



THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA

Discipline : Chimie

Spécialité : Catalyse hétérogène

par Nicolas BESPALCO

**PRÉPARATION DE NOUVEAUX CATALYSEURS A BASE D'OXYDES MIXTES
DE LANTHANE ET ZIRCONIUM ET APPLICATION AU RÉFORMAGE
D'ÉTHANOL POUR LA PRODUCTION D'HYDROGÈNE**

Soutenue publiquement le 23 septembre 2011 devant la commission d'examen :

Pr. Pilar RAMÍREZ DE LA PISCINA (Universidad de Barcelona)	Rapporteur externe
Pr. Jorge CASTIGLIONI (Universidad de la República de Uruguay)	Rapporteur externe
Pr. Corinne PETIT (Université de Strasbourg)	Examineur interne
Dr. Sabine VALANGE (Université de Poitiers)	Examineur
Pr. Juan BUSSI (Universidad de la República de Uruguay)	Directeur de thèse
Pr. Anne-Cécile ROGER (Université de Strasbourg)	Directeur de thèse

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis se enmarcó en el programa de cotutela entre la Universidad de Estrasburgo en Francia (UdS) y la Universidad de la República, en Montevideo, Uruguay (UdelaR). Los trabajos realizados se efectuaron en el Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) en Estrasburgo y en el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies (LAFIDESU) en Montevideo.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Juan Bussi, Profesor Grado 4 de la Universidad de la República, quien durante los años de trabajo junto a él he aprendido los conocimientos sobre la catálisis fundamental y sobre la catálisis aplicada al trabajo de la presente tesis.

A la Dra. Anne-Cécile Roger, Profesora de la Universidad de Estrasburgo, quien me permitió poder ampliar mis conocimientos técnicos y experimentales aplicados a la catálisis durante mis estancias en el laboratorio en Francia. Su apoyo y interés en el presente trabajo fueron fuente de motivación para mi persona durante este periodo doctoral.

Al Profesor Alain Kiennemann, por sus consejos y colaboración en la redacción de la tesis.

A mis compañeros de la Cátedra de Físicoquímica con quienes compartí gratos momentos durante mi periodo como docente Grado 1 y investigador del Laboratorio de Físicoquímica de Superficies (LAFIDESU). En particular agradezco a Santiago Veiga por su colaboración experimental y a Daniel Molinari, Andrea de León y Alejandro Amaya con quienes establecí un lazo de amistad con el correr de los años.

A mis compañeros del Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) en Estrasburgo: Fabien, Mirella, Braulio, Marcia, Gilles, Ingrid, Moises, Laetitia, Jian, Marcela, Agnieszka, Bachar, Fernando, Franck y Abdou con quienes compartí vivencias enriquecedoras durante mis estancias en Francia.

A los técnicos del laboratorio en Estrasburgo de quienes aprendí distintas técnicas de caracterización de catalizadores y puesta en marcha de equipos cromatográficos: Yvan Zimmermann, Suzanne Libs, Thierry Dinzter y Thierry Romero.

A la Sra. Graciela Vigo por el apoyo económico por intermedio de la Embajada de Francia, del programa de becas *Bourses du Gouvernement Français* (BGF).

Al programa *PEDECIBA-QUIMICA* por el apoyo económico que me ha permitido costear estancias en congresos y en Francia.

Al *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS) quien por intermedio de la Dra. Anne-Cécile Roger me ha apoyado económicamente para el presente trabajo.

A mi amigo Francisco Ameglio y su familia por su apoyo invaluable en todo el transcurso de mi tesis.

A mis amigos en Uruguay, les agradezco el estímulo para seguir adelante.

A mi madre, mi hermano y su familia por su apoyo incondicional, y a mi familia.

A los miembros del jurado que me han hecho el honor de examinar y juzgar mi trabajo de tesis doctoral.

Dedicado a mis padres y mi hermano, por el apoyo incondicional para el que hoy me sienta parte del espiral sinfín del conocimiento científico.

LISTA DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Panorama energético.....	1
I.2 Energías renovables.....	3
I.2.1 Energía Solar.....	4
I.2.1.1 Solar Fotovoltaica.....	4
I.2.1.2 Solar Térmica.....	5
I.2.2 Energía Eólica.....	6
I.2.3 Energía Geotérmica.....	6
I.2.4 Energía Hidráulica.....	7
I.2.5 Biomasa.....	7
I.2.5.1 Residuos como fuente de biomasa.....	8
I.2.5.1.1 Procedimientos Termoquímicos: combustión, pirólisis.....	9
I.2.5.1.2 Procedimientos Bioquímicos: Fermentación alcohólica.....	10
I.2.5.1.3 Procedimientos Bioquímicos: Digestión anaeróbica.....	11
I.2.5.2 Cultivos energéticos.....	12
I.3 Hidrógeno: vector energético.....	13
I.3.1 Tecnologías tradicionales para la producción de H ₂	15
I.3.2 Nuevas tecnologías de producción de H ₂	17
I.4 El etanol como fuente de energía.....	18
I.4.1 Materias primas y importancia del procedimiento de fermentación.....	19
I.5 Reformado de alcoholes.....	21
I.5.1 Conversión de etanol en hidrógeno.....	22
I.5.1.1 Reformado de etanol con vapor de agua.....	24
I.5.1.2 Reformado de etanol por oxidación parcial.....	24

I.5.1.3 Reformado autotérmico.....	25
I.5.1.4 Gasificación.....	25
I.6 Reformado catalítico de etanol en presencia de vapor de agua.....	26
I.6.1 Metales de transición.....	28
I.6.2 Metales nobles.....	32
I.6.3 Metales de transición con adición de metal noble ::.....	32
I.6.4 Catalizadores dopados con promotores.....	32
I.7 Estructuras definidas.....	33
I.7.1 Ventajas de estructuras definidas como catalizadores.....	34
I.7.2 Estructura tipo pirocloro.....	34
I.7.3 Literatura concerniente a la utilización de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en catálisis.....	38
I.8 Objetivo del trabajo.....	39
Bibliografía.....	41
II. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CATALÍTICOS Ni-La-Zr y Co-La-Zr	
II.1 Preparación.....	46
II.1.1 Catalizadores Impregnados.....	48
II.1.2 Catalizadores Coprecipitados.....	50
II.1.3 Catalizadores por Pseudo Sol-Gel.....	50
II.2 Caracterización de Catalizadores.....	52
II.2.1 Sistemas NiLaZr preparados por coprecipitación e impregnación.....	52
II.2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	52
II.2.1.2 Caracterización por Difracción de Rayos X.....	53
II.2.1.3 Caracterización por Reducción Térmica Programada (TPR).....	56
II.2.1.4 Determinación de Áreas Específicas y Volumen de Poros.....	59

II.2.1.5	Caracterización por Microscopia SEM.....	60
II.2.2	Sistemas NiLaZr y CoLaZr preparados por el método pseudo sol-gel.....	62
II.2.2.1	Caracterización por Difracción de Rayos X.....	62
II.2.2.2	Caracterización por Reducción Térmica Programada (TPR).....	66
II.2.2.3	Caracterización por TEM-EDX.....	68
II.2.2.4	Determinación de Áreas Específicas.....	71
II.2.3	Sistemas Ni-Rh-La-Zr y Co-Rh-La-Zr preparados por el método pseudo sol-gel.....	72
II.2.3.1	Caracterización por Difracción de Rayos X.....	72
II.2.3.2	Caracterización por Reducción Térmica Programada (TPR).....	73
II.2.3.3	Determinación de Areas Específicas.....	74
II.2.3.4	Caracterización por TEM-EDX.....	75
II.2.3.5	Caracterización por Microscopia SEM.....	76
II.2.3.6	Caracterizaciones complementarias del compuesto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	77
II.2.4.	Estudio de la carbonatación de los catalizadores Ni-La-Zr y Co-La-Zr.....	78
	Bibliografía.....	82
III. REACTIVIDAD DE SISTEMAS CATALITICOS Ni-La-Zr y Co-La-Zr		
III.1	Modo de ensayo.....	85
III.2	Ensayos de reformado.....	87
III.2.1	Aspectos Termodinámicos.....	87
III.2.2	Ensayos Catalíticos de catalizadores de Ni preparados por impregnación húmeda (Ni/LaZr).....	93
III.2.2.1	Ensayos preliminares realizados con un catalizador Ni/LaZr700-500.....	93
III.2.2.2	Ensayos con un catalizador Ni/LaZr700-700.....	95
III.2.2.3	Influencia de la temperatura de calcinación del soporte.....	96
III.2.2.4	Influencia de la temperatura de calcinación final del catalizador.....	97

III.2.3 Ensayos catalíticos de catalizadores coprecipitados (NiLaZr).....	98
III.2.3.1 Catalizador coprecipitado y calcinado a 700°C.....	98
III.2.3.2 Catalizador coprecipitado y calcinado a 850°C.....	99
III.2.4 Ensayos de estabilidad de catalizadores.....	101
III.2.5 Ensayos con catalizadores NiLaZr y CoLaZr preparados por sol-gel a un tenor de 17%.....	104
III.2.5.1 Catalizador NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 500°C	104
III.2.5.2 Catalizador NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 500°C.....	105
III.2.5.3 Catalizador NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	106
III.2.5.4 Catalizador NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	108
III.2.5.5 Catalizador CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 500°C.....	109
III.2.5.6 Catalizador CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 500°C.....	110
III.3 Selectividad de los catalizadores MeLaZr a 500°C de reacción.....	112
III.2.5.7 Catalizador CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	112
III.2.5.8 Catalizador CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	114
III.2.6 Ensayos con catalizadores NiLaZr y CoLaZr preparador por sol gel a un tenor de 6,6%.....	115
III.2.6.1 Catalizador CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 550°C.....	117
III.2.6.2 Catalizador CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 550°C.....	118
III.2.6.3 Catalizador NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	119
III.2.6.4 Catalizador NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	120
III.2.6.5 Catalizador NiLaZr _{sg} 950 en reacción a 650°C.....	121
III.2.7 Influencia del agregado de Rh a los catalizadores NiLaZr _{sg} y CoLaZr _{sg} a un tenor de 5,6%.....	123
III.2.8 Respuesta de catalizadores a la inyección de CO ₂	124
III.2.8.1 Catalizadores NiLaZr, CoLaZr al 6,6%.....	124
III.2.8.2 Catalizadores NiRhLaZr y CoRhLaZr (5,6% en Ni y Co, y 1% de	

Rh).....	130
III.3 Conclusiones.....	131
Referencias.....	133
IV. CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CATALITICOS Ni-La-Zr y Co-La-Zr DESPUÉS DE REACCIÓN	
IV.1 Introducción.....	134
IV.2 Sistemas NiLaZr al 17% preparados por coprecipitación e impregnación.....	135
IV.2.1 Caracterización por Microscopia SEM.....	136
IV.2.2 Caracterización por análisis Termogravimétrico (TGA).....	135
IV.3 Sistemas NiLaZr y CoLaZr preparados por el método pseudo sol-gel.....	137
IV.3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X.....	137
IV.3.2 Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	138
IV.3.3 Caracterización por Microscopia SEM-EDS.....	140
IV.3.3.1 Catalizadores al 6,6%.....	140
IV.3.2.2 Catalizadores al 17%.....	142
IV.3.4 Caracterización por Oxidación Térmica Programada (TPO).....	148
IV.3.5 Caracterización por análisis Termogravimétrico (TGA).....	150
IV.3.6 Análisis SEM-EDS de catalizadores después de la inyección de CO ₂ a 650°C.....	153
IV. 4 Conclusiones.....	156
Referencias.....	157
V.CONCLUSIONES GENERALES.....	158

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución des reservas mundiales de gas y de petróleo.....	2
Figura 2. Emisiones de CO ₂ en la atmósfera para diferentes países.....	3
Figura 3. Normas antipolución en Europa para automóviles a nafta.....	3
Figura 4. Tecnologías para la producción de energía y otros usos.....	10
Figura 5. Consumo de hidrógeno. Distribución según el tipo de aplicación.....	14
Figura 6. Repartición de la producción mundial de hidrógeno. Distribución por origen.....	15
Figura 7. Tecnologías actuales de producción de H ₂	16
Figura 8. Sistema Ni/La ₂ O ₃ . Modelo de regeneración de la superficie por acción de los oxicarbonatos.....	30
Figura 9. Sistema Co/CeO ₂ . Mecanismo de deshidrogenación oxidante.....	31
Figura 10. Diagrama de fases La ₂ O ₃ -ZrO ₂	35
Figura 11. Posición de los átomos en un cuarto de malla pirocloro.....	36
Figura 12. Posición de cationes en un cuarto de malla.....	37
Figura 13. Método de preparación de catalizadores por la técnica de impregnación húmeda..	49
Figura 14. Método de preparación de catalizadores por la técnica sol-gel.....	51
Figura 15. Termogramas de (a):Precursor de soporte; (b):Precursor de catalizador coprecipitado.....	53
Figura 16. DRX de catalizadores NiLaZr preparados por coprecipitación.....	54
Figura 17. DRX de catalizadores Ni/LaZr preparados por impregnación.....	55
Figura 18. DRX para el óxido mixto La ₂ Zr ₂ O ₇	56
Figura 19. TPR de catalizadores NiLaZr coprecipitados.....	57
Figura 20. TPR de catalizadores Ni/LaZr impregnados.....	58
Figura 21. TPR para el oxido mixto La ₂ Zr ₂ O ₇	59
Figura 22. Micrografías SEM de catalizadores impregnados: (a)Ni/LaZr700(2); (b)Ni/LaZr850(2).....	61
Figura 23. Micrografías SEM de catalizadores coprecipitados: (a)NiLaZr700(2); (b)NiLaZr850(2).....	62

Figura 24. DRX para el sistema NiLaZr _{sg} (Ni:6,6% en peso).....	63
Figura 25. DRX para el sistema CoLaZr _{sg} (Co:6,6% en peso).....	64
Figura 26. TPR para sistemas NiLaZr _{sg} (Ni:6,6% en peso).....	67
Figura 27. TPR para sistemas CoLaZr _{sg} (Co: 6,6% en peso).....	68
Figura 28. Análisis TEM-EDX para sistemas CoLaZr _{sg}	70
Figura 29. Análisis TEM-EDX para sistemas NiLaZr _{sg}	71
Figura 30. TPR para sistemas NiRhLaZr _{sg}	73
Figura 31. TPR para sistemas CoRhLaZr _{sg}	74
Figura 32. Análisis TEM-EDX para sistemas NiRhLaZr _{sg}	75
Figura 33. Análisis TEM-EDX para sistemas CoRhLaZr _{sg}	75
Figura 34. Microscopias SEM para el sistema CoRhLaZr 700(2).....	76
Figura 35. Microscopias SEM para el sistema NiRhLaZr 700(2).....	77
Figura 36. TPR para el sistema Rh-La-Zr.....	78
Figura 37. Espectro infrarrojo para el sistema NiLaZr 700(2).....	80
Figura 38. Espectro infrarrojo para el sistema CoLaZr 700(2).....	81
Figura 39. Esquema de sistema operativo en Uruguay.....	86
Figura 40. Esquema de sistema operativo en Francia.....	87
Figura 41. Selectividad en H ₂ (expresada como moles H ₂ por mol de EtOH) en función de la relación molar Agua:EtOH para distintas temperaturas.....	88
Figura 42. Fracciones molares de los distintos productos de reacción con respecto a la temperatura a P=1 atm y una relación Agua-EtOH de 3 a 1.....	89
Figura 43. % Fase Gas vs Temperatura para valores de equilibrio termodinámico.....	92
Figura 44. Flujo molar de H ₂ en función de la temperatura para un catalizador Ni/LaZr 700-500.....	93
Figura 45. % de Rendimiento y Conversión de Etanol en función de la masa de catalizador Ni/LaZr 700-500.....	94
Figura 46. Reformado de C ₂ H ₅ OH con catalizadores Ni-La-Zr. Temperatura de reacción: 650°C (H ₂).....	102
Figura 47. Reformado de C ₂ H ₅ OH con catalizadores Ni-La-Zr. Temperatura de reacción:	

