



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

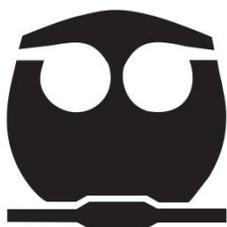
**“EFECTO DE LA COMPOSICIÓN METÁLICA
DE Ni-Pt/CeO₂ COMO CATALIZADOR PARA LA
REFORMACIÓN SECA DE METANO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

DIANA GRISELDA ARCOS ALVARO



CIUDAD DE MÉXICO

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
VOCAL: Profesor: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
SECRETARIO: Profesor: GABRIELA ALICIA DÍAZ GUERRERO
1er. SUPLENTE: Profesor: FEDERICO DANIEL SANDOVAL IBARRA
2° SUPLENTE: Profesor: ANNA KOZINA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria,
Delegación Coyoacán, Ciudad de México, CDMX.
C.P. 04510.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Luciano Antonio Gómez Cortés

SUSTENTANTE:

Diana Griselda Arcos Alvaro

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	
<i>Parte I. Antecedentes</i>	
1.1. Panorama energético actual.....	5
1.2. Cambio climático.....	7
1.3. Gas de síntesis.....	8
1.4. Síntesis Fischer – Tropsch.....	9
1.5. Reformado seco de metano.....	10
1.6. Catalizadores utilizados en el reformado seco de metano.....	11
1.7. Estructura y usos del CeO ₂	14
1.8. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC).....	16
1.9. Síntesis de CeO ₂ vía precipitación.....	17
1.10. Sistema Ni-Pt/CeO ₂	18
<i>Parte II. Objetivos e hipótesis</i>	
1.11. Objetivo general.....	23
1.12. Objetivos particulares.....	23
1.13. Hipótesis.....	23

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Parte I. Síntesis de los materiales

2.1. Síntesis de CeO₂ vía precipitación.....24

2.2. Síntesis de catalizadores soportados.....25

Parte II. Caracterización física del soporte y catalizadores

2.3. Adsorción física de nitrógeno.....26

2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).....27

2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....28

2.6. Difracción de rayos X (XRD) y refinamiento de estructura por el método de Rietveld.....29

Parte III. Caracterización química de los catalizadores

2.7. Reducción a temperatura programada (TPR).....30

2.8. Adsorción de CO seguida por espectroscopía DRIFT31

Parte IV. Propiedades catalíticas en la reformación seca de metano

2.9. Actividad catalítica32

2.10. Estabilidad catalítica.....34

Parte V. Caracterización de residuos de carbón

2.11. Oxidación a temperatura programada (TPO).....35

2.12. Descomposición de metano.....35

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parte I. Síntesis de los materiales

3.1. Composición química por EDS.....	37
---------------------------------------	----

Parte II. Caracterización física del soporte y catalizadores

3.2. Propiedades texturales.....	38
----------------------------------	----

3.3. Propiedades estructurales.....	40
-------------------------------------	----

3.3.1. Difracción de rayos X (XRD) y refinamiento por el método de Rietveld.....	40
--	----

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	43
--	----

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	45
--	----

Parte III. Caracterización química de los catalizadores

3.4. Reducción a temperatura programada (TPR).....	52
--	----

3.5. Adsorción de CO seguida por espectroscopía DRIFT.....	55
--	----

Parte IV. Propiedades catalíticas en la reformación seca de metano

3.6. Actividad catalítica.....	58
--------------------------------	----

3.7. Estabilidad catalítica.....	62
----------------------------------	----

Parte V. Caracterización de residuos de carbón

3.9. Oxidación a temperatura programada (TPO).....	66
--	----

3.10. Descomposición de metano.....	69
-------------------------------------	----

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	71
---	-----------

REFERENCIAS.....	74
-------------------------	-----------

APÉNDICE. Fundamento teórico de las técnicas experimentales.....	84
---	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. a) Distribución del suministro mundial de energías primarias en el año 2014 y b) Usos de los combustibles fósiles.....	6
Figura 1.2. Diagrama energético de reacción en ausencia y en presencia de un catalizador sólido.....	12
Figura 1.3. Esquema de la celda unitaria del CeO_2 con estructura tipo fluorita; se visualizan los números de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente.....	15
Figura 1.4. Esquema que describe el intercambio reversible de oxígeno reticular. Capacidad de almacenamiento de Oxígeno (OSC).....	17
Figura 1.5. Esquema de los posibles casos que se pueden presentar en la formación partículas bimetálicas.....	19
Figura 1.6. Diagrama de fase experimental del sistema de aleación de Ni-Pt.....	22
Figura 1.7. Celdas unitarias con arreglo de red tipo fcc; a) Sistema NiPt, los átomos de Ni se indican de color rojo y los átomos de Pt se indican de color azul; b) Sistema Ni_3Pt , los átomos de Ni se indican de color rojo y los átomos de Pt se indican de color gris.....	22
Figura 2.1. Esquema del sistema de reacción utilizado en las pruebas catalíticas del reformado seco de metano.....	33
Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores reducidos. Las líneas verticales muestran la posición correspondiente a las líneas de difracción de Pt y Ni.....	41
Figura 3. 2. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores después de 24 horas de reacción.....	42
Figura 3.3. Imagen SEM del catalizador PtCe.....	43
Figura 3.4. Imagen SEM del catalizador NiCe.....	43

Figura 3.5. Imagen SEM del catalizador Pt75Ni25Ce.....	44
Figura 3.6. Imagen SEM del catalizador Pt50Ni50Ce.....	44
Figura 3.7. Imagen SEM del catalizador Pt25Ni75Ce.....	44
Figura 3.8. Imagen HAADF-STEM de una región representativa del catalizador PtCe.....	46
Figura 3.9. Imagen HAADF-STEM de una región representativa del catalizador PtCe (soporte calcinado a 800°C).....	46
Figura 3.10. Imágenes HRTEM y HAADF-STEM de una región representativa del catalizador Pt75Ni25Ce. Con flechas se señalan las partículas metálicas.....	47
Figura 3.11. Imágenes HRTEM de regiones representativas del catalizador NiCe antes de reacción. a) Baja amplificación, b) Alta resolución. En b) un análisis EDS confirmó que se trata de una partícula de Ni.....	47
Figura 3.12. Catalizador PtCe después de reacción.....	49
Figura 3.13. Catalizador PtAl después de reacción.....	49
Figura 3.14. Imágenes HAADF-STEM y HRTEM de una región representativa del catalizador PtAl antes (a) y después de reacción a 650°C por 24 h (b).....	49
Figura 3.15. Imágenes HRTEM de regiones representativas del catalizador NiCe después de reacción. Las estructuras de carbón formadas se indican con flechas (a) y la fase metálica con (b), un análisis EDS confirmó que se trata de una partícula de Ni.....	50
Figura 3.16. Imagen HRTEM de una región representativa del catalizador Pt75Ni25Ce después de reacción. En el inserto se presenta la FFT.....	51
Figura 3.17. Imagen HRTEM de una región representativa del catalizador Pt10Ni90Ce después de reacción. En el inserto se presenta la FFT.....	51
Figura 3.18. Perfil TPR de CeO ₂ calcinada a 600°C.....	52

Figura 3.19. Perfiles TPR de catalizadores calcinados en función de la composición del catalizador (mol constante de platino).....	54
Figura 3.20. Tipos de adsorción de CO a) lineal (todas las superficies), b) puenteado-2 sitios (todas las superficies), c) puenteado 3-sitios, d) puenteado 4-sitios y e) gem-dicarbonilo.....	56
Figura 3.21. Espectros DRIFT de adsorción de CO de los catalizadores a temperatura ambiente. a) Antes de reacción, b) Después de reacción.....	57
Figura 3.22. Amplificación de espectros DRIFT de CO adsorbido en el catalizador NiCe a temperatura ambiente. a) Antes de reacción, b) Después de reacción.....	58
Figura 3.23. Conversiones de CH ₄ y CO ₂ en función de la temperatura a) CH ₄ y b) CO ₂	60
Figura 3.24. Relación H ₂ /CO en función de la composición metálica y la temperatura de reacción.....	61
Figura 3.25. Conversiones de CH ₄ y CO ₂ en función del tiempo a 650 °C, mol constante de platino en todos los catalizadores a) CH ₄ y b) CO ₂	63
Figura 3.26. Relación H ₂ /CO en función del tiempo de reacción.	65
Figura 3.27. Experimentos TPO siguiendo la formación de CO ₂ en a) catalizadores monometálicos y b) catalizadores bimetálicos, después de 24 horas de reacción a 650 °C.....	68
Figura 3.28. Evolución típica del consumo de los pulsos de CH ₄ inyectados a una muestra.....	69
Figura 3.29. Formación de a) CO y b) H ₂ , durante experimentos de descomposición de CH ₄ a 650°C inyectado en pulsos sobre los catalizadores estudiados.....	70
Figura A.2.1. Esquema para la deducción de la ecuación de Bragg.....	86
Figura A.2.1. Esquema de señales producidas al interaccionar un haz de electrones con una muestra.....	91

Figura A.3.2. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión tradicional.....94

Figura A.4.1. Esquema de una muestra sometida a un experimento DRIFT.....95

Figura A.5.1. Esquema del proceso de reducción a temperatura programada.....96

Figura A.7.1. Representación a escalas similares de a) y b) Columnas empacadas de diferentes diámetros y c) Columna capilar. d) Detalles de las columnas capilares.....99

Figura A.7.2. Detector de conductividad térmica. Izquierda, esquema mostrando el paso del gas transportador. Derecha del principio de operación, basado en un puente de Wheatstone (equilibrado cuando $R_1/R_2=R_3/R_4$).....100

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Cargas nominales (Teo) y reales (EDX) y porcentaje en peso real en los catalizadores bimetálicos.....	37
Tabla 3.2. Área específica (S_{BET}) de CeO_2 después de secado y calcinación a $500^\circ C$ en diferentes atmósferas gaseosas.	38
Tabla 3.3. Área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (d_p) después de calcinación a $600^\circ C$ durante 4 horas del soporte seleccionado.....	39
Tabla 3.4. Área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (d_p) después de calcinación y reducción de los catalizadores.....	39
Tabla 3.5. Área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (d_p) de los catalizadores después de reacción por 24 horas a $650^\circ C$	40
Tabla 3.6. Refinamiento cristalino de la fase CeO_2 utilizando el código Fullprof en catalizadores reducidos.....	43
Tabla 3.7. Diámetro promedio de partícula de la fase activa antes de reacción y después de reacción.....	48
Tabla 3.8. Distancias interplanares $D(\text{Å})$; tomadas de la literatura (D_{lit}), determinadas experimentalmente (D_{exp}) e índices de Miller.....	52
Tabla 3.9. Cantidad de catalizador utilizado para el experimento de TPR a mol constante de platino= 2.56×10^{-6} equivalente 1.54×10^{18} átomos de Pt.....	53
Tabla 3.10. Relación H_2 /metal a partir del experimento TPR.....	54
Tabla 3.11. Masa de catalizador utilizado a mol constante de platino.....	62

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS

θ	Ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red cristalina
λ	Longitud de onda de la radiación incidente
u.a	Unidades arbitrarias
V_o	Vacancia de oxígeno
ΔG	Energía libre de Gibbs
ΔH	Calor de reacción
a	Parámetro de red
DRM	Reformado seco de metano/Dry Reforming of Methane
TPR	Reducción termoprogramada/Thermo-programmed reduction
TPO	Oxidación termoprogramada/Thermo-programmed oxidation
BET	Modelo de Brunauer, Emmett y Teller
CeO_2	Óxido de cerio, Ceria
CH_4	Metano
H_2O	Agua
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
NO_x	Óxidos de nitrógeno
SO_x	Óxidos de azufre
d_{hkl}	Distancia interplanar/Índices de Miller
DRIFT	Espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa con transformada de Fourier
EDS	Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva
FC	Factor de calibración
fcc	Celda cristalina cúbica centrada en las caras

FEG	Cañón por emisión de campo/Field emission gun
FFT	Transformada rápida de Fourier
GC	Cromatografía de gases
GHG	Gas de efecto invernadero/Greenhouse gas
GWth	Unidades gigavatios térmicos/Gigawatts-thermal
K_e	Constante de equilibrio
UV	Radiación ultravioleta
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
IEA	Agencia Internacional de Energía/ International Energy Agency
IPCC	Panel Intergubernamental de Cambio Climático/Intergovernmental Panel on Climate Change
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
OSC	Capacidad de almacenamiento de oxígeno/Oxygen storage capacity
PROX	Oxidación selectiva de CO/Preferential oxidation
RWGS	Reacción de desplazamiento gas-agua inversa/Reverse water-gas shift
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido/Scanning Electron Microscope
TCD	Detector de conductividad térmica/Thermal conductivity detector
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión/Transmission Electron Microscopy
XRD	Difracción de rayos X/X-Ray Diffraction
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy

RESUMEN

Los gases con efecto invernadero, entre los que se encuentran el CO₂ y el CH₄, son causantes del calentamiento global. La eliminación de estos gases se puede llevar a cabo mediante la reacción catalítica conocida como reformado seco de metano, CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂, lo que permite su transformación simultánea dando como producto gas de síntesis (H₂/CO). Adicionalmente, esta reacción puede verse como una opción para la obtención de H₂.

El objetivo de este trabajo es examinar el efecto de la composición metálica de catalizadores Ni-Pt/CeO₂ en sus propiedades para la reformación seca de metano. El uso de CeO₂ como soporte se debe a sus propiedades redox que influyen en la formación y/o eliminación de los residuos de carbón que desactivan al catalizador.

Una serie de catalizadores Ni-Pt soportados en CeO₂ con carga metálica total de 2% en peso y diferentes concentraciones atómicas de platino (0%, 10%, 25%, 50%, 75% y 100%) fue preparada y caracterizada sistemáticamente utilizando diversas técnicas de análisis fisicoquímico (XRD, Rietveld, SEM, EDS, TEM, H₂-TPR, TPO y pulsos de metano).

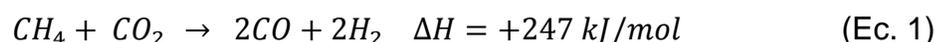
La diferencia en el comportamiento de los catalizadores monometálicos PtCe y NiCe es importante, siendo el primero de ellos más activo y estable. Para un catalizador de composición Pt₁₀Ni₉₀ se observa un efecto sinérgico en la actividad a temperatura <600°C. En función del tiempo de reacción a 650°C se observó una cierta dependencia con la composición de los catalizadores bimetálicos mostrando como la adición de Platino mejora las propiedades de un catalizador monometálico de Níquel. Los catalizadores bimetálicos presentan la relación H₂/CO más elevada después de 24h de reacción. La desactivación de los catalizadores parece estar principalmente provocada por sinterización de la fase activa.

INTRODUCCIÓN

El rápido incremento en la población y las altas demandas energéticas son los retos más importantes en estos años.

El calentamiento global causado por el incremento de la emisión de gases con efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés) es un problema emergente que aqueja a la sociedad. El dióxido de carbono (CO₂) y el metano (CH₄) son los GHG que dominan debido a su elevada emisión a la atmósfera. La eliminación de estos gases es un tema central en catálisis heterogénea.

Existen varias tecnologías para la eliminación del CH₄ y del CO₂, entre ellas, el reformado seco de metano (DRM, por sus siglas en inglés) es una reacción que permite la transformación simultánea de estos dos compuestos, reacción (Ec.1):



El producto es una mezcla de CO e H₂ denominado gas de síntesis. El gas de síntesis producido tiene una relación molar CO/H₂=1, útil por ejemplo, para la síntesis de alcoholes y aldehídos de cadena larga (hidroformilación) y la síntesis Fischer-Tropsch.

Los catalizadores a base de metales del grupo VIII son activos en esta reacción, y el mayor problema asociado con ella es la desactivación del catalizador. Las principales causas son dos: la sinterización de las partículas de la fase activa (metal) y la formación de carbón (coque) en la superficie catalítica. El aumento en el tamaño de partícula es consecuencia de la necesidad de trabajar a temperaturas elevadas para obtener conversiones adecuadas, dado que la reacción es endotérmica.

La naturaleza del carbón depositado depende tanto del metal como del soporte. Los metales nobles del grupo del Pt (Pd, Ru, Rh e Ir) son activos en esta reacción, aunque de costo elevado. Alternativamente, metales de transición como el Ni, de menor costo han mostrado buena actividad en la reacción DRM. Sin embargo, la desactivación en estos catalizadores es un obstáculo serio para su escalamiento, específicamente la desactivación por depósitos de carbón, inevitables en este tipo de reacción. Las

responsables del depósito de carbón en la superficie del catalizador son las reacciones de descomposición del metano (Ec.2) y de desproporción de monóxido de carbono o reacción de Boudouard (Ec. 3).



Para paliar los problemas relacionados con la desactivación se emplean varias estrategias: estabilizar las partículas de metal en la superficie del soporte, incrementando la interacción con éste, para evitar la sinterización y modificar las propiedades ácido-base y redox del soporte para influir sobre la formación y/o eliminación de los residuos de carbón que desactivan al catalizador.

En ese sentido, la utilización del dióxido de cerio (CeO_2 , ceria) como soporte constituye una opción interesante. Una de las propiedades más apreciadas del CeO_2 en catálisis heterogénea y en particular, para una variedad de reacciones catalíticas que implican la oxidación de hidrocarburos (por ejemplo, en los convertidores catalíticos ubicados en el escape de automóviles) es su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés). Dadas las condiciones, ambientes ricos o pobres en oxígeno, la ceria funciona almacenando o abasteciendo de oxígeno al medio que interviene en las reacciones que tienen lugar en su superficie. Esta propiedad está ligada a la formación de vacancias de oxígeno derivada de la facilidad con la que el ión cerio transita reversiblemente de un estado oxidado Ce^{4+} a un estado reducido Ce^{3+} . La OSC depende además de parámetros tales como, el área superficial y el tamaño de cristal los cuales pueden modificarse a partir de las condiciones experimentales de su preparación y los tratamientos térmicos a los que sea sometido.

Desde el punto de vista de la fase activa, la aproximación de utilizar combinaciones de metales permite modular las propiedades intrínsecas del metal de base. Las propiedades de los catalizadores bimetalicos pueden desviarse de un simple comportamiento aditivo de las propiedades de los metales constituyentes conduciendo a modificaciones importantes en la actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador. Dados reportes recientes de las propiedades de catalizadores Ni- CeO_2 en la reacción

de reformado seco de metano, se considera importante explorar el efecto de la adición de un segundo metal, el Pt.

La presente tesis se encuentra organizada de la siguiente forma: En el Capítulo 1 se presenta el panorama energético actual, así como problemas asociados a este, como lo es el cambio climático. En este capítulo se presentan también los antecedentes relacionados con la reformación seca de metano, el uso y propiedades del dióxido de cerio (CeO_2) y de los materiales a trabajar, posteriormente se muestran los objetivos del trabajo y la hipótesis. En el Capítulo 2 se presentan los métodos experimentales en el cual se detallan los protocolos de síntesis, caracterización físico-química y el estudio de propiedades catalíticas. En el Capítulo 3 se detallan los resultados y su discusión. Las conclusiones y perspectivas del trabajo se presentan en el Capítulo 4. La bibliografía utilizada se enumera en el apartado de Referencias y, finalmente, en el Apéndice se describe el fundamento teórico de las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes y objetivos

Parte I. Antecedentes

1.1. Panorama energético actual

Estimaciones de un nuevo informe de Naciones Unidas (junio 2017), indican que la población mundial actual de 7.600 millones de personas alcanzará los 8.600 millones para el año 2030. Además, llegará a 9.800 millones para 2050 y a 11.200 para 2100. Con esta tendencia al alza continuará a un ritmo de aproximadamente 83 millones de personas más cada año. La población y el crecimiento económico en los países en desarrollo, está exigiendo altos niveles de energía con el fin de satisfacer las necesidades de la vida moderna creciente [1-2]. En la Figura 1.1 se muestra la distribución del suministro energético total a partir de los recursos disponibles del año 2014, al igual se muestra los usos de los combustibles fósiles. Se puede observar que aproximadamente el 86% de la demanda energética global proviene de recursos no renovables (petróleo, carbón, gas natural y energía nuclear), de esta estadística si solo se contara la demanda energética de los combustibles fósiles, estos abarcarían aproximadamente el 80% del total, que se utilizan principalmente como combustibles y solo alrededor del 14% restante se compone de los recursos renovables. La mayor parte de los recursos fósiles se destinan a ser transformados en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.

La IEA (Agencia Internacional de Energía, por sus siglas en inglés) considera que el mundo necesita una revolución energética limpia para romper la dependencia de los combustibles fósiles. Tal revolución mejoraría la seguridad energética mundial, promovería un crecimiento económico duradero y abordaría los desafíos ambientales como el cambio climático. Rompería el vínculo que ha existido desde hace mucho tiempo entre el crecimiento económico y las emisiones de dióxido de carbono (CO₂). Pero para tener éxito, también debe ser de alcance verdaderamente global [3-6].

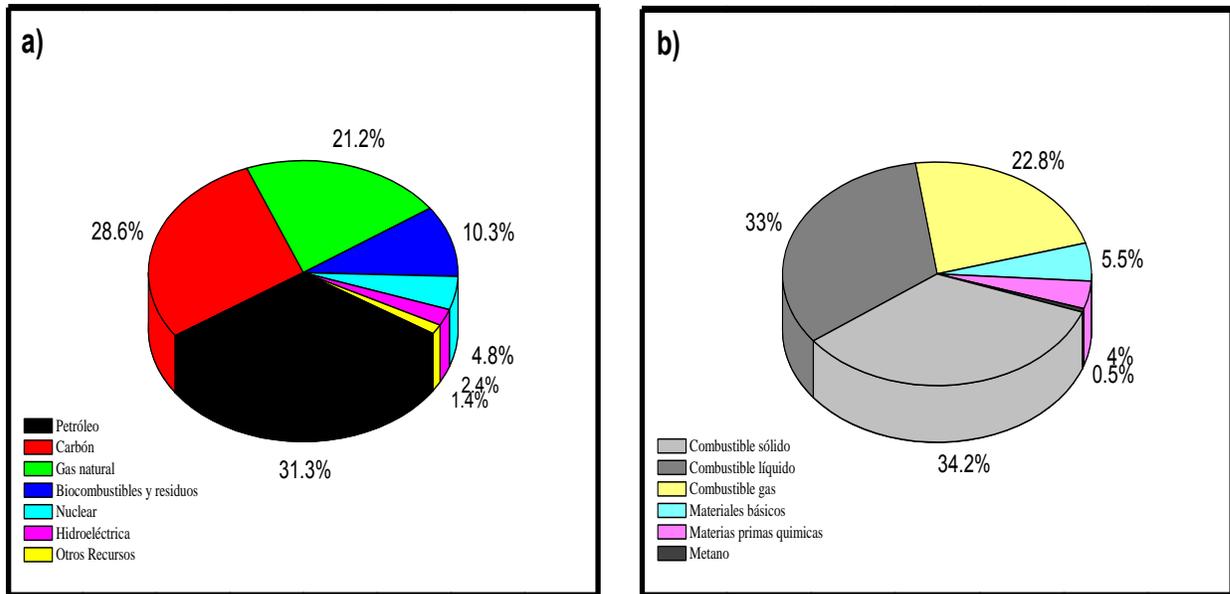


Figura 1.1 a) Distribución del suministro mundial de energías primarias en el año 2014 y b) Usos de los combustibles fósiles.

Si bien se han logrado progresos impresionantes en el desarrollo de tecnologías de energía limpia en los últimos años, las historias de éxito son opacadas por la creciente demanda de combustibles fósiles, que superan el despliegue de tecnologías de energía limpia. El carbón ha cubierto el 47% de la demanda mundial de electricidad desde el comienzo del siglo, eclipsando los esfuerzos de energía limpia realizados durante el mismo período, lo que incluye una mejor aplicación de medidas de eficiencia energética y un rápido crecimiento en el uso de fuentes de energía renovables.

El desarrollo sostenible ha sido definido por líderes políticos y empresariales como la combinación de protección ambiental y crecimiento económico. Como resultado, se ha promovido el concepto de eco-eficiencia como la principal herramienta para lograr la sostenibilidad industrial.

Los combustibles fósiles son la fuente principal de emisiones de gases de efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés) como son el dióxido de carbono (CO₂), los óxidos de nitrógeno (NO_x), y los óxidos de azufre (SO_x), entre otros [7]. Uno de los retos más grandes a enfrentar es el desarrollo de un sistema de energía que contrarreste estos efectos adversos. La disminución de las emisiones de gases con efecto

invernadero se puede lograr incrementando la eficiencia energética de los sistemas actuales, y reduciendo simultáneamente, la dependencia de los combustibles fósiles.

1.2.Cambio climático

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), en su artículo 1, define el cambio climático como “cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera global y que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables”. La CMNUCC diferencia, pues, entre el cambio climático atribuible a las actividades humanas que alteran la composición atmosférica y la variabilidad climática atribuible a causas naturales.

De acuerdo a reportes presentados por el IPCC (Panel Intergubernamental de Cambio Climático, por sus siglas en inglés) en las últimas décadas, los cambios en el clima han causado impactos en los sistemas naturales y humanos en todos los continentes y océanos. La evidencia de los impactos del cambio climático es más sólida y completa para los sistemas naturales.

Más de la mitad del calentamiento observado en la temperatura media global desde 1951 a 2010 es extremadamente probable (95%) causado por el aumento antropogénico de los gases con efecto invernadero y otros forzantes antropogénicos juntos [8].

