



Estudio de catalizadores de níquel preparados por coprecipitación y su aplicación en la producción de hidrógeno mediante reformado de derivados líquidos de la biomasa

Quim. Mauricio Musso

Director de Tesis:

Dr. Juan Bussi

Julio 2020

Agradecimientos

- Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA-Química).
- Comisión Académica de Posgrado (CAP).
- Dr. Alejandro Amaya y a la Quim. Angie Quevedo por la realización de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 .
- Área Física y Cryssmat-Lab, DETEMA, por la realización de los espectros de difracción de rayos X y espectroscopías Raman.
- Área Química Inorgánica, DEC, por la realización de los ensayos de análisis elemental.
- Dr. Carlos Apesteguía por la oportunidad para la realización de la pasantía en el Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina. De forma adicional también se agradece al Dr. Dario Segobia y al resto de los compañeros del GICIC.
- Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) por la beca de movilidad.
- Compañeros del Área Fisicoquímica, DETEMA.
- A mi tutor, el Dr. Juan Bussi.
- A mi familia y amigos por todo el apoyo.

RESUMEN

El hidrógeno producido de forma renovable a partir de biomasa como vector energético aparece como una de las alternativas más prometedoras a la hora de solucionar, al menos parcialmente, los actuales problemas medioambientales y energéticos. En este sentido, el objetivo de esta tesis es la obtención de nuevos catalizadores de elevada actividad, conversión de etanol y resistencia a los fenómenos de desactivación y su ensayo para la conversión de etanol en hidrógeno mediante reformado catalítico con vapor de agua.

Catalizadores conteniendo Ni y soportados sobre tres sistemas de óxidos mixtos (La-Zr, La-Sn e Y-Zr) fueron preparados por medio de distintas técnicas experimentales, siendo la carga de Ni (5 y 15 % en peso) y la temperatura final de calcinación (700-950 °C) las variables experimentales en su preparación. De forma adicional, se estudió la sustitución parcial de Ni por Cu en el sistema Ni-La-Zr y la relación atómica Sn/La en el sistema Ni-La-Sn. Los catalizadores fueron ensayados en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en el rango de temperaturas de 450-650 °C y caracterizados por diversas técnicas experimentales antes y después de su uso para correlacionar sus propiedades estructurales y texturales con su performance catalítica. Para aquellos catalizadores más prometedores, se hicieron ensayos de larga duración para una aproximación más cercana a su aplicación a escala industrial.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de estudio para la producción de mezclas gaseosas ricas en H₂ y CO₂. La actividad, conversión y resistencia a la desactivación son dependientes de la estructura del catalizador y las condiciones experimentales. En el caso de los catalizadores Ni-La-Zr conteniendo Cu y Ni-La-Sn, la formación de compuestos intermetálicos (NiCu y NiSn, respectivamente) llevan a una menor actividad catalítica para la ruptura de los enlaces C-C, con menores rendimientos de H₂ y una mayor cantidad de intermediarios de reacción y etanol sin convertir en la mezcla final. Los sistemas Ni(15 %)-La-Zr y Ni(15 %)-Y-Zr calcinados a 950 °C fueron los que en forma general mostraron mayores conversiones de etanol y rendimientos de H₂, con una alta resistencia a fenómenos de desactivación.

ÍNDICE

1. CAPÍTULO I

1.1. Hidrógeno como vector energético.....	8
1.2. Procesos para la producción de hidrógeno.....	14
1.3 Hidrógeno producido por reformado de etanol con vapor de agua.....	27
1.4. Catalizadores de reformado	
1.4.1. Características generales.....	34
1.4.2. Fenómenos de desactivación en catalizadores de reformado.....	40
1.4.3. Pirocloros como soportes catalíticos.....	44

2. CAPÍTULO II

2.1. Objetivos de la tesis.....	50
---------------------------------	----

3. CAPÍTULO III

3.1. Síntesis de los catalizadores.....	55
3.2. Técnicas de caracterización.....	57
3.3. Ensayos de reformado.....	61

4. CAPÍTULO IV

4.1. Resultados - Sistemas Ni-La-Zr: sustitución por Cu y temperatura de calcinación.	
4.1.1. Caracterización.....	64
4.1.2. Ensayos de reformado.....	71
4.1.3. Caracterización post reacción.....	82
4.2 Resultados - Sistemas Ni-La-Sn: carga de Ni y temperatura de calcinación.	
4.2.1. Caracterización.....	89
4.2.2. Ensayos de reformado.....	97
4.2.3. Caracterización post reacción.....	106
4.3 Resultados - Sistemas Ni-La-Sn: influencia de la relación atómica Sn/La.	
4.3.1. Caracterización.....	115
4.3.2. Ensayos de reformado.....	122

4.3.3. Caracterización post reacción.....	130
4.4 Resultados - Sistemas Ni-La-Zr y Ni-Y-Zr: tierra rara y temperatura de calcinación.	
4.4.1. Caracterización.....	140
4.4.2. Ensayos de reformado.....	152
4.4.3. Caracterización post reacción.....	162
4.5. Referencias bibliográficas.....	170

5. CAPÍTULO V

5.1. Conclusiones.....	178
------------------------	-----

CAPÍTULO I

1.1. Hidrógeno como vector energético

La demanda energética mundial se encuentra en continuo aumento desde la década de 1950 como resultado del aumento de la población y de sus estándares de vida. Las actuales proyecciones estiman un aumento del 20-30 % o más para el 2040 y, posiblemente, se continúe incrementando a partir de ese año. De igual forma, se estima un aumento en las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) que lleva a un crecimiento de las energías renovables (eólica, solar) si políticas ambientales más estrictas son aplicadas. Bajo escenarios ambientales esperables, el consumo de carbón mineral y petróleo disminuirá junto al crecimiento de las energías nucleares y renovables, así como aplicaciones a gran escala de la captura y el almacenamiento de carbón (CCS por sus siglas en inglés) [1-3].

En la actualidad, los recursos fósiles (petróleo, gas natural, carbón) representan una importante componente de la matriz energética de la mayor parte de los países y actualmente abastecen el 80 % del consumo energético global [4]. Se ha especulado que las reservas de combustibles fósiles actuales alcanzan para suministrar 50 años de petróleo, 51 años de gas natural y 132 años de carbón [5]. Adicionalmente, el aumento en la concentración de CO₂ en el aire debida a la quema directa de los combustibles fósiles ha llevado a diversos efectos adversos en el medio ambiente, principalmente el calentamiento global. Se prevé que para el año 2050 la temperatura promedio de la Tierra aumentará en 4 °C por encima de la época preindustrial, con cambios drásticos en los patrones climáticos, inundaciones y sequías con graves impactos en los sistemas biológicos y sociales [6]. En adición a los efectos adversos en el medio ambiente, el calentamiento global ya ha afectado mayormente a aquellos países cuyo crecimiento económico está basado en la producción agrícola, debido a cambios en los patrones climáticos, inundaciones y sequías [7]. Durante el acuerdo de París del 2015, 195 países (incluyendo Uruguay) comprometieron sus esfuerzos en evitar que la temperatura global aumente por encima de los 2 °C, respecto a la época preindustrial, poniendo como límite 1,5 °C [8].

Todo lo anterior ha llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativa a nivel mundial. Dentro de estas, los biocombustibles producidos a partir de biomasa aparecen como una alternativa viable para sustituir, al menos parcialmente, a los fósiles y debido a su naturaleza renovable no contribuyen al aumento de emisiones de gases de efecto

invernadero. En este contexto, a mediados de la década de 1970 se generó el concepto de “Economía del Hidrógeno” (HE) como respuesta a la primera crisis del petróleo, siendo el químico australiano John Bockris el primero en utilizar el término durante la primera World Hydrogen Conference [9]. La idea de este concepto era la utilización de hidrógeno como vector energético y, si bien tuvo un leve estancamiento, el concepto resurgió a final de la década de 1990 ante las preocupaciones del calentamiento global debido a las emisiones de gases de efecto invernadero. La evolución histórica de la HE muestra que si bien, nunca fue adoptado como una “primera elección”, es una de las alternativas viables que surge como respuesta a los actuales problemas mundiales generados por la “Economía de los Combustibles Fósiles” (ECF).

El hidrógeno ha sido ampliamente referido como un combustible limpio y alternativa viable a los combustibles fósiles [10], debido a distintos factores:

- Elemento más abundante del universo (más del 90 % de los átomos totales).
- Elemento más liviano.
- Calor de combustión superior al de combustibles fósiles ($\Delta H_{\text{comb}} = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$), con cero emisiones de CO_x y NO_x si en su combustión se utiliza O_2 puro.
- Puede ser obtenido a partir de recursos renovables tanto materiales (agua y biomasa fundamentalmente) como de energía (solar, eólica, hidroenergía y otras).
- No tóxico.

En este sentido, los sistemas a base de hidrógeno pueden tener varias ventajas en la transición de la ECF a la EH [11]:

- Integración de energía renovable a gran escala a la infraestructura energética existente.
- Confiabilidad, seguridad, limpieza y accesibilidad para todos los sectores y regiones.
- Sistemas energéticos de alta resistencia.
- Integración a sistemas de multigeneración para la obtención de productos de valor agregado con mínimos costos.
- Sistemas de transporte limpios integrando celdas de combustible o motores de combustión de hidrógeno.
- Fuente de energía limpia para aplicaciones industriales y residenciales.

- Energía, calentamiento, enfriamiento y secado más limpio para todos los consumidores finales del sector energético (industria, transporte).
- Materia prima limpia para aplicaciones industriales.

Una economía de hidrógeno completamente desarrollada es de utilidad para combatir el calentamiento global y crítica para un desarrollo a futuro sustentable con varias ventajas medioambientales, económicas y sociales [12]. La bibliografía reporta otras estimaciones en el alcance de la implementación del hidrógeno como vector energético. Es posible que pueda cubrir la demanda energética global en un 18 %, reducir 6 Gt de emisiones de CO₂ anuales y crear 30 millones de nuevos puestos de trabajo para el 2050 [13]. Para ese mismo año, la literatura informa que el hidrógeno puede proveer de energía a 400 millones de autos, de 15 a 20 millones de camiones y 5 millones de autobuses, lo que significará alrededor del 25 % de la industria del transporte [14]. En este sentido, si bien los vehículos de celdas de combustible (FCV) presentan varias ventajas comparados contra los vehículos eléctricos (EV) como menores costos de inversión y menores tiempos de carga y repostaje, se espera que los vehículos potenciados a hidrógeno (ya sea tanto de combustión interna como de celdas de combustible) puedan ser usados en conjunto a los vehículos eléctricos para lograr una completa eliminación de impactos ambientales del transporte por tierra, agua y aire [15]. En esta forma, su uso en el transporte no solo disminuiría las emisiones de gases de efecto invernadero y otros compuestos medioambientalmente peligrosos (NO_x, SO_x, material particulado en la forma de smog) [16-17] sino también disminuiría la polución sonora al sustituir a los motores de combustión tradicionales [18]. Debido a que el hidrógeno puede ser transportado con la infraestructura ya existente para el gas natural, también se estima que para ese mismo año pueda cubrir el 10% de la demanda energética destinada a calefacción de edificios residenciales [19-20] así como para procesos industriales de media y alta temperatura, estas últimas como alternativa a la calefacción eléctrica [21-22].

Desde el punto de vista industrial, la obtención de hidrógeno a partir de fuentes limpias y sustentables es vital tanto para procesos más limpios en la industria tradicional como para su uso en biorefinerías, las cuales están relacionadas tanto a la producción de bioproductos de valor agregado como a bioenergía a partir de biomasa [23-24]. Es una materia prima de gran importancia en la producción de metanol, amoníaco y acero [25], así como también forma parte del gas de síntesis “syngas” (mezclas H₂ y CO), las cuales se utilizan para la producción de hidrocarburos mediante síntesis de Fischer-Tropsch

(FTS) [26] y que pueden ser utilizados para la generación de energía. Es posible solucionar la intermitencia inherente de algunas fuentes de energía renovable (solar, eólica) almacenando los excedentes de estas en forma de hidrógeno y reconvertirlas a electricidad cuando sea requerido [8]. De forma adicional, recientemente se ha reportado la utilización de hidrógeno para el reciclaje de CO₂, gas de efecto invernadero, mediante su metanación [27-28]. De esta forma, este CO₂ puede ser usado de forma sustentable y el metano sintético producido con hidrógeno sirve como materia prima o fuente de energía.

Lamentablemente, el hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza y debe ser obtenido a partir de otros compuestos. Debido a esto, la producción de hidrógeno no siempre es libre de emisiones de CO₂, siendo dependiente del tipo de proceso involucrado y la materia prima de partida (agua, biomasa, carbón, gas natural, etc.) [29]. Recientemente el concepto de “Química Verde” ha ganado importancia a la hora de diseñar productos químicos y planificar procesos más ambientalmente amigables, reduciendo el uso y/o generación de sustancias peligrosas para el medio ambiente como, por ejemplo, CO₂ [30]. Debido a todo esto, se ha puesto énfasis en producir hidrógeno como “hidrógeno verde”, causando poco o ningún impacto ambiental durante su producción para su uso como vector energético limpio y renovable y dar pie a la EH.

Referencias Bibliográficas

1. N.A.A. Rusman, M. Dahari, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 12108-12126.
2. R.G. Newell, D. Raimi, G. Aldana, *Global Energy Outlook 2019: The Next Generation of Energy* (2019).
3. REN21.2019. *Renewables 2019 Global Status Report* (Paris: REN21 Secretariat). ISBN 978-3-9818911-7-1.
4. T.N. Veziroglu, S. Sahin, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 1820-1831.
5. BP Statistical Review of World Energy 2019.
6. A.X.Y. Mah, W.S. Ho, C.P.C. Bong, M.H. Hassim, P.Y. Liew, U.A. Asli, M.J. Kamaruddin, N.G. Chemmangattuvalappil, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 5661-5675.
7. I.A. Gondal, S.A. Masood, R. Khan, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 6011-6039.
8. Hydrogen Council. How hydrogen empowers the energy transition (2017). <http://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/06/Hydrogen-Council-Vision-Document.pdf> (último acceso 07/07/2020).
9. R. Moliner, M.J. Lázaro, I. Suelves, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19500-19508.
10. L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 267-284.
11. I. Dincer, C. Acar, *Int. J. Sustain. Aviat.* 2 (2016) 74-100.
12. A. Gölle, P. Görbe, A. Magyar, *J. Clean. Prod.* 111 (2016) 17-24.
13. T.S. Uyar, D. Besikci, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 2453-2456.
14. A. Mostafaeipour, M. Khayyami, A. Sedaghat, K. Mohammadi, S. Shamsirband, M.A. Sehati, E. Gorakifard, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 6200-6210.
15. A. Maleki, F. Pourfayaz, M.H. Ahmadi, *Sol. Energy* 139 (2016) 666-675.
16. R. Sarrias-Mena, L.M. Fernández-Ramírez, C.A. García-Vázquez, F. Jurado, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2016) 2927-2938.
17. D. Owierkiewicz, M. Malinowska, *World Sci. News* 76 (2017) 136-148.

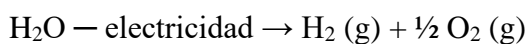
- 18.** O.V. Marchenko, S.V. Solomin, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 3801-3805.
- 19.** M. Gong, D.Y. Wang, C.C. Chen, B.J. Hwang, H. Dai, *Nano Res.* 9 (1) (2016) 28-46.
- 20.** A. Valente, D. Iribarren, J. Dufour, *J. Clean. Prod.* 175 (2018) 384-393.
- 21.** A. Maroufmashat, M. Fowle, S.S. Khavas, A. Elkamel, R. Roshandel, A. Hajimiragha, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 7700-7716.
- 22.** A. Sgobbi, W. Nijs, R. De Miglio, A. Chiodi, M. Gargiulo, C. Thiel, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016), 19-35.
- 23.** M. Mehrpooya, S. Sayyad, M.J. Zonouz, *J. Clean. Prod.* 148 (2017) 283-294.
- 24.** M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeinil (Eds.), *Biorefinery: from biomass to chemicals and fuels*. De Gruyter, 2012.
- 25.** C. Acar, I. Dincer, *Energy and exergy analyses of a zero emission power plant for coproduction of electricity and methanol*, pp. 145-156, en: I. Dincer, A. Midilli, H. Kucuk (Eds.) *Progress in Exergy, Energy, and the Environment*, Springer, 2014.
- 26.** B.H. Davis. *Catal. Today* 84 (2003) 83-94.
- 27.** K. Stangeland, D. Kalai, H. Li, Z. Yu, *Energy Procedia* 105 (2017) 2022-2027.
- 28.** T. Das, G. Deo, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20812-20819.
- 29.** A. Valavaniidis, T. Vlachogianni, *Green chemistry and green engineering*. Athens-Greece: Synchrona Themata (2012).
- 30.** D. Çelik, M. Yildiz, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 23395-23401.

1.2 Procesos para la producción de hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, pero no se encuentra como elemento libre, sino formando parte de otros compuestos presentes en distintos recursos naturales tales como pueden ser el agua dulce o salada, biomasa, petróleo, gas natural o ácido sulfhídrico entre otros [1]. En la actualidad, el 47 % del hidrógeno es producido a partir de gas natural (compuesto principalmente por metano), 30 % a partir de crudo pesado y nafta, 19 % de carbón y el 4 % a partir de electrólisis del agua [2]. En el marco de la EH, para la producción de hidrógeno con cero o casi cero impacto ambiental (hidrógeno verde) es necesario reducir al mínimo las emisiones de otros productos potencialmente contaminantes, recurriendo a procesos de separación, secuestro, reciclaje, etc. En la siguiente sección se hará un breve repaso de las principales técnicas para la producción de hidrógeno.

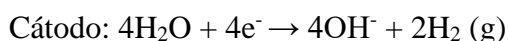
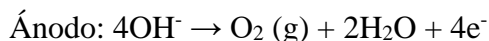
Electrólisis

En la actualidad, la electrólisis es el proceso más utilizado para la obtención de hidrógeno a partir de agua [3]. Este proceso consiste en la aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en un electrolito para provocar la descomposición del agua (water splitting), con formación de H₂ en el cátodo y O₂ en el ánodo:

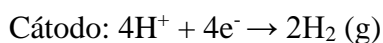
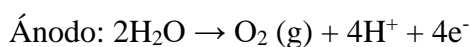


Si bien la primera tecnología en desarrollarse y la más utilizada en la actualidad es la electrólisis alcalina [1], recientemente se han desarrollado otras tecnologías como son la electrólisis de membrana polimérica (PEM) y de óxido sólido (SOEC) [4-5]. Las reacciones típicas que tienen lugar dependen del tipo de tecnología usada:

- Alcalina y SOEC:



- PEM:



Por medio de la electrólisis del agua se puede obtener hidrógeno de alta pureza (> 99,9 %) sin emisiones de CO₂, pero debido a la naturaleza endotérmica de la reacción ($\Delta H^\circ = 285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), requiere grandes cantidades de energía en forma de electricidad para que ocurra espontáneamente. Este inconveniente eleva los costos de producción dificultando su competencia con otras tecnologías de producción a gran escala [6].

Descomposición por arco de plasma

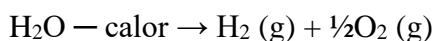
El proceso consiste en la descomposición del metano proveniente del gas natural en carbón negro (hollín) e hidrógeno gaseoso:



La descomposición ocurre por medio del efecto termal de un arco de plasma, un estado ionizado de la materia que contiene electrones en estado excitado y especies atómicas. Mediante este proceso es posible obtener un hidrógeno 100 % puro sin emisiones de CO₂, ya que el carbono presente en la molécula de metano es separado en forma de hollín del gas producido [7]. Adicionalmente, el carbón producido puede tener valor agregado ya que es posible producirlo en forma de nanotubos (CNT) [8]. El uso de plasmas no térmicos (gliding arc plasma, radio-frequency plasma, dielectric barrier discharge, corona discharge, microwave discharge, entre otros) también ha sido reportado en la bibliografía para la descomposición de gas natural, presentado varias ventajas adicionales como ser un proceso rápido, alta producción volumétrica y bajos costos de inversión y operación [9-10]. La principal desventaja del método es la utilización de un recurso no renovable como el gas natural.

Termólisis

La termólisis es el proceso por el cual el agua es calentada a altas temperaturas hasta su descomposición a H₂ y O₂:



Si bien el proceso es simple, es necesaria la utilización de temperaturas por encima de los 2500 °C para lograr que la energía libre de Gibbs (ΔG) sea cero, pero todavía limitado por las correspondientes constantes de equilibrio [11]. Adicionalmente, debido a que los gases se forman en el mismo compartimiento, es necesaria su separación para evitar la recombinación y formación de agua.

Descomposición termoquímica del agua (thermochemical water splitting)

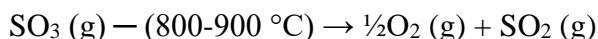
Debido a que las altas temperaturas necesarias para la termólisis del agua hacen el proceso poco aplicable, distintos ciclos termoquímicos han sido propuestos. Estos ciclos están compuestos de varias reacciones químicas a distintas temperaturas y actualmente son de los procesos más prometedores para la conversión de energía térmica en energía química como hidrógeno [12-13]. Las ventajas que presentan son:

- i) Disminución de la temperatura de operación.
- ii) Mayores rendimientos respecto a la termólisis.
- iii) Todos los reactivos (salvo el agua) pueden ser reciclados.
- iv) No es necesaria la separación de gases.
- v) Bajos o nulos requerimientos eléctricos.

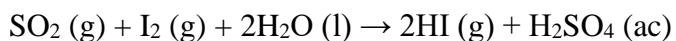
Si bien son varios los ciclos reportados [14], el ciclo “sulfur-iodine” (S-I) es considerado más viable del punto de vista técnico. El primer paso consiste en la descomposición térmica del ácido sulfúrico:



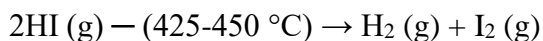
Los gases producidos son separados y calentados, siendo luego el SO_3 descompuesto térmicamente:



Luego de la separación del O_2 , el SO_2 reacciona exotérmicamente con yodo y agua:



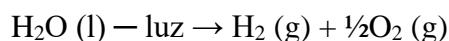
Finalmente ocurre la descomposición térmica del HI:



Lamentablemente la viabilidad comercial del ciclo todavía se encuentra en discusión. La energía térmica necesaria es bastante alta en algunas partes del ciclo, por lo que se ha propuesto energía solar concentrada, nuclear y combustión de biomasa como posibles fuentes térmicas, así como ciclos híbridos soportados electroquímicamente [1]. La utilización de ácido sulfúrico también presenta un problema importante debido a su peligrosidad.

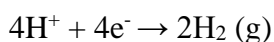
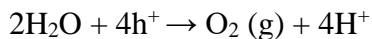
Fotólisis, Fotoelectrólisis y Fotocatálisis

La fotólisis es el proceso por el cual una radiación electromagnética es absorbida por uno o más reactivos bajo forma de fotones de energía $h\nu$ y después utilizada para descomponerlo. En el caso del agua se obtiene [15]:



En la fotoelectrólisis, la radiación es absorbida por un material semiconductor formando parte de uno de los electrodos de un circuito electroquímico polarizado por una fuente de voltaje. Los pares electrón-hueco (e^-h^+) fotogenerados en el semiconductor interaccionan a nivel de la superficie de los electrodos con el agua y agentes auxiliares dando lugar a una corriente eléctrica con generación continua de hidrógeno en el cátodo.

En la fotocatálisis, al igual que en la fotoelectrólisis, un material semiconductor (fotocatalizador) absorbe la radiación y los pares electrón-hueco fotogenerados participan en semirreacciones de oxidación y reducción de sustancias adsorbidas en la superficie. Para el agua es posible promover su disociación de acuerdo con las semirreacciones siguientes:



Las principales características que debe tener un fotocatalizador para la disociación del agua son una alta absorción en el espectro visible de forma de hacer posible el uso de luz solar. También se busca que tengan una baja velocidad de recombinación de pares electrón-hueco y alta superficie de reacción [16].

Para lograr la descomposición del agua, es necesario que el nivel de la banda de conducción sea más negativo que el potencial de reducción de H^+/H_2 (0V vs ENH), el nivel de la banda de valencia más positivo que el potencial de reducción de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23V vs ENH) y la radiación entrante mayor al potencial redox del proceso (1,23 V) para superar resistencias vinculadas al transporte de cargas y reacciones superficiales [17-18]. La literatura reporta varios semiconductores fotosensibles, siendo el más prometedor el TiO_2 , aunque otros como ZnO , Fe_2O_3 , BiVO_4 , WO_3 , nitruros (Ta_3N_5), fosfuros (GaP), oxinitruros (TaON) y silicio tipo-n y tipo-p han sido estudiados [1]. También se ha recurrido a estrategias de dopaje, sensibilización a colorantes y formación de

heteroestructuras para la modificación de las bandas de conducción y/o valencia o bandgap [19-22].

El interés por estos procesos ha aumentado en los últimos años, no solo debido a que los mismos transcurren a temperaturas y presiones cercanas a las del ambiente y utilizando insumos de bajo costo y renovables. Si bien el proceso ha sido reportado como 100% limpio desde el punto de vista medioambiental [23], la baja eficiencia de fotoconversión (no superior al 0,06 %) hace el proceso poco eficiente y viable, por lo menos hasta el desarrollo de semiconductores más efectivos.

Procesos Biológicos

La producción de hidrógeno a través de distintas vías biológicas ha cobrado interés en los últimos años, no solo debido a que es posible producirlo de forma renovable sino también a sus bajas temperaturas de operación (apenas superiores a temperatura ambiente) y a la posibilidad de utilizar aguas residuales como materia prima [24-25]. El hidrógeno es un subproducto natural de fermentación de distintos microorganismos. Adicionalmente, varias algas y cianobacterias contienen enzimas capaces de realizar la descomposición del agua por medio de luz visible.

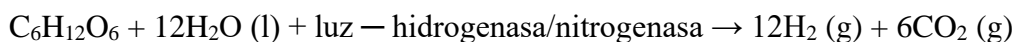
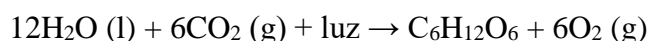
Los principales procesos biológicos usados para la producción de hidrógeno son biofotólisis (directa e indirecta) y fermentación (oscura, luminosa e híbrida).

En la biofotólisis se adaptan los mismos sistemas y principios que plantas y algas usan para la fotosíntesis, pero para la producción de hidrógeno. Si bien en plantas solo ocurre la reducción del CO₂, algas verdes y azules contienen enzimas que son capaces de producir hidrógeno [25]. En la fotólisis directa, algas verdes descomponen el agua en O₂ y H⁺, siendo este último convertido a hidrógeno por medio de una enzima [FeFe] hidrogenasa [26]:



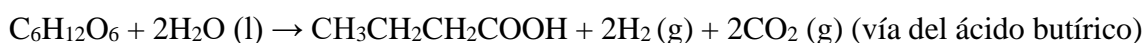
Si bien la enzima hidrogenasa es extremadamente sensible al O₂ (inhibición irreversible) teniendo que mantener su concentración por debajo del 0,1%, se han desarrollado microalgas mutantes con buena tolerancia al O₂ y alta resistencia a la saturación de luz [27]. En la biofotólisis indirecta, algas verdes, azules y cianobacterias transforman el CO₂ en sustancias celulares mediante luz solar para luego convertirlas a hidrógeno mediante

[NiFe] nitrogenasas o [NiFe] hidrogenasas (Hox) bidireccionales con una producción similar al de la biofotólisis directa [27-28]:

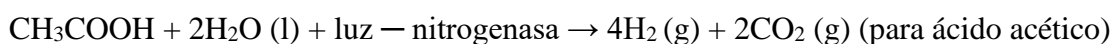


Si bien la biofotólisis se presenta como una alternativa interesante a la hora de la producción de hidrógeno, todavía se encuentra en etapa conceptual y solo se ha demostrado su funcionamiento a escala laboratorio. El bajo potencial de producción de hidrógeno, las elevadas áreas necesarias para la recolección de luz solar y la no utilización de aguas residuales son las principales desventajas [26, 29].

La fermentación es un proceso biológico por el cual energía puede ser extraída de una fuente de carbón [30]. Los microorganismos que producen hidrógeno a través de la fermentación son clasificados en fototrópicos (fermentación luminosa) o no fototrópicos (fermentación oscura), dependiendo si la luz es usada o no como fuente de energía. La fermentación oscura utiliza principalmente bacterias anaeróbicas en un entorno anóxico y sin luz. Utilizando glucosa como sustrato, ácido acético y butírico son los principales productos (80 % de los totales), obteniéndose de 2 a 4 moles de hidrógeno por mol de glucosa [31]:



El principal interés del método no es su aplicación en soluciones de glucosa, sino en aguas residuales municipales o residuos agroindustriales, principalmente aquellos que poseen cargas elevadas de almidones o celulosa [26]. Si bien el proceso es sencillo, requiere ciertos parámetros a controlar como son el pH de la solución (óptimo entre 5 y 6) y la necesidad de ir removiendo el hidrógeno generado para que no disminuya su producción [27, 29]. En la fermentación luminosa (o fotofermentación) se utiliza la capacidad de algunas bacterias fotosintéticas de convertir ácidos orgánicos (acético, láctico, butírico) en hidrógeno y CO_2 mediante una enzima nitrogenasa y luz solar, en deficiencia de nitrógeno [32]:



La producción y el rendimiento se ven incrementados al aumentar la intensidad lumínica, pero disminuye la eficiencia de conversión de luz. El proceso aparece como una alternativa prometedora para la producción de hidrógeno y el tratamiento de aguas residuales, aunque los microorganismos presentes pueden verse afectados por los metales pesados en las aguas. La presencia de colorantes o suspensiones también pueden afectar la penetración de la luz disminuyendo la eficiencia del proceso [26, 33]. Sistemas híbridos combinando tanto fermentación luminosa como oscura han sido reportados, aprovechando los ácidos generados en la etapa oscura para la etapa lumínica [25]. De esta forma se podrían obtener teóricamente 12 moles de hidrógeno por mol de glucosa, aunque en la práctica el máximo reportado ha sido 7,1 [34].

Gasificación

La gasificación es un proceso termoquímico por el que materiales orgánicos de distinto tipo se descomponen en un atmósfera de bajo o nulo contenido de oxígeno molecular a temperaturas de entre 700-1200 °C para dar una mezcla gaseosa compuesta principalmente por hidrógeno, CO, CO₂, CH₄, acompañado por pequeñas cantidades de otros hidrocarburos de cadena corta (saturados e insaturados), residuos sólidos (char), productos condensables (alquitranes, aceites) y cenizas [35-36]. El agregado de agua y de un catalizador permite maximizar el contenido de hidrógeno y minimizar residuos sólidos y líquidos.

Si bien la mezcla de gases a la salida del reactor puede ser usada directamente como combustible, para la producción de hidrógeno es necesario procesar el metano y el CO posteriormente a través de reformado con vapor o WGS, respectivamente [3]. Alternativamente, los hidrocarburos obtenidos a la salida pueden ser utilizados como combustible para mantener la temperatura del reactor o para la producción de electricidad, incrementando la eficiencia energética del proceso [35].

En la actualidad el carbón mineral es la materia prima más comúnmente usada para la producción de hidrógeno a través de gasificación con vapor, principalmente debido a ser económico y práctico [1]. Independientemente de sus ventajas, debido al bajo contenido de hidrógeno presente en el carbón mineral, en condiciones normales son producidas altas cantidades de CO₂ con relación a otras tecnologías, siendo necesaria su captura y almacenamiento. Alternativamente, la gasificación de biomasa, principalmente residuos con alto contenido lignocelulósico, aparece como una alternativa interesante para la

producción de hidrógeno de forma renovable [37], aunque para su utilización se plantea la construcción de plantas de gasificación en donde este tipo de materia prima se encuentre disponible para evitar excesivos costos de transporte [38]. También es necesario minimizar la formación de compuestos orgánicos condensables (tar) los cuales presentan una serie de desafíos importantes a la hora de la gasificación, ya que son los responsables de provocar bloqueos y corrosión del reactor, así como menores rendimientos.

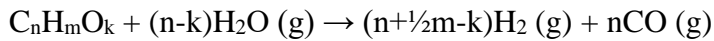
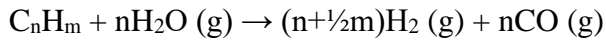
Los procesos principales dentro de la gasificación de biomasa son:

- i) Secado.
- ii) Pirólisis.
- iii) Oxidación/Combustión.
- iv) Cracking.
- v) Reducción.

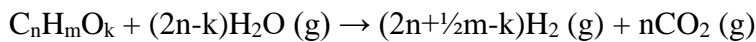
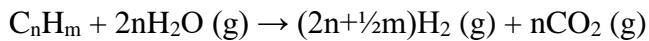
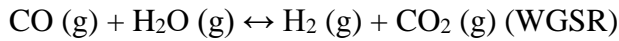
Los catalizadores utilizados en la conversión de biomasa pueden dividirse en dos grupos, dependiendo de la ubicación del reactor catalítico respecto al de gasificación [39]. Los catalizadores primarios (principalmente dolomita, olivina, magnesita, calcita entre otros) son agregados directamente a la biomasa antes de la gasificación, en general por impregnación o directamente realizando una mezcla sólida con las partículas del catalizador y la biomasa. El principal objetivo de estos catalizadores es disminuir la cantidad de alquitranes formados durante la gasificación y tienen poco efecto en la conversión de metano e hidrocarburos ligeros en el producto final. Operan en las mismas condiciones que el gasificador y no se suelen separar de los productos no gaseosos finales, por lo que suelen ser materiales baratos y desechables. El segundo tipo de catalizadores (metales nobles y níquel) son utilizados en la salida del reactor de gasificación y pueden operar de forma independiente al mismo, con sus propias condiciones de presión y temperatura. Estos principalmente son activos en el reformado de CH_4 e hidrocarburos ligeros.

Reformado de Hidrocarburos con Vapor de Agua

El reformado con vapor de agua (SR por sus siglas en inglés) es un proceso endotérmico en el que hidrocarburos de distinto tipo son convertidos catalíticamente (generalmente usando metales nobles o níquel) en hidrógeno en presencia de vapor de agua y temperaturas de entre 500-900 °C [3]:



La reacción generalmente viene acompañada de la reacción de desplazamiento de agua (WGSR), enriqueciendo en hidrógeno la mezcla final de gases:



Si el proceso es utilizado para la producción de hidrógeno, son necesarios varios pasos de purificación posteriores. Después del reformador, la mezcla de gases pasa por dos reactores de WGS (alta y baja temperatura) para convertir el CO remanente en CO₂ y luego remover este último mediante metanación o procesos de adsorción-desorción selectiva, pudiéndose obtener purezas cercanas al 100 % [40].

Las materias primas más comúnmente usadas para la obtención de hidrógeno a partir de reformado con vapor de agua incluyen el gas natural, otras mezclas gaseosas conteniendo CH₄ y otros hidrocarburos livianos (C₂-C₅) y nafta (ligera y pesada). Si la materia prima contiene compuestos orgánicos azufrados, es necesaria una desulfuración previa para evitar el envenenamiento del catalizador de níquel [41]. El reformado de gas natural (principalmente compuesto por CH₄) es la alternativa más industrialmente usada a nivel mundial principalmente debida a su costo y practicidad, pero debido a su naturaleza no renovable contribuye al efecto invernadero [3, 29, 42]. Procesos de captura de CO₂ y posterior almacenamiento en reservorios geológicos o el océano (CCS) son estudiados como alternativa para reducir estas emisiones [43].

Hidrocarburos provenientes de la biomasa también pueden utilizarse para el reformado con la ventaja que el CO₂ producido durante el reformado puede ser reciclado por medio de fotosíntesis en el crecimiento de la biomasa, cerrando el ciclo del carbón [29]. Sin embargo, si se los compara con las materias primas tradicionales (gas natural principalmente) poseen algunos desafíos adicionales para su conversión a hidrógeno:

- i) La biomasa de partida y la química de su descomposición determinan las propiedades de los hidrocarburos oxigenados finales [44], los cuales tienen gran impacto en la reacción de reformado.

- ii) Los compuestos derivados de la biomasa suelen tener bajas relaciones H/C, lo que puede llevar a desactivación por formación de residuos carbonosos (coque) [45].
- iii) Mayor dificultad para la remoción de productos azufrados en caso de estar presentes en la biomasa de partida comparado con el gas natural [46].
- iv) Debido a la alta reactividad de las moléculas derivadas de la biomasa, durante el reformado se produce un amplio rango de productos disminuyendo la selectividad hacia el hidrógeno [47].

Referencias Bibliográficas

1. I. Dincer, C. Acar, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 11094-11111.
2. G.J. Stiegel, M. Ramezan. *Int. J. Coal Geol.* 65 (2006) 173-190.
3. P. Nikolaidis, A. Poullikkas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60 (2017) 597-614.
4. A. Fallish, L. Schellhase, J. Fresko, M. Zechmeister, M. Zedda, J. Ohlmann, L. Zielke, N. Paulst, T. Smolinka, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 13544-13553.
5. A. Brisse, J. Shefold, M. Zahid, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5375-5382.
6. W. Donitz, *Int. J. Hydrogen Energy* 10 (1985) 291-295.
7. L. Fulcheri, N. Probst, G. Falmant, F. Fabry, E. Grivei, X. Bourrat, *Carbon* 40 (2002) 169-176.
8. S.I. Choi, J.S. Nam, J.I. Kim, T.H. Hwang, J.H. Seo, S.H. Hong, *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 244-249.
9. H. Zhang, C. Du, A. Wu, Z. Bo, J. Yan, X. Li, *Int J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 12620-12635.
10. A. Wu, X. Li, J. Yan, C. Du, F. Zhu, J. Quian, *Appl. Energy* 195 (2017) 67-79.
11. J.E. Funk, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 185-90.
12. P. McKendry, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37-46.
13. A. Flamos, P.G. Georgallis, H. Doukas, J. Psarras, *Int. J. Green Energy* 8 (2011) 411-428.
14. M.T. Balta, I. Dincer, A. Hepbasli, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2925-2939.
15. R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 553-563.
16. S. Kahng, H. Yoo, J.H. Kim, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 11-28.
17. A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253-278.
18. H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis_Principles and Applications*, first ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2015.

- 19.** V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, *Appl. Catal. B Environ.* 244 (2019) 1021-1064.
- 20.** Y.J. Yuan, D. Chen, Z.T. Yu, Z.G. Zou, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 11606-11630.
- 21.** J. Fu, J. Yu, C. Jiang, B. Cheng, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1701503.
- 22.** X. Zhang, T. Peng, S. Song, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 2365-2402.
- 23.** J. Nowotny, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 13218-13226.
- 24.** S. Manish, R. Banerjee, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 279-286.
- 25.** D. Das, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 13-28.
- 26.** I.K. Kapdan, F. Kargi, *Enzym. Microb. Technol.* 38 (2006) 569-582.
- 27.** M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 461-472.
- 28.** R.C. Prince, H.S. Khesghi, *Crit. Rev. Microbiol.* 31 (2005) 19-31.
- 29.** J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catal. Today* 139 (2009) 244-260.
- 30.** H.S. Lee, W.F.J. Vermaas, B.E. Rittmann, *Trends Biotechnol.* 28 (2010) 262-271.
- 31.** H. Balat, E. Kirtay, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7416-7426.
- 32.** D. Das, T.N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6046-6057.
- 33.** D. Iribarren, A. Susmozas, F. Petrakopoulou, J. Dufour, *J. Clean Prod.* 69 (2014) 165-175.
- 34.** Y. Asada, M. Tokumoto, Y. Aihara, M. Oku, K. Ishimi, T. Wakayama, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1509-1513.
- 35.** V. Martínez-Merino, M.J. Gil, A. Cornejo, *Biomass Sources for Hydrogen Production*, pp. 87-107, en: L.M. Gandia, G. Arzamendi, P. Diéguez, (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Newnes, 2013.
- 36.** A. Arregi, M. Amutio, G. Lopez, J. Bilbao, M. Olazar, *Energ. Convers. Manage.* 165 (2018) 696-719.

- 37.** C. Somerville, H. Youngs, C. Taylor, S.C. Davis, S.P. Long, *Science* 329 (2010) 790-792.
- 38.** Z. Miao, Y. Shastri, T.E. Grift, A.C. Hansen, K.C. Ting, *Biofuel. Bioprod. Biorefin.* 6 (2012) 351-362.
- 39.** D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross. *Fuel Process. Technol.* 72 (2001) 155-173.
- 40.** M. Steinberg, H.C. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy* 14 (1989) 797-820.
- 41.** W. Balthasar, *Int. J. Hydrogen Energy* 9 (1984) 649-668.
- 42.** R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M.Cruz Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. Environ. B* 55 (2005) 229-241.
- 43.** K. Damen, M. Van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg, *Prog. Energy Combust. Sci.* 32 (2006) 215-246.
- 44.** Y.C. Lin, G.W. Huber, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 68-80.
- 45.** M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1003-1011.
- 46.** R.M. Navarro, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952-3991.
- 47.** D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 51 (2009) 441-484.

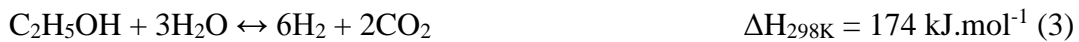
1.3 Hidrógeno producido por reformado de etanol con vapor de agua

Dentro de los compuestos orgánicos provenientes de fuentes renovables, los alcoholes de cadena corta (metanol [1-3], etanol [4-6], propanol [7-8], butanol [9-10]) presentan interés a la hora de su utilización en el reformado catalítico debido a su fácil descomposición en presencia de agua.

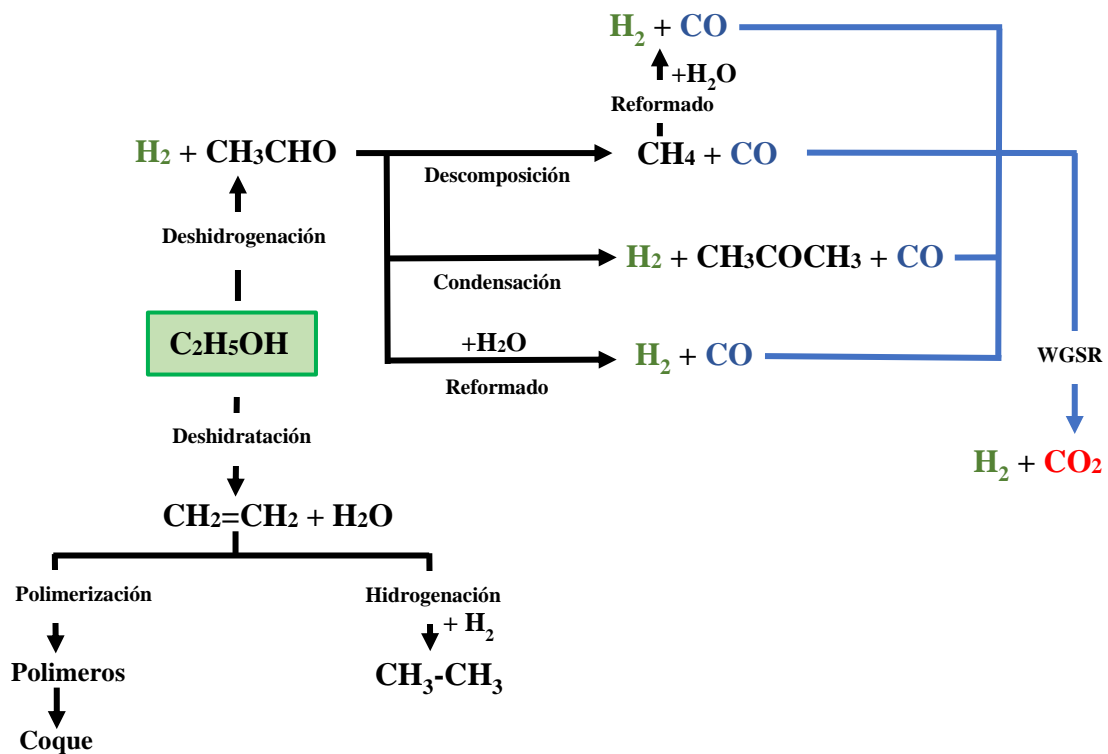
Entre estos, el etanol aparece como una alternativa atractiva debido a que posee un alto contenido de hidrógeno, es fácil de manipular y ya existe una tecnología e infraestructura bien establecidas para su producción [11]. Bajo condiciones estándares, es un líquido volátil, inflamable, transparente e incoloro. Sus propiedades fisicoquímicas son dependientes de la reactividad del grupo hidroxilo haciéndolo un compuesto polar con capacidad de formación de enlaces de hidrógeno y con la peculiaridad de su disminución volumétrica al mezclarse con agua y expansión al mezclarse con gasolina. Como combustible, posee un alto octanaje: 109 RON (Research Octane Number), 90 MON (Motor Octane Number) y actualmente se usa en mezclas de combustible en motores de ignición a chispa. El término bioetanol se utiliza para referirse al etanol producido de forma renovable mediante procesos biológicos, aunque el término también es utilizado para todos los licores alcohólicos producidos por fermentación, en donde la relación molar etanol:agua suele estar comprendida entre 1:7 y 1:12 [12]. El bioetanol obtenido a partir de este proceso necesita ser destilado si se desea usarlo directamente como combustible. Una alternativa para esa inversión energética podría ser su empleo en la transformación del licor en hidrógeno a través de reformado con vapor de agua [11]. Si bien en la actualidad el bioetanol se obtiene a partir de fermentación de caña de azúcar, granos de maíz y otros materiales ricos en almidones, desarrollos recientes han permitido obtenerlo a partir de residuos lignocelulósicos de bajo costo (paja, hierbas, rastrojos, residuos de madera, etc.) [13]. En el caso particular de Uruguay, ALUR es el principal productor de bioetanol a partir de caña de azúcar y sorgo BT, con una producción de 100 millones de litros anuales y su uso principal es como aditivo para gasolinas [14].

En términos generales, cuando un alcohol es reformado es necesario un control adecuado de la ruptura de los enlaces C-H, C-O y C-C. Exceptuando el metanol, el resto de los alcoholes presentan enlaces C-C, los cuales son un desafío adicional a la hora de su reformado respecto a este compuesto.

De forma general, la Ec. 1 muestra los principales productos esperados en el reformado de etanol con vapor de agua (ó Ethanol Steam Reforming “ESR” por sus siglas en inglés), los cuales también se encuentran estrechamente vinculados a la reacción de desplazamiento de agua (ó Water-Gas Shift Reaction “WGSR” por sus siglas en inglés) (Ec. 2). El ESR, como proceso global, es la combinación de estas dos (Ec. 3) [11]:



De todas formas, cabe destacar que el proceso es complejo y distintos intermediarios de reacción pueden formarse en el transcurso del mecanismo de las Ec. 1 y 3. En forma adicional, otras reacciones también pueden tener lugar en las condiciones de reacción que lleven a la presencia de subproductos. La velocidad a la cual se den cada uno de los pasos involucrados en el proceso global depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de reacción como lo son la temperatura, la velocidad espacial y el “steam to carbon ratio” (S/C) [11-13, 15-18]. Las principales etapas involucrada en el ESR pueden ser mejor visualizadas en el Esquema 1.1.



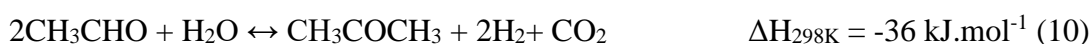
Esquema 1.1. Diagrama de las principales reacciones involucradas durante el ESR.

En una primera instancia del mecanismo, el etanol puede ser deshidrogenado para dar acetaldehído (Ec. 4), deshidratarse para dar etileno (Ec. 5) o descomponerse para dar metano y óxidos de carbono (Ec. 6 y 7):

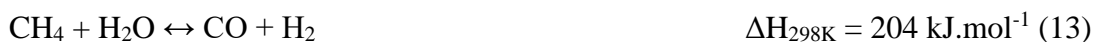


Tanto acetaldehído como etileno son intermediarios de reacción importantes que pueden formarse incluso a baja temperatura y con dependencia de la naturaleza del catalizador. En caso de que el catalizador posea propiedades básicas (soportes similares a MgO, por ej.), la deshidrogenación es preferida llevando a la formación de acetaldehído. Si el catalizador posee propiedades ácidas (soportes similares a Al₂O₃, por ej.), la deshidratación para dar etileno es preferida.

El acetaldehído puede descomponerse para producir metano (Ec. 8) o condensar para formar acetona (Ec. 9). En presencia de agua, la condensación se ve favorecida (Ec. 10) así como su reformado (Ec. 11 y 12):



El metano producido durante su descomposición también puede ser reformado (Ec. 13 y 14):



En cuanto al etileno, puede formar etano en presencia de hidrógeno (Ec. 15) o polimerizar para dar distintos tipos de residuos carbonosos (Ec. 16).



Adicionalmente, el hidrógeno formado durante la reacción puede dar lugar a reacciones de hidrogenación, adicionales a la Ec. 15, que llevan a la formación de metano. Estas son exotérmicas y favorecidas a bajas temperaturas:



La formación de residuos carbonosos en la superficie del catalizador comúnmente ocurre durante la reacción de reformado e incluyen diversas reacciones. Además de la polimerización del etileno (Ec. 16), otras reacciones incluyen la descomposición de los óxidos de carbono (Ec. 20 y 21) y del metano (Ec. 22) y la reacción de Boudouard (Ec. 23):



De forma general, el ESR es un proceso endotérmico, por lo que la producción de hidrógeno se favorece desde el punto de vista termodinámico con altas temperaturas, bajas presiones (debido a la expansión volumétrica) y exceso de agua (Fig. 1.1) [19-22]. En la misma figura se puede apreciar que en el entorno de 600 K ya es posible alcanzar los mayores rendimientos de H_2 . Altas cantidades de intermediarios y/o subproductos hidrogenados en la mezcla final pueden llevar a pérdidas de rendimiento de hidrógeno en el proceso, por lo que es deseable minimizarlas. La formación de etileno en las condiciones de reacción también debe ser evitada ya que no solo disminuye los rendimientos finales, sino que puede promover la formación de residuos carbonosos y la subsecuente desactivación del catalizador.

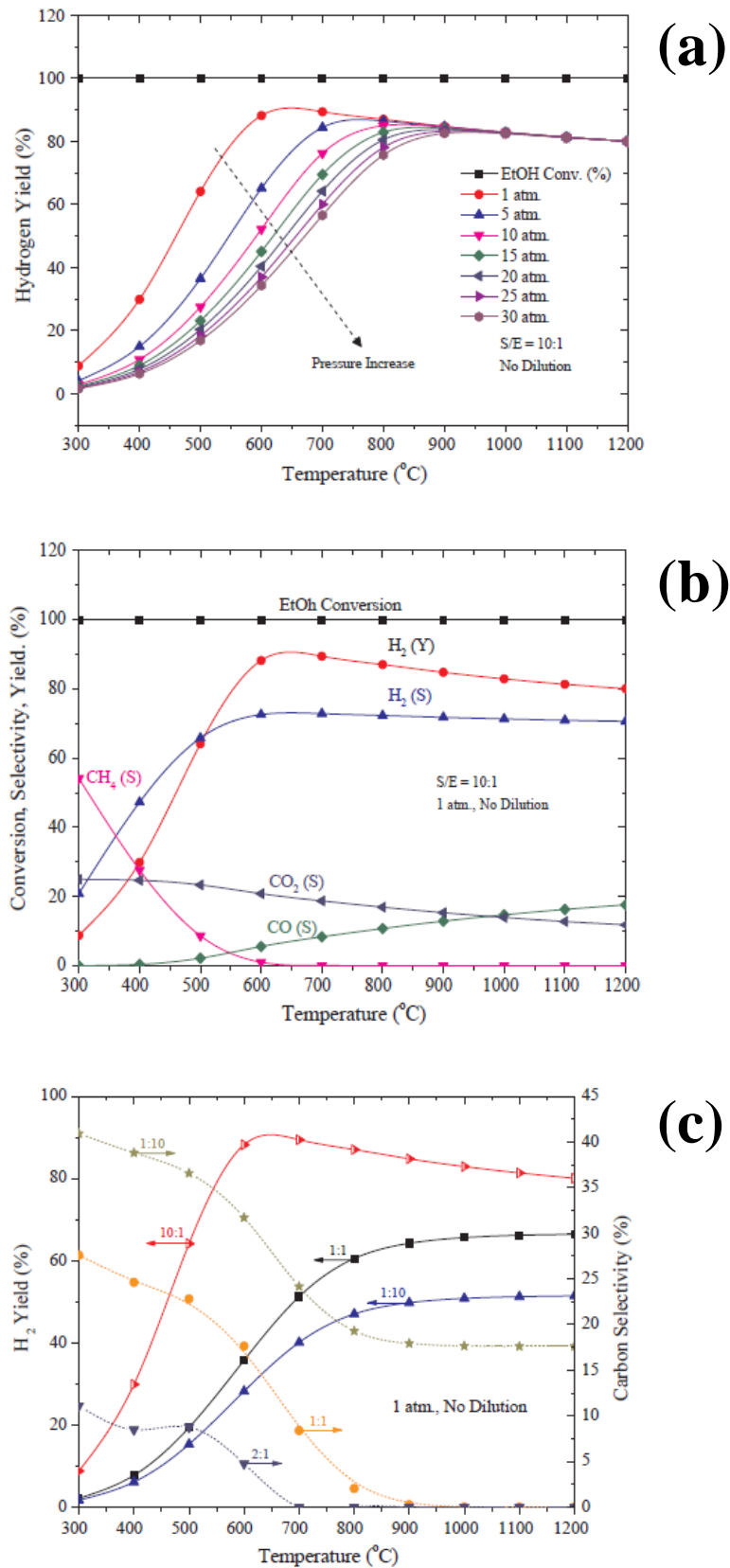


Fig. 1.1. Estudios termodinámicos del ESR: a) Efecto de la presión a diferentes temperaturas; b) Distribución de productos a diferentes temperaturas ($P = 1 \text{ atm}$, $S/C = 5$); c) Efecto del S/C. Fuente: Tahir y col. 2017.

Referencias Bibliográficas

1. H.Y. Lian, J.L. Lui, X.S. Li, X. Zhu, A.Z. Weber, A.M. Zhu, Chem. Eng. J. 369 (2019) 245-252.
2. A. Chougule, R.R. Sonde, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 29937-29945.
3. O.O. Fasanya, R. Al-Hajri, O.U. Ahmed, M.T.Z. Myint, A.Y. Atta, B.Y. Jibril, J. Dutta, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 22936-22946.
4. Z. Xiao, Y. Lia, F. Hou, C. Wu, L. Pan, J. Zou, L. Wang, X. Zhang, G. Liu, G. Li, Appl. Catal. B Environ. 258 (2019) 117940.
5. S. Ogo, Y. Sekine, Fuel Process. Technol. 199 (2020) 106238.
6. M.N. Efimov, E.Y. Mironova, A.A. Vasilev, D.G. Muratov, A.A. Averin, N.A. Zhilyaeva, E.L. Dzidziguri, A.B. Yaroslavtsev, G.P. Karpacheva, Catal. Commun. 128 (2019) 105717.
7. M. Wang, C.T. Au, S.Y. Lai, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 13926-13935.
8. C.V. Baviskar, P.D. Vaidya, Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 21667-21676.
9. A.K. Yadav, P.D. Vaidya, Int. J. Hydrogen Energy 44 (2019) 25575-25588.
10. H. Harju, J. Lehtonen, L. Lefferts, Appl. Catal. B Environ. 182 (2016) 33-46.
11. P.D. Vaidya, Y.J. Wu, A.E. Rodrigues, Kinetics of Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production, pp. 341-354, en: A. Basile, A. Iulianelli, F. Dalena, T.N. Veziroğlu (Eds.) Ethanol - Science and Engineering, Elsevier, 2019.
12. J. Llorca, V. Cortés Corberán, N.J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, Hydrogen from Bioethanol, pp. 135-169, en: L.M. Gandia, G. Arzamendi, P.M. Dieguez (Eds.) Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Elsevier, 2013.
13. L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, Chem. Rev. 112 (2012) 4094-4123.
14. <http://www.alur.com.uy/productos/biocombustibles.php> (última entrada 07/07/2020)
15. J. Bussi, S. Parodi, B. Irigaray, J. Medina, M. Ohanian, X Jornadas Argentinas de Catálisis, 1997, Buenos Aires, Argentina, 421-423

- 16.** J. Bussi, S. Parodi, T. Corominas, B. Irigaray, *Revista de Ingeniería Química (Asociación de Ing. Químicos del Uruguay)*, 3ra Época, 15 (1999), 5-10.
- 17.** J. Bussi, S. Parodi, B. Irigaray, R. Kieffer, *Appl. Catal. A Gen.* 172 (1998) 117-129.
- 18.** Z. Liu, S.D. Senanayake, J.A. Rodriguez, *Catalysts for the Steam Reforming of Ethanol and Other Alcohols*, pp. 133-158, en: A. Basile, A. Iulianelli, F. Dalena, T.N. Veziroğlu (Eds.) *Ethanol - Science and Engineering*, Elsevier, 2019.
- 19.** E.Y. García, M.A. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* 16 (1991) 307-312.
- 20.** I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) 31-45.
- 21.** C.C.R.S. Rossi, C.G. Alonso, O.A.C. Antunes, R. Guirardello, L. Cardozo-Filho, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 323-332.
- 22.** M. Tahir, W. Mulewa, N.A.S. Amin, Z.Y. Zakaria, *Energy Convers. Manag.* 154 (2017) 25-37.