650°C (CH ₄).....	103
Figura 48. Reformado de C ₂ H ₅ OH para catalizador NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 500°C.....	104
Figura 49. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 500°C.....	105
Figura 50. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 500°C.....	105
Figura 51. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 500°C.....	106
Figura 52. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	107
Figura 53. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	107
Figura 54. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	108
Figura 55. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	109
Figura 56. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 500°C.....	109
Figura 57. Distribución de intermediarios para CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 500°C.....	110
Figura 58. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 500°C.....	111
Figura 59. Distribución de intermediarios para CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 500°C.....	111
Figura 60. Selectividad de sistemas MeLaZr _{sg} en reacción a 500°C.....	112
Figura 61. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	113
Figura 62. Distribución de intermediarios para CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	113
Figura 63. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	114
Figura 64. Distribución de intermediarios para CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	114
Figura 65. Evolución de la velocidad de hidrogeno en función del tiempo para catalizadores usados a 550°C durante 8h.....	115
Figura 66. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 550°C.....	117
Figura 67. Distribución de intermediarios para CoLaZr _{sg} 700 en reacción a 550°C.....	118
Figura 68. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoLaZr _{sg} 850 en reaccion a 550°C.....	118
Figura 69. Distribución de intermediarios para CoLaZr _{sg} 850 en reacción a 550°C.....	119
Figura 70. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	120
Figura 71. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	120
Figura 72. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	121

Figura 73. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 850 en reacción a 650°C.....	121
Figura 74. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiLaZr _{sg} 950 en reacción a 650°C.....	122
Figura 75. Distribución de intermediarios para NiLaZr _{sg} 950 en reacción a 650°C.....	122
Figura 76. Reformado de C ₂ H ₅ OH para NiRhLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	123
Figura 77. Reformado de C ₂ H ₅ OH para CoRhLaZr _{sg} 700 en reacción a 650°C.....	124
Figura 78. Conversión de C ₂ H ₅ OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr.....	126
Figura 79. Reformado de C ₂ H ₅ OH con inyección de CO ₂ para catalizadores CoLaZr y NiLaZr.....	127
Figura 80. Composición molar de CH ₄ en el reformado de C ₂ H ₅ OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr.....	128
Figura 81. Composición molar de CH ₃ CHO en el reformado de C ₂ H ₅ OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr.....	129
Figura 82. Composición molar de C ₂ H ₄ en el reformado de C ₂ H ₅ OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr.....	130
Figura 83. Reformado de C ₂ H ₅ OH con inyección de CO ₂ para catalizadores CoRhLaZr y NiRhLaZr.....	130
Figura 84. Micrografía SEM para un catalizador Ni/LaZr 700 usado en reacción a 500°C..	135
Figura 85. TGA de catalizadores frescos y usados: (a) Ni//LaZr700(2); (b) NiLaZr700(2)..	132
Figura 86. TGA de catalizadores usados a 500°C: (a) Ni/LaZr 700(2) y (b) Ni/LaZr 850(2).....	137
Figura 87. DRX para el catalizador NiLaZr _{sg} 850 sin usar y usado en reacción a 500°C.....	137
Figura 88. DRX para el catalizador CoLaZr _{sg} 850 sin usar y usado en reacción a 500°C.....	138
Figura 89. FT-IR para un catalizador NiLaZr _{sg} 700 después de ensayo a 650°C.....	139
Figura 90. FT-IR para un catalizador CoLaZr _{sg} 700 después de ensayo a 650°C.....	139
Figura 91. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador CoLaZr 700(2) después de ensayo a 550°C.....	141
Figura 92. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador NiLaZr 700(2) después de ensayo a 550°C.....	142
Figura 93. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador CoLaZr _{sg} 700(2) después de ensayo a 500°C.....	144
Figura 94. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador CoLaZr _{sg} 850(2) después de	

ensayo a 500°C.....	145
Figura 95. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador NiLaZr 700(2) después de ensayo a 500°C.....	146
Figura 96. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador NiLaZr 850(2) después de ensayo a 500°C.....	147
Figura 97. TPO de catalizadores CoLaZr _{sg} y NiLaZr _{sg} en reacción a 500°C.....	149
Figura 98. TGA del catalizador NiLaZr _{sg} 700 después de reacción a 650°C.....	151
Figura 99. TGA del catalizador CoLaZr _{sg} 700 después de reacción a 650°C.....	151
Figura 100. TGA del catalizador NiRhLaZr _{sg} 700 después de reacción a 650°C.....	152
Figura 101. TGA del catalizador CoRhLaZr _{sg} 700 después de reacción a 650°C.....	153
Figura 102. Microscopias para los catalizadores después de reformado a 650°C: (a) NiLaZr; (b) CoLaZr; (c) NiRhLaZr; (d) CoRhLaZr.....	154
Figura 103. Analisis EDS para los catalizadores después de reformado a 650°C: (a) NiLaZr; (b) CoLaZr.....	155

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Energía Solar Fotovoltaica.....	4
Tabla 2. Energía Solar Térmica.....	5
Tabla 3. Energía Eolica.....	6
Tabla 4. Energía Geotérmica.....	7
Tabla 5. Energía Hidraulica.....	7
Tabla 6. Procedimientos de transformación energética de la biomasa.....	12
Tabla 7. Cultivos Energéticos.....	13
Tabla 8. Formación de carbón.....	27
Tabla 9. Oxidos a estructuras definidas.....	33
Tabla 10. Posición de átomos en la pirocloro.....	36
Tabla 11. Áreas específicas y distribución de volumen de poros de catalizadores Ni/LaZr y NiLaZr.....	60

Tabla 12. Composición metálica superficial por EDS.....	61
Tabla 13. Diámetros de sistemas NiLaZr _{sg} y CoLaZr _{sg} (6,6% en peso de Ni y Co).....	65
Tabla 14. Parámetro de malla (a ₀) y volumen de celda (V).....	65
Tabla 15. Medidas de Áreas específicas (BET) (m ² /g) para sistemas CoLaZr _{sg} y NiLaZr _{sg} ...	72
Tabla 16. Diámetro de partícula para los sistemas NiRhLaZr _{sg} y CoRhLaZr _{sg}	73
Tabla 17. Medidas de Áreas específicas (BET) (m ² /g) para sistemas NiRhLaZr _{sg} y CoRhLaZr _{sg}	74
Tabla 18. Bandas de vibración de los compuestos La ₂ O ₂ CO ₃	79
Tabla 19. Valores de Equilibrio Termodinámico (Programa Prosim).....	92
Tabla 20. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-700 en reacción a 500°C.....	95
Tabla 21. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-700 en reacción a 650°C.....	96
Tabla 22. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 500-700 en reacción a 500°C.....	97
Tabla 23. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-850 en reacción a 500°C.....	97
Tabla 24. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-850 en reacción a 650°C.....	98
Tabla 25. Distribución en fase gas para NiLaZr 700 en reacción a 500°C.....	98
Tabla 26. Distribución en fase gas para NiLaZr 700 en reacción a 650°C.....	99
Tabla 27. Distribución en fase gas NiLaZr 850 en reacción a 500°C.....	99
Tabla 28. Distribución en fase gas de NiLaZr en reacción a 650°C.....	100
Tabla 29. Ensayos de catalizadores impregnados y coprecipitados en 2 horas de reacción...	100
Tabla 30. Distribución de productos en fase gaseosa (tiempo de reacción 8h).....	115
Tabla 31. Distribución en fase gas para catalizadores NiLaZr y CoLaZr a t=30min.....	125
Tabla 32. Distribución en fase gas para catalizadores NiRhLaZr y CoRhLaZr a t=30min...	131
Tabla 33. Cuantificación de carbono para catalizadores CoLaZr _{sg} y NiLaZr _{sg} en reacción a 500°C.....	150

RÉSUMÉ

Actuellement les hommes sont en recherche constante de nouveaux gisements d'énergie fossile : pétrole, gaz et charbon. Les problèmes liés à la limitation de ces ressources énergétiques, à leur prix et à la pollution qu'elles génèrent ont provoqué un regain d'intérêt pour le développement de nouvelles énergies : solaire, éolien, géothermie, hydraulique et biomasse.

Energies renouvelables

L'énergie solaire peut se diviser en deux types : le solaire photovoltaïque, qui transforme directement la radiation en électricité par effet photovoltaïque, et le solaire thermique, qui utilise directement la capacité de chauffage du soleil.

L'énergie éolienne est une forme indirecte d'énergie solaire. Elle provient de la distribution inégale de l'énergie solaire dans l'atmosphère qui provoque, par convection, le mouvement des masses d'air. La caractéristique définissant le mieux l'énergie éolienne est son caractère aléatoire.

L'énergie géothermique est obtenue à partir de la chaleur interne de la terre. Elle est généralement obtenue par extraction des eaux thermales, chaudes à basse profondeur.

L'énergie hydraulique met à profit les énergies cinétique et potentielle de courants d'eau, des chutes et des marées.

La biomasse peut fournir directement de l'énergie par combustion, oxydation complète de matière générant du dioxyde de carbone, de l'eau des cendres et de la chaleur. Dans le procédé de pyrolyse, la biomasse est soumise à des températures élevées (supérieures à 430°C) sous une atmosphère pauvre en oxygène. Dans ces conditions a lieu la dégradation des macromolécules constituant la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine dans le cas de biomasse d'origine forestière). Un autre procédé permettant de tirer profit de l'énergie de la biomasse est la fermentation alcoolique des carbohydrates : amidon et cellulose principalement.

L'hydrogène comme vecteur énergétique

Ces dernières années l'hydrogène a été proposé comme combustible du futur, soit pour un usage direct, soit pour une utilisation dans les piles à combustible. D'autres applications dans l'industrie sont bien connues. Il est amplement utilisé dans les raffineries de pétrole, dans l'industrie pétrochimique, pour la synthèse de l'ammoniac et pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène. L'industrie alimentaire l'utilise dans les procédés d'hydrogénation. Dans une moindre mesure il est utilisé dans les industries pharmaceutique et électronique.

Les technologies actuelles de production d'hydrogène sont basées sur des ressources fossiles : le vaporeformage et l'oxydation partielle, qui, selon la matière première utilisée, est connue comme gazéification.

Les nouvelles technologies de production d'H₂ peuvent être divisées en deux groupes principaux : celles qui continuent à utiliser les ressources fossiles comme matière première en essayant de diminuer les émissions de CO₂ et/ou la consommation énergétique, et celles qui misent sur les matières premières renouvelables.

L'éthanol comme source d'énergie

Historiquement le développement des procédés de fermentation et de transfert de masse a permis l'emploi des substrats sucrés comme source pour l'obtention de produits chimiques et vecteurs énergétiques. En particulier, l'emploi de ces substrats permet la production de bioéthanol, donnant lieu à ce qui est donné d'appeler la route alcoochimique, par laquelle peuvent être obtenus, dans des installations intégrées à l'industrie sucrière, en conditions énergétiquement durables et non contaminantes, des additifs chimiques oxygénés ou du gaz de synthèse, entre autres produits. Les avantages de la conversion de bioéthanol sont principalement :

1. L'usage d'une matière première renouvelable, non toxique, pouvant être notamment obtenue à partir de la canne à sucre et du maïs, cultures très développées dans la région latino-américaine.
2. L'impact nul sur les émissions de CO₂, un des gaz responsables de l'effet de serre. Le CO₂ émis au cours du cycle complet ayant été initialement consommé par la plante pour sa croissance.

Les travaux liés à l'étude du vaporéformage de bioéthanol pour la production d'hydrogène sont relativement récents. La température requise est de l'ordre de 500°C, plus élevée que dans le cas du reformage de méthanol, mais plus basse que la température nécessaire au réformage de gaz naturel. Ce procédé de vaporéformage de bioéthanol est quelque peu plus complexe que pour le méthanol. En fonction des conditions opératoires, outre H₂ et les oxydes de carbone, des produits liquides et gazeux peuvent être formés (méthane, éthylène, acétaldéhyde, acétone ...). Les matériaux principalement étudiés pour catalyser la réaction de vaporéformage d'éthanol sont à base de Co, Ni et/ou métaux nobles.

La catalyse appliquée au vaporéformage d'éthanol

Les travaux relatés dans la littérature sont menés dans des conditions expérimentales très variées (rapport eau/éthanol, débit d'alimentation, gaz diluants, température de réaction, GHSV). A partir de la bibliographie il est donc difficile de définir les conditions opératoires optimales pour une production d'hydrogène élevée et stable.

Différentes familles de catalyseurs sont étudiées :

- Métal de transition comme phase active (Ni, Co, Cu)
- Métal noble comme phase active
- Métal de transition additionné d'un métal noble
- Catalyseurs modifiés par des promoteurs

Le nickel présente généralement une activité élevée dans les réactions de réformage (favorisant la voie déshydrogénante), il favorise la rupture des liaisons C-C et l'adsorption des espèces déshydrogénées. Des études portant sur des systèmes à base de Co supporté sur CeO₂ ont montré que ce support favorise la stabilisation à haute température (supérieure à 600°C) du cobalt comme phase active, diminue le frittage des particules de Co et réduit la sélectivité en CO tout en favorisant la production d'H₂. Les catalyseurs à base de Cu présentent une activité élevée et une forte sélectivité en hydrogène à des températures sensiblement inférieures aux températures relatées dans le cas du Ni. En parallèle, ces catalyseurs produisent peu de CO.

Concernant les métaux nobles comme phase active, le rhodium est le plus étudié en vaporéformage d'éthanol, pour sa capacité à rompre les liaisons C-C et à diminuer la

formation de dépôts carbonés . Les catalyseurs à base de Rh en contiennent typiquement entre 1 et 5% en masse.

L'incorporation de métaux nobles comme dopants favorise, via l'effet de « spillover » de l'hydrogène, la réductibilité à plus basse température des différences espèces de Ni ou Co en interaction avec le support. Les catalyseurs promus présentent une meilleure stabilité dans le temps.

Pour la réaction de vaporéformage d'éthanol, l'intérêt d'utiliser des promoteurs réside dans le fait d'inhiber les réactions non désirées ou d'augmenter directement l'activité catalytique. Les promoteurs peuvent être donneurs d'électrons (métaux alcalins ou alcalinoterreux) ou accepteurs d'électrons (halogénures).

Les structures définies

Une structure définie est une structure cristalline d'oxyde mixte constituée de cations (A, B) d'état d'oxydation et de coordination bien définis. La structure définie est influencée par la nature des cations A et B, par leurs rayons ioniques et par le rapport A/B. Les structures les plus classiques sont des oxydes bimétalliques. La stabilité thermique d'un oxyde bimétallique en atmosphère réductrice (comme elle peut l'être au cours de la réaction de vaporéformage d'éthanol) peut être relativement faible. La structure définie peut alors se transformer très rapidement et se comporter comme un catalyseur supporté (B^o/ oxyde de A par exemple), le métal fritte et la formation de dépôt carboné est importante.

Dans ces conditions, l'introduction d'un troisième métal (C) dans la structure permet la stabilisation du système catalytique. Les structures définies avec trois éléments métalliques sont nommées structures trimétalliques ou oxydes ternaires. L'addition d'un troisième métal (C) qui substitue partiellement un des deux autres métaux (A, B), est possible dans la majorité des structures définies.

La structure pyrochlore

Sous le nom de pyrochlore on retrouve des composés de formule $A_2B_2O_7$ qui cristallisent dans le système cubique et dont la structure correspond à celle de minéraux naturels de composition $(Ca, Na, Ce, Th)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(OH, F)$.

Dans la famille des pyrochlores $A_2B_2O_7$, les degrés d'oxydation des cations A et B peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre 1 et 6 (où la somme $A+B$ est égale à 7), même si les pyrochlores de type 3-4 (A^{3+} , B^{4+}) sont les plus nombreuses. Le composé $La_2Zr_2O_7$ appartient à cette famille.

Objectif du travail

Dans les sections précédentes nous avons fait une revue de l'art pour le vaporéformage catalytique de l'éthanol pour la production d'hydrogène. Les catalyseurs employés sont des systèmes à base de métaux nobles ou métaux de transition, en présence de cations dopants et de supports oxydes dont on peut modifier les propriétés redox et acido-basiques.

Dans une première étape, divers oxydes mixtes Ni-La-Zr et Co-La-Zr ont été synthétisés par différentes techniques de préparation et caractérisés par diverses techniques physico-chimiques de volume et de surface. Dans un second temps, des catalyseurs dopés à 1% de rhodium (Rh-Ni-La-Zr et Rh-Co-La-Zr) ont été préparés et étudiés afin de déterminer l'effet catalytique de Rh dans la réaction de réformage d'éthanol au niveau de l'activité, la sélectivité en hydrogène et la désactivation.

Pour l'évaluation de ces oxydes mixtes en réformage d'éthanol, et en accord avec l'analyse thermodynamique et la connaissance des propriétés physico-chimiques des catalyseurs, les conditions opératoires suivantes ont été choisies : température de réaction entre 500 et 650 °C, rapports molaires eau-éthanol 9 : 1 ou 6 : 1. Des tests complémentaires avec injections ponctuelles de CO_2 ont été menés, afin d'expliquer les différences de comportement entre Ni et Co dans la distribution des produits de réaction.

Les catalyseurs Ni-La-Zr et Co-La-Zr ont été caractérisés après réaction, au moyen de diverses techniques, de façon à comprendre les causes de désactivation.