Cuando se queman combustibles fósiles, producen predominantemente CO₂ que ha sido identificado como una de las principales fuentes que contribuye al cambio climático. La reducción de emisiones por consumo de combustibles fósiles para la producción de energía constituye el primer paso para la mitigación. Puesto que no es factible ni tecnológica y mucho menos económicamente suspender de facto el uso de combustibles fósiles en cualquier región del mundo, se hace necesaria una transición gradual que implica el conocimiento adecuado de las fuentes de emisión y la viabilidad de su aprovechamiento, el desarrollo y mejoramiento de tecnologías para la captación y el almacenamiento de CO₂, así como su uso como

reactivo químico en distintos procedimientos que permitan contribuir a la disminución de este gas en la atmósfera terrestre [9-13].

La catálisis es una solución efectiva para el control de contaminantes del medio ambiente. Dentro de la industria química existen dos estrategias generales a seguir en el combate contra la contaminación. Una de ellas es la creación de tecnología que elimine o minimice las emisiones de contaminantes al medio ambiente y la otra se refiere a la transformación de estos contaminantes en compuestos inofensivos para el mismo [14].

1.3. Gas de síntesis

Un atractivo de tipo económico que motiva la reducción de emisiones de CO₂ a la atmósfera consiste en el uso de este gas como materia prima en procesos de síntesis de productos químicos con alto valor agregado.

El gas de síntesis o “syngas” es una mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno; su composición depende de la proporción del agente oxidante del metano a partir del cual es obtenido. Esto significa que la estequiometría de la reacción de reformado influye en la proporción del H₂ y CO producidos, eso es determinante en la aplicación a la que serán destinados, pues de ello depende qué productos serán obtenidos para aplicaciones potenciales como la producción de combustibles, productos químicos como olefinas y alcoholes o bien, la posibilidad de purificar el hidrógeno para su uso como combustible, o simplemente, producir gas de síntesis con la composición que permita abatir costos de producción [15-17]. Los procesos que actualmente son utilizados industrialmente en la producción del gas de síntesis utilizan hidrocarburos gaseosos como materia prima, el dióxido de carbono y el agua son los reformadores de metano más estudiados.

Por otra parte, el gas de síntesis puede separarse, obteniéndose hidrógeno el cual es una alternativa prometedora ya que posee el potencial de convertirse en el vector energético del futuro, que reduciría los impactos ambientales [18,19].

La producción mundial de gas de síntesis se acumuló en 116 GWth en 2014 y se proyecta que alcance 213 GWth en 2020. La conversión indirecta del gas natural en sustancias químicas y combustibles de mayor valor a través del gas de síntesis es superior con respecto a la eficiencia comparado con las tecnologías de conversión directa (por ejemplo, el acoplamiento oxidativo con metano) y sigue siendo la ruta industrial predominante [20-21].

1.4. Síntesis Fischer – Tropsch

El proceso Fischer-Tropsch consiste en la transformación del gas de síntesis (H_2/CO), en presencia de un catalizador en un reactor de lecho fijo o fluidizado, para la obtención de hidrocarburos de cadenas largas, más pesados que el diesel, por lo general, son craqueados para obtener fracciones de aromáticos y combustibles gaseosos (C1-C4). Entre los productos líquidos derivados de esta síntesis se tienen: diesel, nafta, crudo sintético, metanol, dimetil éter, olefinas, gasolinas, entre otros, los cuales poseen un alto valor agregado [22,23].

Los combustibles sintéticos producidos por esta tecnología presentan un bajo contenido de azufre y aromáticos, si se compara con la gasolina y el diesel, obtenidos del petróleo.

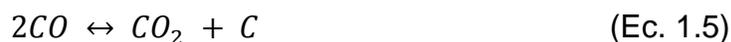
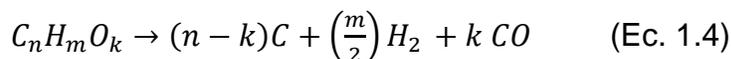
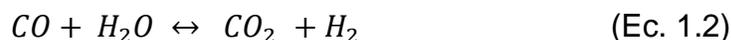
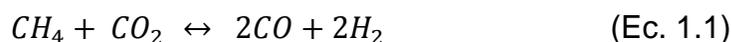
La conversión de gases de invernadero a productos Fischer-Tropsch, invierte el 60 % de la energía requerida en la etapa del reformado del respectivo hidrocarburo, mientras que el resto del proceso demanda más infraestructura y soluciones tecnológicas.

Los catalizadores para la síntesis Fischer-Tropsch que se conocen actualmente son de níquel, para la hidrogenación de grasas y productos químicos, de hierro y de cobalto, para la obtención de hidrocarburos, y de cobre para la síntesis de alcoholes. Estos catalizadores con el paso del tiempo han sufrido modificaciones para incrementar su eficiencia y su selectividad [22].

1.5. Reformado seco de metano

La conversión de CO₂ a gas de síntesis por la vía de la reformación seca de metano (DRM) ha ganado interés en la investigación prominente. Por otro lado, este proceso permite convertir dos de los gases de efecto invernadero (CO₂ y CH₄) en H₂ y CO. Además, esta reacción para la generación de gas de síntesis es una de las vías técnicamente más avanzadas para la utilización del gas natural; la producción del syngas proveniente del DRM tiene una relación H₂/CO más baja que la del reformado húmedo, y es más adecuado para uso adicional en la síntesis Fischer-Tropsch de cadenas largas de hidrocarburos [24-27].

El reformado seco de metano (DRM, Ec. 1.1) es una reacción altamente endotérmica ($\Delta H^{\circ}_{298} = +247 \text{ kJ/mol}$) que produce gas de síntesis con una relación molar H₂/CO igual 1. Pueden darse reacciones secundarias en la superficie del catalizador, tales como: reacción de desplazamiento gas-agua (WGS, Ec. 1.2), metanación (Ec. 1.3), formación de carbón (Ec. 1.4), desproporción de monóxido de carbono (Reacción de Boudouard, Ec. 1.5), gasificación de carbón (Ec. 1.6), reacción de oxidación de carbón (Ec. 7 y 8) y craqueo de metano (Ec. 1.9) que afecten el rendimiento y la distribución del producto H₂/CO del proceso. [28-30].



La desactivación de los catalizadores es un problema que puede ser causado por el depósito de carbón durante la reacción DRM, la sinterización de la fase activa y/o por el bloqueo de poros del catalizador [31-33].

La formación de carbón depende de muchos parámetros, tales como la fase activa (metal), estructura cristalina del soporte, interacciones metal-soporte y acidez/basicidad del soporte. La formación de carbón en el reformado seco de metano es con frecuencia en forma de filamentos. Se reporta en la literatura que el paso determinante para la formación de filamentos es la difusión del carbón a través de la partícula metálica.

Generalmente, el depósito de carbón se compone de diversas formas de carbonos, que son diferentes en términos de reactividad. La distribución y las características de estas especies carbonosas dependen de forma sensible de la naturaleza de los metales de transición y de las condiciones de adsorción del metano. Estas especies carbonosas se pueden clasificar como: carbón carbídico C_{α} completamente deshidrogenado, carbón parcialmente deshidrogenado C_{β} (especies CH_x parcialmente deshidrogenadas ($1 \leq x \leq 3$)), y carbón carbídico C_{γ} formados por aglomeración.

Las especies C_{α} y C_{β} sobre la superficie de Níquel son térmicamente inestables y pueden convertirse en especies C_{γ} al incrementar la temperatura, esta última especie de carbón mencionada podría ser el precursor del depósito de carbono superficial [33-36].

La interacción del dióxido de carbono con el metano sobre un catalizador de Níquel se ha explicado por el siguiente mecanismo: el metano se descompone primero en hidrógeno y diferentes especies de carbono superficial, entonces el CO_2 adsorbido reacciona con las especies carbonosas de superficie para formar CO [33].

1.6. Catalizadores utilizados en el reformado seco de metano

Se puede definir a un catalizador como la sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción modificando la rapidez total de la misma; la participación de un catalizador no modifica, de ninguna forma, las variables termodinámicas de la reacción: energía libre de Gibbs (ΔG); la constante de equilibrio (K_e); y el calor de reacción, (ΔH).

Participa activamente en la reacción pero no se consume, regenerándose en el último paso de la reacción. El catalizador proporciona una nueva ruta de reacción con una energía de activación más baja para convertir los reactivos en productos. La Figura 1.2 presenta el diagrama de energía simplificado de una reacción bimolecular $A+B \leftrightarrow C+D$ en ausencia y presencia de un catalizador sólido [35].

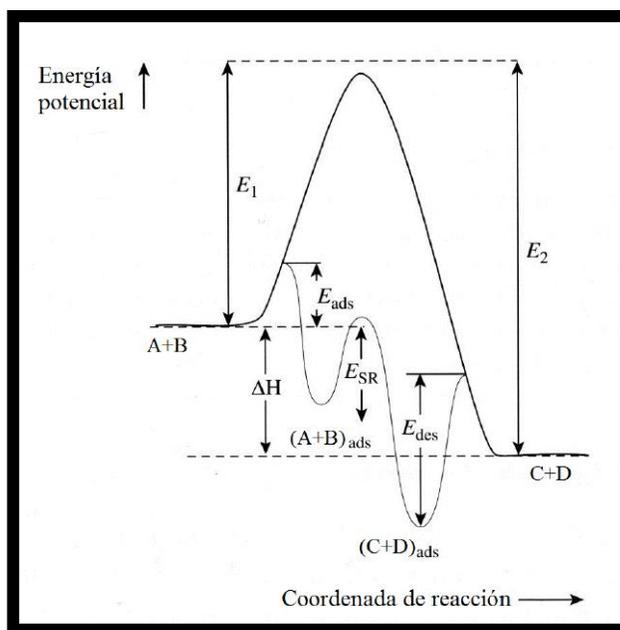


Figura 1.2. Diagrama energético de reacción en ausencia y en presencia de un catalizador sólido.

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, y (III) desorción de los productos.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Un tipo de estos catalizadores son los denominados catalizadores soportados que incluyen tres componentes principales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La *fase activa*, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. La fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Puede ser inerte o participar en la reacción catalítica.

El *promotor* es aquella substancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco [36].

El desarrollo de un catalizador involucra la optimización de sus tres principales características: actividad, selectividad y estabilidad. En términos generales la *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador del catalizador. La *selectividad* de un catalizador es el efecto orientador hacia la obtención de ciertos productos de reacción (la cantidad de producto deseado que se forma con respecto a la cantidad total de productos obtenidos). La *estabilidad* del catalizador está directamente relacionada con la vida útil del mismo. Esta propiedad se evalúa mediante el seguimiento de la actividad (por ejemplo conversión de reactivo) en función del tiempo de reacción. Un catalizador con estabilidad óptima debe permitir amortizar el costo del mismo y la operación del proceso.

Convencionalmente se utilizan catalizadores soportados en las reacciones de reformado de metano, los cuales deben desempeñarse en condiciones de alta temperatura de reacción para obtener rendimientos redituables. Sin embargo, tales condiciones favorecen la desactivación de los catalizadores debido principalmente a la sinterización. Idealmente un catalizador soportado es un sistema nano-estructurado donde un metal (fase activa) se encuentra altamente disperso en un soporte; el sistema debe tener estabilidad estructural en las condiciones de reformado para que el fenómeno catalítico ocurra siempre de la misma manera. Entre los catalizadores de reformado, los metales de transición (principalmente Níquel) como fase activa y soportes muy estables como sílica y alúmina, son los más ampliamente utilizados por su bajo costo económico; sin embargo, las cantidades de metal utilizadas son muy altas dando lugar a catalizadores poco dispersos y cuyas partículas son estructuralmente inestables en las condiciones de reacción [37,38].

Aunque el desarrollo de catalizadores basados en metales como Fe, Co, Ni es de interés desde un punto de vista industrial, numerosas investigaciones han demostrado que los metales nobles (Rh, Ir, Pd y Pt) exhiben una mejor actividad y una mayor resistencia a la formación de carbón que otros metales de transición [39,40].

1.7. Estructura y usos del CeO₂

El dióxido de cerio posee una estructura tipo fluorita (término que hace referencia a la forma mineral del fluoruro de calcio, CaF₂) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ que consiste en un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc, por sus siglas en inglés). En la Figura 1.3 se presenta la estructura del CeO₂, donde cada ión Ce⁴⁺ está rodeado por ocho aniones O²⁻ equivalentes situados en los vértices de un cubo, y cada anión O²⁻ está rodeado por un tetraedro de cuatro cationes Ce⁴⁺.

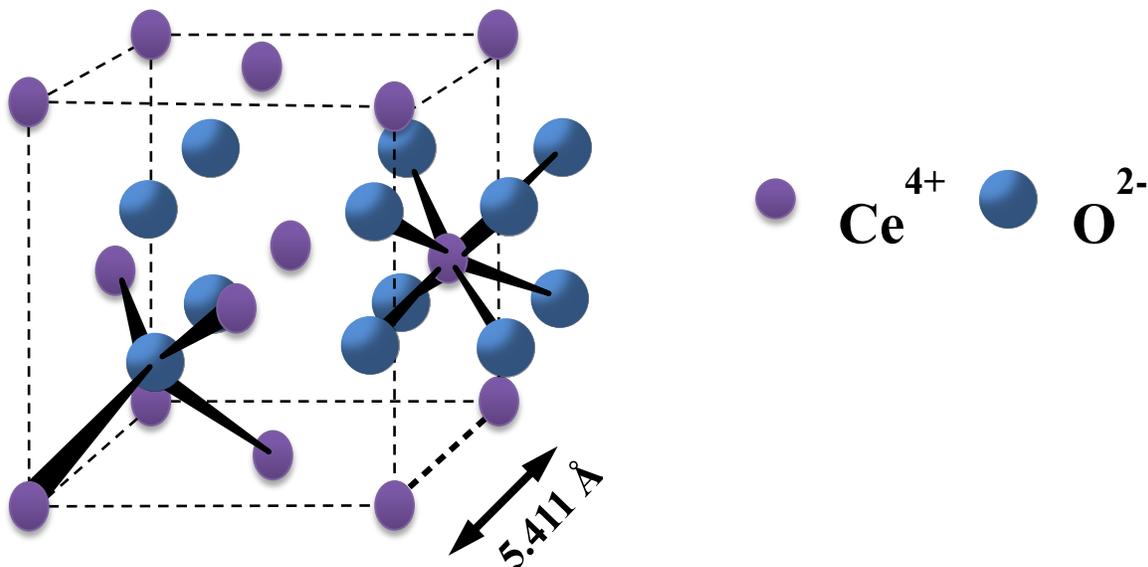


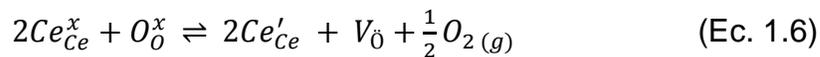
Figura 1.3. Esquema de la celda unitaria del CeO_2 con estructura tipo fluorita; se visualizan los números de coordinación del Ce y del O, ocho y cuatro, respectivamente.

La configuración electrónica del cerio es $[\text{Xe}]4f^25d^06s^2$ por lo que es capaz de exhibir los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} . Existen óxidos estables para ambos estados de oxidación, CeO_2 y Ce_2O_3 , además de óxidos con estados de oxidación intermedios, CeO_{2-x} , conocidos como óxidos no estequiométricos. En este caso, para valores $1.714 < x < 2$, la red conserva la estructura tipo fluorita con cambios de volumen debidos a las diferencias en los radios iónicos del Ce^{4+} (0.97 Å) y el Ce^{3+} (1.14 Å).

El CeO_2 ha sido utilizado como agente pulidor, esmalte, refractario, bloqueador de radiación UV, sensor de oxígeno y electrolito en celdas de combustible de óxido sólido [42]. Una de las aplicaciones más notables del CeO_2 es en el campo de catálisis heterogénea ya sea como promotor, catalizador o como soporte de catalizadores; se utiliza como componente en catalizadores de tres vías (TWC) para la eliminación de gases tóxicos en escapes de automóviles, en la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), en reformados de alcoholes y la reacción de oxidación selectiva del CO (PROX) [41-43]. La gran utilidad del dióxido de cerio es atribuida a su elevada capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), propiedad que se describe en el siguiente apartado.

1.8. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC)

La capacidad de almacenamiento de oxígeno del CeO₂ se define como la reacción reversible entre el par Ce³⁺/Ce⁴⁺ que permite al material funcionar como reservorio de oxígeno dependiendo de la demanda superficial de este último. Durante el proceso de reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ se efectúa la remoción de oxígeno de la estructura formando así una vacancia de oxígeno, Ecuación (1.6).



La reacción se encuentra representada con la notación de Kröger-Vink que describe la carga eléctrica y la posición en la red de cada especie formada. Según la notación de Kröger-Vink, se observa que por cada oxígeno removido de la red, O_O^x, se reducen dos iones Ce⁴⁺, Ce_{Ce}^x, formando dos iones Ce³⁺, Ce'_{Ce}, y una vacancia de oxígeno, V_Ö. Debido a la reversibilidad de la Reacción (1.6), el CeO₂ es capaz de funcionar como un reservorio de oxígeno dependiendo de la naturaleza del medio, es decir, en condiciones reductoras es capaz de liberar oxígeno de la red mientras que en condiciones oxidantes almacenará oxígeno del medio.

La formación de V_Ö constituye un defecto intrínseco de la estructura del CeO₂, en la Reacción (1.6) se observa que los dos electrones provenientes del anión removido serán localizados en dos cationes Ce⁴⁺ para reducirlos a Ce³⁺ [44]. Mediante esta reacción se obtienen compuestos no-estequiométricos, CeO_{2-x}, que pueden representarse como [Ce⁴⁺_{1-2y} Ce³⁺_{2y}][O_{2-y}(V_Ö)_y] donde el cerio presenta ambos estados de oxidación y la estructura del material posee vacancias de oxígeno, Figura 1.4.

Se han estudiado diversas modificaciones a la estructura del material con el objetivo de optimizar la OSC y por ende algunas propiedades catalíticas del material.

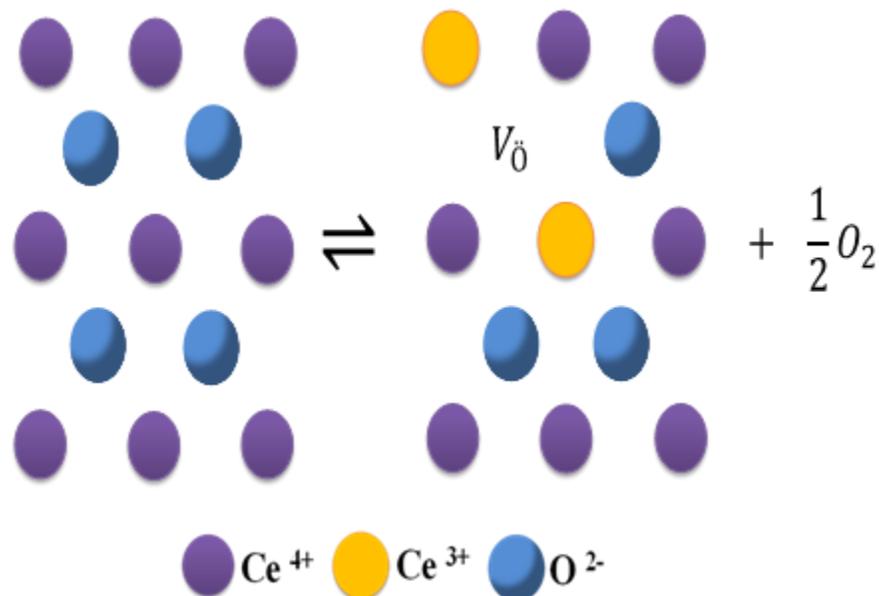


Figura 1.4. Esquema que describe el intercambio reversible de oxígeno reticular. Capacidad de almacenamiento de Oxígeno (OSC).

Si bien en la Figura 1.4 se encuentra representada la reducción de los iones Ce^{4+} adyacentes al oxígeno removido, estudios computacionales recientes describen que al menos uno de los Ce^{3+} generados se localiza en sitios lejanos a la posición de la vacancia de oxígeno [45-46]. Los cationes Ce^{3+} resultantes pueden adoptar varias configuraciones exhibiendo coordinaciones diversas que mejoran la difusión de oxígeno.

1.9. Síntesis de CeO_2 vía precipitación

Técnicas de preparación sofisticadas emplean medios acuosos donde se forma el CeO_2 desde la disolución, siendo una de ellas la técnica de precipitación. Es una de las técnicas más usadas en la preparación de catalizadores a pesar del inconveniente de separar los productos y los altos montos de soluciones salinas como consecuencia del proceso, pero en contraste a esto, destaca particularmente el permitir obtener materiales con alto grado de pureza. Este método se utiliza regularmente en la preparación de catalizadores de óxidos metálicos. Básicamente se implementa un

proceso en el que el agente precipitante se adicione lentamente a la disolución de la sal que contiene al metal de interés. El precipitado obtenido es secado, lavado y posteriormente se somete a tratamientos térmicos de calcinación [47-50]. El tamaño y la morfología de las partículas es altamente dependiente de los parámetros utilizados durante la síntesis (temperatura de depósito, tiempo de contacto, pH, atmósfera gaseosa y temperatura utilizados durante el tratamiento térmico), del soporte utilizado (características electrónicas, morfológicas, defectos superficiales, etc.), y del precursor metálico [51-59].

La precipitación ocurre en tres fases [60]:

1. Super-saturación: La cual consiste en la primera formación de un precipitado como resultado de la concentración de la mezcla entre la sal precursora en disolución y la base, manteniendo constante la temperatura del proceso.
2. Nucleación: Es la formación de pequeñas cadenas con enlaces Metal-Óxido-Metal que se expanden para la posterior formación del hidróxido del metal.
3. Crecimiento del hidróxido del metal: Es la distribución final del material, el cual contiene grupos OH^- como resultado de la adición de la disolución alcalina, esta distribución determinará propiedades esenciales del material.

1.10. Sistema Ni-Pt/CeO₂

A partir de los años 60's el uso de los catalizadores bimetálicos ha tenido gran importancia en diferentes procesos industriales, el estudio de estos sistemas ha acaparado gran atención fundamentalmente desde un punto de vista de aplicación ambiental. Los catalizadores particularmente interesantes los constituyen los sistemas bimetálicos altamente dispersos, los cuales pueden potenciar la actividad y estabilidad catalítica en comparación con los sistemas monometálicos.

La formación de partículas bimetálicas se relaciona con los procesos termodinámicos de nucleación y crecimiento de nano-partículas [61]. Dependiendo de las condiciones experimentales, soporte y sobre todo de los metales involucrados, se pueden formar diferentes tipos de partícula, como se presentan en la Figura 1.5.

En el primer caso, los metales se segregan y se comportan de forma individual, es decir, no forman partículas bimetalicas, por lo cual, se espera que el catalizador muestre un comportamiento catalítico aditivo, que corresponde a la suma de las propiedades de los metales en su forma individual.

El segundo y tercer caso se pueden presentar dependiendo de la interacción entre los metales y de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción al cual fueron sometidas las partículas.

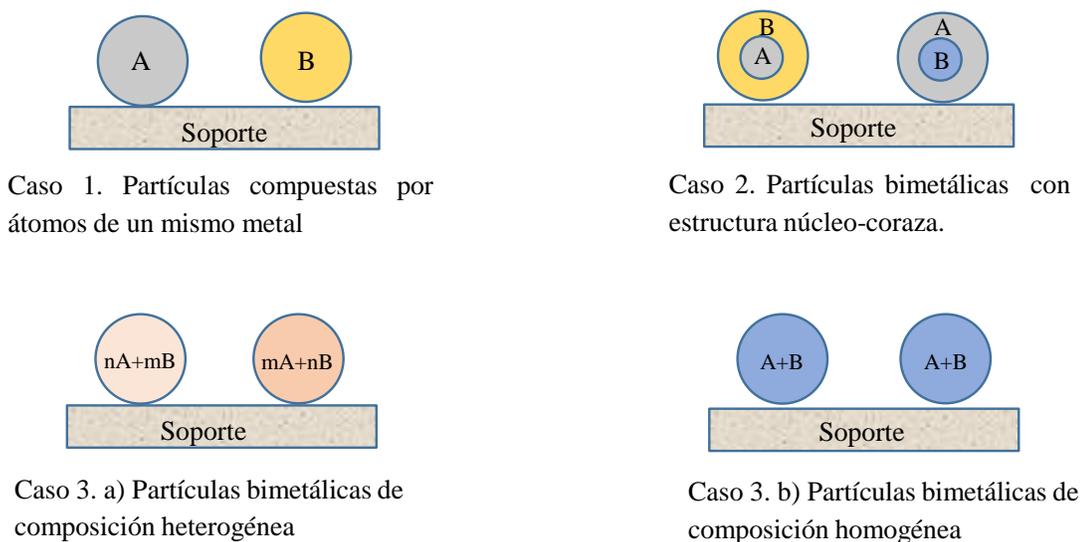


Figura 1.5. Esquema de los posibles casos que se pueden presentar en la formación partículas bimetalicas.

Se ha reportado en la literatura que los catalizadores basados en Níquel son muy activos para reacciones de reformado, además de ser de bajo costo. Por esta razón la modificación de catalizadores de Ni se considera una manera eficaz de aumentar la actividad catalítica así como también mejorar su estabilidad hacia la sinterización y resistencia a la formación de depósitos carbonosos [62-63].

Por otra parte catalizadores basados en Ru, Rh, Ir, Pd y Pt han sido evaluados en la reacción de reformado seco de metano, de los cuales el Rh ha mostrado la mejor

actividad y resistencia a la desactivación. Sin embargo, los altos costos de este metal imponen buscar nuevas alternativas más factibles.

La activación efectiva de CO₂ es también un paso crítico en la mejora de la actividad de reacción global. Generalmente se cree que la activación del CO₂ se produce en el soporte o en el sitio interfacial entre el metal activo y el soporte de óxido. Por lo tanto, un factor clave en la activación de CO₂ es la reducibilidad de los óxidos metálicos. El óxido reducido tiene una fuerte tendencia a reaccionar con CO₂, causando incluso la escisión directa del enlace C-O.