1.4. Catalizadores de reformado

1.4.1. Características generales

Para alcanzar los máximos de conversión de etanol y rendimiento de hidrógeno determinados por la termodinámica, es necesario el uso de un catalizador que acelere el proceso en su conjunto y en especial las etapas del mecanismo de mayor interés [1]. Adicionalmente, este catalizador debe ser estable en sus propiedades estructurales y texturales y mantener su actividad en las condiciones de la reacción (altas temperaturas, altas concentraciones de agua, posibilidad de formación de residuos carbonosos por reacciones secundarias) [2].

Los catalizadores basados en metales nobles han sido reportados como los de mayor actividad y, dentro de estos, los basados en Rh han mostrado la mayor actividad para la ruptura de enlaces C-C y alta selectividad hacia el hidrógeno [3-7]. Por el otro lado, también ha sido demostrada su baja actividad para la WGS [1]. Los catalizadores basados en Pt también han sido ampliamente estudiados [8-12] y, si bien no son tan selectivos hacia el hidrógeno como los basados en Rh, presentan buenas características cuando se explotan las propiedades de adsorción de determinados soportes [1]. Otros metales nobles reportados en la bibliografía incluyen Pd, Ru, Ir y Ag [13-18]. De todas formas, el alto costo de los catalizadores basados en metales nobles los hace poco aplicables para la producción de hidrógeno a escala industrial. En este sentido, catalizadores basados en metales no nobles han sido desarrollados, siendo los de mayor actividad aquellos basados en Ni y Co [19]. Si bien el Cu también ha sido reportado y tiene una gran actividad para la WGS, posee menor capacidad de ruptura de enlaces C-C por lo que se encontrará mayor cantidad de compuestos del tipo C₂ entre los productos finales [20]. De todas maneras, se ha reportado su uso formando compuestos intermetálicos con otros metales [10, 20-25]. Por el otro lado, catalizadores basados en Ni y Co han sido ampliamente reportados debido a su capacidad de ruptura del enlace C-C a temperaturas relativamente bajas (300-550 °C) [26-30]. Si bien es reportado que los catalizadores de Ni poseen una mayor capacidad de ruptura de los enlaces C-C respecto a los de Co, también tienen una mayor tendencia a la formación de productos secundarios, formación de residuos carbonosos y sinterización que conducen a su desactivación. [31-32]. Debido a esto, muchos autores proponen su uso combinado formando un compuesto intermetálico, de forma de obtener un efecto sinérgico de los dos metales [33-36].

Los catalizadores de Ni son los más utilizados en el reformado de hidrocarburos por su elevada actividad y relativo bajo costo. Tradicionalmente, los catalizadores son preparados por impregnación de sales de los precursores metálicos sobre un soporte consistente en un material sólido con elevada área específica y gran estabilidad estructural. El soporte es capaz de participar en algunas etapas del mecanismo de reacción e interactuar con el metal activo evitando su sinterización y la formación de residuos carbonosos [37]. La alúmina (Al_2O_3) es el soporte tradicional utilizado en este tipo de catalizadores, pero su aporte de sitios ácidos lleva a la deshidratación del etanol por sobre la deshidrogenación pudiendo provocar su desactivación por formación de residuos carbonosos [2]. Debido a esto, óxidos de diversos metales también han sido estudiados como soportes de catalizadores de Ni: ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , Y_2O_3 , zeolitas e hidrotalcitas entre otros [26, 29, 38-46]. Porosidad, morfología, transición de fases del soporte e interacción soporte-metal son los parámetros que finalmente determinarán el tamaño final de partícula del catalizador.

Una forma de minimizar los problemas vinculados a los catalizadores de Ni ha sido su preparación por medio de un método llamado cristalización en fase sólida (SPC por sus siglas en inglés), en la cual la fase activa (Ni) es extraída de una estructura sólida por tratamiento térmico y posterior reducción (perovskitas, pirocloros, hidrotalcitas, etc.). De esta forma, durante la cristalización de estructuras sólidas se pueden obtener el metal activo con pequeño tamaño de partícula y con mayor resistencia a la desactivación por acumulación de productos carbonosos [47-50].

Referencias Bibliográficas

1. J.L. Contreras, J. Salmones, J.A. Colín-Luna, L. Nuño, B. Quintana, I. Córdova, B. Zeifert, C. Tapia, G.A. Fuentes, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 18835-18853.
2. J. Llorca, V. Cortés Corberán, N.J. Divins, R. Olivera Fraile, E. Taboada, *Hydrogen from Bioethanol*, pp. 135-169, en: L.M. Gandía, G. Arzamedi, P.M. Dieguez (Eds.) *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier, 2013.
3. T.S. Moraes, L.E.P. Borges, R. Farrauto, F.B. Noronha, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 115-126.
4. M. Bilal, S.D. Jackson, *Appl. Catal. A Gen.* 529 (2017) 98-107.
5. T. Hou, B. Yu, S. Zhang, T. Xu, D. Wang, W. Cai, *Catal. Commun.* 58 (2015) 137-140.
6. P.K. Sharma, N. Saxena, P.K. Roy, A. Bhatt, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 6123-6133.
7. P. Osorio-Vargas, C.H. Campos, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, P. Reyes, *Appl. Catal. A Gen.* 505 (2015) 159-172.
8. M. Martinelli, C.D. Watson, G. Jacobs, *Int. J. Hydrogen Energy* xx (2019) xx-xx (in press)
9. M. Kourtelesis, X. Verykios, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 27406-27415.
10. R. Dai, Z. Zheng, W. Yan, C. Lian, X. Wu, X. An, X. Xie, *Chem. Eng. J.* 379 (2020) 122299.
11. M. Bilal, S.D. Jackson, *Appl. Catal. A Gen.* 529 (2017) 98-107.
12. S. Ito, K. Tomishige, *Catal. Commun.* 12 (2010) 157-160.
13. I.A. Carbajal Ramos, T. Montini, B. Lorenzut, H. Troiani, F.C. Gennari, M. Graziani, P. Fornasiero, *Catal. Today* 180 (2012) 96-104.
14. M. Goula, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B Environ.* 49 (2004) 135-144.
15. M.L. Bosko, N. Ferreira, A. Catena, M.S. Moreno, J.F. Múnera, L. Cornaglia, *Catal. Commun.* 144 (2018) 19-23.

- 16.** P.J. Lu, T.S. Chen, J.M. Chern, *Catal. Today* 174 (2011) 17-24.
- 17.** F. Wang, L. Zhang, J. Zhu, B. Han, L. Zhao, H. Yu, Z. Deng, W. Shi, *Appl. Catal. A Gen.* 564 (2018) 226-233.
- 18.** H. Jia, J. Zhang, J. Yu, X. Yang, X. Sheng, H. Xu, C. Sun, W. Shen, A. Goldbach, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 24733-24745.
- 19.** S. Ogo, Y. Sekine, *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106238.
- 20.** N. Homs, J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, *Catal. Today* 116 (2006) 361-366.
- 21.** S.J. Han, J.H. Song, Y. Bang, J. Yoo, S. Park, K.H. Kang, I.K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 2554-2563.
- 22.** A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 395-402.
- 23.** L.C. Chen, S.D. Lin, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 639-649.
- 24.** S. Yun, H. Lim, S.T. Oyama, *J. Membrane Sci.* 409-410 (2012) 222-231.
- 25.** C.N. Ávila-Neto, D.Zanchet, C.E.Hori, R.U. Ribeiro, J.M.C. Bueno, *J. Catal.* 307 (2013) 222-237.
- 26.** S. Moogi, I.G. Lee, J.Y. Park, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 29537-29546.
- 27.** N. Li, J. Pu, B. Chi, J. Li, *Energy* 149 (2018) 937-943.
- 28.** L. Li, D. Tang, Y. Song, B. Jiang, Q. Zhang, *Mater. Today Energy* 12 (2019) 371-378.
- 29.** C. Cerdá-Moreno, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 12685-12692.
- 30.** J. Dobosz, M. Małacka, M. Zawadzki, *J. Energy Inst.* 91 (2018) 411-423.
- 31.** A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy Fuel* 19 (2005) 2098-2106.
- 32.** D. Zanchet, J.B.O. Santos, S. Damyanova, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, *ACS Catal.* 5 (2015) 3841-3863.
- 33.** Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 74 (2017) 89-103.

- 34.** T. Nejat, P. Jalalinezhad, F. Hormozi, Z. Bahrami, J. Taiwan Inst. Chem. E. 97 (2019) 216-226.
- 35.** V.S. Gharahshiran, M. Yousefpour, Int. J. Hydrogen Energy 43 (2018) 7020-7037.
- 36.** X. Zhao, G. Lu, Int. J. Hydrogen Energy 41 (2016) 3349-3362.
- 37.** P. Van Beurden en: On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming, A Literature Survey; ECN: The Netherlands, ECN-I-04-003 (2004).
- 38.** M. Dan, M. Mihet, Z. Tasnadi-Asztalos, A. Imre-Lucaci, G. Katona, M.D. Lazar, Fuel 147 (2015) 260-268.
- 39.** J. Sun, A.M. Karim, D. Mei, M. Engelhard, X. Bao, Y. Wang, Appl. Catal. B Environ. 162 (2015) 141-148.
- 40.** I. Rossetti, C. Biffi, C.L. Bianchi, V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, E. Finocchio, G. Ramis, A. Di Michele, Appl. Catal. B Environ. 117-118 (2012) 384-396.
- 41.** G.T. Wurzler, R.C. Rabelo-Neto, L.V. Mattos, M.A. Fraga, F.B. Noronha, Appl. Catal. A Gen. 518 (2016) 115-128.
- 42.** V. Nichele, M. Signoretto, F. Menegazzo, I. Rossetti, G. Cruciani, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 4252-4258.
- 43.** J. Sun, D. Luo, P. Xiao, L. Jigang, S. Yu, J. Power Sources 184 (2008) 385-391.
- 44.** R. Dai, Z. Zheng, C. Sun, X. Li, S. Wang, X. Wu, X. An, X. Xie, Fuel 214 (2018) 88-97.
- 45.** H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 11719-11724.
- 46.** S. Bepari, S. Basu, N.C. Pradhan, A.K. Dalai, Catal. Today 291 (2017) 47-57.
- 47.** A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2) (2012) 1985-1992.
- 48.** R. Pereñíguez, V.M. González-De la Cruz, J.P. Holgado, A. Caballero, Appl. Catal. B 96 (2010) 346-353.
- 49.** C.A. Franchini, W. Aranzuez, A.M. Duarte de Farias, G. Pecchi, M.A. Fraga, Appl. Catal. B 147 (2014) 193-202.

50. N. Kumar, Z. Wang, S. Kanitkar, J.J. Spivey, *App. Pet. Res.* 6 (2016) 201-207.

1.4.2. Fenómenos de desactivación en catalizadores de reformado

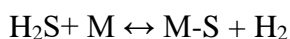
El principal problema que debe superar un catalizador de reformado que sea de alta actividad y selectividad a la hora de su utilización es su desactivación. Entender las causas de su desactivación y desarrollar nuevos catalizadores de alta actividad con mayor resistencia es el desafío actual.

Sinterización

La sinterización es el proceso de aglomeración de partículas de fase activa, la cual lleva a pérdida de superficie activa y, en el caso de un catalizador sólido, a la pérdida de actividad catalítica. Como regla general, la misma ocurre al trabajar a temperaturas superiores a $0,5T_m$, siendo T_m la temperatura de fusión del metal en grados Kelvin (Temperatura de Tamman). De igual forma, la difusión del metal sobre la superficie ocurre al operar por encima de $0,33T_m$ (Temperatura de Hütting) [1]. La velocidad del proceso depende principalmente del tipo de metal, temperatura de operación, presencia de agua y tamaño y distribución inicial de los cristales, pero en la práctica la aglomeración excesiva de las partículas puede ocurrir en segundos en ausencia del soporte [2-3]. La adición de distintas especies a la estructura del catalizador es la forma más efectiva de prevenir los efectos de la sinterización de las partículas metálicas. Varios ejemplos reportados por la bibliografía incluyen el agregado de ZrO_2 [4], La_2O_3 [5], MgO [6], CeO_2 [7] o metales nobles como Rh y Ru [8-9] en catalizadores de Ni soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$.

Envenenamiento

La desactivación del catalizador por envenenamiento es uno de los mayores problemas a enfrentar a la hora del reformado, principalmente aquellos basados en Ni. La quimisorción irreversible de impurezas de compuestos azufrados provenientes de los derivados de petróleo y del gas de síntesis producido a partir de carbón mineral es el ejemplo más conocido, siendo necesaria solo unas ppm para disminuir en varios órdenes la actividad del catalizador [10]:



Otros compuestos comúnmente conocidos como venenos catalíticos incluyen al Cl, C, P y As, todos con su correspondiente selectividad, susceptibilidad y toxicidad.

Oxidación de la fase activa

Debido a que la fase activa es un metal, su oxidación en las condiciones de la reacción también puede llevar a una pérdida de su actividad catalítica. Este efecto suele ser más notorio en temperaturas de operación bajas (por debajo de los 500 °C), alta concentración de agente oxidante (H_2O) y baja actividad catalítica que disminuya la concentración de agente reductor (H_2) [11-12]. En este sentido, los catalizadores basados en Ni suelen ser más susceptibles a este efecto que los basados en metales nobles.

Formación de residuos carbonosos

La formación de una película carbonosa sobre las partículas de catalizador proveniente de la descomposición parcial de hidrocarburos es posiblemente una de las causas más estudiadas de desactivación en los catalizadores de reformado [13]. Sus efectos principales son el bloqueo de la superficie activa, la obstrucción de poros y, en casos extremos, la destrucción del soporte catalítico. La formación de residuos carbonosos puede tomar distintas formas, y las mismas son dependientes de las condiciones experimentales y el hidrocarburo alimentado. Según Rostrup-Nielsen [14], para los catalizadores basados en Ni la formación de residuos carbonosos ocurre principalmente por tres vías como se resumen en la Tabla 1.1:

- i) Film polimérico no reactivo, “gum”, formado por acumulación de hidrocarburos por debajo de 500 °C.
- ii) “Carbon Whiskers” formados cerca de los 500 °C.
- iii) Carbón pirolítico producido por cracking de hidrocarburos por encima de los 600 °C.

Para determinadas condiciones experimentales (presión, temperatura, alimentación de hidrocarburo), los residuos carbonosos se forman por debajo de una determinada relación S/C el cual está determinado por la termodinámica y esta relación aumenta con la temperatura, aunque en la práctica la deposición empieza por debajo de este punto [15]. El agregado de promotores al catalizador (como son los metales nobles) pueden mover este punto por encima del límite termodinámico.

Tal como se aprecia en la Tabla 1.1, la formación de residuos carbonosos no necesariamente lleva a la desactivación del catalizador, sino más bien la naturaleza de éste. Se ha reportado que el fenómeno de desactivación se encuentra más vinculado a la velocidad de gasificación de los residuos carbonosos que a su cantidad efectiva sobre la

superficie del catalizador en un momento dado [16]. En este sentido el carbón gráfico es más reactivo a su gasificación comparado con el carbón amorfo, siendo este último el principal responsable de la desactivación del catalizador.

Tabla 1.1: Rutas de formación de carbón.

Tipo de carbón	Reacciones involucradas	Fenómeno	Parámetros críticos
Gum	$C_nH_m \rightarrow (CH_2)_n \rightarrow \text{Gum}$	Bloqueo de la superficie por polimerización de radicales C_nH_m : desactivación progresiva.	Bajas relaciones S/C, ausencia de H_2 , bajas temperaturas (por debajo de 500 °C), presencia de aromáticos.
Whisker carbon, carbón amorfo	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ $2CO \rightarrow C + CO_2$ $CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$ $C_nH_m \rightarrow nC + m/2H_2$	Ruptura de la estructura del catalizador. Whisker carbon no desactiva la superficie	Bajas relaciones S/C, temperaturas superiores a 450 °C, presencia de olefinas y aromáticos.
Carbón pirolítico	$C_nH_m \rightarrow \text{olefinas} \rightarrow \text{carbón}$	Encapsulamiento de los pellets de catalizador (desactivación). Depósitos en las paredes.	Altas temperaturas (superiores a los 600 °C). Alto tiempo de residencia, presencia de olefinas. Envenenamiento con S.

Fuente: P. Van Beurden, On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming, A Literature Survey.

Referencias Bibliográficas

1. J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 3-16.
2. P. Van Beurden en: *On the Catalytic Aspects of Steam-Methane Reforming, A Literature Survey*; ECN: The Netherlands, ECN-I-04-003 (2004).
3. G. Zhang, T. Sun, J. Peng, S. Wang, S. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* 462-463 (2013) 75-81.
4. C. Guo, Y. Wu, H. Qin, J. Zhang, *Fuel Proc. Technol.* 128 (2014) 61-69.
5. M.B.I. Chowdhury, M.M. Hossain, P.A. Charpentier, *Appl. Catal. A Gen.* 405 (2011) 84-92.
6. J. Liu, J. Yu, F. Su, G. Xu, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 472-481.
7. Q. Liu, J. Gao, M. Zhang, H. Li, F. Gu, G. Xu, *RSC Adv.* 4 (2014) 16094.
8. C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, R.W. Fowler, *J. Catal.* 79 (1983) 34-46.
9. D.O. Kumi, T.N. Phaahlamohlaka, M.W. Dlamini, I.T. Mangezvo, S.D. Mhlanga, M.S. Scurrell, N.J. Coville, *Appl. Catal. B Environ.* 232 (2018) 492-500.
10. C.H. Bartholomew, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 34 (1987) 81-104.
11. Y. Matsumura, T. Nakamori *Appl. Catal. A Gen.* 258 (2004) 107-114.
12. S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, *Appl. Catal. A Gen.* 241 (2003) 261-269.
13. C.H. Bartholomew, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 67-112.
14. J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming*, en: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.) *Catalysis: Science and Technology*, Springer, 1984.
15. J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 65-139.
16. S. Wang, G.Q. Lu, *Energy Fuels* 12 (1998) 248-256.

1.4.3. Pirocloros como soportes catalíticos

Distintos metales forman estructuras tipo pirocloro con estequiometría $A_2B_2O_7$, siendo A un metal trivalente, generalmente una tierra rara y B un metal tetravalente. Los mismos son de gran interés debido a sus aplicaciones en el campo de materiales, principalmente como catalizadores, materiales para el tratamiento de desechos nucleares, recubrimientos térmicos y en celdas de combustible [1-4]. La estequiometría general $A_2B_2O_7$ incluye tanto estructuras tipo pirocloro (2.1a) como fluoritas (2.1b) defectuosas. La estructura pirocloro se puede interpretar como redes interpenetrantes de octaedros BO_6 y cadenas A_2O de cubos distorsionados, indicando que existen dos tipos de aniones oxígeno en las celdas con entornos químicos totalmente distintos, comúnmente llamados 48f (seis en total) y 8b (uno en total) [5]. En forma específica, se los puede diferenciar debido a que los aniones oxígeno 48f se encuentran coordinados con dos sitios A y dos sitios B, mientras que los 8b se encuentran coordinados a cuatro sitios A [6]. Un octavo de los sitios 8b se encuentran ausentes en la estructura cúbica de un pirocloro, a diferencia de una típica fluorita cúbica (AO_2), lo que resulta en que las estructuras tipo $A_2B_2O_7$ posean inherentes vacancias de oxígeno 8a [7]. Debido a esta vacancia en el sitio 8a es posible formar defectos Frenkel, migrando un anión oxígeno al sitio 8a desde un sitio ocupado (8b o 48f) [5]. Cuando el metal que ocupa la posición B tiene un tamaño similar o no mucho menor al metal ocupando la posición A, la estructura tipo se hace menos estable, tendiendo a cristalizar como una fluorita defectuosa con defectos en los aniones oxígeno [7-9]. Como resultado, los metales A y B se distribuyen al azar en los sitios A y B en la fluorita defectuosa, generando vacancias de oxígeno 8a más desordenadas y móviles [9-11]. La estabilidad en los compuestos pirocloros suele estar determinada por la relación de radios atómicos de los metales A y B, en la forma de " r_A/r_B " [12]. Este valor generalmente se encuentra en el rango de 1,26-1,78 a presión atmosférica, aunque algunos autores ponen como cota inferior 1,46, diferenciando el rango de 1,26-1,46 como "pirocloro de menor ordenamiento" y por encima de 1,46 como "pirocloro de mayor ordenamiento" [13]. Relaciones menores a 1,26 llevan a fluoritas defectuosas.

En el campo de la catálisis, estos materiales tienen algunas propiedades de interés para su uso: i) es posible sustituir isomórficamente algunos de sus iones metálicos por otros similares; ii) la introducción de iones metálicos (tales como Ni) crea las previamente mencionadas vacancias de oxígeno y especies O^{2-} de mayor movilidad y reactividad con las especies carbonosas, contribuyendo de esta forma a reducir la cantidad de carbón

depositado y a evitar la desactivación. Los pirocloros presentan una remarcable estabilidad en todo el rango de temperatura a las que fueron expuestos [14-20].

Recientemente, una serie de catalizadores sólidos conteniendo Ni junto a otros metales fueron preparados por coprecipitación junto a otros metales, dando lugar a mezclas de óxidos que fueron muy activos y selectivos en el reformado de etanol con agua en fase gaseosa [21-22]. Entre estos catalizadores se encuentran los que contienen Ni, La y Zr (NiLaZr). Estos catalizadores fueron preparados por coprecipitación mediante agregado de ácido oxálico a una solución etanólica conteniendo sales de los 3 metales. El precipitado obtenido fue posteriormente calcinado a temperaturas en el rango de 700 °C a 950 °C. Mediante difracción de rayos X se observó que una estructura amorfa fue obtenida por calcinación hasta 780 °C. A temperaturas mayores se formó un sistema sólido bifásico constituido por una fase cristalina del óxido del metal activo (NiO) y otra fase constituida por el compuesto de estequiometría $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ con una estructura cristalina tipo pirocloro. Este último compuesto presenta una remarcable estabilidad en todo el rango de temperatura a la que fue expuesto (500 °C a 950 °C) por lo que su presencia en el sólido cumple funciones similares a las de otros soportes catalíticos comúnmente usados. Otra serie de catalizadores conteniendo NiLaZr y CoLaZr fueron preparados mediante una técnica sol-gel y dieron lugar a estructuras bifásicas conteniendo el pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ junto a las fases óxidos de los 2 metales catalíticamente activos (NiO y Co_2O_3 , respectivamente) [23]. Estos trabajos demuestran que metales altamente activos en el reformado (Ni y Co) pueden ser obtenidos mediante estas técnicas de preparación, dando lugar a la fase activa con elevada dispersión e íntimo contacto con el resto de la estructura que forman los otros 2 metales (La y Zr), todo lo cual puede favorecer una elevada actividad catalítica. La presencia de lantano puede aportar propiedades básicas que favorecen distintas etapas del mecanismo de reformado y previene la formación de depósitos carbonosos, lo que contribuye a evitar su desactivación [24-25].

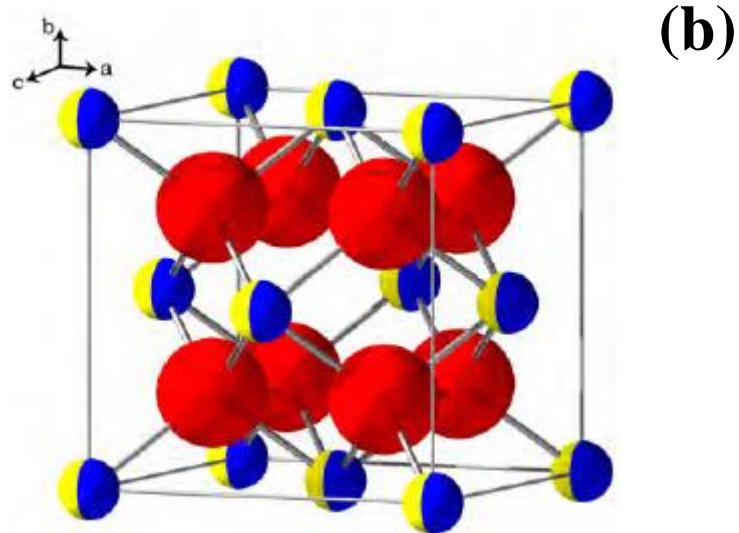
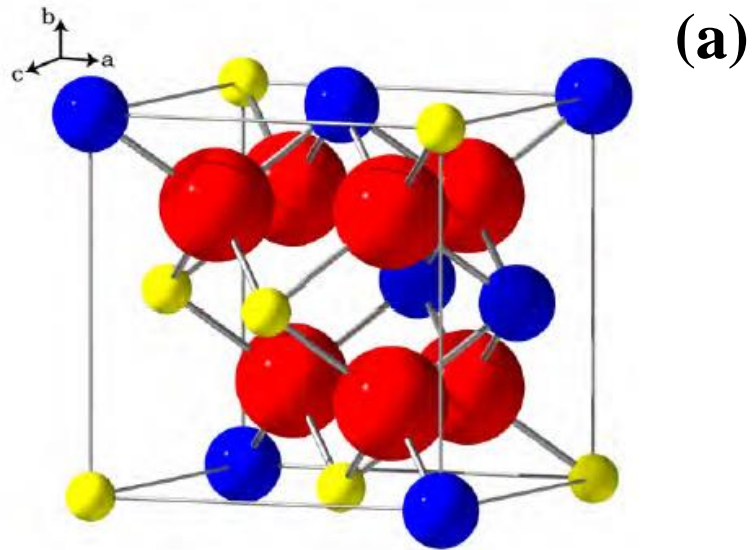


Fig. 2.1. Estructuras cristalinas con estequiometría $A_2B_2O_7$: a) Estructura pirocloro con las esferas rojas representando el ión A^{3+} , las esferas amarillas al ión B^{4+} y las esferas rojas al ión O^{2-} ; b) Estructura fluorita defectuosa en donde los iones A^{3+} y B^{4+} se distribuyen al azar (esferas azules y amarillas, respectivamente) entre los iones O^{2-} (esferas rojas). Fuente: Atomic Scale Simulations for Waste Form Applications - A dissertation submitted to the University of London for the degree of Doctor of Philosophy and the Diploma of Imperial College por Antony R. Cleave, Department of Materials Imperial College of Science, Technology and Medicine 2006.

Referencias Bibliográficas

1. S.J. Korf, H.J.A. Koopmans, B.C. Lippens Jr, A.J. Burggraaf, P.J. Gellings, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 83 (1987) 1485-1491.
2. S.X. Wang, B.D. Begg, L.M. Wang, R.C. Ewing, W.J. Weber, K.V.G. Kutty, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4470-4473.
3. S.B. Weber, H.L. Lein, T. Grande, M.A. Einarsrud, *Surf. Coat. Technol.* 227 (2013) 10-14.
4. H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 52 (1992) 135-146.
5. J.M. Farmer, L.A. Boatner, B.C. Chakoumakos, M.H. Du, M.J. Lance, C.J. Rawn, *J. Alloy Comp.* 605 (2014) 63-70.
6. M. Shafique, B.J. Kennedy, Y. Iqbal, R. Uvic, *J. Alloy Comp.* 671 (2016) 226-233.
7. S. Solomon, A. George, J.K. Thomas, A. John, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 28-37.
8. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55-143.
9. M. Lang, F. Zhang, J. Zhang, J. Wang, J. Lian, W.J. Weber, *Nucl. Instrum. Meth. B* 268 (2010) 2951-2959.
10. M.A. Frechero, O.J. Durá, M.R. Díaz-Guillén, K.J. Moreno, J.A. Díaz-Guillén, J. García-Barriocanal, *J. Non-Cryst. Solids* 407 (2015) 349-354.
11. B.P. Mandal, P.S.R. Krishna, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 41-45.
12. T. Hagiwara, H. Yamamura, H. Nishino, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 8 (2011) 1-5.
13. X. Zhang, L. Peng, X. Fang, Q. Cheng, W. Liu, H. Peng, Z. Gao, W. Zhou, X. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 8298-8312.
14. J. Bussi, S. Parodi, B. Irigaray, R. Kieffer, *Appl. Catal. A Gen.* 172 (1998) 117-129.
15. H. Xiao, Y. Zhang, W.J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 6556-6560.
16. D. Pakhare, C. Shaw, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Spivey, *J. of CO2 Util.* 1 (2013) 37-42.
17. Y. Ma, X. Wang, X. You, J. Liu, J. Tian, X. Xu, H. Peng, W. Liu, C. Li, W. Zhou, P. Yuan, X. Chen, *ChemCatChem* 6 (2014) 3366-3376.

- 18.** D. Pakhare, V. Schwartz, V. Abdelsayed, D. Haynes, D. Shekhawat, J. Poston, J. Spivey, *J. Catal.* 316 (2014) 78-92.
- 19.** F.A. Zhao, H.Y. Xiao, X.M. Bai, Z.J. Liu, X.T. Zu, *J. Mat. Sci.* 53 (2018) 16423-16438.
- 20.** J. Xu, Y. Zhang, Y. Liu, X. Fang, X. Xu, W. Liu, R. Zheng, X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10.1002 (2019) 183-194.
- 21.** A.J. Vizcaíno, M. Lindo, A. Carrero, J.A. Calles, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2) (2012) 1985-1992.
- 22.** J. Bussi, N. Bepalko, S. Veiga, A. Amaya, R. Faccio, C. Abello, *Catal. Commun.* 10 (2008) 33-38.
- 23.** N. Bepalko, A.C. Roger, J. Bussi, *Appl. Catal. A* 407(1-2) (2011) 204-210.
- 24.** A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 75 (2002) 145-155.
- 25.** A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, *J. Catal.* 225 (2004) 439-452.

CAPÍTULO II

2.1. Objetivos de la tesis

En base a lo anterior, esta tesis propone la obtención y caracterización de nuevos catalizadores de Ni para su utilización en la producción de hidrógeno mediante reformado de etanol con vapor de agua. Para su preparación se plantea el empleo de técnicas que permitan obtener la fase del metal activo mediante su extracción a partir de estructuras sólidas conteniendo Ni junto a una tierra rara (La, Y) y un metal tetravalente (Zr, Sn), con lo que se espera obtener estructuras bifásicas conteniendo la fase NiO y otra constituida por los otros 2 metales bajo forma de compuestos $A_2B_2O_7$. Los sistemas a ser estudiados son los siguientes:

i) Ni-La-Zr: se planteó la preparación, caracterización de catalizadores Ni conteniendo una menor carga de Ni (5%) que los estudiados previamente [1]. En forma adicional se planteó el estudio de la influencia del agregado de Cu como segundo metal activo. La temperatura final de calcinación de los catalizadores y la de reacción en los ensayos de reformado serán las principales variables a estudiar.

ii) Ni-La-Sn: la bibliografía reporta la formación de compuestos de fórmula $La_2Sn_2O_7$ con excelente estabilidad química y su uso como catalizador en distintos tipos de reacciones [2-6]. Al momento de comienzo de esta tesis no se tenía información de catalizadores conteniendo Ni, La y Sn, por lo que se planteó su preparación, caracterización estructural y su comportamiento en el reformado de etanol. Para su preparación se utilizaron 5% y 15 % en peso de Ni soportados sobre óxidos mixtos $La_2O_3-SnO_2$, siendo la temperatura de calcinación, la carga de Ni y la temperatura de reacción las principales variables a estudiar. Adicionalmente, en los catalizadores más prometedores, se estudiarán distintas relaciones SnO_2/La_2O_3 .

iii) Ni-Y-Zr: óxidos mixtos conteniendo Y y Zr también son reportados en la bibliografía como soporte catalítico de reacciones de reformado de CH_4 [7-8]. Un trabajo también reporta su uso en el reformado autotérmico de etanol a 500 °C [9]. Dentro de las principales características del Y aparecen su carácter alcalino, movilidad de oxígeno, capacidad reductora, inhibición de la sinterización de las partículas de Ni y actividad para la deshidrogenación [10-14]. Adicionalmente, muchas de las propiedades del ZrO_2 , como su estabilidad térmica, conductividad eléctrica y movilidad de oxígeno se incrementan por la introducción de iones Y^{3+} en su estructura [15-16]. Hasta la finalización de esta

tesis no se conocían antecedentes del estudio de sistemas trimetálicos Ni-Y-Zr preparados por técnicas similares a las aquí planteadas y su comportamiento en el reformado de etanol. Los estudios estarán enfocados en catalizadores conteniendo Ni (15 % en peso) y los otros 2 metales en relación atómica $Y_2O_3/ZrO_2= 1$, siendo la temperatura de reacción la principal variables a estudiar. En este estudio también se incluyó la preparación de catalizadores Ni(15%)-La-Zr preparados por la misma técnica a los efectos de establecer comparaciones sobre sus propiedades.

Referencias Bibliográficas

1. J. Bussi, N. Bepalko, S. Veiga, A. Amaya, R. Faccio, C. Abello, *Catal. Commun.* 10 (2008) 33-38.
2. J.Y. Yang, Y.C.H. Su, X.Y. Liu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 535-543.
3. S. Wang, G. Zhou, M. Lu, Y. Zhou, S. Wang, Z. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2956-2959.
4. J. Tian, H. Peng, X. Xu, W. Liu, Y. Ma, X. Wang, X. Yang, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2270-2281.
5. X. Zhang, X. Liu, P. Lu, L. Wang, Z. Zhang, X. Wang, Z. Wang, *Sci. World J.* (2015) 254165.
6. J. Zeng, H. Wang, Y. Cai Zhang, M. Kang Zhu, H. Yan, *J. Phys. Chem. C* 111 (32) (2007) 11879–11887.
7. X. Fang, X. Zhang, Y. Guo, M. Chen, W. Liu, X. Xu, H. Peng, Z. Gao, X. Wang, C. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 11141-11153.
8. X. Fang, J. Lian, K. Nie, X. Zhang, Y. Dai, X. Xu, X. Wang, W. Liu, C. Li, W. Zhou, *J. Energy Chem.* 25 (2016) 825-831.
9. M.H. Youn, J.G. Seo, J.C. Jung, S. Park, I.K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5390-5397.
10. J. Sun, X.P. Qiu, F. Wu, W.T. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 437-445.
11. J. Sun, D. Luo, P. Xiao, L. Jigang, S. Yu, *J. Power Sources* 184 (2008) 385-391.
12. L. Yermán, N. Homsa, P. Ramírez de la Piscina, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 7094-7100.
13. G.Y. Ramírez-Hernández, T. Viveros-García, R. Fuentes-Ramírez, I.R. Galindo-Esquivel, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 9332-9343.
14. N.D. Charisiou, G. Siakavelas, L. Tzounis, B. Dou, V. Sebastian, S.J. Hinder, M.A. Baker, K. Polychronopoulou, M.A. Goula, *Int. J. Hydrogen Energy* (in press).
15. H. Teterytz, R. Klimkiewicz, M. Laniecki, *Appl. Catal. A* 249 (2003) 313-326.

16. P. Marcos, D. Gouvêa, *Ceramica* 50 (2004) 38-42.

CAPÍTULO III

3.1. Síntesis de los catalizadores

Ni-La-Zr y Ni-Cu-La-Zr:

Los sistemas Ni-La-Zr (5 % en peso de Ni, relación atómica Zr/La = 1) y Ni-Cu-La-Zr (4 % y 1 % en peso de Ni y Cu respectivamente, relación atómica Zr/La = 1:1) fueron preparados por una técnica de coprecipitación. Partiendo de las cantidades adecuadas de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ppa, Carlo Erba), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ppa, Sigma-Aldrich), nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ppa, Carlo Erba) e isopropóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 70% en peso en 1-propanol, Sigma-Aldrich) en medio etanólico, la coprecipitación se realizó mediante el agregado de una solución etanólica de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 98% de pureza, Sigma-Aldrich). El precipitado fue lavado con etanol, secado una noche a 80°C, calcinado a 500°C por 24 horas y separado en cuatro fracciones, las cuales son calcinadas 2 horas a 700°C, 850°C, 900°C y 950°C. Los catalizadores serán representados como NiLaZrT y NiCuLaZrT, siendo “T” la temperatura final de calcinación.

Ni-La-Sn:

Los sistemas Ni-La-Sn (5 % y 15 % en peso de Ni, relación atómica Sn/La = 1) fueron preparados por una técnica de coprecipitación. Partiendo de cantidades adecuadas de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ppa, Carlo Erba), nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ppa, Carlo Erba) y cloruro de estaño (SnCl_4 98% de pureza, Sigma-Aldrich) en medio acuoso, la precipitación se realizó por aumento de pH utilizando hidróxido de potasio (KOH en pellets de pureza de 85%, Dorwil) hasta $\text{pH}_{\text{final}} = 12$. El precipitado obtenido fue lavado con abundante agua desionizada para la eliminación de iones no deseados hasta una conductividad menor a $140 \mu\text{Scm}^{-1}$ (medido con un conductímetro Corning 311 conductivity), secado una noche a 80°C, calcinado a 500°C por 24 horas y separado en dos fracciones las cuales son calcinadas 2 horas a 700°C y 950°C. Los catalizadores serán representados como Ni_xLaSnT, siendo “x” el porcentaje (en peso) de Ni y “T” la temperatura final de calcinación.

Posteriormente se sintetizaron, mediante la misma técnica, sistemas Ni-La-Sn (15 % en peso de Ni, $T_{\text{calc.}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$) con relaciones atómicas Sn/La variables (1, 0,75, 0,5, 0,25 y 0). Los catalizadores serán representados como NiLaSn_x, siendo “x” la relación atómica Sn/La.

Ni-Y-Zr:

Los sistemas Ni-Y-Zr (15 % en peso de Ni, relación atómica Zr/Y = 1) fueron preparados por una técnica sol-gel (Pechini), basada en la poliesterificación entre el ácido cítrico (AC) y el etilenglicol (EG). A forma de comparación, también se sintetizaron sistemas Ni-La-Zr (15 % en peso de Ni, relación atómica Zr/La = 1) por medio de la misma técnica. En un primer paso, isopropóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 70% en peso en 1-propanol, Sigma-Aldrich) fue disuelto en una solución de AC y EG bajo vigorosa agitación a 80 °C hasta disolución completa. En un segundo paso, nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ppa, Carlo Erba), nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ppa, Carlo Erba) y nitrato de ytrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,8% de pureza, Sigma-Aldrich) fueron disueltos en una solución acuosa de AC. Finalmente, ambas soluciones fueron mezcladas y calentadas a 120 °C para promover la polimerización y remover el exceso de solventes. La relación metales, AC y EG fue 1:2,5:10. La resina obtenida fue calcinada a 280 °C por 12 horas y finalmente a 700 °C y 950 °C durante 2 horas. Los catalizadores serán representados como NiMZrT, siendo “M” la tierra rara utilizada (La o Y) “T” la temperatura final de calcinación.

3.2. Técnicas de caracterización

Distintas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores obtenidos serán caracterizadas por diversas técnicas para poder correlacionar su performance catalítica a sus parámetros estructurales y/o texturales.

Análisis Termogravimétrico (TGA):

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante permitirá obtener en una primera instancia información sobre las transformaciones que acompañan a la formación del catalizador a partir de sus precursores. En etapas posteriores, los análisis de los catalizadores utilizados en el ESR permitirán obtener información sobre las transformaciones ocurridas durante la reacción de reformado, así como cuantificación/cualificación de los depósitos carbonosos superficiales formados. Los mismos serán realizados con 16 mg de muestra en un equipo Shimadzu TGA-50 en atmósfera de aire ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), de temperatura ambiente hasta $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$) utilizando cápsula de platino.

Difracción de rayos X (XRD):

El análisis de difracción de rayos X es principalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Con la misma se podrá obtener información y controlar la estructura cristalina de las fases presentes en los catalizadores. Adicionalmente, el refinamiento de Rietveld, realizado mediante el software GSAS-EXPGUI, permitirá calcular el tamaño medio de cristalita (D) por medio de la ecuación de Scherrer a partir del componente lorentziano (L_x) en la forma de $D = 18000K\lambda/\pi L_x$. En etapas posteriores, el estudio de los catalizadores usados en el ESR permitirá estudiar los cambios estructurales ocurridos durante la reacción. Los mismos serán realizados con un equipo Rigaku Ultima IV con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) en el rango de $2\theta = 10\text{-}65 \text{ }^\circ$, con pasos de $0,02 \text{ }^\circ$ de 15 segundos.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2 :

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K son un método comúnmente utilizado que vincula este fenómeno con las propiedades texturales del adsorbente. Adicionalmente, a partir de los datos obtenidos en las isotermas, es posible calcular el área superficial de la muestra mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el volumen y diámetro de poro mediante el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). Las

isotermas serán realizadas con un equipo Beckman-Coulter SA 3100 hasta $P/P_0 = 0,99$, degaseando previamente los 500 mg de muestra en vacío a 100 °C durante 10 horas.

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM):

Las microscopías electrónicas de los catalizadores permitirán la observación y caracterización superficial y morfológica de los materiales. En conjunto con un sistema de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) permitirá caracterizar químicamente la superficie de los sólidos, siendo de utilidad para el estudio de los depósitos carbonosos en los catalizadores usados en el ESR. La microscopía electrónica de barrido será realizada con un equipo Jeol JSM-5900 LV. La microscopía electrónica de transmisión será realizada con un equipo Jeol JEM-1010. Adicionalmente, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución será realizada con un equipo Jeol HR-STEM JEM 2100 LaB6 200 kV con una cámara CCD Gatan Orius 1000.

Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR):

La espectroscopía infrarroja proporciona un espectro de reflexión de bandas de los grupos funcionales de las sustancias orgánicas e inorgánicas, por lo cual es posible la identificación de distintas especies en el sólido. La espectroscopía FTIR será realizada con un equipo Shimadzu IR Prestige-21, en donde la muestra será analizada como una pastilla de KBr (1% en peso).

Espectroscopía Raman:

Esta espectroscopía proporciona un espectro de reflexión, basada en los fenómenos de dispersión Raman, que proporciona información sobre los grupos funcionales de las sustancias presentes en la muestra. En el caso de los catalizadores utilizados, las denominadas bandas G y banda D proporcionarán información sobre el grado de desorden de los residuos carbonosos por medio de la relación entre sus intensidades (I_D/I_G). Los espectros Raman serán realizados con un equipo WITec Alpha 300-RA confocal, con un láser de longitud de onda de 532 nm con una potencia de $< 10\text{mW}$ para evitar la descomposición térmica por calentamiento local.

Análisis Elemental (EA)

El Análisis Elemental de los catalizadores permitirá la cuantificación de determinados elementos (C, H, N, S) presentes en muestras orgánicas e inorgánicas por volatilización por combustión total en una atmósfera de O₂. El análisis de los catalizadores usados en el reformado permitirá la cuantificación del C y el H total en la muestra, directamente relacionados con los residuos carbonosos generados durante la reacción. Los análisis serán realizados con un equipo Thermo Scientific Flash 2000.

Reducción Térmica Programada (TPR)

La reducción térmica programada es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de los catalizadores en una atmósfera conteniendo H₂. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ diluido en Ar (5%, 60 mL.min⁻¹) de temperatura ambiente hasta 800 °C (5 °.min⁻¹), analizando el consumo de H₂ en un espectrómetro de masas cuadrupolar Baltzers Omnistar. Este ensayo fue realizado durante una pasantía en el Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina.

Desorción Térmica Programada de CO₂ (TPD-CO₂)

La desorción térmica programada de CO₂ es una técnica que permite estudiar la concentración y tipo de sitios activos básicos en la superficie del catalizador. Para los ensayos la muestra es previamente reducida en iguales condiciones que en los ensayos de reformado. Posteriormente, la muestra es desgaseada en atmósfera de N₂ (60 mL.min⁻¹) de temperatura ambiente hasta 250 °C (10 °.min⁻¹) y manteniendo la temperatura por 30 minutos y enfriando hasta temperatura ambiente. La muestra es luego expuesta a una corriente de CO₂ diluida en N₂ (3%, 60 mL.min⁻¹) hasta saturación superficial, removiendo el CO₂ débilmente adsorbido en corriente de N₂ puro (60 mL.min⁻¹). Finalmente, la temperatura es incrementada hasta 800 °C (10 °.min⁻¹), siendo el CO₂ desorbido convertido en CH₄ por medio de un catalizador Ni/Kieselghur a 400 °C y analizando el flujo de gases en un detector FID. Este ensayo fue realizado durante una pasantía en el Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina.

Oxidación Térmica Programada (TPO)

La oxidación térmica programada de los catalizadores usados en el reformado permitirá cuantificar y cualificar los tipos de residuos carbonosos formados durante la reacción. La oxidación se realiza haciendo pasar una mezcla de O₂ diluida en N₂ (2%, 60 mL.min⁻¹) de temperatura ambiente hasta 800 °C (5 °.min⁻¹), convirtiendo el CO₂ en CH₄ por medio de un catalizador Ni/Kieselghur a 400 °C y analizando su consumo en un detector FID. Este ensayo fue realizado durante una pasantía en el Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, UNL-CONICET, Santa Fe, Argentina.

3.3. Ensayos de reformado

Los ensayos de ESR fueron realizados en un reactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 8 mm) a presión atmosférica. El catalizador (0,10 g) fue colocado en el reactor entre una capa de lana de alúmina y una capa de cuarzo finamente molido y reducido in-situ bajo una corriente de H₂ puro (20 mL.min⁻¹), desde temperatura ambiente hasta 650 °C (10 °C.min⁻¹) y manteniendo esa temperatura por 1 hora. Seguido a la reducción, se cortó el flujo de hidrógeno y se purgó el reactor con un flujo de Ar (20 mL.min⁻¹). La mezcla líquida de reacción (etanol:agua en relación molar 1:9) fue alimentada con una bomba de jeringa (Cole Parmer 74900 Series) al reactor en donde la mezcla fue vaporizada y mezclada con Ar como carrier por medio de un controlador de flujo (Aalborg AFC Series). Los ensayos fueron realizados en el rango de 450-650 °C en un flujo de Ar de 20 mL.min⁻¹, alimentación de etanol de 5,58x10⁻⁵ mol.min⁻¹ y una relación molar etanol:agua:argón 1:9:14,3 (GHSV 41.000 h⁻¹). La temperatura se mantuvo constante durante todo el ensayo. La mezcla gaseosa conteniendo Ar y los productos de reacción fueron pasados por una trampa fría (agua hielo y NaCl, -22 °C) para la condensación del etanol no convertido e intermediarios de reacción, principalmente acetaldehído y acetona, junto al exceso de agua y reemplazando la trampa periódicamente. El esquema 3.1 muestra un diagrama del equipo utilizado en los ensayos de reformado. Productos de reacción no condensables, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂ (etano y etileno) y C₃ (propano y propileno), fueron analizados por cromatografía gaseosa (Shimadzu GC-14B) con detectores FID y TCD en serie utilizando columnas Supelco CarboxenTM-1000 y Porapak Q. Los productos retenidos en la fase líquida en las trampas frías fueron analizados por cromatografía líquida de alta presión (Shimadzu CTO-20A/20AC) con detector RID y utilizando una columna Rezex THM-monosaccharide H+. Balances de carbono a la entrada y salida del reactor fueron realizados para corroborar la cuantificación de los productos.

Conversión de etanol (X), selectividad de producto (S_i) y rendimiento de producto (R_i) son definidos en base a los flujos molares (F_i) de la siguiente forma:

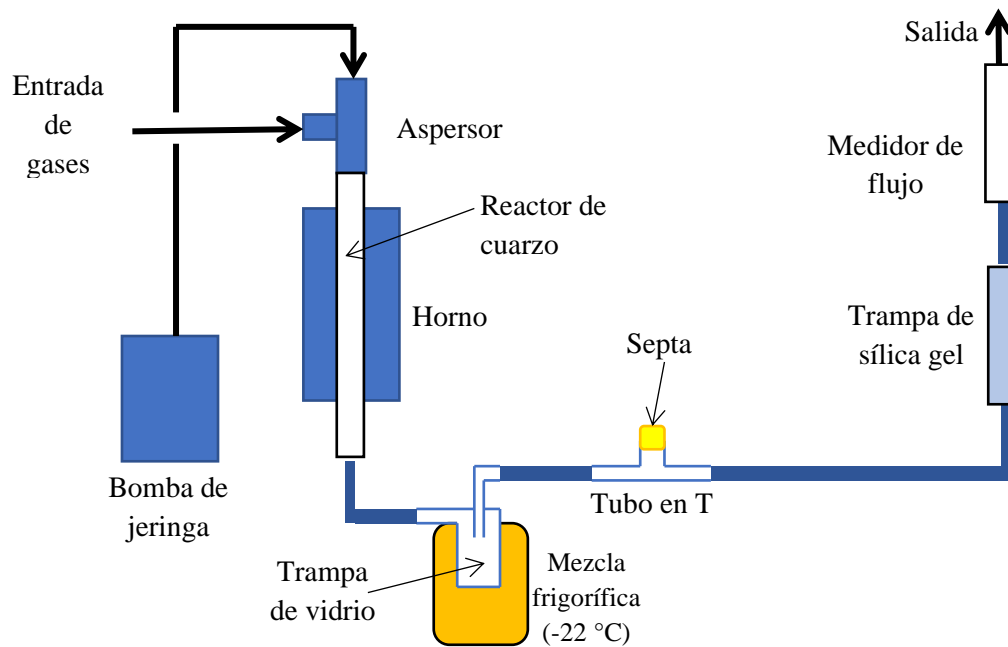
$$X = \frac{F_{EtOH\text{entrada}} - F_{EtOH\text{salida}}}{F_{EtOH\text{entrada}}} \times 100$$

$$S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \times 100$$

$$R_i = \frac{F_i}{F_{EtOH\text{entrada}} \cdot n}$$

Para el H₂: “n” será igual a 6

Para cualquier compuesto orgánico: “n” será igual a 2/número de átomos de C en el compuesto orgánico



Esquema 3.1. Diagrama del equipo de laboratorio utilizado para los ensayos de reformado de etanol con vapor de agua.

CAPÍTULO IV

4.1. RESULTADOS - SISTEMAS Ni-La-Zr: SUSTITUCIÓN DEL Ni POR Cu Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

4.1.1. Caracterización

La Fig. 4.1.1 muestra los termogramas en corriente de aire correspondientes a los precursores Ni-La-Zr y La-Zr obtenido por la misma técnica de coprecipitación, luego del secado en estufa a 80 °C. En la misma se aprecian distintas pérdidas de masa que tienen lugar a distintas temperaturas [1]. La pérdida de masa inicial desde temperatura ambiente hasta los 100 °C generalmente es atribuida a la pérdida etanol remanente de la síntesis y/o agua adsorbida por el sólido. Las posteriores pérdidas de masa a partir de 300 °C generalmente son asociadas a la descomposición de los oxalatos metálicos que conducen a la formación de los óxidos metálicos. La presencia de Ni en la estructura no parece afectar significativamente la velocidad de descomposición de estas especies.

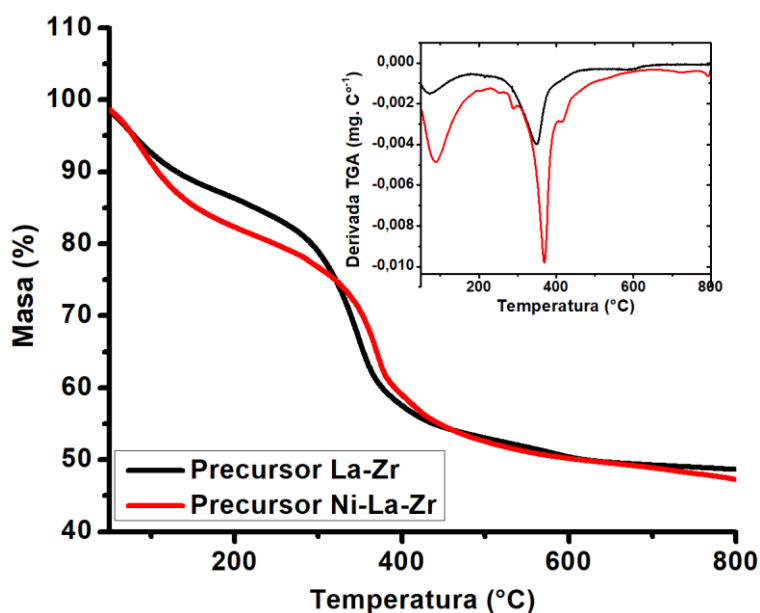


Fig. 4.1.1. Termogramas de los precursores La-Zr y Ni-La-Zr.

Las Fig. 4.1.2a y 4.1.2b muestran los espectros de XRD de los catalizadores NiLaZrT y NiCuLaZrT sin usar, respectivamente. Para NiLaZrT se aprecia una estructura de bajo grado de cristalinidad formada por la mezcla homogénea de los tres óxidos para el catalizador calcinado a 700 °C. Para los catalizadores calcinados a mayor temperatura se aprecia una segregación de fases con formación de un sistema bifásico cristalino compuesto por las fases NiO monoclinica ($2\theta = 32,20^\circ, 43,46^\circ, 63,12^\circ$) y el compuesto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, con una estructura cúbica típica de los compuestos pirocloros ($2\theta = 28,74^\circ$,

33,31°, 47,83°, 56,76°, 59,35°). Estos resultados son similares a los previamente obtenidos por el grupo con el mismo sistema, pero con un mayor contenido de Ni (17 % en peso) [2], confirmando la conversión espontánea de la mezcla homogénea de óxidos al sistema bifásico:

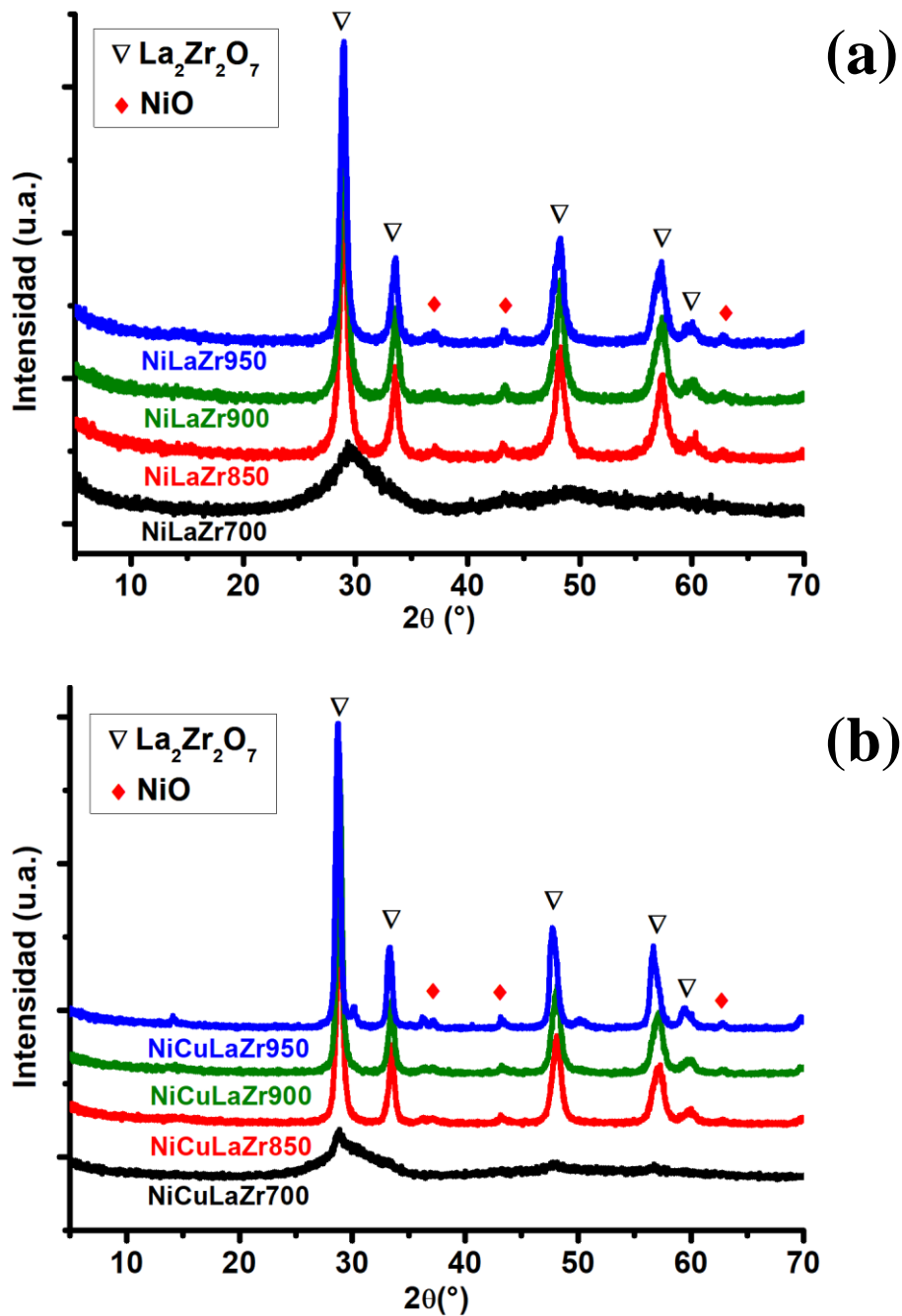
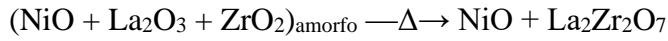


Fig. 4.1.2. Patrones de difracción de rayos X: a) NiLaZrT; b) NiCuLaZrT.

