la presencia de níquel, que aparece como pequeñas contribuciones y modificación de los picos correspondientes a la fase ceria.

Mediante la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de cristal de la ceria utilizando el pico de difracción más intenso correspondiente a planos (111) tanto en los soportes como en los catalizadores con un contenido de 10, 15, y 20% en peso de ceria, (Tabla 3.2).

Tabla 3.2 Tamaños de cristal de CeO₂ en soportes y catalizadores calculados con la ecuación de Scherrer.

Muestra	d _p (nm)
AlCe10	3.7
Ni/AlCe10	7.0
AlCe15	5.6
Ni/AlCe15	6.4
AlCe20	6.5
Ni/AlCe20	7.0

Podemos observar que al incorporar el níquel en el soporte, no se producen cambios significativos en el tamaño de cristal del CeO₂ a excepción de la muestra AlCe10. El aumento en el tamaño de cristal que se observa en este caso, posiblemente indica una menor interacción de la ceria con la matriz, lo que la hace mucho más sensible al tratamiento térmico aplicado durante su síntesis.

El tamaño de cristal del níquel no se determinó mediante la ecuación de Scherrer ya que sus picos de difracción se encuentran traslapados con los de la alúmina.

3.3 Propiedades texturales de soportes y catalizadores

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes se presentan en la Figura 3.9. Podemos observar que todas las isothermas tienen una forma muy similar y presentan un lazo de histéresis que nos confirma que se trata de sólidos porosos. Según la clasificación de la IUPAC, se trata de lazos de histéresis tipo H₁ [76]. Al incorporar el níquel al soporte y realizar el mismo experimento, se obtuvieron las isothermas que se muestran en la Figura 3.10. Como se puede observar, la adición de la fase activa modificó la forma de la isoterma y si bien no son idénticas, son muy similares en forma, presentando un lazo de histéresis tipo H₂. La presencia del níquel tiene un efecto en la estructura porosa de la muestra.

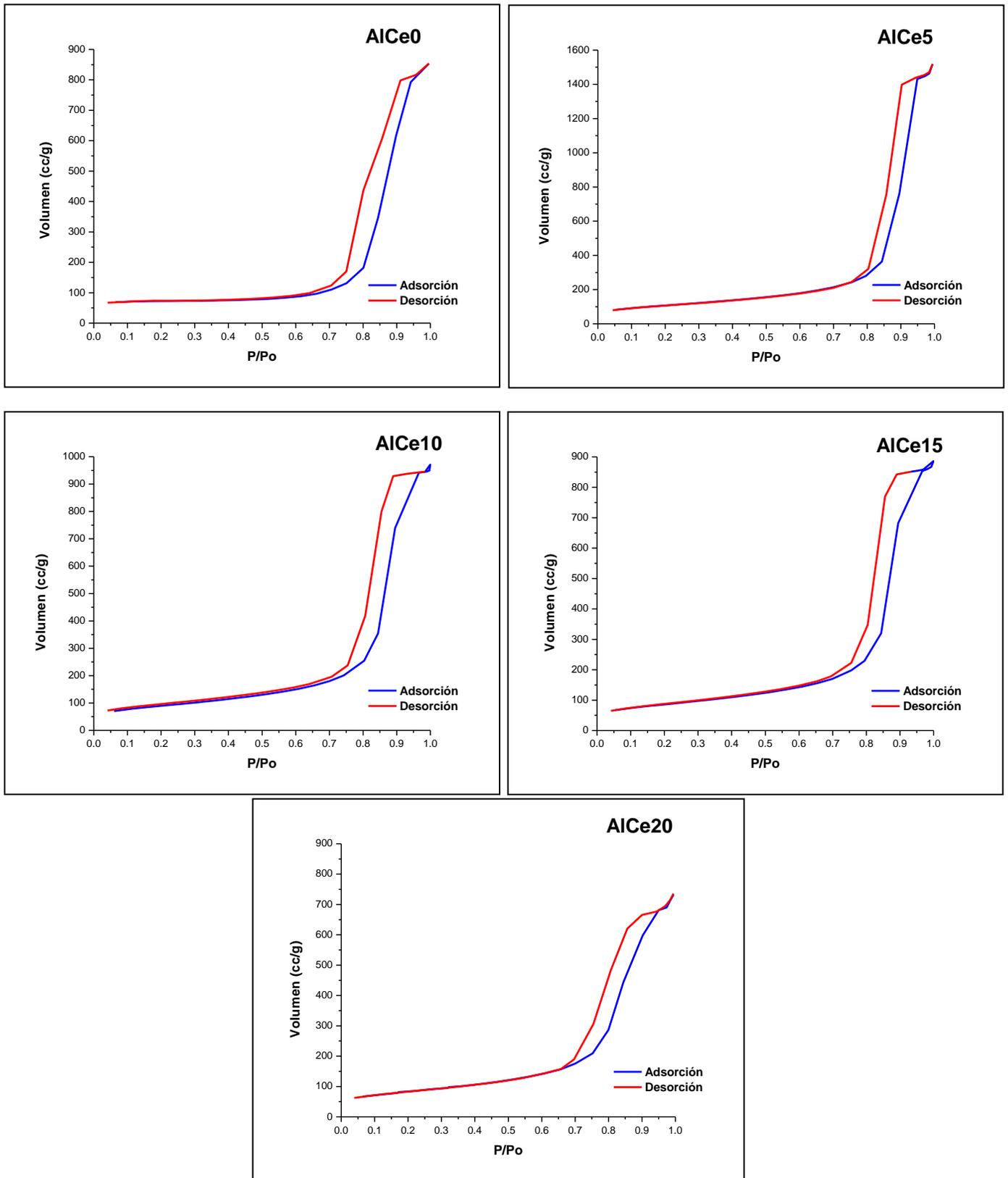


Figura 3.9. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de soportes Al₂O₃-CeO₂

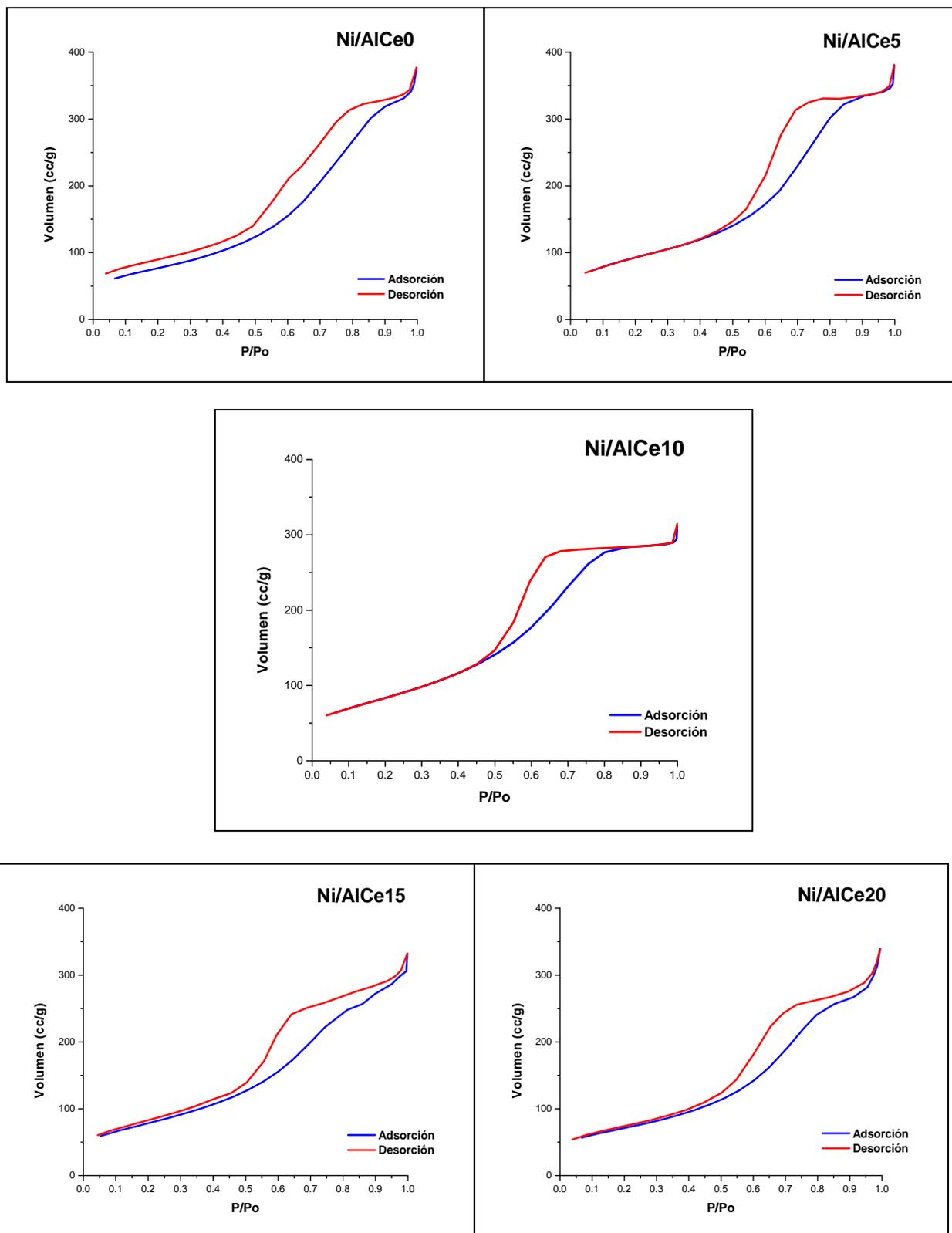


Figura 3.10. Isothermas de adsorción de catalizadores Ni/Al₂O₃-CeO₂

La Figura 3.11 presenta la distribución de tamaño de poro de los soportes calculada utilizando el modelo BJH. En general se observan distribuciones de tamaño de poro anchas, en el intervalo de 57 a 294 Å, lo que nos permite ubicar a la estructura como mesoporosa de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (poros en el intervalo 20-500 Å). En comparación con el trabajo realizado por Sánchez-Sánchez y col. [43], en donde se sintetizaron soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ por impregnación, las muestras preparadas en este trabajo presentan áreas específicas mayores. Asimismo, en comparación a los estudios realizados por Ferreira y col. [77], en donde se utilizó el método sol-gel, los soportes aquí sintetizados, muestran valores superiores de área específica y diámetro de poro (d_p). Aún cuando el método de preparación fue el mismo, sol-gel, es claro que las condiciones de reacción, así como secado, temperatura de calcinación, etc., marcaron la diferencia en estos resultados.

Se han obtenido las distribuciones de tamaño de poro para los catalizadores y se muestran en la Figura 3.12. Para el catalizador Ni/AlCeO, se observa que al incorporar el níquel, la distribución de tamaño de poro del sólido se recorre hacia valores menores, en el intervalo de 23 a 110 Å. En general la adición de níquel, afecta el tamaño de los poros disminuyendo su tamaño medio.