Es por ello que investigaciones recientes han enfatizado en el uso de CeO₂ como soporte en catalizadores basados en los metales de transición, y también en aquellos basados en metales nobles. Aunque los catalizadores con altas cargas de metales preciosos (tales como Pt) son generalmente antieconómicos en procesos a gran escala, típicamente muestran una mayor resistencia a la formación de coque y pueden usarse en pequeñas cantidades para promover catalizadores basados en Ni con el fin de reducir la deposición de carbono y aumentar la vida útil del catalizador. La combinación de sitios activos bimetálicos sobre óxidos altamente reductibles debería incrementar la actividad catalítica y la resistencia a la formación de coque [64-76].

⇒ Diagrama de fases

Estudios de estructura y morfología de nano-partículas de Ni, Pt y Ni-Pt obtenidos por diferentes métodos han sido reportados en la literatura. En su estado volumétrico por Difracción de rayos X no se han reportado fases bimetálicas, sin embargo a nivel nanométrico se han reportado dos fases cristalinas, Ni₃Pt y NiPt [81-82], las cuales se indican en el diagrama de fases para este sistema (Figura 1.6), como fases metaestables.

Cabe indicar que una aleación metálica es una solución sólida formada al mezclar dos o más elementos metálicos diferentes. La combinación o aleación de dos metales de transición no es tan simple dado que no todos los metales de transición son solubles entre sí y la solución sólida producida puede ser amorfa o presentar arreglo periódico

(estructura cristalina). Para que exista la posibilidad de formarse una estructura cristalina, las reglas de Hume-Rothery indican lo siguiente:

1. La diferencia entre los radios atómicos debe ser inferior al 15%.
2. La electronegatividad (capacidad del átomo para atraer un electrón) debe ser similar.
3. Los dos metales deben poseer la misma estructura cristalina.
4. La valencia con la que actúan debe ser la misma.

En este sentido el sistema Ni-Pt es un ejemplo de solución sólida de sustitución, el cual de acuerdo a su diagrama de fases en bulto se indican las fases inter-metálicas que se deben presentar, Ni_3Pt y NiPt . Dependiendo de la temperatura y porcentaje atómico de Pt, la presencia de estas fases se obtienen a una temperatura aproximada de 500 °C y en un intervalo de concentración atómica de platino alrededor del 20-30% para la fase Ni_3Pt y del 35-75% para la fase NiPt [77-83]. En la Figura 1.7 se muestran simulaciones de las celdas unitarias de las fases Ni_3Pt y NiPt [78].

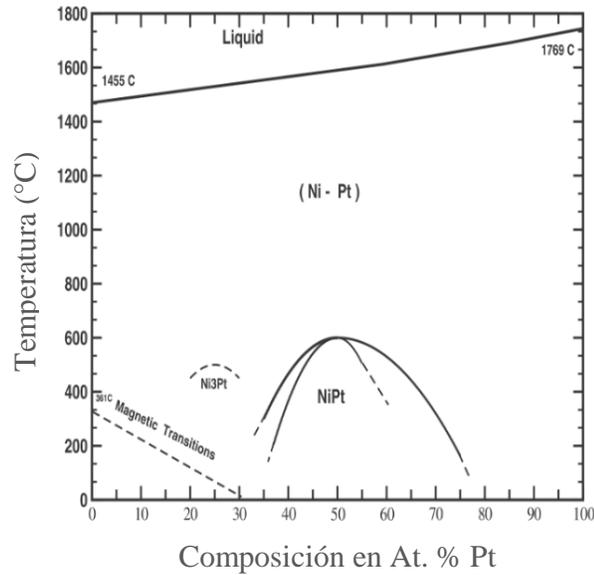


Figura 1.6. Diagrama de fase experimental del sistema de aleación de Ni-Pt, modificado de [77].

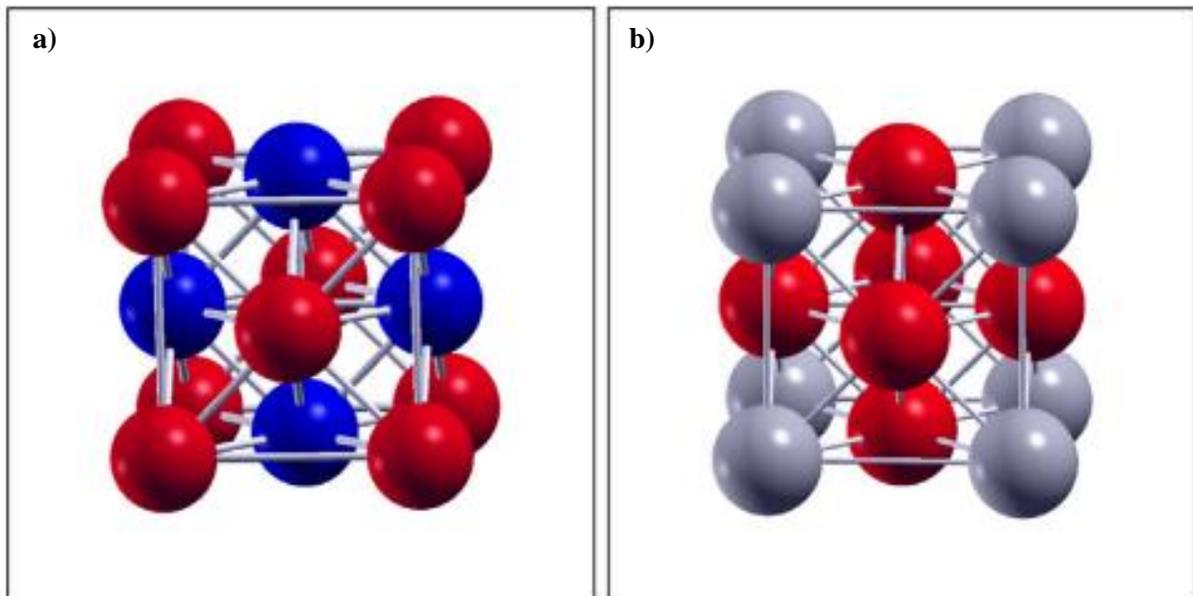


Figura 1.7. Celdas unitarias con arreglo de red tipo fcc; a) Sistema NiPt, los átomos de Ni se indican de color rojo y los átomos de Pt se indican de color azul; b) Sistema Ni₃Pt, los átomos de Ni se indican de color rojo y los átomos de Pt se indican de color gris [78].

Parte II. Objetivos e hipótesis

1.11. Objetivo general

Examinar el efecto de la composición metálica de catalizadores Ni-Pt soportados en CeO₂, en su actividad y estabilidad catalíticas en la reacción de reformado seco de metano en condiciones estequiométricas (CH₄/CO₂=1).

1.12. Objetivos particulares

- ◇ Obtener CeO₂ por medio del método de precipitación para su posterior uso como soporte de la fase activa.
- ◇ Preparación de catalizadores Ni-Pt soportados en CeO₂ utilizando el método de impregnación y co-impregnación, con carga metálica total de 2% en peso y diferentes concentraciones atómicas de platino (0%, 10%, 25%, 50%, 75% y 100%). Adicionalmente preparar un catalizador monometálico soportado en alúmina con carga metálica de 2% en peso como referencia.
- ◇ Caracterizar los materiales utilizando técnicas físicas y químicas para conocer sus propiedades estructurales, morfológicas y Redox.
- ◇ Evaluar el comportamiento catalítico del sistema Ni-Pt/CeO₂ con el fin de conocer el efecto de la composición metálica en sus propiedades catalíticas.

1.13. Hipótesis

Las propiedades de los catalizadores bimetálicos pueden desviarse de un simple comportamiento aditivo de las propiedades de los metales constituyentes. La modificación de las propiedades físicas y químicas conducirá a cambios importantes en la actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador como resultado de un efecto sinérgico. Con base en esta información, la composición superficial de las partículas metálicas debe reflejarse en la capacidad de activación del metano en la fase activa bimetálica.

Por otra parte, el uso de ceria como soporte permite coadyuvar en la eliminación de los residuos de carbón que afectan la vida útil del catalizador dando lugar a catalizadores más estables, comparados por ejemplo con aquellos soportados en alúmina.

Capítulo 2

Metodología experimental

En esta sección se describen los protocolos, equipos y sustancias utilizadas para la síntesis, caracterización físico-química y estudio de las propiedades catalíticas de los materiales.

Parte I. Síntesis de los materiales

2.1. Síntesis de CeO₂ vía precipitación

Las propiedades físicas y químicas de un catalizador (estructura, reducibilidad, dispersión y morfología de la fase activa), así como su actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica dependen fuertemente de los constituyentes del catalizador y del método de preparación; la principal diferencia de los métodos de preparación se encuentra en la forma en que el soporte y la fase activa son incorporados o puestos en contacto.

La obtención de los catalizadores en este proyecto involucra la síntesis del soporte (CeO₂) por el método de precipitación, variando parámetros que se mencionarán con mayor detalle a continuación.

Protocolo experimental

Se utilizó el método de precipitación para la preparación de CeO₂ usando disoluciones acuosas de NaOH (JT Baker, No. Cat. 372201). El precursor de cerio fue el Ce(NO₃)₃ · 6H₂O (Aldrich, No. Cat. 238538) y se preparó una disolución acuosa a una concentración [Ce³⁺]=0.2M.

Se probaron dos concentraciones de base, [OH⁻]=3M y [OH⁻]=1M. Se adicionó gota a gota la disolución de nitrato de cerio a la disolución de NaOH con ayuda de una bureta de 100 mL. Esta etapa duró aproximadamente 13 minutos. La reacción se mantuvo en

agitación durante 1 hora a 600 rpm. Después se procedió al lavado y centrifugación, repitiendo este procedimiento 4 veces, hasta un pH=7.

La reacción que tiene lugar es:



El material obtenido del proceso de síntesis se sometió a un tratamiento de secado en horno de tubo a 70 °C por 12 horas. Después del secado el material se dividió en dos lotes, para su posterior calcinación a 500°C por 4 horas usando dos atmósferas gaseosas, aire (O₂/N₂) o N₂. Todas las muestras fueron sometidas a este tratamiento térmico. El objetivo era comparar las propiedades texturales (área específica, volumen y tamaño medio de poro) resultantes de los diferentes parámetros de síntesis y atmósferas de calcinación. El óxido de cerio con las mejores propiedades texturales sería utilizado como soporte de las fases activas Ni, Pt y Ni-Pt.

2.2. Síntesis de catalizadores soportados

La fase catalítica activa de un catalizador se puede incorporar al soporte por varios métodos, uno de ellos es el de impregnación. Impregnar significa poner en contacto una disolución del precursor del metal que será la fase activa con el soporte elegido para llenar los poros del mismo. Si el volumen de la disolución de impregnación es igual o menor al volumen de los poros del soporte, la técnica se conoce como "impregnación seca" o "impregnación por mojado incipiente". En cambio, si el volumen de la solución está en exceso de la requerida para llenar los poros del soporte, la técnica se conoce como "impregnación húmeda". Una eliminación del disolvente sin control podría dar una distribución amplia de tamaño de partícula de la fase activa.

La ventaja de la impregnación seca es que la concentración del componente activo incorporado en el catalizador puede ser fácilmente controlado. Sin embargo, el material resultante puede no ser tan uniforme como el preparado por impregnación húmeda; por ejemplo, puede haber regiones del catalizador con poros más grandes en las que no habrá concentraciones altas de material catalíticamente activo que en otros [14].

Protocolo experimental

La incorporación de la fase activa del catalizador, Pt, Ni y Ni-Pt se realizó por el método de impregnación y co-impregnación húmeda. Se prepararon los catalizadores monometálicos NiCe y PtCe, así como tres bimetálicos Ni-Pt variando la composición atómica de estos elementos. El contenido de metal en los catalizadores monometálicos de Pt, Ni y en los bimetálicos (Pt+Ni) fue fijado en 2% en peso. Los precursores metálicos utilizados fueron el NiCl_2 y el H_2PtCl_6 (Aldrich, No. Cat. 339350 y Aldrich, No. Cat. 206083, respectivamente). Los catalizadores fueron secados a 80 °C hasta evaporación del disolvente. El polvo obtenido fue calcinado en un horno de tubo a 500°C por 2 horas en flujo de aire (30 mL/min), y posteriormente sometido a un tratamiento de reducción a 600°C por 2 horas en flujo de 10% H_2/N_2 (30 mL/min).

El código de identificación del soporte (CeO_2) es Ce y el correspondiente a los catalizadores es PtCe y NiCe para los monometálicos, y para los bimetálicos $\text{Pt}_x\text{Ni}_y\text{Ce}$, donde X o Y representan el contenido en % atómico del metal en la muestra.

Parte II. Caracterización física del soporte y catalizadores

Se utilizó la difracción de rayos X (DRX) para estudiar la estructura cristalina de las muestras; la adsorción física de N_2 para determinar el área por el método BET y la estructura porosa por el método BJH; la espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) para conocer la composición química real de los catalizadores preparados, la reducción termo-programada (TPR) para conocer la propiedades de reducción tanto del soporte como de los catalizadores, la microscopia electrónica en sus modalidades SEM y TEM para determinar la morfología y la microestructura.

2.3. Adsorción física de nitrógeno

El cálculo del área específica puede hacerse con base en el modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller), el cual describe la adsorción física de un gas sobre la superficie del sólido (en este caso un gas inerte N_2). La información acerca del área superficial en un sólido poroso está íntimamente relacionada con la dispersión de la fase activa.

Protocolo experimental

Se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción utilizando un equipo Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1MP, equipado con baño de nitrógeno líquido, celdas de vidrio de baja porosidad y desgasificadores de muestras. El programa AS1WIN Autosorb-1 versión 1.5 fue utilizado para operar el equipo y para realizar los cálculos de área BET, obteniéndose los valores de área específica, volumen y diámetro medio de poro.

Una masa conocida de la muestra, aproximadamente 0.050 g, se deposita en la celda de vidrio para el proceso de desgasificación que se lleva a cabo a 200 °C durante 4 horas, al alto vacío. Posterior al proceso de desgasificado, el sistema se enfría hasta temperatura ambiente y se procede a medir la masa de la muestra después de la desgasificación. Como último paso, el sistema se coloca en el baño de N₂ líquido para el proceso de adsorción de N₂ gas.

2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características micro-estructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. El detector de Energía Dispersiva EDS, acoplado al microscopio SEM permite coleccionar Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis de composición química e imágenes de distribución de elementos presentes en la muestra.

El análisis químico elemental fue realizado a los cinco catalizadores, mono y bimetalicos, con el propósito de conocer la carga real de Pt y Ni que fue incorporada en cada muestra. En la sección de resultados se mostrarán las cargas nominales y las reales obtenidas del análisis de las diferentes muestras.

Protocolo experimental

Las imágenes SEM se adquirieron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM5600LV, trabajando a bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 20 kV, y una amplificación de 500x. Para la preparación de las muestras, una pequeña cantidad del sólido se dispersa sobre una tira de carbón que a su vez es colocada sobre un porta-muestras de aluminio; el excedente se retira cuidadosamente utilizando aire comprimido.

2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización utilizada para determinar propiedades, tanto de la fase activa (tamaño y distribución promedio de partícula) como de los soportes (dimensiones y morfología).

La Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) revela la estructura de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc.

El modo de operación HAADF-STEM, se le denomina “contraste Z” y en este trabajo se utilizó para determinar el tamaño medio de partícula de la fase activa de los catalizadores antes de la actividad catalítica. Para determinar el tamaño medio de partícula, se requiere que las imágenes obtenidas muestren un buen contraste entre la fase activa y el soporte.

Protocolo experimental

Se utilizó un equipo JEOL JEM 2100 FEG cuya resolución punto a punto es 0.19 nm y voltaje de operación de 200kV. Está equipado con un detector de fluorescencia de rayos-X por energía dispersiva (EDS) y un detector para contraste Z.

Cada muestra fue preparada en rejillas de Cu recubiertas de carbón amorfo (PK/100. Spi malla 300), en las que se incorpora la muestra a caracterizar por el método de

preparación en seco. Este método consiste básicamente en moler cuidadosamente una pequeña cantidad del sólido a caracterizar en un mortero de ágata, una vez realizado este proceso se deposita una pequeña cantidad del material en la base superior del émbolo de una jeringa hipodérmica de vidrio (5 mL). Después se introduce el émbolo en el cuerpo de la jeringa, procurando no tocar la zona superior de ésta, dejando un pequeño espacio, se obstruye la abertura superior y se tira del émbolo de forma rápida, retirándolo del cuerpo de la jeringa; a continuación se posiciona el cuerpo de la jeringa sobre la rejilla, en la cual se depositará la muestra, se elimina el exceso de muestra con aire comprimido seco.

2.6. Difracción de rayos X (XRD) y refinamiento de estructura por el método Rietveld

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales catalíticos. Consiste en incidir un haz de rayos X sobre la muestra en cuestión; la red de átomos en éste funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan el haz que lo atraviesa. Con los patrones de difracción es posible determinar propiedades como la cristalinidad, composición de las fases cristalinas y dimensión de la celda unitaria.

Protocolo experimental

Se empleó la técnica de difracción de Rayos X (XRD) por el método de polvos para identificar y analizar las fases cristalinas presentes en la muestra. Se utilizó un equipo Brucker AXS D8 con configuración Bragg-Brentano y goniómetro vertical θ - θ , equipado con un ánodo de cobre que permite obtener radiación $\text{CuK}\alpha$, y filtro de níquel en el haz difractado. El equipo operó a un potencial de 40 kV y 30 mA. Los patrones de difracción se midieron entre 20° y 110° en 2θ , con un tamaño de paso de 0.019° .

Con los patrones de difracción obtenidos se realizó el refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld para determinar los parámetros de red y tamaño de cristalito. El programa Fullprof WinPLOTR versión 5.4 (2016) fue utilizado para efectuar dicho análisis. El análisis de estructuras cristalinas por el método de Rietveld consiste

en un ajuste, por mínimos cuadrados, de los datos experimentales de difracción con un modelo de difracción calculado.

Parte III. Caracterización química de los catalizadores

2.7. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es un método importante para comprender fenómenos ligados a la interacción metal-soporte, la influencia de procedimientos de pretratamiento en la reducibilidad de la fase activa del catalizador y en sistemas multi-componentes, la influencia de una o más fases en la reducibilidad de un sistema específico, entre otros. La reducción es un paso crítico, ya que si no es realizado correctamente, la fase activa puede sinterizarse o muchas veces no alcanzar el grado óptimo de reducción necesario para la aplicación del material.

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



Donde MO es el óxido del metal y M el metal reducido.

Los eventos de reducción que tienen lugar se muestran como picos de consumo de hidrógeno durante el transcurso de la rampa de calentamiento. De esta forma, cada pico corresponde a la reducción de una especie diferente y su amplitud es proporcional a la velocidad de reacción [84].

Protocolo experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo multitareas RIG-100 de ISRI. Para el TPR del soporte se colocaron 0.1 g de muestra en el reactor de lecho fijo de cuarzo y en el caso de los catalizadores se realizó a cantidad constante de mol de platino para cada catalizador; las cantidades requeridas para estos experimentos se determinaron con base en los resultados por EDS.

Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento de calcinación durante una hora en un flujo de aire (30 mL/min) a 300°C. Después se procede a enfriar en atmósfera de N₂ hasta temperatura ambiente. Se hace pasar un flujo de 30 mL/min del gas reductor (mezcla gaseosa 5% H₂/ N₂) a través del reactor y se inicia el calentamiento hasta 800 °C con una rampa de 10°C/min.

Se utilizó como muestra patrón 5%Cu/SiO₂ para obtener un factor de calibración que nos permita transformar el área bajo la curva de los picos obtenidos en la medición de los TPR de los soportes y catalizadores, a mol de H₂ consumido.

2.8. Adsorción de CO seguida por espectroscopía DRIFT

La naturaleza de la superficie de los catalizadores se estudió utilizando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFT), usando como molécula sonda el monóxido de carbono (CO). Del análisis de la posición de las bandas de CO adsorbido es posible obtener información referente del tipo de especies presentes en la superficie del catalizador.

Protocolo experimental

Los experimentos de adsorción de CO mediante DRIFTS se realizaron en un espectrómetro Nicolet iS50 FTIR, con un detector MCT/A, filtro B, resolución 4 cm⁻¹ y 128 barridos, empleando una celda PIKE DifussIR, de atmósfera controlada con ventana de KBr y control de temperatura.

Se realizaron dos series de experimentos, la primera de ellas para muestras antes de la prueba de estabilidad catalítica y la segunda después de 24 horas en condiciones de

reacción (DRM). En el porta-muestras de la celda DRIFT se deposita KBr hasta llenar tres cuartas partes del mismo, encima se deposita el catalizador de forma que cubra completamente la superficie del porta muestras. A continuación, se realiza un pretratamiento térmico de reducción con flujo de 10% H_2/N_2 (30mL/min) a 600°C por 1 hora, posteriormente se purga con He (30mL/min) por media hora y se enfría hasta temperatura ambiente (25°C).

En el caso de las muestras después de reacción, se realiza un tratamiento previo de calcinación a 500°C con flujo de aire (30mL/min) por 1 hora, para después purgar con He (30mL/min) y posteriormente el tratamiento de reducción a 600°C, continuando con el protocolo descrito anteriormente.

El experimento consistió en tomar el espectro del sólido a temperatura ambiente, de forma subsiguiente la adsorción de CO se realizó a partir de una mezcla gaseosa de composición 5% CO/He (30 mL/min) durante 5 minutos (25°C). Después el sistema es purgado por 5 minutos con He (30 mL/min) al término del cual se adquiere el espectro respectivo.

Los espectros fueron procesados mediante el software OMNIC 9.2, y en todos los casos se restó el espectro correspondiente al sólido antes de la adsorción de CO.

Parte IV. Propiedades catalíticas en la reformación seca de metano

2.9. Actividad catalítica

El método general consiste en colocar una masa conocida del material a evaluar en un reactor vertical con cama de cuarzo. Para llevar a cabo la reacción, el material se expone al flujo de reactivos en fase gas. El flujo producido por la reacción se monitorea por cromatografía de gases. Se puede evaluar la actividad en función de la temperatura y/o en función del tiempo. En este caso el reactor de lecho fijo de cuarzo fue acoplado a un cromatógrafo de gases Gow-mac (series 580), con las siguientes condiciones de operación:

- Detector de conductividad térmica (TCD) a 100 mA y 150°C.
- Columna Carbosphere 80/100 (6'y 1/8" de diámetro) a 110°C.
- Inyector a 50°C.
- Gas acarreador: N₂

El estudio de las propiedades catalíticas en la reacción de reformado seco de metano se realizó en un reactor de cuarzo de 10 mm de diámetro a presión atmosférica. Se trabajó con una alimentación del 66% de gases de reacción (CH₄, CO₂) balance N₂ con una relación molar CO₂/CH₄=1 y un flujo total de 90 mL/min.

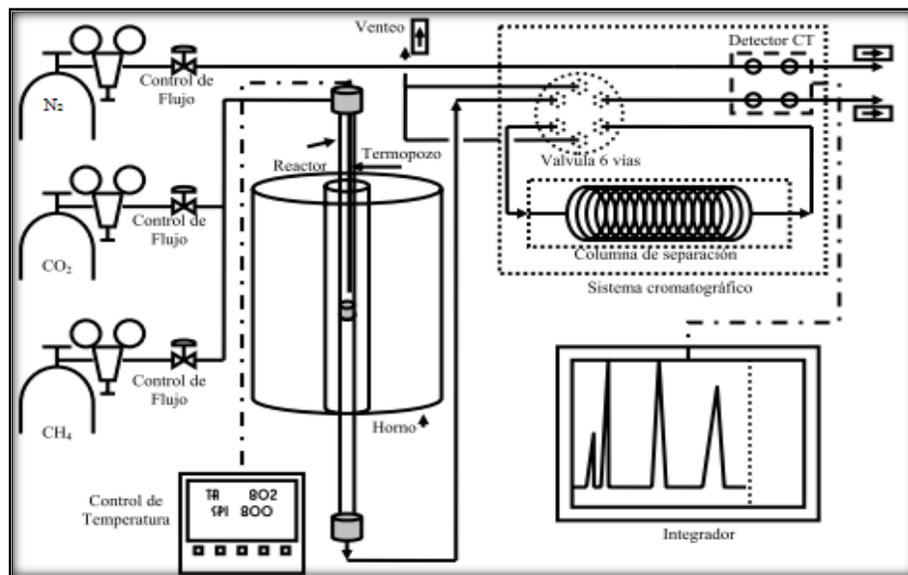


Figura 2.1. Esquema del sistema de reacción utilizado en las pruebas catalíticas del reformado seco de metano.

Protocolo experimental

Previo a la evaluación catalítica, el catalizador fue reducido *in-situ* con un flujo 60 mL/min de 10% H₂/N₂ a 600°C por 1 hora (10°C/min). Posteriormente el reactor se enfría hasta 400°C y se purga con N₂ por 15 minutos, se verifica que los flujos de los gases

reactivos a utilizar sean los correctos, y se realizan tres inyecciones (by pass) que servirán como dato de referencia para la concentración inicial de estos gases.

La reacción fue monitoreada en el intervalo 400°C-700°C, con incrementos de 50°C, realizando tres inyecciones en cada incremento, después de estabilización de la temperatura del reactor.

La ecuación utilizada para la determinación del porcentaje de conversión de los reactivos es la siguiente:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{[A]_0 - [A]_{Tr}}{[A]_0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1.9}$$

Dónde:

$[A]_0$ → concentración inicial de los reactivos (by pass)

$[A]_{Tr}$ → concentración de los reactivos a la temperatura de reacción.