Los patrones de difracción para el sistema NiCuLaZrT (Fig. 4.1.2b) muestran que existe un comportamiento similar al de los catalizadores NiLaZrT, con la misma segregación de fases (NiO + La₂Zr₂O₇) para temperaturas de calcinación de por lo menos 850 °C. No se detectaron señales correspondientes a la fase CuO monoclinica ($2\theta = 32,47^\circ, 35,49^\circ, 38,68^\circ, 48,65^\circ, 53,36^\circ, 58,25^\circ, 61,45^\circ$) [3-4] en ninguna de las muestras. La no detección de bandas para esta fase puede ser atribuida a la escasa cantidad en que está presente (1%) lo cual impediría su segregación como fase diferenciada de la de NiO, tal como lo muestran estudios de otros catalizadores NiCu [5].

La Fig. 4.1.3 muestra los espectros de XRD para los catalizadores NiLaZr950 y NiCuLaZr950 luego de la reducción a 650 °C por una hora previa a los ensayos de ESR. En la misma se aprecia que ambos catalizadores presentan las mismas bandas correspondientes al pirocloro La₂Zr₂O₇, la desaparición de las bandas de la fase NiO y la aparición de bandas atribuibles a la fase Ni⁽⁰⁾. Respecto a esta última, la banda correspondiente al plano (1 1 1) del Ni⁽⁰⁾ difiere levemente entre las dos muestras. Para el catalizador NiLaZr950 la banda aparece a $2\theta = 44,44^\circ$, similar al valor esperado ($2\theta = 44,48^\circ$), pero para el catalizador NiCuLaZr950 la banda tiene un corrimiento hacia ángulos levemente menores ($2\theta = 44,32^\circ$). Este corrimiento puede ser adjudicado a la formación de un compuesto intermetálico NiCu en la etapa de reducción del catalizador. Este corrimiento es consistente con el observado para muestras de Ni metálico puro y un compuesto intermetálico NiCu (relación atómica 4:1) preparados por medio de la misma técnica de coprecipitación y reducidos en las mismas condiciones experimentales. La Tabla 4.1.1 muestra los parámetros de red estimados a partir del método de Rietveld. La diferencia entre los parámetros de red para los dos catalizadores (+ 0,0122 Å) es muy cercana a la presentada por las fases metálicas Ni y Ni₄Cu₁ puras (+0.0157 Å). Rao y col. reportaron que la reducción de óxidos mixtos de Cu y Ni sobre óxido de Ce para dar un compuesto intermetálico CuNi provocaba una leve variación de la banda (1 1 1) correspondiente al NiO [6]. La formación de un compuesto intermetálico en los catalizadores NiCuLaZr reducidos puede verse favorecida por la baja tendencia de estos dos metales de transición a interactuar con los óxidos de La y de Zr, tal como sugiere la obtención del sistema bifásico obtenido a temperaturas de calcinación de 850 °C o superiores (Fig 4.1.2b). La Fig. 4.1.3 también muestra una banda ancha centrada en $2\theta = 43,58^\circ$, superpuesta con una de las bandas pertenecientes al pirocloro La₂Zr₂O₇. La misma puede adjudicarse a otro compuesto intermetálico más rico en Cu.

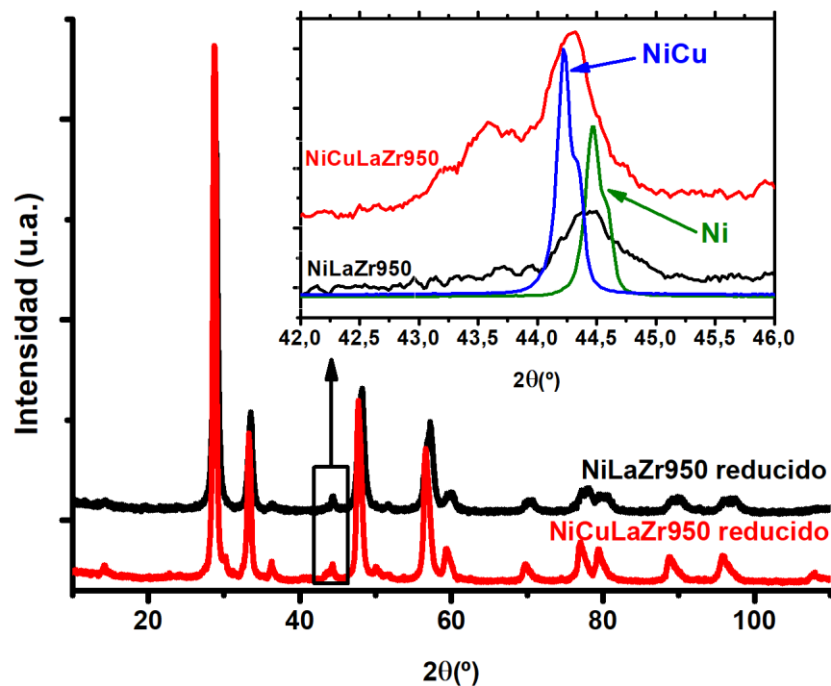


Fig. 4.1.3. Patrones de difracción de rayos X para los catalizadores NiLaZr950 y NiCuLaZr950 reducidos.

Tabla 4.1.1. Parámetros de red para soluciones sólidas Ni y NiCu

Catalizador	NiLaZr	NiCuLaZr	Ni	Ni ₄ Cu ₁
Parámetro de red (Å)	3,5391	3,5513	3,5239	3,5396

Todos los catalizadores muestran bajas áreas específicas (Tabla 4.1.2). Los valores más altos son obtenidos para los catalizadores calcinados a 700 °C ($25,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $25,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para NiLaZr700 y NiCuLaZr700, respectivamente), consistente con los nanocristales de diámetros comprendidos entre 20-30 nm observados por TEM (resultados mostrados más adelante). El área específica de los catalizadores disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación final, tanto para los catalizadores conteniendo solo Ni como para los que contienen Ni y Cu, mostrando que existen fenómenos de sinterización. La presencia de Cu en la estructura parecería inhibir, por lo menos parcialmente, este efecto, como muestran las mayores áreas específicas obtenidas para los catalizadores NiCuLaZr respecto a sus homólogos calcinados a la misma temperatura. A pesar de ser bajas, las áreas específicas son mayores respecto a las previamente obtenidas para los mismos sistemas trimetálicos preparados por medio de una técnica pseudo sol-gel [7].

Tabla 4.1.2. Área superficial de los catalizadores NiLaZrT y NiCuLaZrT

Catalizador	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)
NiLaZr700	25,4
NiLaZr850	8,8
NiLaZr950	5,7
NiCuLaZr700	25,6
NiCuLaZr850	15,7
NiCuLaZr950	7,3

Las Fig. 4.1.4a y 4.1.4b muestran las bandas de consumo de H₂ obtenidos en los ensayos de TPR de los catalizadores NiLaZrT y NiCuLaZrT. Para los catalizadores conteniendo solo Ni se observa una banda bien definida con un máximo en el rango de 400-430 °C, comúnmente asignada a la reducción de especies Ni⁺² a Ni⁽⁰⁾ [8]. Para el NiLaZr700 aparece una banda centrada en 653 °C correspondiente también a la reducción de especies Ni²⁺ pero dentro de la estructura amorfa del sólido [2]. Para los otros dos catalizadores, el corrimiento de esta hacia temperaturas menores (entre 450-550 °C) indica una fase NiO más fácilmente reducible como consecuencia de su segregación fuera del óxido mixto. La aparición de varias bandas de consumo de H₂ indica que en estos catalizadores se encuentran presentes especies de Ni con distinto grado de interacción con la fase pirocloro [9]. Una última banda ancha entre 800-845 °C aparece y suele estar vinculada a la liberación de CO₂ por el tratamiento térmico y consumo de H₂ que tiene lugar por la formación de vacancias de oxígeno en la cristalización del material amorfo [10-11]. Para los catalizadores calcinados a mayor temperatura esta banda disminuye (Tabla 4.1.3) debido a que el fenómeno tiene lugar durante el tratamiento térmico en la preparación del catalizador.

Los catalizadores NiCuLaZrT mostraron un comportamiento similar a NiLaZrT. Sin embargo, las bandas de consumo de H₂ en todo el rango de temperaturas para el catalizador NiCuLaZr700 fueron más débiles respecto a NiLaZr700, probablemente debido a un mayor grado de incorporación de la fase NiO dentro de la estructura del óxido mixto. Por el otro lado, las bandas de consumo para los catalizadores NiCuLaZr850 y NiCuLaZr950 fueron más intensas y con un corrimiento hacia menores temperaturas (355 °C y 364 °C, respectivamente). Estos resultados muestran un efecto sinérgico entre el

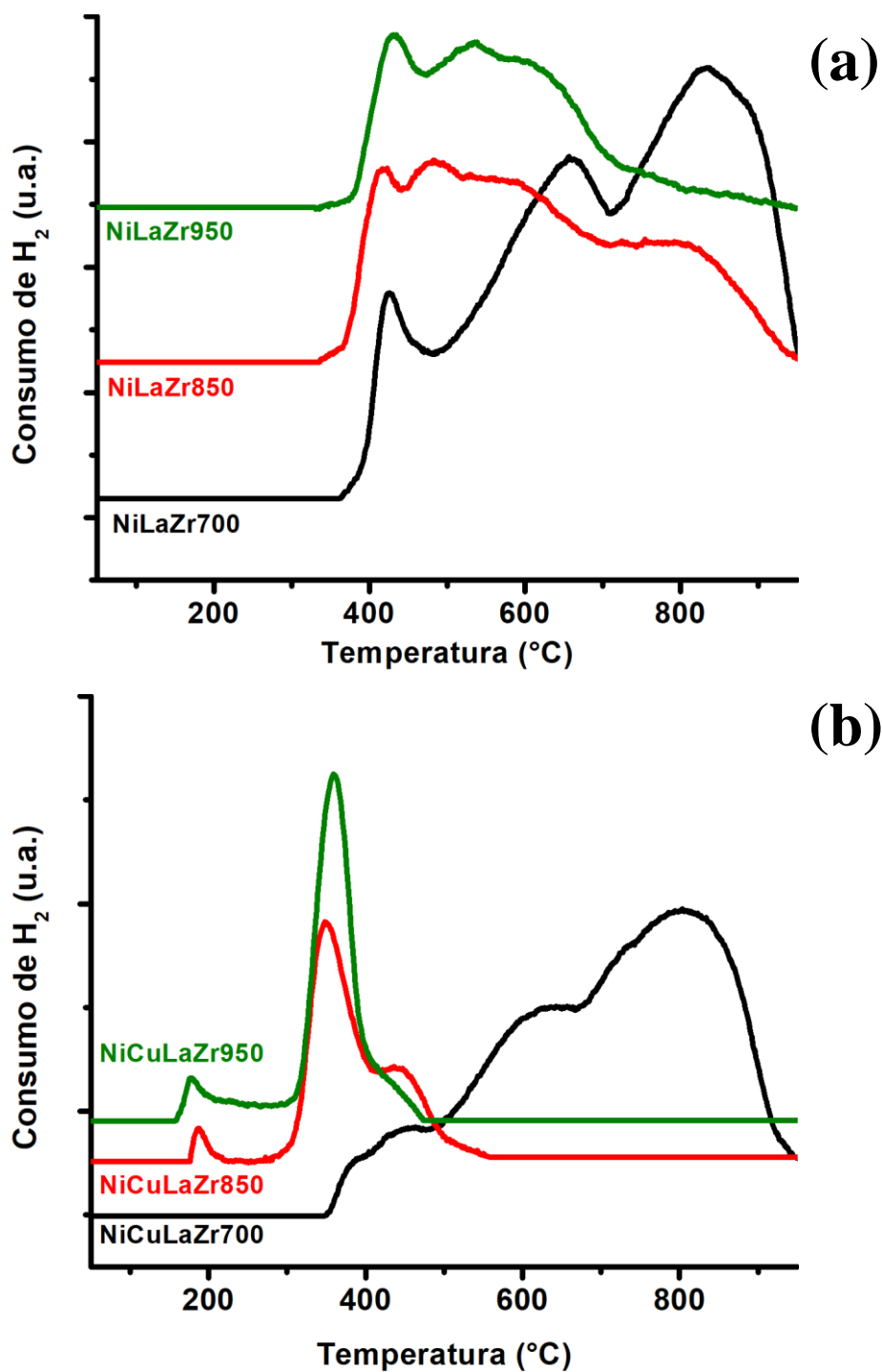


Fig. 4.1.4. Perfiles de reducción térmica programada: a) NiLaZrT; b) NiCuLaZrT

CuO y el NiO que llevan a una más fácil reducción de las especies NiO presentes en los catalizadores [12]. Este comportamiento puede ser explicado por la capacidad intrínseca del Cu de disminuir la temperatura de reducción a la cual otros metales se reducen [13]. La pequeña banda cercana a los 180 °C puede estar relacionada con la reducción de pequeñas fracciones de CuO sobre la superficie del catalizador [14-15].

Tabla 4.1.3. Temperatura de reducción y consumo de H₂ para la deconvolución de los perfiles de TPR para los catalizadores NiLaZrT y NiCuLaZrT.

Catalizador	Deconvolución de picos									
	1		2		3		4		5	
	T(°C)	H ₂ (%)	T(°C)	H ₂ (%)	T(°C)	H ₂ (%)	T(°C)	H ₂ (%)	T(°C)	H ₂ (%)
NiLaZr700	-	-	430	3,4	-	-	658	65,6	854	31,0
NiLaZr850	-	-	404	5,9	463	14,5	582	53,0	800	26,6
NiLaZr950	-	-	423	15,7	508	40,8	617	27,2	724	16,3
NiCuLaZr700	-	-	383	0,5	428	3,4	629	50,5	819	45,6
NiCuLaZr850	186	2,7	348	49,9	423	47,4	-	-	-	-
NiCuLaZr950	177	8,7	359	80,3	423	11,0	-	-	-	-

4.1.2. Ensayos de reformado

Adicionalmente a los principales productos gaseosos esperados (H_2 , CH_4 , CO , CO_2), otros hidrocarburos livianos como etileno, etano (C_2), propileno, propano (C_3), acetaldehído (AcH) y acetona (Acet) son detectados tanto en fase gaseosa como en fase líquida (Tabla 4.1.4). La conversión de etanol para el catalizador NiLaZr700 fue cercana al 100 % en todo el rango de trabajo (500-650 °C). Al aumentar la temperatura de reacción de 500 °C a 650 °C se aprecia un incremento en los rendimientos de H_2 de 0,49 a 0,85, comportamiento esperado tanto por factores termodinámicos (debido a la naturaleza endotérmica de la reacción) como por el incremento de velocidad de reacción de las distintas etapas del mecanismo. De igual forma, las selectividades siguen la misma tendencia con un máximo de 69,6 % a 650 °C ($S_{H_2 \text{ Max}} = 75 \%$). Las selectividades para acetaldehído y acetona también disminuyen con la temperatura hasta no ser detectables a 650 °C. Estos resultados son compatibles con los mecanismos de reacción (Esq. 1.1.), con un primer paso del reformado correspondiente a la deshidrogenación del etanol para dar acetaldehído según la Ec. 4 [2, 12, 15-17]. A bajas temperaturas, la activación del enlace C-C por parte del Ni es ineficiente y el cracking del acetaldehído (Ec. 8) compite con la condensación aldólica (Ec. 9), siendo esta reacción comúnmente catalizada en zeolitas y óxidos metálicos con sitios básicos fuertes y ácidos suaves de Lewis o sitios básicos fuertes de Brønsted [18-21]. A temperaturas mayores la capacidad de activación del enlace C-C del Ni se ve incrementada, llevando a una mayor producción de H_2 por conversión de intermediarios oxigenados de 2 o 3 átomos de C [22].

Para los catalizadores calcinados a mayor temperatura (NiLaZr850 y NiLaZr950) la actividad fue menor. Pequeñas cantidades de acetaldehído y acetona son encontradas, mostrando una menor capacidad para activar el enlace C-C en estos catalizadores. Esto puede estar relacionado con un menor número de sitios activos y/o cambios en las propiedades texturales del catalizador que lleven a una menor conversión de los intermediarios de reacción hacia los productos finales. Esto es coherente con las bajas áreas específicas que mostraron estos dos catalizadores en comparación con el calcinado a 700 °C mostradas en la Tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.4. Conversión, selectividades y rendimientos en el ESR usando los catalizadores NiLaZrT en el rango de 500-650 °C.

Catalizador	T _{reac.} (°C)	X (%)	Selectividad (%)								R _{H2}	R _{CO2}
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	C ₃	AcH	Acet		
NiLaZr700	500*	99,8	65,3	2,0	7,8	19,9	0,3	-	0,7	4,1	0,49	0,50
	550**	99,9	68,6	1,7	6,9	21,3	0,6	-	0,4	0,7	0,60	0,58
	600**	100	68,4	1,6	7,1	20,7	1,4	-	0,3	0,5	0,67	0,61
	650*	100	69,6	1,4	7,1	21,3	0,6	-	-	-	0,85	0,71
NiLaZr850	650**	91,0	66,9	2,1	8,2	21,1	0,5	-	0,7	0,5	0,51	0,48
NiLaZr950	650**	99,7	65,9	2,0	10,4	18,6	2,7	-	-	0,4	0,58	0,49

*Valores promedios correspondientes a las primeras 8 horas reacción. **Valores promedio correspondientes a las primeras 4 horas de reacción.

La Fig. 4.1.5 muestra la evolución de los principales productos gaseosos obtenidos durante el ESR (H_2 , CO_2 , CO , CH_4) con el catalizador NiLaZr700 en el rango de temperaturas de 500-650 °C. En la misma se aprecia que, si bien la producción de H_2 es constante en el rango de 550-650 °C (R_{H_2} promedios informados en Tabla 4.1.4), para el ensayo a 500 °C se aprecia una leve disminución (desde 0,41 hasta 0,34). Para este mismo catalizador, una leve disminución en los rendimientos de CH_4 también son apreciables (desde 0,13 hasta 0,07), evidenciando una pérdida en la capacidad de activación y ruptura de los enlaces C-C. Este resultado va de la mano con las cantidades de acetaldehído encontradas para este catalizador (Tabla 4.1.4) evidenciando que a esta temperatura tienen lugar fenómenos de desactivación. También es apreciable una disminución en los rendimientos de CH_4 al incrementar la temperatura de reacción, de acuerdo con la naturaleza endotérmica de esta reacción y el aumento de su velocidad de reformado con vapor de agua (Ec. 13 y 14). Si bien los rendimientos de CO y CO_2 aumentan al aumentar la temperatura de reacción, debido a una mayor conversión de hidrocarburos oxigenados, la relación entre estos (R_{CO_2}/R_{CO}) disminuye: 4,54, 3,16, 2,90, 2,85. Esta tendencia puede explicarse por la naturaleza levemente exotérmica de la WGSR (Ec. 2) y el consiguiente desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia menores valores de dicha relación al aumentar la temperatura.

Tal cual se ha mostrado en la Tabla 4.1.4, la menor capacidad de ruptura del enlace C-C de los catalizadores calcinados a mayor temperatura (NiLaZr850 y NiLaZr950) llevan a menores rendimientos de H_2 (Fig. 4.1.6). Como se ha explicado antes, este fenómeno puede ser atribuido a una menor cantidad de sitios activos debido a la baja área específica y/o a un mayor tamaño de la cristalita de $Ni^{(0)}$ por sinterización de la fase NiO durante el tratamiento térmico a altas temperaturas, ya que es sabido que este proceso aumenta exponencialmente con esta [23]. Si bien para NiLaZr950 se aprecia una actividad menor a NiLaZr700 pero constante, para el catalizador calcinado a 850 °C los rendimientos de H_2 caen desde 0,55 hasta 0,47. Los rendimientos de C_1 siguen esta misma tendencia con leves pero continuos descensos: 0,048 a 0,04 para CH_4 ; 0,19 a 0,17 para CO ; 0,49 a 0,44 para CO_2 . Este resultado es coherente con la baja conversión de etanol mostrada en la Tabla 4.1.4 evidenciando fenómenos de desactivación.

La Tabla 4.1.5 muestra los resultados para los ensayos de ESR usando los catalizadores NiCuLaZrT. La sustitución parcial de Ni por Cu lleva a una menor actividad catalítica

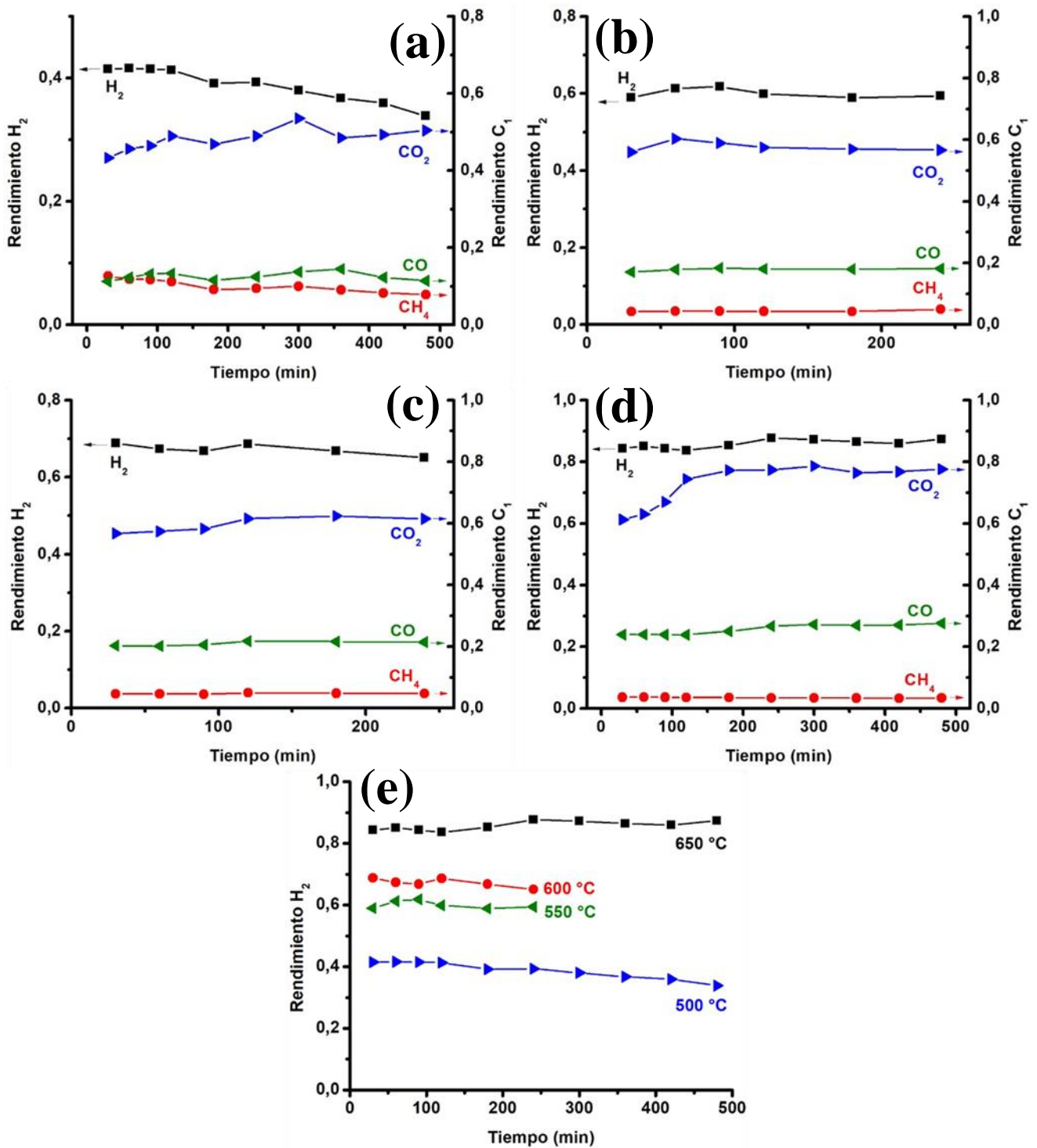


Fig. 4.1.5. Ensayos de ESR con el catalizador NiLaZr700: (a) 500 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C; (d) 650 °C; (e) Rendimientos de H₂ en función de la temperatura y el tiempo de reacción.

evidenciada por menores conversiones de etanol en el rango de 500-600 °C para el catalizador NiCuLaZr700. También son menores los rendimientos de H₂ en todo el rango de temperaturas de trabajo respecto a su homólogo de Ni. De igual forma, las notorias selectividades para acetaldehído y acetona, sobre todo en el ensayo a menor temperatura

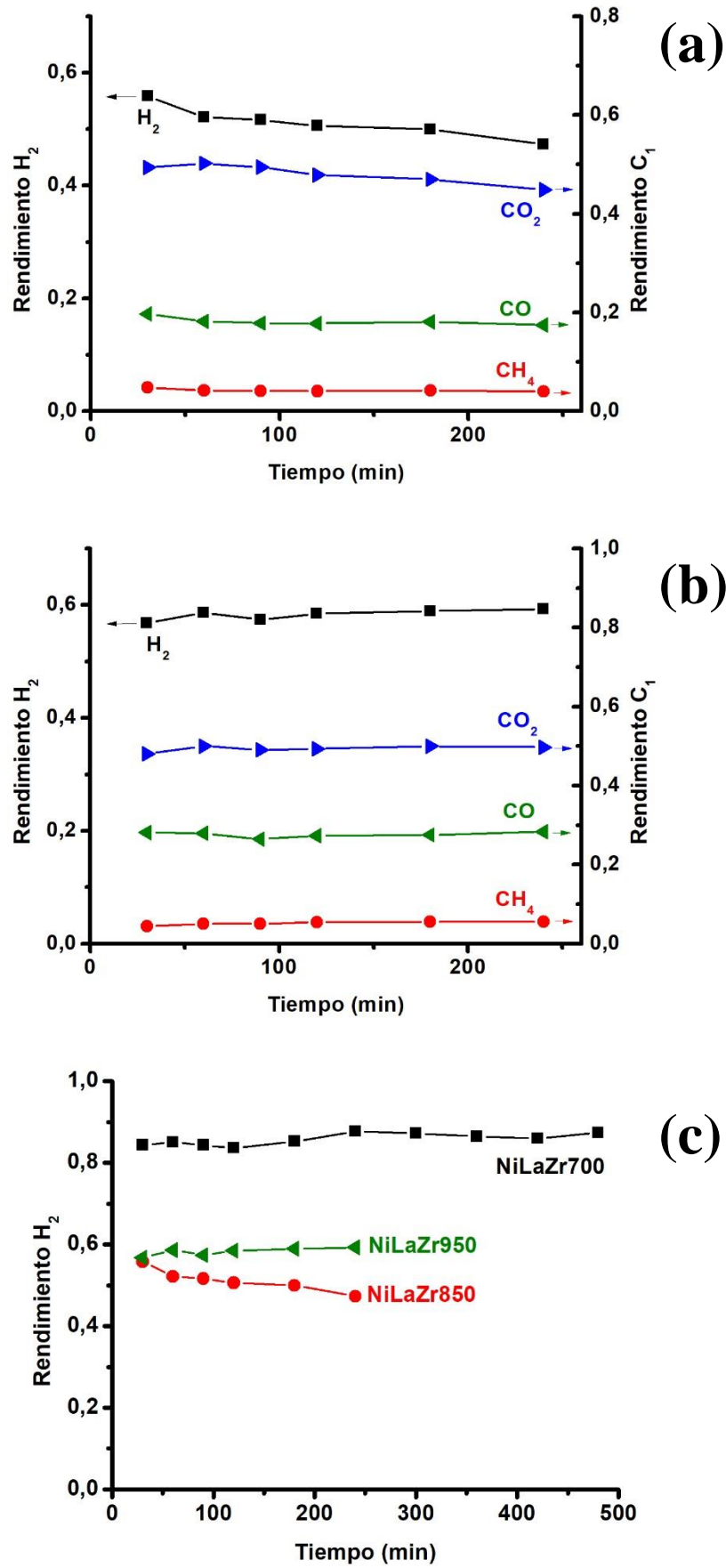


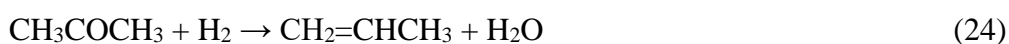
Fig. 4.1.6. Ensayos de ESR a 650 °C con los catalizadores NiLaZrT: (a) NiLaZr850; (b) NiLaZr950; (c) Rendimientos de H₂ a 650 °C para los catalizadores NiLaZrT.

Tabla 4.1.5. Conversión, selectividades y rendimientos en el ESR usando los catalizadores NiCuLaZrT en el rango de 500-650 °C.

Catalizador	T _{reac.} (°C)	X (%)	Selectividad (%)								R _{H2}	R _{CO2}
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	C ₃	AcH	Acet		
NiCuLaZr700	500*	80,5	51,1	1,9	2,2	19,5	14,6	1,6	1,4	7,7	0,37	0,36
	550**	98,5	57,3	3,2	4,7	19,4	11,3	0,3	0,5	3,3	0,43	0,44
	600**	99,8	61,5	3,9	8,1	19,0	6,3	-	0,1	1,1	0,51	0,47
	650*	100	68,7	2,5	10,5	17,8	0,6	-	-	-	0,72	0,62
NiCuLaZr850	650**	99,7	66,5	2,3	8,5	20,7	2,0	-	-	0,1	0,61	0,56
NiCuLaZr950	650**	99,8	58,0	4,5	9,0	18,8	8,5	-	-	1,2	0,30	0,29

*Valores promedios correspondientes a las primeras 8 horas reacción. **Valores promedio correspondientes a las primeras 4 horas de reacción.

(500 °C), evidencian la menor capacidad de este catalizador para el cracking de los enlaces C-C y C-H necesaria para obtener H₂ y CO_x como productos finales. Las notorias selectividades para productos del tipo C₂ (etileno, etano) muestran que en las condiciones de la reacción tiene lugar la deshidratación del etanol (Ec. 5) y posterior hidrogenación del etileno producido (Ec. 15). La presencia de hidrocarburos gaseosos del tipo C₃ (propileno, propano) fue detectada en los ensayos a baja temperatura y puede ser relacionada con la acetona formada en las condiciones de la reacción. El propileno puede ser formado a través de hidrogenación y posterior deshidratación de la acetona por reacciones de condensación y el propano a partir de la hidrogenación del propileno (Ec. 24 y Ec. 25) [24-25]:



La menor capacidad de activación de enlaces del catalizador NiCuLaZr700 respecto a NiLaZr700 puede ser atribuida a los cambios en la propiedades electrónicas del Ni⁽⁰⁾ debido a su proximidad al Cu⁽⁰⁾ para la formación del compuesto intermetálico Ni₄Cu₁ detectado por XRD luego de la reducción del catalizador (Fig. 4.1.3). Estos resultados concuerdan con lo reportado en la bibliografía respecto a la baja actividad de catalizadores de Cu en el ESR, principalmente en la activación del enlace C-C, lo que lleva a concentraciones relativamente altas de intermediarios como acetaldehído y etileno [12, 26]. En este sentido, Vizcaíno y col. reportaron la disminución en la conversión de etanol y la selectividad de H₂ al aumentar la carga de Cu en una serie de catalizadores bimetalicos Ni-Cu [12].

La Fig. 4.1.7 muestra la evolución de los principales productos gaseosos en función del tiempo para el catalizador NiCuLaZr700 en el rango de 500-650 °C. En la misma se aprecia un progresivo descenso en los rendimientos de H₂ a 500 °C (de 0,43 a 0,30), 550 °C (de 0,49 a 0,38) y 600 °C (de 0,58 a 0,47) y solo una producción constante a 650 °C (0,72). Estas disminuciones en el rendimiento de H₂ indican que en las condiciones de reacción ocurren fenómenos de desactivación. Para el caso de los catalizadores NiCuLaZrT, la oligomerización de la relativamente alta cantidad de intermediarios de reacción, como acetaldehído y acetona, pueden llevar a la formación de residuos carbonosos [27-30]. Las altas selectividades para el etileno, otro precursor de residuos

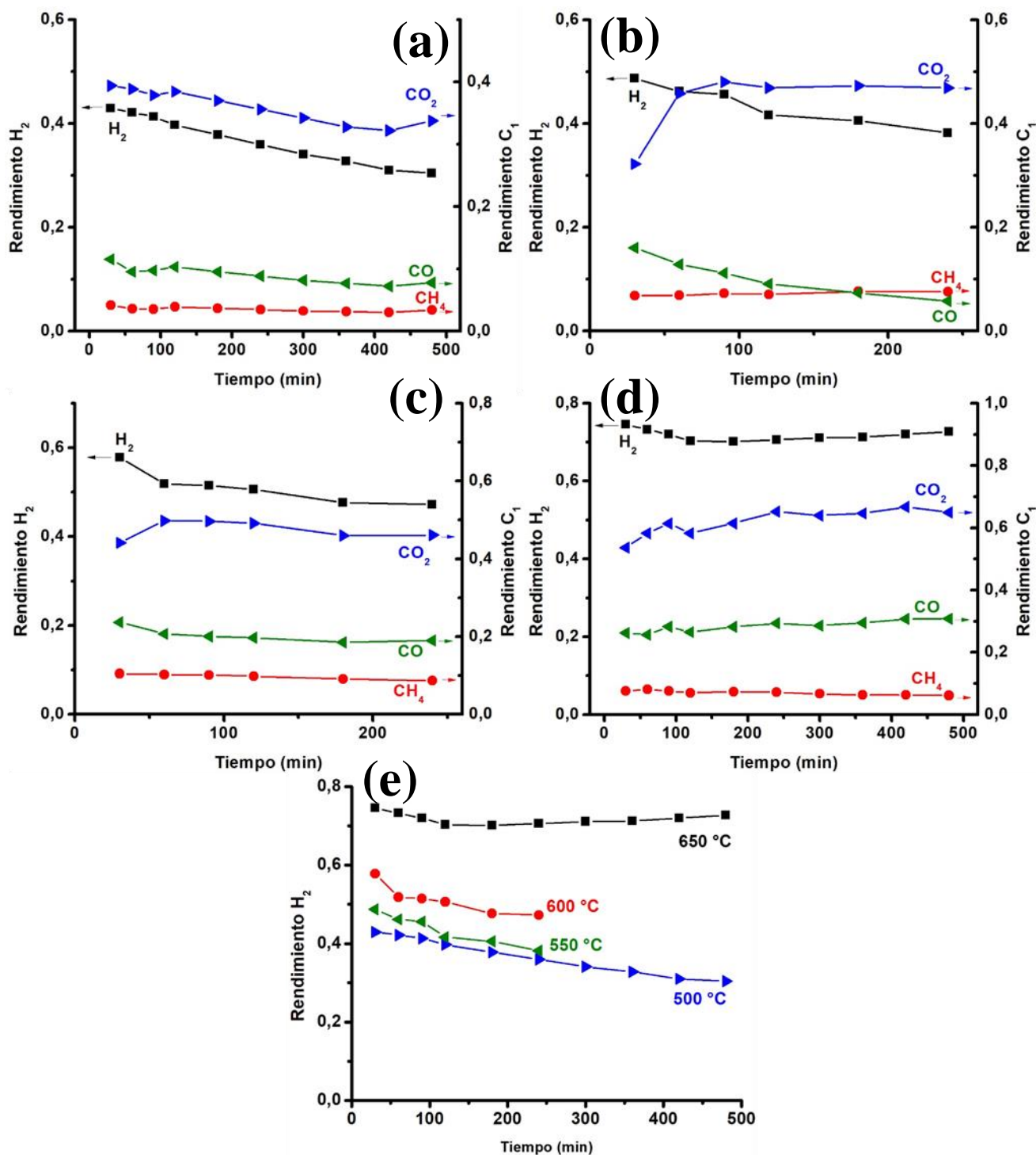


Fig. 4.1.7. Ensayos de ESR con el catalizador NiCuLaZr700: (a) 500 °C; (b) 550 °C; (c) 600 °C; (d) 650 °C; (e) Rendimientos de H₂ en función de la temperatura y el tiempo de reacción.

carbonosos según la Ec. 16, son coherentes con lo anterior. La formación de residuos carbonosos por descomposición de CH₄, según la Ec. 22, es generalmente asociada a una alta actividad del catalizador para la ruptura de los enlaces C-H [31]. Esta vía es típica en los catalizadores para el reformado de CH₄ dentro de los cuales el Cu no suele ser incluido [32-33], por lo que se descarta que pueda ser la causa de la mayor desactivación en los catalizadores NiCuLaZrT. La reacción de Boudouard (Ec. 23) también debe tomarse en

cuenta ya que debido a su naturaleza exotérmica se favorece a bajas temperaturas, con el consiguiente incremento de la formación de carbón. Como era de esperarse, las relaciones R_{CO_2}/R_{CO} disminuyen al aumentar la temperatura (4,46, 4,28, 2,34, 2,17 a 500°C, 550 °C, 600 °C y 650 °C, respectivamente), pero estas no difieren significativamente de las obtenidas con NiLaZr700. Como se ha explicado previamente estas relaciones quedan reguladas por la WGSR. Los catalizadores basados en Cu se encuentran entre los más comunes para esta reacción [34-35], pero su uso suele ser restringido a rangos de temperatura de entre 180-250 °C debido su menor resistencia a los fenómenos de sinterización [36-37]. Si bien los catalizadores conteniendo Ni también han mostrado actividad en la WGSR, la reacción de metanación (inversa de la Ec. 13) compite con ésta reduciendo su aplicabilidad [38]. El uso de compuestos intermetálicos Ni-Cu ha sido reportado como catalizadores para la WGSR en el rango de 350-450 °C, obteniéndose mejores rendimientos de H₂ y menos selectividad en la metanación respecto a los mismos elementos aislados, aunque se reporta una relación atómica 1 entre los metales como óptima [39]. Adicionalmente, se concluyó que la presencia de Ni en el compuesto intermetálico incrementa la fuerza de la adsorción del CO a altas temperaturas. Por el otro lado, si el compuesto intermetálico es más rico en Cu se favorece la formación de agregados dispersos de Ni con poca capacidad de ruptura del enlace C-O, evitando la disociación del CO que pueden llevar a especies carbonosas tipo formiato, un intermediario de alta actividad para la formación de CH₄ [40]. En el caso de los catalizadores aquí presentados, probablemente el compuesto intermetálico sea demasiado pobre en Cu para tener un efecto significativo en la WGSR.

De igual forma que para los catalizadores NiLaZrT, en los que se obtuvo menor actividad para los catalizadores calcinados a mayor temperatura, NiCuLaZr850 y NiCuLaZr950 presentaron menores rendimientos de H₂ respecto a NiCuLaZr700 (Fig. 4.1.8a y 4.1.8b). Por el otro lado cabe destacar la mayor actividad para NiCuLaZr850 respecto a su homólogo solo conteniendo Ni. Para este catalizador se obtuvo una conversión casi completa de etanol y rendimientos de H₂ constantes en el tiempo, comportamiento que puede ser adjudicado a un mayor número de sitios activos disponibles debido a la mayor área específica (Tabla 4.1.2) para la ruptura de enlaces C-C. La ausencia de acetaldehído y las bajas selectividades de C₂ y acetona para este catalizador respecto a NiLaZr850 concuerdan con estos resultados (Tablas 4.1.4 y 4.1.5). A pesar de esto, el catalizador calcinado a 950 °C presentó el menor rendimiento de H₂ de la serie (0,30) y la mayor se-

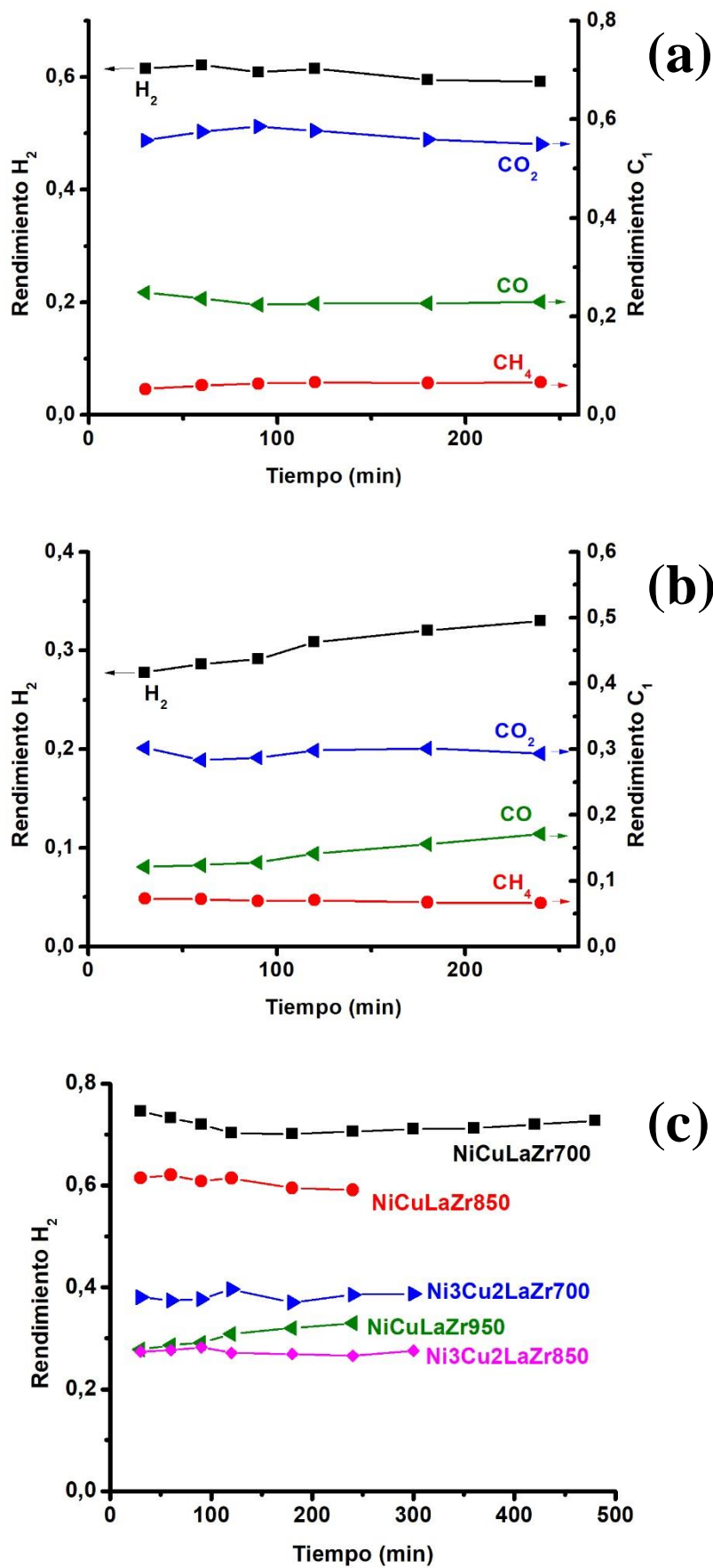


Fig. 4.1.8. Ensayos de ESR a 650 °C con los catalizadores NiCuLaZrT: (a) NiCuLaZr850; (b) NiCuLaZr950; (c) Rendimientos de H₂ a 650 °C para los catalizadores NiCuLaZrT y Ni3Cu2LaZrT.

-lectividad de C₂ (8,5 %). Las áreas específicas para los catalizadores calcinados a 950 °C no difieren significativamente (5,7 y 7,3 para NiLaZr950 y NiCuLaZr950, respectivamente), por lo que estos resultados muestran la baja actividad catalítica en general de los catalizadores NiCuLaZrT respecto a NiLaZrT. La presencia de Cu en la estructura no solo disminuye la capacidad del catalizador de romper enlaces C-C sino también parece aumentar la proporción de sitios activos ácidos por sobre los básicos, los cuales promueven la deshidratación del etanol (Ec. 5) por sobre su deshidrogenación (Ec. 4), lo que lleva a bajas selectividades de acetaldehído, altas de C₂ y bajos rendimientos de H₂. El pasaje de etanol a etileno por deshidratación también puede explicar la mayor conversión de etanol obtenida para NiCuLaZr850. Para confirmar la disminución de la actividad catalítica en el ESR por sustitución parcial de Cu por Ni, catalizadores conteniendo 3 % y 2 % de Ni y Cu (en peso), respectivamente, fueron sintetizados y ensayados en las mismas condiciones experimentales. Los mismos, representados como Ni₃Cu₂LaZrT, mostraron actividades catalíticas aún menores comparados con sus homólogos de 4 % y 1 % de Ni y Cu, confirmando esta hipótesis (Fig. 4.1.8c).

4.1.3. Caracterización post reacción

Los espectros FTIR para los catalizadores NiLaZr700 (Fig. 4.1.9), tanto usados como sin usar, presentan bandas a 849, 1069, 1390 y 2346 cm^{-1} , similares a las reportadas en carbonatos superficiales en $\text{La}(\text{OH})_3$ [41]. El oxicarbonato de lantano, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, es un intermediario estable formado por reacción del CO_2 y La_2O_3 , pudiendo actuar como reservorio de carbón durante el ESR según la Ec. 26 [42-45]:



En el catalizador calcinado a 700 °C, el La_2O_3 no se encuentra integrado a la estructura del óxido mixto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y puede haber retenido, por lo menos parcialmente, su reactividad con el CO_2 para la formación de especies oxicarbonato. Para el catalizador sin usar, el CO_2 puede provenir de la descomposición térmica de los grupos oxalato durante el tratamiento térmico del precursor para la formación del catalizador [11]. Para el catalizador usado, el CO_2 puede provenir de la reacción de reformado. La presencia de estas especies en los catalizadores es de interés, ya que de acuerdo con la literatura los oxicarbonatos pueden favorecer la reacción de gasificación de residuos carbonosos aumentando la vida útil del catalizador [16, 43, 46]. En este mecanismo, los oxicarbonatos reaccionan con especies carbonosas formadas en la superficie de las partículas metálicas (C-M_n) para producir dos moléculas de CO por medio de la inversa de la reacción de Boudouard (Ec. 23) como es mostrado en la Ec. 26:



Las bandas correspondientes a estos carbonatos superficiales se ven mucho más atenuadas para NiLaZr850. La mayor estabilidad estructural del La integrado en la fase pirocloro parece disminuir su reactividad con el CO_2 , desfavoreciendo la formación de oxicarbonatos y/o carbonatos para este catalizador y posiblemente para el catalizador calcinado a 950 °C.

El catalizador NiLaZr700 usado durante el ESR a 650 °C fue caracterizado por XRD a distintos tiempos de reacción. Como se aprecia en la Fig. 4.1.10, a tiempo cero (catalizador únicamente reducido con hidrógeno en las mismas condiciones previas al ensayo de ESR) el catalizador consiste en una estructura predominantemente amorfa con picos bien definidos únicamente para la fase cristalina $\text{Ni}^{(0)}$ ($2\theta = 44,44^\circ, 51,90^\circ$).

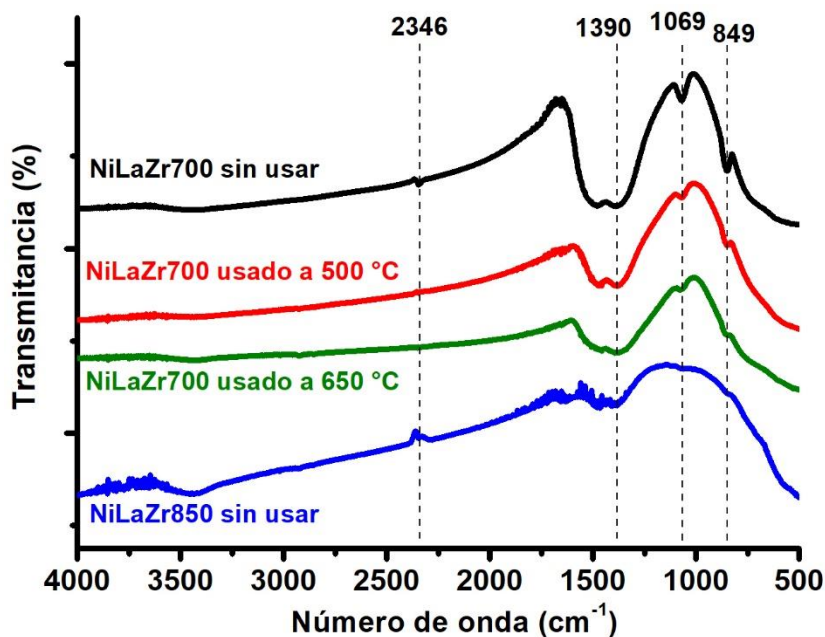


Fig. 4.1.9. Espectros FTIR para los catalizadores NiLaZrT.

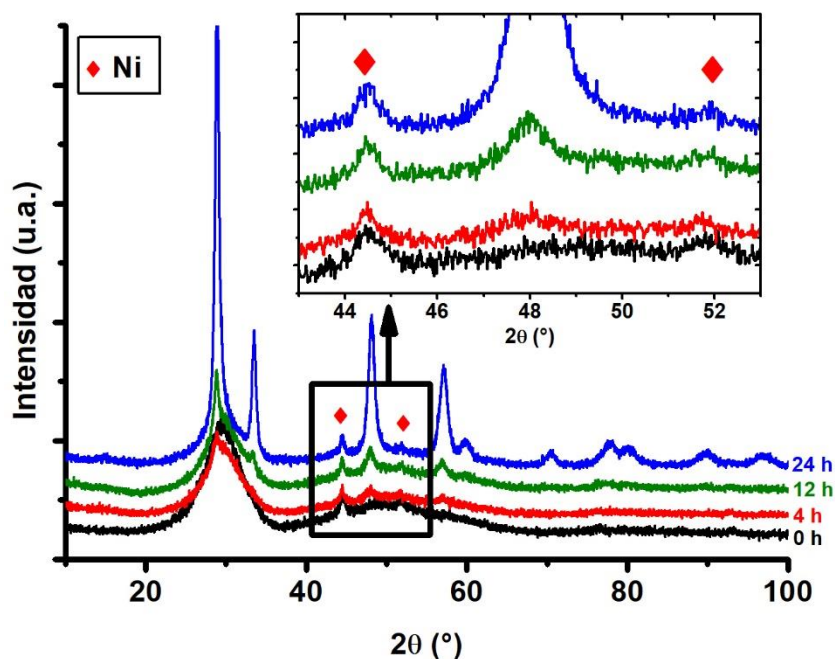


Fig. 4.1.10. Patrones de difracción de rayos X para el catalizador NiLaZr700 luego de su uso en el ESR a 650 °C durante distintos tiempos de reacción.

A medida que la reacción tiene lugar, se puede apreciar picos cada vez más definidos correspondientes al pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Para todos los casos, la fase cristalina Ni fue detectada con sus picos de difracción siempre ubicados en los mismos ángulos y mostrando una dispersión similar, de acuerdo con las similares áreas integradas. Para 0 h

Tabla 4.1.6. Ancho a la altura media del pico (FWHM) para el pico (1 1 1) del Ni en función del tiempo de reacción y el tamaño promedio de cristalita de Ni.

Tiempo (h)	2θ (°)	FWHM (°)	D_{Ni} (nm)
0	44,56	0,80	11,13
4	44,52	0,58	15,57
12	44,50	0,47	18,97

se aprecia una banda ancha de reflexión para el pico (1 1 1) del Ni, indicando incipiente cristalización para la obtención de cristalitas de Ni de pequeño tamaño. La Tabla 4.1.6 muestra los tamaños de cristalita para la fase Ni⁽⁰⁾ calculados mediante la ecuación de Scherrer, en donde se puede apreciar el aumento de tamaño de estos a medida que transcurre el tiempo de reacción. Empezando de un tamaño promedio de 11,10 nm al inicio de la reacción, luego de transcurridas las primeras 12 horas de ESR se alcanzó un tamaño promedio de 18,97 nm. Todos estos cambios estructurales pueden afectar las propiedades superficiales del catalizador (área específica, distribución de tamaño de poro, número de sitios activos de Ni, etc.) y, por consiguiente, su performance catalítica. Independientemente de esto, la actividad del catalizador NiLaZr700 para la producción de H₂ no se vio afectada durante las primeras 8 horas de reacción, tal cual se mostró en la Fig. 4.1.5d.