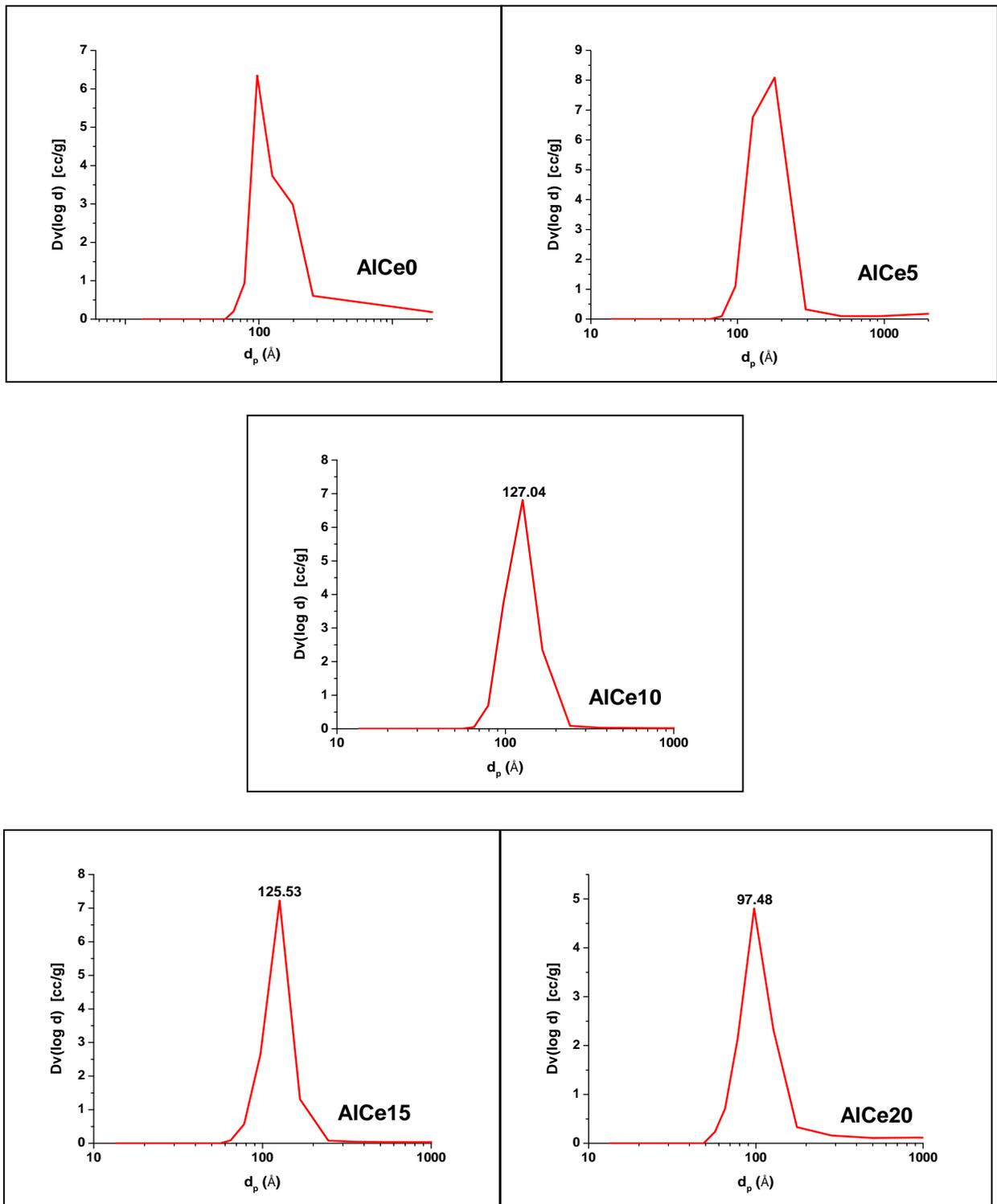


Figura 3.11. Distribución de tamaño de poro de soportes Al₂O₃-CeO₂

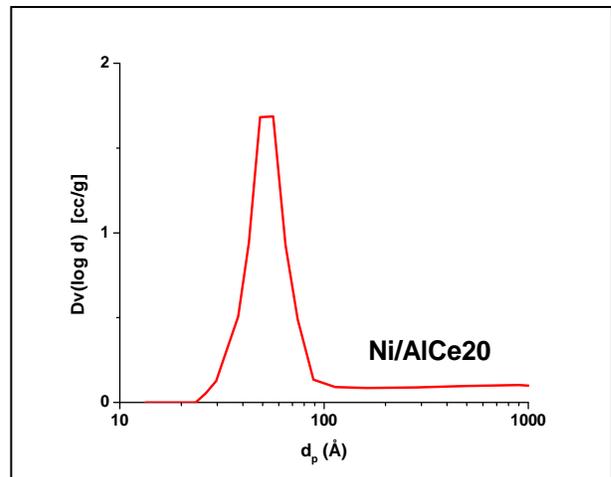
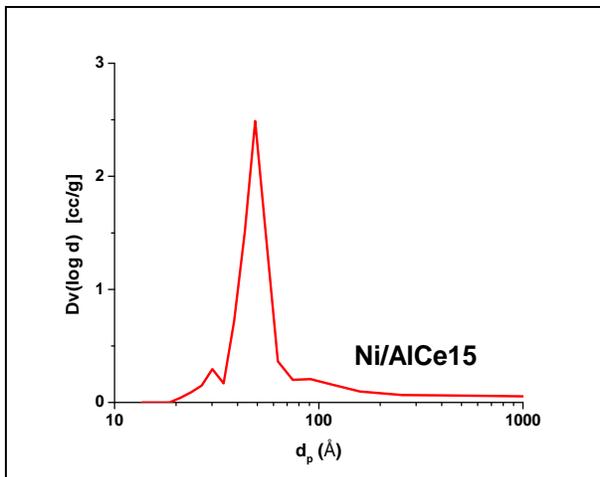
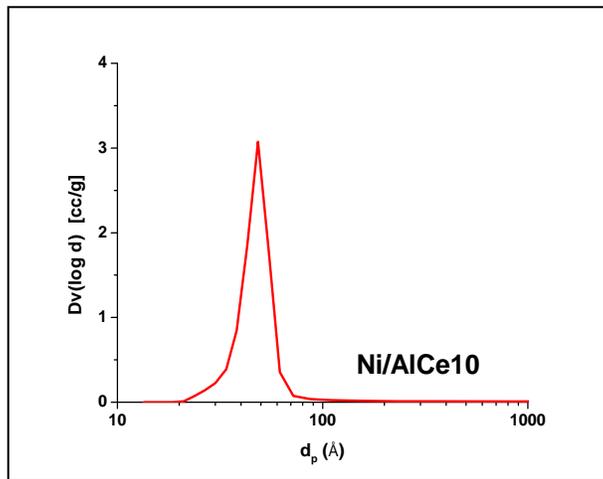
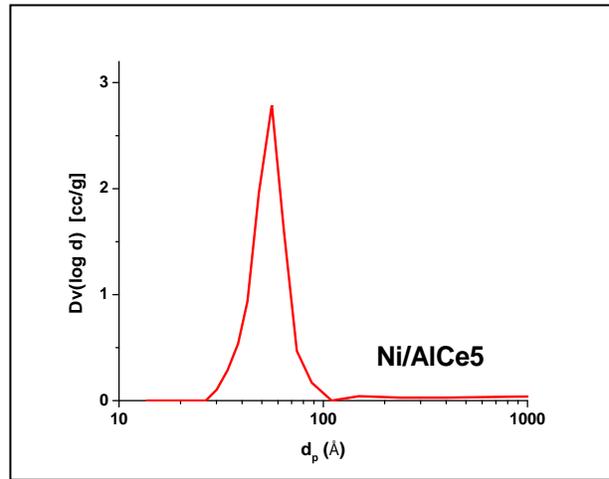
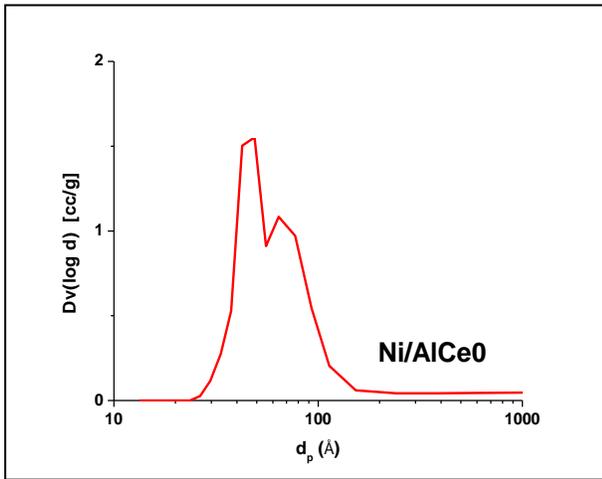


Figura 3.12. Distribución de tamaño de poro de catalizadores Ni/Al₂O₃-CeO₂

En la Tabla 3.3 se concentran los valores de área específica, volumen medio de poro y diámetro medio de poro de soportes y catalizadores resultantes de los experimentos de adsorción física de nitrógeno. En términos generales se puede observar que las muestras tienen áreas específicas en el intervalo 270-380 m²/g. Para los soportes AlCeX, al adicionar 5% p/p de ceria al soporte AlCe0 (Al₂O₃) se observa un incremento en el valor del área indicando un efecto textural de la ceria en la alumina. Sin embargo, para concentraciones de ceria mayores, el área específica disminuye gradualmente. El valor del diámetro medio de poro indica la presencia de mesoporos como se mencionó anteriormente. La tendencia general cuando se incorpora níquel al soporte, es la disminución del área superficial. Esto puede deberse a que el níquel depositado bloquea parte de la estructura porosa.

Tabla 3.3. Área específica (S_{BET}), volumen total de poro (V_p), y diámetro promedio de poro (d_p) de soportes y catalizadores.

	Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cc/g)	d_p (Å)
Soportes	AlCe0	338	1.70E+00	2.01E+02
	AlCe5	381	2.34E+00	2.45E+02
	AlCe10	313	1.49E+00	1.91E+02
	AlCe15	300	1.36E+00	1.82E+02
	AlCe20	290	1.13E+00	1.56E+02
Catalizadores	Ni/AlCe0	273	5.80E-01	8.51E+01
	Ni/AlCe5	326	5.86E-01	7.19E+01
	Ni/AlCe10	309	4.83E-01	6.26E+01
	Ni/AlCe15	284	5.11E-01	7.18E+01
	Ni/AlCe20	253	5.21E-01	8.23E+01

3.4 Propiedades de reducción (TPR)

Los experimentos H₂-TPR realizados a los soportes AlCeX no presentaron consumo de hidrógeno apreciable en el intervalo de temperatura estudiado.

En la Figura 3.13 se presentan los perfiles de reducción de los catalizadores Ni/AlCeX calcinados. Se ha incluido el perfil TPR del óxido de níquel (NiO) para fines comparativos. Los perfiles de reducción están caracterizados por dos regiones de consumo de hidrógeno (Figura 3.13 a); un pico importante es observado en el intervalo de temperatura 450-850 °C, y uno menos definido situado a menor temperatura, entre 200 °C y 400 °C. El máximo del pico de alta temperatura se sitúa entre 620 °C y 660 °C dependiendo de la composición del soporte.