2.10. Estabilidad catalítica

Los experimentos de estabilidad se realizaron a mol de Platino constante, para cada uno de los catalizadores utilizando las mismas condiciones de operación en el cromatógrafo y en la mezcla de gases reactivos, descritas anteriormente, en la sección de actividad catalítica.

Protocolo experimental

El catalizador fue reducido *in-situ* con un flujo 60 mL/min de 10% H_2/N_2 a 600°C por 1 hora (10°C/min). Posteriormente se eleva la temperatura hasta 650°C y se purga con N_2 por 15 minutos, se verifica que los flujos de los gases reactivos a utilizar sean los correctos, y se realizan tres inyecciones (by-pass) que servirán como dato de referencia para la concentración inicial de estos gases.

La colección de datos fue realizada a temperatura constante de 650°C por 24 horas; de las cuales, en las primeras tres horas en lapsos de cada 15 minutos, y en lapsos de 30 minutos las 21 horas restantes.

Parte V. Caracterización de residuos de carbón

2.11. Oxidación a temperatura programada (TPO)

La oxidación a temperatura programada es una técnica termo-analítica para la caracterización de interacciones químicas entre reactivos gaseosos y una sustancia sólida. Los datos colectados son comúnmente interpretados sobre una base cualitativa.

Protocolo experimental

Los experimentos fueron realizados en los catalizadores después de 24 horas de reacción para determinar el carbón depositado durante el reformado seco de metano. El carbón depositado reacciona con el oxígeno para formar CO₂ o CO si la oxidación no es completa. De los perfiles TPO se puede cuantificar el CO₂ producido e indirectamente el carbón que contenía el catalizador. También nos da información del tipo de carbón formado ya que cada uno de ellos reacciona a una temperatura diferente.

El experimento de TPO se llevó a cabo en un reactor de cuarzo con lecho fijo. Se utilizó 0.055 g del catalizador salido de desactivación al cual se le da un tratamiento con argón (30mL/min) por 1 hora a 100°C (10°C/min), para ser secado. Posteriormente se realiza el experimento de TPO utilizando una mezcla gaseosa de 20% O₂/He (30 mL/min), de 100°C hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. El CO₂ es monitoreado durante la oxidación con un espectrómetro de masas Hidden Analytical (HPR-20) usando el software MASsoft.

2.12. Descomposición de Metano

Los experimentos de descomposición de metano tienen como objetivo determinar comparativamente la tendencia de los catalizadores a formar depósitos de carbón en sus superficies; cada catalizador fue sometido a un flujo de CH₄ y a temperatura de

reacción para favorecer la descomposición del metano, monitoreando los productos de la descomposición.

Protocolo experimental

En todos los experimentos se colocan 0.05 g de muestra en el lecho del reactor de cuarzo y se realiza un pre-tratamiento térmico de reducción in-situ en atmósfera 10% H_2/N_2 (60 mL/min) a 600 °C durante 1 hora (tasa de calentamiento 10 °C/min). A continuación, el sistema se purga con Argón (30 ml/min) a 650°C por 30 minutos.

Por último, se permite el ingreso de pulsos de CH_4 (50% CH_4/He) y se monitorea su consumo. En todas las muestras se ingresaron 20 pulsos, en cada uno se inyectó 1 mL del gas en cuestión y el tiempo entre pulsos fue de 3 minutos. Los datos fueron monitoreados con un espectrómetro de masas Hidden Analytical (HPR-20) usando el software MASsoft.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Parte I. Síntesis de los materiales

3.1. Composición química por EDS

Los resultados del análisis químico por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS), se muestran en la Tabla 3.1. La concentración atómica en los catalizadores Pt50Ni50 y Pt75Ni25 es cercana a la concentración nominal con una variación de $\pm 5\%$. En la muestra Pt25Ni75 la desviación en los valores de % atómico de Pt y Ni es mayor, una posible razón es que la muestra presente mayor heterogeneidad en las zonas analizadas. A pesar de este resultado las tres muestras sintetizadas representan catalizadores bimetálicos Pt_xNi_y con una relación atómica Pt/Ni creciente de 0.45, 1.05 y 2.80 que nos permitirá estudiar la influencia de la composición en las propiedades de interés.

El contenido de metal en los catalizadores monometálicos y en los bimetálicos (Pt+Ni) fue de aproximadamente 2 % en peso, muy cercano al porcentaje teórico establecido.

Tabla 3.1 Cargas nominales (Teo) y reales (EDS) y porcentaje en peso real en los catalizadores bimetálicos.

Catalizador	Pt (Teo) (% at.)	Ni (Teo) (% at.)	Pt (EDS) (%at.)	Ni (EDS) (% at.)	% peso total (EDS)
PtCe	100	0	100	0	2.11
Pt75Ni25	75	25	73.72	26.28	2.29
Pt50Ni50	50	50	51.28	48.72	2.01
Pt25Ni75	25	75	31.23	68.77	2.02
NiCe	0	100	0	100	2.11

Parte II. Caracterización física del soporte y catalizadores

3.2. Propiedades texturales

Área específica de soportes y catalizadores

Soportes

Los valores de área específica del CeO_2 sintetizado en las condiciones experimentales mostradas en la Tabla 3.2 (concentración de NaOH 3 y 1 M) varían entre 115 y 134 m^2/g . Se observa que la mayor área específica, independientemente de la atmósfera gaseosa del tratamiento térmico de calcinación, se obtiene para la síntesis en medio fuertemente básico. Las condiciones de síntesis parecen tener mayor influencia en la textura final del sólido que la atmósfera del tratamiento, como se observa de los datos. Con base en los resultados se eligió utilizar como soporte para los catalizadores Ni-Pt, la muestra denominada CeO_2 2^A dado que tiene la mayor área BET.

En la literatura especializada se encuentran varios estudios donde se han variado diferentes parámetros en la síntesis de CeO_2 [53-57] (método, agente precipitante, temperatura) pero muy pocos relacionados con la concentración del agente precipitante y su efecto en las propiedades texturales. Por ejemplo, en un estudio utilizando NH_4OH , en el que se variaba este parámetro, el interés estaba centrado en el rendimiento después de un tratamiento hidrotermal, al compararlo con una síntesis utilizando H_2O_2 como agente precipitante [53].

Tabla 3.2 Área específica (S_{BET}) de CeO_2 después de secado y calcinación a 500°C en diferentes atmósferas gaseosas.

Muestra	[NaOH] M*	S_{BET} (m^2/g)
CeO_2 2 ^A	3	134
CeO_2 2 ^B	3	131
CeO_2 3 ^A	1	115
CeO_2 3 ^B	1	121

* Concentración de la disolución de NaOH utilizada como precipitante.

^A O_2/N_2 y ^B N_2 como atmósfera de calcinación.

Dado que los catalizadores fueron probados en la reacción de reformado seco de metano (DRM) a temperaturas de operación mayores a 500°C, el soporte elegido se calcinó a 600°C lo que originó una pérdida de área específica. Esto se puede observar en la Tabla 3.3, donde se presentan las propiedades texturales de dicho óxido. El área específica prácticamente disminuye en un 50% al incrementar la temperatura del tratamiento térmico de calcinación.

Tabla 3.3 Área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (dp) después de calcinación del soporte seleccionado a 600 °C durante 4 horas.

Soporte	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(mL/g)$	$dp(\text{Å})$
CeO₂	74	0.13	70

Catalizadores

Las propiedades texturales de los catalizadores reducidos a 600°C se presentan en la Tabla 3.4. Se observa que la incorporación de los metales da lugar a una disminución de área del soporte de alrededor de un 10% con un valor final en el intervalo 66-71 m²/g.

Tabla 3.4. Área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (dp) después de calcinación y reducción de los catalizadores.

Catalizador	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(mL/g)$	$dp(\text{Å})$
PtCe	67	0.11	67
Pt75Ni25Ce	66	0.12	72
Pt50Ni50Ce	71	0.13	71
Pt25Ni75Ce	67	0.12	72
NiCe	70	0.13	74

Las propiedades texturales de los catalizadores después de reacción durante 24 h a 650°C se muestran en la Tabla 3.5. Se decidió utilizar esta temperatura de reacción

(50°C por arriba de la temperatura de calcinación) ya que las conversiones obtenidas permitieron comparar los catalizadores.

El efecto de la temperatura y el tiempo de reacción se traducen en una disminución del área específica llevando los catalizadores monometálicos PtCe y NiCe a valores alrededor de 40 m²/g. Es de notar que en los bimetálicos PtNiCe el área final está por arriba de los 50 m²/g, a excepción de la composición Pt50Ni50, que presentó un área de 42 m²/g. Estos resultados sugieren un efecto estabilizador de los metales para impedir el crecimiento de los cristales del CeO₂.

Tabla 3.5. Área específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro de poro (d_p) de los catalizadores después de reacción por 24 horas a 650°C.

Catalizador	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(mL/g)$	$d_p(\text{Å})$
PtCe	40	0.10	49
Pt75Ni25Ce	58	0.18	62
Pt50Ni50Ce	42	0.12	57
Pt25Ni75Ce	54	0.23	83
NiCe	38	0.13	67

3.3. Propiedades estructurales

3.3.1. Difracción de rayos X (XRD) y refinamiento de estructura por el método de Rietveld

En la Figura 3.1, se presentan patrones de XRD de los catalizadores reducidos, donde se observan los picos de la fase cerianita del CeO₂ (JCPDS-00-034-0394). No se detectaron señales correspondientes a Platino o a Níquel en los catalizadores bimetálicos ni en el monometálico PtCe (JCPDS-00-004-0802), lo que indica que las partículas metálicas son muy pequeñas o que el contenido metálico es bajo para ser detectado por XRD. En la amplificación que se presenta como inserto en la Figura 3.1, se observan incipientes picos de difracción correspondientes a la fase Ni⁰ (JCPDS-01-

087-0712) en el catalizador NiCe. Este resultado indicaría que el catalizador de Pt y los bimetálicos están mejor dispersos que el NiCe.

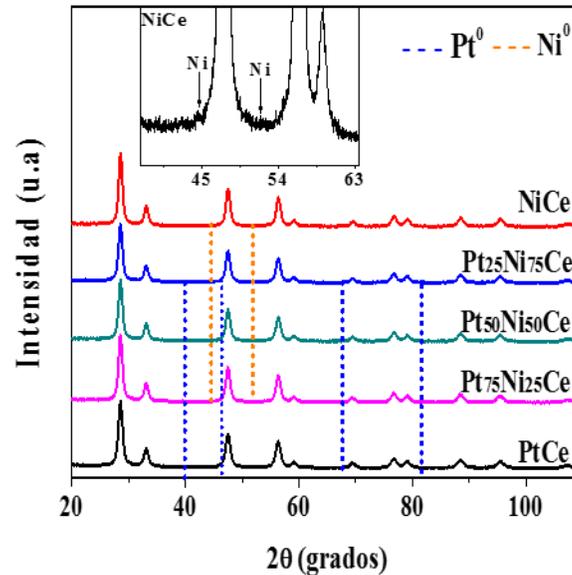


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores reducidos. Las líneas verticales muestran la posición correspondiente a las líneas de difracción de Pt y Ni.

En la Figura 3.2 se muestran los patrones XRD de catalizadores después de reacción. Pueden observarse en todos los difractogramas señales de fondo en el patrón correspondientes al SiO₂ utilizado como lecho en el reactor catalítico, también se detectaron incipientes picos de la fase activa (Pt y Ni) en todos los catalizadores, lo cual nos indica que hubo un crecimiento de cristal debido a la sinterización de las partículas metálicas.

Se puede observar que en el catalizador NiCe la intensidad de los picos de la fase cerianita presenta una intensidad menor en comparación con el patrón de difracción de la muestra antes de reacción. Estos resultados nos sugieren que posiblemente los cristales de CeO₂ se fragmentan debido a la inestabilidad térmica que se produce operando con las condiciones de reacción a 650 °C.

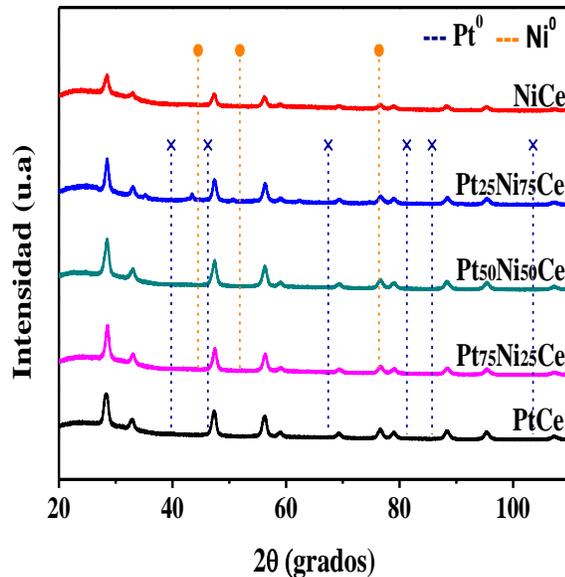


Figura 3. 2. Patrones de difracción de rayos X de catalizadores después de 24 horas de reacción.

Refinamiento por el método de Rietveld

El refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld se realizó comparando difractogramas experimentales de los catalizadores reducidos con difractogramas modelados con el software Fullprof. Para la fase cerianita se refinaron el factor de escala, el factor de corrimiento, el fondo del difractómetro, los parámetros de red y la intensidad de los picos.

La Tabla 3.6 muestra los parámetros de estructura cristalina refinados de catalizadores soportados en ceria, así como los residuos que indican la bondad de ajuste. Los catalizadores soportados en ceria tienen valores de tamaño promedio de cristal muy similares, que muestran una ligera tendencia a aumentar a medida que se aumenta la concentración de níquel; mientras que los valores de parámetro de red no varían de forma significativa, el valor se modifica hasta la tercera cifra decimal.

Los residuos asociados al factor de estructura (R_F), a la diferencia entre los perfiles observados y calculados $Y_{obs} - Y_{calc}$, (χ^2) y valor del residuo global (R_{WP}) son aceptables; una medición con mayor eficiencia en la detección reduciría el valor de R_{WP} .

Tabla 3.6. Refinamiento cristalino de la fase CeO₂ utilizando el código Fullprof en catalizadores reducidos.

Catalizador	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal de CeO ₂ (nm)	R _F	R _{WP}	χ ²
PtCe	5.4135 (1)	12.23±0.05	1.86	10.6	2.79
Pt75Ni25Ce	5.4141 (1)	13.09±0.06	2.25	11.0	2.87
Pt50Ni50Ce	5.4127 (1)	13.00±0.06	2.93	12.2	3.16
Pt25Ni75Ce	5.4133 (1)	13.20±0.06	2.56	11.6	2.74
NiCe	5.4120 (1)	13.67±0.06	1.95	11.0	2.88

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 3.3 a 3.7 se presentan imágenes por SEM representativas de las diferentes muestras. Se puede observar que los catalizadores no presentan una morfología definida.

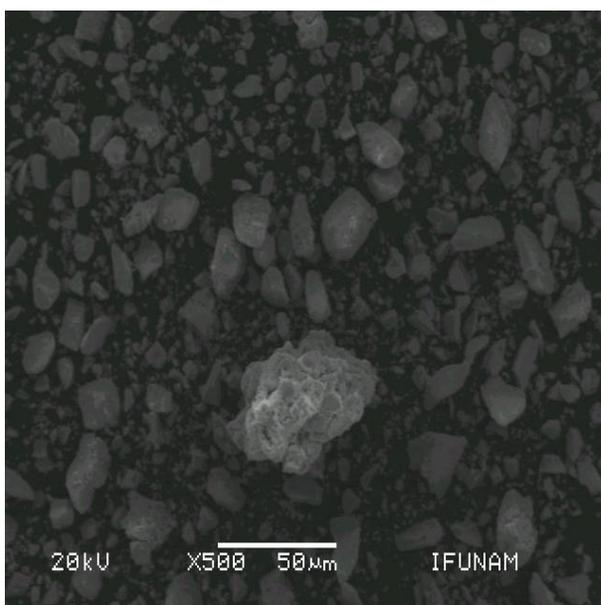


Figura 3.3 Imagen SEM del catalizador PtCe.

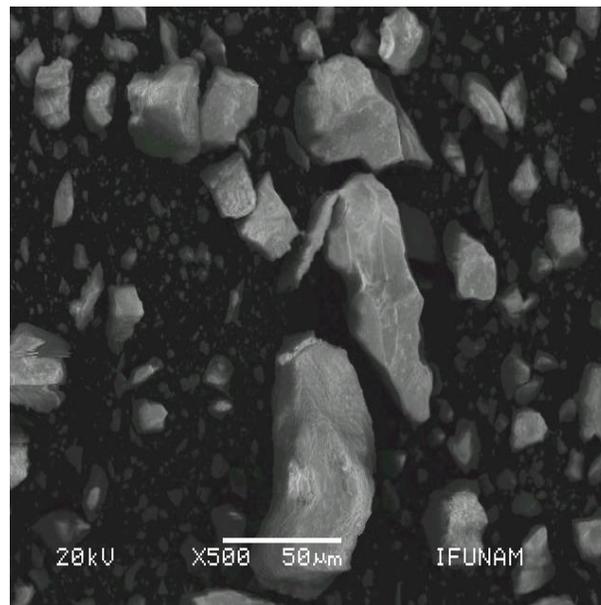


Figura 3.4 Imagen SEM del catalizador NiCe.

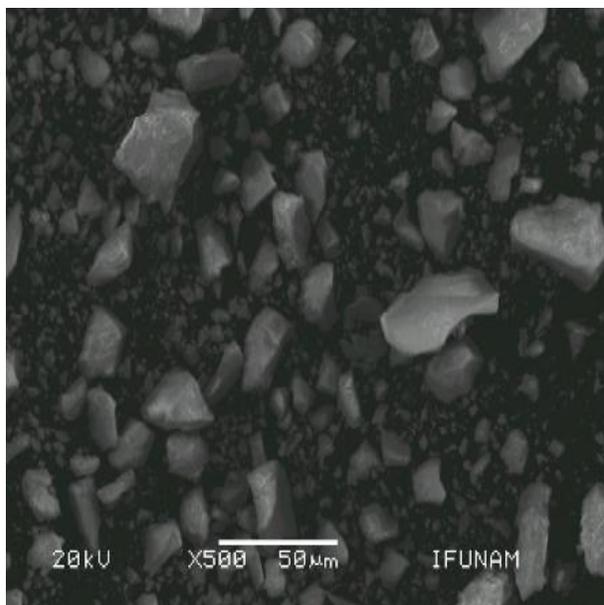


Figura 3.5 Imagen SEM del catalizador Pt₂₅Ni₇₅Ce.

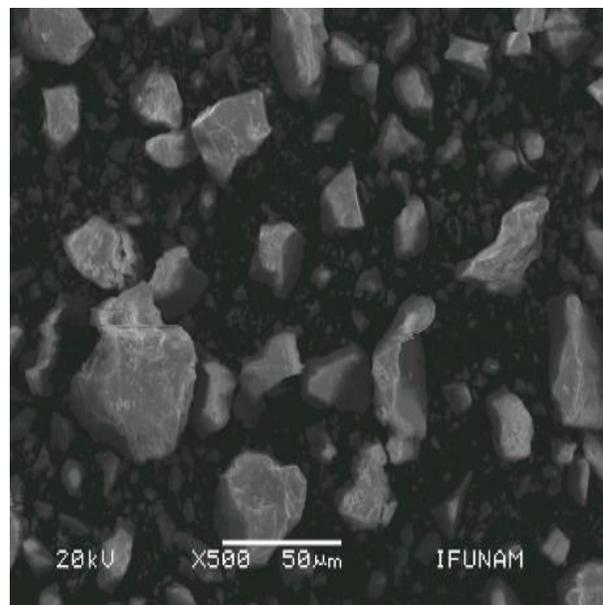


Figura 3.6 Imagen SEM del catalizador Pt₅₀Ni₅₀Ce.

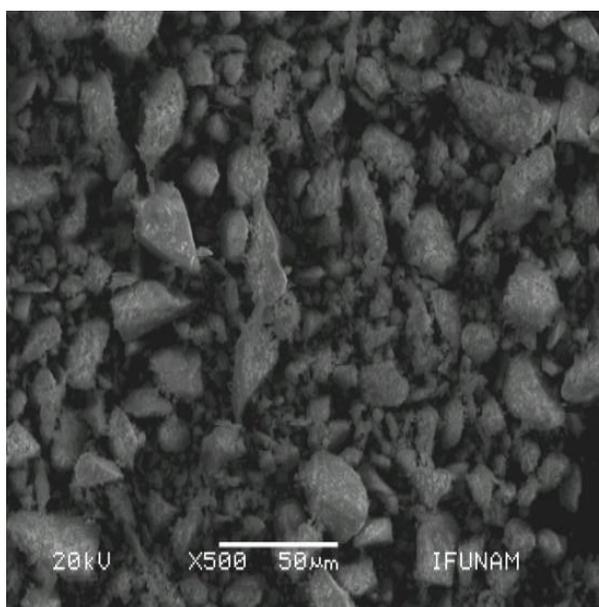


Figura 3.7 Imagen SEM del catalizador Pt₇₅Ni₂₅Ce.

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

De la medición directa de las partículas metálicas en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, se determinó el diámetro promedio de partícula en los catalizadores estudiados en este trabajo.

Las imágenes TEM se analizaron con el programa Digital Micrograph con el cual se obtuvieron los diámetros de partículas de la fase activa. La adquisición de imagen se realizó en modo de campo oscuro anular (HAADF), también conocido como Contraste Z. En las Figuras 3.8 a 3.11 se presentan imágenes representativas de los catalizadores estudiados, antes de la reacción de reformado seco de metano.

En las Figuras 3.8 a la 3.10, se presentan imágenes por contraste Z del catalizador PtCe y del bimetálico Pt75Ni25Ce. En ellas, por la diferencia de contraste entre el Pt y la ceria, se pueden identificar a las partículas de Platino como puntos brillantes (Figuras 3.8 y 3.9), y de igual manera en el catalizador Pt75Ni25Ce (Figura 3.10) que contiene la concentración de platino más elevada de los bimetálicos.

Con respecto al catalizador NiCe se tuvo mayor dificultad para ubicar a las partículas de Ni, el contraste entre este metal y el soporte no es tan bueno como el del platino ($Z_{Ni}=28$, $Z_{Pt}=78$). En la Figura 3.11 se presentan imágenes representativas de esta muestra. La imagen de la derecha es una imagen de alta resolución (HRTEM) que permite observar los planos cristalográficos del soporte (CeO_2) y de una partícula de níquel (señaladas con flechas).

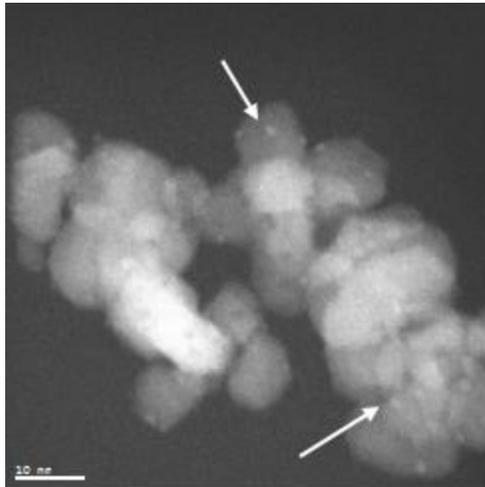


Figura 3.8 Imagen HAADF-STEM de una región representativa del catalizador PtCe. Con flechas se señalan las partículas metálicas.

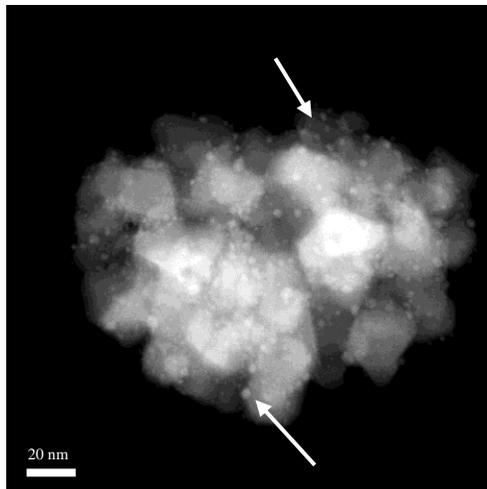


Figura 3.9 Imagen HAADF-STEM de una región representativa del catalizador PtCe (soporte calcinado a 800°C). Con flechas se señalan las partículas metálicas.

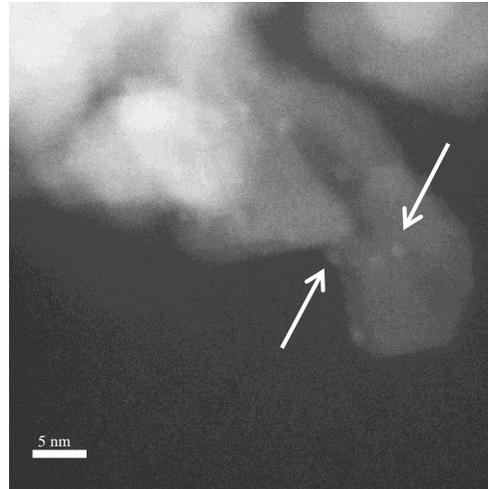


Figura 3.10 Imágenes HRTEM y HAADF-STEM de una región representativa del catalizador Pt75Ni25Ce. Con flechas se señalan las partículas metálicas.