La Fig. 4.1.11 muestra los termogramas de los catalizadores NiLaZrT antes y después de su uso en el ESR. Para el catalizador NiLaZr700 reducido sin usar (Fig. 4.1.11a) se aprecia un aumento de masa a partir de los 400 °C correspondiente a la reoxidación de la fase Ni a NiO. Este proceso se extiende hasta el entorno de los 650 °C y el incremento de masa es cercano al máximo teórico de oxígeno necesario para la completa reoxidación de la fase Ni⁽⁰⁾. La pérdida de masa que tiene lugar a partir de 780 °C puede ser atribuida a la descomposición de los carbonatos de lantano sobre la superficie del catalizador en acuerdo con lo mostrado en la Fig. 4.1.9. Aunque la literatura reporta un rango amplio de temperaturas para su descomposición (entre 760 °C y 960 °C), este fenómeno es altamente dependiente de las condiciones experimentales y la naturaleza de la muestra [47-49]. Esta pérdida de masa puede estar parcialmente solapada con la liberación de oxígeno seguida de formación de vacancias de oxígeno en la red del pirocloro, consistente

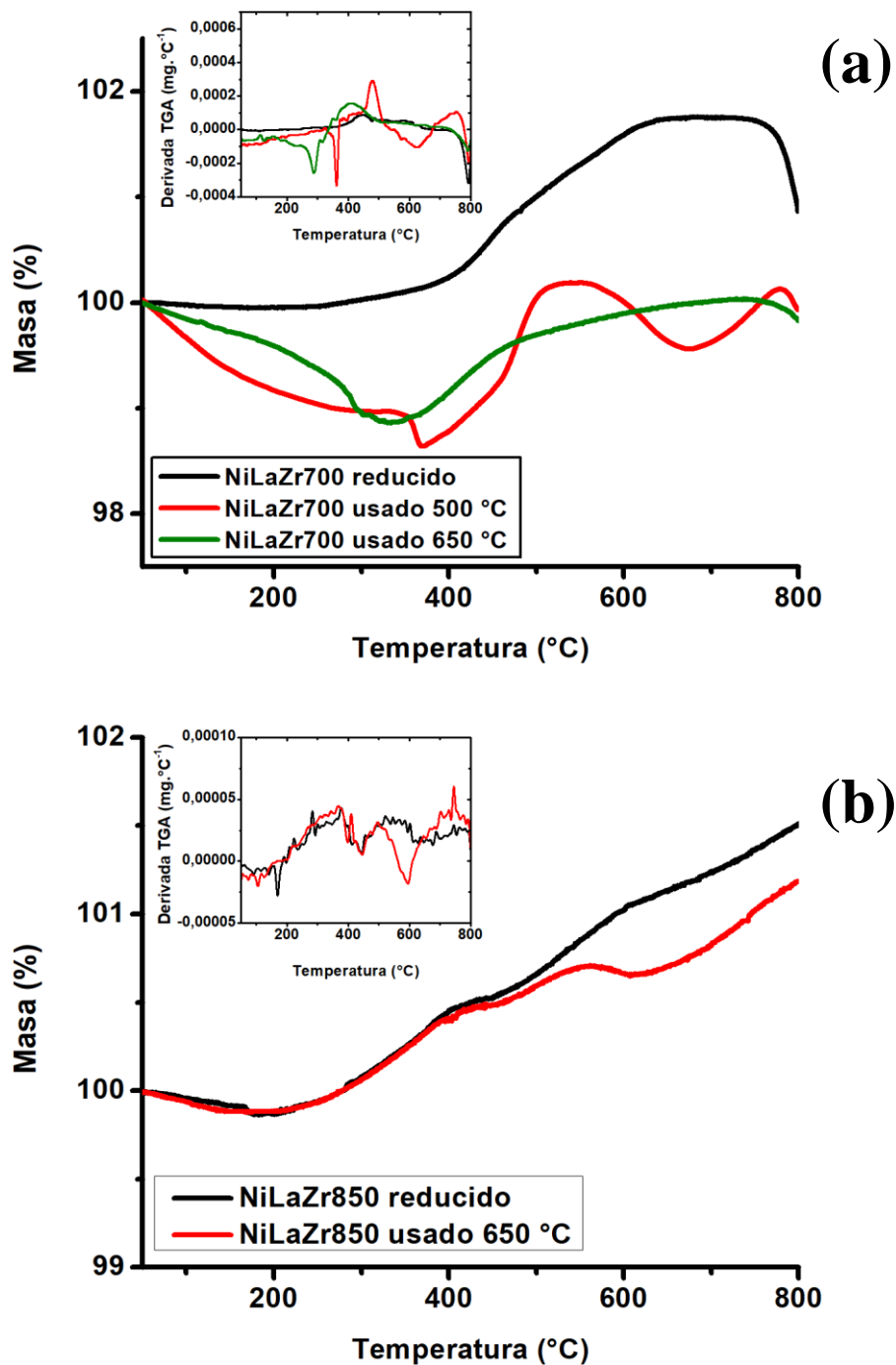


Fig. 4.1.11. Termogramas de los catalizadores NiLaZrT: a) NiLaZr700 reducido y luego de su uso en el ESR durante 8 horas; b) NiLaZr850 reducido y luego de su uso en el ESR durante 4 horas.

con los resultados de los TPR (Fig. 4.1.4a). Estas vacancias han sido reportadas de interés para reacciones de reformado catalítico a través del intercambio reversible de oxígeno entre el catalizador y distintos reactivos como carbón, CO₂ y H₂O, llevando a un aumento en la velocidad de gasificación de residuos carbonosos [50]. El mismo catalizador usado en el ESR muestra distintas pérdidas de masa, las cuales pueden ser adjudicadas a la

combustión y/o descomposición de diferentes especies carbonosas formadas en la superficie del catalizador durante el ESR. La deposición del carbón es un proceso dinámico y, como ya se ha descrito, los residuos pueden tomar distintas estructuras que pueden ser clasificadas de acuerdo a su temperatura de combustión [51-52]: i) residuos carbonosos de naturaleza más amorfa oxidados a baja temperatura (cerca a 450 °C), comúnmente llamados “carbón blando” formados por descomposición y/o disociación de hidrocarburos; ii) residuos carbonosos mucho más estables a la oxidación, comúnmente llamados “carbón duro”, de naturaleza más grafitica y más resistentes a la oxidación (cerca a 700 °C), generalmente atribuidos a la inversa de Boudouard (Ec. 23) y/o cracking de hidrocarburos a alta temperatura. La presencia de una disminución de masa cercana a los 300 °C para el catalizador usado indica la presencia de residuos carbonosos blandos depositados sobre el metal de transición [53]. Para el catalizador usado a 650 °C, el aumento de masa correspondiente a la reoxidación del Ni parece ocurrir a temperaturas ligeramente menores que para el catalizador reducido. Esto podría ser atribuido a cambios estructurales y/o texturales en la superficie del catalizador durante el ESR a alta temperatura que podrían favorecer su reoxidación. Como ya se ha visto en los XRD de los catalizadores usados, cambios importantes en la cristalinidad de este catalizador tienen lugar durante el ESR (Fig.4.1.10) que llevan a un mayor tamaño de cristalita de Ni (Tabla 4.1.6) y pueden llevar a una mayor reducibilidad de la fase Ni. La reducción en la velocidad de aumento de masa por encima de 430 °C puede ser atribuida a un solapamiento con la combustión de residuos carbonosos que llevan a una disminución de la masa. Adicionalmente, para el catalizador usado a 500 °C se aprecia una pérdida de masa empezando cerca de los 600 °C atribuible a residuos carbonosos más grafiticos. Seguida a esta, tiene lugar un aumento de masa atribuible a la reoxidación de fracciones de Ni más difícilmente oxidables. El catalizador NiLaZr850 reducido y sin usar muestra la misma reoxidación de la fase Ni a NiO que NiLaZr700, aunque, a diferencia de este último, se extiende hasta el máximo de temperatura empleado en el análisis (800 °C), indicando un mayor grado de interacción con el pirocloro presente en la estructura (Fig. 4.1.11b). Para el catalizador usado a 650 °C, en el rango de temperatura ambiente y 430 °C muestra el mismo perfil que el reducido sin usar, lo que sugiere una mayor estabilidad estructural de catalizador, en particular para la fracción de Ni segregada durante su uso en el ESR. Por encima de los 430 °C, el aumento de peso para el catalizador usado es menor que para el reducido, lo cual puede ser adjudicable al solapamiento con la combustión de residuos carbonos formados durante el ESR. También es apreciable la

presencia de residuos carbonosos duros oxidables a 600 °C, los cuales pueden ser los causantes de la leve desactivación para este catalizador vista en la Fig. 4.1.6a. Para el caso de los catalizadores NiCuLaZrT, el comportamiento fue similar al de sus homólogos conteniendo solo Ni.

La formación de residuos carbonosos en la superficie de los catalizadores también fue confirmada por microscopía TEM y EA.

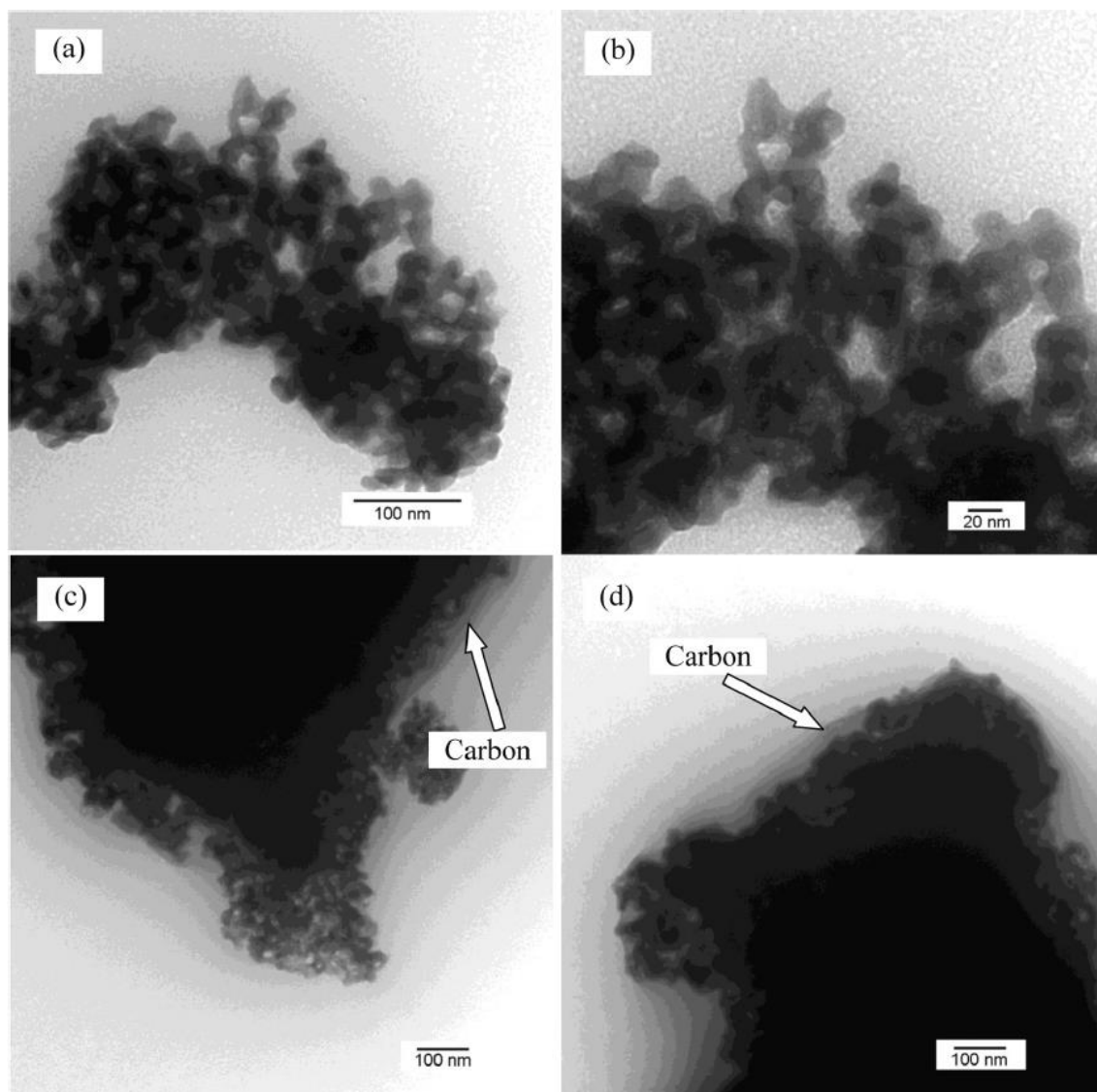


Fig. 4.1.12. Microscopías TEM de los catalizadores NiLaZr700 y NiCuLaZr700: a) y b) NiLaZr700 sin usar ni reducir; c) NiLaZr700 usado a 500 °C 12 h; d) NiCuLaZr700 usado a 500 °C 12 h.

En las microscopías TEM se aprecia que la morfología del catalizador NiLaZr700 sin reducir se encuentra compuesta de agregados de nanopartículas de tamaño uniforme de entre 20-30 nm (Fig. 4.1.12a y 4.1.12b). Los mismos agregados son observados en el catalizador usado a 500 °C por 12 horas, junto a residuos carbonosos depositados sobre

la superficie (Fig. 4.1.12c y 4.1.12 d). De acuerdo con estos resultados, no hay sinterización significativa del catalizador durante el ensayo a 500 °C.

La Tabla 4.1.7 muestra que las mayores cantidades de carbón elemental se encuentran en los catalizadores usados a 500 °C, con claras desactivaciones luego de 12 horas de reacción (Fig. 4.1.5.). En la misma tabla también son apreciables mayores relaciones atómicas H/C en los depósitos carbonosos para NiCuLaZr700, sugiriendo que estos son polímeros formados por condensación de especies intermediarias. Estos resultados son coherentes con las altas selectividades mostradas para estos intermediarios de reacción según la Tabla 4.1.5, debido a una menor capacidad de este catalizador para romper los enlaces C-C y C-H.

Tabla 4.1.7. Análisis Elemental de los depósitos carbonosos en los catalizadores NiLaZr700 y NiCuLaZr700 usados en el ESR durante 12 h.

Catalizador	T _{reac} (°C)	C (mg.g ⁻¹)	H/C
NiLaZr700	500	3,39	0,028
	650	0,40	-
NiCuLaZr700	500	1,16	0,134
	650	0,19	-

4.2. RESULTADOS - SISTEMAS Ni-La-Sn: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Ni Y LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

4.2.1. Caracterización

La Fig. 4.2.1 muestra los termogramas en atmósfera de aire para los precursores de los catalizadores Ni₅LaSnT obtenidos por precipitación de las sales metálicas y luego de ser secados en estufa a 80 °C. En la misma se aprecia una importante pérdida de masa en un amplio rango de temperaturas. Esta pérdida de masa, la cual ocurre en dos pasos (dos picos en la derivada), es común en hidróxidos metálicos y están asociadas a una primera pérdida de agua adherida sobre el soporte (T_{amb} -130 °C) y a una segunda pérdida de agua que involucra el pasaje de los hidróxidos a óxidos (200-400 °C) [54-55]. Para el precursor calcinado a 500 °C durante 12 h la pérdida de masa debida al pasaje de los hidróxidos a óxidos se hace casi indetectable hasta luego de los 600 °C en donde continúa disminuyendo levemente y casi no existen diferencias con el precursor calcinado 24 h.

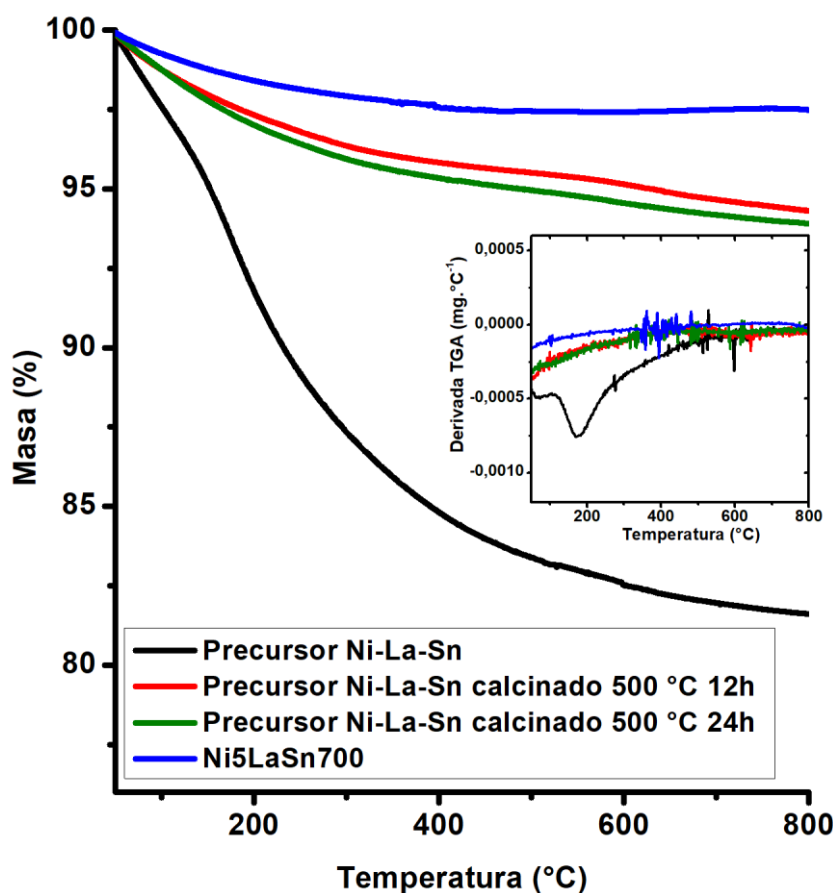


Fig. 4.2.1. Termogramas de los precursores Ni-La-Sn.

Luego de calcinar el precursor durante 2 horas a 700 °C para la obtención del catalizador Ni5LaSn700, la masa permanece casi invariante en todo el rango de temperaturas salvo una leve disminución inicial que puede ser adjudicada a la desorción de H₂O y/o CO₂ adsorbidos sobre la superficie del catalizador.

La Fig. 4.2.2 muestra los espectros de XRD de los catalizadores Ni₅LaSnT calcinados a distintas temperaturas y sin usar, en donde se aprecia un comportamiento similar al ya visto al de Ni-La-Zr previamente descritos. Para los catalizadores calcinados a 700 °C se aprecia un sólido de baja cristalinidad formado por la mezcla homogénea de los óxidos metálicos y para los calcinados a mayor temperatura un sistema cristalino bifásico formado por las fases NiO monoclinica ($2\theta = 32,20^\circ, 43,46^\circ, 63,12^\circ$) y el compuesto tipo pirocloro La₂Sn₂O₇ ($28,98^\circ, 33,46^\circ, 48,24^\circ, 57,12^\circ, 59,98^\circ$):

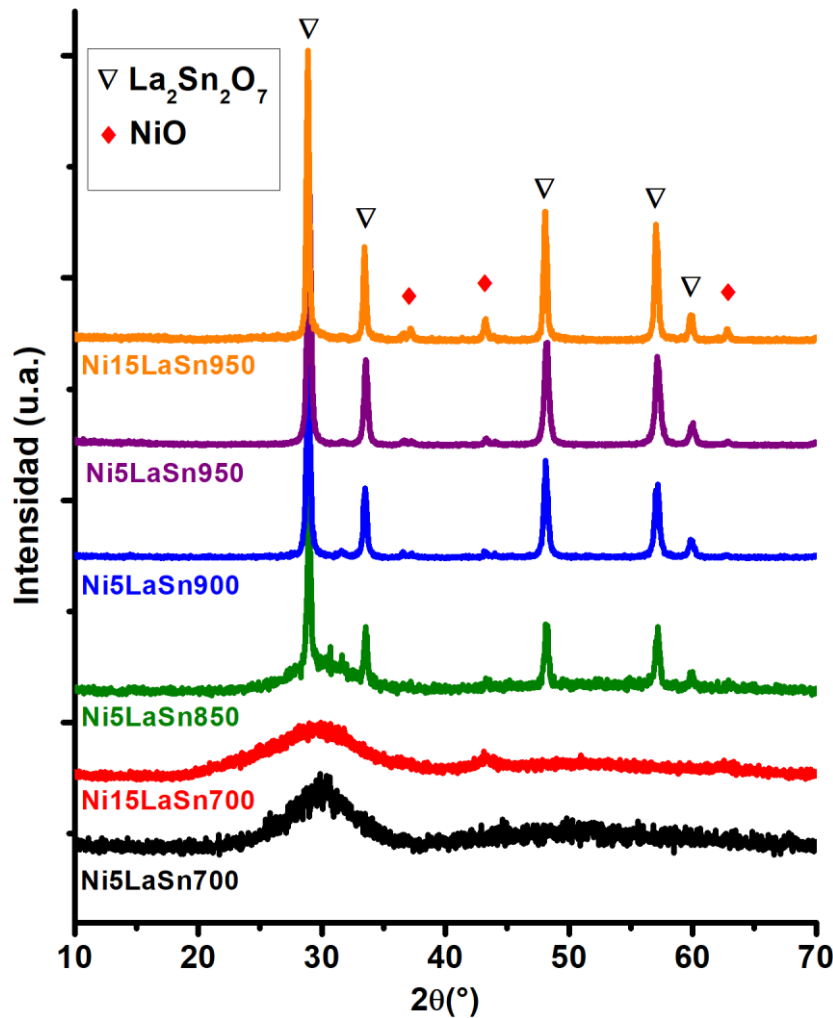
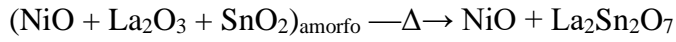


Fig. 4.2.2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni_xLaSnT.

Los pequeños corrimientos en los ángulos del pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ respecto a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 28,74^\circ, 33,31^\circ, 47,83^\circ, 56,76^\circ, 59,35^\circ$) hacia ángulos mayores son coherentes con el menor radio iónico del Sn^{4+} ($r_{\text{Sn}^{4+}}=0,69 \text{ \AA}$) respecto al Zr^{4+} ($r_{\text{Zr}^{4+}}=0,84 \text{ \AA}$). La ausencia de señales para las fases La_2O_3 y SnO_2 para los catalizadores calcinados a mayor temperatura también indica que es posible lograr la total integración de estos óxidos para la formación de la fase pirocloro por medio de esta técnica de preparación.

En la misma figura también se aprecian los espectros para los catalizadores Ni15LaSnT, en donde se aprecia el mismo comportamiento y la aparición de las mismas bandas respecto a sus homólogos con 5 % de Ni. La única diferencia aparece en la mayor intensidad relativa para las bandas correspondientes a la fase NiO, resultado esperable debido a la mayor proporción másica de esta última.

La composición relativa de las fases (en peso) fue obtenida mediante la ecuación de Rietveld (Tabla 4.2.1). La cantidad de NiO es cercana a la teórica, confirmando de esta forma la ausencia de cantidades significativas de Ni^{+2} integrado dentro de la fase tipo pirocloro.

Tabla 4.2.1. Composición relativa de las fases cristalinas para los catalizadores NixLaSn950 según la ecuación de Rietveld.

Catalizador	NiO (%)	$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (%)
Ni5LaSn950	6	94
Ni15LaSn950	14	86

La Fig. 4.2.3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores NixLaSnT. En la misma se aprecia que todas ajustan al modelo tipo IV con ciclos de histéresis tipo H1, indicando la presencia de un material no poroso con porosidad debida a los espacios interpartícula entre los agregados. La ausencia o poca presencia de microporos fue verificada también por la falta de ordenada en el origen del gráfico t-plot. Comparando las isotermas de los distintos catalizadores Ni5LaSnT (Fig. 4.2.3a) se puede apreciar que el calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta una mayor área específica (mayor volumen adsorbido para llenar la monocapa). No hay diferencias significativas en este sentido entre los catalizadores calcinados a mayores temperaturas ($850, 900$ y $950 \text{ }^\circ\text{C}$). Para estos mismos catalizadores, el ciclo de histéresis se mueve hacia presiones relativas mayores respecto al calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando la presencia de mesoporos de mayor tamaño.

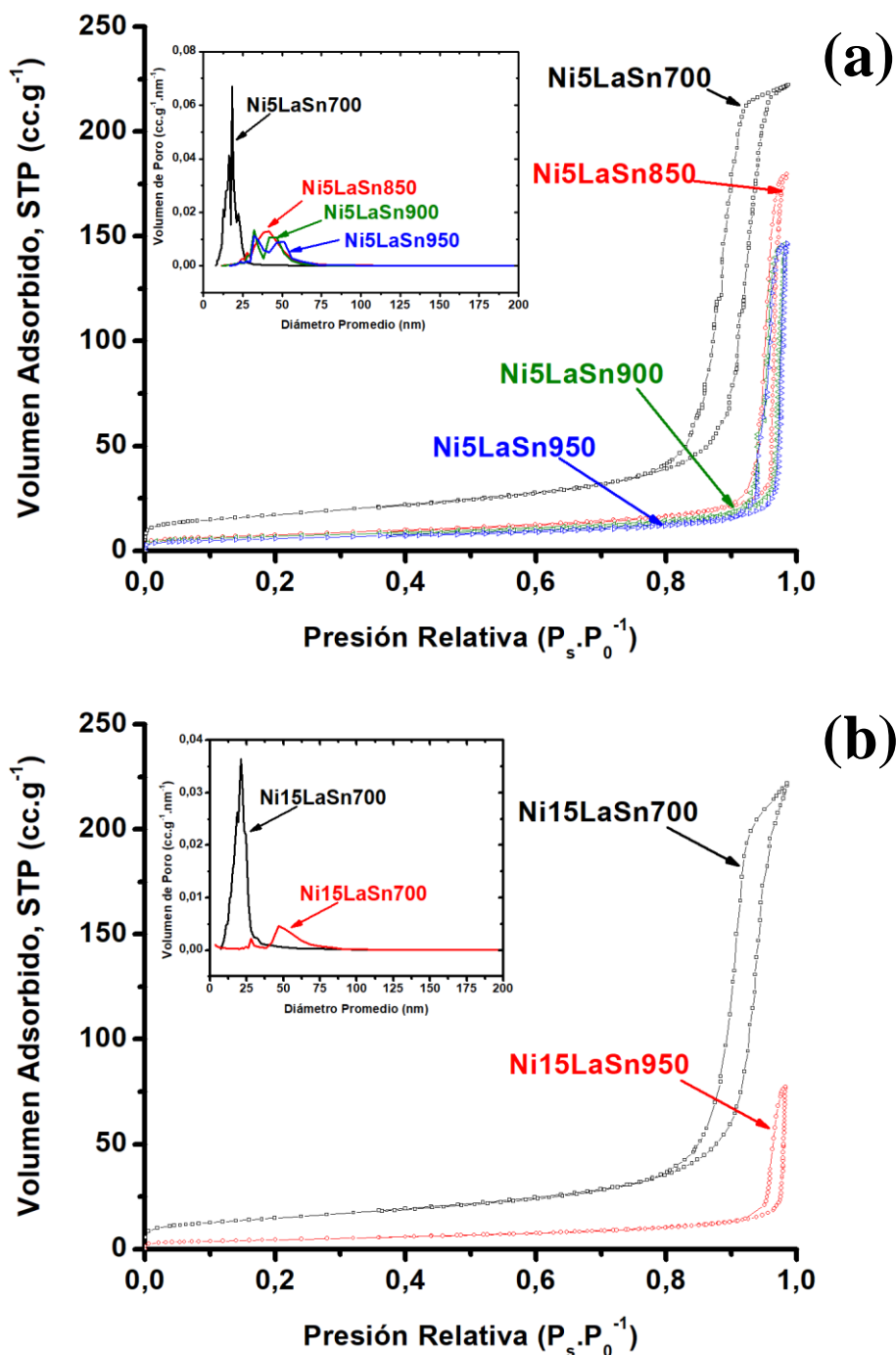


Fig. 4.2.3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores Ni_xLaSnT : a) Ni_5LaSnT ; b) $Ni_{15}LaSnT$. Distribución de poro para los mismos catalizadores en el recuadro interno de las figuras.

que acompañan a la disminución del área específica. Este hecho se atribuye a la sinterización que elimina los microporos y deja los de mayor diámetro (meso y macroporos), además de reducir el área específica. La distribución de poro de estos mismos catalizadores puede apreciarse en el recuadro de la Fig. 4.2.3a. El corrimiento del

máximo hacia mayores diámetros de poro con el incremento de la temperatura de calcinación es consistente con lo anteriormente observado. Las isothermas para los catalizadores Ni15LaSnT pueden apreciarse en la Fig 4.2.3b y siguen las mismas tendencias que para sus homólogos con 5 % de Ni.

Las propiedades texturales de todos los catalizadores sin usar son mostradas en la Tabla 4.2.2. Una marcada disminución en el área específica de los catalizadores desde 59,4 hasta 20,8 m².g⁻¹ tiene lugar con el incremento en la temperatura de calcinación para los catalizadores Ni5LaSnT, mientras el diámetro promedio de poro aumenta de 24,9 a 44,2 nm, como fue visto en las isothermas de adsorción-desorción de N₂. El incremento en el contenido de Ni de 5 % a 15% lleva a una disminución del área específica de 59,4 a 52,8 m².g⁻¹ para el catalizador calcinado a 700 °C y de 21 a 16 m².g⁻¹ para el calcinado a 950 °C, como consecuencia de un mayor recubrimiento del espacio de los poros por parte de la fase NiO.

Tabla 4.2.2. Propiedades texturales de los catalizadores NixLaSnT.

Catalizador	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	D _{Poro} (nm)
Ni5LaSn700	59,4	24,9
Ni5LaSn850	27,1	44,3
Ni5LaSn900	24,5	37,4
Ni5LaSn950	20,8	44,2
Ni15LaSn700	52,8	28,0
Ni15LaSn950	16,2	16,3

La estabilidad estructural de los catalizadores NixLaSnT en atmósfera reductora fue caracterizada por XRD. La Fig. 4.2.4a muestra los patrones XRD de los catalizadores NixLaZr700 luego de 1 hora de reducción en H₂ puro y 650 °C previa a los ensayos de ESR. Para el catalizador Ni5LaSn700 se aprecian bandas bien definidos (2θ = 30,54°, 31,92°, 43,86°, 44,90°) correspondientes a la fase Sn⁽⁰⁾. Es bien sabido que la reducción del Sn⁴⁺ y Sn²⁺ a Sn⁽⁰⁾ tiene lugar en atmósferas reductoras y temperaturas de entre 420-600 °C [56], similares a las usadas en los ensayos de reformado catalítico y puede ser promovida por el efecto spillover del H₂ inducida por el Ni metálico [57]. No se detectaron bandas para la fase Ni⁽⁰⁾ debido a que, probablemente, se encuentre completamente recubierta por Sn⁽⁰⁾. En este sentido, Bobadilla y col. han reportado

resultados de XPS para catalizadores del tipo Ni-Sn soportados sobre óxidos mixtos CeMgAl, mostrando la presencia de partículas bimetálicas Ni-Sn compuestas de un núcleo central de Ni rodeado de una capa rica en Sn⁽⁰⁾ [58]. Este comportamiento se puede explicar por una preferencia termodinámica de los átomos de Sn en segregarse sobre las capas más externas del Ni que permanecer dentro del bulk, principalmente debido a que el mayor radio del Sn respecto al del Ni promueve su segregación para compensar los efectos de la tensión superficial [59].

El catalizador Ni15LaSn700 reducido muestra bandas correspondientes a distintos compuestos intermetálicos de estequiometría Ni_xSn_y, los cuales en conjunto pueden considerarse como una única aleación NiSn con una estequiometría 1:1 ($2\theta = 39,32^\circ$, $41,98^\circ$, $44,85^\circ$). Diferentes estequiometrías han sido reportadas para compuestos intermetálicos Ni-Sn: Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn [60]. La relación atómica nominal para este catalizador es aproximadamente 1:1, por lo que se concluye que la totalidad del Ni y del Sn están formando parte del compuesto intermetálico desde el inicio de la reacción de ESR. La presencia del La(OH)₃ también revela que la incipiente asociación entre el La y el Sn para la formación del pirocloro es afectada por la reducción del Sn⁴⁺ a Sn⁽⁰⁾, dejando al La estabilizado en la forma del hidróxido.

Los patrones de XRD para los catalizadores Ni_xLaSn950 reducidos son mostrados en la Fig. 4.2.4b. La presencia de la fase pirocloro La₂Sn₂O₇ luego de su reducción previa a los ensayos de ESR es observada en los dos catalizadores, mostrando que el Sn⁴⁺ no es reducido tan fácilmente como en los catalizadores de baja cristalinidad calcinados a 700 °C. La alta estabilidad química de este pirocloro ha sido reportada en atmósferas reductoras de hasta 700 °C [57]. Bandas correspondientes a un compuesto intermetálico NiSn con una estequiometría Ni₃Sn son claramente observadas en el catalizador Ni15LaSn950 reducido 1 hora ($2\theta = 39,32^\circ$, $41,98^\circ$, $44,9^\circ$). Estas mismas señales son casi indetectables para el catalizador Ni5LaSn950, probablemente como resultado de la menor cantidad del compuesto intermetálico en la muestra. Todos estos resultados muestran que parte del Sn⁴⁺ presente puede haberse reducido, principalmente en las cercanías de las partículas de Ni gracias al efecto spillover del H₂. La Fig. 4.2.4b también muestra los cambios que acompañan a la estructura del Ni15LaSn950 durante tiempos de reducción más prolongados. Las señales del pirocloro siguen siendo claramente visibles luego de 24

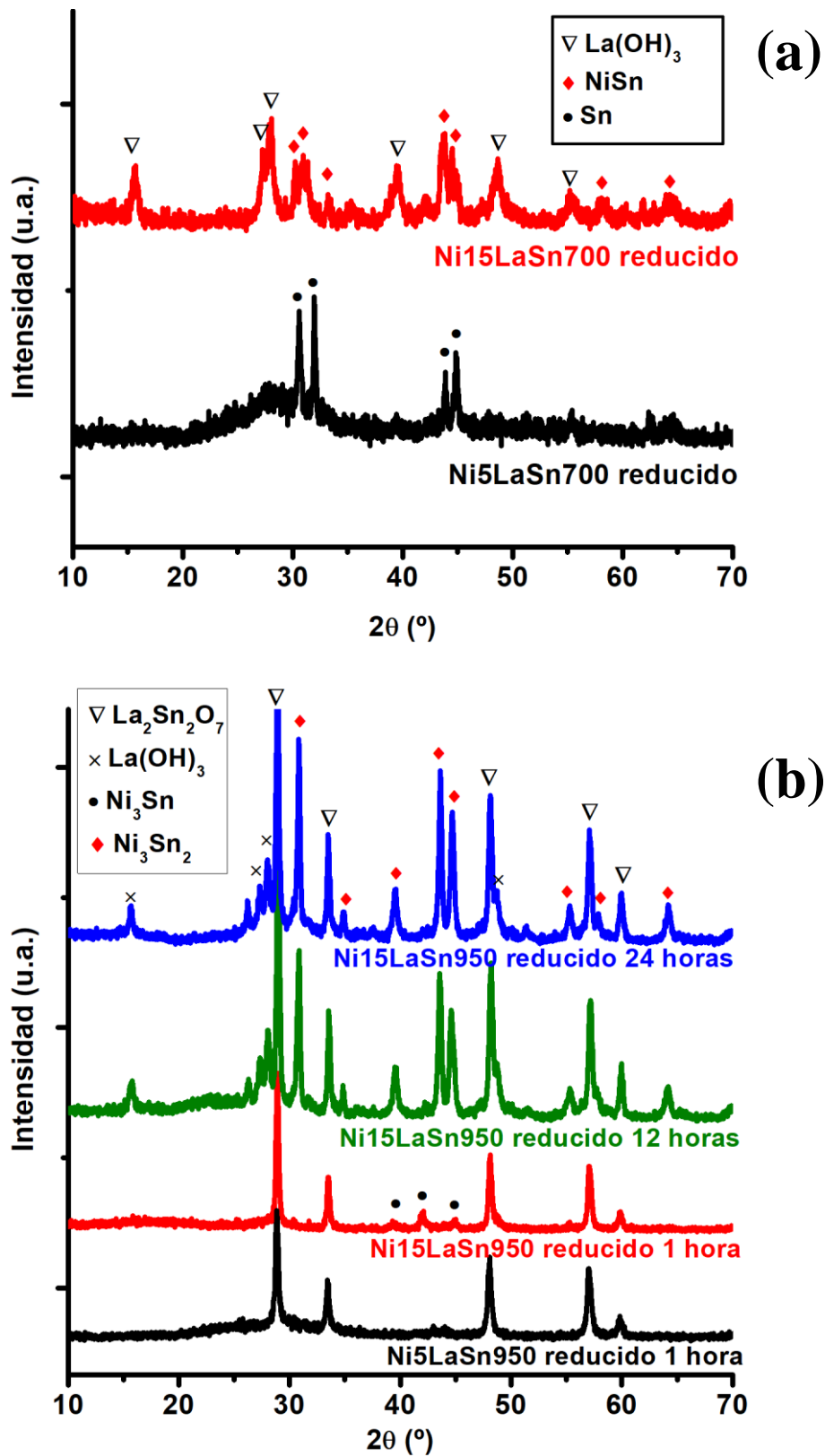


Fig. 4.2.4. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni_xLaSnT reducidos: a) Ni_xLaSn700; b) Ni_xLaSn950 reducido durante diferentes tiempos.

horas de reducción, confirmando su gran estabilidad térmica en atmósferas altamente reductoras, como las típicamente usadas en el reformado catalítico. La composición del compuesto intermetálico NiSn se ve afectada, cambiando de una relación inicial de 3:1 hasta una relación final de 2,7:2, cercana a la del compuesto intermetálico Ni₃Sn₂ ($2\theta = 30,82^\circ, 34,88^\circ, 43,64^\circ, 44,64^\circ, 55,12^\circ, 57,88^\circ, 64,18^\circ$). Señales correspondientes a la fase La(OH)₃ también aparecen, demostrando que un colapso parcial de la fase pirocloro puede tener lugar en estas condiciones experimentales. El análisis de Rietveld (Tabla 4.2.3) muestra que a las 12 horas de reducción la fase Ni₃Sn₂ fue un 38% en peso con un tamaño promedio de cristalita de 20,1 nm y a las 24 horas de reducción fue 42 % en peso con un tamaño promedio de cristalita de 39,9 nm. Todos estos resultados muestran como la destrucción parcial de la estructura tipo pirocloro tiene lugar con el tiempo, aunque con poca diferencia entre las 12 y las 48 horas, dando como resultado una fase activa más rica en Sn. Adicionalmente se puede apreciar el fenómeno de sinterización de las partículas del catalizador en las condiciones de la reacción.

Tabla 4.2.3. Análisis de Rietveld para el catalizador Ni₁₅LaSn₉₅₀ a diferentes tiempos de reducción.

T _{reducción} (h)	Ni ₃ Sn ₂ (%)	Diámetro promedio de cristalita (nm)	
		Ni ₃ Sn ₂	La ₂ Sn ₂ O ₇
12	38	20,1 (10)	20,3 (7)
24	42	39,9 (12)	37,1 (8)

4.2.2. Ensayos de reformado

La Tabla 4.2.4 muestra los principales resultados de los ensayos de ESR utilizando los catalizadores Ni_xLaSnT a 500 °C y 650 °C. Conversiones significativas de etanol fueron logradas con los catalizadores Ni₅LaSnT a 500 °C (92,3% y 98,1% para Ni₅LaSn700 y Ni₅LaSn950, respectivamente) y conversiones superiores al 99% a 650 °C. A pesar de ser altas las conversiones son menores si se las compara con los catalizadores NiLaZrT usados a las mismas temperaturas, mostrando en forma general que la sustitución de Zr⁴⁺ por Sn⁴⁺ en la estructura lleva a una menor actividad catalítica a pesar del aumento en el área específica. Un aumento significativo de los rendimientos de H₂ tiene lugar con el aumento de la temperatura de reacción, llegando, a 650 °C, a valores de 0,44 y 0,29 para Ni₅LaSn700 y Ni₅LaSn950, respectivamente. Las selectividades de los principales C₁ esperados (CH₄, CO, CO₂) también siguen esta tendencia creciente, probablemente por el aumento en la conversión de etanol.

Acetaldehído y acetona fueron encontrados en grandes cantidades en los ensayos a 500 °C, principalmente para Ni₅LaSn700. Estos resultados indican que la deshidrogenación del etanol para la formación de acetaldehído sigue teniendo lugar como el primer paso del mecanismo según la Ec. 4. Las reacciones de condensación aldólica que llevan a la formación de acetona a partir de acetaldehído (Ec. 9) también ocurren sobre todo en los ensayos a baja temperatura, indicando la presencia de sitios activos básicos en la superficie del catalizador [18-21]. Las bajas selectividades de CH₄ y CO a 500 °C revelan la pobre actividad de estos materiales para la ruptura de los enlaces C-C del acetaldehído (Ec. 8) que llevan a la formación de acetona. A 650 °C la alta selectividad para CH₄, principalmente para Ni₅LaSn950 (10,5 %), también revelan la pobre actividad para su reformado, coherente con los resultados obtenidos por Wang y col. para el reformado de CH₄ con vapor de agua usando catalizadores de Ni soportados sobre el pirocloro La₂Sn₂O₇ [57]. Productos del tipo C₂ y C₃ (etileno, etano, propileno, propano) aparecen en cantidades variables y su formación generalmente está vinculada a la presencia de sitios ácidos y básicos en la superficie del catalizador a partir de las Ec. 5, 15, 24 y 25. Como ya se ha mencionado previamente, la deshidratación del etanol para la producción del etileno tiene lugar en sitios ácidos, aunque también en menor medida puede tomar lugar en sitios básicos. De forma simplificada, el mecanismo sugerido por la bibliografía para la obtención de propileno a partir de etanol implica las siguientes etapas [25]: etanol → acetaldehído → acetona → propileno. Los sitios ácidos y básicos de este catalizador

pueden ser proporcionados por el óxido mixto La-Sn. El SnO₂ es conocido por su naturaleza anfótera con un leve carácter ácido, que puede mover el punto isoeléctrico a valores de pH menores por adición de óxidos de tierras raras de mayor alcalinidad [61-65].

Para Ni₁₅LaSn₇₀₀, los rendimientos de H₂ y la selectividad de productos no varía apreciablemente respecto a los presentados para Ni₅LaSn₇₀₀ en los ensayos a ambas temperaturas, con solo una menor selectividad de acetaldehído en el ensayo a 500 °C. Una marcada mejora en la performance catalítica con el aumento de la carga de Ni en el catalizador hubiese sido lo esperado, de acuerdo con resultados previos en el reformado de otros alcoholes [66]. La escasa influencia de la carga nominal de Ni observada para los catalizadores Ni_xLaSn₇₀₀ puede ser relacionada con las altas cantidades de Sn⁽⁰⁾ formado luego de la reducción previa a los ensayos de reformado debida a la baja cristalinidad del sólido, tal como se pudo apreciar en la Fig. 4.2.4a. Ha sido reportado que para sistemas intermetálicos Ni-Sn la actividad catalítica tiende a disminuir significativamente con el aumento de la cantidad de Sn en la aleación [58-60]. Debido a esto, la contribución del Sn en la actividad catalítica debe ser predominante para estos catalizadores, sin importar la cantidad de Ni en los mismos. A diferencia de lo anterior, varias diferencias son apreciables para el catalizador Ni₁₅LaSn₉₅₀. Por un lado, las selectividades de CH₄ y CO a 500 °C fueron significativamente mayores respecto a su homólogo con 5% de Ni, lo cual muestra una mayor actividad de los sitios activos para la ruptura de los enlaces C-C y C-H. Las menores selectividades de acetaldehído a ambas temperaturas de reacción son concordantes con este resultado. Por otro lado, los rendimientos de H₂ fueron duplicados respecto a Ni₅LaSn₉₅₀ a ambas temperaturas de reacción (0,30 respecto a 0,14 a 500 °C y 0,64 respecto a 0,29 a 650 °C), confirmando de esta forma la marcada influencia de la carga de Ni en la performance catalítica. Cuando este catalizador se compara con el que contiene la misma carga de Ni pero calcinado a menor temperatura (Ni₁₅LaSn₇₀₀), Ni₁₅LaSn₉₅₀ presenta una menor área específica, por lo que su mayor actividad debe estar relacionada a los cambios en las propiedades de los sitios activos luego de la calcinación a 950 °C. Tal como se muestra en los patrones de XRD para este catalizador reducido (Fig. 4.2.4b), los compuestos intermetálicos más ricos en Ni (Ni₃Sn y Ni₃Sn₂) formados en este catalizador pueden ser los responsables de la mejora en la actividad catalítica para esta serie.

Con el objetivo de cuantificar la contribución del Ni en la actividad catalítica, óxidos mixtos La-Sn (LaSnT) fueron sintetizados por medio de la misma técnica utilizada para los catalizadores Ni_xLaSnT y ensayados en la reacción de ESR a las mismas temperaturas. Estos óxidos mostraron actividad en la reacción, pero en un menor grado que Ni_xLaSnT. A 650 °C, las conversiones de etanol llegaron a 90% y 87% y los rendimientos de H₂ a 0,27 y 0,17 para LaSn700 y LaSn950, respectivamente. La actividad catalítica del SnO₂ dopado con tierras raras en el reformado de etanol ha sido reportada, con H₂, etileno y acetaldehído como productos principales [62].

La Fig. 4.2.5 muestra la evolución de los principales productos gaseosos en función del tiempo durante el ESR a 500 °C y 650 °C utilizando los catalizadores Ni₅LaSnT calcinados a 700 y 950 °C. A 500 °C, ambos catalizadores mostraron rendimientos de H₂ similares (cerca de 0,24) pero solo para el catalizador calcinado a 700 °C permaneció constante en el tiempo (Fig. 4.2.5a y 4.2.5b). La constante disminución de los rendimientos de H₂ para Ni₅LaSn950 ($R_{H_2,final} = 0,08$) y de los principales productos del tipo C₁ evidencian que fenómenos de desactivación, como puede ser el envenenamiento de sitios activos por formación de residuos carbonosos y/o cambios en sus propiedades químicas, ocurren en las condiciones de la reacción. Monóxido de carbono (CO) no fue detectado en los ensayos a 500 °C, indicando que en estas condiciones de reacción la ruptura de los enlaces C-C no ocurre de forma significativa y que la mayor parte del H₂ formado proviene de la deshidrogenación del etanol para dar acetaldehído como producto final. Los bajos rendimientos de CH₄ para estos mismos ensayos (0,002 y 0,006 para Ni₅LaSn700 y Ni₅LaSn950, respectivamente) son coherentes con esta explicación. A 650 °C, para el catalizador Ni₅LaSn700 no se observaron variaciones significativas en los principales productos gaseosos a ($R_{H_2} = 0,44$; $R_{CH_4} = 0,09$; $R_{CO} = 0,13$; $R_{CO_2} = 0,44$) (Fig. 4.2.5c). El etanol no convertido y los intermediarios condensables (acetona y acetaldehído) analizados en las trampas frías correspondientes al inicio y al final del ensayo fueron encontrados en cantidades similares. Todos estos resultados indican que la actividad catalítica para este catalizador permanece constante por lo menos en las primeras 8 horas de operación. Al igual que para el catalizador calcinado a 700 °C, para Ni₅LaSn950 se aprecia una actividad catalítica constante, aunque con rendimientos levemente menores ($R_{H_2} = 0,29$; $R_{CH_4} = 0,15$; $R_{CO} = 0,07$; $R_{CO_2} = 0,40$) (Fig. 4.2.5d). Para este mismo catalizador, el incremento en los rendimientos de etileno desde 0,04 hasta

Tabla 4.2.4. Conversión, selectividades y rendimientos en el ESR usando los catalizadores Ni_xLaSnT y los óxidos LaSnT en el rango de 500-650 °C.

Catalizador	T _{reac.} (°C)	X	Selectividad (%)								R _{H2}	R _{CO2}
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	C ₃	AcH	Acet		
Ni5LaSn700	500	92,3	52,0	0,2	-	19,3	0,1	0,1	18,9	9,4	0,23	0,25
	650	99,9	62,3	4,6	6,4	21,0	0,9	-	0,6	4,2	0,44	0,44
Ni5LaSn950	500	98,1	56,7	2,2	-	29,0	1,3	0,5	0,5	9,8	0,14	0,20
	650	99,8	55,9	10,5	4,7	26,2	1,9	-	0,6	0,2	0,29	0,40
Ni15LaSn700	500	96,2	57,9	0,4	-	24,0	0,1	0,1	6,5	11,0	0,25	0,31
	650	99,9	59,6	4,4	6,1	20,1	1,1	0,1	0,7	7,9	0,44	0,44
Ni15LaSn950	500	98,7	52,8	6,5	3,9	23,2	5,7	0,3	0,1	7,5	0,30	0,40
	650	100	63,7	4,7	4,2	26,7	0,7	-	-	-	0,64	0,79
LaSn700	650	92,7	50,4	11,2	2,8	23,2	1,3	0,3	4,7	6,1	0,27	0,38
LaSn950	650	86,7	37,2	9,3	4,6	17,6	10,9	0,1	19,0	1,3	0,17	0,24

Valores promedios correspondientes a las primeras 8 horas de reacción.

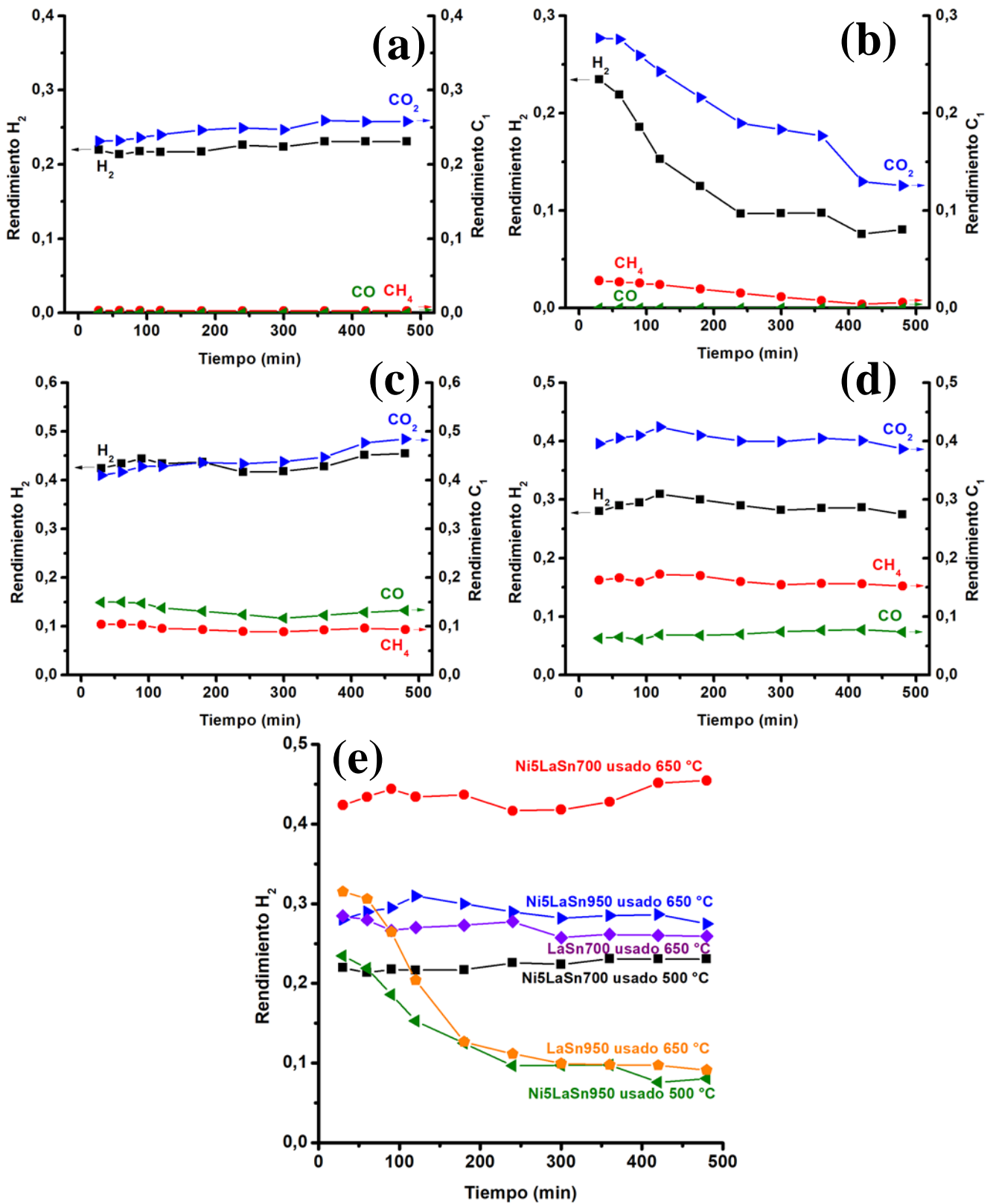


Fig. 4.2.5. Ensayos de ESR con los catalizadores Ni₅LaSnT: a) Ni₅LaSn700 a 500 °C; b) Ni₅LaSn950 a 500 °C; c) Ni₅LaSn700 a 650 °C; d) Ni₅LaSn950 a 650 °C; e) Rendimientos de H₂ para los catalizadores Ni₅LaSnT y LaSnT.

0,07 en la primer y segunda mitad del ensayo a 650 °C, respectivamente, y de 0,01 a 0,02 a 500 °C muestran que pequeños pero consistentes cambios en el catalizador ocurren durante los ensayos de ESR. Fajardo y col. reportaron la actividad del SnO₂ sin dopar y dopado con tierras raras (Y, Ce) para el ESR a una misma temperatura. Sus resultados mostraron que un incremento en la temperatura de calcinación en el SnO₂ dopado con Ce lleva a un incremento en la selectividad del etileno y una disminución en la de acetaldehído, debido a una menor interacción entre el SnO₂ y el dopante, lo que lleva a una superficie menos básica [62]. Este incremento en la selectividad de etileno muestra que el mismo comportamiento puede tener lugar en el catalizador aquí estudiado con La en lugar de Ce, debido a una pérdida en la interacción entre el Sn y el La durante la reacción. El óxido mixto LaSn950 mostró la misma tendencia con un incremento en la selectividad de este hidrocarburo de 0,20 a 0,34 en la primera y segunda mitad del ensayo, respectivamente

El comportamiento de los catalizadores Ni₁₅LaSnT en el ESR se muestra en la Fig. 4.2.6. A 500 °C, los mismos presentan características similares a las ya previamente observadas para sus homólogos con 5 % de Ni (Fig. 4.2.6a y 4.2.6b). Es decir, rendimientos de H₂ constantes (0,25) con ausencia de CO y bajas cantidades de CH₄ para el catalizador de baja cristalinidad (Ni₁₅LaSn700) y una marcada desactivación (R_{H2} desde 0,40 hasta 0,28) para el catalizador de mayor cristalinidad con el compuesto intermetálico Ni₃Sn como fase activa (Ni₁₅LaSn950). Probablemente, a esta temperatura de reacción, los depósitos carbonosos formados sobre los cristalitas de fase activa no pueden ser removidos de forma eficiente por los agentes gasificantes involucrados en el mecanismo. A 650 °C, no se aprecia desactivación para ambos catalizadores Ni₁₅LaSn700 y Ni₁₅LaSn950 (Fig. 4.2.6c y 4.2.6d), respectivamente. Cabe destacar que el catalizador Ni₁₅LaSn950 mostró los mayores rendimientos de H₂ de la serie (0,64) sin desactivación aparente, lo cual puede estar vinculado a una menor cantidad de depósitos de carbono en su superficie. Es bien conocida que la resistencia a la formación de residuos carbonosos en los catalizadores conteniendo Ni puede verse mejorada por elementos con estructura similar al C o pertenecientes a los grupos 14 y 15 de la tabla periódica (así como el Sn) [67-68]. En este sentido, el Sn presente en la aleación interrumpe la conectividad de los átomos de Ni, afectando de esta forma la difusión de los átomos de C sobre la superficie de las partículas de Ni y evitando de esta forma la nucleación del C [69]. Adicionalmente, la gasificación de los residuos carbonosos formados puede favorecerse por acción de los

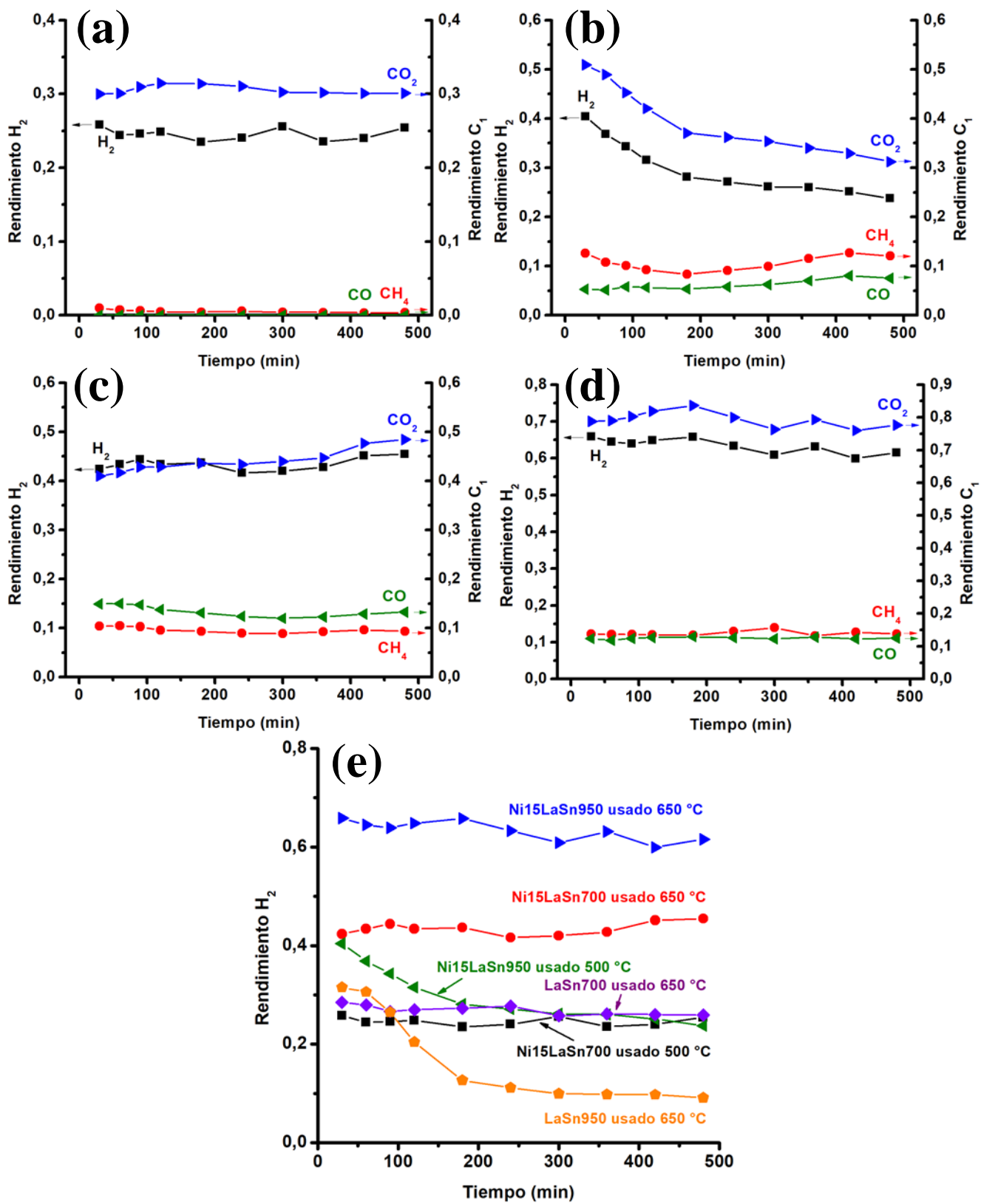


Fig. 4.2.6. Ensayos de ESR con los catalizadores Ni15LaSnT: a) Ni15LaSn700 a 500 °C; b) Ni15LaSn950 a 500 °C; c) Ni15LaSn700 a 650 °C; d) Ni15LaSn950 a 650 °C; e) Rendimientos de H₂ para los catalizadores Ni15LaSnT y LaSnT.

agentes gasificantes (H_2O , CO_2 , oxígeno de la red cristalina), contribuyendo al mantenimiento de la actividad catalítica. La quimisorción de estos agentes se favorece por las propiedades básicas del $La(OH)_3$, facilitando su reacción con el carbón depositado sobre la superficie. La formación de vacancias de oxígeno en el pirocloro $La_2Sn_2O_7$ tampoco es descartada, lo que facilitaría la migración del oxígeno desde el bulk hasta las cercanías de los cristalitas de fase activa donde podría participar en reacciones que facilitan la gasificación del carbón formado [70].