Globalement, les résultats de la caractérisation physico-chimique avant et après test couplés aux résultats catalytiques, ont permis de comprendre l'acte catalytique dans son ensemble : activité, désactivation et mécanisme de réaction.

Préparation des catalyseurs

Une série de catalyseurs imprégnés a été préparée. Un sel de nickel a été imprégné sur un support oxyde mixte $La_2Zr_{2,5}O_8$ (lui-même préparé par coprécipitation). La structure

pyrochlore peut accepter un large écart à la stœchiométrie. Dans ce travail, un excès de zirconium a été choisi afin d'éviter la formation de carbonates ou oxycarbonates de lanthane au cours de la synthèse. Différentes procédures de calcination des échantillons ont été étudiées. Les catalyseurs imprégnés (à 17 % en masse de Ni) sont nommés Ni/LaZr, suivi de la valeur de la température à laquelle ils ont été calcinés (en °C) et du temps de calcination (en h).

Une deuxième série de catalyseurs a été préparée par coprécipitation. Les sels de départ (isopropoxyde de Zr, nitrate de La, nitrate de Ni) sont dissous dans l'éthanol et précipités par l'acide oxalique sous forme d'oxalates mixtes. Différentes procédures de calcination des échantillons ont été étudiées. Les catalyseurs coprécipités (à 17 % en masse de Ni) sont nommés NiLaZr, suivi de la valeur de la température à laquelle ils ont été calcinés (en °C) et du temps de calcination (en h).

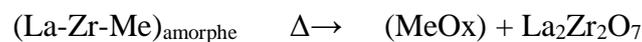
Une dernière série de catalyseurs a été préparée par méthode sol-gel (méthode des propionates) à partir d'acétate de La, d'acétylacétonate de Zr et acétate de Ni (ou acétate de Co) avec ajout ou non d'acétate de Rh. Différentes procédures de calcination des échantillons ont été étudiées. Les catalyseurs coprécipités sont nommés NiLaZr_{sg} ou CoLaZr_{sg}, suivi de la valeur de la température à laquelle ils ont été calcinés (en °C) et du temps de calcination (en h). La famille de catalyseurs à 6,6% en masse de Ni ou Co a été préparée avec un rapport molaire La:Zr de 1,1. Dans ce cas l'excès de La permettra de comprendre l'incidence de la formation de carbonates ou d'oxycarbonates sur les caractéristiques et la réactivité de ce type de systèmes.

Caractérisation des catalyseurs

Dans le cas des catalyseurs préparés par coprécipitation des oxalates, la diffraction des rayons X montre que les matériaux sont principalement amorphes jusqu'à une température de calcination de 780 °C. A partir de cette température, les phases cristallines de NiO (pics à $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ et 63°) et de la pyrochlore stœchiométrique La₂Zr₂O₇ (pics à $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 48^\circ$ et 57°) apparaissent. Ce système biphasique est stable à des températures supérieures, au moins jusqu'à 1050°C. Les diffractogrammes des catalyseurs imprégnés sont similaires, la phase NiO apparaît quant à elle dès 500°C. Dans le cas des catalyseurs sol-gel à 6,6% en masse de Ni ou Co, les matériaux sont amorphes jusqu'à 700°C. Pour NiLaZr_{sg}, à 850°C deux phases cristallines coexistent : NiO et la pyrochlore La₂Zr₂O₇. Ces matériaux présentent donc

des caractéristiques similaires à ceux préparés par coprécipitation. Pour le catalyseur CoLaZr_{sg}, un comportement similaire est observé, avec la présence de deux phases cristallines bien définies à 850°C (Co₃O₄ et La₂Zr₂O₇). A la différence des catalyseurs à base de nickel, la phase pyrochlore s’amorce dès 700°C pour CoLaZr_{sg} sans que l’oxyde de cobalt ne soit détecté. Ceci suggère une meilleure stabilité du cobalt dispersé dans la structure trimétallique amorphe, avant la ségrégation de phase à plus haute température.

En accord avec ces résultats, les deux systèmes trimétalliques (Me = Ni ou Co) obtenus par sol-gel sont générés par le même procédé de formation, à des températures différentes (850 °C pour Ni, 700°C pour Co) :



Le métal de transition est donc en faible interaction avec l’oxyde mixte pyrochlore.

Les profils de réduction en température de ces catalyseurs sol-gel, calcinés à différentes températures, montrent, dans le cas de NiLaZr_{sg}700(2) et 850(2), trois pics distincts de réduction. La réduction vers 300°C est attribuée à la phase NiO. A 500 et 650°C, des espèces de nickel en plus forte interaction avec le support oxyde se réduisent. A mesure que la température de calcination est augmentée, les températures de réduction de ces espèces diminuent. Ceci rend compte d’une plus faible interaction Ni-support, en accord avec la ségrégation des phases mise en évidence par DRX.

Les catalyseurs CoLaZr_{sg} présentent deux pics de réduction. A basse température Co₃O₄ est réduit (autour de 350°C). Le pic à plus haute température (600°C) est attribué au cobalt en plus forte interaction avec la pyrochlore.

La complexité des phénomènes de réduction de de NiLaZr_{sg} et donc du nombre d’espèces de nickel dans l’échantillon, est confirmée par les analyses par MET-EDXS qui montrent une hétérogénéité importante. Ces analyses ont montré une plus grande micro-homogénéité de CoLaZr_{sg}700(2), conformément aux résultats obtenus par DRX.

Activité catalytique en vaporéformage d'éthanol

Les catalyseurs à base de Ni présentent globalement une conversion d'éthanol élevée, ainsi qu'une forte sélectivité en hydrogène. Néanmoins, le mode de préparation des catalyseurs influe sur leur comportement catalytique. Ainsi, les catalyseurs préparés par coprécipitation des oxalates ont montré une stabilité réactionnelle supérieure aux catalyseurs imprégnés. Cette différence a été attribuée à la formation d'oxycarbonates de surface qui, par réaction de type Boudouard, diminuent la formation néfaste de dépôts carbonés en favorisant leur gazéification.

Les catalyseurs de même composition, préparés par voie sol-gel, ne montrent pas de désactivation sur 10h dans nos conditions de réaction. Une teneur en nickel plus faible (6,6%) n'est pas suffisante pour maintenir à 100% la conversion d'éthanol sur la durée du test catalytique. Les catalyseurs à base de cobalt présentent toujours une désactivation plus importante que les systèmes au nickel.

L'effet du dopage des catalyseurs par du rhodium est bénéfique à la production d'hydrogène. L'addition de rhodium permet de diminuer la formation de produits secondaires indésirés (éthylène, acétaldéhyde, acétone), en accord avec la bonne capacité du rhodium à rompre les liaisons C-C.

L'addition ponctuelle de CO₂ au cours des tests de vaporéformage d'éthanol a permis de montrer que sur les catalyseurs à base de nickel, outre la conversion d'éthanol, la réaction de reformage à sec du méthane (sous produit du vaporéformage) avait lieu, permettant à la fois un meilleur rendement en hydrogène.

Caractérisation des catalyseurs après test

La formation de dépôts carbonés est la cause principale de désactivation des systèmes catalytiques en réformage. La nature et la quantité de ces espèces carbonées sont différentes selon le mode de préparation. Les catalyseurs imprégnés Ni/LaZr génèrent des résidus carbonés en quantité plus importante que les catalyseurs coprécipités NiLaZr de même composition. Le contrôle de la préparation des catalyseurs est donc primordial. De même, pour un même catalyseur calciné à des températures différentes, on observe que la quantité de carbone déposé au cours de la réaction catalytique est moindre à plus haute température de calcination. On peut conclure que le procédé de cristallisation à plus haute température

favorise les interactions entre métal-support et permet de diminuer la quantité de carbone de surface.

Les catalyseurs à base de cobalt présentent, après test, une quantité de carbone beaucoup plus importante que leurs homologues au nickel. Après test à 500°C, du carbone de surface ainsi que des filaments de carbone sont détectés sur CoLaZr_{sg}. Jusqu'à des températures de 600°C les réactions de disproportionnation de CO ($2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{\text{surface}} + \text{CO}_2$) et de craquage du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{surface}} + 2\text{H}_2$) favorisent la formation de carbone superficiel. Pour les mêmes catalyseurs, en réaction de vaporéformage d'éthanol à 650 °C, aucun dépôt carboné n'a été mis en évidence. Dans ce cas, la désactivation a été attribuée au frittage des particules de cobalt. Par oxydation en température programmée après test, il a été montré que la quantité de carbone formé est plus importante dans le cas d'un catalyseur amorphe (calciné à 700°C) que dans le cas d'un catalyseur cristallisé, calciné à 850°C. Là encore, l'interaction trimétallique est donc favorable à la diminution de la production de carbone.

La bonne résistance des catalyseurs à base de Ni à la formation de dépôt carboné est due à la formation d'oxycarbonates (mises en évidence par infra rouge) qui favorisent la gazéification du carbone par la réaction de Boudouard : $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$.

Les tests catalytiques avec injection ponctuelle de CO₂ n'ont généré que peu de carbone de surface (MEB), en comparaison des test classiques de vaporéformage d'éthanol.

En réaction de vaporéformage d'éthanol sur les différentes familles de catalyseurs étudiées, les réactions de type Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$) jouent donc un rôle fondamental dans le contrôle du dépôt carboné.

RESUMEN

Actualmente, los hombres desarrollan constantemente la búsqueda de nuevas fuentes de energías fósiles: petróleo, gas, carbón. Los problemas ligados a la limitación de recursos energéticos, a su precio y a la contaminación que generan han provocado un renovado interés por el desarrollo de nuevas energías: solar, eólica, geotérmica, hidráulica, biomasa.

Energías Renovables

La energía solar se puede dividir en dos tipos: la solar fotovoltaica que transforma directamente la radiación en electricidad gracias al efecto fotovoltaico y la solar térmica que utiliza la capacidad directa del calentamiento del sol.

La energía eólica es una forma indirecta de energía solar. Su origen se encuentra en la distribución desigual de la energía solar en la atmósfera, lo que provoca el movimiento de masas de aire. La característica que mejor define a la energía eólica es su carácter aleatorio.

La energía geotérmica es obtenida a partir del calor interno de la Tierra. Es generalmente obtenida por extracción de aguas termales muy calientes a baja profundidad que suben por las fracturas naturales de rocas basálticas o sedimentarias.

Se denomina energía hidráulica o energía hídrica a aquella que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente del agua, saltos de agua o mareas.

La biomasa es la energía solar convertida por la vegetación en materia orgánica; esa energía la podemos recuperar por combustión directa o transformando la materia orgánica en otros combustibles. Respecto a las otras formas de captación directa de energía solar (solar o la eólica), la biomasa representa la forma más sencilla y directa de almacenar la energía.

La combustión es el sistema más elemental de recuperación energética de la biomasa. Consiste en la oxidación completa de la materia para generar dióxido de carbono, vapor de agua, cenizas y, sobretodo, calor. Este último es el componente energético útil del proceso.

En la pirólisis, la biomasa es sometida a elevadas temperaturas (encima de 430°C) en atmósferas pobres en oxígeno. En esas condiciones tiene lugar la degradación de macromoléculas constituyentes de la biomasa (ejemplo: celulosa, hemicelulosa y lignina en el caso de biomasa de origen forestal).

Otro proceso para aprovechar la energía de la biomasa es la fermentación alcohólica. La mayor parte de la energía solar es almacenada por las plantas en forma de hidratos de carbono: almidón o celulosa principalmente. Cualquier producto que contenga azúcares fermentables se puede usar para fabricar alcohol.

El hidrógeno como vector energético

Si bien en los últimos años el hidrógeno ha cobrado notoria relevancia como combustible del futuro, ya sea en su empleo directo como tal o como alimentación a las pilas de combustible, sus aplicaciones en diversas industrias son bien conocidas. Es ampliamente utilizado en las refinerías de petróleo, en la industria petroquímica se lo emplea en la síntesis de amoníaco y en la fabricación de peróxido de hidrógeno, la industria de alimentos lo utiliza para los procesos de hidrogenación y en menor medida tiene aplicaciones en las industrias farmacéutica y electrónica.

Las tecnologías actuales de producción de H₂ a partir de hidrocarburos fósiles son básicamente dos: reformado con vapor y oxidación parcial que, dependiendo de la materia prima utilizada, se la conoce también como gasificación.

Las nuevas tecnologías de producción de H₂ se pueden dividir en dos grandes grupos: las que siguen empleando los recursos fósiles como materia prima, intentando amenguar el impacto de la producción de CO₂ y/o el consumo energético y las que apuestan a materias primas renovables. Las tecnologías que siguen utilizando hidrocarburos analizan variantes al reformado con vapor y a la oxidación parcial, como ser: proceso autotérmico, reformado con CO₂, pirólisis, pequeños reformadores, tecnologías basadas en la biomasa.

El etanol como fuente de energía

Históricamente, el desarrollo de los procesos fermentativos y de transferencia de masa ha permitido emplear los sustratos azucarados como fuente de obtención de productos químicos y portadores energéticos. En particular, el empleo de estos sustratos permite la producción de bioetanol, dando lugar a lo que se ha dado a llamar la ruta alcoquímica a través de la cual se pueden obtener en instalaciones integradas a la industria azucarera, en condiciones energéticamente sustentables y no contaminantes, aditivos químicos oxigenados, gas de síntesis y otros productos.

Tradicionalmente cuando se ha hablado de las alternativas de transformación que brinda el etanol se dan prioridad a las posibilidades de la producción de etileno o acetaldehído como fundamento de la industria alcoquímica.

Las ventajas de emplear bioetanol en estas producciones son entre otras:

1. Se trata de una materia prima renovable, no tóxica, la cual se puede obtener entre otras fuentes de la caña de azúcar y del maíz, cultivos muy difundidos en la región latinoamericana.
2. El efecto nulo en la generación de CO₂, uno de los gases responsables del efecto invernadero, en el ciclo completo de etanol, teniendo en cuenta su producción y sus aplicaciones.

Los trabajos vinculados al reformado de etanol con vapor se han comenzado a difundir muy recientemente. Las temperaturas que se requieren son del orden de los 500°C, más altas que las del reformado de metanol pero más bajas que las usadas en el reformado de gas natural. El proceso es un tanto más complejo que el correspondiente a metanol ya que, dependiendo de las condiciones operativas, se puede producir, además del H₂, de los óxidos de carbono y del metano, productos líquidos y gaseosos como etileno, acetaldehído, acetona, éter etílico, etc. Los catalizadores que se proponen son a base de Co, Ni o de metales nobles. Las ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables.

La conversión de etanol en hidrogeno ha sido estudiada por cuatro procedimientos principales:

- Reformado de etanol con vapor de agua
- Reformado de etanol por oxidación parcial
- Reformado autotérmico
- Gasificación en presencia de agua

Catálisis aplicada al vaporeformado de etanol

A partir de los estudios reportados en la literatura y dada la alta dispersión en las características de la solución agua-etanol, flujo de alimentación, gases diluyentes, temperatura de reacción, no es posible fijar cuales son las variables de operación “óptimas” para que un catalizador sea estable.

Por ejemplo, las relaciones molares de alimento agua – etanol más utilizadas son las subestequiométricas (2:1, 2.5:1), la estequiométrica (3:1), en ligero exceso de agua (4.2:1, \approx 8:1) y en exceso de agua (6:1, 13:1).

Lo único que se puede concluir es que la velocidad espacial por hora (GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*) no debe ser muy baja (GHSV 25000 a 100000 h⁻¹), para disminuir el tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador, y de esta manera evitar la formación de subproductos indeseados.

Entre los catalizadores estudiados hasta el presente, se pueden distinguir los siguientes tipos:

- Metal de transición como fase activa
- Metal noble como fase activa
- Metal de transición con adición de metal noble como fase activa
- Catalizadores dopados con promotores

Entre los catalizadores más estudiados en el reformado catalítico de hidrocarburos están los basados en Ni, Co y Cu como fase activa. Los tres metales presentan la ventaja de tener bajo costo para su aplicación a escala industrial.

El Ni presenta en general alta actividad en la reacción de reformado (favoreciendo la vía deshidrogenativa), favorece la ruptura del enlace C-C y la adsorción de especies deshidrogenadas.

Varios estudios se han realizado utilizando Co soportado sobre CeO₂, en los cuales se observa que el soporte favorece la estabilización del Co como fase activa a altas temperaturas de reformado (mayores a 600°C), previene el sinterizado de las partículas de Co, reduce la selectividad en CO a la vez que favorece la del H₂. Catalizadores a base de Cu como metal activo han sido estudiados presentando alta actividad y formación de H₂ a temperaturas

sensiblemente menores a las presentadas para catalizadores con Ni. Al mismo tiempo los catalizadores con Cu presentan baja formación de CO.