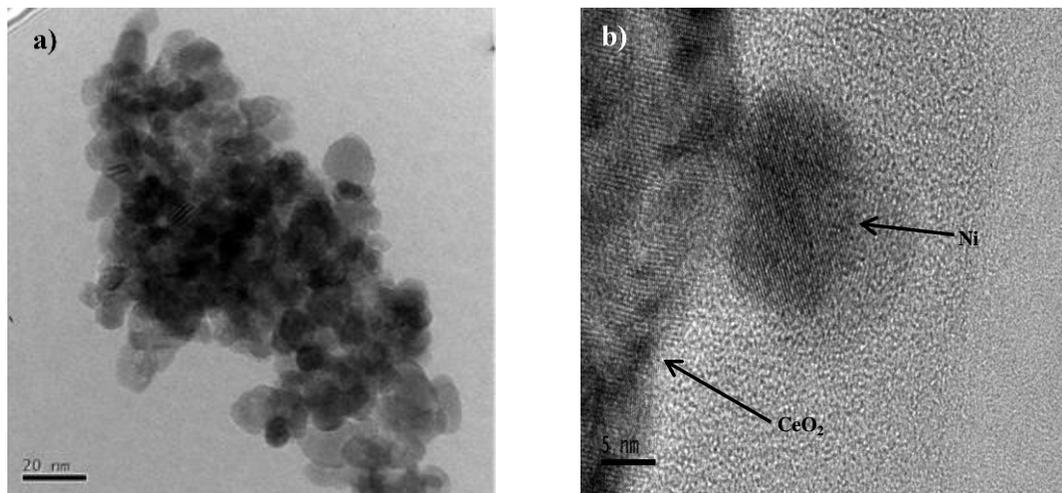


Figura 3.11 Imágenes HRTEM de regiones representativas del catalizador NiCe antes de reacción. a) Baja amplificación, b) Alta resolución. En b) un análisis EDS confirmó que se trata de una partícula de Ni.

El análisis de las muestras bimetálicas con un contenido de Níquel creciente no condujo a un número de partículas observadas adecuado para hacer un estimado del tamaño de partícula.

En la Tabla 3.7 se muestran los tamaños de partícula promedio antes y después de reacción para tres muestras; los catalizadores monometálicos (PtCe y NiCe) y el

bimetálico Pt75Ni25Ce. Se puede observar que los catalizadores que contienen Platino presentan un tamaño de partícula antes de reacción de 1.9 nm para PtCe y de 1.5 nm para Pt75Ni25Ce, que es menor al tamaño de partícula del catalizador monometálico NiCe (5.3 nm). También se observa que después de reacción el tamaño de partícula de los catalizadores conteniendo Níquel aumenta de forma considerable, alrededor de 2.5 a 6 veces. En la Tabla 3.7 también se ha incluido una muestra *PtCe donde el soporte fue calcinado a 800°C. El soporte en este caso presentó un área específica mucho menor (15 m²/g). De los datos se puede observar que a pesar de este hecho el tamaño de partícula del Platino no se incrementa significativamente (2.1 nm), lo que indica una buena dispersión intrínseca del Platino en este soporte. Como se observó para todas las muestras después de reacción, el tamaño de partícula se incrementó para esta muestra a prácticamente el doble (3.8 nm).

Tabla 3.7. Diámetro promedio de partícula de la fase activa antes de reacción y después de reacción.

Catalizador	Antes de reacción [D_{TEM} (nm)]	Después de reacción [D_{TEM} (nm)]
PtCe	1.9	3.3
*PtCe	2.1	3.8
Pt75Ni25Ce	1.5	9.7
NiCe	5.3	13

*Soporte calcinado a 800°C

En las Figuras 3.12-3.17 se muestran imágenes de los catalizadores PtCe, NiCe y una referencia PtAl después de reacción a 650°C por 24 horas. En las Figuras 3.12 y 3.13 se aprecian imágenes SEM del catalizador PtCe y del catalizador PtAl sometido a las mismas condiciones de reacción en el mismo lapso de tiempo; se observan nano-fibras de carbón formadas en este último lo cual coincide con resultados reportados en la literatura [40-41]. En el catalizador PtCe no se encontraron filamentos de carbón. Esta diferencia se relaciona con el soporte, la alúmina es un soporte ácido que favorece a las especies precursoras de estructuras de carbón; por su parte la ceria dadas sus propiedades favorece la eliminación de estas estructuras.

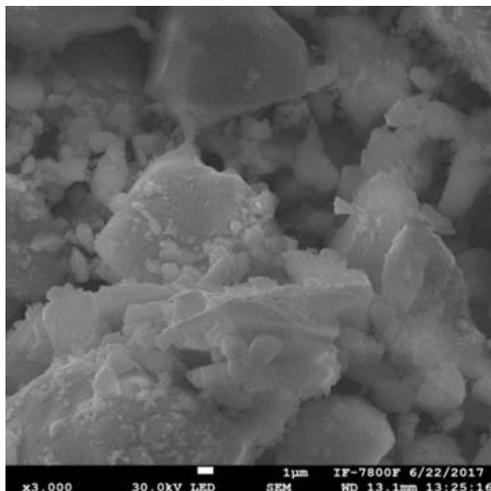


Figura 3.12 Catalizador PtCe después de reacción.

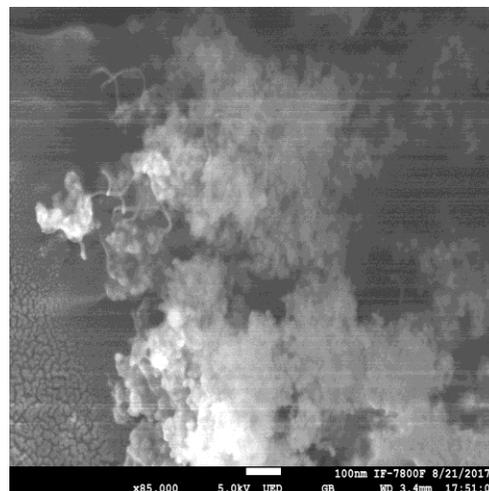


Figura 3.13 Catalizador PtAl después de reacción.

Por otra parte, en las Figuras 3.14 se presentan imágenes por contraste Z y en alta resolución del catalizador Pt/Al₂O₃ (PtAl) utilizado como referencia, antes y después de reacción. Es evidente el incremento de tamaño de partícula del platino y las estructuras de carbón formadas después de reacción a 650°C durante 24 h.

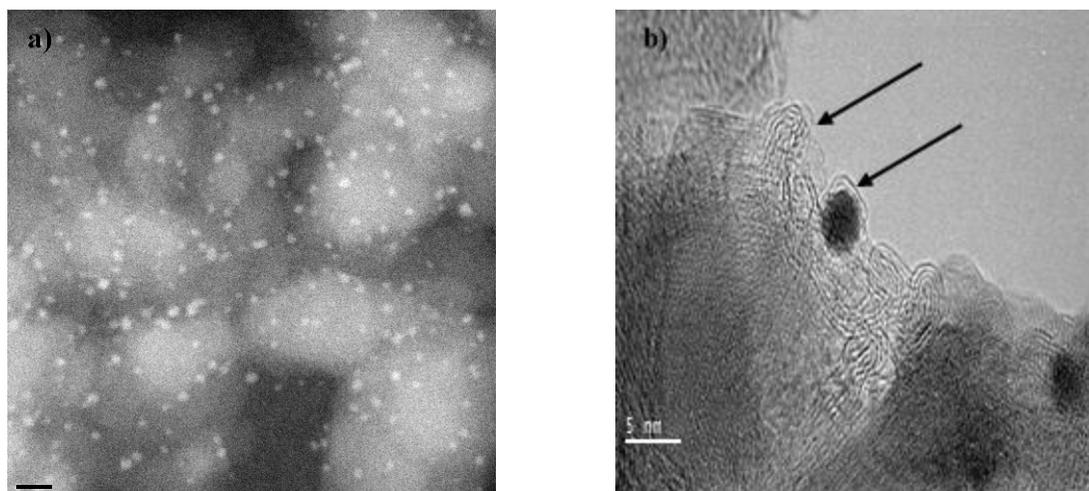


Figura 3.14 Imágenes HAADF-STEM y HRTEM de una región representativa del catalizador PtAl antes (a) y después de reacción a 650°C por 24 h (b).

En la Figura 3.15 se presentan imágenes HRTEM del catalizador NiCe después de reacción. Se observan claramente las estructuras de carbón formadas durante la

reacción así como a partículas de Níquel. Es evidente el incremento en el tamaño de partícula de la fase activa Ni.

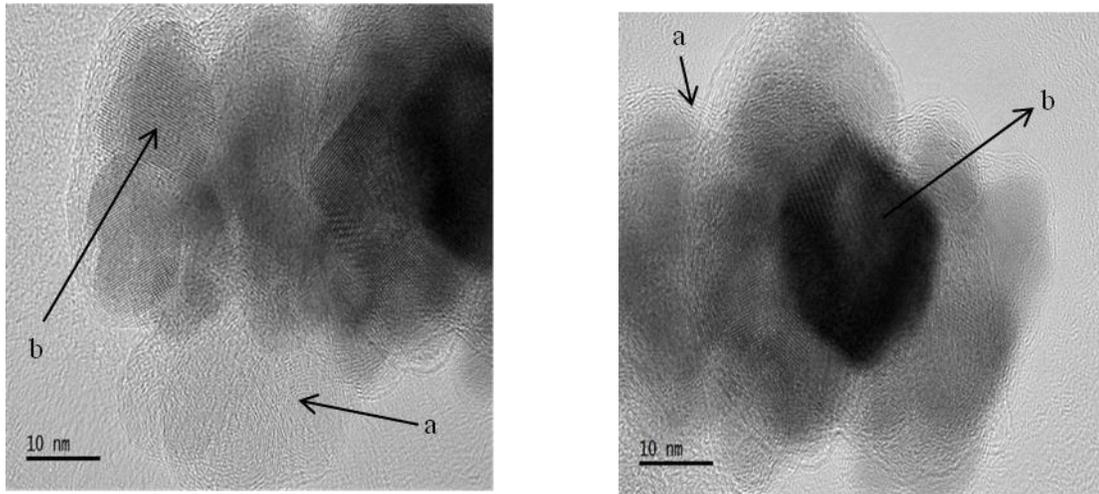


Figura 3.15 Imágenes HRTEM de regiones representativas del catalizador NiCe después de reacción. Las estructuras de carbón formadas se indican con flechas (a) y la fase metálica con (b), un análisis EDS confirmó que se trata de una partícula de Ni.

Se decidió comparar dos muestras que presentaron resolución de red en las imágenes de las partículas. La Figura 3.16 corresponde al catalizador bimetalico Pt75Ni25Ce donde se pudo observar la formación de estructuras carbonosas que rodean a la partícula metálica. La Figura 3.17 es de un catalizador que se preparó con una composición Pt10Ni90Ce.

De acuerdo a la literatura, los valores de las distancias interplanares reportados para el sistema NiPt y Ni₃Pt son resultado de cálculos y simulaciones computacionales con base en los parámetros de red de estas fases. Para el caso de Pt75Ni25Ce, a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT), inserta en la imagen, y con base en la información anterior se identificaron los planos cristalinos (110) y (011) con una distancia de planos calculada de 2.77 y 2.64 Å, respectivamente, determinando de esta forma que la fase presente puede corresponder al inter-metalico NiPt. En el caso de la muestra de composición Pt10Ni90Ce, siguiendo el mismo procedimiento con la FFT, sólo se pudieron identificar planos cristalinos pertenecientes al Níquel, Tabla 3.8. Esto

no quiere decir que todas las partículas metálicas presentes corresponden solo a estas fases, de hecho para el sistema Ni-Pt, la composición de las partículas va desde solo Platino a solo Níquel pasando por composiciones donde ambos metales están presentes [81].

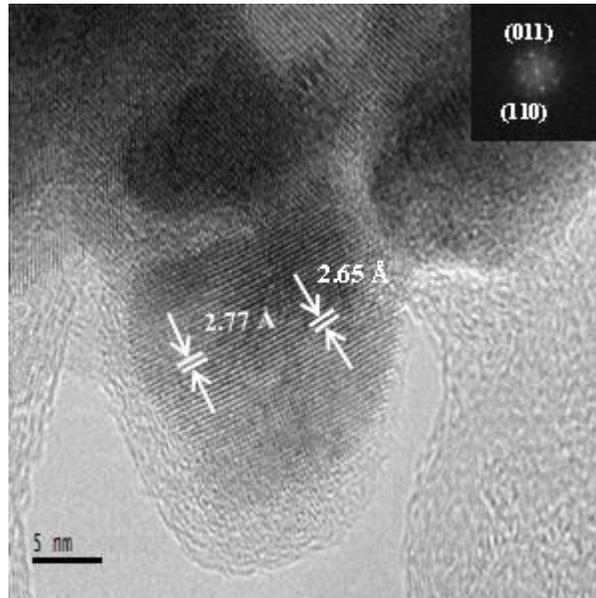


Figura 3.16 Imagen HRTEM de una región representativa del catalizador Pt₇₅Ni₂₅Ce después de reacción. En el inserto se presenta la FFT.

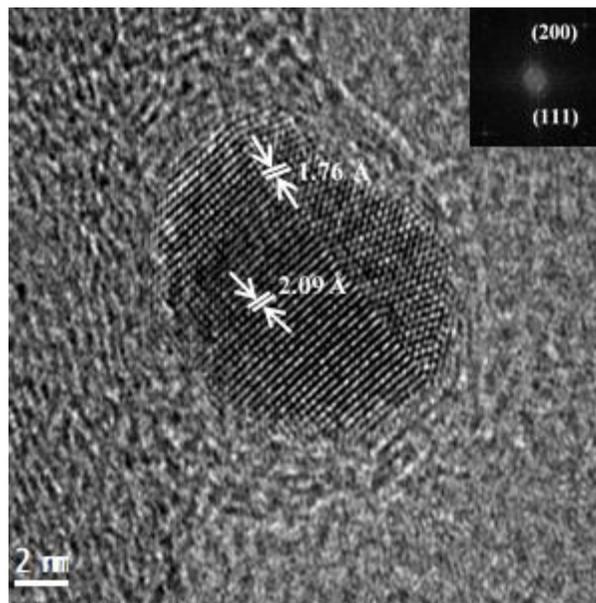


Figura 3.17 Imagen HRTEM de una región representativa del catalizador Pt₁₀Ni₉₀Ce después de reacción. En el inserto se presenta la FFT.

Tabla 3.8. Distancias interplanares $D(\text{Å})$; tomadas de la literatura (D_{lit}), determinadas experimentalmente (D_{exp}) e índices de Miller.

Muestra	D_{lit} (Å)		D_{exp} (Å)	Índices de Miller (hkl)
	NiPt	Ni		
Pt75Ni25Ce	2.7	---	2.8	(110)
	2.6	---	2.6	(011)
Pt10Ni 90Ce	---	2.03	2.1	(111)
		1.76	1.8	(200)
NiCe	---	2.03	2.1	(111)
		1.76	1.7	(200)

Parte III. Caracterización química de los catalizadores

3.4. Reducción a temperatura programada

Las propiedades de reducción del soporte y de los catalizadores calcinados se presentan en las Figuras 3.18 y 3.19, respectivamente. El soporte CeO_2 presenta un pico de reducción con un máximo a 511°C asociado a la reducción superficial de la muestra y otro consumo de hidrógeno importante alrededor de los 800°C asociado a reducción del oxígeno de bulto, Figura 3.18.

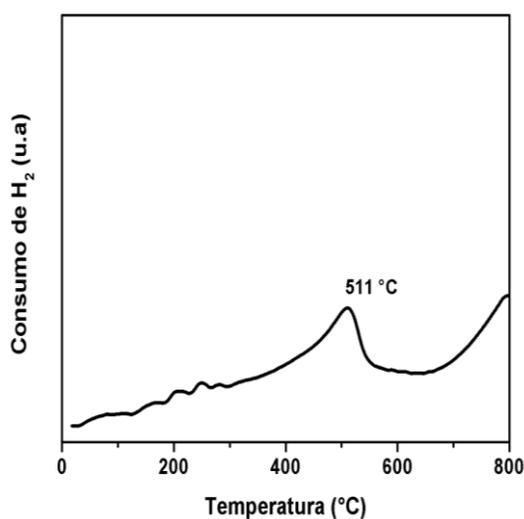


Figura 3.18. Perfil TPR de CeO_2 calcinada a 600°C .

La serie de experimentos TPR para los catalizadores soportados se realizó manteniendo constante el número de moles de Platino en la muestra (2.56×10^{-6} mol) lo que implicaba la variación de la masa como se indica en la Tabla 3.9. Se optó por seguir esta metodología dado que experimentos previos a masa constante de catalizador no mostraban claramente diferencias en las temperaturas de reducción de cada muestra. Se procedió de igual forma en los experimentos de estabilidad catalítica, manteniendo constante el número de moles de Platino en la muestra, lo cual se explicará más adelante. Los resultados se presentan en la Figura 3.19.

En estas condiciones, se observa de los perfiles TPR de los catalizadores monometálicos PtCe y NiCe que el óxido de Níquel se reduce a mayor temperatura que el óxido de Platino. Los termogramas muestran un pico de reducción a 321 °C que corresponde a la reducción del NiO del catalizador NiCe y un pico a 89 °C en el catalizador PtCe, que se identifica con la reducción del PtO₂. Para los catalizadores bimetálicos se observa en general, que el pico de mayor consumo de hidrógeno se sitúa en el intervalo 77-90°C con pequeños consumos de hidrógeno alrededor de los 150°C en muestras con altos contenidos de Níquel. Esto indicaría un efecto promotor del Platino en la reducción de Níquel.

Tabla 3.9 Cantidad de catalizador utilizado para el experimento TPR a mol constante de platino= 2.56×10^{-6} equivalente a 1.54×10^{18} átomos de Pt.

Catalizador	Masa de catalizador (g)
PtCe	0.025
Pt75Ni25Ce	0.028
Pt50Ni50Ce	0.033
Pt25Ni75Ce	0.048
NiCe	0.025

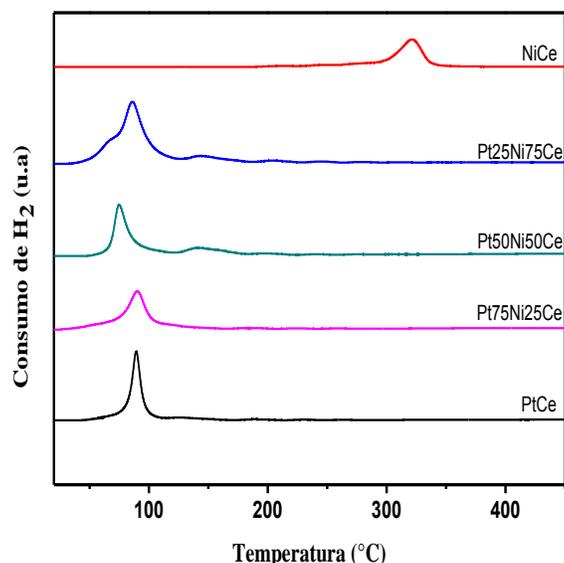
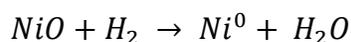
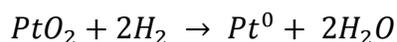


Figura 3.19. Perfiles TPR de catalizadores calcinados en función de la composición del catalizador (mol constante de platino).

Tabla 3.10 Relación H₂/metal a partir de los experimentos TPR.

Catalizador	H ₂ /metal (exp)	H ₂ /metal (teórico)
PtCe	3.17	2.00
Pt75Ni25Ce	2.88	1.74
Pt50Ni50Ce	2.19	1.51
Pt25Ni75Ce	1.85	1.31
NiCe	1.00	1.00

El consumo de H₂ en los intervalos de temperatura 25-200°C y 250-350°C, respectivamente para catalizadores que contienen platino y el monometálico de Níquel, se determinó considerando a las especies Pt⁴⁺ y Ni²⁺ en las reacciones de reducción siguientes:



Con base en los resultados del análisis químico elemental (EDS), considerando la composición real de los catalizadores se calculó la cantidad (mol) de Pt y Ni presente en las muestras y se comparó con la cantidad de H₂ necesario para reducirlos considerando la estequiometría antes mencionada.

De acuerdo con la Tabla 3.10 se observa que la relación de H₂ consumido para la reducción de los óxidos metálicos es mayor que el valor estequiométrico en los catalizadores que contienen Pt, lo cual sugiere que este exceso de hidrógeno se utiliza para la reducción superficial del CeO₂. Este resultado indica una reducción de la ceria a menor temperatura promovida por los metales [67-72].

3.5. Adsorción de CO seguida por espectroscopía infrarroja (DRIFT)

La naturaleza de la superficie de los catalizadores se estudió utilizando la espectroscopía infrarroja en su modalidad de reflectancia difusa (DRIFTS) usando como molécula sonda al monóxido de carbono (CO). Del análisis de la posición de las bandas de vibración del CO es posible obtener información respecto al tipo de especies presentes en la superficie del catalizador.

Para gran parte de los metales de transición, la adsorción de CO se da fundamentalmente de cuatro formas: lineal, puenteada-2 sitios, puenteada-3 sitios y puenteada-4 sitios, la última configuración es la menos común. Para catalizadores ultra-dispersos la forma gem-dicarbonilo es observada (Figura 3.20e). Estos tipos de adsorción frecuentemente estudiados por FTIR dependen de la temperatura, el grado de recubrimiento y de la superficie metálica (estructura). Las bandas de vibración en el intervalo de 2090 a 2060 cm⁻¹ se atribuyen a CO linealmente adsorbido sobre átomos de metales de transición como Platino o Níquel, mientras que la vibración en la región de 1860-1780 cm⁻¹ se asigna a la adsorción puenteada de CO en dos o más átomos de Platino [85-87].

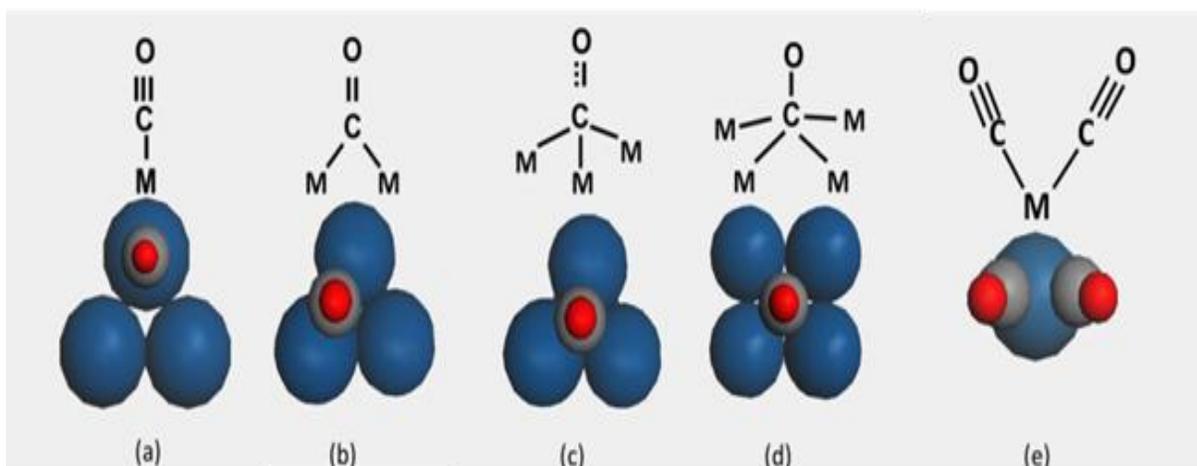


Figura 3.20. Tipos de adsorción de CO a) lineal (todas las superficies), b) puenteado-2 sitios (todas las superficies), c) puenteado 3-sitios, d) puenteado 4-sitios y e) gem-dicarbonilo.

En la Figura 3.21 a) se presenta la zona espectral donde se ubica la banda de absorción del CO adsorbido linealmente sobre los metales. Se observa para el PtCe una banda centrada en los 2090 cm^{-1} correspondiente a la vibración de CO linealmente enlazado a átomos de Platino metálico así como una pequeña banda alrededor de 2075 cm^{-1} . Para el catalizador NiCe se observa solo una banda de muy baja intensidad alrededor de 2060 cm^{-1} (Fig.3.21a). Para los catalizadores bimetalicos se observan ligeras modificaciones en la intensidad con un desplazamiento hacia números de onda menores a medida que la cantidad de Níquel en los catalizadores aumenta. Asimismo la banda se ensancha. Este comportamiento puede deberse a la interacción cercana entre el Pt y el Ni al formar partículas bimetalicas. La intensidad de la banda identificada anteriormente alrededor de los 2060 cm^{-1} es de muy baja intensidad en el catalizador NiCe después de reacción como se aprecia en el inserto de la Fig. 3-21 b). En la Figura se ha incluido una muestra de composición Pt10Ni90 la cual fue caracterizada HRTEM (Figura 3.17). Para esta muestra la banda de absorción del CO alrededor de 2060 cm^{-1} se puede observar claramente.

La intensidad de la banda es un reflejo del número de sitios de adsorción o dicho de otra manera de la dispersión, se puede inferir entonces que los catalizadores de Platino y bimetalicos presentan alta dispersión comparados con el catalizador de Níquel monometálico. En particular para la muestra Pt10Ni90Ce el comportamiento de la banda podría indicar que el CO se adsorbe en cúmulos pequeños de Pt (altamente dispersos) presentes en la superficie de la muestra.

Por otra parte, al comparar los espectros de los catalizadores después de reacción (Figura 3.21 b), es evidente la disminución de la intensidad y el desplazamiento de los picos antes descritos, este hecho puede deberse al recubrimiento de los sitios superficiales por el carbón formado durante las 24 horas de reacción a la que estuvieron sometidas las muestras y/o a la sinterización de las partículas metálicas.