De forma similar a Ni_5LaSn_950 y $LaSn_950$, para el catalizador $Ni_{15}LaSn_950$ se aprecia una pérdida en las propiedades básicas de la superficie, evidenciado por un leve incremento en los rendimientos de etileno en la segunda mitad del ensayo respecto a la primera a ambas temperaturas de reacción (de 0,16 a 0,21 y de 0,030 a 0,036 para $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente).

La evolución de los principales productos gaseosos obtenidos en el ESR (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) fue seguida para el catalizador $Ni_{15}LaSn_950$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$ en un ensayo de larga duración (80 horas). La Fig. 4.2.7 muestra que los rendimientos de H_2 iniciales se mantienen constantes en un valor de 0,73 durante las primeras 12 horas. Seguido a esto, una disminución hasta alcanzar un nuevo valor de aproximadamente 0,60, así como un aumento en los rendimientos de CH_4 desde 0,16 hasta 0,23 son claramente observados y

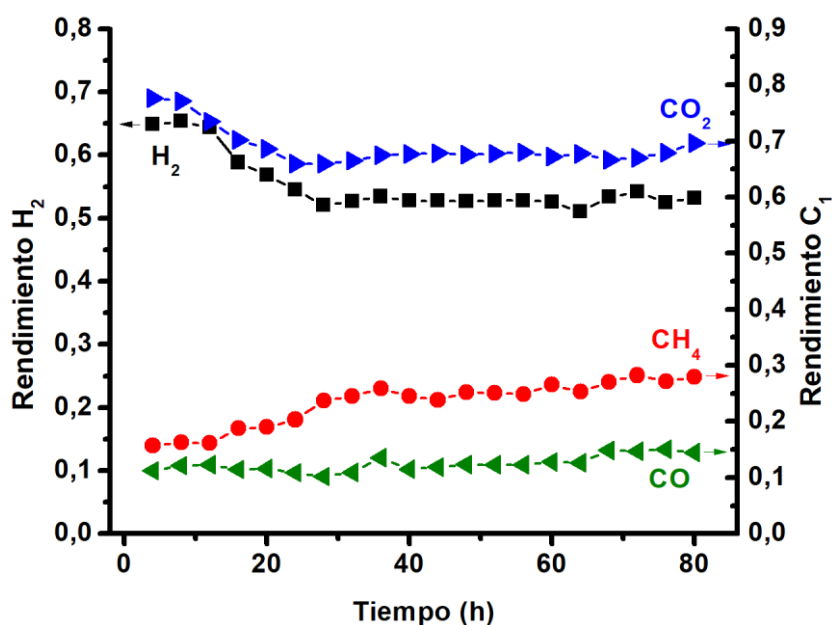


Fig. 4.2.7. Ensayo de larga duración (80 h) de ESR para el catalizador $Ni_{15}LaSn_950$. Temperatura de reacción: $650\text{ }^\circ\text{C}$.

estos valores se mantienen constantes hasta el final del ensayo. Estos resultados sugieren que este catalizador tiene una actividad altamente estable para la producción de mezclas gaseosas ricas en H₂ a partir del etanol, lo cual puede ser relacionado con una estructura mucho más estable, así como a una alta resistencia a fenómenos de desactivación.

4.2.3. Caracterización post reacción

El catalizador Ni15LaSn950 usado en el ESR a 650 °C fue sometido a ensayos XRD. En la Fig. 4.2.8 se aprecia que las señales pertenecientes al pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ no fueron significativamente afectadas luego de 80 horas de ensayo de ESR a 650 °C, mostrando de esta forma la gran estabilidad térmica y química de este compuesto bajo las condiciones experimentales aquí utilizadas. De acuerdo con la ecuación de Scherrer, no hubo variación significativa del tamaño promedio de cristalita para este óxido mixto entre las 8 y 80 horas de ensayo, indicando adicionalmente una alta resistencia a efectos de sinterización. El compuesto intermetálico Ni_3Sn formado durante la reducción previa del catalizador (usado 0 horas) se encuentra presente luego de 8 horas de uso, pero es parcialmente transformado a una estequiometría Ni_3Sn_2 al final del ensayo. Estos resultados sugieren que el compuesto Ni_3Sn puede ser el responsable de la alta actividad catalítica inicial observada en la Fig. 4.2.7, mientras que el compuesto Ni_3Sn_2 puede estar relacionado a la menor y constante actividad durante el resto del ensayo. El pico ancho cercano a los 26° puede ser asignado a pequeñas partículas de residuos carbonosos, probablemente carbonatos de lantano, formado en la superficie del pirocloro durante la reacción de reformado.

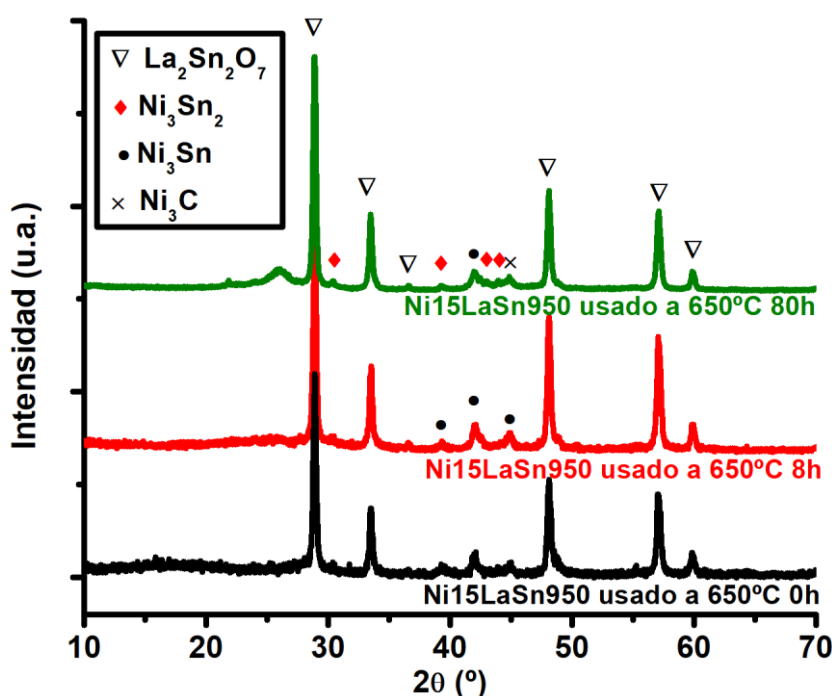


Fig. 4.2.8. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores Ni15LaSn950 usados en el ESR a 650 °C.

La Fig. 4.2.9 muestra los termogramas de los catalizadores NixLaSnT luego de su uso en el ESR durante 8 horas. El aumento de masa atribuible a la reoxidación del Ni⁽⁰⁾ y el Sn⁽⁰⁾ es apreciable partir de los 250 °C y esta es mayor para Ni15LaSnT, debido a la mayor carga nominal de Ni⁽⁰⁾ que presentan estos catalizadores (Fig. 4.2.9b y 4.2.9d). La menor temperatura de reoxidación de la fase metálica de los catalizadores NixLaSnT respecto a NiLaZrT y NiCuLaZrT (cerca a los 400 °C para estos últimos, Fig. 4.1.11) puede ser adjudicable a la menor temperatura de reoxidación del Sn (cerca a 150 °C) [71], la cual puede disminuir la temperatura de reoxidación del compuesto intermetálico formado junto al Ni. También son apreciables pérdidas de masa a distintas temperaturas atribuibles a la combustión y/o descomposición de residuos carbonosos superficiales formados durante el ensayo. Para el catalizador Ni5LaSn700 (Fig. 4.2.9a) se observan pérdidas de masa a relativamente bajas temperaturas (200 °C). Este resultado indica la presencia de residuos carbonosos blandos localizados sobre las partículas metálicas, probablemente formados por polimerización de intermediarios de reacción. Esto es coherente con la baja actividad en la ruptura de enlaces C-C y C-H mostrada por este catalizador debido a una fase activa rica en Sn (Tabla 4.2.4 y Fig. 4.2.5a), que lleva a bajos rendimientos de H₂. Para este catalizador las pérdidas de masa totales son equivalentes a 22 y 12 mg.g⁻¹ luego de los ensayos de reformado a 500 °C y 650 °C, respectivamente, en concordancia con una mayor velocidad de gasificación de los residuos carbonosos al aumentar la temperatura de reacción. Por otro lado, estas pérdidas son mayores a los contenidos de carbón determinados por la técnica de análisis elemental (Tabla 4.2.5), indicando que los depósitos carbonosos probablemente contengan cantidades significativas de otros elementos como H y O. De hecho, la presencia de H elemental fue detectada por medio de análisis elemental únicamente para los catalizadores NixLaSn700, confirmando la presencia de residuos carbonosos hidrogenados y siendo coherente con su baja temperatura de combustión en los análisis termogravimétricos. Los termogramas para su homólogo con 15 % de Ni (Fig 4.2.9b) difieren únicamente en un mayor aumento de masa debido a la reoxidación del Ni y menores cantidades de residuos carbonosos hidrogenados. Ambos catalizadores NixLaSn700 presentan una disminución en la masa a partir de 800 °C la cual puede ser atribuible a la descomposición de carbonatos de lantano sobre la superficie de los catalizadores. La formación de estas especies en los catalizadores calcinados a 700 °C puede ser atribuida a una mayor proporción de especies La₂O₃ y/o La(OH)₃ no integradas dentro de la estructura cristalina. Estos resultados indican que, a pesar de la baja actividad de los catalizadores NixLaSn700 en la ruptura

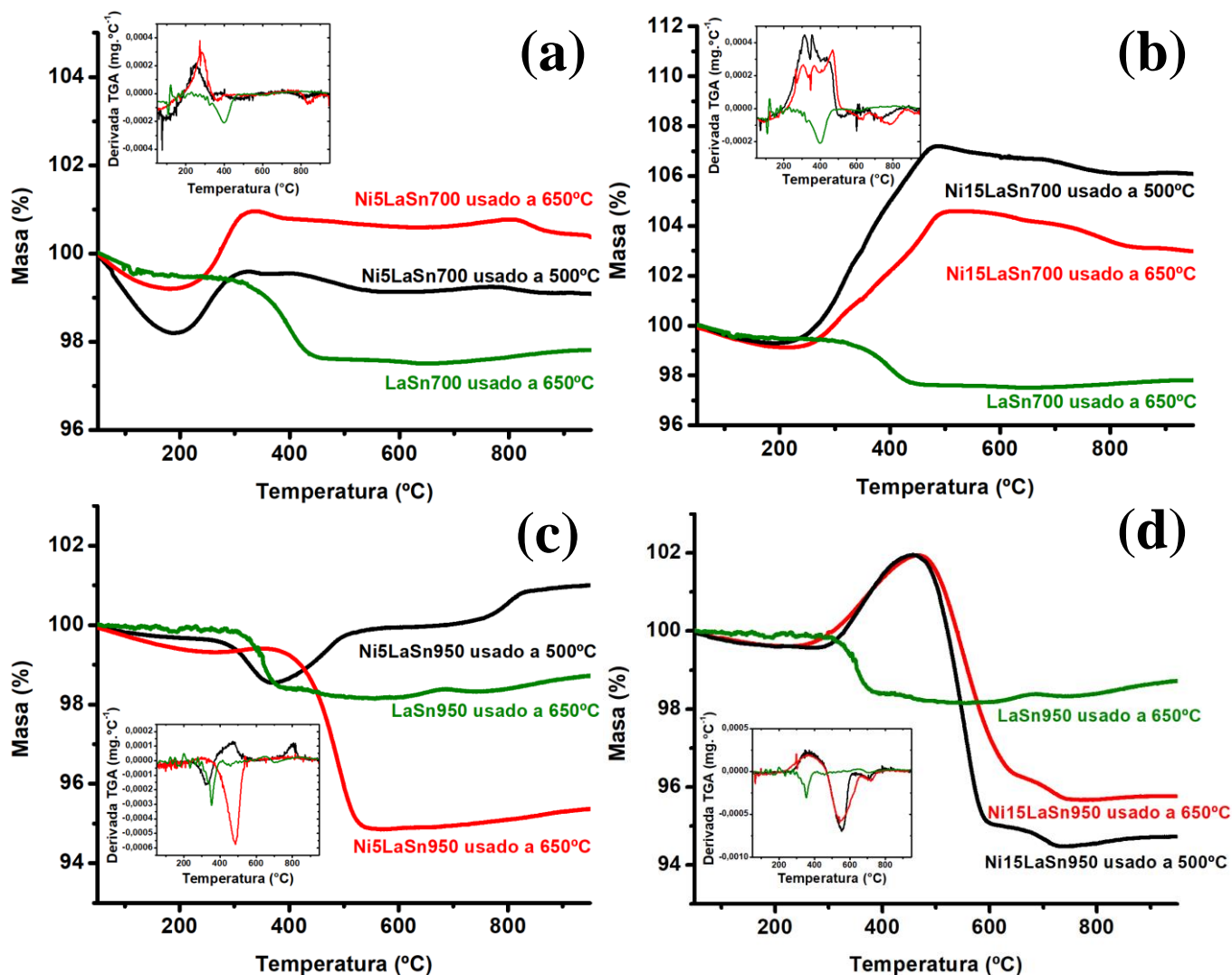


Fig. 4.2.9. Termogramas de los catalizadores Ni_xLaSnT y $LaSnT$ luego de su uso en el ESR: a) $Ni_5LaSn700$; b) $Ni_{15}LaSn700$; c) $Ni_5LaSn950$; d) $Ni_{15}LaSn950$.

de enlaces C-C y C-H, la fase activa rica en Sn junto a la presencia de carbonatos de La mantienen la actividad del catalizador constante sin desactivación aparente en los ensayos de ESR en las condiciones aquí estudiadas.

Para los catalizadores calcinados a 950 °C ($Ni_xLaSn950$) el aumento de masa correspondiente a la reoxidación del $Ni^{(0)}$ y $Sn^{(0)}$ es menor respecto al de sus homólogos calcinados a 700 °C (Fig. 4.2.9c y 4.2.9d). Esto puede ser explicado por la menor cantidad de Sn en su forma metálica presente en los catalizadores usados debido a su mayor estabilidad en su estado de oxidación +4 formando parte de la estructura pirocloro, tal como se mostró en los resultados de XRD de la Fig. 4.2.8. En el caso de $Ni_5LaSn950$, el bajo aumento en la masa puede también ser adjudicable a un solapamiento parcial con la combustión de pequeñas cantidades de residuos carbonosos blandos. Por el contrario, las

pérdidas de masa debidas a la combustión de residuos carbonosos son mayores para estos catalizadores que para NixLaSn700 y LaSnT: i) 15 mg.g⁻¹ y 52 mg.g⁻¹ para Ni5LaSn950 usado a 500 °C y 650 °C, respectivamente; ii) 74 mg.g⁻¹ y 62 mg.g⁻¹ para Ni15LaSn950 usado a 500 °C y 650 °C, respectivamente. Estos resultados indican una mayor tendencia para la formación de residuos carbonosos en estos catalizadores, lo cual puede ser atribuido a distintas causas: i) la presencia de una fase activa más rica en Ni, con mayor actividad que la presente en los catalizadores NixLaSn700, lo cual favorece reacciones secundarias que llevan a la formación de residuos carbonosos (cracking, deshidrogenación, Boudouard), debido a que la mayor cantidad de carbón elemental fue encontrada en Ni15LaSn950 usado a 500 °C (103,7 mg C.g⁻¹), explicando de esta forma su desactivación (Fig. 4.2.6b); ii) la menor área superficial para los catalizadores calcinados a 950 °C (Tabla 4.2.2) (y la consiguiente reducción de la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción del H₂O y el CO₂), lo cual disminuye la velocidad de gasificación de los residuos carbonosos; iii) cristalitas NiSn más grandes y de menor contacto con el óxido mixto que pueden favorecer la formación de residuos carbonosos. Los resultados del análisis elemental de la Tabla 4.2.5 son coherentes con esta mayor tendencia a la formación de residuos carbonosos y las diferencias en la cuantificación pueden ser adjudicadas al solapamiento con la reoxidación de los metales en los termogramas.

El catalizador Ni5LaSn950 usado a 500 °C es el único de los catalizadores calcinados a 950 °C que presenta una pérdida de masa por debajo de los 400 °C, indicando que la formación de residuos carbonosos blandos. Si bien este catalizador no mostró la mayor cantidad de residuos carbonosos de la serie a 500 °C (16,2 mg C.g⁻¹), la notoria disminución de los rendimientos de H₂ (Fig. 4.2.5c) indica que existen fenómenos de desactivación distintos al encapsulamiento de las cristalitas de fase activa. Probablemente debido a la baja cantidad de Ni, éste queda parcialmente recubierto con el Sn reducido contribuyendo a la disminución de la producción de H₂. El recubrimiento de sitios activos de Ni por parte de especies de Sn puede también prevenir la adsorción de moléculas de reactivo, como fue propuesto por Bobadilla y col. en el reformado con vapor de agua de glicerol utilizando catalizadores de Ni conteniendo Sn [58]. Para los otros ensayos con NixLaSn950, las pérdidas de masa empiezan a temperaturas mayores indicando que los residuos carbonosos proceden de descomposición de hidrocarburos, resultado coherente con la mayor actividad de estos catalizadores para la ruptura de enlaces C-C y C-H. La

mayor cantidad de carbón elemental fue encontrada en Ni15LaSn950 usado a 500 °C (103,7 mg C.g⁻¹), explicando de esta forma su desactivación (Fig. 4.2.6c). La mayor actividad lleva a mayores rendimientos de CO a través del cracking del acetaldehído (Ec. 8), pudiendo ocasionar la formación de residuos carbonosos más grafiticos por medio de la inversa de Boudouard (Ec. 23). La pequeña pérdida de masa a 680 °C observada para Ni15LaSn950 y Ni5LaSn950 usado a 650 °C es coherente con este razonamiento. Los aumentos de masa para estos catalizadores a altas temperaturas (720 °C) pueden ser atribuidos a fracciones de Ni⁽⁰⁾ y/o Sn⁽⁰⁾ menos segregadas de la fase cristalina y de mayor resistencia a la reoxidación.

Tabla 4.2.5. Análisis Elemental de los depósitos carbonosos en los catalizadores Ni_xLaSn_T y LaSn_T usados en el ESR durante 8 horas.

Catalizador	T _{reac} (°C)	C (mg.g ⁻¹)	H/C
Ni5LaSn700	500	4,0	0,25
	650	9,7	0,20
Ni5LaSn950	500	16,2	0
	650	70,0	0
Ni15LaSn700	500	5,2	0,27
	650	25,3	0,15
Ni15LaSn950	500	103,7	0
	650	62,6	0
LaSn700	650	20,0	0,30
LaSn950	650	20,5	0,21

Con el fin de obtener más información sobre la naturaleza de las especies formadas sobre la superficie de los catalizadores se realizó espectroscopía Raman de los mismos antes y después de los ensayos de ESR. La Fig. 4.2.10a muestra los espectros obtenidos para Ni_xLaSn₇₀₀, en donde claramente son visibles bandas a 130, 562, 786, 1099 y 2425 cm⁻¹, comúnmente asociadas a la presencia de carbonatos de lantano superficiales. La mayor intensidad de estas bandas en los catalizadores usados indica que estas especies son formadas durante los ensayos de ESR y su ancho sugiere que esta fase tiene dimensiones nanométricas. Es importante señalar que para Ni5LaSn700 usado las bandas correspondientes a los carbonatos de lantano no son tan claramente visibles y aparecen

bandas en 281, 337 y 454 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento, translación y rotación de los grupos OH y modos de translación del La en $\text{La}(\text{OH})_3$ [72]. Esta última fase se encuentra presente en ambos catalizadores $\text{Ni}_x\text{LaSn700}$ reducidos (Fig. 4.2.4a) y la presencia de bandas más claramente visibles para el catalizador conteniendo 5 % en Ni puede deberse a una mayor carga nominal de La respecto al catalizador conteniendo 15 % en Ni.

La Fig. 4.2.10b muestra los espectros Raman para los catalizadores $\text{Ni}_{15}\text{LaSn950}$. La intensidad de las bandas correspondientes a los carbonatos disminuye significativamente respecto a los catalizadores calcinados a 700 °C para el uso a 500 °C y están ausentes para el uso a 650 °C en las primeras 8 horas de reacción. Esto puede explicarse por una mayor estabilidad termodinámica del La integrado dentro de la fase pirocloro, lo cual reduce su reactividad con el CO_2 para formar los carbonatos. La descomposición del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tiene lugar a temperaturas ligeramente mayores a 700 °C, aunque esta temperatura depende de las condiciones experimentales y de la composición del gas [48]. La alta temperatura del ensayo, la baja disponibilidad de La_2O_3 en su forma libre y el aumento de velocidad de la gasificación de los residuos carbonosos pueden explicar la baja cantidad de carbonatos en el catalizador $\text{Ni}_{15}\text{LaSn950}$ usado a 650 °C. La Fig 4.2.10b también muestra bandas adicionales para $\text{Ni}_{15}\text{LaSn950}$ sin usar a 292, 392 y 500 cm^{-1} , las cuales pueden ser asociadas a la fase pirocloro [73]. La intensidad relativa de estas bandas disminuye drásticamente en los catalizadores usados, lo cual puede ser atribuido a fenómenos de fluorescencia enmascarando el espectro Raman. El recuadro interno de la Fig. 4.2.10b muestra los picos del pirocloro luego de una corrección por background, evidenciando de esta forma la presencia de esta fase en los catalizadores usados. La banda a 500 cm^{-1} es levemente visible para el catalizador $\text{Ni}_{15}\text{LaSn700}$ sin usar (Fig 10a), mostrando una incipiente formación de la fase pirocloro a pesar de la baja cristalinidad de este sólido. Las típicas bandas G y D (a 1600 y 1350 cm^{-1} , respectivamente) aparecen para el catalizador $\text{Ni}_{15}\text{LaSn950}$ usado durante 80 horas. La banda G es comúnmente asociada a modos Raman de primer orden de la hibridación sp^2 del carbón en la estructura grafítica y la banda D es relacionada a la presencia de defectos en la estructura grafítica. La relación entre la intensidad de estas bandas (comúnmente denotada como I_D/I_G) es frecuentemente utilizada para determinar el grado de grafitización y evaluar cualitativamente la densidad de defectos en la estructura grafítica.

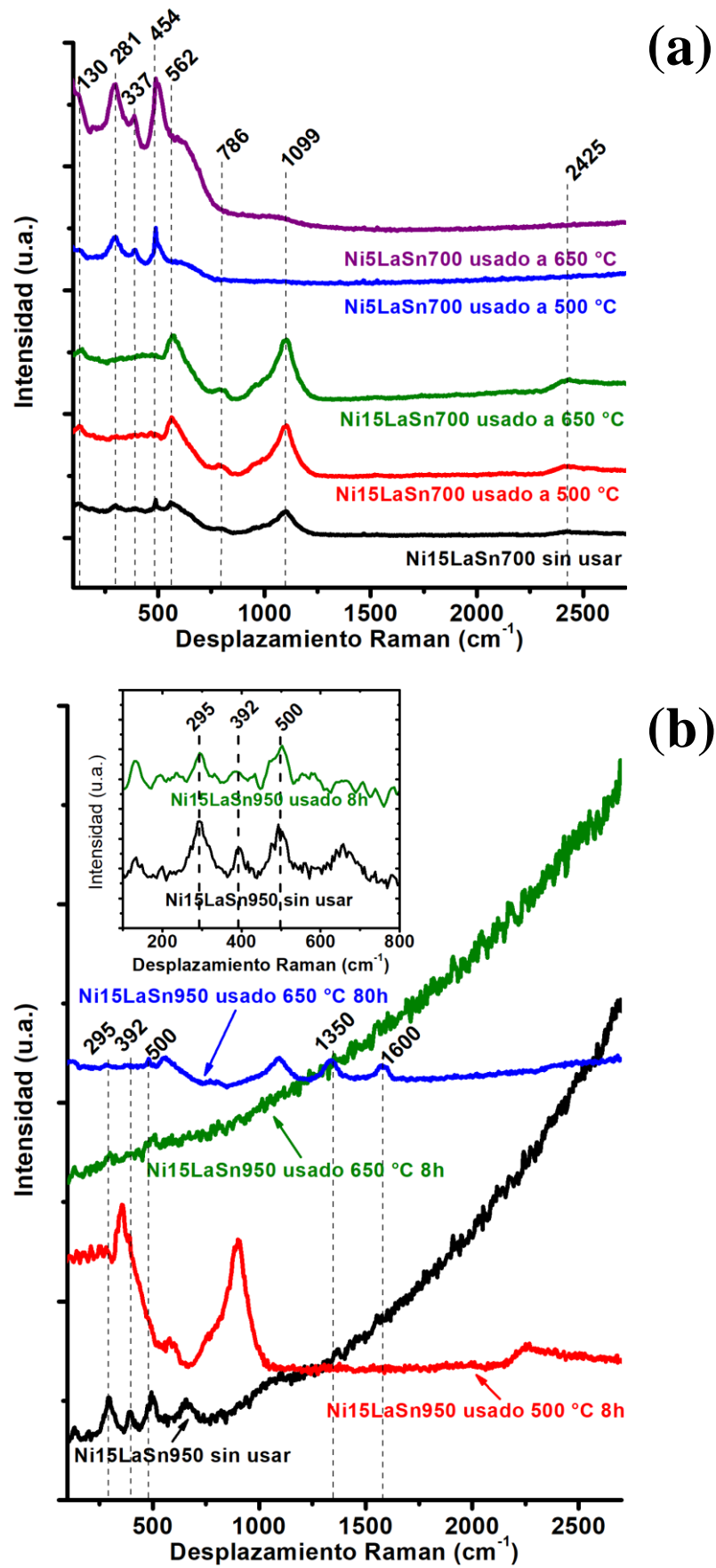


Fig. 4.2.10. Espectros Raman para los catalizadores Ni_xLaSn_T frescos y usados: a) $\text{Ni}_x\text{LaSn}_700$; b) $\text{Ni}_{15}\text{LaSn}_{950}$

Para el catalizador Ni₁₅LaSn₉₅₀ usado 80 horas, el valor estimado de I_D/I_G es cercano a 1,17 indicando que, si bien es una estructura ordenada, hay un grado importante de defectos. Este fenómeno puede explicarse por una relativamente menor actividad catalítica para la ruptura de enlaces C-C y C-H de la fase Ni₃Sn₂ respecto a Ni₃Sn, formada luego de las primeras 12 horas de reacción para este catalizador, que puede llevar a residuos carbonosos menos gráficos. La ausencia de las bandas D y G para este mismo catalizador usado 8 horas puede ser asociada a residuos carbonosos con una estructura altamente desordenada debido a la relativamente baja duración de este ensayo catalítico [74].

Mediante microscopía TEM se estudió la morfología del catalizador Ni₁₅LaSn₉₅₀ antes y después de su uso a 500 °C. El catalizador fresco es caracterizado por agregados de nanopartículas de tamaño entre 30 y 70 nm (Fig. 4.2.11a y 4.2.11b). Una gran concentración de depósitos carbonosos amorfos es claramente observada luego de 8 horas de reacción a 500 °C (Fig. 4.2.11a y 4.2.11b). Esto va de la mano con la rápida desactivación observada para este ensayo (Fig. 4.2.6c), así como con los resultados de los TGA (Fig. 4.2.9d) y análisis elemental (Tabla 4.2.5), indicando que una gran formación de residuos carbonosos ocurre durante el ensayo. La morfología de los catalizadores no muestra cambios notables luego de las 8 horas de ESR. De acuerdo con estos resultados, no hay efectos de sinterización notables durante el ensayo a 500 °C.

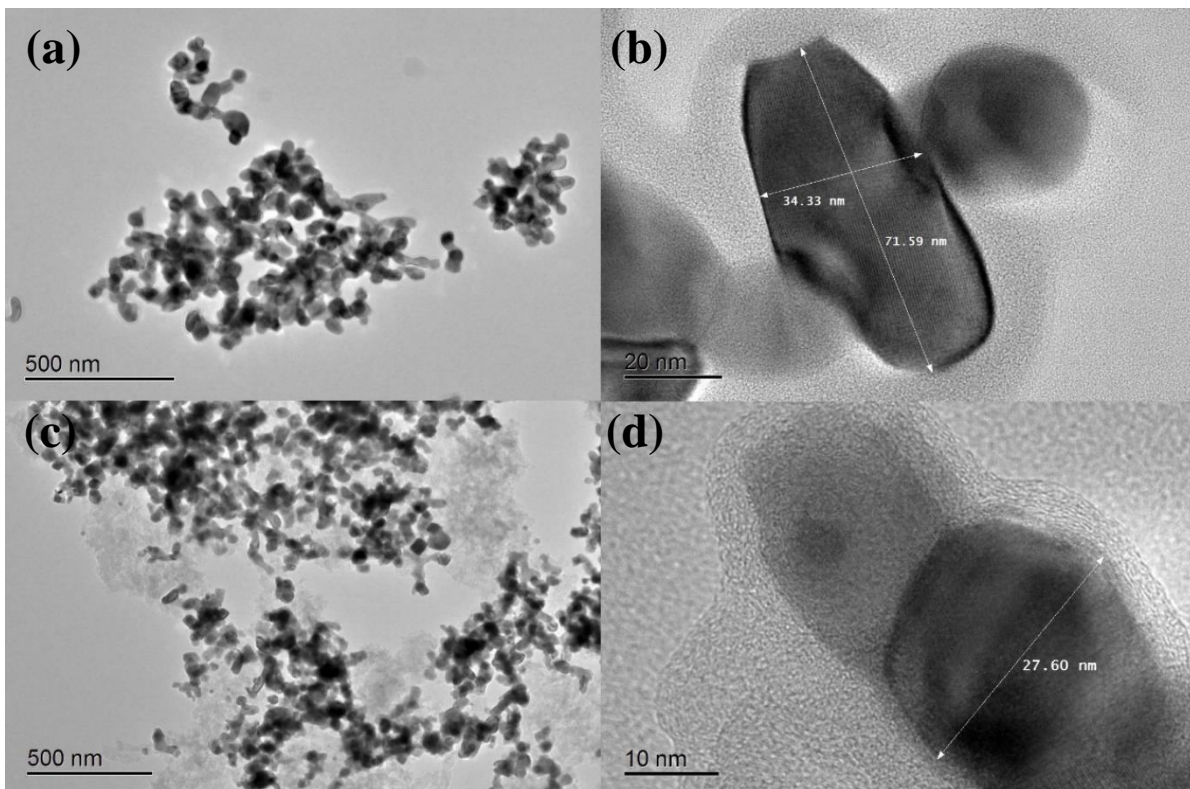


Fig. 4.2.11. Microscopías TEM del catalizador Ni₁₅LaSn₉₅₀: a) y b) sin usar ni reducir; c) y d) usado a 500 °C 8 horas.

4.3. RESULTADOS - SISTEMAS Ni-La-Sn: INFLUENCIA DE LA RELACIÓN ATÓMICA Sn/La.

4.3.1. Caracterización

La Fig. 4.3.1 muestra los patrones de XRD para los sólidos luego de su calcinación a 950 °C. Como ya se ha visto en los sistemas $NixLaSnT$, la relación atómica Sn/La = 1 lleva a un sistema bifásico bien definido con alto grado de cristalinidad conteniendo las fases NiO monoclinica y la estructura tipo pirocloro $La_2Sn_2O_7$. La disminución de la relación atómica Sn/La por debajo de 1 promueve la formación de una fase doble perovskita La_2NiSnO_6 ($2\theta = 31,68^\circ, 45,40^\circ, 56,48^\circ$), con una disminución de la cantidad de la fase pirocloro, tal como se muestra en la Tabla 4.3.1. Adicionalmente, también hay una disminución en la intensidad relativa de las bandas, indicando una pérdida en la cristalinidad y este efecto se incrementa cuando la relación atómica Sn/La continúa disminuyendo. Adicionalmente, bandas correspondientes a la fase tipo perovskita cúbica $LaNiO_3$ ($2\theta = 32,53^\circ, 46,95^\circ, 56,75^\circ$) son detectadas en el catalizador NiLaSn0,5 y su intensidad se ve incrementada para NiLaSn0,25, mostrando en general la baja cristalinidad de esta serie de muestras. Para el catalizador sin Sn en su estructura (NiLaSn0) se aprecia una estructura con un mayor grado de cristalinidad, compuesta por hidróxido de lantano ($La(OH)_3$) y el óxido mixto La_2NiO_4 en proporciones de 5,4 % y 94,6 % en peso, respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 4.3.1.

La Fig. 4.3.2 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para todos los catalizadores NiLaSn_x sin usar. Al igual que para los sistemas $NixLaSnT$, para los catalizadores con relaciones Sn/La menores que 1 las isotermas ajustan al modelo tipo IV con ciclos de histéresis tipo H1, indicando la presencia de un material no poroso y una porosidad debido al espacio localizado entre las partículas. La baja adsorción a presiones relativas bajas indica una muy baja proporción de microporos y una disminución en el área específica (menor volumen adsorbido para llenar la monocapa) es claramente observada al disminuir la relación Sn/La. Para NiLaSn0,5 y NiLaSn0,25 los ciclos de histéresis se mueven levemente hacia mayores presiones relativas respecto a los otros catalizadores, indicando un aumento en el tamaño de los mesoporos.

Los resultados de áreas específicas, volumen y tamaño de poro y tamaño promedio de la cristalita para el pirocloro $La_2Sn_2O_7$ se muestran en la Tabla 4.3.2. Una disminución en

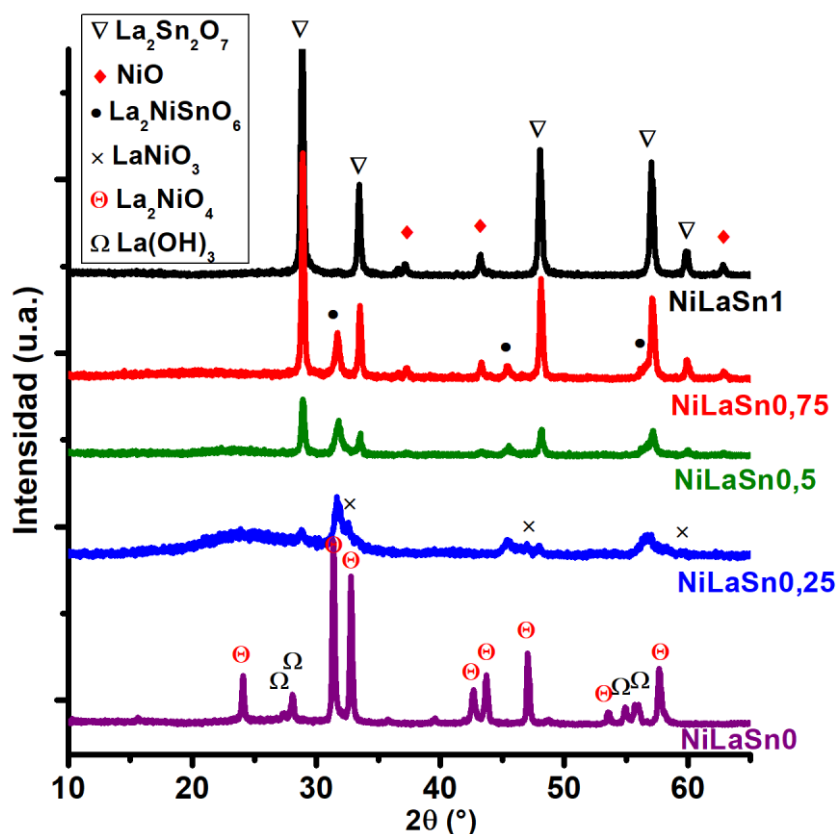


Fig. 4.3.1. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiLaSnx.

Tabla 4.3.1. Composición relativa de las fases cristalinas para los catalizadores NiLaSnx según la ecuación de Rietveld.

Catalizador	NiO (%)	La ₂ Sn ₂ O ₇ (%)	La ₂ NiSnO ₆ (%)	LaNiO ₃ (%)
NiLaSn1	14,0	86,0	-	-
NiLaSn0,75	14,7	72,5	12,8	-
NiLaSn0,5	7,5	52,8	30,4	9,3
NiLaSn0,25	-	14,7	35,5	49,8

el área específica con un incremento del radio de poro tiene lugar con la disminución de la relación atómica Sn/La para todos los catalizadores, probablemente asociada con la pérdida de la porosidad debido a una mayor tendencia de estos materiales a sinterizar durante el tratamiento térmico a 950 °C. Para el catalizador NiLaSn0,25, el área específica es mayor a la esperada y este comportamiento puede ser explicado debido a la naturaleza más amorfa de este sólido. Basado en el tamaño promedio de cristalita obtenido por medio de los análisis XRD, para la fase con mayor concentración (La₂Sn₂O₇), hay un aumento

en el tamaño promedio de cristalita para NiLaSn0,75 respecto a NiLaSn1. De todas formas, existe una tendencia a la disminución del tamaño de cristalita desde 50,9 nm para NiLaSn0,75 hasta 14,8 nm para NiLaSn0,25, evidenciando la pérdida parcial en la cristalinidad para las menores relaciones atómicas, tal como es mostrado en la Tabla 4.3.2.

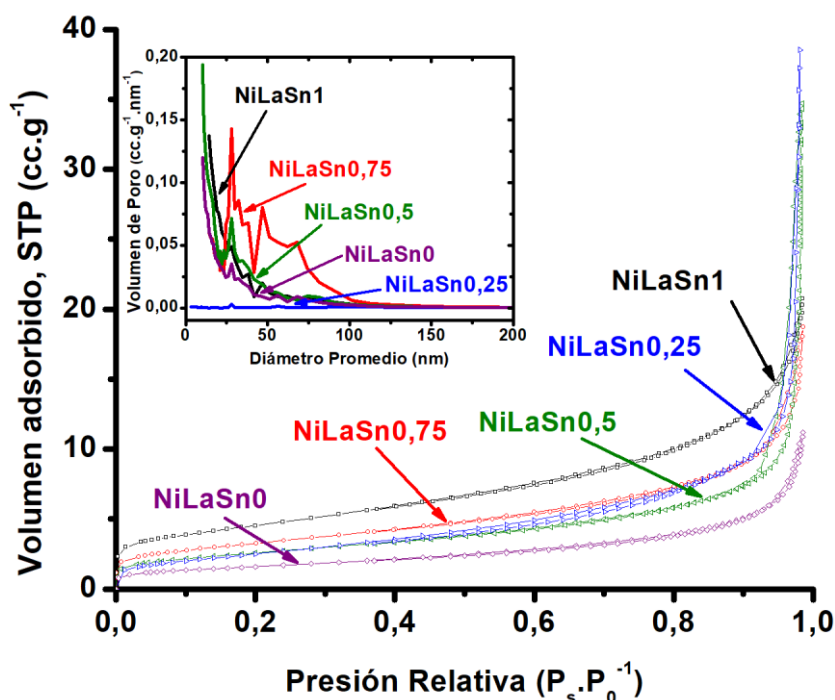


Fig. 4.3.2. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores NiLaSn_x. Distribución de poro para los mismos catalizadores en el recuadro interno de las figuras.

Tabla 4.3.2. Propiedades texturales de los catalizadores NiLaSn_x.

Catalizador	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{Poro} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{Poro} (nm)	D _{La2Sn2O7} (nm)*
NiLaSn1	16,2	0,029	16,3	30 ± 0,2
NiLaSn0,75	11,5	0,025	17,2	50,9 ± 1,6
NiLaSn0,5	9,1	0,036	32,0	32,1 ± 1,6
NiLaSn0,25	9,6	0,061	51,1	14,8 ± 2,8
NiLaSn0	5,7	0,015	20,8	-

*Valores calculados mediante la ecuación de Scherrer a partir del refinamiento de Rietveld.

La estabilidad estructural de los catalizadores NiLaSn_x bajo atmósferas reductoras (1 hora en H₂ puro a 650 °C) fue caracterizada por XRD (Fig. 4.3.3). Tal como se discutió para los catalizadores Ni_xLaSn_T, la reducción de NiLaSn1 previa a los ensayos de ESR

(Ni15LaSn950) condujo a la destrucción parcial del pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, con la formación del compuesto intermetálico Ni_3Sn . Para los catalizadores $\text{NiLaSn}_{0,75}$ y $\text{NiLaSn}_{0,5}$, la desaparición de los picos correspondientes a la doble perovskita $\text{La}_2\text{NiSnO}_6$ muestran como esta fase es fácilmente destruida bajo estas condiciones experimentales para formar $\text{Ni}^{(0)}$ y $\text{Sn}^{(0)}$, precursores de la fase activa Ni_3Sn_2 presente en estos catalizadores. La aparición de los picos correspondientes al $\text{La}(\text{OH})_3$ es consistente con el colapso de las fases perovskitas y también, por lo menos parcialmente, de la fase pirocloro. Para $\text{NiLaSn}_{0,25}$, compuesto principalmente de las perovskitas $\text{La}_2\text{NiSnO}_6$ y LaNiO_3 , la extracción del $\text{Ni}^{(0)}$ y $\text{Sn}^{(0)}$ de las fases cristalinas causan un colapso prácticamente total de su estructura cristalina. Picos correspondientes a la fase $\text{Ni}^{(0)}$ aparecen únicamente en el catalizador que no contiene Sn en su estructura (NiLaSn_0) y las correspondientes al $\text{La}(\text{OH})_3$ se hacen más intensas.

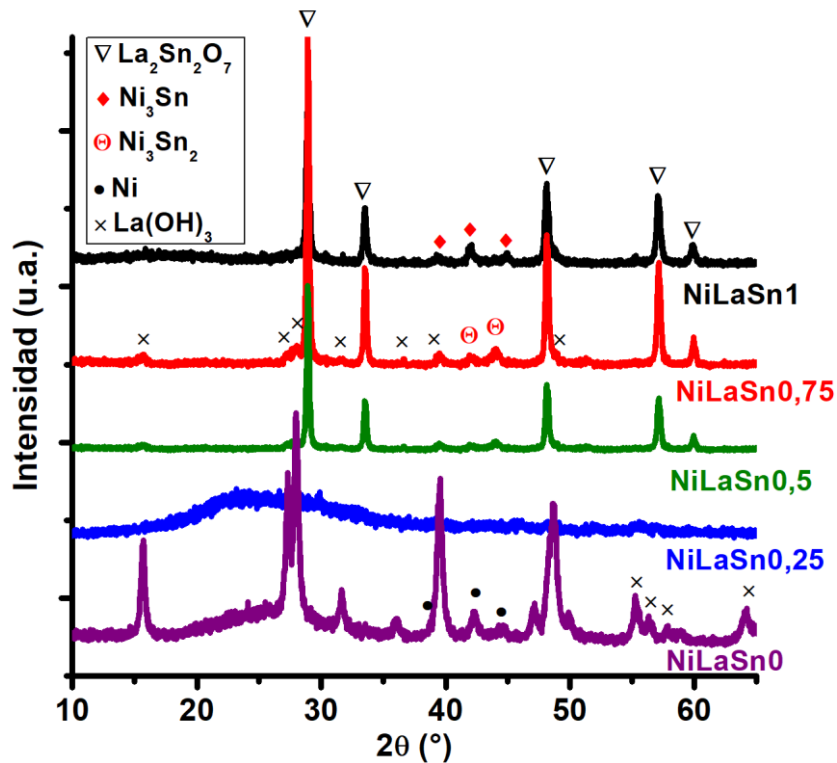


Fig. 4.3.3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiLaSn_x reducidos.

Tal como se aprecia en estos resultados, los catalizadores con mayor relación Sn/La (NiLaSn_1 y $\text{NiLaSn}_{0,75}$) son los únicos en los cuales la estructura cristalina se mantiene casi inalterada luego de la reducción previa a los ensayos de ESR, con posiblemente pocas variaciones en sus propiedades texturales informadas en la Tabla 4.3.2. Para los otros

catalizadores, las estructuras amorfas obtenidas por reducción probablemente impliquen que los parámetros texturales se vean alterados.

La Fig. 4.3.4 muestra las microscopías SEM para los catalizadores NiLaSn_x sin usar ni reducir. Todos los catalizadores están compuestos de agregados de partículas. Como anteriormente fue comentado, efectos de sinterización son claramente observados con la disminución de la relación atómica Sn/La. El espacio interpartícula para NiLaSn_{0,25} y NiLaSn_{0,50} es mayor comparado al de los otros catalizadores, lo que lleva a los altos volúmenes de poro con bajas áreas específicas mostradas en la Tabla 4.3.2. La composición elemental para los mismos sólidos es obtenida por microanálisis EDS y comparada con las relaciones teóricas en la Tabla 4.3.3. Las relaciones atómicas experimentales obtenidas a partir del EDS no difieren significativamente de las relaciones calculadas a partir de las cantidades teóricas.

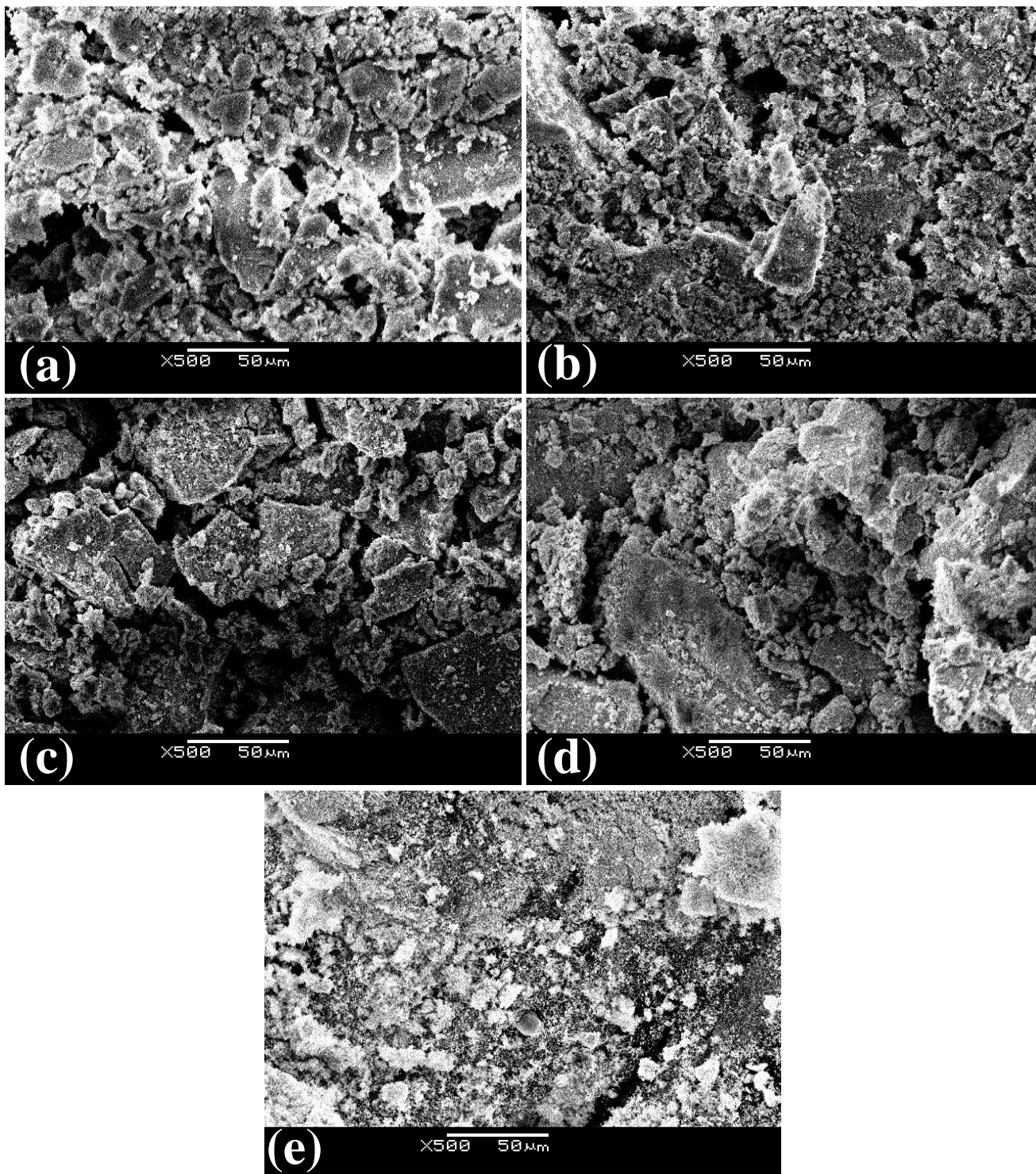


Fig. 4.3.4. Microscopía SEM de los catalizadores NiLaSn_x sin usar: a) NiLaSn₁; b) NiLaSn_{0,75}; c) NiLaSn_{0,5}; d) NiLaSn_{0,25}; e) NiLaSn₀.

Tabla 4.3.3. Composición elemental de los catalizadores NiLaSnT

Catalizador	Elemento (% atómico)				Relación atómica Sn/La		Relación atómica Ni/La	
	O	Ni	Sn	La	Teórica	EDS	Teórica	EDS
NiLaSn1	69,7	9,4	10,6	10,3	1,000	1,030	0,942	0,919
NiLaSn0,75	70,5	9,5	8,8	11,2	0,750	0,779	0,829	0,838
NiLaSn0,5	69,9	9,6	6,8	13,7	0,500	0,502	0,716	0,702
NiLaSn0,25	45,4	17,8	7,5	29,3	0,250	0,257	0,603	0,606
NiLaSn0	57,3	13,5	-	29,2	-	-	0,489	0,461

4.3.2. Ensayos de Reformado

La Tabla 4.3.4 muestra los principales resultados en los ensayos de ESR utilizando los catalizadores NiLaSn_x a 650 °C. La conversión de etanol fue superior al 99,5 % para todos los catalizadores. H₂ y CO₂ fueron los principales productos gaseosos con rendimientos de H₂ desde 0,61 para NiLaSn_{0,75} hasta 0,69 para NiLaSn₀. Acetaldehído proveniente de la deshidrogenación del etanol aparece en muy bajas cantidades (selectividades menores al 0,1 % para todos los casos), mostrando la alta actividad de estos catalizadores para la ruptura de enlaces C-C que llevan a la formación de CO y CH₄ según la Ec. 8. La presencia de acetona indica que en las condiciones de reacción ocurren reacciones de condensación aldólica según la Ec 9, indicando la presencia de sitios activos básicos de Brønsted en la superficie del catalizador [16-19]. De todas formas, las bajas selectividades para este hidrocarburo indican que estas reacciones no tienen lugar en gran medida en las condiciones experimentales aquí planteadas. Hidrocarburos no condensables del tipo C₃ no fueron detectados en ninguno de los ensayos. Estos hidrocarburos, formados a partir de las Ec. 24 y 25, están vinculados a reacciones de condensación y posterior hidrogenación de hidrocarburos más livianos. La ausencia de estos productos puede ser adjudicada a la baja disponibilidad de acetona en las condiciones de los ensayos de ESR, inhibiendo su hidrogenación y subsecuente deshidratación para la formación de propano. Hidrocarburos no condensables del tipo C₂ aparecen en cantidades variables, pero en selectividades menores al 1% en todos los casos. La presencia de estos hidrocarburos está vinculada a la deshidratación del etanol según la Ec. 5, vinculándose con la presencia de sitios activos ácidos en la superficie del catalizador. Al igual que en los sistemas Ni_xLaSnT, en los catalizadores aquí estudiados los sitios ácidos pueden ser asociados a la presencia de SnO₂ como parte del óxido mixto en el compuesto pirocloro, un óxido anfótero de carácter levemente ácido si se lo compara contra otros óxidos fuertemente alcalinos como lo es el La₂O₃. Para el catalizador NiLaSn_{0,25}, la levemente superior selectividad de C₂ (0,9 %) puede ser atribuida a la estructura altamente amorfa obtenida luego de su reducción (Fig. 4.3.3) con una menor interacción entre los óxidos de La y especies SnO_x que en pequeña cantidad puedan estar presentes [62]. Una marcada disminución en las selectividades de CH₄ y un aumento en las de CO son observadas cuando la relación atómica Sn/La disminuye. Esto muestra un aumento en la performance catalítica para el reformado de CH₄ con vapor de agua (Ec. 13 y 14), probablemente debido a una menor cantidad de Sn en el compuesto

intermetálico Ni-Sn que lleva a sitios activos más ricos en Ni de mayor actividad catalítica para esta reacción [57]. Este comportamiento también podría ser adjudicado a un aumento en la velocidad de descomposición del CH₄ (Ec. 22), pero debido a las condiciones experimentales aquí empleadas (alta relación S/C, propiedades básicas del catalizador, temperatura de reacción) esta reacción es probable que no tenga lugar en gran medida [75-76]. Lo anterior también explica la mayor performance catalítica del catalizador sin Sn en su estructura (NiLaSn0) para la producción de H₂. En relación a catalizadores Ni-La, la literatura reporta su alta eficiencia para la producción de H₂ a partir del ESR debido a la acción combinada de sitios activos de Ni⁽⁰⁾ de alta actividad catalítica en conjunto con las propiedades alcalinas del La₂O₃ que permiten una eficiente adsorción de H₂O y CO₂, los cuales participan en varias rutas del mecanismo de reformado [77-79].

La evolución de los principales productos gaseosos en función del tiempo durante los ensayos de ESR a 650 °C utilizando los catalizadores NiLaSn_x son mostrados en la Fig. 4.3.5. Los rendimientos máximos de H₂ son obtenidos con el catalizador NiLaSn0, en concordancia con lo mostrado en la Tabla 4.3.4. Para este catalizador, un aumento en los rendimientos de H₂ es claramente observado en las primeras 2 horas de reacción, desde un valor inicial de 0,65 hasta 0,72. Ello va acompañado de una disminución en los rendimientos de CH₄ de 0,065 hasta 0,042 al final del ensayo, lo que indica un aumento en la actividad del catalizador para la conversión de este hidrocarburo en H₂ y óxidos de carbono a través de su reformado con vapor de agua (Ec. 13 y 14). Estos cambios en la actividad catalítica pueden deberse a transformaciones en la estructura (altamente amorfa luego de la reducción con H₂ puro) (Fig. 4.3.3), que puede afectar el número y/o tipo de sitios activos durante el ensayo de ESR. El catalizador NiLaSn0,25 mostró el mayor de los rendimientos de H₂ entre los catalizadores conteniendo Sn en su estructura. Para este catalizador, un comportamiento similar al NiLaSn0 es observado, con un incremento de los rendimientos de H₂ desde 0,61 hasta 0,67 junto a una disminución en los rendimientos de CH₄ desde 0,085 hasta 0,073 y, de igual forma, puede relacionarse con transformaciones en su estructura altamente amorfa. Para este mismo catalizador, un incremento de un 36 % en los rendimientos de etileno en la segunda mitad del ensayo respecto a la primera (desde 0,038 hasta 0,052) fue observado y puede ser asociado a un aumento del número de sitios activos ácidos que catalizan la deshidratación del etanol y es responsable de la alta selectividad promedio mostrada en la Tabla 4.3.4. Para los otros tres catalizadores, los rendimientos de H₂ son menores que para los dos anteriores y no

Tabla 4.3.4. Conversión, selectividades y rendimientos en el ESR usando los catalizadores NiLaSnx a 650 °C.