El reformado de etanol empleando un metal noble como fase activa representa la otra posibilidad de un sistema catalítico activo y selectivo para la producción de hidrógeno. Numerosos trabajos han evidenciado que el Rh es el metal noble más comúnmente utilizado para el reformado de etanol. Su aplicación es entre 1 y 5% en peso y presenta la habilidad de favorecer la ruptura del enlace C-C.

La incorporación de los metales nobles como promotores favorece la reducción a menores temperaturas de las distintas especies de Ni o Co en interacción con el soporte debido al efecto “spillover” del hidrogeno. Los catalizadores promovidos, presentan alta actividad, alta selectividad hacia H₂ así como buena estabilidad y no presentaron desactivación en el tiempo de ensayo.

El interés de utilizar promotores para este tipo de catalizadores se basa en inhibir reacciones no deseadas o en aumentar la actividad catalítica. Los promotores pueden ser donantes de electrones (metales alcalinos o alcalinotérreos) o aceptores de electrones (halógenos).

Estructuras definidas

Una estructura definida es una estructura cristalina de óxidos mixtos, formada por metales (A,B) de estado de oxidación y coordinación bien establecidos. La estructura definida está influenciada por la relación A/B, por la naturaleza de los cationes A y B (estado de oxidación y coordinación) y el radio iónico de los cationes A y B. Las estructuras más clásicas se denominan óxidos bimetálicos o binarios, lo cual significa que están conformadas, además del oxígeno, por dos elementos metálicos, uno de los cuales generalmente es del grupo alcalino-terreo o de tierras raras, y el otro es un metal noble o de transición.

Sin embargo, la estabilidad térmica de una estructura bimetálica es relativamente baja en una atmósfera reductora, como pueden ser las condiciones de la reacción durante el reformado. La estructura se transforma muy rápidamente y se comporta como un sistema soportado, el metal se sinteriza y la formación de coque es importante.

En estas condiciones, la introducción de un tercer metal (C) en la estructura permite la estabilización del sistema catalítico. Las estructuras definidas se comportan entonces en estructuras con tres elementos metálicos, denominadas estructuras trimetálicas u óxidos ternarios.

La adición de un tercer metal (C), que substituye parcialmente a uno de los otros dos metales (A,B), se puede dar en la mayoría de las estructuras definidas.

Estructura tipo Pirocloro

Se agrupan bajo el nombre de pirocloro un conjunto de compuestos de fórmula $A_2B_2O_7$ que cristalizan en el sistema cúbico y donde la estructura corresponde a aquella de minerales naturales de composición $(Ca,Na,Ce,Th)_2(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OH,F)$.

En la familia de pirocloros $A_2B_2O_7$, los grados de oxidación de los cationes A y B pueden tomar todos los valores contenidos entre 1 y 6 (donde A+B suman 7 en total), aunque los pirocloros de tipo 3-4 (en los cuales el catión A está en un estado de oxidación +3 y B es tetravalente) son los más numerosos. El compuesto $La_2Zr_2O_7$ pertenece a esta familia.

Objetivo del trabajo

En las secciones precedentes se presentó una revisión del arte del reformado catalítico de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno. Los catalizadores empleados son sistemas que contienen metales nobles o de transición en presencia de cationes dopantes y soporte u óxidos modificadores de la acidez-basicidad.

En una primera etapa, varios óxidos mixtos Ni-La-Zr y Co-La-Zr son sintetizados por distintas técnicas de preparación y caracterizados por diversas técnicas fisicoquímicas de superficie y volumen. En una segunda etapa se prepararon catalizadores con pequeñas adiciones de Rh como metal noble (Rh-Ni-La-Zr y Rh-Co-La-Zr) con el fin de evaluar el efecto del Rh en los catalizadores para el reformado de etanol en lo que refiere a actividad, selectividad hacia H_2 y desactivación.

Para la evaluación de estos óxidos mixtos en el reformado de etanol, de acuerdo con el análisis termodinámico, el conocimiento del proceso de producción de alcohol y las propiedades fisicoquímicas del óxido, se selecciona el intervalo de temperatura de reacción

(500 a 650 °C) y las relaciones de la mezcla agua – etanol (9:1 y 6:1) que se emplean en el reformado. Como experiencia adicional, se realizan ensayos con intervalos de inyección de CO₂ durante los mismos con el fin de evaluar diferencias de comportamiento entre Ni y Co en la distribución de los productos de reacción.

Los catalizadores Ni-La-Zr y Co-La-Zr son caracterizados después de los ensayos catalíticos empleando diferentes técnicas de análisis fisicoquímico.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y de la actividad catalítica se analizan y estudian con el fin de comprender el acto catalítico en su globalidad (actividad, desactivación y mecanismos de reacción).

Preparación de catalizadores

Una serie de catalizadores impregnados fue preparada a través de una técnica que consistió en impregnar con un precursor de níquel, un óxido mixto de lantano y zirconio de composición La₂Zr_{2,5}O₈. La estructura de tipo pirocloro puede aceptar un vasto rango de no estequiometría. Se escogió trabajar en este caso con un exceso de Zr para evitar la formación de carbonatos o oxicarbonatos de lantano en la preparación de nuestros catalizadores. Estos catalizadores impregnados (al 17% en peso de Ni) se identificaran para el resto del trabajo Ni/LaZr, seguido de cifras representativas de la temperatura de calcinación (en °C) y tiempo (en horas).

Los catalizadores coprecipitados fueron preparados mediante el mismo procedimiento que para el óxido mixto de lantano y zirconio, con el níquel (bajo la forma de nitrato de níquel) presente en la solución etanólica conjuntamente con el isopropóxido de zirconio y el nitrato de lantano. Para su identificación en el resto del trabajo, los catalizadores NiLaZr (17%) coprecipitados serán citados como NiLaZr, seguido de cifras representativas de la temperatura de calcinación (en °C) y tiempo (en horas).

Los catalizadores preparados por la técnica sol-gel, se prepararon a partir de sales organometálicas: acetato de lantano (III) sesquihidrato, acetilacetato de zirconio (IV), acetato de cobalto (II) tetrahidrato, acetato de níquel (II) hidrato y acetato de rodio (II) que se disolvieron separadamente en ácido propiónico.

Para el resto del trabajo se citarán los catalizadores basados en la técnica sol-gel como NiLaZr_{sg} y CoLaZr_{sg} seguido de la temperatura de calcinación (en °C) y el tiempo (en horas).

La familia de catalizadores de composición 6,6% en peso de Me (Me: Co o Ni) se preparó con una relación estequiométrica La:Zr de $\text{La}_{2,2}\text{Zr}_2\text{O}_7$. Se evaluó en este caso un exceso de La para comparar el efecto que tiene la formación de carbonatos y oxicarbonatos de lantano sobre las características y reactividad que presentan este tipo de catalizadores.

Caracterización de sistemas catalíticos Ni-La-Zr y Co-La-Zr

Para los catalizadores coprecipitados preparados con ácido oxálico se observa por DRX que hasta temperaturas de calcinación de 780°C se tiene una única estructura predominantemente amorfa. A partir de 780°C se aprecia claramente la formación de las fases cristalinas de NiO (picos en $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ y 63°) y del compuesto de estequiometría $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (picos en $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 48^\circ$ y 57°). La permanencia de las dos fases cristalinas a temperaturas por encima de 780°C sugiere un elevado grado de estabilidad del sistema bifásico, probablemente basado en factores termodinámicos.

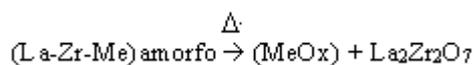
Los difractogramas de rayos X para la serie de catalizadores preparados por impregnación confirman la estabilidad de ambas fases a temperaturas superiores a 780°C y en particular la del NiO, aún en aquellos con el soporte no cristalizado.

Los difractogramas de rayos X revelan que los óxidos mixtos MeLaZr (Me: 6,6% en peso) obtenidos por calcinación a 700°C no tienen estructura cristalina definida. En el sistema $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$, a 850°C coexisten dos fases cristalinas definidas: una correspondiente a la señal típica del óxido de níquel (NiO) y la otra a la estructura cristalina del compuesto con estequiometría $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ del tipo pirocloro. Estos resultados muestran que estos materiales presentan propiedades similares a las obtenidas para la primera serie de catalizadores preparados por la técnica de coprecipitación con ácido oxálico.

Se observa un comportamiento similar del sistema $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ (6,6% en peso de Co) con la aparición de dos fases cristalinas bien definidas a 850°C : la correspondiente al óxido de cobalto (Co_3O_4) y al óxido mixto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. A diferencia del sistema $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$, a 700°C ya se observa la formación incipiente de la estructura tipo pirocloro aunque no se evidencia la del óxido de cobalto. Estos resultados sugieren la existencia de un mayor grado de estabilidad del cobalto disperso en la estructura amorfa trimetálica previo a su separación como fase Co_3O_4 mediante tratamiento a mayor temperatura.

De acuerdo con estos resultados, en ambos sistemas trimetálicos obtenidos por la técnica

pseudo sol-gel tiene lugar el mismo proceso de formación del sistema bifásico:



dando como resultado una estructura en la que el metal de transición (Ni, Co) interacciona débilmente con el óxido mixto La-Zr.

Los termogramas de reducción para los sistemas NiLaZr_{sg} y CoLaZr_{sg} (6,6% en peso de Ni y Co) obtenidos por calcinación a distintas temperaturas por la técnica sol-gel, mostraron que para el que contiene Ni como metal de transición, se observan tres picos de reducción para los catalizadores calcinados a 700(2) y 850(2). Los picos entre 300°C y 330°C se pueden correlacionar con el óxido de níquel (NiO) que se encuentra en la superficie de la estructura. Las zonas de reducción entre 500°C y 650°C corresponden a níquel con un mayor grado de integración en la estructura tipo pirocloro. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación, el perfil de reducción de los catalizadores muestra que la temperatura máxima de reducción disminuye (T_{red}=650°C para 700(2), T_{red}=640°C para 850(2) y T_{red}=600°C para 950(2)). Este descenso de la temperatura de reducción del Ni puede correlacionarse con el mayor grado de segregación de las fases cristalinas tal como se observó en los difractogramas de rayos X.

Los sistemas CoLaZr_{sg} presentan dos picos de consumo de hidrógeno. Al igual que para los sistemas con níquel, los de baja temperatura entre 310°C y 430°C pueden asignarse a la reducción del óxido de cobalto no integrado con el pirocloro. El pico a temperaturas mayores a 600°C podría corresponder a cobalto integrado en la estructura junto con La-Zr.

La mayor heterogeneidad del sistema NiLaZr_{sg} 700(2) observada por TEM-EDXS está de acuerdo con la mayor complejidad de los correspondientes termogramas, sugiriendo la existencia de un mayor número de niveles de interacción del níquel con el resto de la estructura. Una más alta micro-homogeneidad para los catalizadores del tipo CoLaZr_{sg} 700(2) está en acuerdo con los resultados obtenidos por DRX donde no se observa el patrón de difracción característico del Co₃O₄, indicando una mayor integración del cobalto en la estructura del óxido La-Zr.

Reactividad de catalizadores

Los catalizadores a base de níquel presentaron una alta selectividad hacia la formación de hidrógeno. Según el método de preparación y la temperatura de reacción se presentaron distintos resultados. Los catalizadores presentaron altos rendimientos en H₂ y cercanos a los valores previstos por análisis termodinámicos. Aquellos catalizadores preparados por coprecipitación con ácido oxálico presentaron mayor estabilidad que los preparados por impregnación. Este hecho resulta del mayor contenido de La y Zr en la superficie del catalizador favoreciendo la formación de oxicarbonatos que por reacciones de tipo Boudouard permiten la remoción por gasificación mas eficiente de depósitos carbonosos. Los catalizadores preparados por la técnica sol-gel preparados al 17% en peso y con una relación estequiométrica de La:Zr de 2:2,5 presentaron una alta selectividad en H₂ y una alta estabilidad en las 10 horas de reacción. Los catalizadores preparados al 6,6% en peso con una relación estequiométrica de La:Zr 2,2:2 evidenciaron una menor actividad catalítica que los anteriores.

Los catalizadores a base de cobalto presentaron una alta selectividad hacia hidrógeno. Sin embargo, según el tratamiento térmico empleado en la preparación de los catalizadores y la temperatura de reacción los resultados fueron dispares.

El efecto del Rh como promotor permitió observar que se disminuyo el contenido de intermediarios de reacción (etileno, acetaldehído, acetona) con respecto a los catalizadores sin agregado del metal noble. Este hecho esta favorecido por la acción del Rh en la ruptura del enlace C-C.

La adición de CO₂ durante los ensayos de reformado resulto en una técnica interesante para el estudio del mecanismo de reacción que tiene la ruta de deshidrogenación y el reformado de CH₄ con H₂O y CO₂. Un mayor contenido de CO₂ en la mezcla gaseosa puede afectar indirectamente por cambios en la cantidad que es adsorbida en la superficie del catalizador.

Caracterización de sistemas catalíticos después de reacción

Se encontraron diferencias según el método de preparación en cuanto a la cantidad de residuos carbonosos formados en la superficie durante la reacción de vaporeformado. A partir de los resultados de TGA se observa una mayor cantidad de residuos carbonosos para un catalizador impregnado (Ni/LaZr 700) que con respecto al catalizador preparado por

coprecipitación (NiLaZr 700). Es decir que el método de preparación tiene una gran influencia sobre el control de la cantidad de carbón formado sobre la superficie del catalizador. Asimismo, para un mismo catalizador tratado a diferentes temperaturas de calcinación, se observa que la cantidad de residuos carbonosos es menor para el catalizador tratado a mayor temperatura. Se puede concluir por tanto que el proceso de cristalización a mayor temperatura de calcinación favorece una mayor interacción de los tres metales lo que tiende a disminuir la cantidad de depósitos de carbón en la superficie.

Los catalizadores de base de cobalto presentaron la formación de residuos carbonosos del tipo superficial y filamentosos en reacción a 500°C. Hasta temperaturas de reacción de 600°C las reacciones de desproporción de CO y el cracking de CH₄ ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ y $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$) favorecen la formación de carbón superficial en estos casos. Para los mismos catalizadores tratados en reacción a 650°C no se encontró residuos carbonosos. La desactivación observada para este tipo de catalizadores ocurriría por sinterización de las partículas de Co en este caso. Se determinó por TPO que la cantidad de carbón es mayor para un catalizador amorfo (temperatura de calcinación de 700°C) que con respecto a uno cristalino (temperatura de calcinación de 850°C). Esto indica que el proceso de cristalización por el cual la interacción de los tres metales es mayor, favorecería nuevamente una menor cantidad de residuos carbonosos.

Los catalizadores a base de níquel presentaron una alta resistencia a la formación de carbón debido a la formación de especies oxicarbonatadas determinadas por FT-IR que favorecen la gasificación de C por la reacción de Boudouard: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$.

Con respecto a los ensayos con inyección de CO₂, estos no presentaron formación significativa de carbón según lo observado en las micrografías SEM. Esto permite concluir que las reacciones de tipo Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$) juegan un rol fundamental en el control de los depósitos carbonosos en este tipo de catalizadores.

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Panorama energético.

Actualmente, los hombres desarrollan constantemente la búsqueda de nuevas fuentes de energías fósiles: petróleo, gas, carbón, explorando los fondos submarinos cada vez más profundos y las zonas artica y antartica. Estos recursos fósiles son desarrollados para generar electricidad y calor. Sirven también de materia prima para la química y para el suministro de energía de nuestros medios de locomoción. La hidroelectricidad y la energía nuclear contribuyen finalmente a una parte poco importante a esta producción global de energía al igual que las energías renovables: eólica, fotovoltaica, biomasa. Las consecuencias de esta predominancia actual pero también futura (más allá de 2050) de energías fósiles son una degradación continua de la calidad de nuestro medio ambiente y un recalentamiento climático inquietante. Un cierto número de remarcas son a tener en consideración :

1. Mas de dos tercios de las reservas mundiales actuales de petróleo se sitúan en países de riesgo (Medio Oriente, Iran) mientras que las reservas del norte de América del Sur son limitadas al 9% y aquellas de los Estados Unidos al 5%. Esto puede conducir a conflictos armados por el control de estas reservas (Figura 1).
2. Un fuerte impacto del transporte en las emisiones de contaminantes (NOx por ejemplo) con un impacto muy marcado para los países en fuerte desarrollo (China).
3. Una gran disparidad de las emisiones de CO₂ en el mundo, modelado sobre el desarrollo industrial de diferentes países : 5000 millones de toneladas emitidas por año por los Estados Unidos, 3000 en China, 2000 en Rusia y 1000 en Japón. México es el país iberoamericano que emite la mayor cantidad de CO₂ (250 millones de toneladas) lo que representa 5% de las emisiones de los Estados Unidos [1] (Figura 2).
4. Sea cualquier país emisor, es el conjunto de países del planeta que pone en riesgo de sufrir las consecuencias del recalentamiento climático. Un estudio de las Naciones Unidas estima que en 2025 la temperatura de la Tierra podría ser 1,5°C más elevada que hoy día (referencia al año 2000) mientras que para todo el siglo XX el aumento constatado fue de 0,6°C (0,15°C para el intervalo 1990-2000). Una extrapolación para 2100 resulta en un aumento de la temperatura de 5°C lo que provocaría un aumento muy importante del nivel de los mares y de los océanos.