Aparentemente, a medida que se incorpora la ceria en el soporte, la temperatura máxima de reducción se desplaza a temperaturas menores con excepción de la muestra Ni/AlCe15. El consumo de hidrógeno a baja temperatura se presenta en la ampliación (Figura 3.13 b) donde se aprecia que éste es mayor en la muestra Ni/AlCe20. Es de notar que este consumo de hidrógeno ocurre en la zona de reducción del NiO utilizado como referencia que presenta un máximo a 380 °C. Por su parte, la reducción superficial de la ceria ocurre alrededor de los 500 °C [78].

La reducibilidad de catalizadores de níquel soportado ha sido extensivamente estudiada por TPR y de manera general, los picos de reducción a baja temperatura (<400 °C) han sido atribuidos a la reducción de partículas de NiO interaccionando débilmente con el soporte, mientras que picos de reducción a alta temperatura se atribuyen a la reducción de especies complejas de níquel en contacto íntimo con el soporte [79, 80]. Los picos de reducción por arriba de los 600 °C en perfiles TPR de catalizadores de níquel soportado en alúmina han sido atribuidos a la reducción de especies amorfas no estequiométricas de aluminato de níquel altamente dispersas. El níquel en la fase NiAl₂O₄ es muy difícil de reducir a temperaturas inferiores a 700 °C lo que implicaría que su actividad dependería de la temperatura de reducción del catalizador [81]. Por otra parte, especies NiO en interacción débil con el soporte, serían fáciles de reducir pero más propensas al sinterizado, lo que es indeseable.

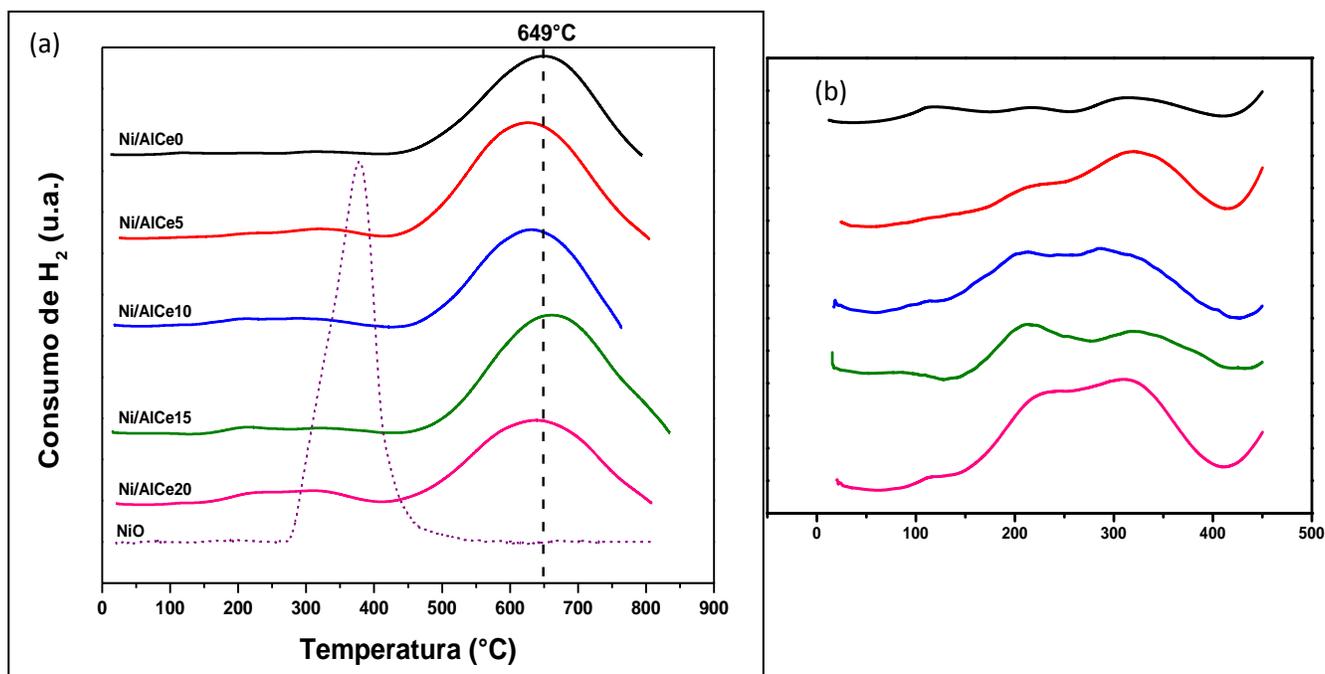


Figura 3.13. Propiedades de reducción (H₂-TPR). (a) Perfiles TPR de catalizadores Ni/AlCe_x calcinados y (b) Ampliación de la zona de baja temperatura.

Los resultados obtenidos por la técnica de TPR, nos dan indicios acerca del tipo de interacción que tiene lugar entre el níquel y los óxidos AlCeX. La presencia del pico de reducción de alta temperatura en todas las muestras, es indicativa de que el níquel está interaccionando de manera importante con el soporte. Con base en la literatura, podríamos asignar en el catalizador Ni/AlCe0 el máximo del pico de alta temperatura (649 °C) a la reducción de una especie de níquel interaccionando fuertemente con el soporte del tipo de la propuesta en la literatura. Dado que la temperatura de calcinación fue sólo de 450 °C la formación de una fase cristalina del tipo aluminato de níquel no es de esperar [81] lo que estaría en buen acuerdo con el hecho de que no es identificada por DRX. Ahora bien, el desplazamiento de este pico de reducción a temperaturas menores cuando la ceria está presente en el soporte, indica que la interacción del níquel con la alúmina se modifica, haciendo la reducción del níquel más fácil. En la muestra con la mayor cantidad de ceria Ni/AlCe20 se observa un consumo de hidrógeno mayor a baja temperatura indicando la presencia de una mayor cantidad de especies NiO en interacción débil con el soporte.

Desde el punto de vista cuantitativo, es posible determinar la cantidad de hidrógeno utilizada en la reducción de la muestra. La estequiometría de la reacción de reducción del NiO () indica que por cada mol de H₂ consumido, se reduce un mol de NiO. Los cálculos arrojan los datos presentados en la Tabla 3.4, donde se aprecia que el consumo experimental de hidrógeno es superior al requerido para la reducción de todo el NiO presente en la muestra. El exceso de hidrógeno consumido podría explicarse asumiendo una reducción de la ceria en el soporte. En la literatura [78] se ha reportado que la ceria tiene un pico de reducción entre los 400 °C y 500 °C que se identifica con la reducción de oxígeno superficial. Además, se sabe que la presencia de metales favorece esta reducción.

Tabla 3.4. Resultados cuantitativos del TPR

Muestra	mmol de H ₂ Experimental*	mmoles de H ₂ Teórico**
Ni/AlCe0	0.0354	0.0248
Ni/AlCe5	0.0410	0.0294
Ni/AlCe10	0.0517	0.0308
Ni/AlCe15	0.0540	0.0241
Ni/AlCe20	0.0353	0.0302

*Moles de H₂ consumidos por mol de níquel (EDS) en el catalizador (experimento TPR)

** Moles de H₂ necesarios por mol de níquel (EDS) en el catalizador

3.5 Tamaño de partículas del Níquel antes de reacción (TEM)

A partir de micrografías obtenidas mediante TEM, de los catalizadores reducidos y antes de reacción, se construyeron histogramas que reflejan la distribución de tamaño de las partículas de níquel depositadas en cada muestra. En la Figura 3.14 se muestran imágenes típicas de los catalizadores Ni/AlCeO, Ni/AlCe10 y Ni/AlCe20 y los histogramas de distribución de tamaño de partícula correspondientes. El tamaño más frecuente para las

partículas de níquel en los catalizadores con 0 y 10% de ceria, se sitúa entre 6 y 7 nm y para la muestra Ni/AlCe20 entre 3 y 4 nm.

Para calcular el tamaño de partícula promedio de níquel en cada muestra, se utilizó la ecuación 2.7, los resultados se presentan en la Tabla 3.5. Se observa que en el soporte AlCe20 el níquel se dispersa mejor dando lugar al tamaño de partícula más pequeño. Podría pensarse que la mejor dispersión del metal es debida a un área superficial mayor, sin embargo, el soporte AlCe20 no es el que tiene el área mayor por lo que el menor tamaño de partícula promedio podría deberse a una interacción mayor con el soporte.

Se ha reportado en la literatura la obtención de tamaños de partícula de níquel de 1.8 nm utilizando el método DPU para preparar catalizadores Ni/TiO₂-P25 indicando la importancia de la interacción con el soporte [82].