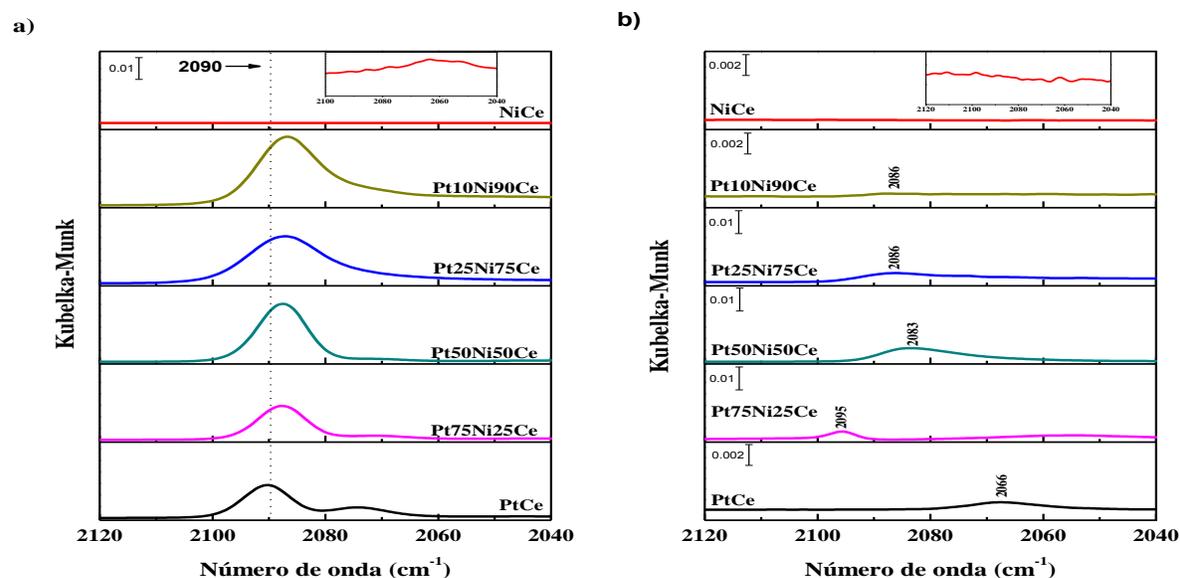


Figura 3.21. Espectros DRIFT de adsorción de CO de los catalizadores a temperatura ambiente. a) Antes de reacción, b) Después de reacción.

En la Figura 3.22 se muestra una ampliación de los espectros correspondientes al catalizador monometálico de Níquel, en el cuál se aprecian con mayor detalle la evolución de las bandas de absorción del CO, antes y después de reacción. Sin

embargo, dada la magnitud de la señal (ver escala) estas señales tienen un razón señal/ruido muy baja por lo que deben tomarse con precaución.

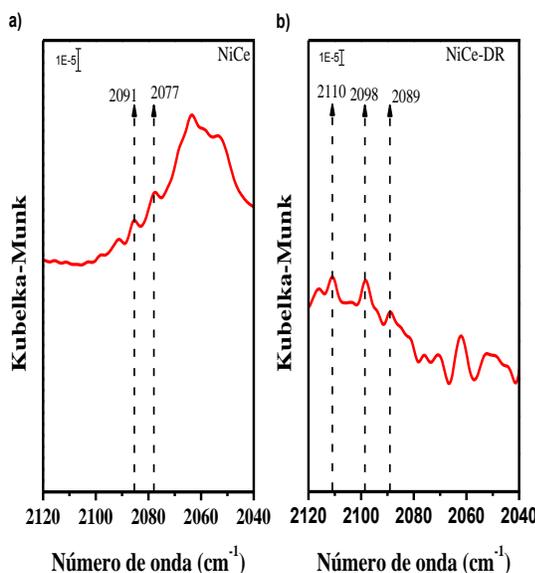


Figura 3.22. Amplificación de espectros DRIFT de CO adsorbido en el catalizador NiCe a temperatura ambiente. a) Antes de reacción, b) Después de reacción.

Parte IV. Propiedades catalíticas en la reformación seca de metano

3.6. Actividad catalítica

En la Figura 3.23 se muestran los resultados del comportamiento catalítico de los catalizadores estudiados (mono y bimetálicos) incluido el de composición Pt10Ni90; el experimento se realizó utilizando 0.05 g de muestra para cada uno de ellos. En la figura se muestran la conversión del metano en (a) y la conversión del CO₂ en (b).

Los catalizadores son activos a partir de los 500°C; se observa que el monometálico NiCe es menos activo que su homólogo PtCe para convertir el CH₄ y el CO₂ en todo el intervalo de temperatura estudiado. A la máxima temperatura de trabajo, 700°C, la conversión de CH₄ y CO₂ es de alrededor de 45% en el catalizador NiCe y de 65% en el

PtCe. El comportamiento muestra las diferencias intrínsecas de actividad entre los dos metales.

En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos si se toma como referencia al Pt, la adición de Níquel no conduce a un cambio significativo en el comportamiento del PtCe para las composiciones Pt75Ni25 y Pt25Ni75; para la composición Pt50Ni50 se observa una ligera disminución en la conversión de metano a temperaturas <600°C. La conversión de CO₂ tiene este mismo comportamiento para las composiciones Pt50Ni50 y Pt25Ni75. La muestra adicional de composición Pt10Ni90 mostró un efecto sinérgico; a temperaturas menores a 600°C, su actividad para la transformación del metano es mayor que la que se observa en el catalizador PtCe y desde luego en el NiCe. Este efecto es menor cuando se analiza la conversión de CO₂.

En la Figura 3.24 se presenta la relación molar H₂/CO para cada catalizador en función de la temperatura de reacción. El valor oscila entre 0.2 y 0.9 en función de la composición metálica y la temperatura de reacción. A 700°C se obtiene el valor más alto y se aprecia una tendencia casi lineal en su comportamiento. Dado que no se obtuvo una relación H₂/CO=1 esto indica que durante el proceso de reformado seco de metano ocurren reacciones secundarias que afectan la concentración de los productos, por ejemplo, la RWGS (Ec. 1.2), metanación (Ec. 1.3), formación de carbón (Ec. 1.4), y desproporción de monóxido de carbono (Reacción de Boudouard, Ec. 1.5).

Con base en los resultados de las pruebas de actividad, se decidió trabajar a una temperatura constante de 650 °C para analizar la estabilidad de los catalizadores en condiciones de reacción.

En el siguiente apartado se muestran los resultados de las dichas pruebas, a mol de Pt constante.

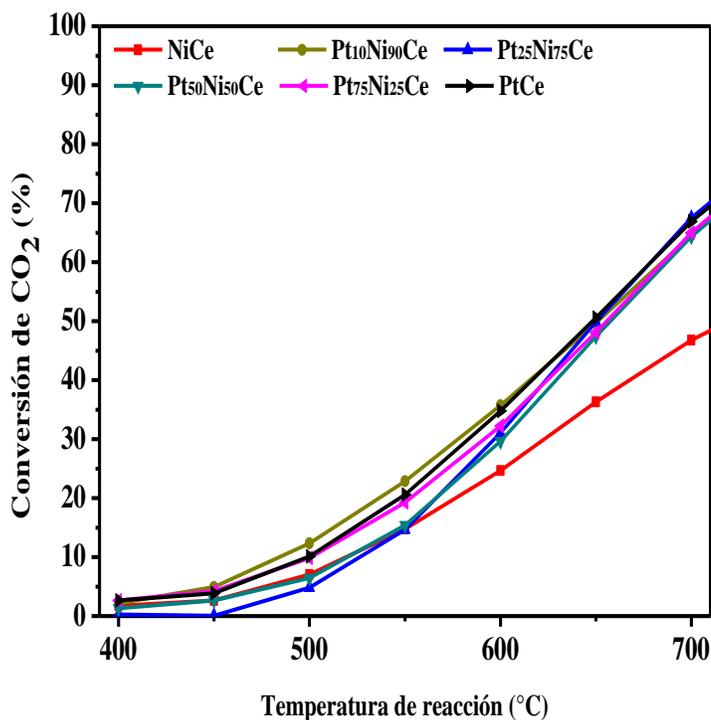
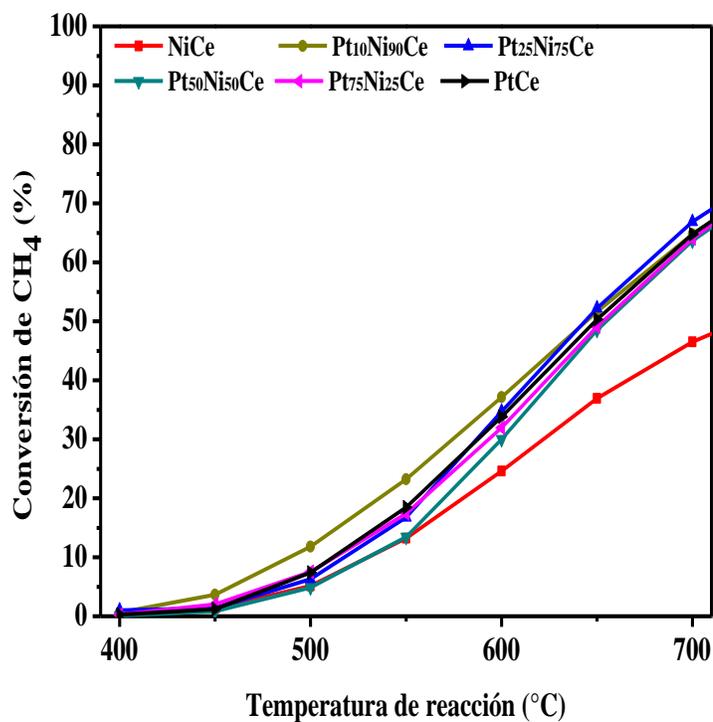


Figura 3.23. Conversiones de CH₄ y CO₂ en función de la temperatura a) CH₄ y b) CO₂. Alimentación: 66% de gases de reacción (CH₄, CO₂) balance N₂ con una relación molar CO₂/CH₄=1 y un flujo total de 90 mL/min; 0.05 g de muestra.

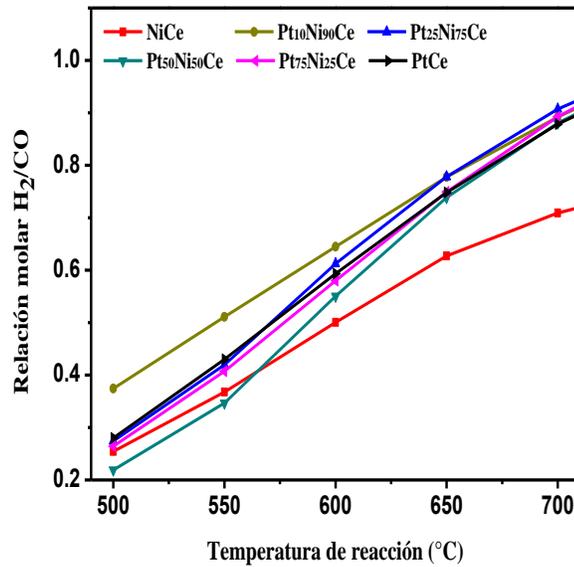


Figura 3.24. Relación H_2/CO en función de la composición metálica y la temperatura de reacción. Alimentación: 66% de gases de reacción (CH_4 , CO_2) balance N_2 con una relación molar $CO_2/CH_4=1$ y un flujo total de 90 mL/min; 0.05 g de muestra.

3.7. Estabilidad catalítica

Reacción a temperatura constante en función del tiempo de reacción.

Los experimentos fueron realizados fijando la cantidad de moles de Platino en la muestra (5.13×10^{-6}) en el caso de los catalizadores conteniendo Platino. Para lograr esto y mantener las diferentes composiciones nominales de cada catalizador bimetalico se modificó la masa de la muestra para cada experimento. Esta metodología permitió visualizar con mayor detalle las diferencias entre los catalizadores. En el caso del catalizador NiCe se utilizó una masa idéntica a la de la muestra PtCe. También se incluye una muestra PtAl usada como referencia.

Los valores de masa de muestra utilizados se reportan en la Tabla 3.11

Tabla 3.11 Masa de catalizador utilizado a mol constante de Platino.

Catalizadores	mol de Ni	mol de Pt	g de catalizador
PtAl	0.00E+00	5.13E-06	0.050
PtCe	0.00E+00	5.13E-06	0.050
Pt75Ni25Ce	1.71E-06	5.13E-06	0.055
Pt50Ni50Ce	5.13E-06	5.13E-06	0.065
Pt25Ni75Ce	1.54E-05	5.13E-06	0.095
Pt10Ni90Ce	4.61E-05	5.13E-06	0.185
NiCe	1.70E-05	0.00E+00	0.050

En la Figura 3.25, se muestra la evolución de la conversión de CH_4 y de CO_2 durante 24 horas de reacción a 650°C . En estas condiciones se observa que el catalizador NiCe presenta una clara tendencia a la desactivación desde el inicio de la reacción. En cambio, los catalizadores que contienen Platino muestran mayor estabilidad con un periodo de activación al inicio del experimento. Analizando con mayor detalle la Figura 3.25(a), se observa que el catalizador PtCe comienza a disminuir su conversión de metano después de 10 horas de reacción. Tomándolo como referencia se puede ver que la muestra de composición Pt75Ni25 es menos activa que el monometálico de Platino para la conversión de metano, pero aproximándose a la conversión presentada por el PtCe después de 15 horas de reacción.

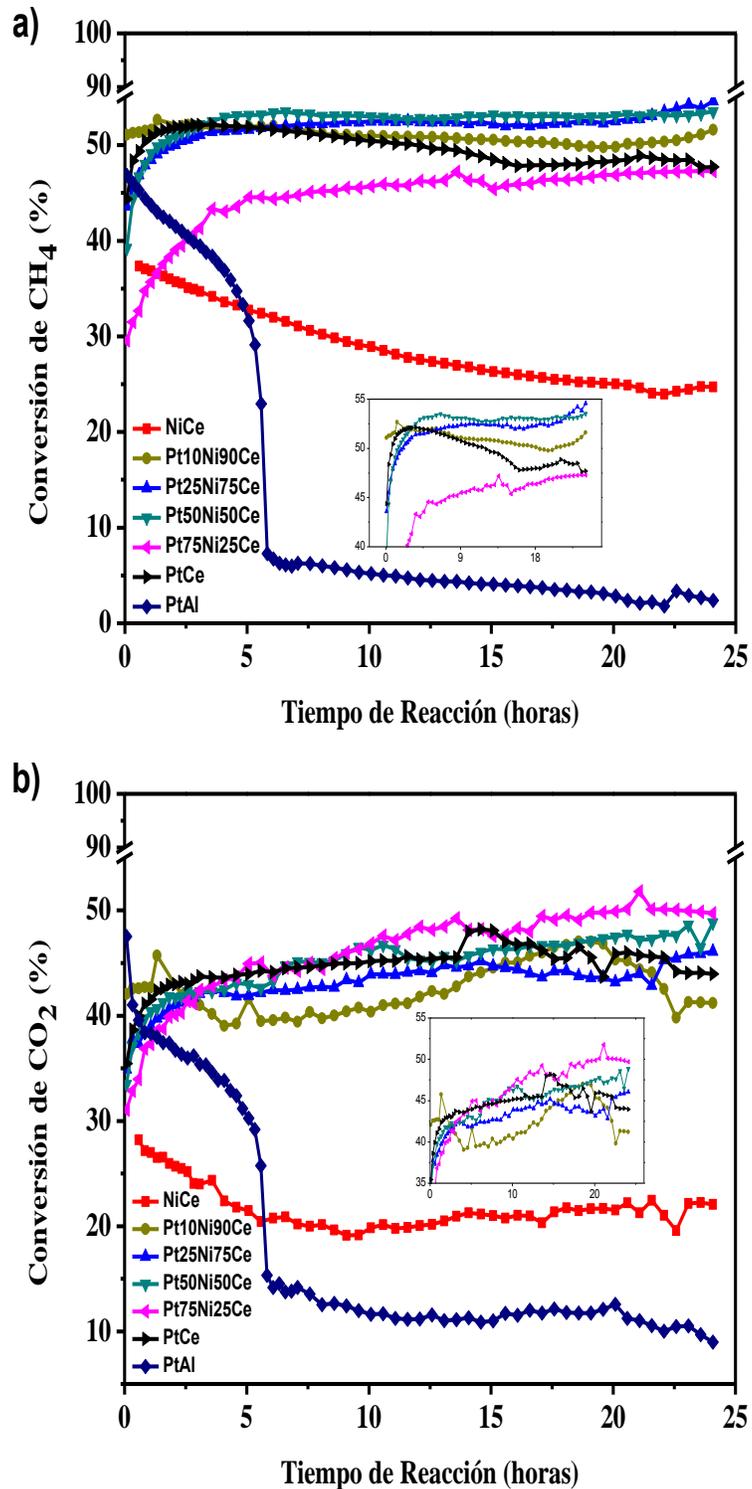


Figura 3.25. Conversiones de CH₄ y CO₂ en función del tiempo a 650 °C, mol constante de platino en todos los catalizadores a) CH₄ y b) CO₂. Alimentación: 66% de gases de reacción (CH₄, CO₂) balance N₂ con una relación molar CO₂/CH₄=1 y un flujo total de 90 mL/min; mol constante de platino.

Al aumentar el contenido de Ni (composiciones Pt50Ni50 y Pt25Ni75) la conversión de metano se incrementa y la estabilidad también. En el caso del catalizador Pt10Ni90 los valores de conversión son ligeramente mejores que los del PtCe y sustancialmente mejores que los del monometálico de níquel. Con un bajo contenido del metal precioso Pt un catalizador a base de Níquel mostró una buena actividad y estabilidad. Los catalizadores bimetálicos son más estables que el catalizador de Platino y los de composición Pt50Ni50 y Pt25Ni75 son los que muestran los valores más altos de conversión de CH₄ en todo el intervalo de reacción.

En la Figura 3.26 se presentan los valores de la relación molar (H₂/CO) para cada catalizador en función del tiempo de reacción. Valores menores a 1 indican que puede ocurrir la reacción $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (RWGS) lo cual implica una menor producción de H₂. Los catalizadores con los valores más altos de relación H₂/CO y en consecuencia los que producen más H₂ son los bimetálicos, en cambio los catalizadores PtCe y NiCe muestran valores menores y además disminuyen progresivamente con el tiempo de reacción.

Con la finalidad de observar con mayor detalle el efecto del soporte en la reacción del reformado seco de metano se preparó un catalizador al 2% en peso de Platino soportado en alúmina (PtAl); el precursor de la fase activa fue el mismo que el utilizado en la preparación de los catalizadores soportados en ceria. El catalizador fue probado en los experimentos de estabilidad catalítica bajo las mismas condiciones de reacción establecidas previamente.

Como se puede observar, el catalizador PtAl desde el inicio de la reacción presenta una notoria tendencia a la desactivación, disminuyendo abruptamente la conversión de los gases reactivos a un valor aproximado del 8%; este comportamiento se observó alrededor de 5 horas después de iniciar la reacción.

En todas las gráficas en el inserto se presenta en forma amplificada el comportamiento de las curvas correspondientes a los catalizadores bimetálicos, lo que hace más fácil su comparación.

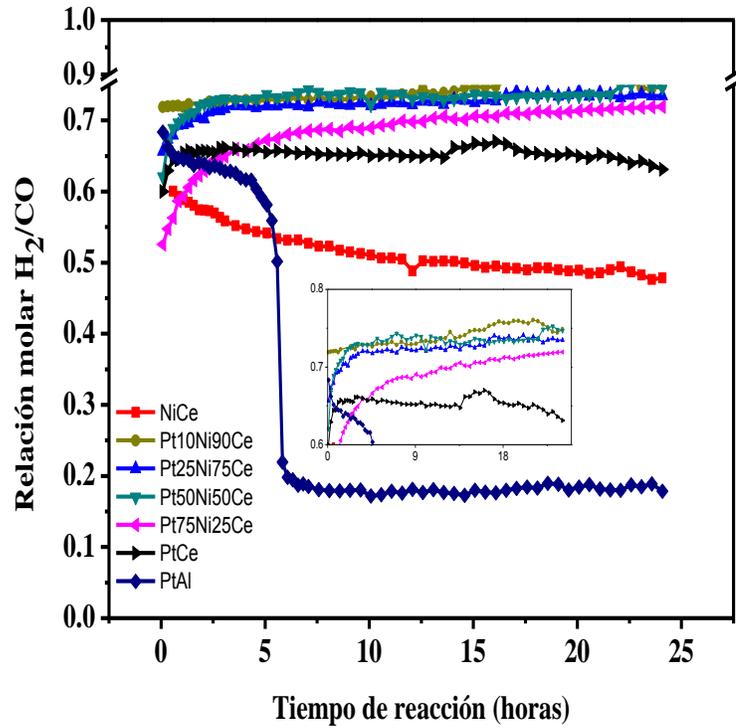


Figura 3.26. Relación H_2/CO en función del tiempo de reacción. Alimentación: 66% de gases de reacción (CH_4 , CO_2) balance N_2 con una relación molar $CO_2/CH_4=1$ y un flujo total de 90 mL/min; 0.05 g de muestra para cada uno de ellos.

Parte V. Caracterización de residuos de carbón

3.8. Oxidación a temperatura programada (TPO)

Diversos estudios sobre la desactivación de catalizadores en la reformación seca de metano muestran que la principal causa de la pérdida de actividad y estabilidad de los catalizadores se debe a la formación de estructuras carbonosas sobre los sitios activos del catalizador.

La caracterización por medio de la oxidación a temperatura programada tiene como objetivo comparar directamente, de forma cualitativa, el carbón depositado en los catalizadores después de 24 horas en condiciones de reacción (DRM).

En la Figura 3.27 a) se presenta a los catalizadores monometálicos de Pt y Ni soportados en CeO_2 y Al_2O_3 con la finalidad de analizar el efecto del soporte en la formación de carbón superficial. El área bajo la curva de cada perfil es directamente proporcional a la cantidad de CO_2 producido durante el experimento como resultado de la reacción entre el carbón depositado en el catalizador y el oxígeno que se introdujo en el experimento TPO.

Se observa que los catalizadores soportados en ceria son los que producen la menor cantidad de CO_2 , con picos a bajas temperaturas, 266 °C y 345 °C para Pt y Ni respectivamente. La muestra NiCe es la que produce más CO_2 a las dos temperaturas mencionadas anteriormente. Ambas muestras presentan además un pico alrededor de los 610 °C. En contraste, los catalizadores de Platino y Níquel soportados en alúmina presentan un comportamiento muy diferente; producen mayor cantidad de CO_2 y se identifican picos que aumentan en magnitud al incrementarse la temperatura. En el caso de la muestra NiAl solo se observó un pico a 708 °C, cuya magnitud es 50 veces mayor en comparación a la de los otros catalizadores estudiados.

En la literatura especializada se han realizado estudios del carbón depositado en catalizadores de Níquel soportados en alúmina en la reacción de reformado seco de metano, determinando tres tipos de carbón designadas como C_α , C_β y C_γ con una reactividad para su combustión entre 150-200 °C, 530-600°C y > 650°C,

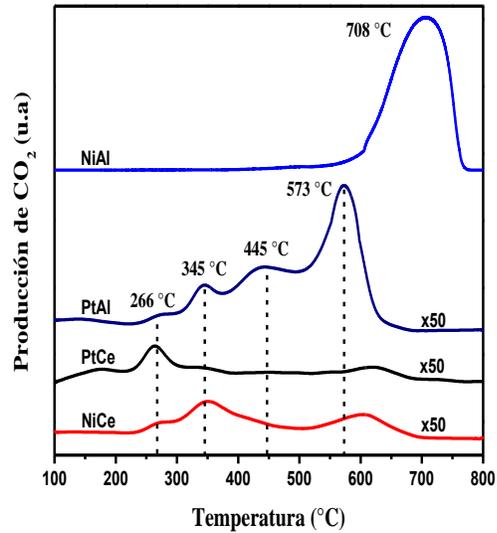
respectivamente. La especie C_{α} , es la más reactiva y la responsable de la formación del CO durante la reacción de DRM, mientras que las especies C_{β} y C_{γ} son menos reactivas y las responsables de la desactivación del catalizador [37-38].

Con los resultados obtenidos se evidencia que la incorporación de ceria como soporte promueve la combustión de residuos de carbón a baja temperatura y está en buen acuerdo a lo observado en los experimentos de estabilidad catalítica por el hecho de la desactivación abrupta del catalizador PtAl en comparación con los soportados en CeO_2 . Por microscopia electrónica de transmisión se observaron filamentos de carbón en los catalizadores soportados en alúmina, corroborando este hecho.

En la Figura 3.27 b) se muestran los catalizadores bimetálicos soportados en óxido de cerio donde se puede analizar con más detalle el efecto de la composición del catalizador en la formación de coque en condiciones de reacción por 24 horas. Se observa que a medida que se incrementa el contenido de Níquel en los catalizadores la magnitud de los picos se incrementa también; para el caso de la muestra Pt75Ni25Ce se observa que solo presenta picos de baja temperatura, muy similares al monometálico de platino y a partir de la composición Pt50Ni50Ce aparece un pico de alta temperatura, alrededor de los 627 °C. Es interesante observar la muestra con menor contenido de Platino, ya que a pesar de que en forma aparente se forma más carbón comparado con los demás bimetálicos, este catalizador es el que presenta mayor conversión de metano y una muy buena resistencia a la desactivación. Con base en los resultados de actividad y estabilidad catalítica estos resultados nos sugieren que la formación de carbón no es la causa principal de la pérdida de actividad, más bien, este hecho se debe principalmente a la sinterización.