5. Ha sido evaluado que hoy día nuestra atmósfera contiene 31% más de CO₂ con respecto a 1750 y que se deberían hacer esfuerzos gigantescos de captura de CO₂ para estabilizar su nivel actual. Sin embargo varios trabajos han conducido a la reducción de emisiones de CO₂ de automóviles y la captura y valorización de CO₂ se han convertido en temas globales.
6. Esfuerzos considerables son puestos en marcha por el conjunto de países desarrollados (Europa, Estados Unidos) para limitar los efectos de la contaminación. Es así que las normas antipolución de automóviles a motor (nafta, diesel) son cada vez más exigentes (Figura 3) para el rechazo de CO, de NO_x, de hidrocarburos quemados o de derivados azufrados.

Los problemas ligados a la limitación de recursos energéticos, a su precio y a la contaminación que generan han provocado un renovado interés por el desarrollo de nuevas energías: solar, eólica, biomasa.

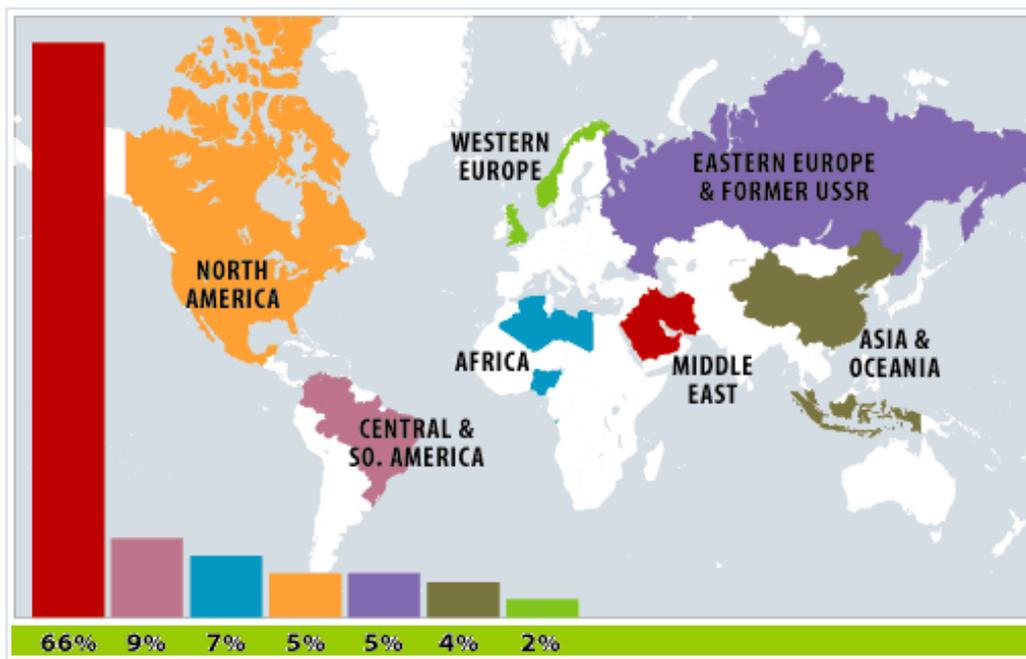


Figura 1. Distribución de reservas mundiales de gas y petróleo

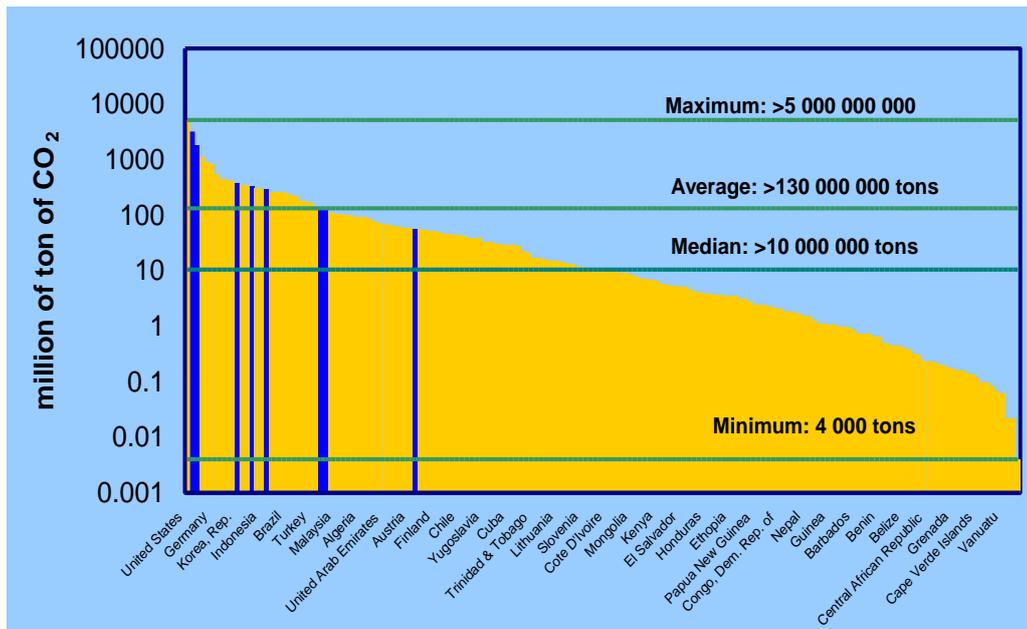


Figura 2. Emisiones de CO₂ en la atmósfera para diferentes países

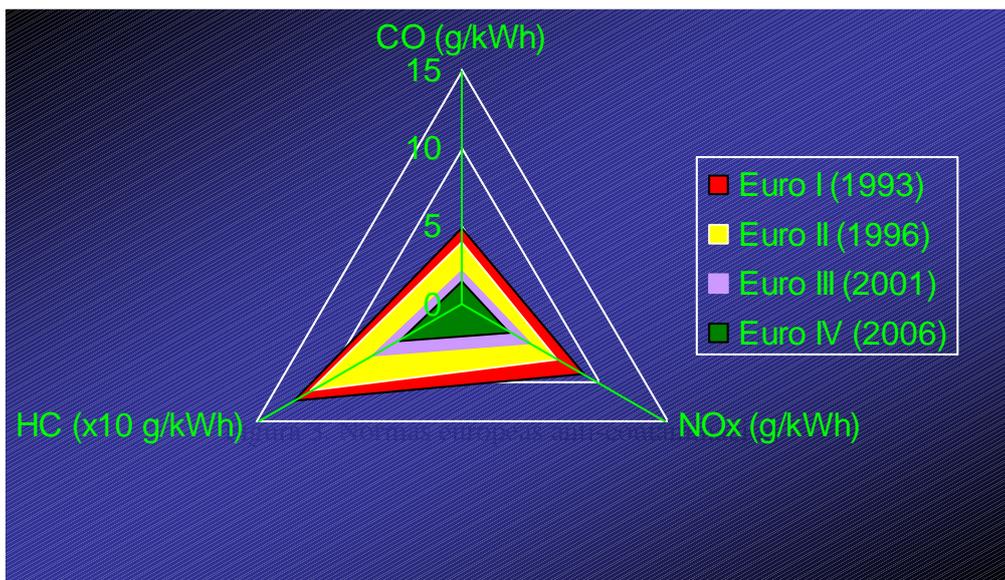


Figura 3. Normas antipolución en Europa para los automóviles a nafta

I.2 Energías renovables.

En 2006, 18% del consumo de energía ha sido asegurado por las energías renovables. La biomasa tradicional cuenta con el 13% de este consumo y la hidroelectricidad con el 3%. La energía eólica, solar, la nueva biomasa no cuentan que con 2,4% pero están en rápido crecimiento [2]. Estas nuevas fuentes de energía deben ser tomadas en cuenta entonces en la puesta en marcha de soluciones energéticas globales.

I.2.1 Energía Solar.

La energía solar se puede dividir en dos tipos: la solar fotovoltaica que transforma directamente la radiación en electricidad gracias al efecto fotovoltaico y al solar térmico que utiliza la capacidad directa del calentamiento del sol.

I.2.1.1 Solar Fotovoltaica.

La energía solar fotovoltaica es directamente obtenida a partir de los rayos solares gracias al efecto fotoeléctrico de un dispositivo; normalmente una lámina metálica semi-conductriz llamada célula fotovoltaica o un depósito de metales sobre un substrato llamada lamina fina. Esto permite de alimentar numerosos aparatos autónomos para producir electricidad para redes de distribución o para casas aisladas.

Ventajas	Inconvenientes
<ol style="list-style-type: none">1) Permite llevar la electricidad a redes aisladas.2) Tecnología probada.	<ol style="list-style-type: none">1) Peso nulo en la fabricación de energía con respecto a otras fuentes de energía renovable.2) Genera energía únicamente en presencia de radiaciones solares (salvo si hay incorporación de sistemas de acumulación).3) Producción eléctrica 6 veces más cara que con centrales a carbón.4) Costo de producción superior a aquellos de otros sistemas convencionales.5) Técnicas de concentración para reducir los costos anteriores todavía en fase inicial de desarrollo.

I.2.1.2 Solar Térmica.

Es la energía que utiliza las radiaciones del sol. La energía térmica concierne la generación eléctrica via una turbina. La energía térmica de baja temperatura concierne el calentamiento doméstico y la producción de agua caliente sanitaria. El término “energía solar térmica de concentración” se refiere a la energía térmica de alta temperatura y comprende diferentes tecnologías y aplicaciones. Esto supone la puesta en obra de dispositivos de mediana (500°C) y de alta temperatura de radiaciones solares ($> 500^{\circ}\text{C}$) orientadas hacia la generación de electricidad. Para estas aplicaciones, cuatro sistemas solares son posibles : colectores cilindro-parabólicos, sistemas receptores centrales, discos parabólicos y hornos solares. El primero permite acceder a bajas temperaturas ($125\text{-}450^{\circ}\text{C}$), los otros tres a temperaturas elevadas ($> 450^{\circ}\text{C}$) [3].

La energía solar térmica de baja temperatura consiste en capturar los rayos solares con captadores térmicos que transmiten su energía hacia absorbedores caloríficos metálicos para finalmente calentar un fluido caloportador circulando en tubos de cobre. El fluido caloportador calienta una reserva de agua sanitaria.

Clasificación	Tecnología	Aplicación	Ventajas	Inconvenientes
Baja Temperatura	Colectores planos	- Agua caliente sanitaria - Climatización de piscinas - Calentamiento	1) Costos de mantenimiento bajos 2) Combustible gratuito 3) Sistemas comercializados	1) Inversión inicial elevada 2) Periodo de amortización entre 5 y 7 años
Alta Temperatura	Colectores de concentración	-Generación de corriente eléctrica	1) Técnicamente a punto	1) Costos elevados de inversión, explotación y de generación 2) No testados a gran escala.

I.2.2 Energía Eólica.

La energía eólica es una forma indirecta de energía solar. Su origen se encuentra en la distribución inegal de la energía solar en la atmósfera, lo que provoca el movimiento de masas de aire. La característica que mejor define a la energía eólica es su carácter aleatorio.

Actualmente, la energía solar es utilizada principalmente para producir energía eléctrica con aerogeneradores. Hacia el fin del 2007, la capacidad mundial de generadores eólicos era de 94,1 gigawatts[4]. La energía eólica genera alrededor del 1% del consumo de electricidad mundial [5], y puede representar entre 10 y 20% de la producción eléctrica en algunos países europeos.

Ventajas	Inconvénients
1) Buen grado de desarrollo tecnológico.	1) Produce energía únicamente cuando el viento tiene una fuerza suficiente.
2) Comercialmente competitivo en todos los países industriales.	2) Incertidumbres asociadas a la intermitencia del viento.
3) Nivel de tarifas y ayudas adecuadas a la inversión.	3) Ruido y ocupación de terrenos.
4) Costos de inversión similares a las energías convencionales.	

I.2.3 Energía Geotérmica.

La energía geotérmica es obtenida a partir del calor interno de la Tierra. Es generalmente obtenida por extracción de aguas termales muy calientes a baja profundidad que suben por las fracturas naturales de rocas basálticas o sedimentarias. Puede igualmente ser recuperada a partir de inyecciones de agua en las capas terrestres profundas. La elección de la utilización de calorías recuperadas depende de la temperatura del agua: calentamiento para el agua a baja temperatura, electricidad para el agua a temperatura elevada.

Tabla 4. Energia Geotérmica		
	Ventajas	Inconvénients
Yacimiento de baja temperatura	1)Numerosos yacimientos y repartidos en forma homogénea.	1) Necesidad de cercanía entre el campo geotérmico y el consumidor.
Yacimiento de alta temperatura		1) Dificultad de explotación. 2) Malos rendimientos con fluidos en fase líquida.

I.2.4 Energia Hidráulica.

Se denomina energía hidráulica o energía hídrica a aquella que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente del agua, saltos de agua o mareas. Actualmente, el 20% de la generación eléctrica mundial es producida por esta técnica.

Energía Hidráulica	
Ventajas	Inconvenientes
1) No contaminante. 2) No se producen residuos. 3) Fácilmente controlable. 4) Elevado rendimiento. 5) Combustible gratuito. 6) Gastos de explotación reducidos.	1) Elevados costos del primer establecimiento. 2) Largos periodos de construcción. 3) Costos de expropiación de las zonas inundables. 4) Difícil de encontrar nuevos emplazamientos óptimos. 5) Impacto acuo-sistemas.

I.2.5 Biomasa.

La biomasa es la energía solar convertida por la vegetación en materia orgánica; esa energía la podemos recuperar por combustión directa o transformando la materia orgánica en otros combustibles. Respecto a las otras formas de captación directa de energía solar (solar o la

eólica), la biomasa representa la forma más sencilla y directa de almacenar la energía. Existen varios tipos de biomasa: la vegetal que es la producida directamente como consecuencia de la fotosíntesis, la animal que es producida mediante el consumo de los seres vivos de la anterior, la biomasa residual que se origina a partir de los residuos de producción y de consumo respectivamente de las dos anteriores y la biomasa fósil que una vez enterrada y bajo determinados mecanismos químicos o por condiciones fisicoquímicas producirán los combustibles fósiles. Para usar la biomasa como fuente de energía se puede optar por dos alternativas, además de para usos domésticos, que son las siguientes: usar residuos como fuente de biomasa y realizar cultivos energéticos destinados a la producción de energía.

I.2.5.1 Residuos como fuente de biomasa.

De un modo general los residuos se pueden clasificar en 3 grandes grupos: agrarios, industriales y municipales o urbanos. Los primeros son los residuos generados como consecuencia del sector primario de la actividad humana, y que a su vez se pueden clasificar en agrícolas, forestales y ganaderos. Los segundos proceden del sector industrial y los terceros están integrados por los residuos que se producen en los núcleos de población debido a procesos de fabricación, transformación, utilización, consumo y limpieza que se dan en las ciudades. Como los rendimientos de la mayoría de los procesos no son del 100 %, se produce una generación continua de residuos. La mayor parte de estos residuos son orgánicos, conformando biomasa residual, por tanto suponen un enorme potencial para la producción de energía.

La biomasa residual suele estar concentrada en lugares determinados, ahorrando los costes de transporte; el consumo de residuos con fines energéticos ayuda a la eliminación de los residuos suponiendo una ventaja ambiental y finalmente, algunos métodos de aprovechamiento de la biomasa residual generan coproductos valiosos. No obstante, la baja densidad física y energética de la biomasa residual, así como su elevada humedad provoca que para poder aprovechar su contenido energético se le deba someter antes a unos procesos de transformación. De dichos procesos existen numerosos tipos, pero los más usados y los que han demostrado ampliamente su bondad técnica son: procesos termoquímicos (combustión) y procesos bioquímicos (fermentación alcohólica y digestión anaerobia).

I.2.5.1.1 Procedimientos Termoquímicos: combustión, pirólisis.