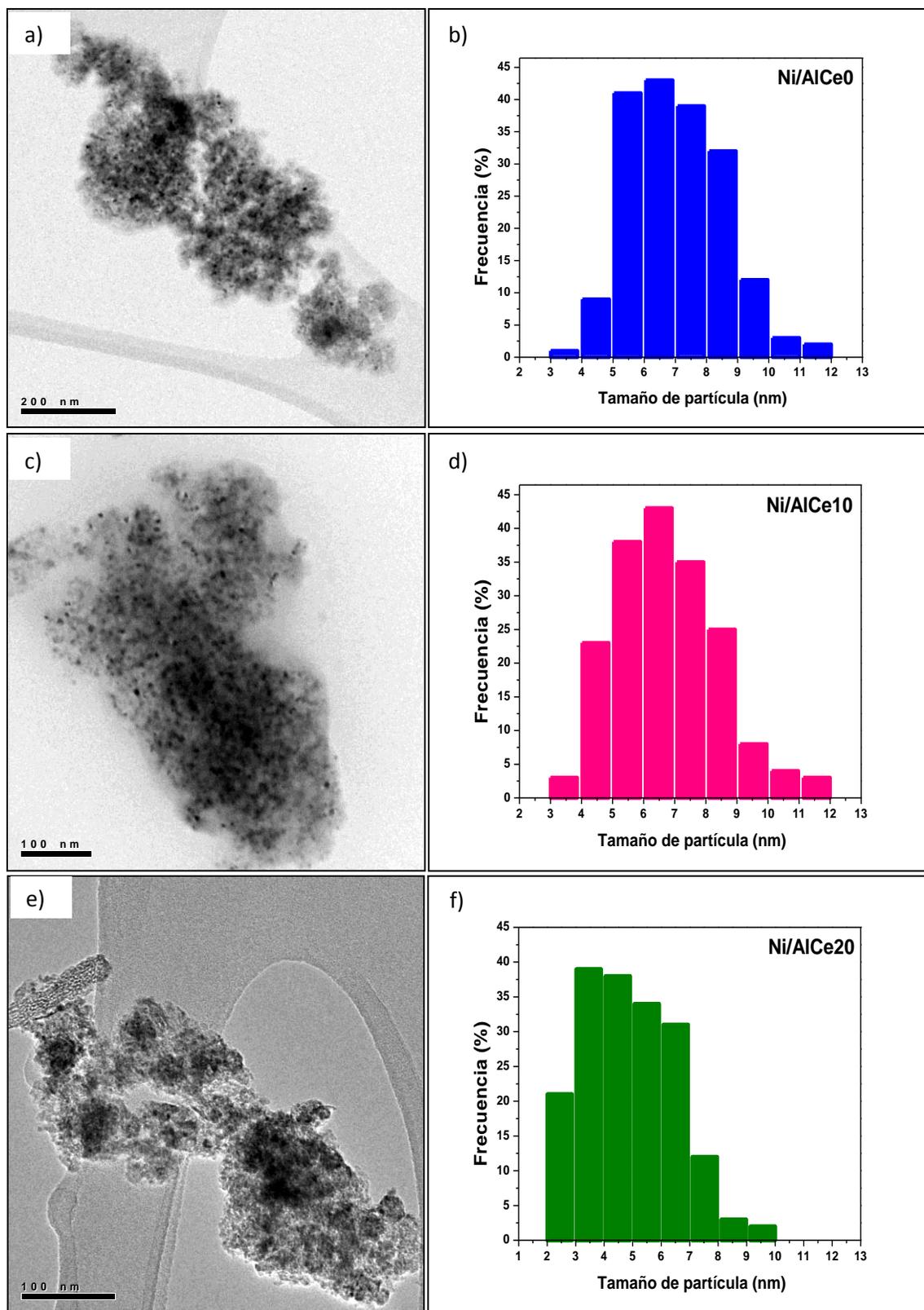


Figura 3.14 Imágenes típicas y distribución de tamaños de partícula de níquel de los catalizadores: a) y b) Ni/AlCe0, c) y d) Ni/AlCe10, e) y f) Ni/AlCe20 antes de reacción.

Tabla 3.5. Tamaño promedio de partícula de níquel en catalizadores Ni/AlCeX antes de reacción

Catalizador	$\langle d_n \rangle$ (nm)
Ni/AlCe0	7
Ni/AlCe10	7
Ni/AlCe20	5

3.6 Evaluación de propiedades catalíticas

Se probó el desempeño de los catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor, SRE. Se determinaron la actividad (Conversión de etanol vs. Temperatura de reacción), la selectividad (%Mol) a la formación de H₂ y a otros productos a condiciones estequiométricas, así como la estabilidad de los catalizadores a 500 °C (Conversión de etanol vs. Tiempo de reacción) en condiciones deficientes de agua en la alimentación.

3.6.1 Actividad catalítica

En la Figura 3.15 se presentan los datos de conversión de etanol vs. Temperatura de reacción de los catalizadores Ni/AlCeX. Se puede observar que por debajo de los 400 °C el orden de actividad de las muestras es Ni/AlCe20>Ni/AlCe10=Ni/AlCe5>Ni/AlCe15>Ni/AlCe0. El catalizador Ni/AlCe20 es el más activo, convirtiendo alrededor del 45% del etanol alimentado a una temperatura de 300 °C. Las muestras restantes presentan una conversión de 20-35%. Cuando se eleva la temperatura a 400°C, se mantiene esta tendencia, las muestras con un contenido de ceria de 0, 5, 10 y 15% en peso convierten alrededor de 75-85% de etanol y la muestra Ni/AlCe20 mostró la mayor actividad (96% de conversión de etanol). A 500 °C la actividad se incrementa y a 600 °C todas las muestras convierten la totalidad del etanol alimentado.

No se observa una dependencia clara del contenido de ceria en el soporte con la actividad catalítica, aunque a 300 °C es claro que las muestras que contienen ceria son más activas

que el catalizador Ni/AlCe0. Las diferencias manifestadas podrían relacionarse con el contenido de fase activa. De acuerdo al análisis EDS, las muestras Ni/AlCe5, Ni/Alce10 y Ni/AlCe20 tienen la misma cantidad de níquel, 9% en peso, mientras Ni/AlCe15 y Ni/AlCe0 contienen 7% en peso. Esta última tiene la menor actividad a 300 °C. El catalizador Ni/AlCe20 presenta una actividad que claramente lo distingue a temperaturas ≤ 500 °C. Además del análisis en relación al contenido metálico, las partículas de níquel depositadas en este soporte resultaron ser las de menor tamaño, presentando por lo tanto una mayor dispersión. La mejor dispersión de la fase activa en este catalizador (mayor cantidad de átomos superficiales respecto del total de átomos de níquel presentes) podría ser una de las causas de la mayor actividad observada en esta muestra.

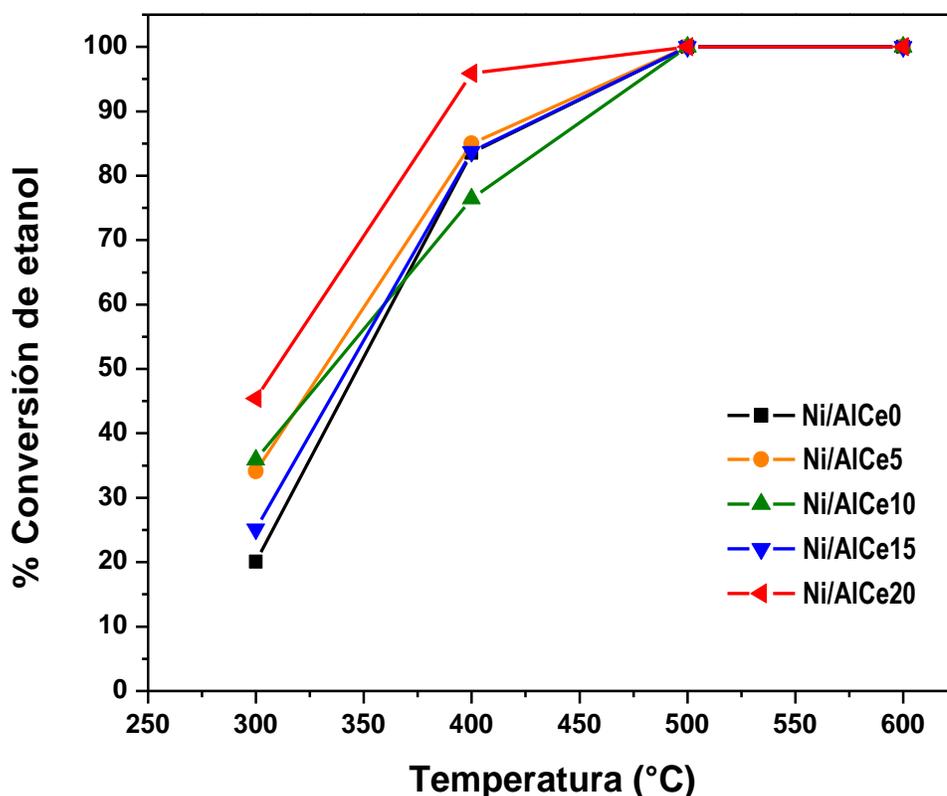


Figura 3.15. Evolución de la conversión de etanol con la temperatura de reacción en los catalizadores Ni/AlCeX. Relación molar agua/etanol=3.

3.6.2 Selectividad

Es de suma importancia que la selectividad que presenten los catalizadores sea alta hacia la formación de hidrógeno. También es relevante que la producción de etileno sea baja, ya que este compuesto es un precursor de gran parte de los depósitos de carbón responsables de la desactivación del catalizador.

Los productos en la reacción de reformado de etanol con vapor fueron hidrógeno [H₂], dióxido de carbono [CO₂], monóxido de carbono [CO], metano [CH₄], etileno [CH₂=CH₂] y acetaldehído [CH₃CHO]. En algunos casos también se observó acetona [CH₃ (CO) CH₃] y etano [CH₃-CH₃], aunque en concentraciones muy pequeñas (<1.0 % mol). La distribución de los productos de reacción fue función de la temperatura de reacción y de la composición del catalizador. La selectividad calculada como % mol de cada producto se muestra en las Figuras 3.16 donde los diferentes catalizadores se comparan a cada temperatura de reacción.

De manera general, se observa que la selectividad hacia la formación de hidrógeno aumenta con la temperatura de reacción llegando a un valor alrededor del 60% a la máxima temperatura de operación lo cual está de acuerdo con la composición de equilibrio a 600 °C [83]. A 500 °C se observa que los catalizadores que incluyen ceria son más selectivos a hidrógeno que el catalizador Ni/AlCe0. A la temperatura de reacción de 300 °C se observa un comportamiento distintivo de los catalizadores Ni/AlCe10 y Ni/AlCe20.

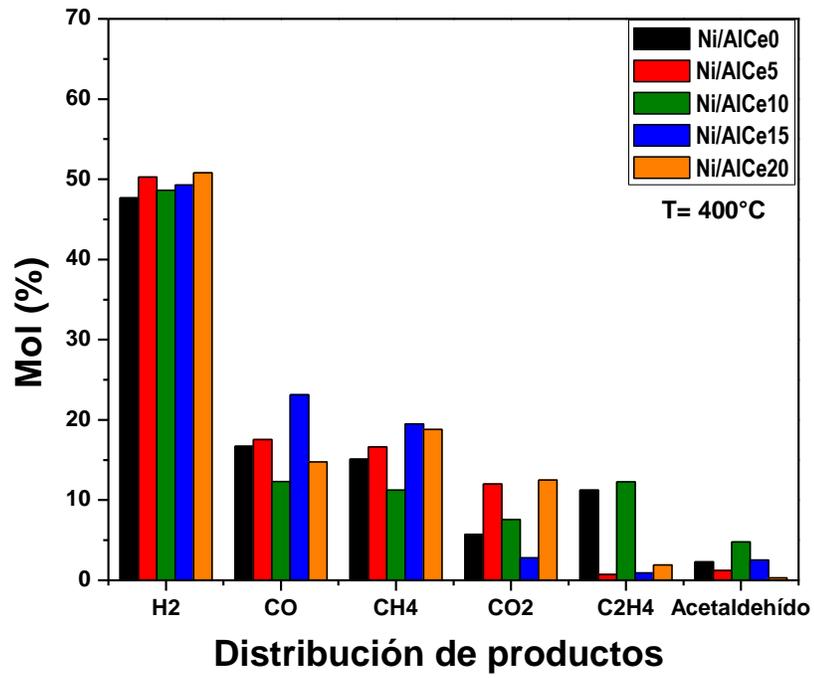
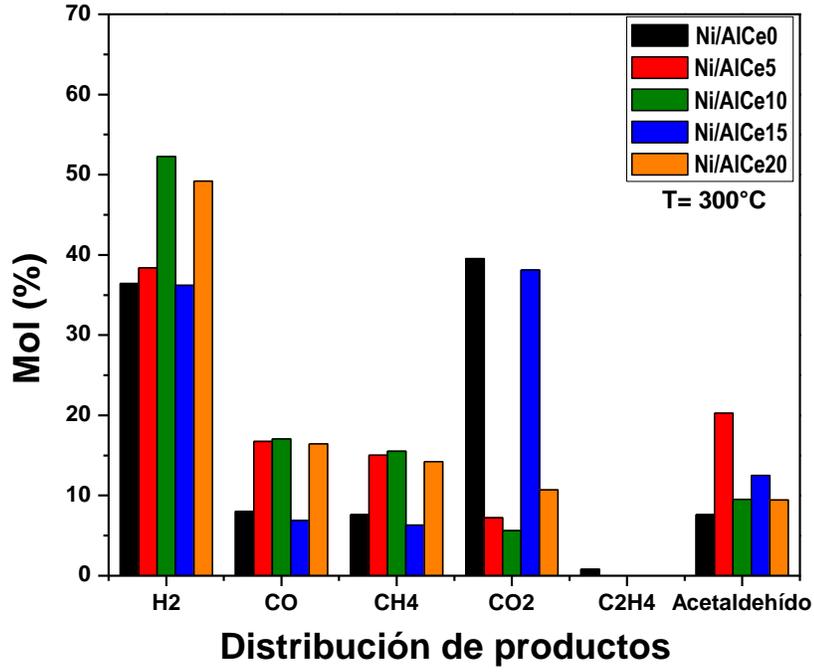
A temperaturas por debajo de los 350 °C pueden ocurrir reacciones paralelas como la descomposición del etanol a CH₄, CO e H₂; la deshidrogenación a acetaldehído y la deshidratación a etileno [83].