Catalizador	X (%)	Selectividad (%)								R _{H2}	R _{CO2}
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	C ₃	AcH	Acet		
NiLaSn1	100	63,7	4,7	4,2	26,7	0,7	-	-	-	0,64	0,79
NiLaSn0,75	99,8	64,1	5,1	4,3	26,5	< 0,01	-	0,01	0,01	0,61	0,74
NiLaSn0,5	99,9	65,2	3,6	4,6	26,6	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01	0,65	0,78
NiLaSn0,25	99,5	65,0	2,8	4,9	26,4	0,9	-	0,04	0,03	0,65	0,76
NiLaSn0	100	66,8	1,5	5,0	26,7	-	-	-	-	0,69	0,82

Valores promedios correspondientes a las primeras 8 horas de reacción.

experimentan el período inicial de activación, lo que probablemente es debido a una estructura cristalina de mayor estabilidad durante su uso en el reformado. También son apreciables mayores rendimientos de CH₄ para estos mismos tres catalizadores: $R_{\text{CH}_4, \text{NiLaSn}0,75} = 0,142 > R_{\text{CH}_4, \text{NiLaSn}1} = 0,139 > R_{\text{CH}_4, \text{NiLaSn}0,5} = 0,106 > R_{\text{CH}_4, \text{NiLaSn}0,25} = 0,087 > R_{\text{CH}_4, \text{NiLaSn}0} = 0,048$ (valores promedios). De todas formas, debe ser aclarado que el catalizador con mayor relación Sn/La (NiLaSn1) mostró un rendimiento promedio de H₂ de 0,64, el mayor rendimiento para este subgrupo de catalizadores, lo cual puede ser relacionado con una fase activa más rica en Ni debido a la ausencia de la fácilmente reducible perovskita La₂NiSnO₆ presente en el catalizador fresco (Fig. 4.3.1). A pesar de esto, como se ha visto en los sistemas Ni_xLaSnT, la fase activa Ni₃Sn en NiLaSn1 tiende a transformarse en la fase más rica en Sn de menor actividad Ni₃Sn₂, debido al colapso parcial del pirocloro La₂Sn₂O₇ (Fig. 4.2.8). Este comportamiento puede ser evidenciado en este ensayo por un muy leve incremento en los rendimientos de CO (desde 0,249 hasta 0,253), etileno (desde 0,030 hasta 0,036) y etano (desde 0,0055 hasta 0,0059) en la segunda mitad del ensayo respecto a la primera. Debido a esto, la comparación del catalizador NiLaSn1 respecto a NiLaSn0,75 y NiLaSn0,50 requeriría ensayos de mayor duración. Para NiLaSn0,75 se aprecia una muy leve disminución de los rendimientos de H₂ en función del tiempo (desde 0,63 hasta 0,59) sin variaciones apreciables en los rendimientos de CH₄. Un leve aumento en los rendimientos de acetaldehído (desde 0,0011 hasta 0,0013) y de acetona (desde 0,0008 hasta 0,0009), junto a una disminución en la conversión de etanol (desde 99,83 hasta 99,78) en la primera y segunda mitad del ensayo, respectivamente indican una pérdida de actividad en la ruptura de los enlaces C-C. Para NiLaSn0,5, una marcada caída en los rendimientos de H₂ desde 0,67 hasta 0,62 con un incremento en los rendimientos de CH₄ desde 0,097 hasta 0,120 es observado. Estos resultados muestran claramente que un fenómeno de desactivación está ocurriendo para este catalizador, disminuyendo la velocidad de reformado de CH₄ debido a la formación de residuos carbonosos, efectos de sinterización o cambios en la naturaleza de la fase activa.

Cuando los rendimientos de H₂ obtenidos con todos los catalizadores son comparados luego de su periodo de estabilización inicial en las primeras 3 horas (Fig. 4.3.5f), se puede apreciar una disminución en los rendimientos con el aumento de la relación Sn/La, mostrando de esta forma el rol del contenido de Sn dentro de la fase activa como ya ha sido discutido previamente. La única excepción corresponde al catalizador con la mayor

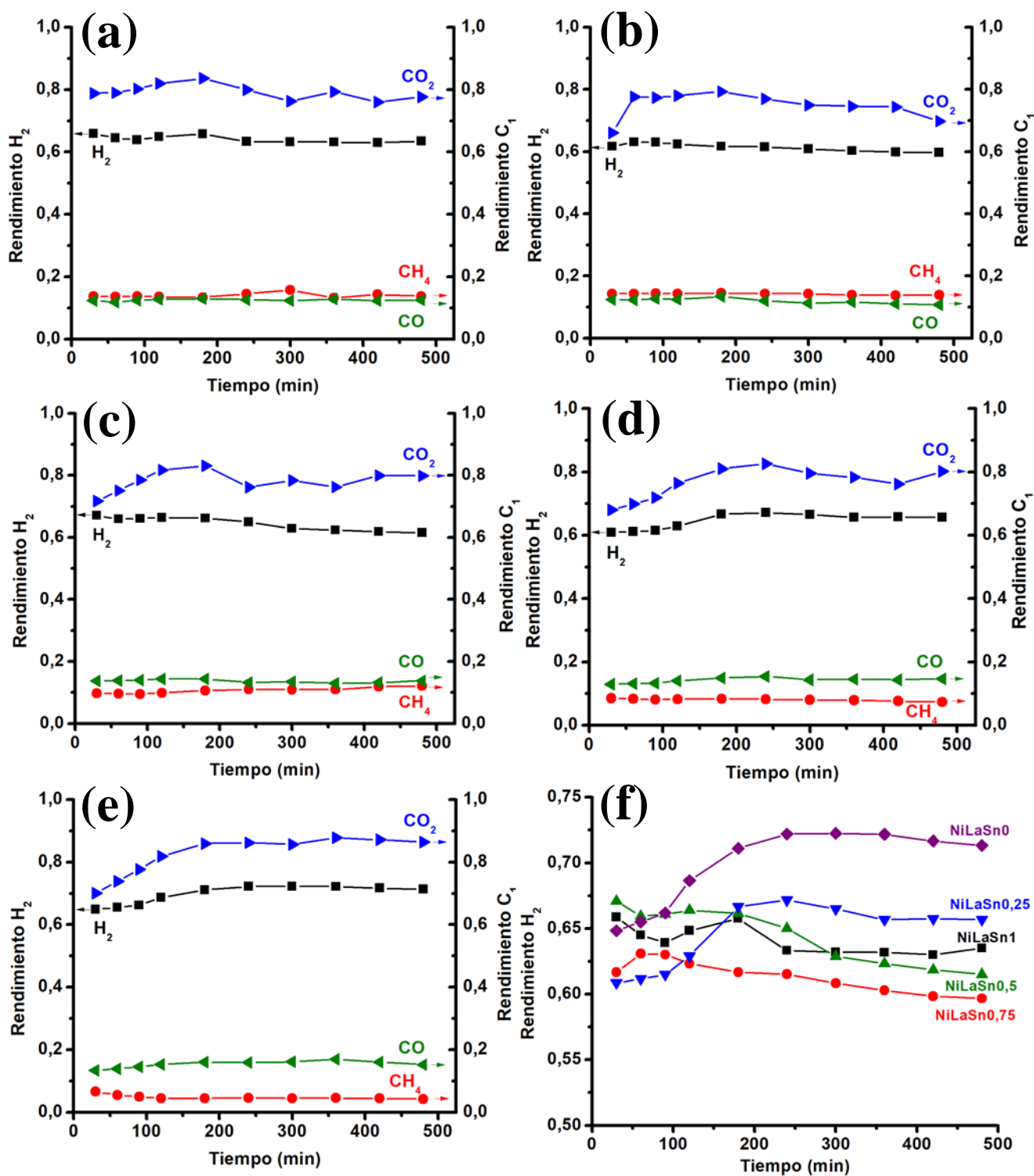


Fig. 4.3.5. Ensayos de ESR con los catalizadores NiLaSn_x a 650 °C: a) NiLaSn1; b) NiLaSn0,75; c) NiLaSn0,5; d) NiLaSn0,25; e) NiLaSn0; f) Rendimientos de H₂ para los catalizadores NiLaSn_x.

proporción Sn/La (NiLaSn1), el cual muestra mayores rendimientos que NiLaSn0,75 y NiLaSn0,5, que, como previamente ha sido discutido, puede ser atribuido a la fase activa más rica en Ni.

Como ha sido discutido en secciones anteriores, con el propósito de obtener la máxima producción de H_2 a partir de ESR, es importante conocer posibles diferencias entre los catalizadores respecto a su capacidad de catalizar la WGS (Ec. 2). En este sentido, las relaciones H_2/CO y CO_2/CO , pueden ser afectadas por la velocidad de dicha reacción y, con ello, su aproximación a los valores fijados por las condiciones de equilibrio termodinámico de la misma. Es de particular interés que dichas relaciones conduzcan a la disminución en los rendimientos de CO, el cual puede participar en reacciones secundarias que conducen a la formación de residuos carbonosos por medio de la inversa de la reacción de Boudouard (Ec. 23) y disminuyen la resistencia del catalizador a la desactivación. La disminución del contenido de CO también es importante ya que el mismo es un veneno común en los electrocatalizadores de Pt utilizados en las celdas de combustible de membrana polimérica (PEM-FC) [80-82].

Todos los catalizadores conteniendo Sn en su estructura mostraron mayores o iguales relaciones H_2/CO y CO_2/CO con respecto a NiLaSn0 (Fig. 4.3.6a y 4.3.6b). En particular, los catalizadores con mayor proporción de Sn (NiLaSn1, NiLaSn0,75 y NiLaSn0,5) mostraron mayores relaciones que los otros dos, sugiriendo que estos tienen mayor capacidad de alcanzar relaciones cercanas a los valores del equilibrio. Aunque ha sido reportado que la adición de Sn metálico a catalizadores basados en Ni disminuye su capacidad de adsorber CO inhibiendo su actividad en la WGS [83-85], para el caso de los catalizadores NiLaSnx con mayores relaciones Sn/La parece tener un efecto benéfico. La literatura reporta la actividad en la WGS para óxidos metálicos con múltiples estados de oxidación [86-87], por lo que el aumento en la actividad para los catalizadores aquí estudiados puede ser relacionado a una mayor cantidad de especies Sn^{4+} en la forma del pirocloro $La_2Sn_2O_7$ (Tabla 4.3.1). Para el sistema aquí propuesto, el CO se adsorbe sobre el óxido de Sn (como parte del compuesto pirocloro) y subsecuentemente oxidándolo a CO_2 mientras que el Sn^{4+} es reducido a Sn^{2+} . Seguido a esto, el Sn reducido es reoxidado por el H_2O para producir H_2 y regenerando el óxido de Sn^{4+} (Esquema 4.3.1). Gorte y col. reportaron la capacidad de transferencia de oxígeno de varios óxidos metálicos como promotores, solo en cobertura de monocapa, para aumentar la actividad WGS en catalizadores de Pd/ CeO_2 . En su trabajo ellos concluyeron que, aunque la adición de una monocapa de Sn^{4+} (como SnO_2) mejora la actividad WGS, el efecto fue mínimo [86]. En los sistemas Ni-La-Sn aquí estudiados, su efecto puede verse altamente incrementado debido a una mayor cantidad de óxido de Sn formando parte de la fase pirocloro. Las Fig.

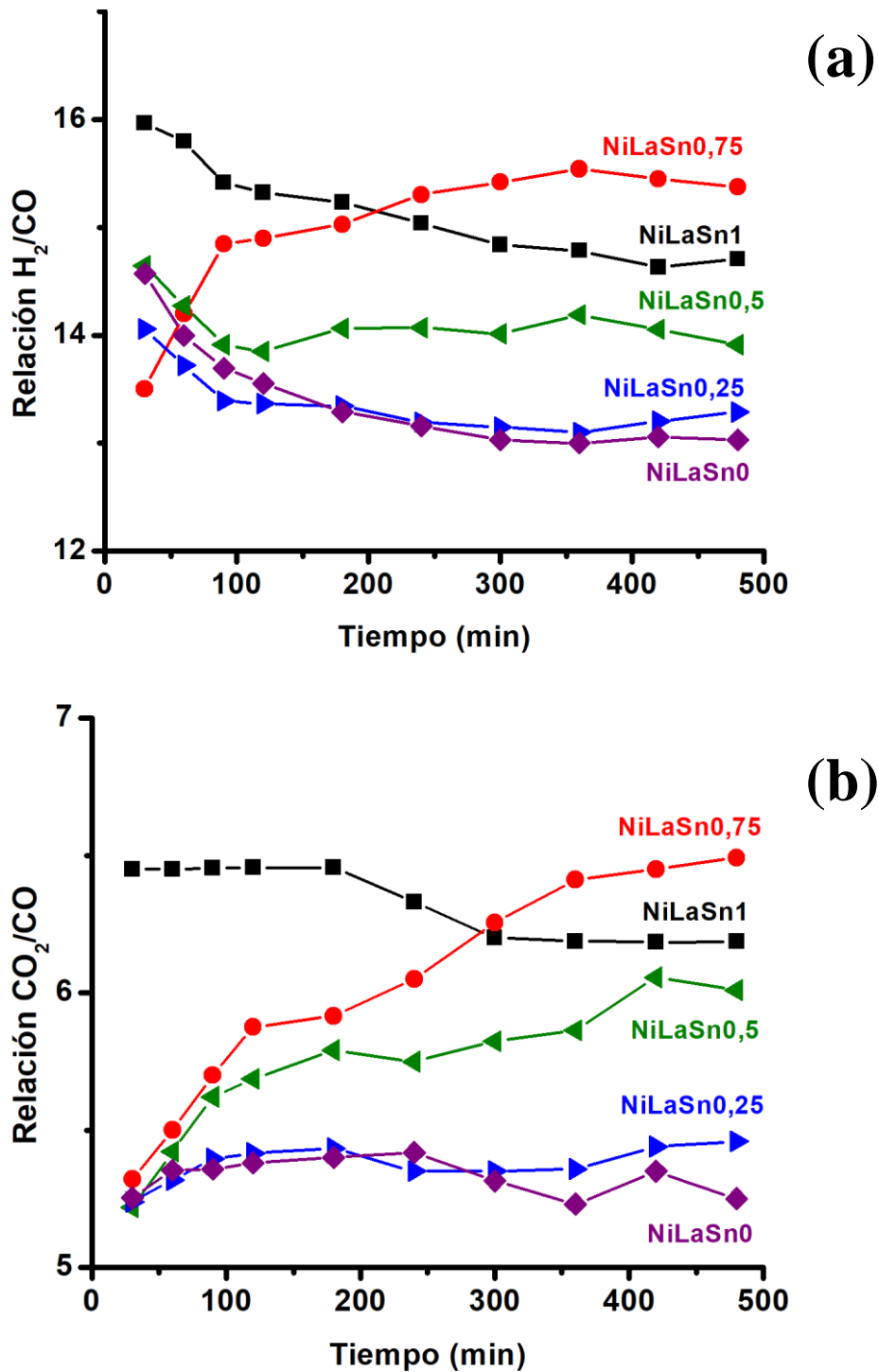
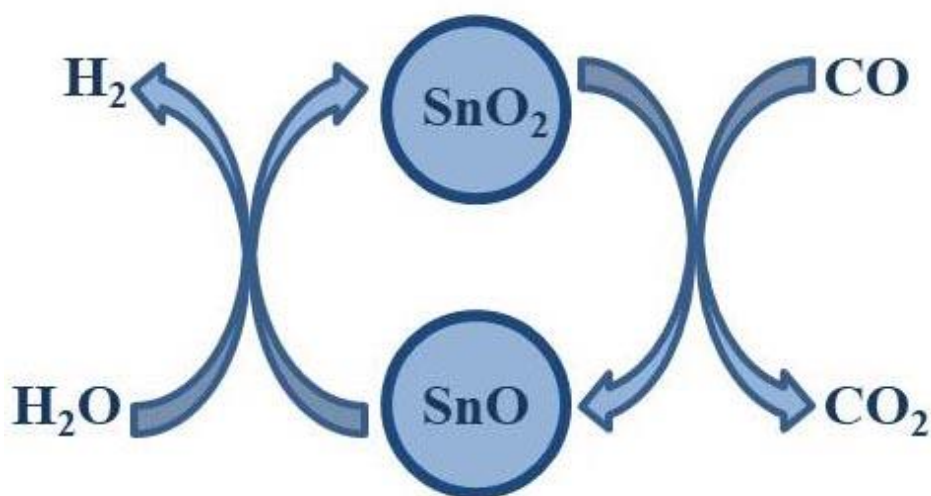


Fig. 4.3.6. Desempeño en la WGSR durante los ensayos de ESR a 650 °C para los catalizadores NiLaSn_x: a) relaciones H₂/CO; b) relaciones CO₂/CO.

4.3.6a y 4.3.6b también muestran que para NiLaSn1, incluso si posee la mayor cantidad de Sn⁴⁺ formando parte del compuesto pirocloro (Tabla 4.3.1) y los mayores valores iniciales de H₂/CO y CO₂/CO, estos valores disminuyen con el tiempo (desde 15,97 hasta 14,71 y desde 6,45 hasta 6,18, respectivamente). Estos resultados muestran que la muy

leve disminución en los rendimientos de H_2 y CO_2 vistos en la Fig 4.3.5a (desde 0,66 hasta 0,63 y desde 0,79 hasta 0,77, respectivamente) pueden ser atribuibles a una pérdida en la actividad en la WGSR debido a la disminución de la cantidad de Sn^{4+} , resultante de la destrucción parcial del pirocloro y su reducción al estado metálico para la formación de aleaciones Ni-Sn. Aunque el ciclo descrito en el Esq. 4.3.1 puede incluir la reducción de las especies Sn^{4+}/Sn^{2+} para formar $Sn^{(0)}$ y posterior reoxidación [88], la formación del compuesto intermetálico NiSn altamente estable probablemente inhiba su reoxidación durante los ensayos de ESR para regenerar sus estados de oxidación +2 y/o +4.

A pesar de que el catalizador NiLaSn0,75 mostró un claro aumento en su actividad para la WGSR, probablemente debido a cambios texturales durante el ensayo de ESR, sus rendimientos de H_2 permanecieron casi invariantes (Fig. 4.3.5b). De hecho, la ausencia de un aumento en los rendimientos de H_2 para este catalizador significa que probablemente exista un solapamiento parcial con un leve fenómeno de desactivación que tiene lugar, con una producción de H_2 casi invariante.



Esquema 4.3.1. Mecanismo para la WGSR propuesto para los óxidos de Sn.

4.3.3. Caracterización post reacción

Los patrones XRD para los catalizadores NiLaSn_x luego de su uso en el ESR a 650 °C se muestran en la Fig. 4.3.7. El catalizador sin Sn en su estructura (NiLaSn0) experimentó cambios estructurales significativos, con la presencia de bandas correspondientes a oxicarbonatos de lantano (La₂O₂CO₃). Estas bandas también se encuentran presentes en los catalizadores usados con mayores proporciones Sn/La, aunque sus intensidades se hacen prácticamente indetectables para NiLaSn0,5 o relaciones mayores. De igual forma que para los sistemas NiLaSnT, la presencia de estas especies indica una gran cantidad de especies libres de lantano en la forma de La₂O₃ y/o La(OH)₃ luego de la reducción previa al ensayo de ESR, las cuales presentan alta reactividad al CO₂ quimisorbido. La aparición de bandas anchas en la línea de base para el catalizador NiLaSn0 puede ser asignado a la formación de especies amorfas (probablemente carbonatos y residuos carbonosos) durante el ensayo de ESR. Bandas correspondientes al pirocloro La₂Sn₂O₇ aparecen para NiLaSn0,5, NiLaSn0,75 y NiLaSn1, mostrando la gran estabilidad de esta estructura bajo las condiciones del ESR, incluso para relaciones Sn/La por debajo del valor estequiométrico. Es importante remarcar que el catalizador NiLaSn1 fue el único que mostró casi los mismos patrones de difracción de rayos X en toda la experiencia (fresco, reducido y usado) con solo mínimos cambios. Esto muestra la gran estabilidad estructural de este material, una característica de vital importancia para su potencial utilización como catalizador a nivel industrial. Picos correspondientes a fases cristalinas aparecen para NiLaSn0,25, mostrando que un proceso incipiente de cristalización, al igual que para NiLaZr700, ocurre durante las condiciones del ESR. Este pasaje puede ser el responsable del período de inducción inicial mostrado por este catalizador que lleva a mayores actividades en el reformado (Fig. 4.3.5d).

La disminución de la relación H₂/CO sin apreciables cambios en las relaciones CO₂/CO mostradas en las Fig. 4.3.6a y 4.3.6b para los catalizadores NiLaSn0 y NiLaSn0,25 pueden ser justificadas por la presencia de altas cantidades de oxicarbonatos de lantano superficiales. Para estos catalizadores, un aumento en la velocidad de gasificación de residuos carbonosos durante los ensayos de ESR por medio de la acción de los oxicarbonatos (Ec. 26) podría disminuir la relación H₂/CO compensando el equilibrio de la WGSR por medio del CO₂.

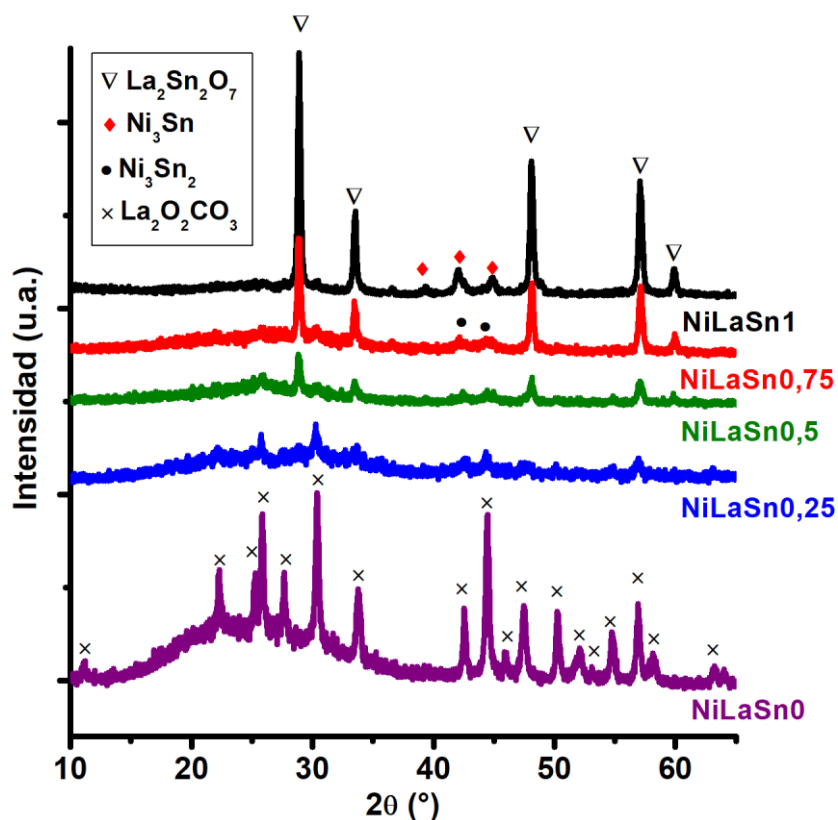


Fig. 4.3.7. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiLaSn_x usados en el ESR a 650 °C.

La Fig. 4.3.8 muestra los termogramas para los catalizadores NiLaSn_x luego de su uso en el ESR a 650 °C. El aumento de masa correspondiente a la reoxidación de la fase metálica (Ni⁰ para el catalizador NiLaSn₀ y aleación NiSn para el resto) presenta el máximo de su derivada (dm/dT) en el rango de los 380-400 °C. Luego de la reoxidación de los metales, distintas pérdidas de masa son observadas a partir de los 480 °C relacionadas a la combustión y/o descomposición de las distintas especies carbonosas presentes sobre la superficie del catalizador. Para los catalizadores con mayor relación Sn/La (NiLaSn₁, NiLaSn_{0,75} y NiLaSn_{0,5}) se aprecian las mayores pérdidas de masa, principalmente en el rango de 450 °C a 640 °C y que equivalen a 55,8 mg.g⁻¹, 161,0 mg.g⁻¹ y 123,9 mg.g⁻¹ para NiLaSn₁, NiLaSn_{0,75} y NiLaSn_{0,5}, respectivamente. Para los catalizadores con menor proporción Sn/La las pérdidas de masa en esta misma zona son mucho menores: 3,5 mg.g⁻¹ y 6,1 mg.g⁻¹ para NiLaSn_{0,25} y NiLaSn₀, respectivamente. Estos catalizadores muestran su mayor pérdida de masa en el rango de los 690 °C a 780 °C, correspondiente a la combustión de residuos más gráfiticos: 33,6 mg.g⁻¹ y 53,7 mg.g⁻¹ para NiLaSn_{0,25} y NiLaSn₀, respectivamente. Adicionalmente, estos dos catalizadores son los únicos en

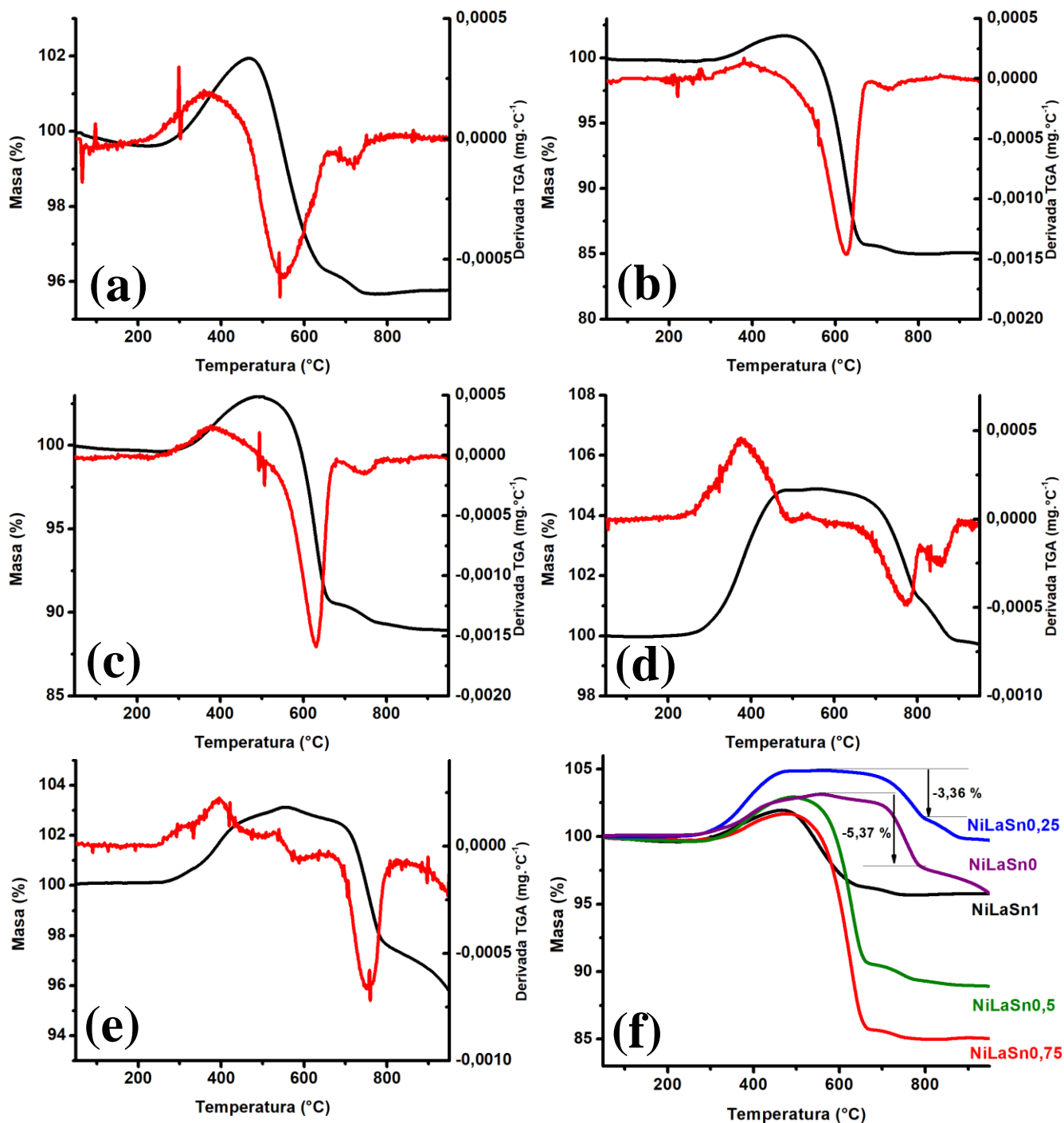


Fig. 4.3.8. Termogramas de los catalizadores NiLaSn_x luego de su uso en el ESR a 650 °C: a) NiLaSn₁; b) NiLaSn_{0,75}; c) NiLaSn_{0,5}; d) NiLaSn_{0,25}; e) NiLaSn₀; f) NiLaSn_x.

mostrar una pérdida de masa a temperaturas superiores a 800 °C atribuibles a la descomposición de los oxicarbonatos de lantano. Como ya se ha visto en los resultados de XRD para estos catalizadores usados (Fig. 4.3.7), estas especies se encuentran presentes en la superficie de estos sólidos.

Estas diferencias en la cantidad y naturaleza de los residuos carbonosos pueden ser mejor apreciadas en la Fig. 4.3.8f. Como se ha discutido previamente, los catalizadores con

mayor proporción Sn/La son los que presentan una mayor cantidad de residuos carbonosos blandos cuya formación puede ser debida a la presencia de sitios activos Ni_xSn_y de menor actividad catalítica para la ruptura de los enlaces C-C y/o C-H que llevaron a menores rendimientos de H_2 (Fig. 4.3.5f). Como se puede apreciar en la Fig. 4.3.7, compuestos intermetálicos Ni-Sn se encontraban presentes en estos catalizadores usados. Además, su mayor actividad para catalizar la WGSR puede reducir la disponibilidad de CO en las condiciones del reformado e inhibir la formación de residuos más grafiticos a través de la inversa de reacción de Boudouard. La menor cantidad de residuos carbonosos blandos fue encontrada en NiLaSn1, lo cual puede ser atribuido a una mayor actividad de este catalizador debido a la presencia de una mayor proporción de la fase activa Ni_3Sn respecto a los otros dos catalizadores. Estos resultados son consistentes con los resultados de análisis elemental de los catalizadores usados que se muestran en la Tabla 4.3.5. Allí puede verse que la cantidad de carbono encontrada en el análisis elemental de NiLaSn1 ($62,6 \text{ mgC.g}^{-1}$) es similar a la pérdida total de masa en el correspondiente análisis termogravimétrico ($62,9 \text{ mg.g}^{-1}$), indicando de esta forma un alta proporción de carbono en estos residuos y en concordancia con la mayor actividad de la fase activa Ni_3Sn para la ruptura de los enlaces C-H, C-O, C-C con respecto a los otros dos catalizadores. En la Tabla 4.3.5 también puede verse que solo los catalizadores NiLaSn0,75 y NiLaSn0,5 mostraron presencia de residuos con presencia de hidrógeno (y posiblemente oxígeno) lo cual está en concordancia con las pérdidas de masa totales registradas por análisis termogravimétricos ($166,6 \text{ mg.g}^{-1}$ y $140,9 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente) que son mucho mayores que la cantidad de carbón determinada por análisis elemental. Estos resultados confirman la teoría de que, debido a la presencia de una fase activa Ni_3Sn_2 de menor actividad presente en estos catalizadores, residuos más ricos en hidrogeno y oxígeno fueron formados durante los ensayos de ESR. Probablemente, debido a la mayor cantidad de residuos carbonosos en estos dos catalizadores es que fue posible apreciar las típicas bandas Raman G y D (Fig. 4.3.9). Para NiLaSn0,75 y NiLaSn0,5 los valores estimados de I_D/I_G fueron 1,43 y 2,01, respectivamente, lo cual indica que los depósitos carbonosos son de baja cristalinidad. Todos estos resultados confirman que las altas cantidades de residuos hidrogenados blandos formados en estos dos catalizadores pueden deberse a la presencia de la fase activa más rica en Sn con menor actividad para la ruptura los de enlaces C-C presentes en el etanol e intermediarios C_2 , así como a la falta de carbonatos de lantano para su gasificación. La literatura apunta a residuos carbonosos de este tipo como los mayores

contribuyentes a la desactivación por encapsulamiento de la fase activa [29] y puede explicar la desactivación observada para el catalizador NiLaSn_{0,5} (Fig. 4.3.5c). Este fenómeno también puede tener lugar para NiLaSn_{0,75}, pero el aumento en su actividad para la WGSR (Fig. 4.3.6a y 4.3.6b) podría contribuir a mantener la producción global de H₂ casi constante.

Para los catalizadores con menor proporción de Sn (NiLaSn_{0,25} y NiLaSn₀), los residuos de mayor carácter grafitico (pérdida de masa entre 690 °C a 780 °C) pueden relacionarse con su formación a través de la inversa de la reacción de Boudouard (Ec. 23), favorecida por una mayor disponibilidad de CO debido a su menor actividad para catalizar la WGSR según las Fig. 4.3.6a y 4.3.6b. La ausencia de pérdidas de masa a temperaturas menores, las atribuibles a la descomposición de los carbonatos de lantano (800 °C) y la no detección de residuos hidrogenados en el análisis elemental (Tabla 4.3.5) soporta que solo residuos carbonosos duros y carbonatos se encuentran en la superficie de estos catalizadores al final de los ensayos de ESR. Cuando se los compara con los otros, estos catalizadores mostraron la menor pérdida de masa atribuible a residuos carbonosos. De estos resultados se puede concluir que, una mayor resistencia a la desactivación puede haber sido lograda para el catalizador NiLaSn_{0,25} por sobre los otros, debido a un efecto sinérgico basado en la gasificación de los residuos carbonosos por acción de los carbonatos de lantano y la inhibición de la formación de carburos de Ni por interacción entre los orbitales 3d y 2p del Ni y del Sn en el compuesto intermetálico [67].

La Fig. 4.3.10 muestra los resultados de microscopías SEM y microanálisis EDS para los catalizadores NiLaSn_{0,75}, NiLaSn_{0,5} y NiLaSn_{0,25} luego de su uso en los ensayos de ESR. Para NiLaSn_{0,75} y NiLaSn_{0,5} se observan depósitos ricos en carbón elemental en concordancia con los resultados de análisis termogravimétrico y análisis elemental (Fig. 4.3.8b y 4.3.8c y la Tabla 4.3.5). Para NiLaSn_{0,75}, un aumento en la dispersión de las partículas es apreciable, la cual difiere significativamente de la estructura compacta con bajo volumen de poro localizado entre las partículas mostrada en la Fig. 4.3.4b. De acuerdo con las Tablas 4.3.1 y 4.3.2, este catalizador mostró una estructura altamente estable con una superficie activa casi completamente externa, debido a su relativamente alta área específica con bajo volumen de poro, la cual probablemente se mantiene casi sin cambios luego de su reducción previa a los ensayos catalíticos. Estos resultados muestran que las altas cantidades de residuos carbonosos formados durante el ensayo de ESR podrían promover la dispersión de las partículas, incrementando el área específica efecti-

Tabla 4.3.5. Análisis Elemental de los depósitos carbonosos en los catalizadores NiLaSn_x usados en el ESR a 650 °C durante 8 horas.

Catalizador	C (mg.g ⁻¹)	H/C
NiLaSn1	62,6	0
NiLaSn0,75	132,4	0,039
NiLaSn0,5	63,3	0,064
NiLaSn0,25	33,1	0
NiLaSn0	39,5	0

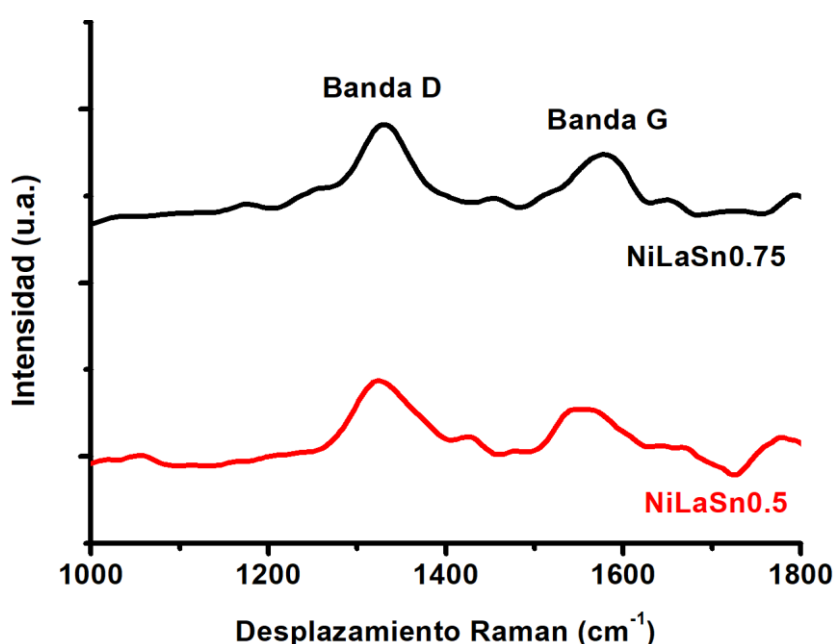


Fig. 4.3.9. Espectros Raman para los catalizadores NiLaSn_{0,75} y NiLaSn_{0,5} usados en el ESR a 650 °C durante 8 horas.

-va (y en la misma forma, el número de especies Sn⁴⁺/Sn²⁺ disponibles), promoviendo la actividad catalítica para la WGS, pero, al mismo tiempo, encapsulando las partículas de Ni₃Sn₂ y desactivándolo. Para NiLaSn_{0,25}, casi no fueron detectadas señales correspondientes a residuos carbonosos debido a su mayor capacidad para su gasificación. Este mismo catalizador sufrió cambios importantes en su morfología si se lo compara con su contraparte sin reducir (Fig. 4.3.4d). Debido a la extracción de la fase activa de la estructura cristalina en la etapa de reducción, un aumento del espacio interpartícula con, probablemente, un aumento en su área específica es claramente apreciable (Fig. 4.3.10c).

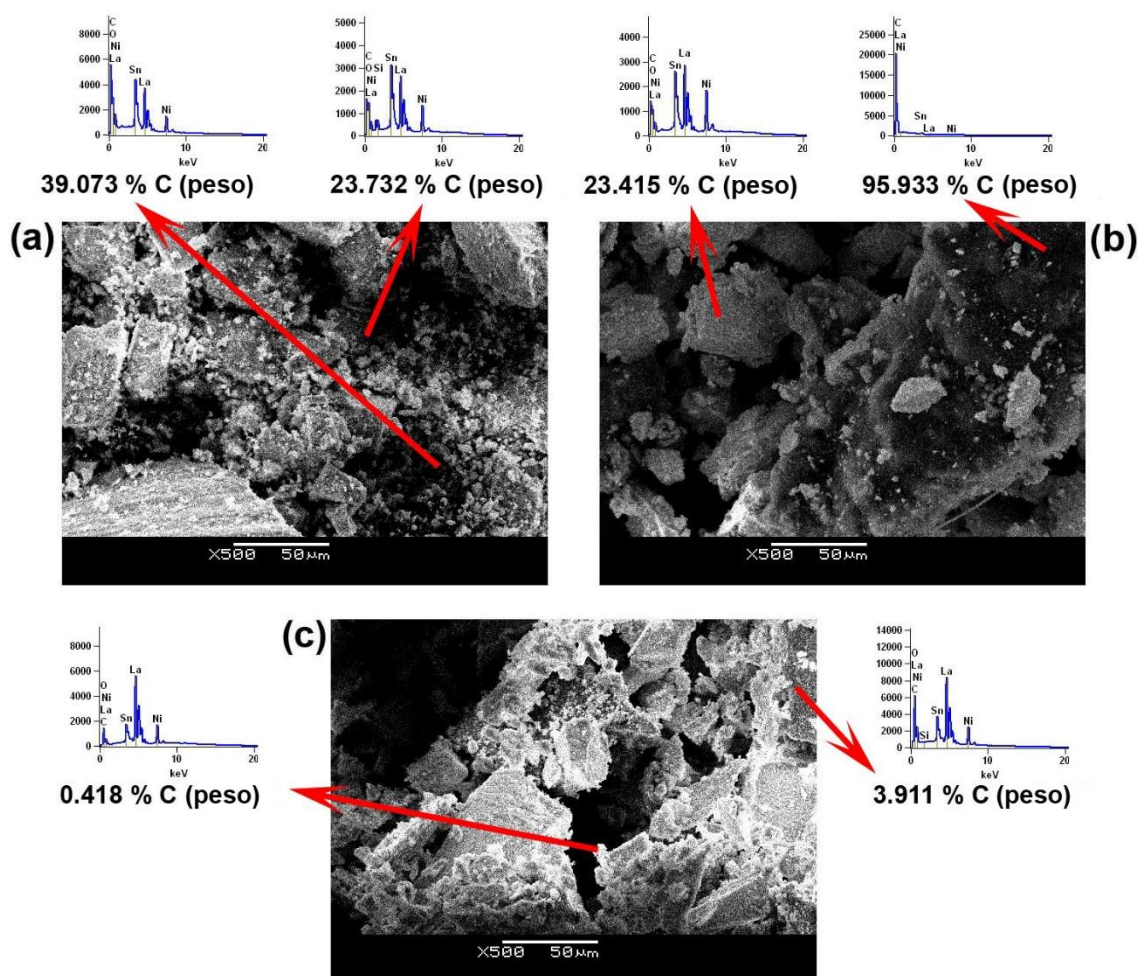


Fig. 4.3.10. Microscopía SEM y microanálisis EDS de los catalizadores NiLaSn_x usados en el ESR a 650 °C: a) NiLaSn_{0,75}; b) NiLaSn_{0,5}; c) NiLaSn_{0,25}.

Con el fin de obtener más información sobre la estructura de los catalizadores y las especies superficiales formadas durante los ensayos de ESR, se utilizó la técnica de espectroscopía FTIR. Para los catalizadores usados la Fig. 4.3.11a muestra las típicas bandas correspondientes a los carbonatos de lantano a 849, 1069, 1390 y 2346 cm^{-1} , que se hacen más intensas con la disminución de la relación Sn/La, confirmando de esta forma la tendencia ya anteriormente observada por XRD (Fig. 4.3.7). Bandas asociadas a distintas sustituciones en anillos aromáticos aparecen a 665 y 775 cm^{-1} en los catalizadores con menor proporción de Sn (NiLaSn_{0,5}, NiLaSn_{0,25} y NiLaSn₀), siendo consistente con la presencia de residuos más grafiticos formados durante la reacción de reformado en estos catalizadores. NiLaSn_{0,25} únicamente presenta la banda a 775 cm^{-1} y esta es menos intensa que para NiLaSn₀, en concordancia con su mayor resistencia a la formación de residuos carbonosos respecto a los otros catalizadores. NiLaSn₀

adicionalmente presenta otras bandas que pueden ser asociadas a residuos carbonosos menos gráficas: i) estiramiento C=O en grupos ácidos anhídridos (1755 y 1820 cm^{-1}); ii) bandas de baja intensidad a 2875 y 2929 cm^{-1} asociadas con estiramientos simétricos y asimétricos en enlaces CH_2 . Estas especies más amorfas pueden estar relacionadas con el pico ancho afectando la línea de base en los patrones de XRD en los catalizadores usados (Fig. 4.3.7). Para todos los catalizadores con Sn en su estructura, una banda intensa y ancha en 582 cm^{-1} es claramente apreciable. Los compuestos tipo pirocloro ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) típicamente exhiben siete bandas IR en el rango de 750 - 50 cm^{-1} . Una de estas, generalmente cercana a 600 cm^{-1} , está relacionada con la vibración por estiramiento del enlace B-O [89], ($\nu(\text{Sn-O})$ para el pirocloro La-Sn). Este corrimiento de la banda desde cerca de 600 cm^{-1} hacia una menor frecuencia (582 cm^{-1}) puede ser vinculada a una disminución en la fuerza del enlace B-O, la cual comúnmente disminuye de forma lineal con el aumento del radio iónico del metal A [90-91]. Teraoka y col. reportaron diferentes valores de $\nu(\text{Sn-O})$ para varios estannatos de tierras raras con estructura tipo pirocloro con un mínimo para $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, siendo La^{3+} el metal A de mayor tamaño ensayado, con un valor muy cercano al aquí determinado para los catalizadores NiLaSn_x [90]. La diferencia relativamente alta entre los valores de radio iónico del La^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,16\text{ \AA}$) y el Sn^{4+} ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0,69\text{ \AA}$) explica la relativa baja frecuencia vibracional del enlace Sn-O y disminuyendo su constante de fuerza. La consiguiente mayor distancia de enlace Sn-O, junto a la alta reducibilidad del Sn^{4+} , explican la destrucción parcial de la fase cristalina bajo la atmósfera reductora y la liberación del Sn para formar el compuesto intermetálico Ni_xSn_y como fase activa. Para $\text{NiLaSn}_{0,25}$, el corrimiento de esta banda hacia frecuencias mayores (603 cm^{-1}) es observada, indicando un incremento en la fuerza del enlace Sn-O y, posiblemente, una mayor estabilidad del compuesto pirocloro en este sólido (Fig. 4.3.11b). La literatura adicionalmente reporta corrimientos de esta banda con la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina de estos compuestos [92]. En estos sistemas, la substitución parcial del metal en el sitio B del pirocloro con un metal de transición 3d con un estado de oxidación menor a +4 puede favorecer la aparición de vacancias de oxígeno en su estructura. Este efecto puede aumentar su capacidad redox, promoviendo la gasificación de residuos carbonosos a CO y/o CO_2 , aumentando de esta forma la vida útil del catalizador [93-95]. Además, debido a que el etanol es preferencialmente adsorbido sobre la fase activa metálica y el H_2O en el soporte, una alta movilidad de oxígeno beneficia la transferencia de oxígeno desde la red cristalina para

lograr la completa oxidación del hidrocarburo y alcanzar máximos rendimientos de H₂ [93].

Con el fin de obtener más información sobre la formación de vacancias de oxígeno en el catalizador NiLaSn_{0,25}, se realizaron análisis de FTIR de los catalizadores frescos y reducidos. La Fig. 4.3.11c muestra casi el mismo corrimiento hacia 603 cm⁻¹ para la banda $\nu(\text{Sn-O})$ en NiLaSn_{0,25} sin usar. De forma comparativa, la misma figura muestra los espectros para NiLaSn₁ y NiLaSn_{0,75} sin usar, en donde no hay cambios apreciables en el número de onda (582 cm⁻¹). Estos resultados muestran que la formación de las vacancias de oxígeno para este catalizador ocurre durante su preparación y pueden ser relacionadas a un mayor número de defectos en la superficie y/o subsuperficie de los óxidos metálicos. Debido al pequeño tamaño de cristalita obtenido para este catalizador con una alta energía superficial (Tabla 4.3.2), un mayor número de defectos cristalinos con la generación de vacancias de oxígeno pudo tomar lugar [96]. La presencia de vacancias de oxígeno para este catalizador puede ser responsable, junto a los carbonatos de lantano y al efecto del compuesto intermetálico NiSn, de su mayor resistencia a la formación de residuos carbonosos y su mayor actividad para la producción de H₂ comparado con los otros catalizadores con Ni_xSn_y como fase activa.

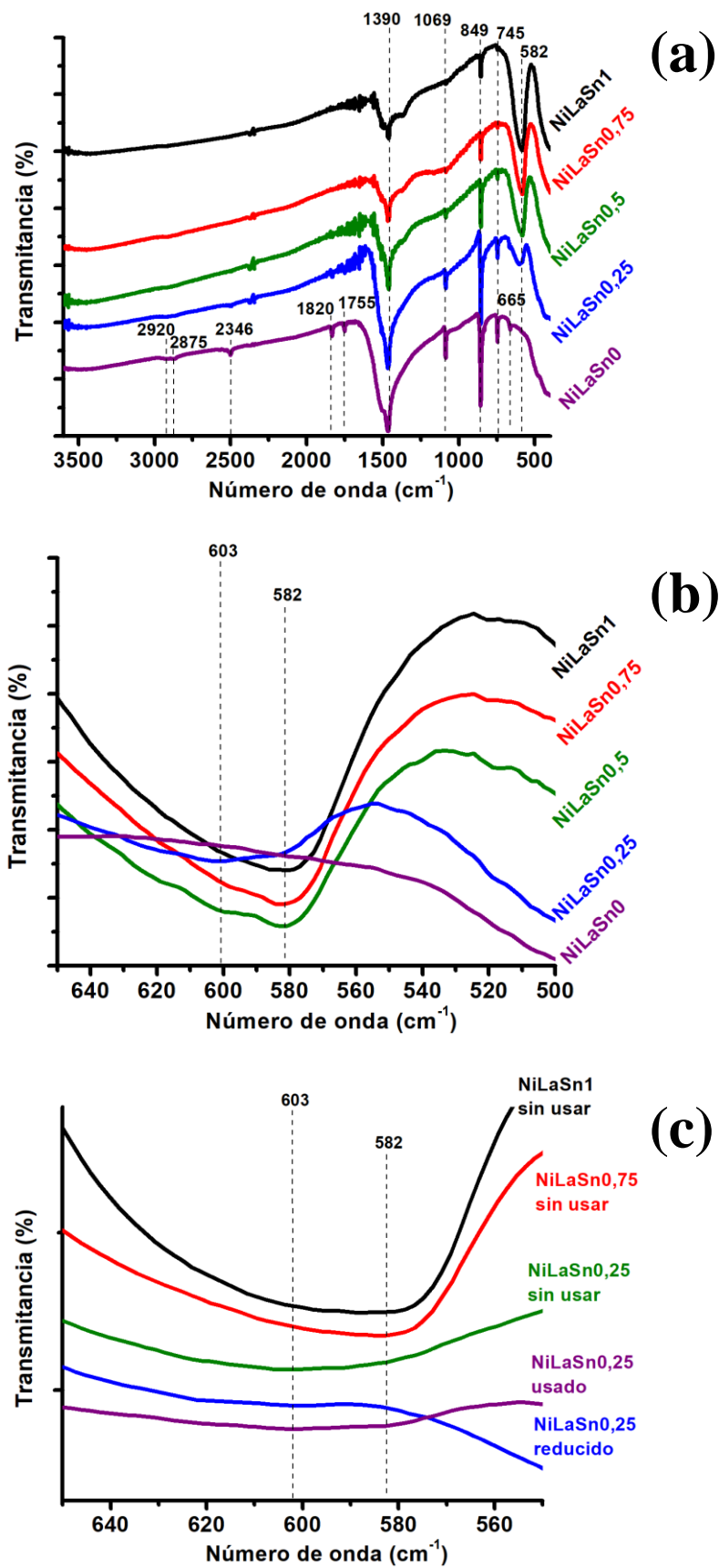


Fig. 4.3.11. Espectros FTIR de los catalizadores NiLaSn_x: a) NiLaSn_x sin usar; b) NiLaSn_x sin usar en el rango de 650-500 cm^{-1} ; c) NiLaSn_x sin usar, usados y reducidos en el rango de 650-500 cm^{-1} .

4.3. RESULTADOS - SISTEMAS Ni-Y-Zr y Ni-La-Zr.

4.4.1. Caracterización

La calcinación a 280 °C de las resinas obtenidas durante la síntesis de Pechini da lugar a sólidos de color oscuro (carbonizado) que se tomarán como precursores para la obtención de los catalizadores mediante calcinación a más alta temperatura. Los precursores fueron caracterizados por TGA en atmósfera de aire (Fig. 4.4.1). Ambos precursores muestran una pérdida de masa desde temperatura ambiente hasta 355 °C, correspondiente a procesos de volatilización, descomposición y/o combustión de los compuestos presentes (etilenglicol y ácido cítrico en exceso y/o productos derivados de la combustión incompleta de los compuestos poliméricos). A partir de 355 °C una segunda pérdida de masa es claramente observada y puede ser relacionada con la ignición de ácido cítrico puro [97]. Estas pérdidas de masa continúan hasta 870 °C para el precursor Ni-La-Zr, pero hasta una temperatura mucho menor (650 °C) para el precursor Ni-Y-Zr. Este fenómeno, en el cual un precursor polimérico de una tierra rara muestra una menor temperatura de ignición que otro precursor de una tierra rara de un mayor número atómico, ha sido reportado para una serie de perovskitas lantánidas preparadas por este mismo método [98].

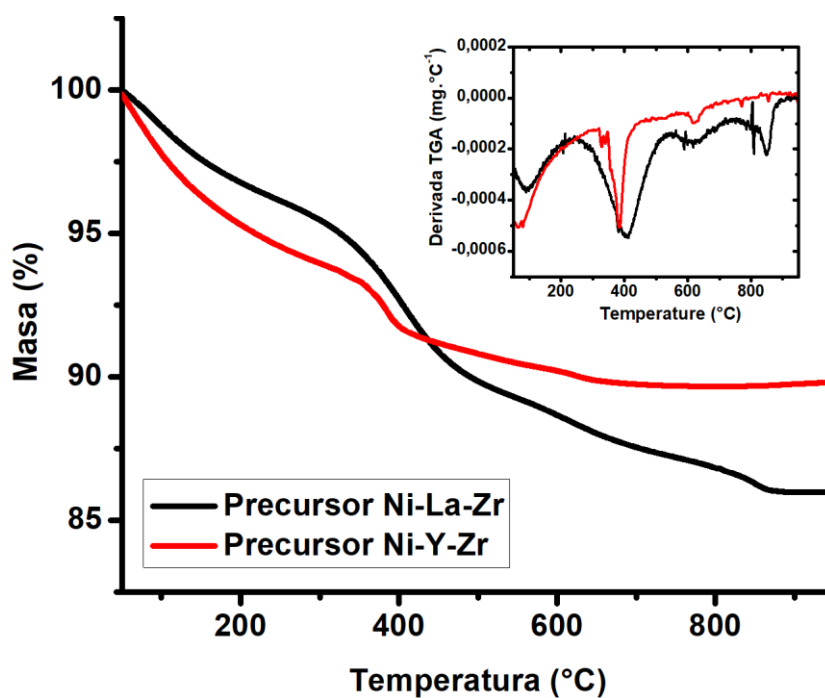


Fig. 4.4.1. Termogramas de los precursores Ni-La-Zr y Ni-Y-Zr.

La Fig. 4.4.2 muestra los patrones de XRD de los catalizadores NiYZrT y NiLaZrT obtenidos por calcinación a distintas temperaturas. Al igual que en los catalizadores previamente estudiados, el tratamiento térmico a temperaturas de 950 °C lleva a sistemas bifásicos bien diferenciados, compuestos por la fase NiO monoclinica ($2\theta = 32,20^\circ, 43,46^\circ, 63,12^\circ$) y por los compuestos $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 28,98^\circ, 33,46^\circ, 48,24^\circ, 57,12^\circ, 59,98^\circ$) e $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($2\theta = 29,74^\circ, 34,47^\circ, 49,53^\circ, 58,88^\circ, 61,75^\circ$) para NiLaZr950 y NiYZr950, respectivamente. La no aparición de picos correspondientes a las fases La_2O_3 , Y_2O_3 y ZrO_2 indican que es posible lograr una completa integración de los 2 metales dentro de la estructura del óxido mixto. El leve corrimiento en los picos en $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ hacia ángulos mayores respecto a $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ es coherente con el menor radio iónico del Y^{3+} (1,02 Å) respecto al de La^{3+} (1,16 Å).

En el caso de los compuestos estudiados en este trabajo, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pueden ser considerados compuestos tipo pirocloro cúbicos, con relaciones r_A/r_B 1,38 y 1,68, respectivamente ($r_{\text{Zr}^{4+}}=0,84$ Å, $r_{\text{Sn}^{4+}}=0,69$ Å). En el caso de $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, la relación $r_A/r_B = 1,21$ indica que el óxido mixto debe ser considerado como una fluorita defectuosa y, por lo tanto, puede tratarse como una zirconia estabilizada con ytrio (YSZ) altamente dopada [99].