Por otra parte, es interesante mencionar el posible efecto del tamaño de cristal de la ceria en su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC), propiedad que se relaciona directamente con la posibilidad de eliminación de residuos de carbón durante la reacción DRM. Con base en los datos del refinamiento Rietveld hay una cierta tendencia a un menor depósito de residuos para tamaño de cristal de CeO_2 menor. Sin embargo, las diferencias en este parámetro no son importantes por lo que se requiere de mayores estudios en este sentido.

a)



b)

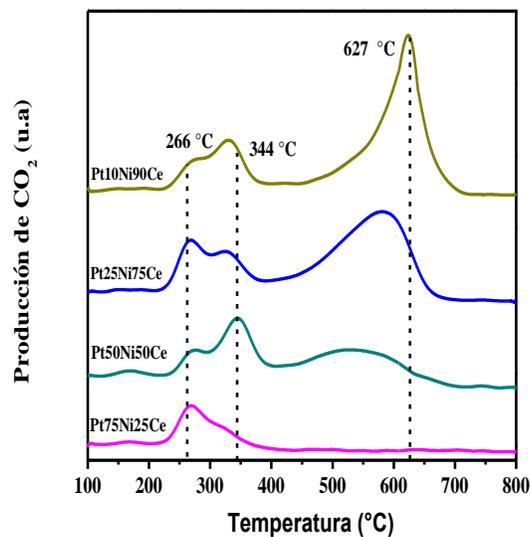


Figura 3.27. Experimentos TPO siguiendo la formación de CO₂ en a) catalizadores monometálicos y b) catalizadores bimetalicos, después de 24 horas de reacción a 650 °C.

3.9. Descomposición de metano

Se observó la formación de CO e H₂ como productos de la descomposición de metano en ausencia de alimentación de oxígeno; no se observó formación significativa de CO₂.

El CH₄, CO e H₂ son analizados por espectrometría de masas. En todas las muestras el pulso inicial de CH₄ es el de menor intensidad (mayor consumo de CH₄). A medida que se continúa el proceso, el área de los pulsos detectados va aumentando hasta llegar a un valor estable. El experimento se da por terminado al veinteavo pulso, la evolución típica del consumo de los pulsos de CH₄ inyectados a una muestra se muestra en la Figura 3.28.

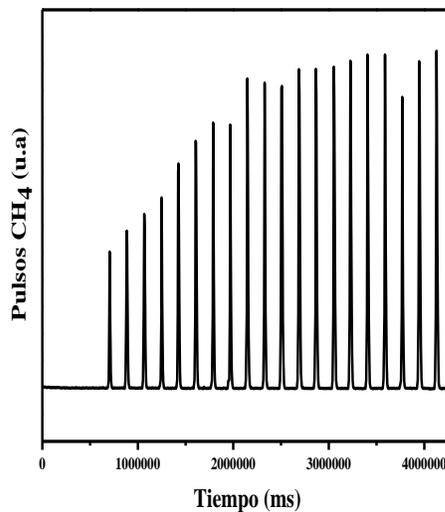
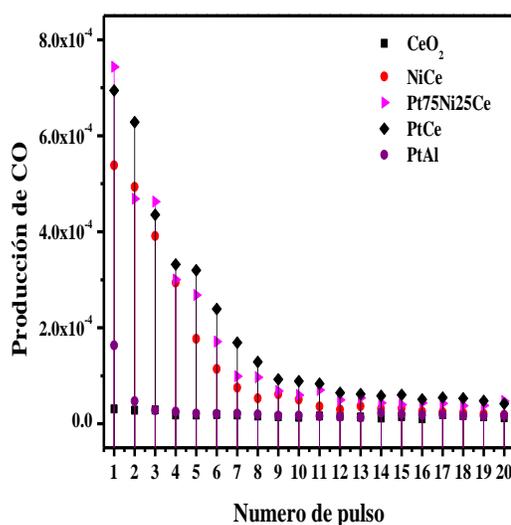


Figura 3.28. Evolución típica del consumo de los pulsos de CH₄ inyectados a una muestra.

La intensidad del pico de CO se considera como una medida relativa de su capacidad para resistir a la desactivación por efecto de depósito de carbón durante el reformado, en ausencia de cualquier especie oxidante, excepto la capacidad de intercambio de oxígeno en el soporte.

Se observa evidentemente que los catalizadores soportados en ceria (Figura 3.29), son los que poseen valores mayores en el área de pico que corresponde a la formación de monóxido de carbono en comparación al catalizador soportado en alúmina, debido a la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, por sus siglas en inglés) del óxido de cerio. Estos resultados nos indican la resistencia al depósito de carbón en la superficie del catalizador, consecuencia de la descomposición térmica del metano.

a)



b)

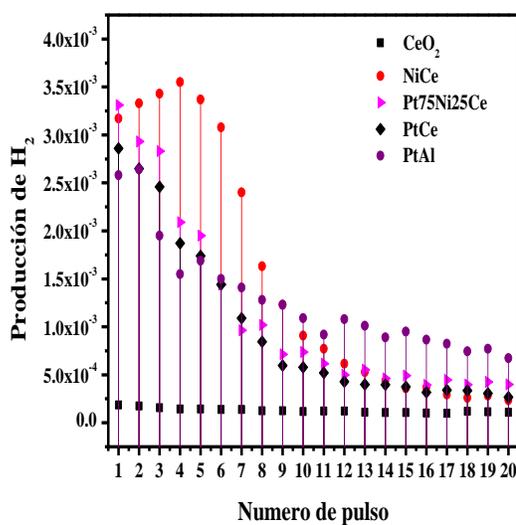


Figura 3.29. Formación de a) CO y b) H₂, durante experimentos de descomposición de CH₄ a 650°C inyectado en pulsos sobre los catalizadores estudiados.

Capítulo 4

Conclusiones

- ◇ Se preparó CeO₂ por el método de precipitación y se utilizó como soporte para sintetizar nano-catalizadores mono y bimetalicos de Ni y Pt al 2% en peso total, variando la composición de estos metales.
- ◇ El área BET del CeO₂ fue de alrededor de 75 m²/g y la incorporación de los metales al soporte dio lugar a una disminución de área de alrededor del 10%.
- ◇ Se obtuvieron catalizadores Ni-Pt/CeO₂ con buena dispersión de la fase metálica. El Platino tiene una tendencia intrínseca a dispersarse mejor que el Níquel. En el caso de los catalizadores bimetalicos, el tamaño de partícula metálica tiene valores entre 1.5 y 5.3 nm que corresponden a los monometalicos PtCe y NiCe, respectivamente.
- ◇ El análisis por HRTEM en los catalizadores bimetalicos, permitió identificar que algunas partículas bimetalicas pueden corresponder a la fase inter-metálica NiPt.
- ◇ Los estudios por TPR indican un efecto promotor del Pt en la reducción del Ni en los catalizadores bimetalicos, además de observar el efecto de la fase metálica en la reducción del soporte.
- ◇ En términos de la actividad en función de la temperatura de reacción en la reformación seca de metano, la diferencia en el comportamiento de los catalizadores monometalicos PtCe y NiCe es importante, siendo el primero de ellos más activo y estable. La combinación de estos metales si bien no produce un marcado efecto sinérgico en la actividad comparada con la del Platino, para un catalizador de composición Pt₁₀Ni₉₀ se observa este efecto en la actividad a temperatura <600°C.

- ◇ La actividad y estabilidad catalítica medida a 650°C durante 24 horas mostró una cierta dependencia con la composición de los catalizadores bimetálicos, siendo los mejores los de composición nominal Pt50Ni50 y Pt25Ni75.
- ◇ Los resultados muestran una mayor resistencia a la desactivación en los catalizadores que contienen Pt (mono y bimetálicos) comparados con NiCe que presenta una desactivación pronunciada debido a la sinterización del Níquel. Los catalizadores bimetálicos presentan la relación H₂/CO más elevada después de 24h de reacción.

Perspectivas

Los resultados mostraron que catalizadores bimetalicos con un contenido nominal de platino entre 25-10% atómico tienen una actividad y estabilidad que supera a la del Platino y desde luego a la de Níquel monometálico. Es por lo tanto de interés explorar con detalle las propiedades y la estructura de catalizadores Ni-Pt/CeO₂ en este intervalo de composición. Dado el costo relativo de los metales Pt > Ni, esta podría ser una ventaja desde el punto de vista económico.

Referencias

- [1] I. Dincer, "Renewable energy and sustainable development: a crucial review", *Renew Sustain Energy Rev.*, 4, 2, (2000) 157-75.
- [2] "Centro de noticias ONU" 2016. <http://www.un.org>
- [3] "Key World Energy Statics" 2016 (IEA). <http://www.iea.org/>.
- [4] S. P. Teong, G. Yi, Y. Zhang, "Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future", *Green Chem.*, 16, 4, (2014) 2015-2026.
- [5] M.H. Huesemann, "The limits of technological solutions to sustainable development", *Clean Technol. Environ. Policy*, 5, 1, (2003) 21-34.
- [6] A. Midilli, I. Dincer, "Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption", *Int. J. Hydrog. Energy*, 33, 16, (2008) 4209-4222.
- [7] D. J. Arent, A. Wise, R. Gelman, "The status a prospects of renewable energy for combating global warming", *Energy Econ.*, 33, 4, (2011) 584-593.
- [8] "Climate Change 2014: Synthesis Report" 2014 (IPCC). <http://www.ipcc.ch>
- [9] M. den Elzen, M. Meinshausen, D. van Vuuren, "Multi-gas emission envelopes to meet greenhouse gas concentration targets: costs versus certainty of limiting temperature increases", *Glob. Environ. Change*, 17, 2, (2007) 260 – 280.
- [10] C. Song, "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy catalysis adsorption and chemical processing", *Catal. Today*, 115, 1-4, (2006) 2–32.
- [11] M. Aresta, "Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock, in *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*" (ed W. B. Tolman), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. (2006).

- [12] G. Yang, N. Tsubaki, J. Shamoto, Y. Yoneyama, Y. Zhang, "Confinement Effect and Synergistic Function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al₂O₃ Capsule Catalyst for One-Step Controlled Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 23, (2010) 8129-8136.
- [13] "The State of renewable energies in Europe", 2017. <https://www.eurobserv-er.org/>
- [14] R. H. Ross, "Heterogeneous Catalysis, Fundamentals and Applications". Copyright 2012, Elsevier B.V.
- [15] K. Saravanana, H. Hama, N. Tsubaki, J. Wook, "Recent progress for direct synthesis of dimethyl ether from syngas on the heterogeneous bifunctional hybrid catalysts", *Appl. Catal., B: Environmental* 217 (2017) 494–522.
- [16] M. Stelmachowski, L. Nowicki, "Fuel from the synthesis gas – the role of process engineering", *Appl. Energy*, 74, 1-2, (2003) 85-93.
- [17] Z. Guo, X. Song, "Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas", *Energ. Convers. Manage.*, 47, 5, (2006) 560-569.
- [18] J. N. Armor, "Catalysis and hydrogen economy", *Catal. Lett.*, 101, 3-4, (2005) 131-135.
- [19] J. A. Botas, J. A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel, "La economía del hidrógeno-una visión sobre la revolución energética del siglo XXI", ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, España. Biblioteca Digital, (2005).
- [20] P. Djinojic, A. Pintar, "Stable and selective syngas production from dry CH₄-CO₂ streams over supported bimetallic transition metal catalysts", *Appl. Catal., B: Environmental* 206 (2017) 675-682.
- [21] "PR Newswire, syngas & Derivatives market", 2016. <http://www.prnewswire.com>.
- [22] S.C. Araujo-Ferrer, A. De Almeida, A. Zabala, A. Granados, "Uso de catalizadores en los procesos Fischer-Tropsch", *Rev. Mex. Ing. Quím.*, 12, 2, (2013) 257-269.

- [23] H.M. Torres Galvis, J.H. Bitter, C.B Khare, M. Ruitenbeek M, A. I. Dugulan, K. P. de Jong, "Supported Iron Nanoparticles as Catalysts for Sustainable Production of Lower Olefins", *Science*, 335, 6070, (2012) 835-838.
- [24] J. Niu, X. Du, J. Ran, R. Wang, "Dry (CO₂) reforming of methane over Pt catalysts studied by DFT and kinetic modeling", *Appl. Surf. Sci.*, 376 (2016) 79-90.
- [25] E. L. Gubanova, Y. Schuurman, V. A. Sadykov, C. Mirodatos, A.C. van Veen., "Evaluation of kinetic models for the partial oxidation of methane to synthesis gas over a Pt/PrCeZrO_x catalyst coated on a triangular monolith", *Chem. Eng. J.*, 154, 1-3, (2009) 174-184.
- [26] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, "Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO₂ reforming of methane", *Appl. Surf. Sci.*, 233, 1-4, (2004) 58-68.
- [27] S. Özkara-Aydınoglu, E. Özensoy, A. Erhan Aksoylu, "The effect of impregnation strategy on methane dry reforming activity of Ce promoted Pt/ZrO₂", *Int. J. Hydrog. Energy*, 34, 24, (2009) 9711-9722.
- [28] M. A. Goula, N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, ..., "Syngas production via the biogas dry reforming reaction over Ni supported on zirconia modified with CeO₂ or La₂O₃ catalysts", *Int. J. Hydrog. Energy*, 42, 19, (2017) 13724-13740.
- [29] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, "CO₂ reforming of CH₄", *Catal. Rev. Sci. Eng*, 41,1, (1999) 1-42.
- [30] J.A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, K. Seshan, "Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 463-472.
- [31] J. R. Rostrup- Nielsen, "Industrial relevance of coking", *Catal. Today*, 37, 3, (1997) 225-232.

- [32] J.M. Ginsburg, J. Pina, T. El Solh, H. I. de Lasa, "Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 14, (2005) 4846-4854.
- [33] L. Qiang, Z.F. Yan, "Studies on the adsorption and dissociation of methane and carbon dioxide on nickel catalysts", *J. Nat. Gas Chem.*, 11, 3-4, (2002) 151-158.
- [34] M. Souza, D. Aranda, M. Schmal., "Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts", *J. Catal.*, 204, 2, (2001) 498-511.
- [35] O.A. Bereketidou, M.A. Goula, "Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria–alumina catalysts", *Catal. Today*, 195, 1, (2012) 93– 100.
- [36] G. Díaz, S. Fuentes, "Catalizadores: ¿la piedra filosofal del siglo XX?, 2ª edición, Fondo de Cultura Económica. México. 2003.
- [37] Z. L. Zhang. X.E. Verykios, "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts", *Catal. Today*, 21, 2-3, (1994) 589-595.
- [38] Q. Zhang, T. Wu, P. Zhang,..., "Facile synthesis of hollow hierarchical Ni/γ-Al₂O₃ nanocomposites for methane dry reforming catalysis", *RSC Adv.*, 4, 93, (2014) 51184–51193.
- [39] S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino , C. López-Cartes, J.A. Pérez-Omil, J.M. Gatica, O. Stephan, C. Colliex, "Electron microscopy (HREM, EELS) study of the reoxidation conditions for recovery of NM/CeO₂ (NM: Rh, Pt) catalysts from decoration or alloying phenomena", *Catal. Lett.* 76, 3–4, (2001) 131-137.
- [40] M. García Diéguez, I. S. Pieta, M.C. Herrera, M. A. Larrubia, I. MAIpartida, L. J. Alemany, "Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different γ-Al₂O₃", *Catal. Today* 149, 3-4, (2010) 380-387.
- [41] S. Özkara-Aydinoglu, A. E. Aksoylu, "CO₂ reforming of methane over Pt-Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed", *Int. J. Hydrog. Energy*, 36, 4, (2011) 2950-2959.

- [42] A. Trovarelli, "Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ Related Materials", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38, 4, (1996) 439-520.
- [43] C. Sun, H. Li, L. Chen, "Nanostructures ceria-based materials: synthesis, properties and applications", *Energy Environ. Sci.*, 5, 9, (2012) 8475-8505.
- [44] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson, "Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria". *Phys. Rev. Lett.*, 89,16 (2002) 166601.
- [45] J. Paier, C. Penschke, J. Sauer, "Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment", *Chem. Rev.*, 113, 6, (2013) 3949–3985.
- [46] J.F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H. J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, J. Sauer, "Electron Localization in Defective Ceria Films: A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory". *Phys. Rev. Lett.*, 106, 24, (2011) 1–4.
- [47] C.G.Rotaru ,G.Postole, M.Florea, F.Matei-Rutkovska, V.I.Pârvulescu, P.Gelin, "Dry reforming of methane on ceria prepared by modified precipitation route", *Appl. Catal., A: General*, 494 (2015) 29-40.
- [48] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, "Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria", *Appl. Catal., B: Environmental* 60, 1-2, (2005) 107–116.
- [49] M. Usman, W.M.A. Wan Daud, H. F. Abbas, "Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45 (2015) 710–744.
- [50] A. Tschöpe, R. Birringer, "Oxyreduction studies on nanostructured cerium oxide". *Nanostruc. Mat.*, 9, 1-8, (1997) 591-594.
- [51] S. Podila, H. Driss, S. F. Zaman, "Hydrogen generation by ammonia decomposition using Co/MgO-La₂O₃ catalyst: Influence of support calcination atmosphere", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 414, (2016)130–139.

- [52] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño", *Mundo Nano*, 5 (2012) 69-81.
- [53] B. Djuricic, S. Pickering, "Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerated Powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 11, (1999) 1925-1934.
- [54] M.M. Natile, G. Boccaletti, A. Glisenti, "Properties and Reactivity of Nanostructured CeO₂ Powders: Comparison among Two Synthesis Procedure", *Chem. Mater.*, 17, 25, (2005) 6272-6286.
- [55] J. Rebellato, M. Natile, A. Glisenti, "Influence of the synthesis procedure on the properties and reactivity of nanostructured ceria powders", *Appl. Catal., A: General*, 339, 2, (2008) 108-120.
- [56] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, "Effect of NaOH on morphologies and photocatalytic activities of CeO₂ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method", *Mater. Lett.*, 193 (2017) 161-164.
- [57] P. Kim-Lohsoontorn, V. Tiyapongpattana, N. Asarasri, P. Seeharaj, N. Laosiripojana, "Preparation of CeO₂ Nano Rods Through a Sonication-Assisted Precipitation", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 11, 4 (2014) 645-653.
- [58] Huey-Ing Chen, Hung-Yi Chang, "Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents", *Colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 242 (2004) 61-69.
- [59] C. Huey-Ing, C. Hung-Yi, "Synthesis and characterization of nanocrystalline cerium oxide powders by two-stage non-isothermal precipitation", *Solid State Commun.*, 133, 9, (2005) 593-598.
- [60] C. Perego, P. Villa, "Catalyst preparation methods", *Catal. Today*, 34 (1997) 281-305.
- [61] A. Gómez-Cortés, "Estudio de catalizadores bimetálicos Pt-Ru soportados: caracterización y propiedades catalíticas en la reacción de reducción de óxido nítrico",

Tesis de Maestría, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (1996) 31-32.

[62] E. Akbari, S. Mehdi Alavi, M. Rezaei, "Synthesis gas production over highly active and stable nanostructured Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts in dry reforming of methane: Effects of Ni contents", *Fuel* 194, (2017) 171-179.

[63] M. I. Dimitrijewits, C. Arciprete, A. M. Becerra, A.E. Castro-Luna, "Reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores de níquel: efectos de la técnica de preparación", *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 46, 1 (2001).

[64] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, Ch. Papadopolou, "Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane", *Appl. Catal., A: General*, 377, 1-2, (2010) 16-26.

[65] Z. Liu, D. C. Grinter, ..., "Dry Reforming of Methane on a Highly-Active Ni-CeO₂ Catalyst: Effects of Metal-Support Interactions on C-H Bond Breaking". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 26, (2016) 7455-7459.

[66] A. Löfberg, J. Guerrero-Caballero, T. Kane, A. Rubbens, L. Jalowiecki-Duhamel, "Ni/CeO₂ based catalysts as oxygen vectors for the chemical looping dry reforming of methane for syngas production", *Appl. Catal., B: Environmental*, 212 (2017) 159-174.

[67] R. Hyun-Seog, H.S. Potdar, J. Ki-Won, "Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO₂ catalysts", *Appl. Catal., A: General*, 276, 1-2, (2004) 231-239.

[68] D. Pakhare, J. Spivey, "A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts", *Chem. Soc. Rev.*, 43, 22, (2014) 7813-7837.

[69] F. González-Vigi, "Catalizadores de Pt/CeO₂ para la obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de metano", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (2008) 40-41.

[70] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, "Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts", *Science*, 301, 5635, (2003) 935-938.

- [71] R. Peng, X. Sun, S. Li, L. Chen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, "Shape effect of Pt/CeO₂ catalysts on the catalytic oxidation of toluene", *Chem. Eng. J.*, 306 (2016) 1234-1246
- [72] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, L. Veyre,..., "Ceria-supported small Pt and Pt₃Sn nanoparticles for NO_x-assisted soot oxidation". *Appl. Catal., B: Environmental*, 209 (2017) 295-310.
- [73] M. García Diéguez, I. S. Pieta, M.C Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany, "Nanostructured Pt and Ni-based catalysis for CO₂-reforming of methane", *J. Catal.*, 270, 1, (2010) 136-145.
- [74] B. Yan, X. Yang, S. Yao, J. Wan, "Dry Reforming of Ethane and Butane with CO₂ over PtNi/CeO₂ Bimetallic Catalysts". *ACS Catal.*, 6, 11 (2016) 7283–7292.
- [75] L. Alvarez Falcón, "Catalizadores de Pt y Ni soportados en óxido de circonio modificado con lantano para la obtención de gas de síntesis", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (2005).
- [76] A. Gómez-Cortés, D. G. Araiza, J. Arenas-Alatorre y G. Díaz, "Efecto del soporte y del precursor metálico en la sinterización de Pt soportado en Al₂O₃ y CeO₂ en la reacción de reformado seco de metano", XIV Congreso Mexicano de Catálisis, Valle de Bravo, (2015).
- [77] P. Nash, M.F. Singleton, "The Ni-Pt (Nickel-Platinum) System"; *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 10, 3, (1989) 258–262.
- [78] B. Sadhukhan, A. Nayak, A. Mookerjee; "Effect of disorder on the optical response of NiPt and Ni₃Pt alloys", *Comput. Mater. Sci.*, 140 (2017) 1–9.
- [79] D. Cheng, S. Yuan, R. Ferrando; "Structure, chemical ordering and thermal stability of Pt–Ni alloy nanoclusters"; *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 35, (2013) 355008.
- [80] S. Shun-Li, Y. Wang, Y. Du, Z. Liu; "Entropy favored ordering: Phase stability of Ni₃Pt revisited by first-principles"; *Intermetallics* 18, 5, (2010) 961–964.

- [81] J. Arenas-Alatorre, “Caracterización de nanopartículas bimetálicas por microscopia electrónica analítica y HREM. (El sistema Ni-Pt)”, Tesis de doctorado (Física de Materiales), CICESE, Ensenada, B.C.N. (2001).
- [82] J. Arenas-Alatorre, M. Avalos Borja, G. Díaz; “Microstructural characterization of bimetallic Ni-Pt catalysts supported on SiO₂”, *Appl. Surf. Sci.*, 189, 1-2, (2002) 7-17.
- [83] G. Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J. Jesús Velázquez-Salazar, M. José-Yacamán, “Size and Shape Effects on the Phase Diagrams of Nickel-Based Bimetallic Nanoalloys”, *J. Phys. Chem. C.*, 121, 12, (2017) 6930–6939.
- [84] Webb, P.A. and Orr, C. *Analytical methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instrument Co., USA, 1997.
- [85] A.A. Davidov, “Infrared Spectroscopy of adsorbed species on the surface of transitions metal oxide”; Rochester CH. Ed. John Wiley (1984) 101.
- [86] L-C. de Ménorval, A. Chaqroune, B. Coq, F. Figueras F, “Characterization of mono and bi-metallic platinum catalysts using CO FTIR spectroscopy”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 20, (1997) 3715-3720.
- [87] R. Mariscal, S. Rojas, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, R. Pérez, J.L.G. Fierro., “Support effects in Pt/TiO₂-ZrO₂ catalysts for NO reduction with CH₄”, *Catal. Today*, 75, 1-4, (2002) 385-391.
- [88] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, “Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005), 14117-14120.
- [89] K. S. W. Sing,..., “Reporting physisorption data for gas-solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity”, *Pure & Appl. Chem.*, 57, 4, (1985), 603 – 619.
- [90] R. Guinebretiere. “X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials”. ISTE, (2007).

- [91] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge. Editors. "Powder Diffraction Theory and Practice". RSC Publishing, (2008).
- [93] R.A. Young, "The Rietveld Method", International Union of Crystallography. Oxford Science Publications, USA, (1993) 1 – 38.
- [94] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 65-71.
- [95] M. L. Ramón García, "Introducción al método de Rietveld", Centro de investigación en energía, Universidad Nacional Autónoma de México, (2007)
- [96] D. B. Williams, C. B. Carter. "Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science". Springer Netherlands, (2009).
- [97] J. C. H. Spence, "High-Resolution Electron Microscopy", Oxford University Press, (2003).
- [98] J. P. Eberhart, "Structural and Chemical Analysis of Materials: X ray and neutron diffraction, X ray electron and ion spectrometry and electron microscopy", John Wiley and Sons Inc., England, (1991) 392 -492.
- [99] J. W. Niemantsverdriet. "Spectroscopy in Catalysis. An Introduction", Wiley-VCH, Second Edition, (2000).
- [100] F. Delannay. "Characterization of Heterogeneous Catalysts". Marcel Dekker Inc., (1984).
- [101] C. G. Herbert, R. A. W. Johnstone, "Mass Spectrometry Basics". CRC Press, (2003).
- [102] L. M. Blumberg, "Temperature-Programmed Gas Chromatography". Wiley-VCH, (2010).
- [103] F. Rouessac, A. Rouessac, "Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques", Wiley-VCH, Second Edition, (2007).