El acetaldehído se observa a 300 °C en todas las muestras y va disminuyendo conforme aumenta la temperatura de reacción. La presencia de acetaldehído indica que la

deshidrogenación del etanol tiene lugar. La formación de etileno se incrementa con la temperatura de reacción observándose un máximo a 500 °C. Se nota una tendencia hacia una mayor cantidad de etileno en el catalizador Ni/AlCe0 como se esperaría, considerando que la deshidratación del etanol está relacionada con la acidez del soporte. El catalizador Ni/AlCe10 es el que produce la mayor cantidad de etileno de las muestras conteniendo ceria.

La selectividad a los productos CH₄, CO y CO₂ se comporta de manera regular a partir de los 400 °C en todas las muestras. La mayor selectividad a CH₄ se observa a esta temperatura con una tendencia a disminuir de manera importante a los 500 °C y aumenta ligeramente a los 600°C. El reformado de metano tiene lugar a temperaturas mayores a 650 °C [83]. La selectividad del CO sigue un comportamiento similar. El CO₂ tiene una selectividad de 15-20% a 600 °C, mientras que la reacción WGS se favorece a bajas temperaturas.

En estas condiciones de reacción (Agua/etanol=3) a 600 °C donde se obtiene la mayor cantidad de hidrógeno, la selectividad a CO es de alrededor de 15-20% mol. La producción de CO debe ser baja si la aplicación para la que se piensa el hidrógeno es una celda de combustible, ya que como se indicó previamente, el CO se adsorbe fuertemente en los electrodos disminuyendo el rendimiento del sistema. Para disminuir la selectividad hacia la producción de CO, se requiere incrementar la concentración de agua en la alimentación y favorecer así la WGS que daría como productos H₂ y CO₂.



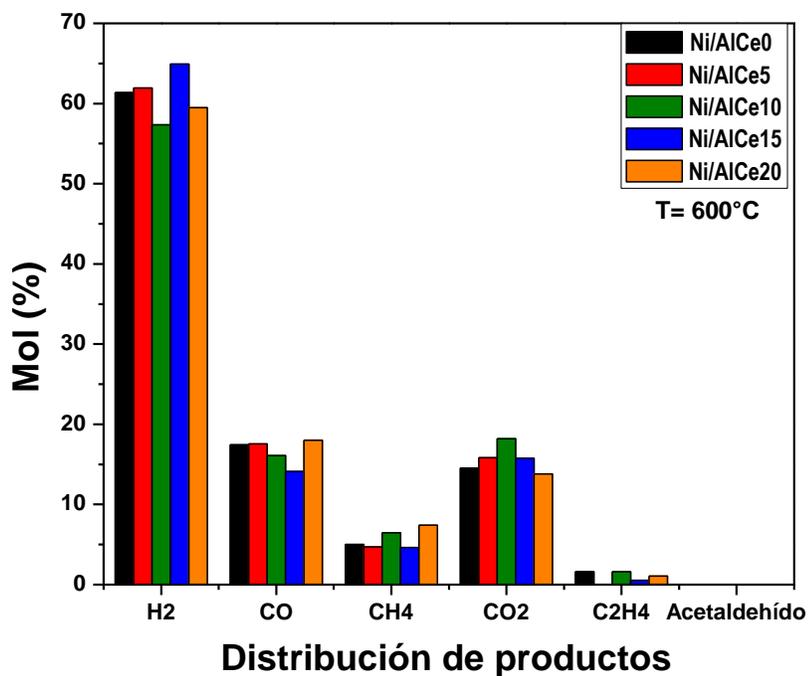
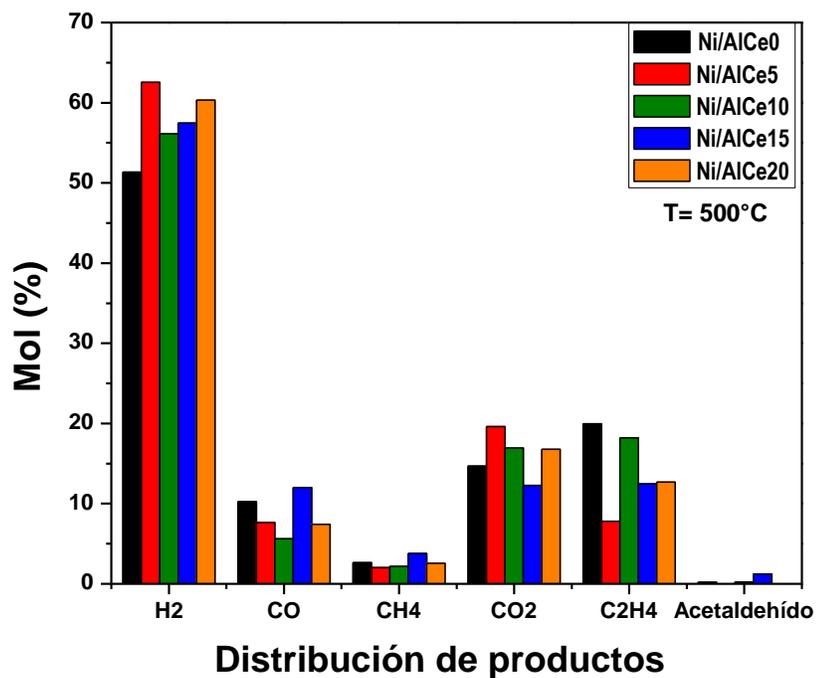


Figura 3.16. Selectividad en % mol de productos en función de la temperatura de reacción y el catalizador.

Se calculó en rendimiento a hidrógeno (mol de H₂ producido/mol de etanol alimentado) en el intervalo de 400-600 °C, Figura 3.17. Esta magnitud considera la producción de hidrógeno real a diferencia de la selectividad, la cual toma en cuenta todos los productos detectados. Se observa que a 400°C la muestra con la mayor concentración de ceria, Ni/AlCe20, es la que produce la mayor cantidad de hidrógeno por mol de etanol alimentado. En general, el aumento de temperatura lleva a un incremento en el rendimiento en todas las muestras, aunque no en la misma proporción. A las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo (relación molar Agua/Etanol=3) el valor máximo de moles de hidrógeno producido por mol de etanol alimentado está entre 2.5 y 3.0 a la máxima temperatura de reacción cuando se tiene el 100% de conversión de etanol.

Es interesante notar que a 500 °C los catalizadores Ni/AlCe10 y Ni/AlCe20 presentan un rendimiento en hidrógeno prácticamente similar y mayor al de cualquier otra muestra. A la máxima temperatura de reacción, 600 °C, cuando todos los catalizadores presentan 100% de conversión del etanol el rendimiento sigue el orden Ni/AlCe10 > Ni/AlCe20 > Ni/AlCe0 > Ni/AlCe15 > Ni/AlCe5.

No se identifica una correlación directa entre la composición del soporte y el rendimiento a hidrógeno, aunque si es evidente que la presencia de ceria en la formulación tiene un efecto positivo en este aspecto.

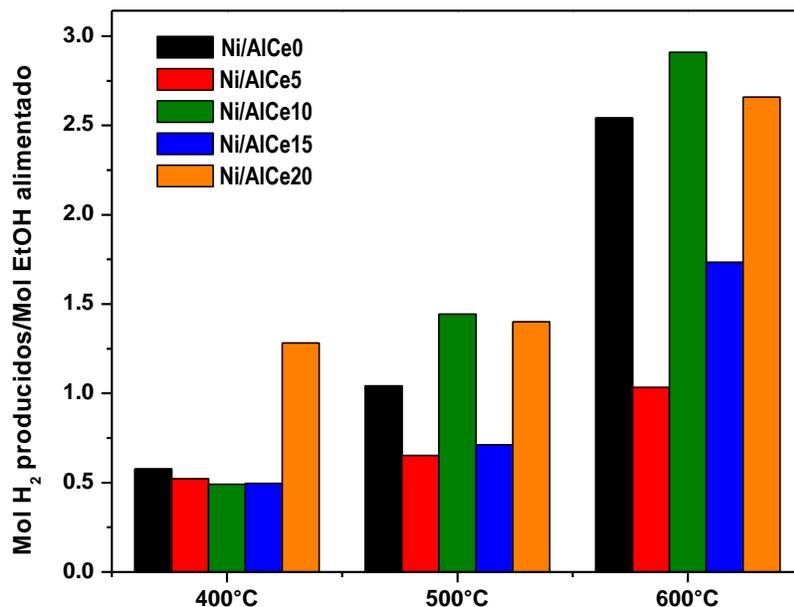


Figura 3.17. Rendimiento a hidrógeno en el intervalo 400- 600 °C (agua/etanol=3)

3.6.3 Estabilidad

En la Figura 3.18 se presentan las curvas de desactivación (conversión vs. tiempo) de los catalizadores durante la reacción de reformado de etanol con vapor de agua a 500 °C con una alimentación molar agua/etanol=1. Estas condiciones de reacción deben forzar la desactivación por depósito de carbón en la superficie del catalizador, ya que como se indicó con anterioridad, cuando la cantidad de agua es menor a la estequiométrica la formación de coque se incrementa notablemente.