La combustión es el sistema más elemental de recuperación energética de la biomasa. Consiste en la oxidación completa de la materia para generar dióxido de carbono, vapor de agua, cenizas y, sobretodo, calor. Este último es el componente energético útil del proceso. Se debe vigilar la proporción de oxígeno para conseguir una oxidación completa y evitar la aparición de monóxido de carbono que perjudicaría al equipo y generaría un aumento en los niveles de gases contaminantes emitidos. Para conseguir este objetivo se suele trabajar con un exceso de oxígeno respecto del que sería estequiométricamente necesario. La temperatura de combustión debe estar entre los 600 y los 1300°C para evitar efectos similares al defecto de oxígeno. Finalmente hay que comprobar la humedad del combustible (en este caso biomasa residual) ya que la evaporización del agua consume gran parte de la energía producida y, también se deben limitar las concentraciones de azufre, flúor, cloro y cobre del combustible porque generarían, al oxidarse, gases altamente contaminantes y sustancias perjudiciales como las dioxinas. El proceso se realiza en las cámaras de combustión. Aunque en este proceso se originan gases invernadero, no ocurre como en el caso de los combustibles fósiles en el que el C que se desprende lleva miles de años fuera del ciclo del C en la Tierra y por tanto constituye un aporte adicional, si no que el C que se desprende procede de la fijación del C en la biomasa y por tanto está dentro del ciclo natural del carbono en la Tierra. Es decir, no se considera un aporte extraordinario porque se estima que las emisiones se compensan con la fijación durante el crecimiento de los vegetales.

La energía obtenida puede usarse para la producción de calor (en forma de agua o aire caliente) para el uso doméstico o industrial, y, mediante el paso del vapor generado por una turbina y un generador producir energía eléctrica.

En la pirólisis, la biomasa es sometida a elevadas temperaturas (encima de 430°C) en atmósferas pobres en oxígeno. En esas condiciones tiene lugar la degradación de macromoléculas constituyentes de la biomasa (ejemplo: celulosa, hemicelulosa y lignina en el caso de biomasa de origen forestal). Como resultado se obtiene una mezcla de compuestos gaseosos, líquidos y sólidos. Entre los productos gaseosos se encuentra el hidrógeno, óxidos de carbono e hidrocarburos livianos (metano, etileno, etano, propileno, propano, etc.). En la fracción líquida se encuentra una variada gama de compuestos orgánicos de peso molecular intermedio. La fracción sólida está formada por estructuras resultantes de la condensación múltiple de ciclos aromáticos (carbones y coques) y por los componentes inorgánicos que siempre están presentes en la biomasa (cenizas).

Las características y el tipo de producto obtenido en los distintos procesos de pirólisis pueden ser afectados por muchos factores, tales como: tiempo de estadía, tamaño de la partícula de biomasa, contenido de humedad, presión del proceso y otros agentes como ser presencia de agua, oxígeno, etc. En el siguiente esquema se presentan algunas de las tecnologías basadas en procesos termoquímicos que conducen a productos orgánicos de interés como para la producción de energía y otros usos [6] :

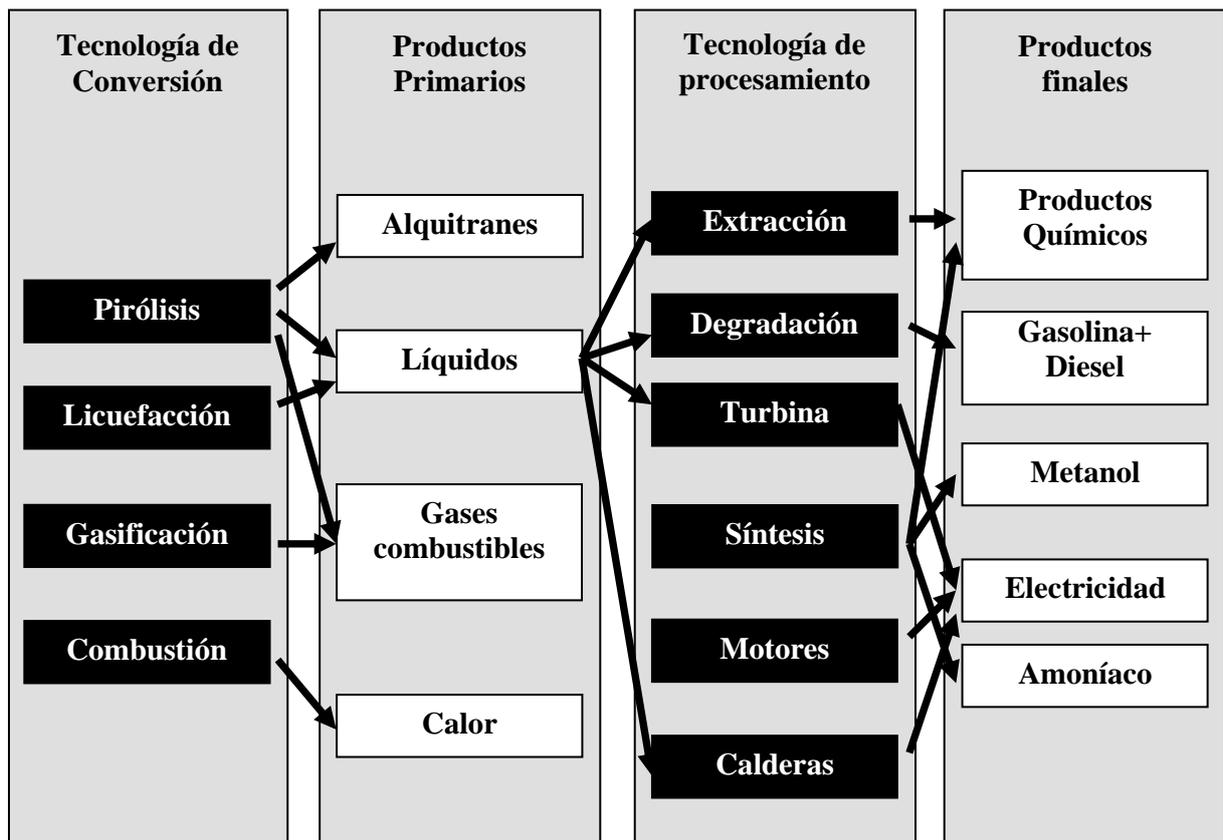


Figure 4. Tecnologías para la producción de energía y otros usos

I.2.5.1.2 Procedimientos Bioquímicos: Fermentación alcohólica.

Otro proceso para aprovechar la energía de la biomasa es la fermentación alcohólica. La mayor parte de la energía solar es almacenada por las plantas en forma de hidratos de carbono: almidón o celulosa principalmente. Cualquier producto que contenga azúcares fermentables se puede usar para fabricar alcohol. No obstante, para obtener buenos rendimientos es necesario someter a unos procesos previos a las materias excesivamente ricas en almidón o glucosa. Concretamente, para obtener etanol a partir de la biomasa, debemos someter a ésta a los siguientes pasos: pretratamiento, consistente en reducir a la biomasa a

partículas pequeñas para aumentar la superficie de contacto para los pasos posteriores; hidrólisis que transformará los polímeros de glucosa en azúcares sencillos mediante unas enzimas o mediante reactivos químicos; la propia fermentación alcohólica, proceso por el que se transforma la glucosa en etanol mediante la acción de microorganismos; y finalmente se realiza la separación y purificación del etanol, ya que en el proceso anterior se obtiene una masa de fermentación en la que el etanol sólo es presente en un 8-12 %. En este proceso de purificación obtenemos bioetanol con distintos grados de pureza. Según estos grados las aplicaciones son ligeramente diferentes:

BIOETANOL alcohol hidratado 96 % Utilizado como combustible único

BIOETANOL alcohol puro 99,6 % Mezclas con gasolina

BIOETANOL ETBE* Aditivo a la gasolina

* 5-Etil-Ter-Butil-Eter

I.2.5.1.3 Procedimiento Bioquímico: Digestión Anaeróbica.

Se trata de una fermentación en ausencia total de oxígeno que genera una mezcla de productos gaseosos (CO_2 y CH_4) conocido como biogás. La biomasa que se suele usar como materia prima de este proceso es la residual, destacando los residuos ganaderos y los lodos de depuradora de aguas residuales. El proceso consta de tres etapas diferenciadas. En la primera etapa se produce la hidrólisis, donde se degradan los polímeros orgánicos complejos constituyentes de la biomasa y dan lugar a moléculas más simples. En la segunda fase se produce la acidogénesis donde un grupo de bacterias producen varios compuestos simples que servirán como alimento para las bacterias metanogénicas que se encargan de realizar la última etapa. En la metanogénesis se degradan las sustancias producidas en etapas anteriores hasta la producción de biogás.

La digestión anaerobia se puede realizar en un amplio rango de temperaturas, destacando dos rangos posibles, hasta 35°C donde actuarán las bacterias mesófilas y por encima de esa temperatura donde actuarán las bacterias termófilas. El proceso de digestión se lleva a cabo en digestores. El rendimiento, es decir, el volumen de biogás producido por unidad de material digerible es variable, depende tanto de las características de la materia prima como de las condiciones del proceso de digestión: temperatura, tiempo de retención (normalmente 21 días) y tipo de digestor.

Las formas más habituales de aprovechamiento del biogás son la aplicación directa como fuente de calor (cocina, alumbrado), aprovechamiento del calor para calefacción en general y

la utilización como combustible en motores de combustión interna acoplados a generadores de energía eléctrica. La obtención de este biogás ayuda a reducir las emisiones de metano, frenando las emisiones contaminantes y ayudando a la producción de energía, por tanto es un uso de la biomasa que debe ser promocionado.

En la siguiente tabla se resumen los principales procesos a los que se somete a la biomasa y las aplicaciones que se consiguen:

Tabla 6. Procedimientos de transformación energética de la biomasa

Procesos de la transformación de la biomasa	Aplicación
Combustión y pirólisis	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de calor para uso doméstico e industrial. - Producción de energía eléctrica. - Producción de combustibles.
Fermentación alcohólica	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de etanol para uso como biocombustible o disolvente.
Digestión anaerobia	<ul style="list-style-type: none"> - Producción de biogás para usos domésticos de calefacción y como combustible.

I.2.5.2 Cultivos energéticos.

Se trata del cultivo de cosechas atendiendo al valor que poseen según su potencial energético. La selección de áreas potenciales para introducir cultivos energéticos se ha llevado a cabo con criterios topográficos, climáticos y socioeconómicos, mientras que la selección de los potenciales cultivos energéticos se realiza estudiando las siguientes variables: área de producción, producción potencial, periodo de cosecha, coste de los cultivos, uso energético potencial, poder calorífico interior y densidad.

Los cultivos energéticos se clasifican en leñosos y herbáceos. Los primeros se destinan para obtener productos similares a los obtenidos con los residuos forestales, que reciben tratamientos idénticos a aquellos (combustión principalmente). Los herbáceos que están destinados al consumo directo son tratados igual que los residuos agrícolas (combustión, fermentación alcohólica, etc), mientras que los herbáceos destinados a la fabricación de

biocombustibles reciben tratamientos especiales: el bioetanol se puede obtener a partir de cereales (trigo blando, cebada, maíz), materias primas con alto contenido en azúcares simples (remolacha) y en azúcares compuestos; mientras que el biodiesel se produce a partir de los ésteres metílicos obtenidos a partir de cultivos con alta riqueza en grasa como el girasol o la colza.

En la tabla siguiente se resumen las ventajas e inconvenientes de los cultivos energéticos:

Tabla 7. Cultivos Energéticos	
Ventajas	Inconvenientes
1) Prevención de la erosión.	1) Aumento de contaminación química.
2) Disminución del riesgo de sufrir incendios forestales.	2) Alteración de las condiciones naturales.
3) Aumento de la biodiversidad.	3) Rentabilidad escasa.
4) Fortalecimiento de la economía local.	4) Mercado no desarrollado.
5) Aparición de nuevos puestos de empleo.	5) No competitivo con los combustibles fósiles.
6) Ayuda a frenar la emigración masiva.	

I.3 Hidrógeno: vector energético.

Si bien en los últimos años el hidrógeno ha cobrado notoria relevancia como combustible del futuro, ya sea en su empleo directo como tal o como alimentación a las pilas de combustible, sus aplicaciones en diversas industrias es bien conocida [7,8]. Es ampliamente utilizado en las refinerías de petróleo, en la industria petroquímica se lo emplea en la síntesis de amoníaco y en la fabricación de peróxido de hidrógeno, la industria de alimentos lo utiliza para los procesos de hidrogenación y en menor medida tiene aplicaciones en las industrias farmacéuticas y electrónica.

El consumo total de H₂ en el mundo se estima en unos 45 millones de toneladas anuales, siendo EEUU el mayor consumidor (79%), seguido por Europa (14%) y Asia (7%). La distribución del consumo, según el tipo de aplicación, se muestra en la Figura 5 en la cual se puede apreciar que el 72% corresponde a la industria química. De este porcentaje, la mayor aplicación reside en la industria de la refinación, seguida por la síntesis de amoníaco y la síntesis de metanol [9].

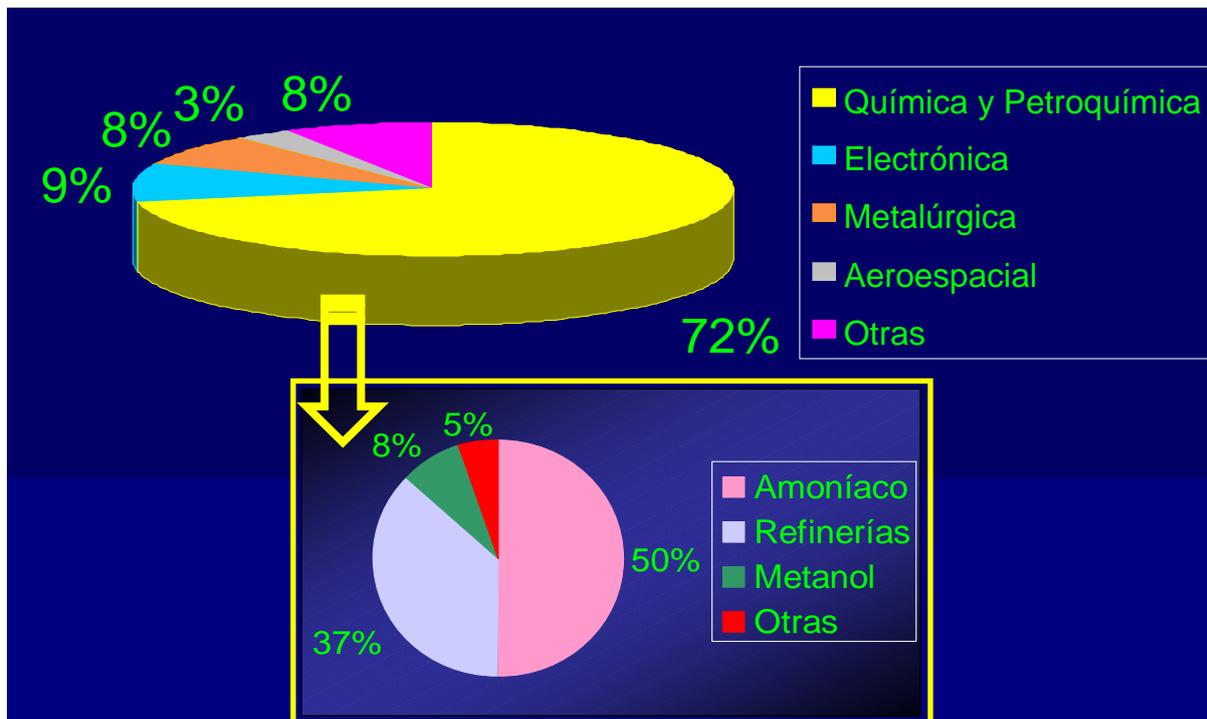


Figura 5. Consumo de H₂. Distribución según el tipo de aplicación.

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza; se presenta en compuestos unido a otros átomos, en particular al carbono en los hidrocarburos y al oxígeno en el agua. Por consiguiente se debe consumir energía para separarlo.

Actualmente, el 96% de la producción anual de hidrógeno proviene de combustible fósiles, y en particular del gas natural, como se puede apreciar en la Figura 6 [10]. Si un hidrocarburo es la materia prima utilizada para obtener hidrógeno, entonces simultáneamente se producen óxidos de carbono: el monóxido de carbono (CO) que es tóxico y el dióxido de carbono (CO₂) que es, junto al metano (CH₄), los dos principales gases responsables del efecto invernadero. La mezcla CO/H₂, con ciertas proporciones de CO₂ y bajo contenido de otros compuestos, se la conoce como gas de síntesis.