APÉNDICE

Fundamento teórico de las técnicas experimentales

A1. ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO

La eficiencia de los fenómenos catalíticos tiene una dependencia fundamental en el área de catalizador disponible para la activación de los reactivos. La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores, tales como el área específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro puede llevarse a cabo mediante la adsorción física de un gas en la superficie sólida a bajas presiones y a temperatura de ebullición del adsorbato.

La adsorción es un fenómeno donde se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente). Se clasifica en dos tipos, dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente: (I) adsorción química, que implica una interacción química, semejante a una reacción química entre el gas y el sólido; y (II) adsorción física, que corresponde a una interacción puramente electrostática entre el adsorbente y el adsorbato, semejante a una condensación de gas en la superficie de un sólido [88].

Dentro la segunda clasificación, la adsorción física de nitrógeno (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. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Un ciclo de

histéresis se debe al proceso de llenado-vaciado de los poros, y está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. La IUPAC reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño: (I) macroporos ≥ 50 nm, (II) mesoporos 2 - 50 nm y (III) microporos ≤ 2 nm [89].

A partir de los datos de las isotermas 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 modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) 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 a partir de la segunda, presentan el mismo calor de adsorción (calor de licuefacción).

La Ecuación A.1.1 muestra la ecuación BET en su representación lineal habitual:

$$\frac{1}{W[P/P_0-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Ec. A.1.1})$$

Donde: W es la cantidad de gas adsorbido a la presión P, W_m es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera está cubierta por una monocapa de adsorbato, P_0 es la presión de saturación de gas y C es la constante relacionada con la energía de adsorción.

Un gráfico de $1/W[P_0/P-1]$ contra P/P_0 , es una línea recta, con pendiente $m=C-1/W_m C$ e intercepto en $i=1/W_m C$. Resolviendo ambas ecuaciones obtenemos la cantidad de gas adsorbido en la monocapa dada por:

$$W_m = \frac{1}{m+i} \quad (\text{Ec. A.1.2})$$

El área superficial total puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{W_m N A_x}{M} \quad (\text{Ec. A.1.3})$$

Donde A_x es el área de sección transversal del adsorbato, M es el peso molecular del adsorbato y N es el número de Avogadro.

A2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X (radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas entre 0.1 y 100 Å) a través de un sólido, realizando la medición de las intensidades de los rayos X dispersados por los electrones de los átomos del material. Las ondas dispersadas por los átomos, localizados en diferentes posiciones, arriban al detector con desplazamientos relativos de fase. Es por eso que las intensidades medidas contienen información de la posición relativa de los átomos [90,91].

La manera más sencilla de relacionar el fenómeno de difracción con la información estructural de la muestra es a través de la ecuación de Bragg, Ecuación A.2.1, la cual describe el principio de la difracción en términos de la reflexión de los rayos X por parte de una serie de planos de red.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. A.2.1})$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre planos idénticos en la estructura cristalina, θ es el ángulo formado por el haz incidente y los planos en la red, y $n\lambda$ es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente. La Figura A.2.1 muestra un esquema que describe la ecuación de Bragg.

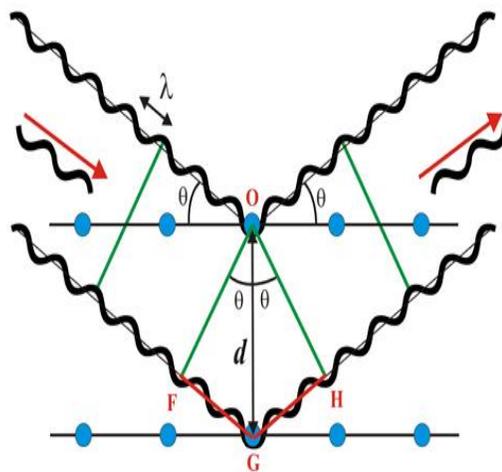


Figura A.2.1. Esquema para la deducción de la ecuación de Bragg.

› Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, micro-deformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc.

El éxito del método se debe a que su creador, Hugo Rietveld, quien lo distribuyó de forma gratuita entre la comunidad científica, tradición que se ha mantenido por años entre los investigadores. Algunos de los “softwares” libres que se emplean para el refinamiento Rietveld son: DBWS, Fullprof, Rietan, etc..

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula (Ec. A.2.1):

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (\text{Ec. A.2.1})$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación A.2.1 no es lineal.

En los distintos programas utilizados para el refinamiento de estructuras cristalinas los parámetros que se refinan son de dos tipos:

- I. Parámetros de perfil:
 - U, V, W: Parámetros de resolución

- Z: Corrimiento en el ángulo cero
 - a, b, c, α , β , γ : Parámetros de la celda unitaria
 - P: Parámetro de asimetría
 - G: Parámetro de orientación preferencial
- II. Parámetros de estructura:
- K: Factor de escala
 - Q: Factor de temperatura isotrópico
 - X_j , Y_j , Z_j : Coordenadas fraccionales del átomo j-ésimo
 - B_j : Factor de Debye-Waller de temperatura del átomo j-ésimo
 - N_j : Número de ocupación del átomo j-ésimo

Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual está determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), varía como una función de 2θ .

Algunas de las funciones que se utilizan para modelar el pico de difracción son las siguientes:

a) Gaussiana (G):

$$L = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot \exp(-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad (\text{Ec. A. 2.2})$$

Donde: H_K es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión, $2\theta_i - 2\theta_k$ es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

b) Lorentziana (L):

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (\text{Ec. A.2.3})$$

Donde: H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión, $2\theta_i - 2\theta_k$ es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

c) Pseudo-Voigt (pV):

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{Ec. A.2.4})$$

El modelo pseudo – Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. El parámetro $\eta = 0$ describe si la forma del pico del difracción es Gaussiana, $\eta = 1$ si es Lorentziana. Si el valor de η se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

Las fórmulas del modelo pseudo-Voigt son:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta \quad N_A \text{ y } N_B \text{ son variables refinables} \quad (\text{Ec. A.2.5})$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (\text{Ec. A.2.6})$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{1/2} \quad (\text{Ec. A.2.7})$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta - 0.19289\eta^2 - 0.077830\eta^3 \quad (\text{Ec. A.2.8})$$

Donde: H es el ensanchamiento total del pico de difracción, η es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar N_A y N_B , H_G es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana, H_L es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana, el ensanchamiento total H se obtiene a través del refinamiento de U, V y W (ensanchamiento instrumental) e I_G (ensanchamiento por tamaño de cristal).

d) Pseudo-Voigt modificada de Thompson – Cox – Hastings (TCHZ):

El modelo de Thompson – Cox – Hastings es una variante de la pseudo-Voigt, donde ambas utilizan la ecuación A.2.4. La diferencia entre estas dos ecuaciones radica en la selección de cuales parámetros se refinan y cuales se calculan. En la pseudo – Voigt se refinan (η , H) y se calculan H_G y H_L y en la Thompson – Cox – Hastings (TCHZ) se refinan (H_G , H_L) y se calculan (η , H).

Los criterios de ajuste más utilizados son:

- i. El residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld.
- ii. El valor esperado (R_{exp}). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos).
- iii. El ajuste de “bondad” (χ^2). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{exp} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, R_{exp} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, el valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3.
- iv. Residuo del factor de Bragg (R_B). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde [95].

A3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En la microscopía electrónica, la interacción de un haz de electrones con una muestra produce diferentes señales relacionadas con: electrones retro-dispersados, electrones transmitidos y electrones elástica e inelásticamente dispersados. Estas y

otros tipos de señales que se muestran en la Figura A.3.1 contienen información química y de la estructura cristalina de la muestra [96-97].

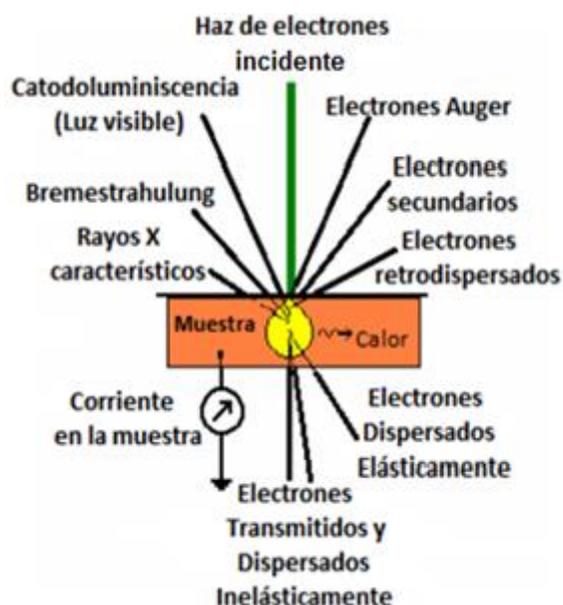


Figura A.3.1. Esquema de señales producidas al interaccionar un haz de electrones con una muestra.

La dispersión elástica ocurre cuando los electrones incidentes interactúan sin pérdida de energía con el campo de potencial de los electrones de capas internas y los núcleos de los átomos que constituyen el material; mientras que la dispersión inelástica se presenta cuando los electrones incidentes interactúan con los electrones de los átomos en la muestra perdiendo energía. Estas señales son utilizadas para obtener información de las muestras a través de la Microscopía Electrónica en sus diferentes variantes. Existen dos tipos de técnicas básicas dentro de la microscopía electrónica: la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

Mediante SEM son adquiridas imágenes de la superficie de una muestra a partir de la interacción con un haz de electrones enfocado sobre la misma. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizado en función de la

energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra. Las emisiones de partículas por el material (electrones o fotones) que pueden ser analizadas son: Electrones secundarios, SE, extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente ofreciendo información sobre la morfología superficial de la muestra; Electrones retrodispersados, BSE, que son reflejados elásticamente por los átomos de la muestra y dan información sobre la distribución de elementos químicos en la misma; Fotones con energías en el intervalo de los Rayos X y que son característicos de los átomos del material bajo estudio (Espectroscopia conocida como: Energía Dispersiva de Rayos X, EDS). Esta radiación es producida por el retorno a su estado de equilibrio de átomos previamente excitados por un haz de electrones muy energético.

En la Microscopía electrónica de transmisión (TEM), se hace uso de las señales provenientes de la interacción del haz de electrones con la muestra. Las imágenes se producen con los electrones transmitidos y/o difractados. El modo normal de operación es el de campo claro; donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos.

Cuando se produce la imagen con solo una de las reflexiones de Bragg (electrones difractados), y se bloquea con la apertura objetiva el haz transmitido y el resto de las reflexiones, se obtiene una imagen en el modo conocido como campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que provienen de la reflexión de Bragg seleccionada. Por esta razón, esta técnica nos da información de la orientación cristalina de las distintas zonas de la muestra.

Modo de operación HAADF-STEM. Cuando el microscopio electrónico es operado en el modo STEM, el haz de electrones barre el área de la imagen interactuando con los átomos de la muestra. Los electrones inelásticamente dispersados se capturan con un detector anular con el ángulo apropiado y se utilizan para producir una imagen en escala de grises cuya intensidad es directamente proporcional al número atómico de los átomos en la muestra. A este modo de formación de imágenes de microscopía, se le denomina “contraste Z” y en este trabajo se utilizó para determinar el tamaño medio de partícula de la fase activa de los catalizadores antes de la actividad catalítica. Para

determinar el tamaño medio de partícula, se requiere que las imágenes obtenidas muestren un buen contraste entre la fase activa y el soporte.

Modo de operación HRTEM. La base de la técnica es que utilizando condiciones apropiadas, las imágenes representan una proyección del potencial cristalino. El contraste puede ser manipulado en el modo de operación de alta resolución con el uso de una apertura objetiva, que permite seleccionar entre haces de electrones difractados y transmitidos los más convenientes para la producción de una imagen, de este modo, los electrones transmitidos que son la mayoría en el haz, forman las imágenes de campo claro, mientras que los electrones difractados en muchas proporciones minoritarias, producen las imágenes en campo oscuro. En términos prácticos, una imagen de microscopía electrónica de alta resolución es una distribución de amplitudes de onda que se detecta en una pantalla fluorescente y se digitaliza para poder ser interpretada como una imagen amplificada de la red cristalina. La distribución de amplitudes es producto de la perturbación de los electrones por el potencial cristalino de la muestra y los componentes del microscopio y se describe matemáticamente en términos de una convolución de ecuaciones de onda que se expresan como función de su amplitud y fase. Las micrografías de campo claro se obtienen con un detector de campo claro que colecta la distribución de amplitudes en el plano de la imagen (espacio real) y la transformada de Fourier de la imagen equivale a la distribución de amplitudes del patrón de difracción de la muestra; el plano de difracción corresponde al espacio recíproco y permite obtener toda la información cristalográfica posible de la muestra [98].

La Figura A.3.2 muestra las partes principales que componen al microscopio electrónico de transmisión.

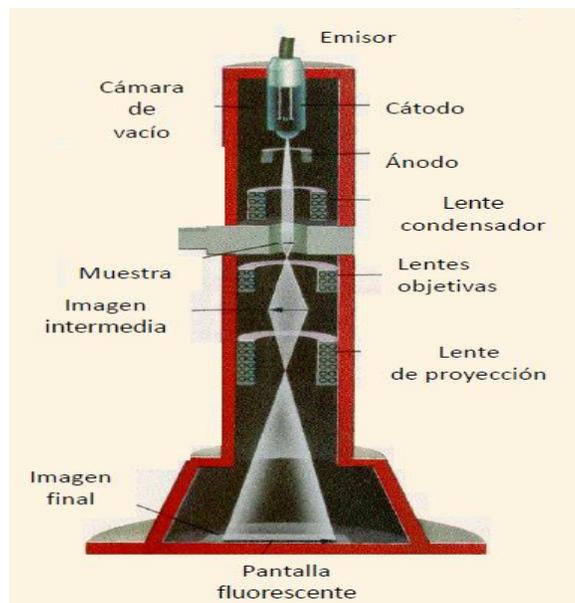


Figura A.3.2. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión tradicional.

En ambas microscopías es común encontrar instrumentos acoplados para detectar las señales de rayos característicos (Figura A.3.1), las cuales pueden ser utilizadas para identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras. La técnica más utilizada para tal fin es la espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS).

A4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR REFLECTANCIA DIFUSA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS).

La espectroscopia infrarroja se basa en la capacidad de absorción de radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas presentes en la muestra y en particular asociadas al fenómeno catalítico, aquellas adsorbidas sobre un sólido, donde cada sustancia está caracterizada por un espectro característico de absorción en el infrarrojo [99].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$, y se divide en tres zonas, siendo la zona del IR medio, $4000-400\text{ cm}^{-1}$, la más utilizada para fines catalíticos. El avance más significativo del IR medio ha sido la incorporación de un sistema de análisis por el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie del polvo. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo como hay muchas superficies aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones posibles. En la Figura A.4.1 se observa la proyección de un haz centrado en la muestra, el cual se refleja, dispersa y transmite por el material.

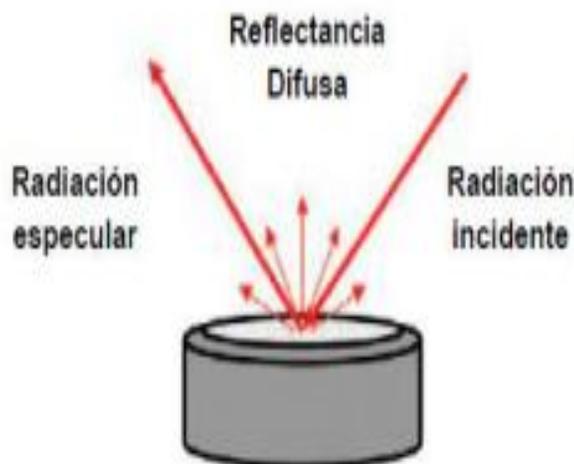


Figura A.4.1. Esquema de una muestra sometida a un experimento DRIFT.

A5. Métodos Termo-programados

El principio de operación consiste en que un gas que funciona como agente reductor fluye constantemente a través del material sólido que se pretende reducir mientras la temperatura se incrementa linealmente con el tiempo, Figura A.5.1 [100].

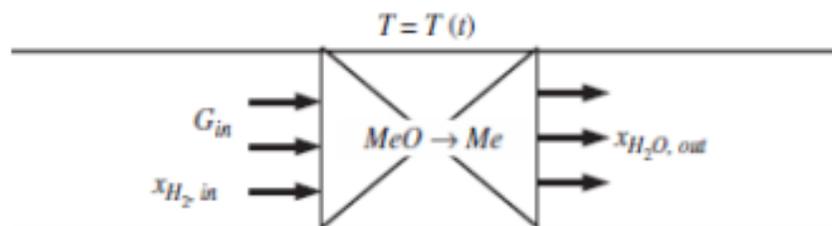


Figura A.5.1. Esquema del proceso de reducción a temperatura programada.

Las modalidades más empleadas del análisis termo-programado, son la reducción (TPR) y la oxidación (TPO). Por lo general, se utiliza un reactor donde se establecen las condiciones de temperatura y concentración de gas oxidante o reductor, así como un sistema de análisis químico con el cual se monitorean los productos de la reacción del agente reductor u oxidante, según sea el caso, mientras un incremento lineal de temperatura tiene lugar en el reactor. Un sistema de análisis químico está acoplado al reactor y puede ser de distintos tipos, dependiendo de los requisitos de identificación y cuantificación de productos de reacción.

A6. Espectrometría de masas

La espectrometría de masa (MS, por sus siglas en inglés) es un método de análisis que se basa en la determinación de masas de especies atómicas o moleculares individuales de la muestra analizada, lo que permite recabar información sobre su naturaleza, composición y estructura [101].

En un experimento típico una cantidad muy pequeña del compuesto a analizar, bajo la forma más conveniente, está ionizada: las especies portadoras de carga eléctrica resultantes son sometidas a la acción de un campo eléctrico y/o magnético según el equipo. El estudio de las trayectorias seguidas, en un recipiente sometido al vacío, permite determinar la relación masa-carga de los iones, así como, eventualmente, su

naturaleza. Este método destruye el compuesto analizado, aunque sólo es necesaria una cantidad ínfima, pero muestra gran sensibilidad.

El resultado del análisis se representa por una gráfica denominada espectro de masas que muestra la abundancia estadística de cada tipo de ión formado indicando, a continuación, su relación masa/carga en orden creciente de masas. Para un compuesto, operando en idénticas condiciones, la fragmentación es reproducible y por lo tanto característica.

En el espectrómetro de masas el compuesto pasa por las siguientes etapas:

1. Ionización: la especie estudiada es vaporizada y ionizada en la fuente del equipo por alguno de los muy numerosos procedimientos existentes. En este estado, todo compuesto formado por moléculas produce una mezcla estadística de iones de fragmentación.
2. Aceleración: posteriormente, los iones son extraídos de la fuente, enfocados y acelerados por las lentes electrónicas para incrementar su energía cinética.
3. Separación: los iones son filtrados siguiendo su relación masa/carga por el analizador. Ciertos equipos combinan varios tipos de analizadores dispuestos en serie.
4. Detección: después de la separación los iones terminan su recorrido chocando con un detector que amplifica la muy débil corriente eléctrica inicialmente originada.
5. Obtención del espectro de masas: obtenido por tratamiento de la señal enviada por el detector.

A7. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) es una técnica de separación donde la fase móvil es un gas inerte y la fase estacionaria puede ser: (I) un líquido inmovilizado por impregnación o por enlace sobre un soporte inerte que puede ser simplemente la pared de la columna o (II) un sólido poroso (grafito, gel de sílice, alúmina, entre otros) [101].

Desde un punto de vista funcional, un equipo de GC está compuesto de tres módulos específicos: un inyector, una columna y un detector, reunidos en una única instalación. El análisis comienza en el momento en que se introduce una pequeña cantidad de muestra en forma líquida o gaseosa en el inyector, que tiene la doble función de transformarla al estado de vapor y de introducirlo en el seno de la corriente gaseosa a la columna. Esta última se presenta como un tubo de sección delgada, enrollado sobre sí mismo en espiral, de uno a más de cien metros de longitud según los casos, y que contiene la fase estacionaria. La columna está situada en un recinto a temperatura controlada. La fase gaseosa a la salida de la columna pasa por el detector antes de salir al aire libre [102].

- Inyectores

Para columnas capilares, de poca capacidad y muestra, se utilizan inyectores que puedan funcionar según dos modos, con o sin división (denominados en inglés split o splitless). Para el modo split un caudal grande de gas portador llega a la cámara de vaporización, donde se mezcla con la muestra inyectada. Una válvula de fuga, normalmente ajustada entre 50-100 ml/min, divide este caudal en dos fracciones desiguales, la mayor es desechada de la cámara de inyección y con ella la mayor parte de la muestra introducida. La relación de división (Split-ratio) puede variar en el intervalo 20-500. Solamente la fracción más pequeña penetra en la columna. El inyector también puede funcionar en el modo sin división, splitless. Este modo, reservado a las muestra en disolución muy diluida, se inyecta lentamente el contenido.

- Columnas

En cromatografía de gases se usan dos tipos generales de columnas, las empaquetadas, o de relleno y las tubulares abiertas, o capilares. Hasta la fecha, la mayor parte de la cromatografía de gases se ha realizado con columnas de relleno, sin embargo, en la actualidad esta situación está cambiando rápidamente, y parece probable que en un futuro próximo, excepto para ciertas aplicaciones especiales, las columnas de relleno serán sustituidas por las más eficaces y rápidas columnas capilares. En las columnas empaquetadas, la fase estacionaria está inmovilizada por la

impregnación o por reacción química con el soporte poroso, mientras que en las columnas capilares una capa fina de fase estacionaria es depositada mediante un enlace químico en la superficie de la columna. El diámetro de las primeras es de alrededor de 5 mm y su longitud de 2 m, mientras que el de las segundas de alrededor de 50 μm y longitudes de 50 m [103].

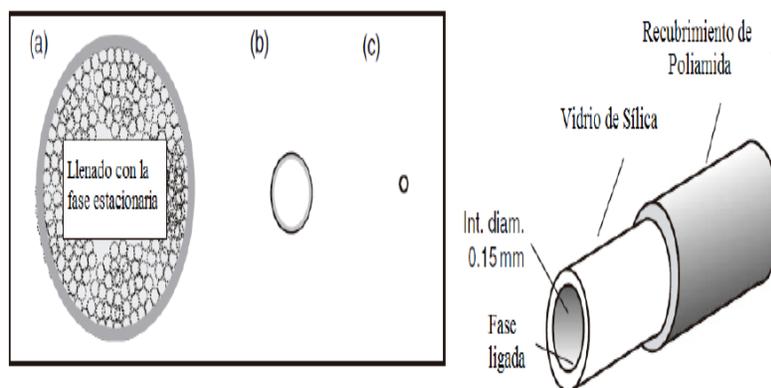


Figura A.7.1. Representación a escalas similares de a) y b) Columnas empacadas de diferentes diámetros y c) Columna capilar. d) Detalles de las columnas capilares. Modificado de [103].

- Detectores

Algunos detectores son universales, es decir, son sensibles a prácticamente todos los compuestos eludidos, y otros son mucho más sensibles a un tipo particular de moléculas. Un detector ampliamente utilizado, denominado como detector universal, es el detector de conductividad térmica (TCD), Figura A.7.2. Su miniaturización permite utilizarlo tanto en columnas empacadas como en columnas capilares. De sensibilidad media si se compara con otros detectores, tiene sin embargo un amplio rango dinámico. Se fundamenta en la medida de las variaciones de conductividad térmica de las mezclas gaseosas en función de su composición. Este dispositivo, denominado catarómetro (Puente de Wheatstone), incluye dos termistores idénticos, situados en dos cavidades minúsculas de un bloque metálico termostatizado a una temperatura superior a la de la columna. Uno de ellos está bañado por un gas portador recogido a la entrada del inyector y el otro por el mismo gas pero obtenido a la salida de la columna. En

régimen estacionario se establece un equilibrio de temperatura, de resistencia eléctrica, que es función de la conductividad térmica del gas portador y de la intensidad eléctrica. Cuando una disolución es eluida, el cambio de composición de la fase gaseosa modifica su conductividad y se rompe el equilibrio térmico. Esto da lugar a una variación de la resistencia del filamento que es proporcional a la concentración del compuesto en el gas portador.

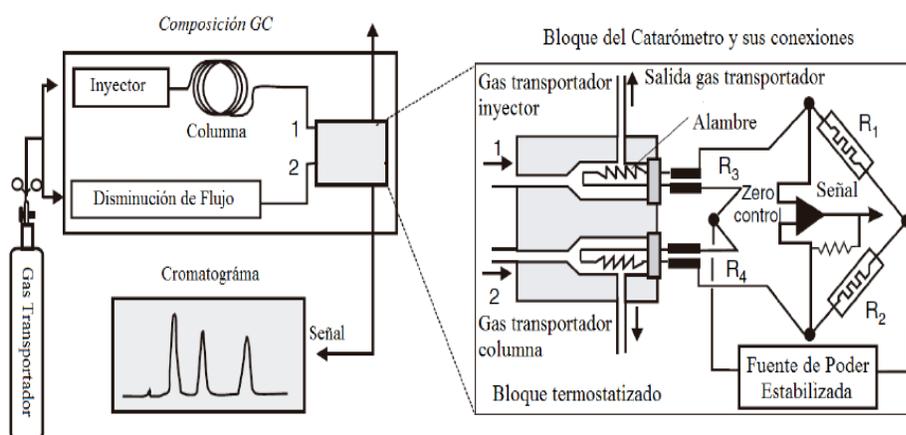


Figura A.7.2. Detector de conductividad térmica. Izquierda, esquema mostrando el paso del gas transportador. Derecha del principio de operación, basado en un puente de Wheatstone (equilibrado cuando $R_1/R_2=R_3/R_4$). Modificado de [103].