Las muestras con un contenido de 0 y 5% en peso de ceria tienen prácticamente la misma conversión inicial de etanol (98%). Después de 25 minutos de reacción la conversión en el catalizador Ni/AlCe5 cae a 86% alcanzando un valor final de 75% después de 6 horas de reacción. Por su parte, la conversión de etanol en el catalizador Ni/AlCe0, decrece

lentamente hasta un valor final de 79%. Las muestras cuyo contenido es del 10 y 15% en peso de ceria, inician ambas con 83% de conversión y solo después de 3 horas de reacción, la conversión debida al catalizador Ni/AlCe15 es claramente superior a la del Ni/AlCe10. Nuevamente el catalizador Ni/AlCe20 muestra un comportamiento distintivo, su conversión de etanol al inicio del experimento fue de 94% y después de 6 horas de reacción es de 86%, significando una pérdida de actividad de solo el 7.5%. Se observa que la muestra Ni/AlCe10 es la que sufre la mayor pérdida de actividad después de 6 horas. Aunque las condiciones experimentales no son comparables, se observa que si bien la muestra Ni/AlCe5 tiene la menor selectividad hacia la producción de etileno (Figura 3.17) a 500 °C, no es la muestra más estable.

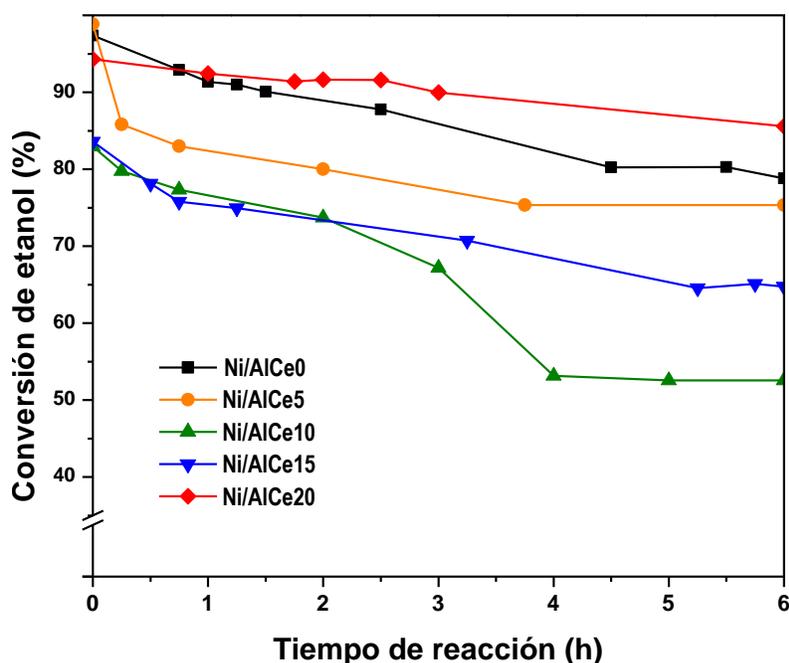


Figura 3.18. Evolución de la conversión de etanol con el tiempo de reacción a 500 °C en condiciones no-estequiométricas (agua/etanol=1)

3.7 Caracterización de muestras post-reacción

3.7.1 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

Para caracterizar los depósitos de carbón generados después de la reacción de desactivación, se llevaron a cabo experimentos de TPO con el protocolo descrito en el capítulo anterior. Los resultados son presentados en la Figura 3.19.

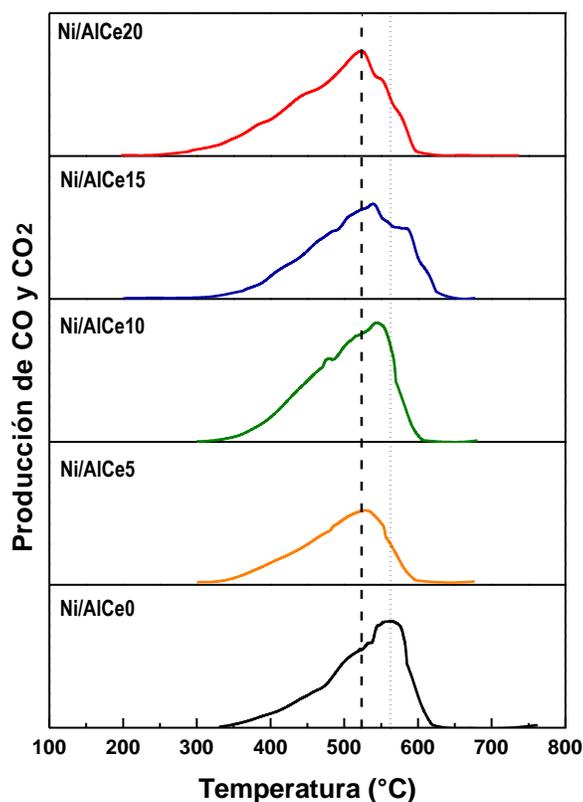


Figura 3.19. Perfiles TPO de los catalizadores después de las pruebas de desactivación

Todos los perfiles TPO muestran picos anchos y dependiendo de la composición del soporte, éstos se sitúan entre 250 °C y 630 °C con máximos en este intervalo de temperatura. La posición del pico de producción de CO₂, temperatura a la que se gasifica el residuo de carbón presente en la superficie del catalizador, es un indicativo de la facilidad con la que ocurre este proceso.

Cualitativamente, se observa de los perfiles TPO mostrados en la Figura 3.19, un pico con un máximo a 562 °C para el catalizador Ni/AlCe0, mientras que para los catalizadores cuyo soporte es mixto, se observa que dicho máximo se recorre a una temperatura hasta de 40 °C menor.

En estudios previos [84] donde se analizaron perfiles de oxidación de carbón amorfo y carbón gráficos, se han observado picos de oxidación con un máximo a 565 °C para carbón activado (amorfo) y de 775 °C para carbón gráfico. Con base en lo anterior, podemos decir que los catalizadores analizados muestran residuos de carbón tipo amorfo.

Para obtener la cantidad de CO₂ que se produjo durante la combustión de los residuos de carbón en cada catalizador, fue necesario hacer una calibración del equipo por medio de un experimento de pulsos. Una vez realizada la calibración y haciendo los cálculos pertinentes, se obtuvo un factor de calibración (fc) de 1.00083E-03. La cantidad de moles de CO₂ producidos por cada muestra durante los experimentos de TPO se presenta en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Moles de CO₂ producidos determinados por TPO

Muestra	Moles CO ₂ producidos
Ni/AlCe0	1.10E-08
Ni/AlCe5	1.24E-08
Ni/AlCe10	1.33E-08
Ni/AlCe15	7.04E-09
Ni/AlCe20	7.44E-09

Cuantitativamente se observa que las muestras Ni/AlCe15 y Ni/AlCe20 son las que producen CO₂ en menor cantidad, lo cual, es un indicativo de que la cantidad de carbón depositada durante la desactivación, fue menor en estos catalizadores. El efecto positivo de la presencia de la ceria, se manifiesta por lo tanto, en un mecanismo más eficiente de remoción del carbón depositado durante la reacción.

3.7.2 Tamaño de partícula de níquel y estructura del carbón depositado (TEM)

Los catalizadores fueron observados por TEM después del experimento de desactivación, para determinar el tamaño de partícula de níquel y establecer si se produjo sinterización de la fase activa, que es la otra causa de pérdida de actividad de los catalizadores en la reacción SRE. Se utilizaron imágenes típicas de TEM para conocer la distribución de tamaño de partícula de níquel; los histogramas resultantes del análisis de alrededor de 180 partículas, se muestran en la Figura 3.20.

Como se puede observar de la comparación de los histogramas de distribución de tamaños de partícula antes (Figura 3.14) y después de la reacción de desactivación, en todos los casos ocurre una redistribución de tamaños. En el catalizador soportado en alúmina (Ni/AlCe0) el número de partículas con tamaño inferior a 5 nm se incrementa. Lo mismo puede decirse del catalizador Ni/AlCe10 aunque en este caso, es notoria también la aparición de partículas de tamaño mayor a 12 nm. Estas dos muestras en las condiciones de reacción sufren aparentemente una fragmentación de las partículas de níquel lo que explicaría la aparición de un mayor número de partículas de menor tamaño. En el caso del catalizador Ni/AlCe20 se observa el comportamiento inverso, el número de partículas con tamaños inferiores a 7 nm disminuye mientras aumenta el número de partículas con tamaños superiores.

En la Tabla 3.7 se hace un comparativo del tamaño promedio de partícula del níquel, antes (AR) y después de reacción (DR).

Tabla 3.7. Tamaño promedio de partícula de níquel antes y después de reacción

Catalizador	<dn> AR	<dn> DR
<i>Ni/AlCe0</i>	7	6
<i>Ni/AlCe10</i>	7	7
<i>Ni/AlCe20</i>	5	7

Tal y como se desprende de los histogramas, el catalizador Ni/AlCe20 presenta un incremento en el tamaño promedio de las partículas de níquel. Este catalizador, como se indicó de los experimentos TPR, presentó consumos de hidrógeno a baja temperatura indicativo de especies níquel que se reducían a temperaturas bajas, las cuales serían más propensas al sinterizado. Este resultado está en línea con el comportamiento del tamaño de partícula antes y después de reacción.

Es de notar también, que a pesar de este hecho, el catalizador Ni/AlCe20 fue el más estable de la serie como se mostró en el apartado precedente. Es decir, a pesar del incremento en el tamaño de partícula del níquel, no se tiene un catalizador menos activo, por lo que se observa la importancia de la presencia de la ceria en el soporte para controlar la pérdida de actividad del catalizador.

La microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) permitió poner en evidencia la presencia de estructuras de carbón en los catalizadores después de reacción, tal como se aprecia en las imágenes representativas que se muestran en la Figura 3.21.