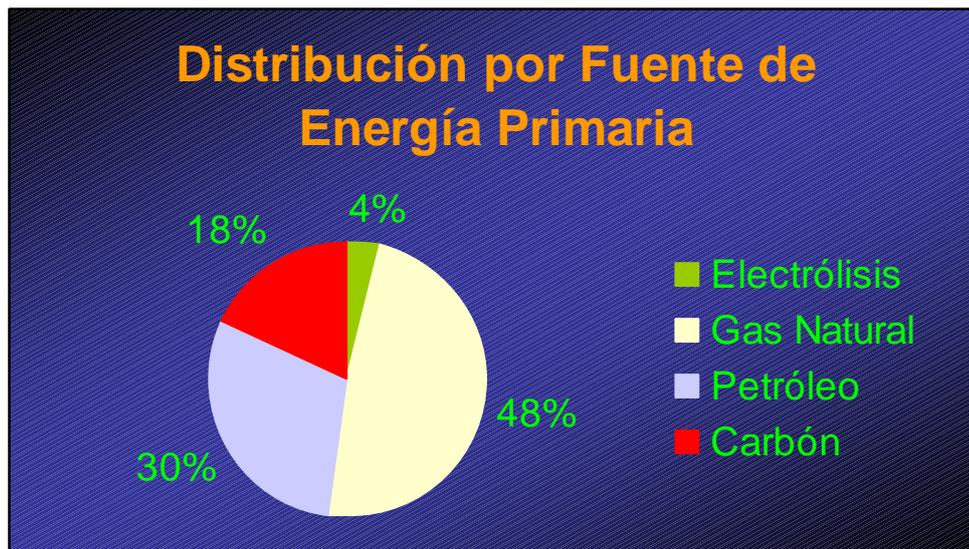


Figure 6. Repartición de la producción mundial de hidrógeno. Distribución por origen.

En la segunda guerra mundial Alemania obtenía el gas de síntesis a partir del carbón para producir combustible sintético. Actualmente se lo emplea en la síntesis de metanol y en la fabricación de oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético y acetatos, entre otros productos (Figura 7) [11]. También se lo utiliza aprovechando su propiedad reductora, en la fabricación de hierro esponja y en la industria del vidrio [12].

Por lo tanto en el proceso de producción de H_2 a partir de hidrocarburos, se necesitan etapas posteriores de purificación que estarán condicionados por los requerimientos de su posterior uso.

I.3.1 Tecnologías tradicionales para la producción de H_2 .

En el esquema de la Figura 7 se pretende resumir las tecnologías actuales de producción de H_2 a partir de hidrocarburos fósiles, como así también las materias primas utilizadas. Las tecnologías son básicamente dos: reformado con vapor y oxidación parcial que, dependiendo de la materia prima utilizada, se la conoce también como gasificación.

Si la materia prima es relativamente liviana (de bajo peso molecular), como por ejemplo metano, etano, LPG y naftas, se utiliza el reformado con vapor. Si la materia prima es más pesada y/o de composición más incierta, se utiliza la oxidación parcial. Es el caso de las naftas, fuel-oil, residuos de las refinerías, asfaltos, carbón e inclusive biomasa. La materia prima más empleada en el mundo es el gas natural, mezcla de hidrocarburos livianos con preponderancia del metano (90% como mínimo, dependiendo del yacimiento). La tecnología

dominante es el reformado con vapor. El H₂ es considerado un producto cautivo, es decir se lo produce para emplearlo en la misma planta como materia prima en un proceso posterior. Si el propósito es producir gas de síntesis, también un producto cautivo, solo se necesita de un reactor que produzca el reformado con vapor o la oxidación parcial de la materia prima elegida. Si el objetivo es obtener H₂ para producir amoníaco o H₂ puro, entonces se necesita un tren de purificación que en las tecnologías tradicionales consiste de una serie de reactores catalíticos: en primer lugar, un reactor llamado reformador secundario en el cual se completa la conversión de metano añadiendo aire. Luego se continúa con dos reactores adiabáticos conectados en serie con un enfriamiento intermedio conocidos como convertidores de CO (WGSR) de alta y baja temperatura. El propósito de estos reactores es convertir el CO en CO₂ e H₂ adicional a través de la reacción exotérmica:

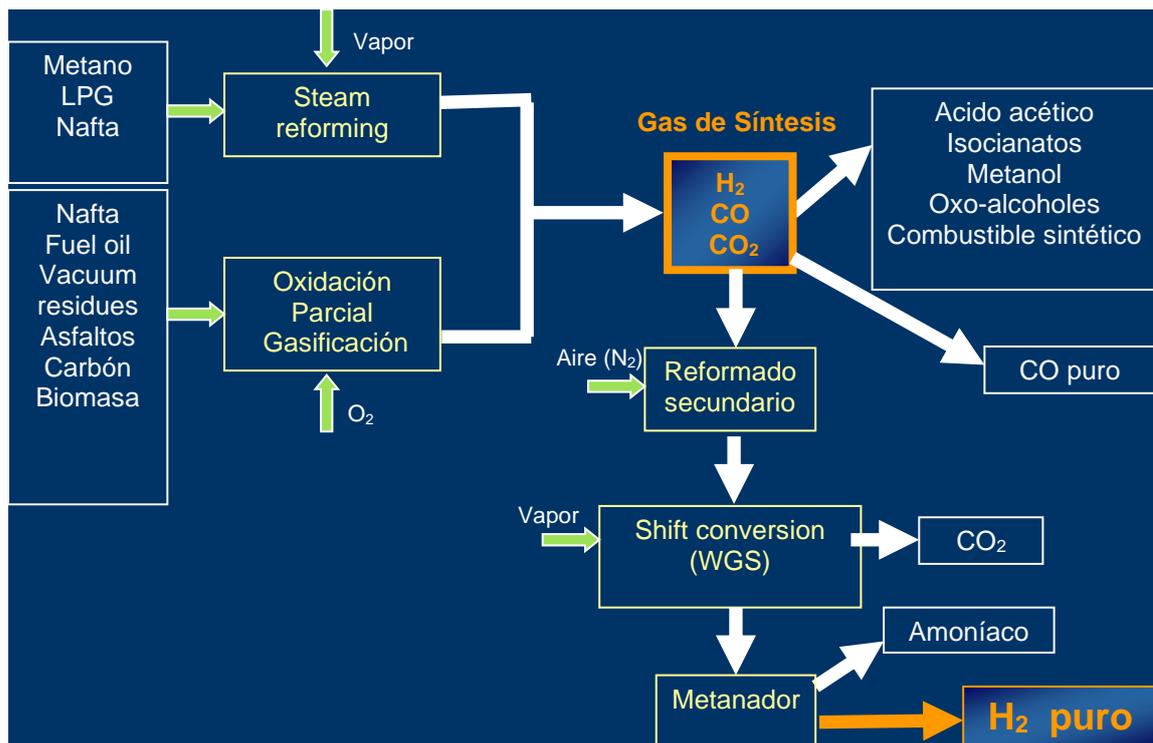


Figura 7. Tecnologías actuales de producción de H₂

I.3.2 Nuevas tecnologías de producción de H₂.

Las nuevas tecnologías de producción de H₂ se pueden dividir en dos grandes grupos: las que siguen empleando los recursos fósiles como materia prima, intentando amenguar el impacto de la producción de CO₂ y/o el consumo energético y las que apuestan a materias primas renovables. Las tecnologías que siguen utilizando hidrocarburos analizan variantes al reformado con vapor y a la oxidación parcial, como ser:

1. **Proceso autotérmico:** El objetivo es reducir el consumo energético ya que es una combinación del reformado con vapor, endotérmico, y la oxidación parcial, exotérmica. Las condiciones operativas son: presión entre 20 y 30 atm, temperaturas entre 800 y 1000°C y se emplea un catalizador de níquel [15,16].
2. **Reformado con CO₂:** También es conocido como reformado seco. Este proceso reemplaza el vapor de agua, parcial o totalmente, por CO₂. De esta manera se consumen los dos gases principales del efecto invernadero en una sola reacción:



La relación CO/H₂ aumenta en comparación con la relación que se obtiene en el reformado con vapor. La dificultad de esta alternativa es la disponibilidad del CO₂ en grandes cantidades y con calidad constante [17].

3. **Pirólisis:** La pirólisis es la descomposición del hidrocarburo en H₂ y carbón a altas temperaturas y en presencia de un catalizador. La alternativa al catalizador es un reactor plasma que opera a 1600°C. Se emplea este proceso para obtener negro de carbón y el H₂ es, en este caso, un subproducto. Si bien tiene la ventaja de no producir óxidos de carbono, dependiendo de cómo se ha producido la energía necesaria para alcanzar las altas temperaturas que el proceso requiere, los puede generar de manera indirecta [9].
4. **Pequeños reformadores:** Estas pequeñas unidades tienen su principal aplicación en las pilas de combustibles que, en el caso particular de las PEM, necesitan de un H₂ de muy alta pureza (menos de 20 ppm de CO, en comparación con 0,3% que requiere el H₂ utilizado en la síntesis de amoníaco). Por ende el proceso de purificación es más sofisticado. En esta aplicación surgen como materias primas alternativas los alcoholes [18-20].

5. **Tecnologías basadas en la biomasa:** Las tecnologías que apuntan al empleo de la biomasa como materia prima tienen la ventaja de producir directamente H_2 . No obstante, la impureza de la materia prima y una limitada disponibilidad de recursos, serían sus principales desventajas. Si bien son alternativas de gran potencialidad, ninguno de los procesos que emplea biomasa se encuentra disponible hoy día para su comercialización.

I.4 El etanol como fuente de energía.

Históricamente, el desarrollo de los procesos fermentativos y de transferencia de masa ha permitido emplear los sustratos azucarados como fuente de obtención de productos químicos y portadores energéticos. En particular, el empleo de estos sustratos permite la producción de bioetanol, dando lugar a lo que se ha dado a llamar la ruta alcoquímica a través de la cual se pueden obtener en instalaciones integradas a la industria azucarera, en condiciones energéticamente sustentables y no contaminantes, aditivos químicos oxigenados, gas de síntesis y otros productos.

Tradicionalmente cuando se ha hablado de las alternativas de transformación que brinda el etanol se dan prioridad a las posibilidades de la producción de etileno o acetaldehído como fundamento de la industria alcoquímica. Por razones tecnológicas y económicas, países con escasos recursos financieros, técnicos y de petróleo, así como mercados internos reducidos para la gama de productos que se obtienen, han hecho que la alcoquímica se valore como alternativa para iniciar la producción de plásticos, dada su menor dimensión y complejidad industrial [21].

Las ventajas de emplear bioetanol en estas producciones son entre otras:

1. Se trata de una materia prima renovable, no tóxica, la cual se puede obtener entre otras fuentes de la caña de azúcar y del maíz, cultivos muy difundidos en la región latinoamericana.
2. El efecto nulo en la generación de CO_2 , uno de los gases responsables del efecto invernadero, en el ciclo completo de etanol, teniendo en cuenta su producción y sus aplicaciones (Fig.7).

Como se ha dicho, los productos intermedios más importantes son el etileno y el acetaldehído, a partir de los cuales se obtiene gran cantidad de compuestos. Algunos no requieren de la adición de productos complementarios y otros demandan sustancias de fácil acceso, como agua y oxígeno. Este es el caso de la producción de polietileno, óxido de etileno, butanol,

ácido acético, anhídrido acético, acetato de polivinilo y alcohol polivinílico. Determinados productos se obtienen directamente a partir de etanol, por ejemplo, el butadieno [21].

Al margen de los conocidos antecedentes del uso de etanol como combustible y como solvente (orientado a cosméticos, tintas, detergentes, desinfectantes, sabores, productos farmacéuticos y solventes de proceso), este alcohol presenta otro gran campo de aplicación como intermediario químico. No obstante, el perfil de distribución de cada uno de estos tres campos varía considerablemente en cada región geográfica [8].

La utilización del etanol como materia prima de una ruta alcoquímica, con el objetivo de producir sustancias tradicionalmente obtenidas por rutas petroquímicas, es factible desde el punto de vista tecnológico. Además, esto daría gran impulso al desarrollo económico de las áreas rurales de la region latinoamericana (Brasil, Colombia, Uruguay).

El costo de producción de etanol está íntimamente relacionado y es dependiente del costo de la materia prima utilizada, del volumen y de la composición de la misma.

El éxito de cualquier plan de desarrollo de cultivos para producir etanol, a su vez depende de la selección de los cultivos apropiados, los métodos de producción y su ubicación. El sistema de producción de bioetanol que presenta las mejores oportunidades para ser exitoso, es aquel que se establece considerando los costos más bajos de la materia prima y que esté completamente integrado, de forma tal que aproveche todas las posibilidades que le den los derivados de la propia producción.

Por las razones anteriores se hace necesario buscar alternativas de producción de etanol a partir de otras materias primas no tradicionales.

I.4.1 Materias primas y importancia del procedimiento de fermentacion.

De vital interés en la fermentación alcohólica son las diferentes fuentes de carbono que pueden ser utilizadas como materias primas para la producción de alcohol etílico. La utilización de una u otra materia prima varía de un país a otro. Se coincide en definir 3 tipos de materias primas para la producción de etanol, las cuales son:

1. Materiales portadores de azúcares simples (tales como caña de azúcar, melazas, sorgo dulce, etc.) los cuales contienen carbohidratos como fuente de azúcares. Las materias azucaradas son las más fácilmente fermentables y en general basta la acción enzimática que poseen los microorganismos fermentadores para metabolizar el sustrato, sin necesidad de tratamientos previos para la degradación de los carbohidratos.

Dentro de las materias azucaradas más favorables para la fermentación está la miel final de caña. También son utilizados, en algunos países, el jarabe producido por concentración del jugo de caña, pero el almacenamiento por largo tiempo del jarabe es restringido, debido a la elevada concentración de sacarosa y baja concentración de azúcares reductores, lo que propicia el proceso de cristalización de la primera y dificulta el manejo de esta materia prima.

Para países grandes productores de azúcar de caña, tiene una importancia primordial la utilización de la miel final como fuente de carbono para la fermentación alcohólica, ampliando la posibilidad de disponer de nuevas materias primas.

2. Materiales portadores de almidones (tales como la yuca, maíz, papa). Los almidones son hidratos de carbono complejos, que deben convertirse en azúcares fermentables mediante la acción de enzimas.
3. Materiales portadores de celulosa (tales como la madera, residuos agrícolas, etc) cuyos carbohidratos se encuentran en formas más complejas.

Las sustancias celulósicas de la tercera clase se convierten en azúcares fermentables por hidrólisis con ácidos inorgánicos o por vía enzimática. La alternativa de emplear residuos lignocelulósicos en la producción de etanol, constituye hoy en día una posibilidad altamente prometedora por su amplia disponibilidad en el mundo. La existencia en los diversos países iberoamericanos de abundantes recursos lignocelulósicos, justifica la realización, por parte de estas naciones, de un esfuerzo importante al desarrollo y adaptación de tecnologías tendientes a la utilización integral y racional de los mismos.

El aumento de la producción de etanol en el mundo ha ido acompañado del desarrollo de nuevas tecnologías que permiten obtenerlo a partir de residuos de madera, de desechos sólidos y de todos los materiales que contengan celulosa y hemicelulosa lo que permite revalorizar los desechos de varias industrias convirtiéndolos en materia prima para la obtención de etanol.

El interés por el uso de materiales lignocelulósicos como materia prima en procesos de transformación por microorganismos es importante desde hace ya varias décadas. Entre las razones fundamentales por tal interés se encuentran:

- La materia lignocelulósica es el subproducto agroindustrial de mayor abundancia.
- Constituye la parte estructural en el reino vegetal, y por ello es una fuente de materia prima renovable.
- Sus tres mayores constituyentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) encuentran aplicaciones prácticas apreciables. Así, por ejemplo, la celulosa se utiliza para la

obtención de etanol y biomasa, la hemicelulosa como fuente de etanol y/o biomasa y la lignina como combustible, y como fuente de adhesivos o inmunoadyuvantes.

Por otra parte, las materias primas sacaroides y amiláceas son utilizadas como alimento de hombres y animales; esta utilización compite con la producción de etanol. De ello se deriva que los materiales lignocelulósicos constituyen la materia prima por excelencia para la producción de etanol, a pesar de los costos iniciales para su conversión en material utilizable por los microorganismos fermentativos. Esto le confiere la máxima importancia a los procesos que permiten hacer económicamente factible la degradación de los materiales lignocelulósicos hasta azúcares fermentescibles. La idea de producir etanol a partir de esta vía data de las décadas de 1940 y 1950, y su producción se ha llevado a escala comercial en algunos países, principalmente del mundo desarrollado.

4. Se debería incluir un cuarto grupo de materias primas que es la de los hidrocarburos gaseosos, que no es aquí de nuestro interés debido a la crisis existente con los precios y escasez futura de los mismos.

I.5 Reformado de alcoholes.