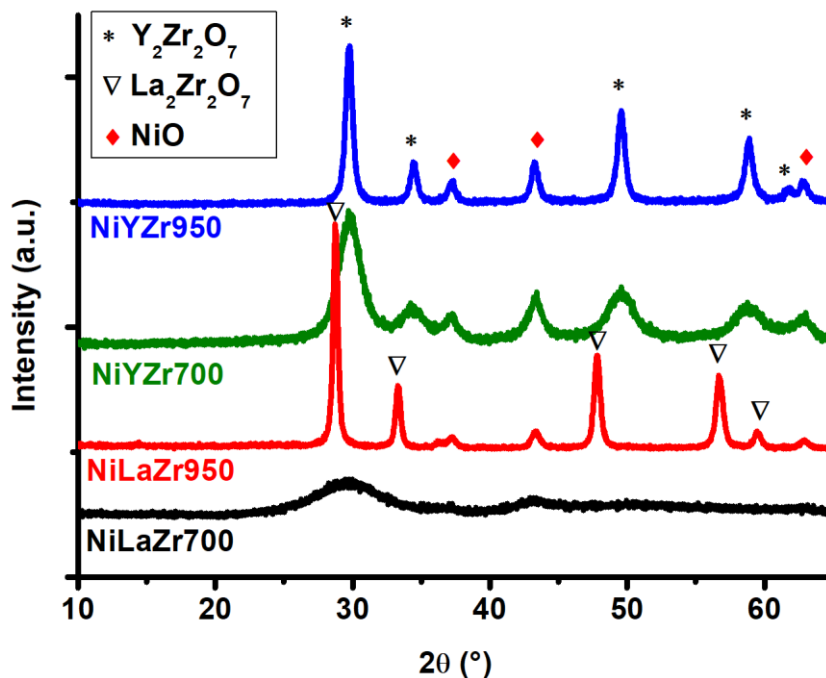


Fig. 4.4.2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMzrT.

La diferencia más clara de esta serie de catalizadores respecto a los previamente estudiados es la aparición de los picos correspondientes a fases cristalinas para el catalizador conteniendo Y calcinado a baja temperatura (700 °C). Esto es coherente con lo reportado en bibliografía, en donde el pasaje de la mezcla homogénea de óxidos a $Y_2Zr_2O_7$ ocurre a temperaturas cercanas a los 500 °C [100]. A esta temperatura, la altura y la anchura de las bandas correspondientes a esta fase sugiere que la misma tiene dimensiones nanométricas.

La Fig. 4.4.3 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores NiMZrT sin usar. En la misma se aprecia que todos los catalizadores se ajustan, al igual que para los materiales previamente estudiados, a isotermas del tipo IV, típico de materiales mesoporosos con ausencia de microporos. Para los catalizadores calcinados a 950 °C se observan isotermas similares con ciclos de histéresis del tipo H1, indicando materiales compuestos por agregados de partículas con porosidad debida a los intersticios entre las partículas del material de relativa baja área específica (Tabla 4.4.1). El corrimiento de la histéresis para el catalizador NiLaZr950 a presiones relativas mayores respecto a NiYZr950 indica un mayor grado de sinterización del material, resultado coherente con la menor área específica de este catalizador respecto a su homólogo con Y. Si bien para el catalizador NiLaZr700 también se aprecia histéresis del tipo H1, el catalizador NiYZr700 es el único de la serie en presentar un comportamiento distinto (histéresis tipo H3) con una población de poro mayormente distribuida en diámetros menores (recuadro interno en la Fig. 4.4.3) Este tipo de histéresis, con presencia de un hombro y cierre del ciclo a presiones relativas bajas, puede vincularse con la presencia de agregados de baja rigidez estructural de partículas de paredes planas y puede ser la responsable de la mayor área específica obtenida para este catalizador. La presencia de este fenómeno puede vincularse a la baja cristalinidad obtenida en este sólido durante la segregación del NiO y el óxido mixto durante el tratamiento térmico a baja temperatura (700 °C) (Fig. 4.4.2).

Tal como se aprecia en la Tabla 4.4.1, los catalizadores NiYZrT presentan mayores áreas que sus homólogos con La calcinados a la misma temperatura. Esto puede vincularse a los tamaños de partícula para las fases NiO y $M_2Zr_2O_7$ calculados mediante la ecuación de Scherrer a partir del refinamiento de Rietveld. Para NiYZr950 se observan menores tamaños de partícula respecto a NiLaZr950 tanto para NiO (19,5 nm contra 22,3 nm) co-

Tabla 4.4.1. Propiedades texturales de los catalizadores NiMZrT.

Catalizador	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{poro} (cc.g ⁻¹)	D _{poro} (nm)	D _{NiO} (nm)*	D _{M2Zr2O7} (nm)*	% Ni (peso)**
NiLaZr700	23,4	0,118	20,1	-	-	13,33
NiLaZr950	9,6	0,073	30,4	22,3	26,0	14,82
NiYZr700	46,0	0,103	9,0	8,9	4,5	15,58
NiYZr950	11,3	0,072	25,6	19,5	16,8	14,05

*Valores calculados mediante la ecuación de Scherrer a partir del refinamiento de Rietveld. ** Determinados mediante microanálisis elemental EDS.

-mo para el óxido mixto $M_2Zr_2O_7$ (16,8 contra 26,0). Para NiYZr700, el catalizador de la serie con mayor área superficial ($46,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) los tamaños de partícula son los menores de la serie: 8,9 nm para NiO y 4,5 nm para $Y_2Zr_2O_7$.

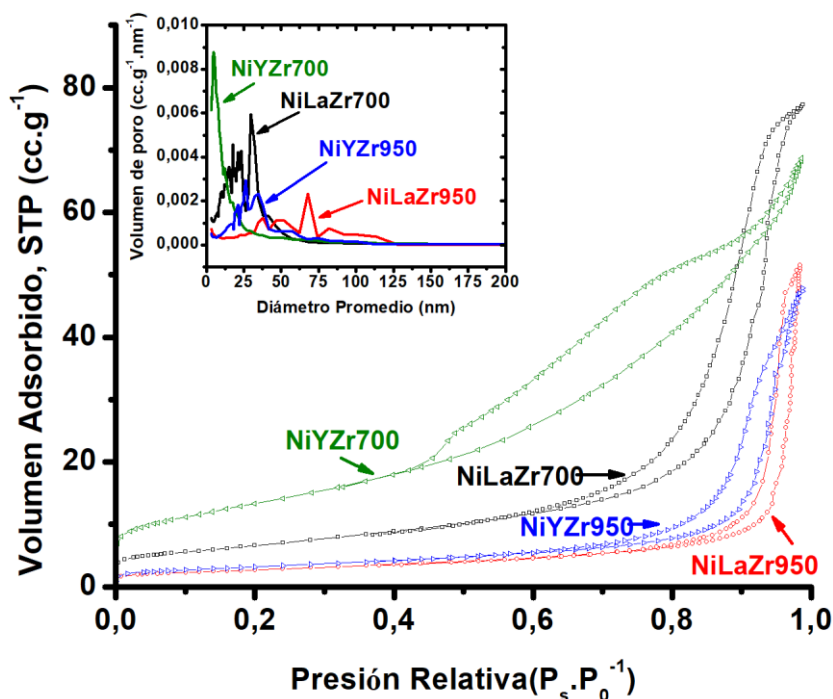


Fig. 4.4.3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores NiMZrT. Distribución de poro para los mismos catalizadores en el recuadro interno de las figuras.

La Fig. 4.4.4 muestra las microscopías SEM para los catalizadores NiMZrT sin usar ni reducir. Tal como en los sólidos previamente estudiados, los catalizadores de esta serie están compuestos por agregados de partículas sin porosidad aparente y sin grandes diferencias morfológicas entre ellos. La sinterización del material es claramente observada al pasar de temperaturas de calcinación de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ con la consiguiente disminución del volumen de poro, en concordancia con lo informado en la Tabla 4.4.1. De igual forma, también es notorio los menores tamaños de partícula para los catalizadores conteniendo Y en su estructura respecto a sus homólogos conteniendo La calcinados a la misma temperatura. La composición de Ni para estos mismos catalizadores fue determinada por microanálisis EDS y las mismas no difieren significativamente de las calculadas a partir de las cantidades teóricas (Tabla 4.4.1). De igual forma, las relaciones M/Zr determinadas por medio de la misma técnica experimental son cercanas a la unidad.

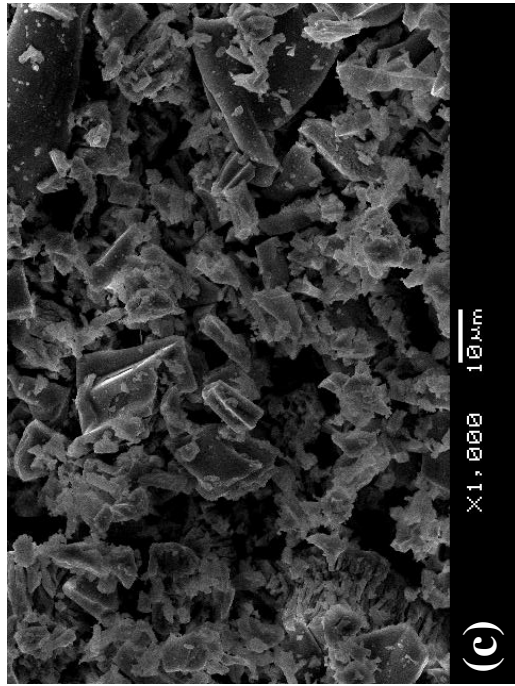
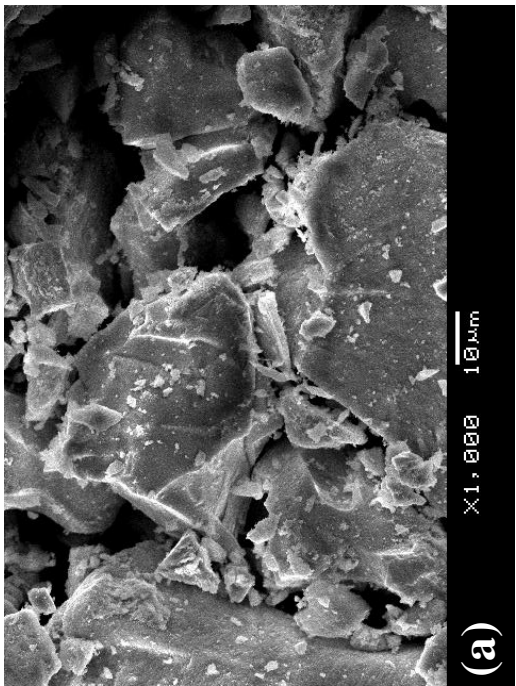
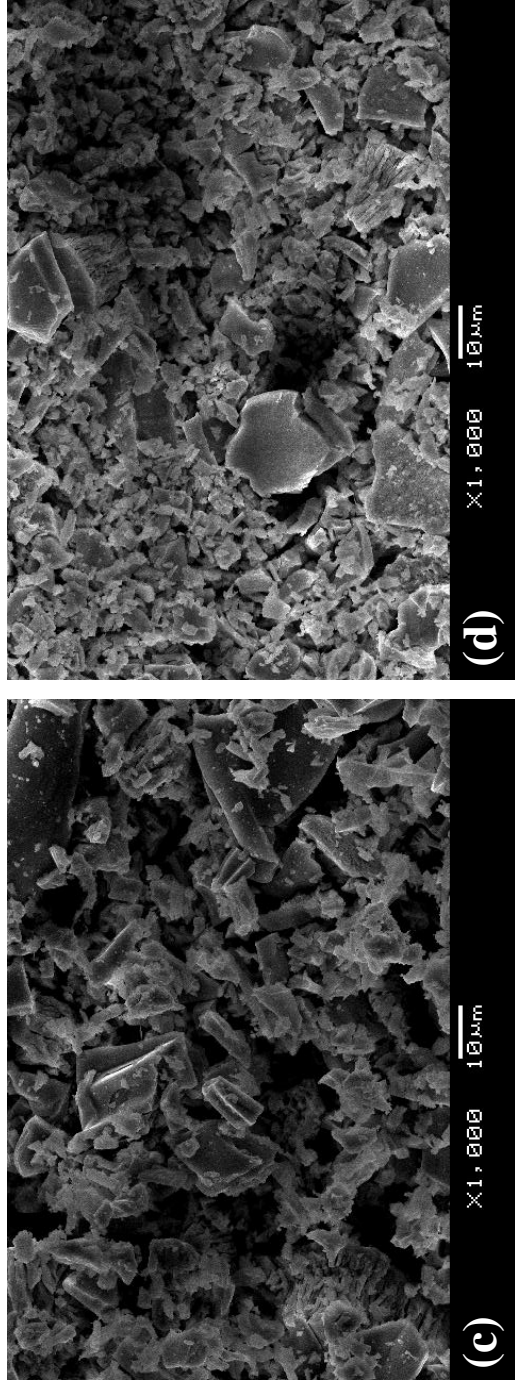
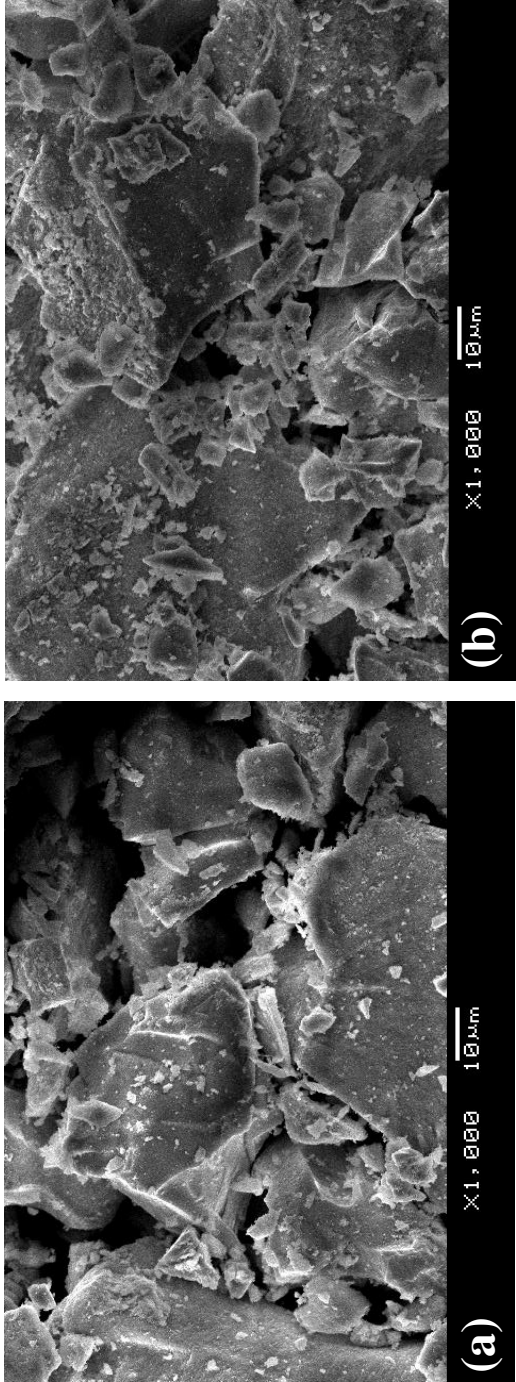


Fig. 4.4.4. Microscopía SEM de los catalizadores NiMZrT sin usar: a) NiLaZr700; b) NiLaZr950; c) NiYZr700; d) NiYZr950.

Ensayos de TPR fueron realizados a los catalizadores NiMZrT para estudiar su reducibilidad y las interacciones entre el Ni y el soporte. Cada una de las Figuras 4.4.5a a 4.4.5d representan dos TPR consecutivos de un mismo catalizador, en el cual luego del primer ensayo (curva en negro) se realiza un paso de oxidación en atmósfera de aire ($10\text{ }^{\circ}\text{.min}^{-1}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y enfriamiento hasta temperatura ambiente) y finalmente un segundo ensayo de TPR (curva en rojo). Los mismos se realizan para investigar si el catalizador mantiene su estructura luego del tratamiento a alta temperatura en atmósfera reductora y, por ende, la reversibilidad del proceso.

Todos los catalizadores presentan una banda ancha de consumo de H_2 en el rango de temperaturas de entre $500\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$, comúnmente asociada a especies de Ni altamente dispersas en íntimo contacto con el soporte y, posiblemente, formando parte de soluciones sólidas [2, 101-102]. Varios autores reportan la existencia de fuertes interacciones entre las cristalitas de Ni y este tipo de óxidos mixtos [103-106], lo que contribuye a evitar la aglomeración de partículas de $\text{Ni}^{(0)}$, generando tamaños menores de cristalita. El catalizador NiLaZr700 es el único en el que se aprecia una banda ancha en temperaturas cercanas a los $393\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a una fracción de partículas de NiO más fácilmente reducibles (6,8 %) [8]. Esta temperatura de reducción indicaría la presencia de partículas de NiO más grandes y, por ende, más fácilmente reducibles debido a una más fácil nucleación [107] favorecida por la estructura más amorfa del catalizador (Fig. 4.4.2). La aparición de la banda de consumo de H_2 a altas temperaturas para este catalizador también indica la presencia de especies de NiO de mayor interacción con el soporte. Como se ha visto en los sistemas NiLaSn previamente estudiados, a pesar de presentar un espectro de XRD principalmente amorfo la presencia de la fase pirocloro $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ fue confirmada por espectroscopía Raman (Fig. 4.2.10a), por lo que la presencia de una fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en una etapa de cristalización incipiente no puede ser descartada para el catalizador NiLaZr700. Para los catalizadores calcinados a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ solo hay dos bandas, las cuales ocurren a temperaturas ligeramente menores para NiYZr950 ($563\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $669\text{ }^{\circ}\text{C}$) respecto a NiLaZr950 ($585\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $679\text{ }^{\circ}\text{C}$). Youn y col. reportaron una disminución en la temperatura de reducción de la fase NiO debido a la influencia de vacancias de oxígeno en el soporte [104]. En estos sistemas, la reducción del Ni^{+2} a $\text{Ni}^{(0)}$ en las cercanías de vacancias de oxígeno puede ser facilitada por una disminución en la fuerza del enlace Ni-O y/o por la activación de la molécula de H_2 [108]. Este comportamiento también es apreciable en los catalizadores calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, en donde las bandas de consumo de

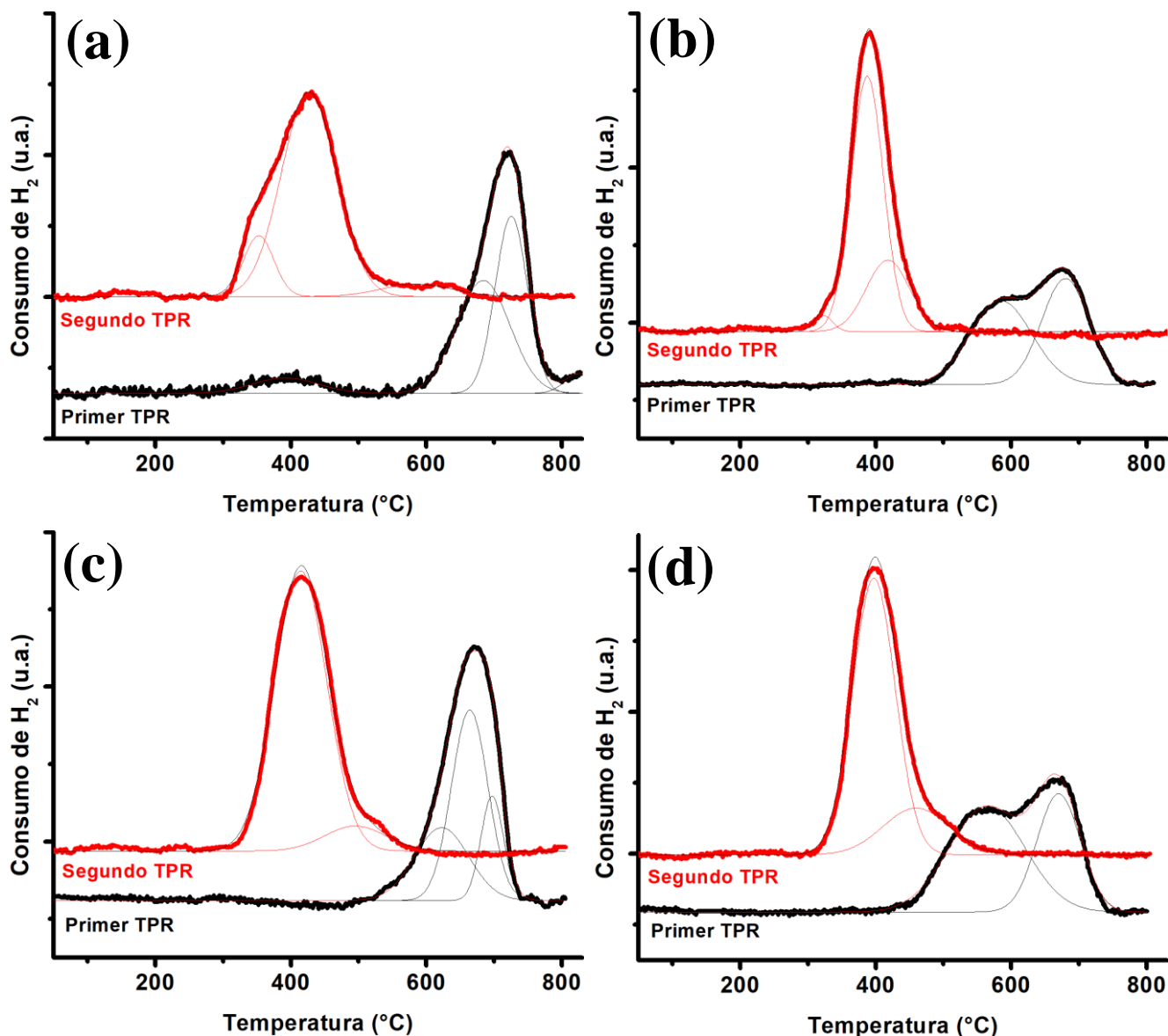


Fig. 4.4.5. Perfiles de reducción térmica programada de los catalizadores NiMZrT sin usar: a) NiLaZr700; b) NiLaZr950; c) NiYZr700; d) NiYZr950.

H₂ en este mismo rango de temperaturas son menores para NiYZr700 (621 °C, 662 °C y 696 °C) respecto a NiLaZr700 (687 °C y 725 °C). Estos resultados indican que los catalizadores NiYZrT tienen un mayor número de vacancias de oxígeno como resultado de su estructura tipo fluorita defectuosa probablemente debida a la menor energía de activación para la migración del oxígeno en la estructura Y₂Zr₂O₇ respecto al pirocloro La₂Zr₂O₇ [109].

Corrimientos importantes en las temperaturas y en la forma de las bandas de consumo de H₂ son apreciables durante el segundo ensayo de TPR (curva en rojo). Todos los catalizadores presentan una única banda a temperaturas de entre 300-500 °C, indicando

que luego del primer ensayo tuvo lugar un proceso no reversible con cambios estructurales importantes en los catalizadores [8]. Entre estos cambios, el Ni es extraído de la mezcla homogénea de óxidos disminuyendo su interacción con el soporte. Solo NiLaZr700 presenta una banda cercana a los 600 °C mostrando que todavía mantiene especies de Ni de mayor interacción con el soporte (6,9 %). Una segunda etapa de oxidación seguida de un tercer ensayo de TPR fue realizada, pero para esta última los resultados no difieren del segundo ciclo por lo que no se incluyeron.

La Tabla 4.4.2 también muestra el consumo total de H₂ en función de la cantidad nominal de Ni y su reducción de Ni⁺² a Ni⁽⁰⁾. En la misma se aprecia que la reducción es total para todos los catalizadores de la serie, pero por encima de lo esperado para NiYLaZrT. Este fenómeno puede deberse a la remoción del oxígeno localizado en la superficie del Y₂O₃ formando parte del óxido mixto, con su consiguiente reducción y formación de vacancias en la estructura Y₂Zr₂O₇ [110-112].

Las propiedades básicas de los catalizadores reducidos fueron investigadas por medio de adsorción de CO₂ (Fig. 4.4.6). Este parámetro es de interés ya que la adsorción y activación del gas ácido CO₂ en la superficie alcalina del catalizador puede promover la remoción de residuos carbonosos a través de su gasificación [113-114]. De forma general, los sitios básicos se clasifican según su fuerza [115-117]: i) sitios débiles (bicarbonatos), con desorción a temperaturas menores a 150 °C; ii) sitios medios (carbonatos bidentados), con desorción en temperaturas de entre 150-450 °C; iii) sitios fuertes (carbonatos monodentados) con desorción a temperaturas mayores a 450 °C. Para los catalizadores NiMZrT se aprecia que el número de sitios básicos es mayor para los catalizadores calcinados a menor temperatura respecto a los calcinados a mayor temperatura y para los catalizadores conteniendo Y respecto a los que contienen La (Tabla 4.4.3): NiYZr700 (278,5 μgCO₂.gcat⁻¹) > NiLaZr700 (194,9 μgCO₂.gcat⁻¹) > NiYZr950 (106,1 μgCO₂.gcat⁻¹) > NiLaZr950 (99,1 μgCO₂.gcat⁻¹). Estos valores pueden ser adjudicados a las diferencias en las áreas superficiales de los catalizadores que siguen la misma tendencia (Tabla 4.4.1), por lo que los resultados también son informados como densidad de sitios básicos en la Tabla 4.4.3. Todos los catalizadores muestran mayoritariamente sitios básicos de fuerza moderada, con proporciones cercanas al 50 %. Según lo reportado en la literatura, los sitios de fuerza media están vinculados a pares M-O²⁻ y son dependientes de la transferencia de carga negativa del metal al O²⁻ y, por ende, de la electronegatividad de estos metales [118-120]. Si bien, la electronegatividad del Y es ligeramente mayor a la

del La (1,2 y 1,1, respectivamente), esta diferencia no es tan grande como para provocar una diferencia significativa. Quindimil y col. reportan el aumento del número de sitios básicos medios y fuertes por el agregado de Ni y Ru en Al_2O_3 [120], por lo que la alta proporción de sitios básicos de fuerza intermedia en los catalizadores aquí estudiados puede estar más vinculada a la carga nominal de Ni que a las tierras raras o al Zr. El porcentaje de cada tipo de sitios no varía ni para los catalizadores conteniendo La ni para los que contienen Y, por lo que la temperatura de calcinación no afecta la naturaleza de los sitios presentes en los catalizadores y solo cambia su número debido a la variación del área específica. Sin embargo, la presencia de Y en el catalizador promueve la formación de sitios básicos débiles por sobre los fuertes, en comparación con catalizadores conteniendo La. Esto puede adjudicarse a la capacidad del La_2O_3 de generar sitios básicos de fuerza media y alta [121]. Los picos a $575\text{ }^\circ\text{C}$ que aparecen únicamente en los catalizadores NiYZrT pueden ser atribuidos a sitios básicos de mayor fuerza, generalmente asociados a vacancias de oxígeno que forman especies tipo carbonatos unidentados [115].

Tabla 4.4.2. Temperatura de reducción y consumo de H₂ para la deconvolución de los perfiles de TPR para los catalizadores NiMZrT.

Catalizador	Consumo H ₂ (%)	Ciclo	Deconvolución de picos							
			1		2		3		4	
			T (°C)	H ₂ (%)	T (°C)	H ₂ (%)	T (°C)	H ₂ (%)	T (°C)	H ₂ (%)
NiLaZr700	101	1	393	6,8	687	46,2	725	43,6	829	3,4
		2	350	13,6	429	79,5	583	6,9	-	-
NiLaZr950	102	1	585	50,8	679	49,2	-	-	-	-
		2	315	2,3	386	71,2	419	26,5	-	-
NiYZr700	126	1	621	29,7	662	52,7	696	17,6	-	-
		2	415	90,9	496	9,1	-	-	-	-
NiYZr950	132	1	563	61,1	669	38,9	-	-	-	-
		2	397	79,6	464	20,4	-	-	-	-

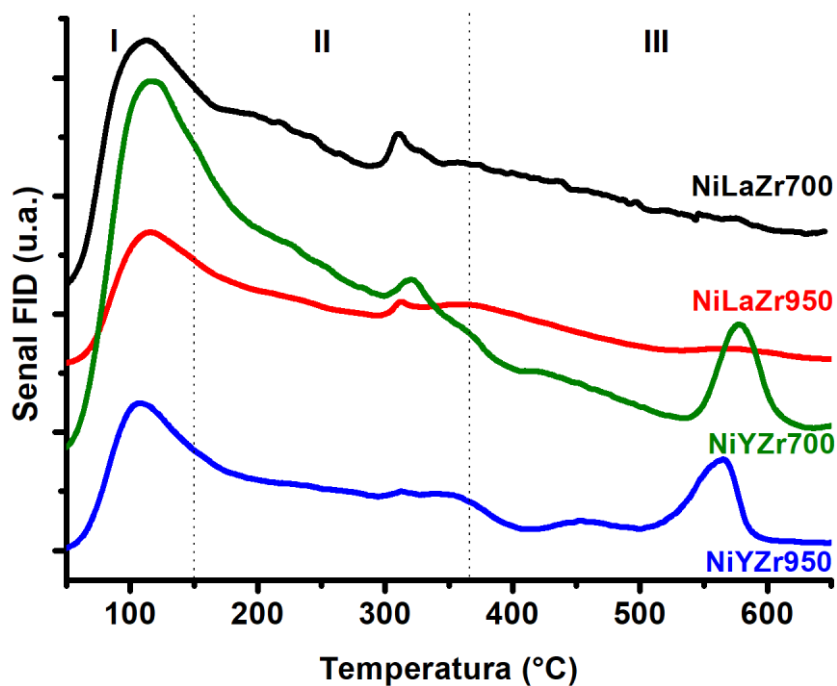


Fig. 4.4.6. Perfiles de desorción térmica programada de CO₂ de los catalizadores NiMZRt reducidos.

Tabla 4.4.3. Análisis de desorción térmica programada de CO₂ de los catalizadores NiMZRt reducidos.

Catalizador	Sitios básicos ($\mu\text{gCO}_2\cdot\text{gcat}^{-1}$)	Densidad de sitios básicos ($\mu\text{gCO}_2\cdot\text{m}^{-2}$)	Tipo de sitio (%)		
			Débil (I)	Medio (II)	Fuerte (III)
NiLaZr700	194,9	8,3	21,6	50,1	28,3
NiLaZr950	99,1	10,3	21,5	51,1	27,4
NiYZr700	278,5	6,1	24,9	49,5	25,6
NiYZr950	106,1	9,4	27,4	48,2	24,4

4.4.2. Ensayos de Reformado

La Tabla 4.4.4 muestra los principales resultados obtenidos en el ESR utilizando los catalizadores NiMZrT en el rango de temperaturas de 450 °C a 650 °C. Las conversiones fueron casi completas en todo el rango de trabajo con la única excepción del catalizador NiLaZr700 a la temperatura más baja ensayada (95,4 %). Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción y también a factores cinéticos, el aumento en la temperatura lleva a los mayores rendimientos de H₂ a 650 °C: $R_{H_2, NiYZr950} = 0,91 > R_{H_2, NiYZr700} = 0,89 > R_{H_2, NiLaZr950} = 0,86 > R_{H_2, NiLaZr700} = 0,75$. Los rendimientos de CH₄ disminuyen con la temperatura con valores mínimos a 650 °C, cercanos a 0,11 para todos los catalizadores, mostrando un incremento en la velocidad de reformado de este hidrocarburo al aumentar la temperatura. Acetaldehído aparece en muy bajas cantidades, con selectividades menores al 0,1 % para los catalizadores NiLaZrT en los ensayos a 450 °C, en trazas para el resto de los ensayos y no detectada a 650 °C, indicando la alta capacidad de estos catalizadores para la ruptura de los enlaces C-C. Acetona fue únicamente detectada en trazas para NiLaZr700 a 450 °C y 550 °C, indicando que la condensación aldólica (Ec. 9) no tienen lugar a velocidades apreciables. Ningún hidrocarburo no condensable del tipo C₃ (propileno, propano) fue detectado en los ensayos, resultado coherente con la baja disponibilidad de acetona para su hidrogenación y posterior deshidratación (Ec. 24 y 25) en las condiciones de reacción. Etileno (C₂) fue únicamente detectado en muy baja proporción con el catalizador NiLaZr700 en el ensayo a menor temperatura ($S_{C_2} < 0,1$ %), indicando que la deshidratación del etanol (Ec. 5) no ocurre de forma apreciable. Todos estos resultados muestran la alta actividad de estos catalizadores para producción de mezclas gaseosas ricas en H₂ y CO_x ($S_{H_2 \text{ Max}} = 75$ %; $S_{CO_2 \text{ Max}} = 25$ %, según Ec. 3). En particular, los catalizadores conteniendo Y en su estructura mostraron una mejor performance catalítica que sus homólogos conteniendo La, con mejores rendimientos de H₂ y menores cantidades de intermediarios de reacción. De forma general, estas mejoras suelen ser adjudicadas tanto al menor tamaño de cristalita de fase activa [122] como a un mayor número de vacancias de oxígeno [90-92]. NiLaZr700 mostró en general menores rendimientos de H₂ y conversiones de etanol que los otros catalizadores para una misma temperatura de reacción. Este catalizador fue el único que mostró una fracción de NiO de más difícil reducción durante el segundo ciclo de TPR (Fig 4.4.5a), probablemente disminuyendo el número de sitios activos de Ni⁽⁰⁾ efectivos y/o accesibles durante los ensayos de ESR.

Tabla 4.4.4. Conversión, selectividades y rendimientos en el ESR usando los catalizadores NiMZrT en el rango de 450-650 °C.

Catalizador	T _{reac} (°C)	X (%)	Selectividad (%)							R _{H2}	R _{CO2}
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂	AcH	Acet		
NiLaZr700	450	95,4	64,3	11,2	1,6	22,8	0,07	0,06	< 0,01	0,58	0,62
	550	99,9	71,1	6,7	3,9	18,3	-	< 0,01	< 0,01	0,69	0,53
	650	99,9	72,2	3,6	6,3	17,9	-	< 0,01	-	0,75	0,56
NiLaZr950	450	99,7	63,6	11,8	1,3	23,3	-	0,04	-	0,59	0,65
	550	99,9	69,9	5,7	4,1	20,3	-	< 0,01	-	0,80	0,70
	650	100	71,4	3,8	6,7	18,1	-	-	-	0,86	0,66
NiYZr700	450	100	62,2	13,8	1,1	22,9	-	0,01	-	0,60	0,66
	550	100	70,3	5,6	4,1	20,0	-	< 0,01	-	0,82	0,70
	650	100	74,1	3,1	6,1	16,7	-	-	-	0,89	0,61
NiYZr950	450	99,9	63,3	12,9	1,2	22,6	-	< 0,01	-	0,58	0,62
	550	100	71,5	5,6	3,9	19,0	-	< 0,01	-	0,77	0,61
	650	100	73,8	3,1	6,1	17,0	-	-	-	0,91	0,63

Valores promedios correspondientes a las primeras 8 horas de reacción.

Las Fig. 4.4.7a y 4.4.7b muestran las relaciones H_2/CO y CO_2/CO , respectivamente, en el rango de temperaturas de trabajo, las cuales están fuertemente condicionadas por la ocurrencia de la WGSR. En la misma se aprecia una clara tendencia a la disminución de estas relaciones al aumentar la temperatura debido a la naturaleza levemente exotérmica de esta reacción. En general, a 450 °C, los catalizadores NiYZrT parecen tener una mejor actividad para la conversión de H_2O y CO en mezclas de H_2 y CO_2 que NiLaZrT. Esto puede adjudicarse a la mayor proporción de sitios básicos medios y fuertes para los catalizadores NiLaZrT según la Tabla 4.4.3. La más difícil desorción del CO_2 , sobre todo en los ensayos a 450 °C, disminuye la actividad en la WGSR para estos catalizadores [123]. Los óxidos de tierras raras aparecen reportados en bibliografía como dopantes en catalizadores para la WGSR, principalmente debido a su paramagnetismo, movilidad del oxígeno de la red, valencia variable, capacidad de almacenaje/liberación de oxígeno y capacidad de transmisión electrónica al catalizador, aunque luego de determinado punto su agregado puede disminuir la actividad catalítica [124-125]. La misma bibliografía también reporta una mayor actividad como agente dopante del La_2O_3 respecto al Y_2O_3 .

La evolución de los principales productos gaseosos en función del tiempo durante los ensayos de ESR a 650 °C utilizando los catalizadores NiMZrT se muestran en la Fig. 4.4.8. Los catalizadores NiLaZrT muestran un aumento del rendimiento de H_2 durante las primeras horas, indicando que ocurren cambios estructurales y/o texturales que afectan el número y/o tipo de sitios activos. Los mismos pueden vincularse al cambio en la estructura del catalizador luego de la etapa de reducción previa a al ESR como se puede apreciar en los ensayos de reducción térmica programada (Fig. 4.4.5). El aumento del rendimiento de H_2 es más pronunciado para el catalizador NiLaZr700, desde 0,71 hasta 0,79, posiblemente debido a cambios texturales en su estructura altamente amorfa. Un muy ligero aumento de los rendimientos de CH_4 desde 0,10 a 0,12 puede atribuirse a un aumento con el tiempo de operación de conversión de intermediarios de reacción del tipo C_2 . Luego de este período, todos los catalizadores mantienen una actividad constante con poca variación en los rendimientos de los principales productos gaseosos (H_2 , CH_4 , CO y CO_2). Los rendimientos de H_2 en el régimen estacionario siguen las mismas tendencias que los valores promedios informados en la Tabla 4.4.4: $R_{H_2, NiYZr950} = 0,93 > R_{H_2, NiYZr700} = 0,89 > R_{H_2, NiLaZr950} = 0,87 > R_{H_2, NiLaZr700} = 0,79$.

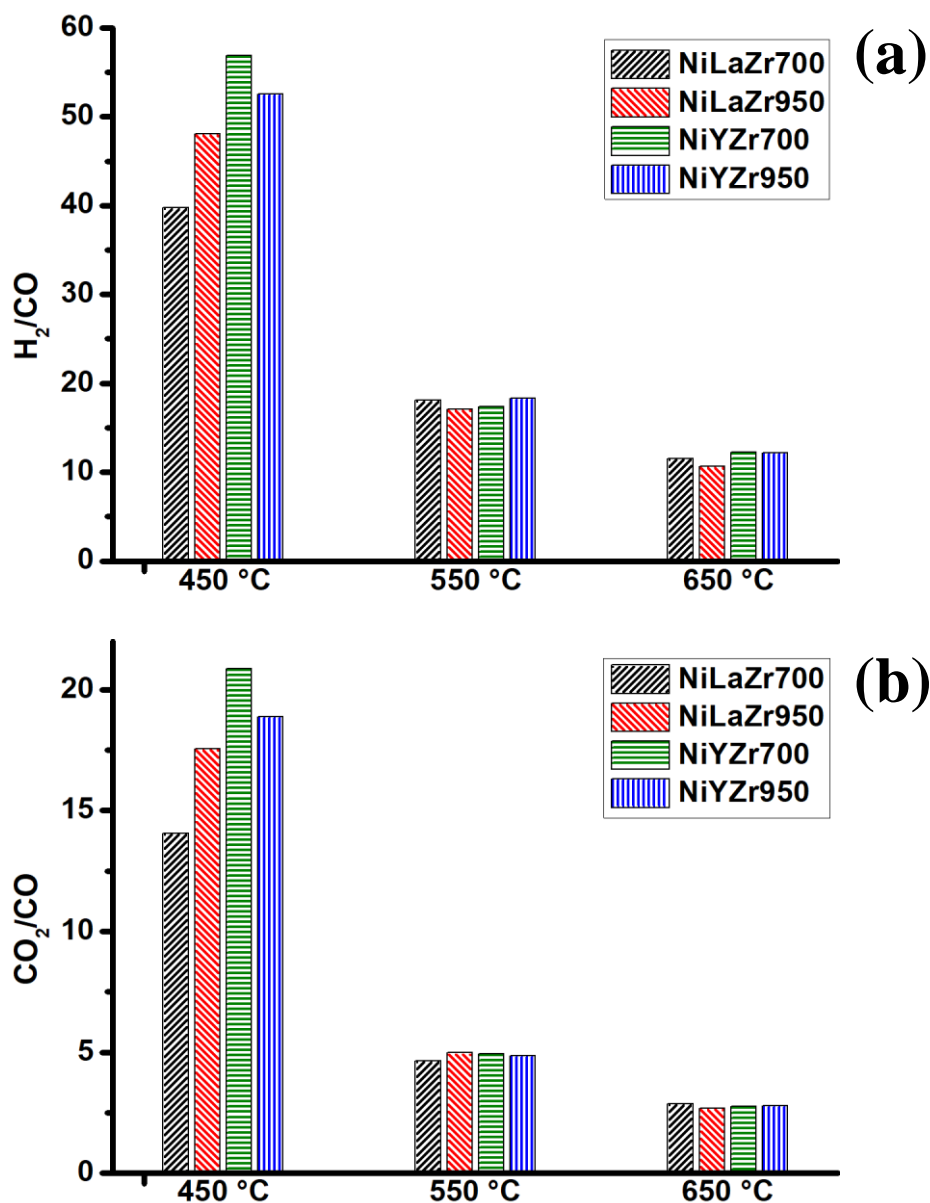


Fig. 4.4.7. Rendimientos en la WGSR (promedios) de los catalizadores NiMZrT: a) relación H₂/CO; b) relación CO₂/CO.

Las relaciones H₂/CO y CO₂/CO no muestran variaciones apreciables en el tiempo indicando que, a pesar de las transformaciones superficiales en los catalizadores NiMZrT, estas tienen poco o nulo efecto en la actividad catalítica para la WGSR. A 550 °C (Fig. 4.4.9) las tendencias en los rendimientos finales de H₂ son similares a las mostradas a 650 °C: $R_{H_2, NiYZr700} = 0,82 > R_{H_2, NiYZr950} = 0,81 > R_{H_2, NiLaZr950} = 0,80 > R_{H_2, NiLaZr700} = 0,71$.

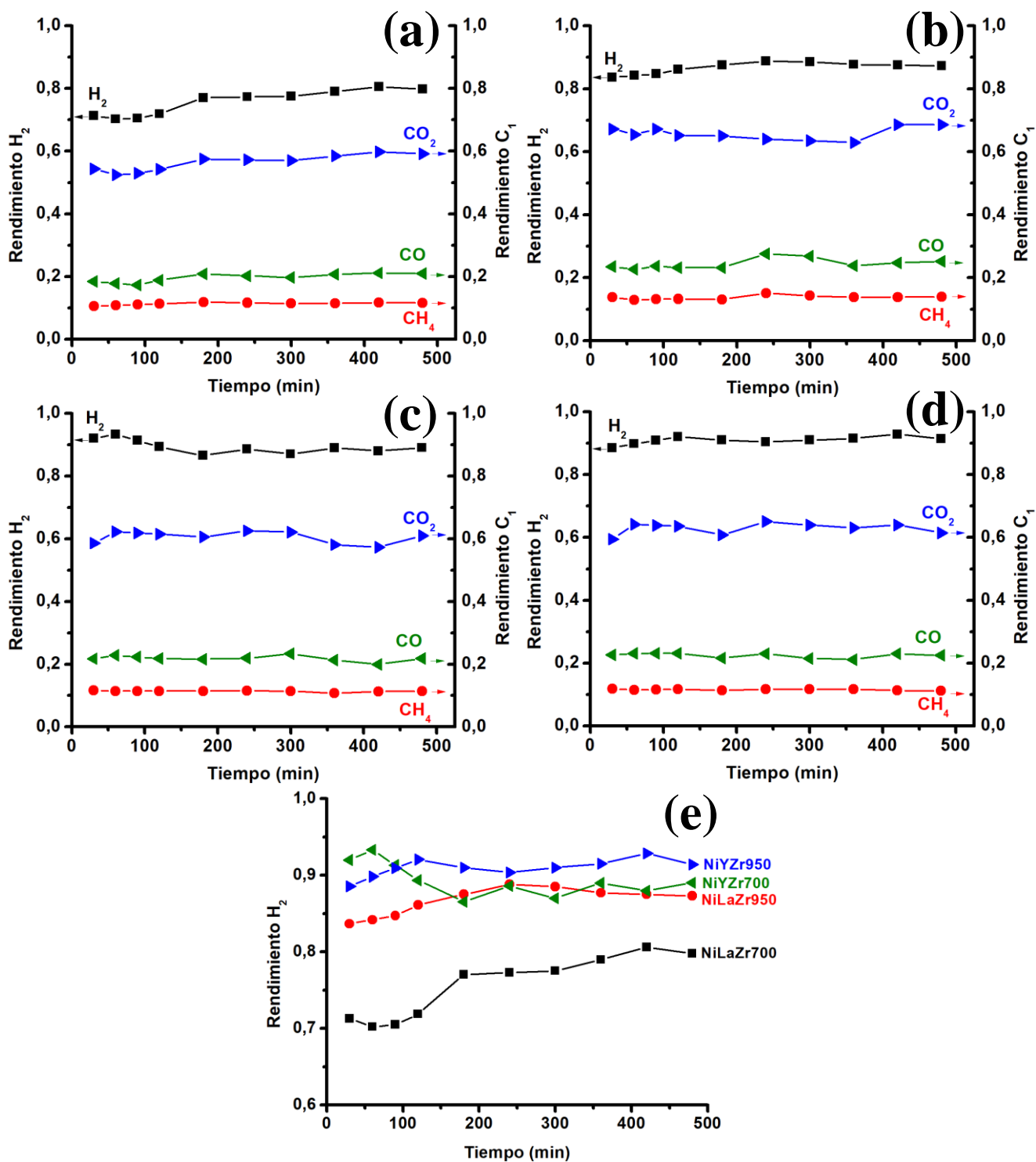


Fig. 4.4.8. Ensayos de ESR con los catalizadores NiMzrT a 650 °C: a) NiLaZr700; b) NiLaZr950; c) NiYZr700; d) NiYZr950; e) Rendimientos de H₂ para los catalizadores NiMzrT.

También se aprecia aumento de rendimiento de H₂ con el tiempo de operación para algunos de los catalizadores, pero, a diferencia de lo visto a 650 °C, ahora es el catalizador NiYZr950 el que experimentan cambios más marcados desde 0,72 hasta 0,83, no siendo

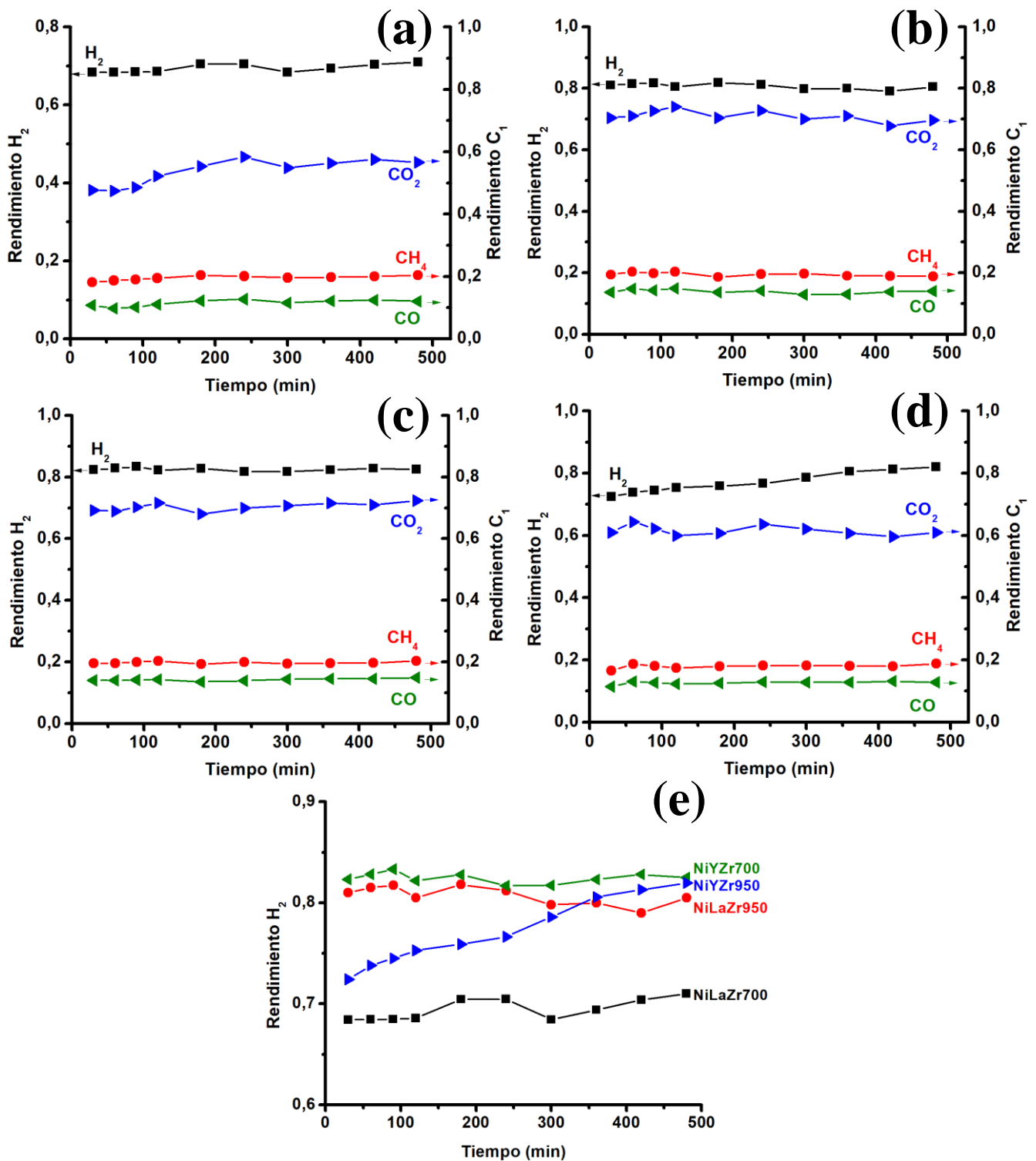


Fig. 4.4.9. Ensayos de ESR con los catalizadores NiMzrT a 550 °C: a) NiLaZr700; b) NiLaZr950; c) NiYzr700; d) NiYzr950; e) Rendimientos de H₂ para los catalizadores NiMzrT.

posible descartar un mayor rendimiento de H₂ para tiempos de funcionamiento más extendidos. Los rendimientos de CH₄ son ligeramente mayores que a 650 °C debido a la mayor dificultad para el reformado de este hidrocarburo a temperaturas menores ($R_{CH_4, NiMzrT} \approx 0,20$), con un mínimo de 0,17 para NiYzr950. A 450 °C todas las tendencias previamente mencionadas se mantienen con períodos de activación más acotados en el

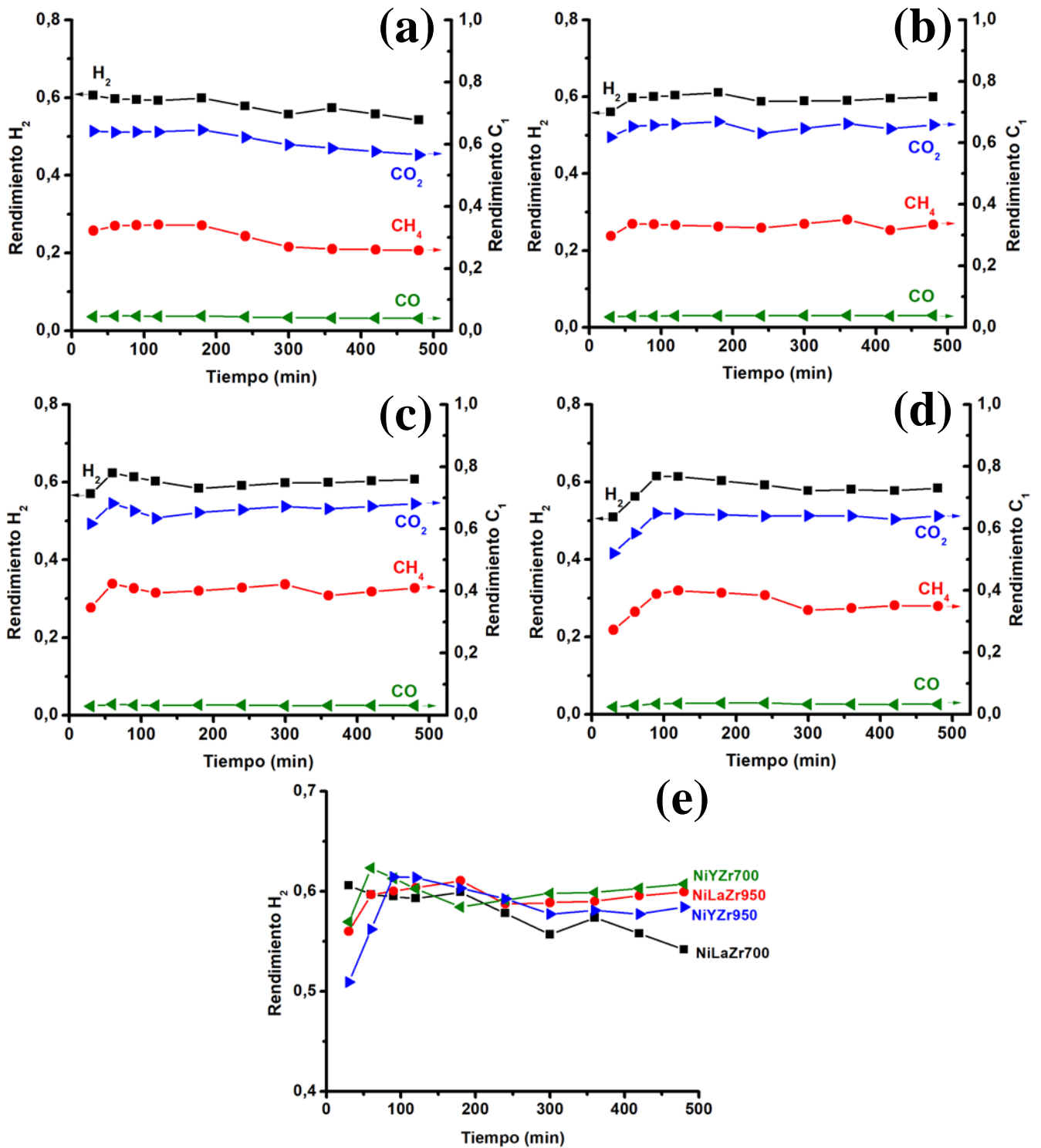


Fig. 4.4.10. Ensayos de ESR con los catalizadores NiMzrT a 450 °C: a) NiLaZr700; b) NiLaZr950; c) NiYZr700; d) NiYZr950; e) Rendimientos de H_2 para los catalizadores NiMzrT.

tiempo (Fig. 4.4.10). NiLaZr700 es el único catalizador de la serie que presenta una leve desactivación con una leve caída en el rendimiento de H_2 desde 0,60 hasta 0,54. La misma es acompañada por una disminución en los rendimientos de los productos del tipo C_1 (CH_4 desde 0,32 hasta 0,24, CO desde 0,045 hasta 0,039 y CO_2 desde 0,64 hasta 0,56). Estos resultados indican que durante el ensayo de ESR tiene lugar una pérdida de

actividad asociada principalmente con la ruptura del enlace C-C del acetaldehído para dar productos del tipo C₁ según la Ec. 8.