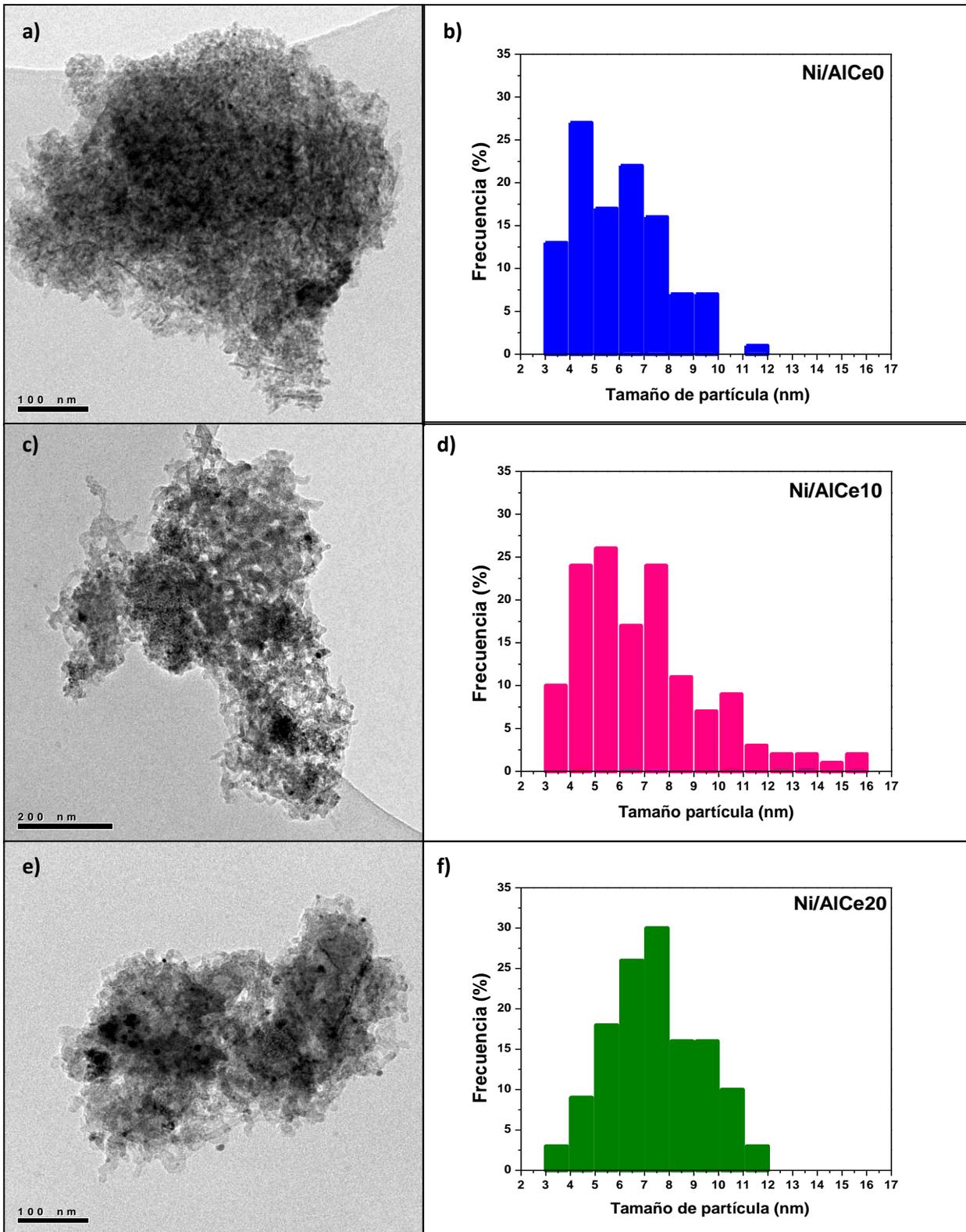


Figura 3.20. Imágenes típicas y distribución de tamaños de partícula de níquel en los catalizadores, a) y b) Ni/AlCe0, c) y d) Ni/AlCe10, e) y f) Ni/AlCe20, después de reacción.

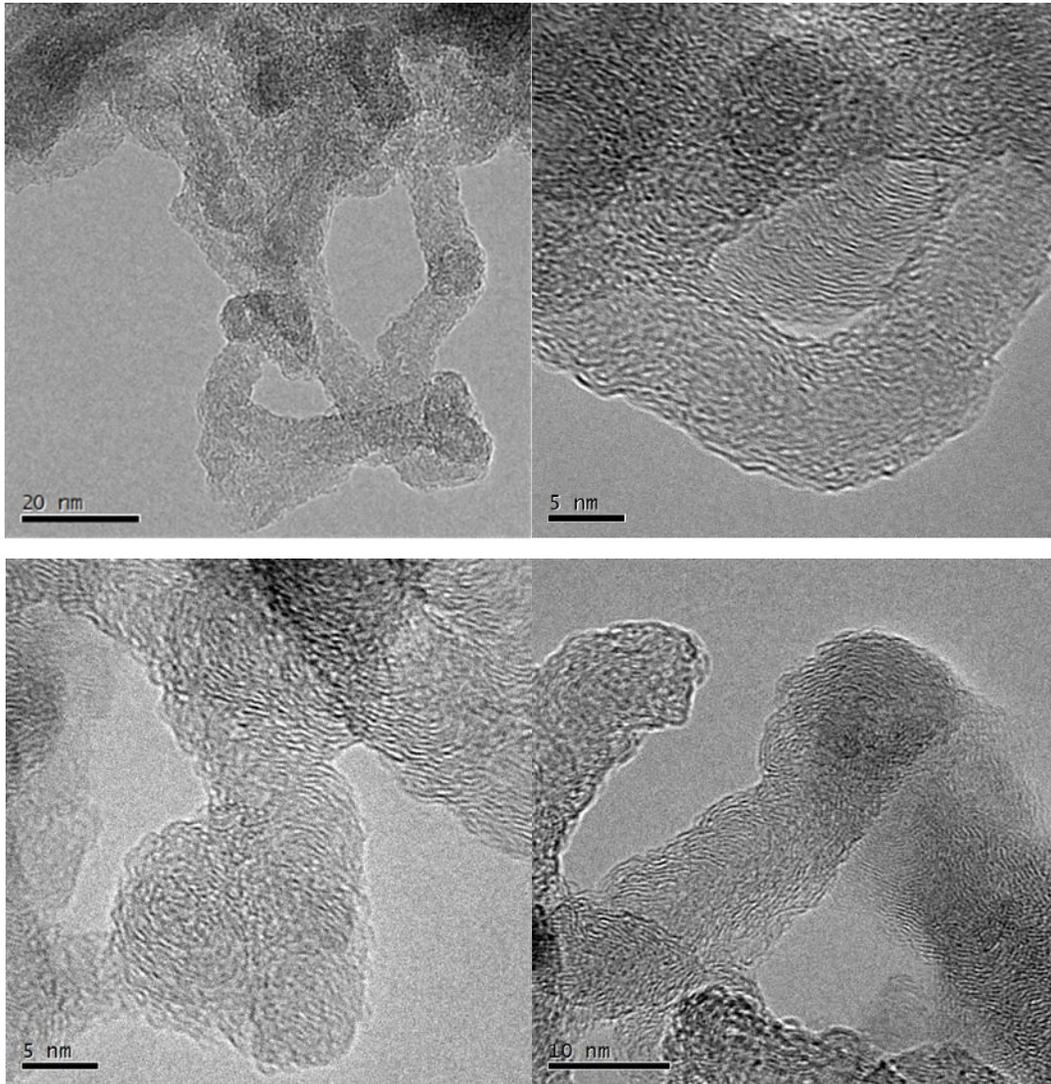


Figura 3.21 Estructuras de carbón típicas encontradas en catalizadores Ni/AlCeX después de reacción SRE con baja alimentación de agua.

CONCLUSIONES

Se prepararon óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ de composición variable por el método Sol-Gel. Los soportes, Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ resultaron óxidos mesoporosos con área superficial elevada. La γ -alúmina fue pobremente cristalina y a medida que la concentración de ceria en el soporte se incrementa, ésta se identifica a partir de sus picos de difracción.

Estos materiales se utilizaron como soporte de níquel, el cual se incorporó por el método de depósito-precipitación con urea. La reducción del níquel ocurre a alta temperatura indicando una fuerte interacción con el soporte Al_2O_3 , sin embargo, la presencia de ceria modifica esta interacción, lo cual puede observarse con la aparición de especies que se reducen a temperaturas menores.

Estos materiales fueron probados como catalizadores en la reacción de reformación del etanol con vapor a condiciones estequiométricas (agua/etanol=3). La actividad catalítica medida como la conversión de etanol en función de la temperatura de reacción, se vio claramente mejorada con respecto a la de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ cuando la concentración de ceria en el soporte fue 20% en peso. Con esta muestra se logró convertir 95% del etanol alimentado a 400°C . En general, se observa una mejora en la actividad, selectividad y rendimiento a hidrógeno cuando el soporte contiene CeO_2 , sin embargo, no se observó una dependencia lineal de estas propiedades con la concentración de ceria en el soporte.

En condiciones claramente deficientes de agua en la alimentación (agua/etanol=1), las pruebas de actividad contra el tiempo de reacción a temperatura constante (500°C) mostraron que el catalizador que contiene la mayor concentración de ceria, fue más estable a pesar de registrar un incremento en el tamaño de partícula de Ni. En estas condiciones de reacción, la cantidad de carbón depositada fue menor en los catalizadores con el mayor contenido de ceria en su formulación, indicando el efecto positivo de ésta en

el control de los depósitos de carbón en la superficie del catalizador. Con estos resultados es posible concluir que la hipótesis planteada al inicio de este trabajo, se cumplió.

Referencias

- [1] International Energy Agency. World Energy Outlook 2004. www.iea.org.
- [2] Luca Basini. "Issues in H₂ and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs". *Catalysis Today*, (106) (2005) 34-40.
- [3] D.S. Scott. "Conventional Wisdom". *International Journal of Hydrogen Energy*, (30) (2005) 569-577.
- [4] J.A. Serfass, D. Nahmias, A.J. Appleby. "A practical hydrogen development strategy". *International Journal of Hydrogen Energy*, (16) (8) (1991) 551-556.
- [5] Botas J.A., Calles J.A., Dufour J., San Miguel G. "La economía del hidrógeno 1. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI". *Revista de la Asociación Española de Científicos. Acta Científica y Tecnológica*, (10) (2006) 21-27.
- [6] Goltsov VA, Veziroglu TN, Goltsova LF. "Hydrogen civilization of the future. A new conception of the IAHE". *International Journal of Hydrogen Energy*, (31) (2) (2006) 153-159.
- [7] M.A. Laborde, M.C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González Suárez, M.A. Gutiérrez Ortiz, V. Kajarov, A. Rodríguez. "Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible". CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Argentina, 2006.
- [8] Clara Fernández y Badía Bolaños. Tesis: "Energética del hidrógeno. Contexto, estado actual y perspectivas de futuro", Universidad Y, España, 2005.
- [9] J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen. "Large-Scale Hydrogen Production". *CATTECH*, (6) (4) (2002) 150-159.
- [10] Ramachandran R. and Menon R.K. "An overview of industrial uses of hydrogen". *International Journal of Hydrogen Energy*, (23) (7) (1998) 593-598.
- [11] Miguel Ángel Laborde y Fernando Rubiera González. "La energía del hidrógeno". Secretaría General Programa CYTED, España, 2010.
- [12] J. Larminie, A. Dicks. "Fuel cell systems explained". John Wiley and Sons, Inglaterra, 2003.
- [13] Félix Barreras, Antonio Lozano. "Hidrógeno. Pilas de combustible tipo PEM". LITEC CSIC Universidad de Zaragoza, España, 2012.

- [14] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen. "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen". *International Journal of Hydrogen Energy*, (30) (8) (2005) 809-819.
- [15] Conte M. "Energy. Hydrogen Economy". *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, 232-264.
- [16] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung. "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*, (32) (15) (2007) 3238-3247.
- [17] Letha Dawson, Raj Boopathy. "Use of post-harvest sugarcane residue for ethanol production". *Bioresource Technology*, (98) (2007) 1695-1699.
- [18] Gerd Rabenstein, Viktor Hacker. "Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis". *Journal of Power Sources*, (185) (2008) 1293-1304.
- [19] Ahmed Bshish, Zahira Yaakob, Binitha Narayanan, Resmi Ramakrishnan, Ali Ebshish. "Steam-reforming of ethanol for hydrogen production". *Chemical Papers*, (65) (3) (2011) 251-266.
- [20] E.Y. García, M.A. Laborde. "Hydrogen production by the steam reforming of ethanol: Thermodynamic analysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, (16) (5) (1991) 307-312.
- [21] Julian R.H. Ross. "Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications". Elsevier, UK, 2012.
- [22] Levenspiel O. "Ingeniería de las reacciones químicas". Reverté S.A., Barcelona, 1987.
- [23] Satish L. Lakhapatri, Martin A. Abraham. "Analysis of catalyst deactivation during steam reforming of jet fuel on Ni-(PdRh)/ γ -Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis A: General*, (405) (1-2) (2011) 149-159.
- [24] Jens Sehested. "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts". *Catalysis Today*, (111) (1-2) (2006) 103-110.
- [25] Jens Sehested, Johannes A.P. Gelten, Stig Helveg. "Sintering of nickel catalysts: Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants". *Applied Catalysis A: General*, (309) (2) (2006) 237-246.

- [26] C.H. Bartholomew. "Mechanisms of catalyst deactivation". *Applied Catalysis A: General*, (212) (1-2) (2001) 17-60.
- [27] S. Cavallaro. "Ethanol Steam Reforming on Rh/Al₂O₃ Catalysts". *Energy & Fuels*, (14) (2000) 1195-1199.
- [28] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman. "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications". *Applied Catalysis B: Environmental*, (39) (2002) 65-74.
- [29] Dimitris K. Liguras, Dimitris I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, (43) (4) (2003) 345-354.
- [30] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro. "Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell". *Applied Catalysis A: General*, (270) (2004) 1-7.
- [31] Fumihiro Haga, Tsuyoshi Nakajima, Hidemaru Miya and Shozi Mishima. "Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol". *Catalysis Letters*, (48) (1997) 223-227.
- [32] J. Llorca, P.R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs. "Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts". *Chemical Communications*, (7) (2001) 641-642.
- [33] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde. "Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni". *International Journal of Hydrogen Energy*, (26) (2001) 665-668.
- [34] F. Mariño, E. G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M. Laborde. "Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy*, (23) (12) (1998) 1095-1101.
- [35] V.V. Galvita, G.L. Semin, V.D. Belyaev, V.A. Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A. Sobyenin. "Synthesis gas production by steam reforming of ethanol". *Applied Catalysis A: General*, (220) (1-2) (2001) 123-127.

- [36] Athanasios N. Fatsikostas, Dimitris. I. Kondarides, Xenophon E. Verykios. "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol". *Catalysis Today*, (75) (2002) 145-155.
- [37] Maria A. Goula, Sotiria K. Kontou, Panagiotis E. Tsiakaras. "Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, (49) (2004) 135-144.
- [38] Jie Sun, Xinping Qiu, Feng Wu, Wentao Zhu, Wendong Wang, Shaojun Hao. « Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application". *International Journal of Hydrogen Energy*, (29) (2004) 1075-1081.
- [39] Jie Sun, Xin-Ping Qiu, FengWu, Wen-Tao Zhu. "H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application". *International Journal of Hydrogen Energy*, (30) (4) (2005) 437-445.
- [40] F. Wang, Y. Li, W. Cai, E. Zhan, X. Mu, W. Shen. "Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts". *Catalysis Today*, (146) (1-2) (2009) 31-36.
- [41] Andrzej Denis, Wieslaw Grzegorzczak, Wojciech Gac, Andrzej Machocki. "Steam reforming of ethanol over Ni/support catalysts for generation of hydrogen for fuel cell applications". *Catalysis Today*, (137) (2008) 453-459.
- [42] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri. "Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts". *Catalysis Communications*, (4) (2003) 259-268.
- [43] M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro. "Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*, (32) (2007) 1462-1471.
- [44] Athanasios N. Fatsikostas and Xenophon E. Verykios. "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts". *Journal of Catalysis*, (225) (2004) 439-452.
- [45] Qian Liu, Aiqin Wang, Xuehai Wang, Peng Gao, Xiaodong Wang, Tao Zhang. "Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol". *Microporous and Mesoporous Materials*, (111) (1-3) (2008) 323-333.

- [46] Zhaorong Zhang, Randall W. Hicks, Thomas R. Pauly, Thomas J. Pinnavaia. "Mesosstructured forms of γ -Al₂O₃". *Journal of the American Chemical Society*, (124) (8) (2002) 1592-1593.
- [47] Barbara Kasprzyk-Hordern. "Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment". *Advances in Colloid and Interface Science*, (110) (1-2) (2004) 19-48.
- [48] E.B. Cornelius, T.H. Milliken, G.A. Mills, A.G. Oblad. "Surface strain in oxide catalysts". *The Journal of Physical Chemistry*, (59) (9) (1955) 809-813.
- [49] H. Schaper, E. B. M. Doesburg y L. L. Van Reijen. "The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports". *Applied Catalysis*, (7) (2) (1983) 211-220.
- [50] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia y C. R. Apesteguia. "Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides". *Journal of Catalysis*, (178) (1998) 499-510.
- [51] Trueba, S. Trasatti. " γ -Alumina as a support for catalysts. A review of fundamental aspects". *European Journal of Inorganic Chemistry*, (17) (2005) 3393-3403.
- [52] F. Mariño, G. Baronetti, M. Jobbagy y M. Laborde. "Cu-Ni-K/gamma-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction". *Applied Catalysis A: General*, (231) (1) (2003) 41-54.
- [53] A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles. "Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation". *International Journal of Hydrogen Energy*, (37) (2) (2012) 1985-1992.
- [54] M. M. V. M. Souza, D. A. G. Aranda y M. Schmal. "Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts". *Journal of Catalysis*, (204) (2001) 498-511.
- [55] A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno. "Effect of the CeO₂ content on the surface and structural properties of CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides prepared by sol-gel method". *Applied Catalysis A: General*, (388) (1-2) (2010) 45-56.

- [56] A. Barrera, S. Fuentes, G. Díaz, A. Gómez-Cortés, F. Tzompantzi, J.C. Molina. "Methane oxidation over Pd catalysts supported on binary Al_2O_3 - La_2O_3 oxides prepared by the sol-gel method". *Fuel*, (93) (2012) 136-141.
- [57] T. Yamaguchi. "Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support". *Catalysis Today*, (20) (2) (1994) 199-217.
- [58] Alessandro Trovarelli. "Catalysis by Ceria and Related Materials". Imperial College Press, UK, 2002.
- [59] Alessandro Trovarelli, Carla de Leitenburg, Marta Boaro, Giuliano Dolcetti. "The utilization of ceria in industrial catalysis". *Catalysis Today*, (50) (2) (1999) 353-367.
- [60] M.J. Tiernan, O.E. Finlayson. "Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*, (19) (1) (1998) 23-35.
- [61] Sumeya Bedrane, Claude Descorme, Daniel Duprez. "Investigation of the oxygen storage process on ceria and ceria-zirconia-supported catalysts". *Catalysis Today*, (75) (1-4) (2002) 401-405.
- [62] J. Kašpar, M. Graziani, y P. Fornasiero. "Ceria-containing three way catalysts, Handbook on the physics and chemistry of rare earths: the role of rare earths in catalysis". Vol. 29, K.A.Jr. Gschneidner and L. Eyring, Amsterdam, 2000.
- [63] D. C. Bradley. "Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials". *Chemical Reviews*, (89) (6) (1989) 1317-1322.
- [64] A.C. Pierre. "Sol-Gel processing of Ceramic Powders". *American Ceramic Society Bulletin*, (70) (8) (1991) 1281-1288.
- [65] L. L. Hench, J. K. West. "The Sol-Gel Process". *Chemical Reviews*, (90) (1) (1990) 33-72.
- [66] C. J. R. Gonzalez Oliver, P. F. James, H. Rawson. "Silica and silica-titania glasses prepared by the sol-gel process". *Journal of Non-Crystalline Solids*, (48) (1) 1982, 129-152.
- [67] K. S. W. Sing, "Reporting Physisorption data for gas/solid systems". *Pure and Applied Chemistry*, (54) (11) (1982) 2201-2218.

- [68] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, (60) (2) (1938) 309-319.
- [69] Tatsuhiko Miyata, Akira Endo, Takao Ohmori, Takaji Akiya, Masaru Nakaiwa. "Evaluation of pore size distribution in boundary region of micropore and mesopore using gas adsorption method". *Journal of Colloid and Interface Science*, (262) (1) (2003) 116-125.
- [70] John Landers, Gennady Yu. Gor, Alexander V. Neimark. "Density functional theory methods for characterization of porous materials". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (437) (2003) 3-32.
- [71] A. Kadkhodayan, A. Brenner. "Temperature-programmed reduction and oxidation of metals supported on γ -alumina". *Journal of Catalysis*, (117) (2) (1989) 311-321.
- [72] Bruce H. Isaacs, Eugene E. Petersen. "The effect of drying temperature on the temperature-programmed reduction profile of a platinum/rhenium/alumina catalyst". *Journal of Catalysis*, (77) (1) (1982) 43-52.
- [73] Ronald Brown, Maureen E. Cooper, David A. Whan. "Temperature programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts". *Applied Catalysis*, (3) (2) (1982) 177-186.
- [74] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, R. Lavecchia and F. Cioci. "A study of Anomalous Temperature-Programmed Reduction Profiles of CuO_2 , CuO and CuO-ZnO Catalysts". *Journal of Catalysis*, (148) (2) (1994) 709-721.
- [75] Francis Delannay. "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Chemical Industries Marcel Dekker, NY, 1984.
- [76] M. D. Donohue, G. L. Aranovich. "Adsorption Hysteresis in Porous Solids". *Journal of colloid and interface science*, (205) (1) 1998, 121-130.
- [77] A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno. "Effect of the CeO_2 content on the surface and structural properties of $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxides prepared by sol-gel method". *Applied Catalysis A: General*, (388) (1-2) 2010, 45-56.
- [78] Linda A. Bruce, Manh Hoang, Anthony E. Hughes, Terence W. Turney. "Surface area control during the synthesis and reduction of high area ceria catalyst supports". *Applied Catalysis A: General*, (134) (2) (1996) 351-362.

- [79] Jerzy Zieliński. "Morphology of nickel/alumina catalysts". *Journal of Catalysis*, (76) (1) (1982) 157-163.
- [80] Chiuping Li, Yu-Wen Chen. "Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method". *Thermochimica Acta*, (256) (2) (1995) 457-465.
- [81] B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn. "Temperature-programmed reduction of NiO-WO₃/Al₂O₃. Hydrodesulphurization catalysts". *Applied Catalysis*, (46) (1) (1989) 11-30.
- [82] Socorro Oros Ruiz, Rodolfo Zanella, Blanca Prado. "Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25". *Journal of Hazardous Materials*, (Part 1) (263) (2013) 28-35.
- [83] Velu y C. S. Song. "Advances in catalysis and processes for hydrogen production from ethanol reforming". Royal Society of Chemistry, (20) (2007) 65-106.
- [84] Diego Daniel González Araiza, Tesis: "Producción de hidrógeno por reformación húmeda de etanol utilizando catalizadores Ni-CeO₂ preparados por vía hidrotermal", Universidad de Guadalajara, México, 2013.