La Fig. 4.4.11 muestra la evolución de las conversiones de etanol y rendimientos para acetaldehído en función del tiempo durante los ensayos de ESR a 550 °C y 450 °C utilizando los catalizadores NiMLaZrT. Para los catalizadores NiYZrT se aprecian conversiones constantes y cercanas al 100 % acompañadas de bajos e invariantes rendimientos de acetaldehído, mostrando la alta capacidad de estos catalizadores para la conversión del etanol y acetaldehído por ruptura de los enlaces C-C para dar H₂ y produc-

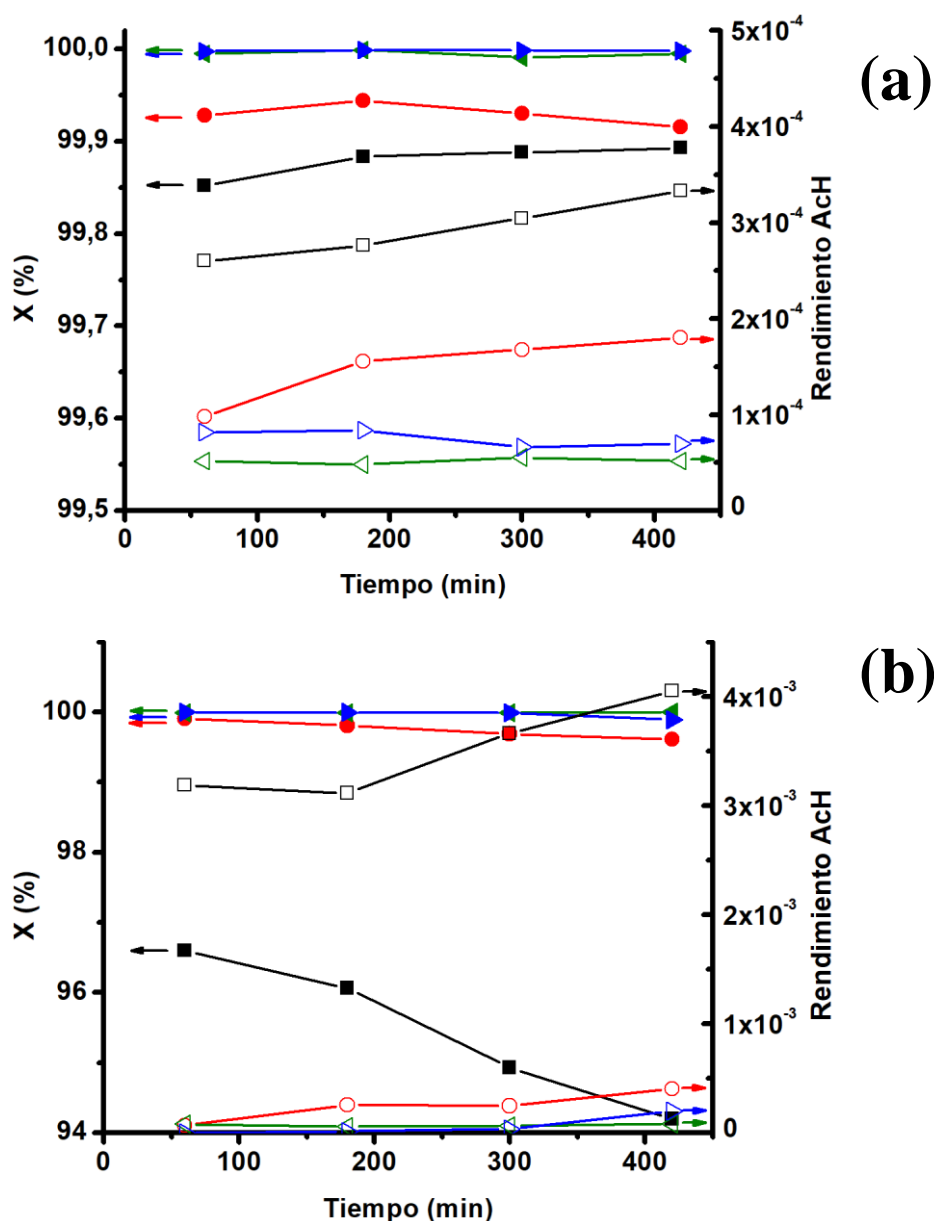


Fig. 4.4.11. Conversiones (símbolos llenos) y rendimientos de acetaldehído (símbolos huecos) para los catalizadores NiMZrT en el ESR: a) 550 °C; b) 450 °C. ■NiLaZr700; ●NiLaZr950; ▲NiYZr700; ►NiYZr950.

-tos del tipo C₁. Si bien la actividad de NiYZrT permanece invariante durante los ensayos de ESR para NiLaZrT se aprecian algunas variaciones en el tiempo. A 550 °C (Fig. 4.4.11a) son apreciables conversiones menores respecto a NiYZrT pero un leve aumento en los rendimientos de acetaldehído desde $2,6 \times 10^{-4}$ hasta $3,4 \times 10^{-4}$ y desde $9,8 \times 10^{-5}$ hasta $1,8 \times 10^{-4}$ para NiLaZr700 y NiLaZr950, respectivamente, mostrando una pérdida en la actividad para la ruptura del enlace C-C para estos catalizadores. A 450 °C se mantiene esta tendencia con un aumento desde $3,1 \times 10^{-3}$ hasta $4,0 \times 10^{-3}$ y desde $9,1 \times 10^{-5}$ hasta $4,4 \times 10^{-4}$ para NiLaZr700 y NiLaZr950, respectivamente. La misma es acompañada por una disminución en la conversión de etanol desde 96,59% hasta 94,19% y desde 99,91% hasta 99,61% para NiLaZr700 y NiLaZr950, respectivamente, mostrando que no solo estos catalizadores pierden su capacidad de ruptura del enlace C-C en el tiempo, sino también su capacidad para la deshidrogenación del etanol (Ec. 4). Estos resultados indican que un leve pero continuo fenómeno de desactivación tiene lugar con estos catalizadores en los ensayos a 450 °C. NiLaZr700 no solo mostró mayores rendimientos de acetaldehído y menores conversiones de etanol que el resto de los catalizadores, sino que también fue el único en el que etileno (C₂) fue detectado entre los productos gaseosos (Tabla 4.4.4). Los rendimientos para este subproducto aumentaron de forma constante desde $3,0 \times 10^{-3}$ hasta $4,1 \times 10^{-3}$, indicando que leves pero continuos cambios en la naturaleza de los sitios activos favorecen la deshidratación del etanol por sobre su deshidrogenación.

La evolución de los principales productos gaseosos en el ESR para el catalizador NiYZr950 a 650 °C se siguió durante 50 horas (Fig. 4.4.12). Luego del período de inducción inicial, ya visto en la Fig. 4.4.8d, los rendimientos se mantienen aproximadamente constantes hasta el final del ensayo. Estos resultados sugieren que este catalizador puede alcanzar una performance altamente estable para la producción de mezclas ricas en H₂ a partir del etanol, con una estructura altamente estable y sin efectos de desactivación aparentes.

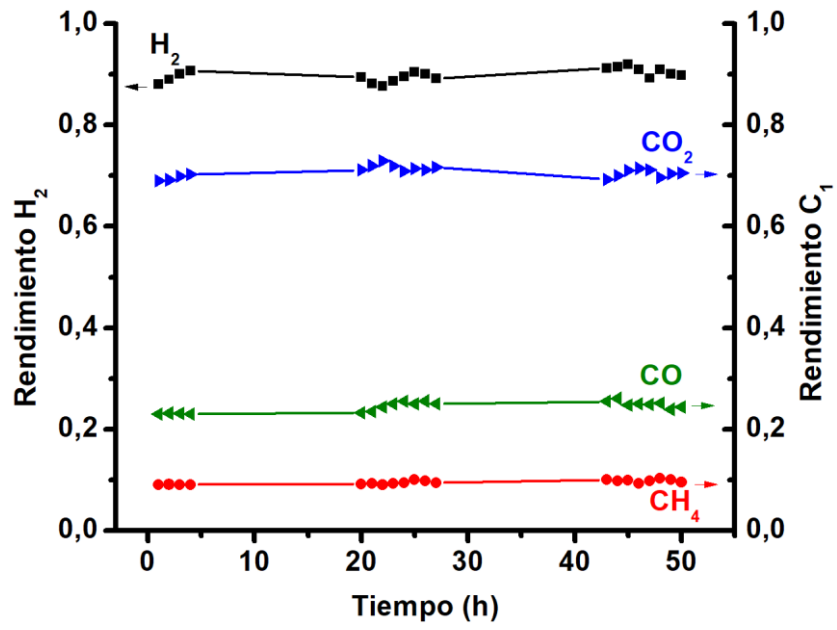


Fig. 4.4.12. Ensayo de ESR de larga duración con el catalizador NiYZr950. Temperatura de reacción: 650 °C

4.4.3. Caracterización post reacción

Los patrones de XRD para los catalizadores NiMZr950 luego de su uso en el ESR se muestran en la Fig. 4.4.14. En la misma se aprecian únicamente bandas correspondientes a los óxidos mixtos $M_2Zr_2O_7$ y a la fase $Ni^{(0)}$ ($2\theta = 36,21^\circ, 44,44^\circ, 51,90^\circ$). Estos resultados indican que, si bien ocurren cambios irreversibles durante el pasaje de la fase NiO a $Ni^{(0)}$ durante la etapa de reducción y las primeras etapas de los ensayos de ESR, la estructura de los catalizadores NiMZr950 permanece casi inalterada con pocos cambios en sus propiedades estructurales luego del ESR. Adicionalmente, para los catalizadores usados a $450^\circ C$ es apreciable una banda ancha cercana a los $25,70^\circ$ comúnmente adjudicada a residuos carbonosos.

El tamaño de cristalita de $Ni^{(0)}$ fue determinado a partir de la ecuación de Scherrer a partir de su banda de reflexión para el pico (1 1 1) ($2\theta = 44,44^\circ$) para los catalizadores sin usar y luego de su uso en el ESR (Tabla 4.4.5). En la misma se aprecia que, si bien el tamaño de cristalita para la fase NiO fue menor para NiYZr950 (Tabla 4.4.1.), luego de la reducción previa a los ensayos de ESR el tamaño para la fase $Ni^{(0)}$ no difiere significativamente entre los dos catalizadores. Este resultado indica que la mejor performance catalítica para NiYZr950 respecto a NiLaZr950 mostrada en la Fig. 4.4.11 puede ser mayormente atribuida a un mayor número de vacancias de oxígeno en el primero sobre el segundo por sobre el tamaño de fase activa. En los ensayos a menor temperatura ($450^\circ C$ y $550^\circ C$) los efectos de sinterización son poco notables probablemente debido a una temperatura de operación por debajo de la temperatura de Tamán para el Ni ($591^\circ C$) y tiempos de operación relativamente cortos. A $650^\circ C$, son notorios los efectos de sinterización del $Ni^{(0)}$ para NiLaZr950, con un aumento del tamaño de cristal de 14,1 % en las primeras 8 horas de operación respecto al 2,7 % para NiYZr950. Para este último, luego de 50 horas el tamaño de cristalita sigue siendo relativamente pequeño con un aumento del 18 %. Este aumento en la resistencia a la sinterización del catalizador NiYZr950 respecto a NiLaZr950 puede ser adjudicado a mejores interacciones metal-soporte que inhiben la migración de las partículas de Ni sin afectar notoriamente su reducibilidad [126].

Los termogramas de los catalizadores NiMZrT luego de uso en el ESR son mostrados en la Fig. 4.4.15, en donde se aprecian los típicos aumentos y disminuciones de masa ya discutidos en los sistemas anteriores. Para todos los catalizadores se aprecia que el aumen-

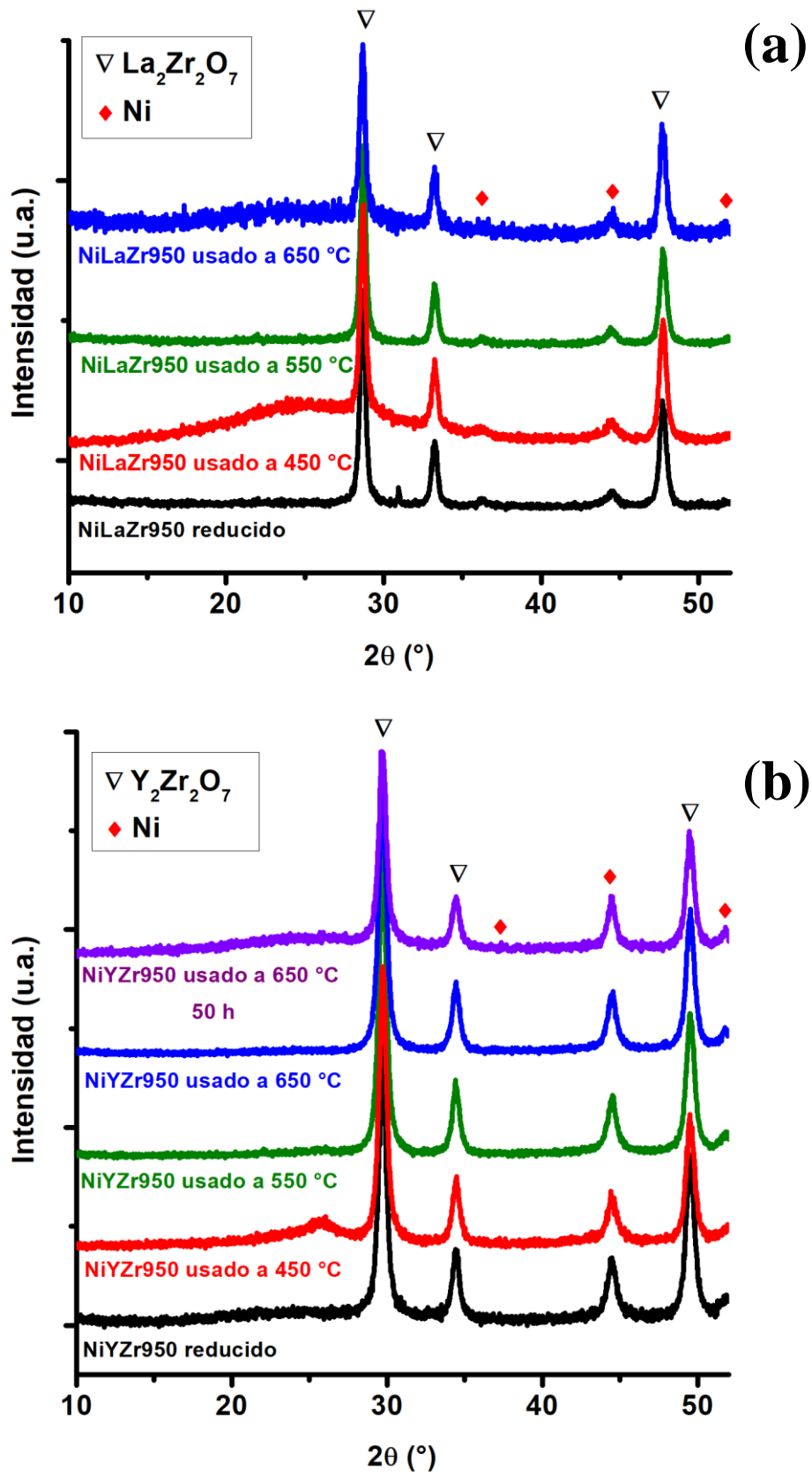


Fig. 4.4.14. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMZr950 usados en el ESR: a) NiLaZr950; b) NiYZr950.

Tabla 4.4.5. Tamaño de cristalita de Ni⁽⁰⁾ (calculado mediante la fórmula de Scherrer) para los catalizadores NiMZr950 antes y después de su uso en el ESR.

D _{Ni} (nm)	Catalizador	
	NiLaZr950	NiYZr950
Reducido	14,9 (100,0)	15,0 (100,0)
Usado a 450 °C 8h	12,0 (80,5)	14,5 (96,7)
Usado a 550 °C 8h	14,7 (98,6)	15,1 (100,7)
Usado a 650 °C 8h	17,0 (114,1)	15,4 (102,7)
Usado a 650 °C 50h	-	17,7 (118)

Valores expresados en forma porcentual, referidos al catalizador reducido, entre paréntesis.

-to de masa correspondiente a la reoxidación del Ni⁽⁰⁾ a Ni⁺² empieza a partir de los 180 °C, temperatura menor al resto de los sistemas estudiados. Este resultado indica que el Ni⁽⁰⁾ presente en estos catalizadores es más fácilmente oxidable respecto a los sistemas previamente estudiados, probablemente por el menor tamaño de cristalita obtenida por la síntesis sol-gel respecto a la técnica de coprecipitado con ácido oxálico. También es apreciable que la máxima velocidad de reoxidación (máximos en la derivada) ocurre a temperaturas menores para los catalizadores NiYZrT respecto a NiLaZrT: $T_{NiYZr700} = 273\text{ °C} < T_{NiYZr950} = 304\text{ °C} < T_{NiLaZr700} = 312\text{ °C} < T_{NiLaZr950} = 320\text{ °C}$. Este resultado puede deberse a una mayor reactividad relacionada, a su vez, con los menores tamaños de partícula de los catalizadores conteniendo Y respecto a los que contienen La luego de la reacción (Tabla 4.4.5.). De forma adicional, la más fácil adsorción de O₂ en los huecos generados por las vacancias de oxígeno en la superficie del sólido también puede favorecer la oxidación de las cristalitas de Ni⁽⁰⁾ en las cercanías de la vacancia [127]. A partir de los 450 °C distintas pérdidas de masa atribuibles a la combustión y/o descomposición de residuos carbonosos son apreciables. En los ensayos a menor temperatura (450 °C y 550 °C) estas pérdidas son más notorias, indicando presencia de mayor cantidad de depósitos carbonosos, como consecuencia de una menor velocidad de gasificación de estos durante el reformado. Para NiLaZr700 una pérdida de masa a partir de 800 °C tiene lugar y es atribuible a residuos carbonosos provenientes de la síntesis del catalizador y no gasificados durante el tratamiento térmico a 700 °C ni durante su uso en el reformado, tal como ya se vio anteriormente (Fig. 4.1.11.a). Los leves aumentos de masa para los catalizadores NiMZr950 a altas temperaturas pueden ser adjudicados a pe-

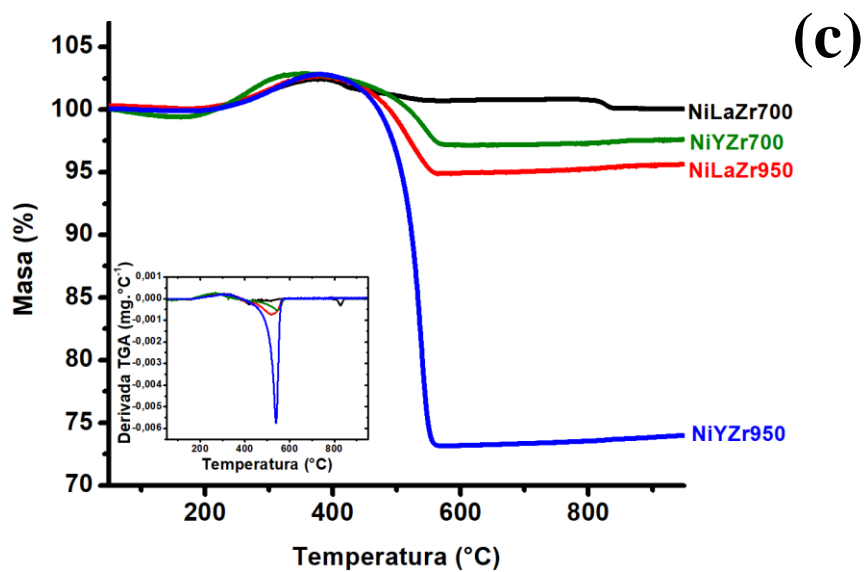
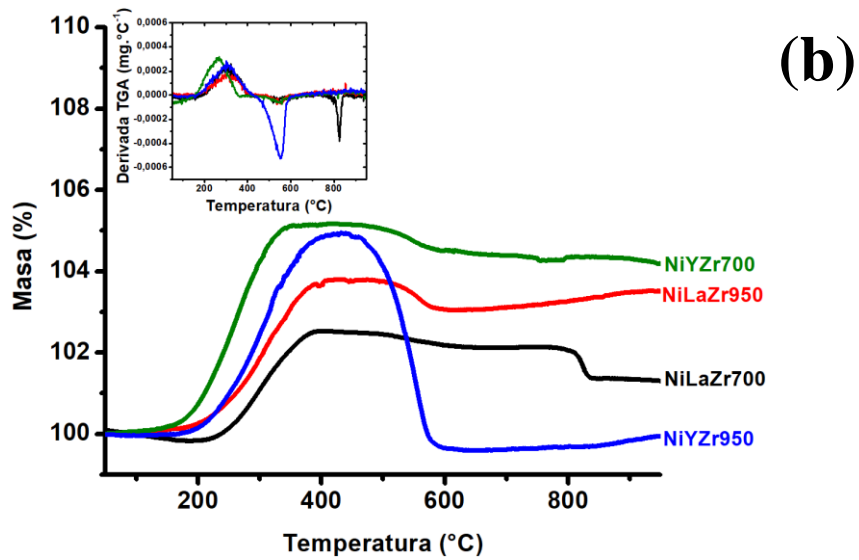
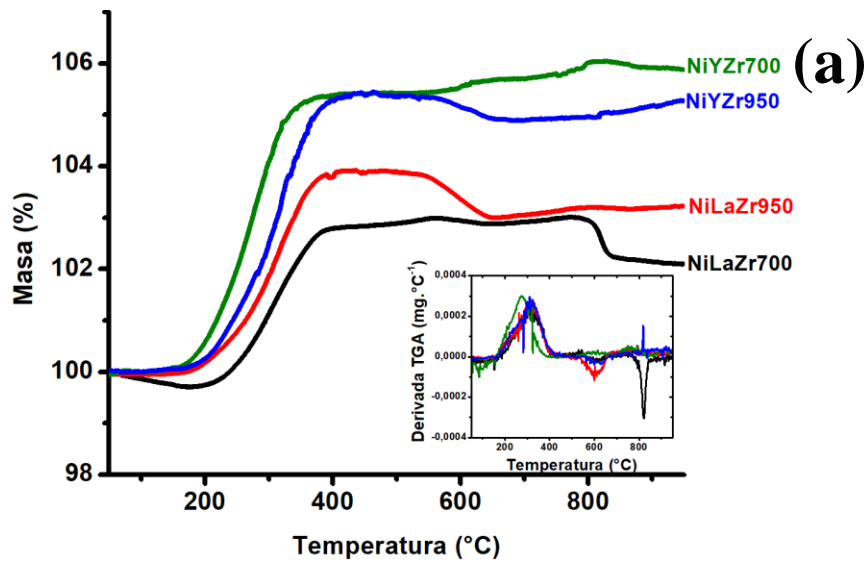


Fig. 4.4.15. Termogramas de los catalizadores NiMZrT luego de su uso en el ESR: a) 650 °C; b) 550 °C; c) 450 °C.

-queñas fracciones de Ni(0) de difícil reoxidación debido a las interacciones fuertes metal-soporte para estos sólidos.

La naturaleza de los depósitos carbonosos formados durante los ensayos de ESR fue investigada por medio de oxidación térmica programada (Fig. 4.4.16). A 550 °C se aprecia en todos los catalizadores la presencia de un pico intenso entre 440 °C y 670 °C con un máximo en 600 °C. Este resultado indica que los residuos carbonosos formados en la superficie de los catalizadores son principalmente de naturaleza filamentosa provenientes de la descomposición de hidrocarburos. Los patrones similares para todos los catalizadores muestran que la naturaleza de los residuos carbonosos formados es independiente de la tierra rara utilizada o la temperatura de calcinación y que estas variables solo afectan la cantidad de estos y la velocidad de los procesos implicados en su formación. Los resultados obtenidos muestran menores cantidades de residuos carbonosos en los catalizadores calcinados a 700 °C respecto a los calcinados a 950 °C y en los catalizadores conteniendo La respecto a los que contienen Y. En los capítulos anteriores ya se ha discutido la importancia de la formación de carbonatos y/o oxicarbonatos en las condiciones de la reacción debido a su capacidad de gasificación de los residuos carbonosos y como esta depende de la disponibilidad del óxido de la tierra rara en su forma libre, explicando de esta forma la mejor performance de los catalizadores calcinados a 700 °C respecto a los calcinados a 950 °C. De forma adicional estos mismos catalizadores poseen las mayores áreas específicas, promoviendo de esta forma la adsorción del CO₂ necesario para la gasificación. Si bien la literatura reporta la capacidad de los oxicarbonatos de ytrio como agente gasificantes de los residuos carbonosos de forma similar a la expresada para el lantano en la Ec. 26 [128-129], en los catalizadores aquí ensayados su efecto parece ser menor respecto a NiLaZrT. A 450 °C las mismas tendencias se mantienen, pero con mayores concentraciones de residuos carbonosos, en especial para el NiYZr950 (482,4 mgC.g_{cat}⁻¹). Cabe destacar que, a pesar de esta alta cantidad, este catalizador mantuvo una producción de H₂ constante sin desactivación aparente. En este sentido, se ha reportado que este tipo de residuo carbonoso suele depositarse sobre el soporte y tiene poco o nulo efecto sobre la actividad catalítica [130-133]. Si bien NiLaZr700 mostró un leve fenómeno de desactivación a 450 °C (Fig. 4.4.11b), la baja cantidad de residuos carbonosos en este catalizador (29,2 mgC.g_{cat}⁻¹) indica que este fenómeno se debe a otra causa. Los resultados aquí obtenidos permiten concluir que para este catalizador la causa de la desactivación podría ser la reoxidación

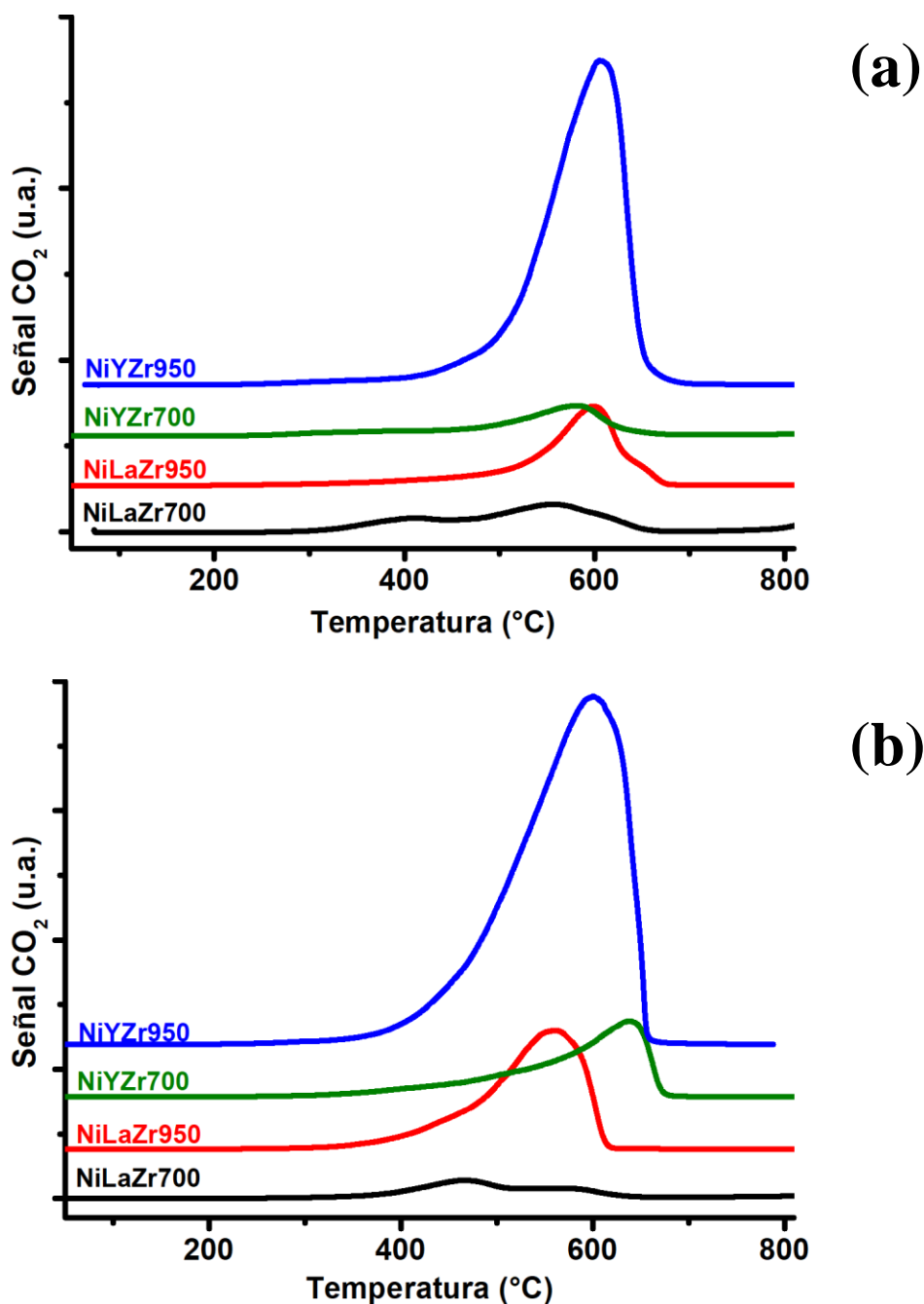


Fig. 4.4.16. Perfiles de oxidación térmica programada de los catalizadores NiMZrT luego de su uso en el ESR: a) 550 °C; b) 450 °C.

del Ni⁽⁰⁾ a su estado +2 [134], debida a la baja temperatura de operación, alta concentración de H₂O y relativamente baja concentración de H₂ en el medio. La alta concentración de CO₂ en el medio debido a la WGS también debe ser tomada en cuenta, ya que este es conocido por ser un oxidante suave [135]. Este mismo fenómeno puede también estar sucediendo de forma parcial para NiLaZr950 a 450 °C. Debido a la oxidación superficial del Ni⁽⁰⁾ para dar NiO mayoritariamente amorfo, la intensidad de la

banda perteneciente al pico (1 1 1) se vería afectada, llevando al bajo tamaño de cristalita (12,0 nm) respecto al mismo catalizador sin usar (14,9 nm) (Tabla 4.4.5).

La no aparición de señales a temperaturas menores a 300 °C indica la ausencia de residuos carbonosos blandos depositados sobre las partículas de metal. Como se ha discutido previamente, este tipo de residuos proviene de la polimerización lenta de intermediarios de reacción. La alta actividad de estos catalizadores para la ruptura de enlaces C-C y C-H llevan a las bajas concentraciones de intermediarios vistas en la Tabla 4.4.4 inhibiendo la formación de este tipo de residuos carbonosos.

Tabla 4.4.6. Cuantificación de los depósitos carbonosos en los catalizadores NiMZrT usados en el ESR durante 8 horas.

Catalizador	T _{reac} (°C)	C (mg.g ⁻¹)
NiLaZr700	450	29,2*
	550	22,9*
	650	14,0**
NiLaZr950	450	144,0*
	550	23,9*
	650	7,3**
NiYZr700	450	87,7*
	550	19,2*
	650	8,2**
NiYZr950	450	482,4*
	550	132,7*
	650	13,3**

*Determinados mediante TPO. **Determinados mediante AE.

La Fig. 4.4.17 muestra las microscopías SEM y el microanálisis EDS para los catalizadores NiMZrT luego de su uso en el ESR. En la misma se aprecian pocos cambios morfológicos respecto a los catalizadores sin usar (Fig. 4.4.4). Para los catalizadores NiMZr950 a 650 °C, bajas concentraciones de residuos carbonosos son encontrados en sus superficies debido a una mayor velocidad en su gasificación (Fig. 4.4.17a y 4.4.17b). A 450 °C, depósitos de alta concentración de residuos carbonosos son encontrados de forma no homogénea sobre la superficie de los catalizadores, principalmente en los calcinados a 950 °C. Si bien para NiYZr950 estos residuos no afectaron la performance

catalítica, la alta concentración de C en algunos depósitos para NiLaZr950 (de hasta 66,69 %) pueden llegar a encapsular las cristalitas de Ni⁽⁰⁾ provocando la desactivación del catalizador vista en la Fig. 4.4.11. El corrimiento de la señal del TPO hacia temperaturas menores (empezando a 320 °C) en el ensayo a baja temperatura para este catalizador soporta esta teoría, aunque la reoxidación del Ni⁽⁰⁾ a su estado +2, de igual forma que para NiLaZr700, tampoco puede ser descartada.

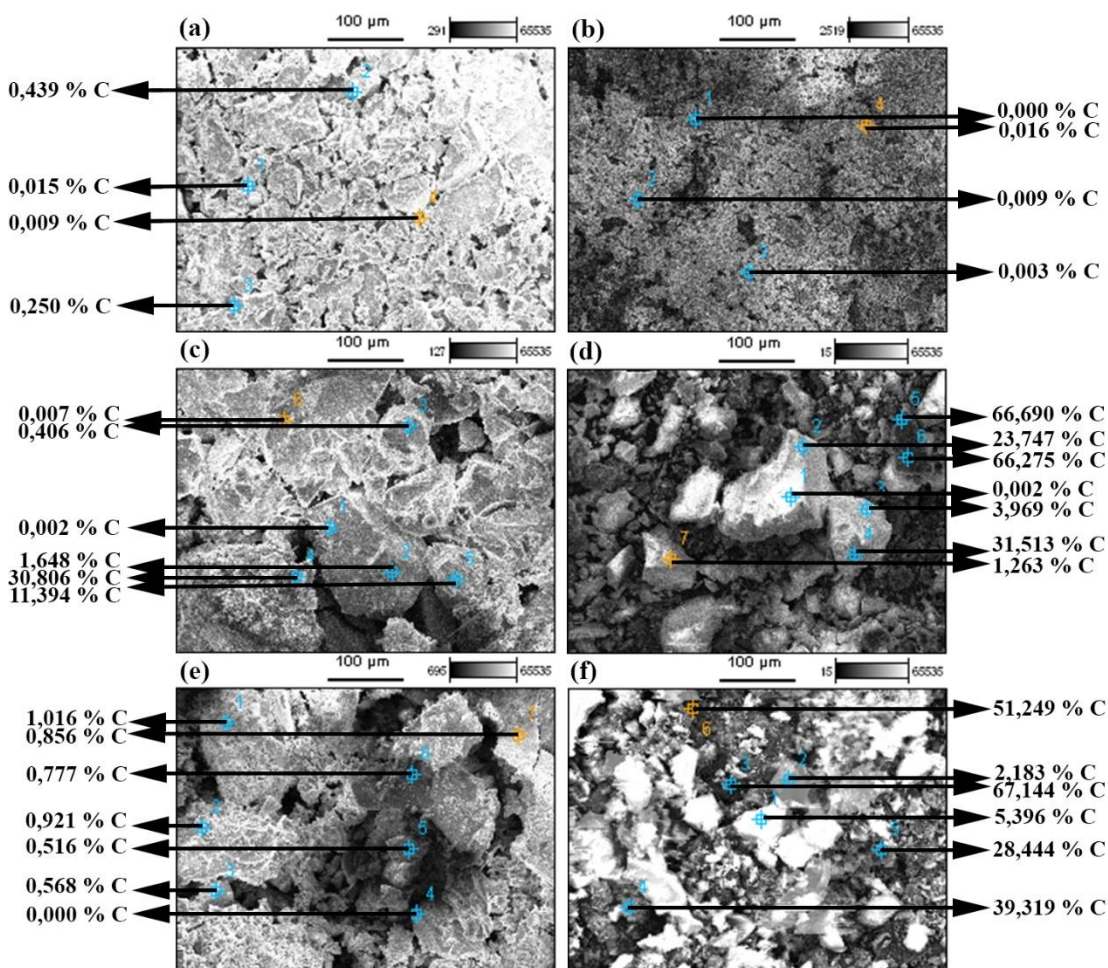


Fig. 4.4.16. Microscopía SEM y microanálisis EDS de los catalizadores NiMZrT luego de su uso en el ESR: a) NiLaZr950 usado a 650 °C; b) NiYZr950 usado a 650 °C; c) NiLaZr700 usado a 450 °C; d) NiLaZr950 usado a 450 °C; e) NiYZr700 usado a 450 °C; f) NiYZr950 usado a 450 °C. Tiempo de reacción: 8 horas.

4.5. Referencias Bibliográficas

1. A.A.L. Marins, S.G. Banhos, E.J.B. Muri, R.V. Rodrigues, P.C.M. Cruz, M.B.J.G. Freitas, *Mater. Chem. Phys.* 242 (2020) 122440.
2. J. Bussi, N. Bepalko, S. Veiga, A. Amaya, R. Faccio, C. Abello, *Catalysis Communications* 10 (2008) 33-38.
3. V.V. Thekkae Padil, M. Cernik, *Int. J. Nanomed.* 8 (2013) 889-898.
4. M. Andache, A.N. Kharata, M. Rezaei, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 27401-27411.
5. A. Carrero, J.A. Calles, A.J. Vizcaíno, *Appl. Catal. A Gen.* 327 (2007) 82-94.
6. G.R. Rao, S. Kumar Meher, B.G. Mishra, P.H.K. Charan, *Catalysis Today* 198 (2012) 140-147.
7. N. Bepalko, A.C. Roger, J. Bussi, *Appl. Catal. A Gen.* 407 (2011) 204-210.
8. N. Kumar, A. Roy, Z. Wang, E.M. L'Abbate, D. Haynes, D. Shekhawat, J.J. Spivey, *Appl. Catal. A Gen.* 517 (2016) 211-216.
9. B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammitt, A. Lovell, M. Webb, *J. Catal.* 114 (1988) 217-229.
10. B.J. Nyman, M.E. Björketun, G. Wahnström, *Solid State Ionics* 189 (2011) 19-28.
11. D.J. Haynes, D. Shekhawat, D.A. Berry, J. Zondlo, A. Roy, J.J. Spivey, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16744-16752.
12. A.J. Vizcaíno, A. Carrero, J.A. Calles, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1450-1461.
13. Z. Liu, J. Li, R. Wang, *J. Colloid. Interf. Sci.* 560 (2020) 91-102.
14. S. Zhang, X. Zhu, C. Zheng, D. Hu, J. Zhang, X. Gao, *Aerosol Air Qual. Res.* 17 (2017) 2317-2327.
15. S.A. Mock, E.T. Zell, S.T. Hossain, R. Wang, *ChemCatChem* 10 (2018) 311-319.
16. A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, *J. Catal.* 225 (2004) 439-452.
17. M. Kourtelesis, X Verykios, *Mater. Today Proceedings* 5 (2018) 27406-27415.
18. C. Cobzaru, S. Oprea, E. Dumitriu, V. Hulea, *Appl. Catal. A Gen.* 351 (2008) 253-258.
19. D. Tichit, D. Lutic, B. Coq, R. Durand, R. Teissier, *J. Catal.* 219 (2003) 167-175.
20. L. Zhang, T.N. Pham, J. Faria, D.E. Resasco, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 119-129.
21. H. Zhang, M.Y.S. Ibrahim, D.W. Flaherty, *J. Catal.* 361 (2018) 290-302.
22. K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 133-137.

23. M.D. Argyle, C.H. Bartholomew, *Catalysts* 5 (2015) 145-269.
24. M. Iwamoto, *Catal. Today* 242 (2015) 243-248.
25. W. Xia, F. Wang, X. Mu, K. Chen, A. Takahashi, I. Nakamura, T. Fujitani, *Catal. Commun.* 90 (2017) 10-13.
26. N. Homs, J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, *Catal. Today* 116 (2006) 361-366.
27. S. Luo, J.L. Falconer, *J. Catal.* 185 (1999) 393-407.
28. L.V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4094-4123.
29. A. Ochoa, B. Aramburu, B. Valle, D.E. Resasco, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño, *Green Chem.* 19 (2017) 4315-4333.
30. A. Remiro, A. Ochoa, A. Arandia, P. Castaño, J. Bilbao, A.G. Gayubo. *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 2620-2632.
31. I. Alstrup, M.T. Tavares, C.A. Bernardo, O. Surenson, J.R. Rostrup-Nielsen, *Materials and Corrosion* 49 (1998) 367-372.
32. J.R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak Hansen, *J. Catal.* 144 (1993) 38-49.
33. A. Arman, F.Y. Hagos, A.A. Abdullah, R. Mamat, A.R.A. Aziz, C.K. Cheng, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 736 (2020) 042032.
34. E.M. Fuentes, A. da Costa Faro Júnior, T. de Freitas Silva, J. Mansur Assaf, M. do Carmo Rangel, *Catal. Today* 171 (2011) 290-296.
35. M. Hossain, S. Ahmed, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 1450-1458.
36. D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 275-318.
37. L. Lloyd, D.E. Ridler, M.V. Twigg, The water gas shift reaction, pp. 283-339, en: M.V. Twigg (Ed.), *Catalysis Handbook*, Wolfe Scientific Books, London, 1996.
38. T. Van Herwijnen, H. Van Doesburg, W.A. De Jong, *J. Catal.* 28 (1973) 391-402.
39. E.T. Saw, U. Oemar, X.R. Tan, Y. Du, A. Borgna, K. Hidajat, S. Kawi, *J. Catal.* 314 (2014) 32-46.
40. L. Gan, R. Tian, X. Yang, H. Lu, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 745-752.
41. Q. Mu, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 396-401.
42. A.N. Shirsat, M. Ali, K.N.G. Kaimal, S.R. Bharadwaj, D. Das, *Thermochimica Acta* 399 (2003) 167-170.
43. X.E. Verykios, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1045-1063.
44. Q. Zhang, L. Li, B. Jiang, D. Tang, B. Dou, *Chem. Eng. Sci.* 174 (2017) 259-267.

- 45.** S. Damyanova, B. Pawelec, R. Palcheva, Y. Karakirova, M.C.C. Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 340-353.
- 46.** P. Osorio-Vargas, N.A. Flores-González, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, C.H. Campos, P. Reyes, *Catal Today* 259 (2016) 27-38.
- 47.** K. Foger, M. Hoang, T.W. Turney, *J. Matter. Sci.* 27 (1992) 77-82.
- 48.** S. Frangini, S. Scaccia, *Thermochim. Acta* 551 (2013) 33-39.
- 49.** B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab, A. Benhachemi, S. Villain, P. Satre, J.R. Gavarri, *Advances in Materials Science and Engineering*, (2010) 360597 Hindawi Publishing Corporation.
- 50.** M.H. Youn, J.G. Seo, I.K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3490-3498.
- 51.** M.A. Goula, A.A. Lemonidou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 161 (1996) 626-640.
- 52.** H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* 21 (2) (1994) 571-578.
- 53.** A.C. Basagiannis, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A Gen* 308 (2006) 182-193.
- 54.** T. Sato, T. Nakamura, F. Ozawa, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 25 (1975) 583-590.
- 55.** P. Bera, M. Rajamath, M.S. Hedge, P. Vishnu Kamath, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 141-145.
- 56.** J.S. Lee, J. Kim, M. Kang, *Korean Chem. Soc.* 32 (6) (2011) 1912-1920.
- 57.** Y. Ma, X. Wang, X. You, J. Liu, J. Tian, X. Xu, H. Peng, W. Liu, C. Li, W. Zhou, P. Yuan, X. Chen, *ChemCatChem* 6 (2014) 3366-3376.
- 58.** L.F. Bobadilla, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 9234-9244.
- 59.** U. Guharoy, E. Le Saché, Q. Cai, T. Ramirez Reina, S. Gu, *J. CO2 Util.* 27 (2018) 1-10.
- 60.** P. Wei, W. Xia, J. Zhu Li, H. Long, J. Chen, T. Li, M. Fan, *Renew. Energy* 78 (2015) 357-363.
- 61.** Y. Habuta, N. Narishige, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, *Catal. Today* 78 (2003) 131-138.
- 62.** H.V. Fajardo, E. Longo, L.F.D. Probst, A. Valentini, N.L.V. Carreño, M.R. Nunes, A.P. Maciel, E.R. Leite, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 194-199.
- 63.** M. Nasouh Alaya, M.A. Rabah, *J. Alloys Compd.* 575 (2013) 285-291.
- 64.** A.C. Garade, A.V. Malwadkar, P.S. Niphadkar, R.K. Jha, P.N. Joshi, C.V. Rode, *Catal. Commun.* 44 (2014) 29-34.

65. R.M. de Almeida, F.T.C. Souza, M.A.C. Júnior, N.J.A. Albuquerque, S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, *Catal. Commun.* 46 (2014) 179-182.
66. S. Veiga, J. Bussi, *Top. Catal.* 59 (2016) 186-195.
67. D.L. Trimm, *Catal. Today* 49 (1999) 3-10.
68. A. Penkova, L. Bobadilla, S. Ivanova, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, A.C. Roger, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A* 392 (2011) 184-191.
69. E. Nikolla, J. Schwank, S. Linic, *J. Catal.* 250 (2007) 85-93.
70. J. Tian, H. Peng, X. Xu, W. Liu, Y. Ma, X. Wang, X. Yang, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2270-2281.
71. S. Cho, J. Yu, S.K Kang, D.Y. Shih, *J. Electron. Mater.* 34 (2005) 635-642.
72. A. Subasri, K. Balakrishnan, E.R. Nagarajan, V. Devadoss, A. Subramania, *Electrochim Acta* 281 (2018) 329-337.
73. J.Y. Yang, Y.C.H. Su, X.Y. Liu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 535-543.
74. J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 440-447
75. H.F. Abbas, W.M.A. Wan Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1160-1190.
76. M. Pudukudy, Z. Yaakob, *Chem. Eng. J.* 262 (2015) 1009-1021.
77. K.H. Lin, C.B. Wang, S.H. Chien, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 3226-3232.
78. A.L.A. Marinho, R.C. Rabelo-Neto, F.B. Noronha, L.V. Mattos, *Appl. Catal.* 520 (2016) 53-64.
79. S.M. de Lima, A.M. da Silva, L.O.O. da Costa, J.M. Assaf, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Appl. Catal. A Gen.* 377 (2010) 181-190.
80. J.J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* 25 (8) (2001) 695-713.
81. W.M. Yan, H.S. Chu, M.X. Lu, F.B. Weng, G.B. Jung, C.Y. Lee, *J. Power Sources* 188 (2009) 141-147.
82. H. Li, C. Pan, S. Zhao, P. Liu, Y. Zhu, M.H. Rafailovich, *J. Catal.* 339 (2016) 31-37.
83. J.W. Shabaker, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 222 (2004) 180-191.
84. L.F. Bobadilla, S. Palma, S. Ivanova, M.I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 6646-6656.
85. M. Cai, V. Subramanian, V.V. Sushkevich, V.V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, *Appl. Catal. A Gen.* 502 (2015) 370-379.
86. X. Wang, R.G. Gorte, *Appl. Catal. A Gen.* 247 (2003) 157-162.
87. R.M. Laine, E.J. Crawford, *J. Mol. Catal.* 44 (1988) 357-387.
88. J.S. Lee, G.B. Han, M. Kang, *Energy* 44 (2012) 248-256.

- 89.** M.A. Subramanian, G. Aravamudam, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55-143.
- 90.** Y. Teraoka, K. Torigoshi, H. Yamaguchi, T. Ikeda, S. Kagawa, *J. Mol. Catal. A Chem.* 155 (2000) 73-80.
- 91.** K.W. Li, T.T. Zhang, H. Wang, H. Yan, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1029-1034.
- 92.** L. Ai, Z. Zhang, C. Cui, W. Liu, L. Wang, *Materials* 11 (2018) 653.
- 93.** H. Song, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 261 (2009) 66-74.
- 94.** P. Djinovic, I.G. Osojnik Crnivec, B. Erjavec, A. Pintar, *Appl. Catal. B* 125 (2012) 259-270.
- 95.** A. Wolfbeisser, O. Sোধiphun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, G. Rupprechter, *Catal. Today* 277 (2016) 234-245.
- 96.** U. Oemar, K. Hidajak, S. Kawi, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 12227–12238.
- 97.** L.W. Tai, P.A. Lessing, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 502-510.
- 98.** M. Romero, R. Faccio, J. Martínez, H. Pardo, B. Montenegro, C. Campos Plá Cid, A.A. Pasa, A.W. Mombrú, *J. Solid State Chem.* 221 (2015) 325-333.
- 99.** E. Gilardi, G. Gregori, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 19995.
- 100.** Y. Tong, P. Xue, F. Jian, L. Lu, X. Wang, X. Yang, *Mater. Sci. Eng. B* 150 (2008) 194-198.
- 101.** U. Oemar, M.L. Ang, Y.C. Chin, K. Hidajat, S. Kawi, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3585-3597.
- 102.** Z. Taherian, M. Yousefpour, M. Tajally, B. Khoshandam *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 16408-16420.
- 103.** X. Zhang, L. Peng, X. Fang, Q. Cheng, W. Liu, H. Peng, Z. Gao, W. Zhou, X. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 8298-8312.
- 104.** M.H. Youn, J.G. Seo, J.C. Jung, S. Park, I.K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5390-5397.
- 105.** T.L. LeValley, A.R. Richard, M. Fan, *Energy* 90 (2015) 748-758.
- 106.** R.K. Singha, A. Shukla, A. Yadav, L.N. Sivakumar Konathala, R. Bal, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 473-488.
- 107.** A. Trovarelli, C. Deleitenburg, G. Dolcetti, J. Lorca, *J. Catal.* 151 (1995) 111-124.
- 108.** J.D.A. Bellido, J.E.D. Souza, J.C. M'Peko, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 215-223.
- 109.** M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire, K.E. Sickafus, *Solid State Ion.* 140 (2001) 201-208.

- 110.** M.V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 219-270.
- 111.** F.B. Passos, E.R. Oliveira, L.V. Matto, F.B. Noronha, *Catal. Lett.* 110 (2006) 261-267.
- 112.** G.B. Sun, K. Hidajat, X.S. Wu, S. Kawi, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 303-312.
- 113.** U. Oemar, Y. Kathiraser, L. Mo, X.K. Ho, S. Kawi, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1173-1186.
- 114.** M.N. Nor Shafiqah, H. Nguyen Tran, T.D. Nguyen, P.T.T. Phuong, B. Abdullah, S.S. Lam, P. Nguyen-Tri, R. Kumar, S. Nanda, D.V.N. Vo, *Int. J. Hydrogen Energy* (2019) xxx-xxx (in press)
- 115.** J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.
- 116.** R. Shi, F. Wang, Y. Tana, X. Li, W. Huang, Shen, *Green Chem.* 12 (2010) 108-113.
- 117.** A.S. Al-Fatesh, M.A. Naeem, A.H. Fakeeha, A.E. Abasaheed, *Chin. J. Chem. Eng.* 22 (2014) 28-37.
- 118.** M. Nizio, A. Albarazi, S. Cavadias, J. Amouroux, M.E. Galvez, P. Da Costa, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 11584-11592.
- 119.** C. Italiano, J. Llorca, L. Pino, M. Ferraro, V. Antonucci, A. Vita, *Appl. Catal. B Environ.* 264 (2020) 118494.
- 120.** A. Quindimil, U. Ee-La-Torre, B. Pereda-Ayo, A. Davó-Quñonero, E. Bailón-García, D. Lozano-Castelló, J.A. González-Marcos, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, *Catal. Today* (2019) xxx-xxx (in press).
- 121.** W. Mo, F. Ma, Y. Ma, X. Fan, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 24510-24524.
- 122.** Y. Wang, H. Wang, A.H. Dam, L. Xiao, Y. Qi, J. Niu, J. Yang, Y.A. Zhu, A. Holmen, D. Chen, *Catal. Today* (2019) xxx-xxx (in press).
- 123.** R. He, D. Wang, K. Zhi, B. Wang, H. Zhong, H. Jiang, N. Li Q. Liu, *J. Rare Earth* 34 (2016) 992-1003.
- 124.** R. He, H. Jiang, F. Wu, K. Zhi, N. Wang, C. Zhou, Q. Liu, *J. Rare Earth* 32 (2014) 298-305.
- 125.** Y. She, L. Li, Y. Zhang, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, *J. Rare Earth* 27 (2009) 411-417.
- 126.** X. Gao, Z. Wang, J. Ashok, S. Kawi, *Chem. Eng. Sci. X* 7 (2020) 100065.
- 127.** K. Yu, L.L. Lou, S. Liu, W. Zhou, *Adv. Sci.* (2019) 1901970.
- 128.** U. Oemar, K. Hidajat, S. Kawi, *Appl. Catal. A Gen.* 402 (2011) 176-187.

- 129.** S. Daneshmand-Jahromi, M. Reza Rahimpour, M. Meshksar, A. Hafizi, *Catalysts* 7 (2017) 286.
- 130.** Z. Chen, Y. Yan, S.S.E.H. Elnashaie, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 1965-1978.
- 131.** F. Liu, Y.H. Qu, Y.Z. Yue, G.L. Liu GL, Y. Liu, *RSC Adv.*, 5 (2015) 16837-16846.
- 132.** Y.C. Sharma, A. Kumar, R. Prasad, S.N. Upadhyay, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 74 (2017) 89-103.
- 133.** L. Santamaria, M. Artetxe, G. Lopez, M. Cortazar, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Fuel Process. Technol*, 198 (2020) 106223.
- 134.** M.D. Zhurka, A.A. Lemonidou, P.N. Kechagiopoulos, *Catal. Today* (2019) xxxx-xxxx (in press).
- 135.** M.B. Ansari, S.E. Park, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 9419-9437.

CAPÍTULO V

5.1. Conclusiones

Todos los catalizadores conteniendo Ni en sistemas de óxidos mixtos La-Zr, La-Sn e Y-Zr, con relaciones atómicas 1:1 para los metales formando parte de los óxidos, tienden a dar estructuras bifásicas con el tratamiento térmico con presencia de una fase NiO acompañada de un óxido mixto de la forma $A_2B_2O_7$ con estructuras tipo pirocloro para los primeros dos sistemas y fluorita defectuosa para el tercero. Dicho comportamiento es independiente de las formas de preparación realizadas en este trabajo (coprecipitación con ácido oxálico o KOH, sol-gel). Para el sistema Ni-La-Sn la disminución en la relación atómica Sn/La promueve la formación de estructuras tipo perovskitas fácilmente reducibles en las condiciones de la reacción, pero con presencia del pirocloro $La_2Sn_2O_7$ en cantidades variables dependientes de dicha relación.

En todos los casos los catalizadores mostraron una morfología compuesta por agregados de nanopartículas sin porosidad aparente y con poros formados por los intersticios entre las partículas. Las áreas específicas son relativamente bajas con valores entre 5,6 ($NiLaSn_0$) y 59,4 $m^2 \cdot g^{-1}$ (Ni_5LaSn_700).

Todos los catalizadores experimentan cambios estructurales durante la etapa de reducción previa a los ensayos de reformado. En el caso de los catalizadores de Ni(5 y 15%)-La-Zr y Ni-Y-Zr se reduce en forma prácticamente total a Ni metálico ($Ni^{(0)}$) mientras que la estructura $A_2B_2O_7$ permanece incambiada. Con el agregado de Cu (1%) en el sistema Ni (5%)-La-Zr se forma un compuesto intermetálico NiCu y no cambia la estructura bifásica. En el caso de Ni(5 y 15%)-La-Sn, en la reducción previa a los ensayos de reformado y durante los mismos se forman compuestos intermetálicos Ni_xSn_y mientras que el pirocloro $La_2Sn_2O_7$ mantiene de forma parcial su integridad estructural.

Todos los catalizadores fueron activos en el reformado de etanol con vapor de agua. La actividad catalítica y los rendimientos de H_2 son fuertemente dependientes de la temperatura de reacción en el rango de 450 a 650 °C y de las propiedades estructurales y texturales del catalizador. En particular, el agregado de Cu en proporciones del 1 % o superiores en los catalizadores conteniendo Ni (5%) reduce los rendimientos de H_2 debido a una reducción de la capacidad de los sitios activos del compuesto intermetálico NiCu para activar los enlaces C-C y C-H. Un comportamiento semejante ocurre en los catalizadores de Ni-La-Sn debido a la formación de los compuestos intermetálicos Ni_xSn_y . A 650 °C, una conversión total de etanol es obtenida con los mayores

rendimientos de H₂ para los catalizadores con Ni (15 %), con performances levemente mejores para Ni-Y-Zr.

La desactivación por encapsulamiento de la fase activa por formación de residuos carbonosos es la principal causa de desactivación en aquellos catalizadores que mostraron dicho fenómeno. La menor capacidad de activación de los enlaces C-C y C-H por parte de las fases activas NiCu y Ni_xSn_y en comparación al Ni metálico es la principal causante de formación de estos residuos que llevan a la desactivación del catalizador. En forma secundaria, las bajas áreas específicas en los catalizadores Ni (5 %)-La-Zr calcinados a mayor temperatura también son causas de desactivación debido a una menor capacidad de adsorción de agentes gasificantes de residuos carbonosos (H₂O, CO₂). En particular, aquellos catalizadores calcinados a bajas temperaturas, en donde el óxido de la tierra rara no se encuentra interaccionando fuertemente con el óxido del metal de transición, demostraron una gran resistencia a la formación de residuos carbonosos por acción de los carbonatos de las tierras raras.

Ensayos de larga duración con una producción de H₂ constante y sin desactivación aparente para varios de esos catalizadores demuestran la potencial aplicación de estos sólidos a nivel industrial.