Focalizando la aplicación del H_2 en las pilas de combustible, el gas natural puede ser una alternativa en los próximos años, aunque dependiendo de su precio, para el caso de fuentes estacionarias. En el caso de fuentes móviles, aplicación típica de las pilas PEM, la eficiencia del proceso se vería resentida debido a las altas temperaturas que el reformado de gas natural requiere.

Los alcoholes, en particular metanol y etanol, surgen entonces como una alternativa al gas natural [23]. El metanol, si bien antiguamente se obtenía de la destilación de la madera, hoy día se obtiene a partir del gas natural, de manera que este alcohol se lo debe visualizar como un vector de H_2 . El etanol, en cambio, si bien se lo puede obtener a partir de un hidrocarburo, la mayor parte del mismo se produce a partir de biomasa (caña de azúcar, maíz, etc) [23].

El reformado de metanol es actualmente la alternativa más estudiada aunque aún la tecnología no está implementada a nivel comercial. La temperatura de operación es de $300^\circ C$ aproximadamente, bastante más baja que el reformado de gas natural, y se suelen emplear catalizadores de Cu/Zn/alúmina [18,19,24]. El proceso es relativamente sencillo y los productos que se generan son prácticamente los mismos que los que se obtienen con gas natural: H_2 , CO, CO_2 . Las ventajas del metanol son: su bajo costo si se dispone de gas natural barato y su facilidad de transporte y almacenamiento. Las desventajas, a su vez, son: su

carácter tóxico y las emisiones de CO₂, potenciadas por tratarse de un alcohol que proviene de un recurso fósil.

Los trabajos vinculados al reformado de etanol con vapor se han comenzado a difundir muy recientemente [20,23,25-30]. Las temperaturas que se requieren son del orden de los 500°C, más altas que las del reformado de metanol pero más bajas que las usadas en el reformado de gas natural. El proceso es un tanto más complejo que el correspondiente a metanol ya que, dependiendo de las condiciones operativas, se puede producir, además del H₂, de los óxidos de carbono y del metano, productos líquidos y gaseosos como etileno, acetaldehído, acetona, éter etílico, etc. Los catalizadores que se proponen son a base de Co, Ni o de metales nobles. Las ventajas de utilizar etanol son las siguientes: facilidad de transporte y almacenamiento, facilidad de apagado en caso de incendio, no es un producto tóxico y se obtiene a partir de recursos renovables. Esta última característica es la más destacada, más aún en regiones como la región latinoamericana en donde las plantaciones de caña de azúcar y de maíz son significativas. Por cada tonelada de etanol usado en lugar de los combustibles fósiles tradicionales, la emisión de CO₂ disminuye en 2,3 toneladas.

I.5.1 Conversión de Etanol en Hidrógeno.

La conversión de etanol en hidrógeno ha sido estudiada por cuatro procedimientos principales:

- Reformado de etanol con vapor de agua
- Reformado de etanol por oxidación parcial
- Reformado autotérmico
- Gasificación en presencia de agua

I.5.1.1 Reformado de etanol con vapor de agua.

El reformado con vapor es un proceso rentable y eficiente por lo que es una opción prometedora en sistemas de energía basados en hidrógeno. En forma estequiométrica, la reacción total del reformado de C₂H₅OH con vapor se puede representar como sigue:

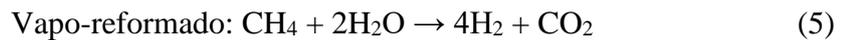


Sin embargo, hay varios caminos de reacción que podrían ocurrir en el proceso de reformado de C₂H₅OH con vapor de agua, dependiendo del tipo de catalizadores usado. A continuación se indican las posibles reacciones que pueden tener lugar en el proceso:

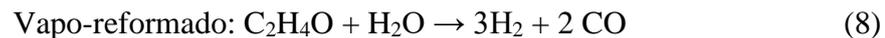
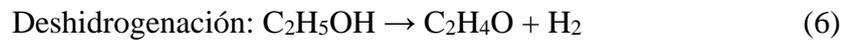
(1) Deshidratación de C₂H₅OH hacia la formación de etileno (C₂H₄) y agua, seguida por la polimerización de C₂H₄ para formar coke:



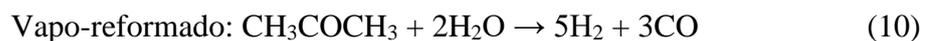
(2) Descomposición de C₂H₅OH o cracking hacia CH₄ seguido de vapo-reformado:



(3) Deshidrogenación de C₂H₅OH hacia acetaldehído (C₂H₄O), seguida de decarbonilación o vapo-reformado de C₂H₄O:



(4) Descomposición de C₂H₅OH hacia la formación de acetona (CH₃COCH₃), seguida por vapo-reformado:



(5) Vapo-reformado de C₂H₅OH hacia syngas (CO+H₂):



(6) Conversión de gas por agua (WGS):



(7) Metanación:



(8) Formación de coke por descomposición de CH_4 :



(9) Formación de coke por la reacción de Boudouard:



(10) Adsorción disociativa de agua para formar ácido acético (CH_3COOH):



En resumen, la conversión de etanol hacia hidrógeno se puede representar por la siguiente secuencia de reacciones:



I.5.1.2 Reformado de etanol por oxidación parcial.

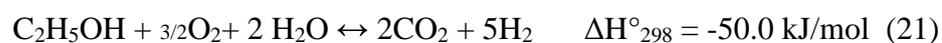
El reformado de etanol por oxidación parcial es una reacción exotérmica. El proceso es, típicamente, mucho más rápido que el reformado con vapor y requiere de un reactor más pequeño. Como puede ser visto de las reacciones químicas por oxidación parcial (bajo

suficiente o insuficiente cantidad de O₂), este proceso produce inicialmente menos hidrógeno por unidad de etanol a la entrada en comparación con el obtenido por reformado con vapor [31].



I.5.1.3 Reformado autotérmico.

El reformado autotérmico es una combinación de los dos procesos descritos anteriormente, donde el etanol reacciona con el vapor de agua y con el aire para producir un gas rico en hidrógeno. Las reacciones de reformado por vapor y de oxidación parcial tienen lugar de forma conjunta. Con la correcta combinación de alimentación de entrada (etanol, aire y vapor), el calor de reacción de la oxidación parcial (exotérmica) es suficiente para que se dé la reacción de reformado por vapor (endotérmica).



Los reformadores autotérmicos típicos emplean un lecho catalizador de metales nobles y operan en un rango de temperaturas que oscila entre 800°C y los 1300°C.

I.5.1.4 Gasificación.

La gasificación de etanol en presencia de agua para producir hidrógeno se realiza con relaciones molares agua-etanol menores a la relación estequiométrica necesaria para llevar a cabo el reformado con vapor de agua (la relación de agua – etanol se ubica entre 0.5 y 2.0).

Durante la gasificación del etanol es posible que sucedan varias de las reacciones descritas durante el reformado con vapor de agua, además de las reacciones siguientes:



I.6 Reformado catalítico del etanol en presencia de vapor de agua.

En la búsqueda hacia un reformado de etanol con vapor de agua con alta conversión en etanol y elevada selectividad hacia la formación de hidrógeno se utilizan catalizadores con propiedades tales que favorezcan el proceso en tal sentido.

La transformación en hidrógeno del etanol en presencia de agua es un proceso endotérmico que requiere altas temperaturas para que se vea favorecido termodinámicamente y para que la transformación transcurra con velocidades adecuadas se requiere un catalizador.

Los sistemas catalíticos más usados son de tipo soportado preparados, en su gran mayoría, por impregnación de una sal metálica sobre el soporte óxido.

Los soportes más utilizados son Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZnO , La_2O_3 y CeO_2 . Dadas las propiedades redox y ácido-base de cada óxido, la mayoría de éstos no son inertes y son capaces de activar las moléculas de etanol, produciendo principalmente acetaldehído y etileno.

El acetaldehído formado por la deshidrogenación de etanol, se produce sobre los óxidos de carácter básico y el etileno, formado a partir de la deshidratación de etanol, se obtiene principalmente sobre los óxidos de carácter ácido. El soporte tiene un papel fundamental en la selectividad del sistema catalítico y en la estabilidad en el tiempo.

La principal limitación de los sistemas soportados es la alta velocidad de desactivación, generalmente correlacionada con la formación de depósitos carbonáceos en la superficie del catalizador. Estos depósitos pueden ser favorecidos por la naturaleza tanto de la fase activa como del soporte.

Los depósitos carbonáceos se pueden formar a partir principalmente de metano y etileno por una de las ecuaciones (3) o (15). Estos dos compuestos se pueden formar fácilmente durante el reformado de etanol.

La formación de carbón tiene lugar por tres vías posibles según lo establecido en la Tabla 8 [32,33]:

Tipo de Carbón	Reacciones	Fenómeno	Parámetros críticos
Carbon polimérico	$C_nH_m \rightarrow (CH_2)_n \rightarrow$ carbon polimérico	Bloqueo de la superficie	Baja relación S/C*, baja temperatura ($\leq 500^\circ C$), presencia de aromaticos
Carbon de tipo whisker (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 pastilla del catalizador	Baja relación S/C, alta temperatura ($\geq 450^\circ C$), presencia de olefinas y de aromaticos
Coke pirolítico	$C_nH_m \rightarrow$ olefinas \rightarrow coke	Encapsulación de pastilla	Temperatura elevada ($\geq 600^\circ C$)

*S/C : Relación Vapor/Carbón

Dado el alto impacto en el reformado con vapor de agua a escala industrial de metano e hidrocarburos para la producción de hidrógeno que tiene la desactivación del catalizador, ésta se ha estudiado de forma muy amplia. La formación de carbón durante el reformado de metano depende de varios factores:

- La naturaleza y el estado del metal (dispersión, tamaño de la partícula metálica)
- La naturaleza de la interacción metal – soporte
- Las condiciones de reacción

Una posible solución para disminuir la formación de carbón es el incremento de la cantidad del compuesto oxidante (H_2O) o la inclusión de otro compuesto oxidante adicional (O_2 , CO_2), para favorecer las reacciones inversas y en el caso del oxígeno para producir la combustión total del carbón a dióxido de carbono.

A partir de los estudios reportados en la literatura y dada la alta dispersión en las características de la solución agua-etanol, flujo de alimentación, gases diluyentes, temperatura de reacción, no es posible fijar cuales son las variables de operación “óptimas” para que un catalizador sea estable.

Por ejemplo, las relaciones molares de alimento agua – etanol más utilizadas son las subestequiométricas (2:1, 2.5:1), la estequiométrica (3:1), en ligero exceso de agua (4.2:1, \approx 8:1) y en exceso de agua (6:1, 13:1).

Lo único que se puede concluir es que la velocidad espacial por hora (GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*) no debe ser muy baja (GHSV 25000 a 100000 h⁻¹), para disminuir el tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador, y de esta manera evitar la formación de subproductos indeseados.

Entre los catalizadores estudiados hasta el presente, se pueden distinguir los siguientes tipos:

- Metal de transición como fase activa
- Metal noble como fase activa
- Metal de transición con adición de metal noble como fase activa
- Catalizadores dopados con promotores

I.6.1 Metales de transición.

Entre los catalizadores más estudiados en el reformado catalítico de hidrocarburos están los basados en Ni, Co y Cu como fase activa. Los tres metales presentan la ventaja de tener bajo costo para su aplicación a escala industrial.

El Ni presenta en general alta actividad en la reacción de reformado (favoreciendo la vía deshidrogenativa, ec. (6) y (7)), favorece la ruptura del enlace C-C y la adsorción de especies deshidrogenadas.

Entre los óxidos metálicos utilizados como soportes, los basados en alúmina son comúnmente usados en reformado catalítico debido a su resistencia mecánica y química en condiciones de reacción. Fajardo et al. han estudiado el comportamiento de catalizadores de Ni con Al₂O₃ como soporte, presentando alta actividad en etanol y alta selectividad hacia hidrógeno en el rango de temperaturas de reacción entre 450 y 650°C [35]. Por otro lado, Schmal et al. han estudiado la formación de carbón y su influencia en el reformado de etanol con vapor de agua en catalizadores Ni/Al₂O₃ [36]. El Al₂O₃ favorece la vía deshidratativa del reformado de

etanol produciendo el intermediario etileno en los sitios ácidos del soporte (Ec. (2)). La polimerización del etileno es la ruta principal de desactivación del catalizador por la formación de carbón que encapsula y bloquea el sitio activo (Ec. (3)). Numerosos trabajos han estudiado el efecto de la adición de un óxido metálico de carácter básico al Al_2O_3 , que favorecen la adsorción de agua y la movilidad de OH en la superficie, disminuyendo así la superficie ácida del Al_2O_3 , alcanzando una mayor estabilidad catalítica por la menor formación de carbón [37-40].

Otros estudios se han enfocado en el uso de óxidos metálicos como el La_2O_3 actuando como soporte. El carácter básico de este tipo de óxido favorece la ruta de deshidrogenación en el reformado de etanol. Qui et al. hicieron un estudio comparativo del comportamiento de catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, donde concluyen que los catalizadores a base de La_2O_3 presentan una mayor actividad, estabilidad y selectividad hacia la formación de hidrógeno [41]. Verykios et al. han realizado el mismo tipo de estudio comparativo, en el cual destacan además la alta estabilidad catalítica del $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ [42]. Se propone que este comportamiento se debe a que durante la reacción de reformado, especies de óxido de lantano sobre las partículas de Ni reaccionan con CO_2 para formar oxicarbonatos de lantano del tipo $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$:



El $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formado reacciona con el carbón superficial, limpiando la superficie del Ni de los depósitos de carbón:



En este sentido, el carbón superficial es removido en la periferia de las partículas de oxicarbonatos, resultando en la alta estabilidad de este catalizador. En la Figura 8 se esquematiza el modelo propuesto:

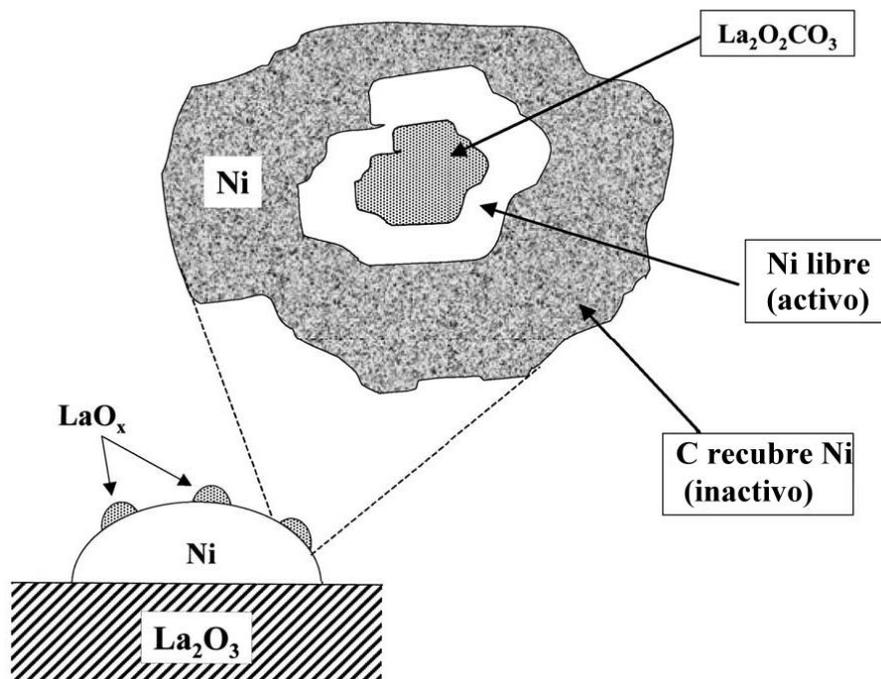


Figura 8. Sistema Ni/La₂O₃. Modelo de regeneración de la superficie por acción de los oxicarbonatos.

Recientes trabajos han propuesto la alternativa de la preparación de catalizadores a base de Ni a partir de precursores del tipo hidrotalcitas, con resultados de alta actividad y selectividad hacia la formación de hidrógeno en la reacción de reformado [43-44].

La aplicación de Co como metal activo ha sido estudiada también utilizando Al₂O₃ como soporte, alcanzando alta selectividad en H₂ [45].

Varios estudios se han realizado utilizando Co soportado sobre CeO₂, en los cuales se observa que el soporte favorece la estabilización del Co como fase activa a altas temperaturas de reformado (mayores a 600°C), previene el sinterizado de las partículas de Co, reduce la selectividad en CO a la vez que favorece la del H₂ [46-47]. El uso de CeO₂ se ha divulgado recientemente debido a sus interesantes propiedades redox y la capacidad de almacenamiento de oxígeno y la movilidad del mismo asociada con las vacancias que se generan a nivel superficial. A nivel mecanístico, el interés de utilizar cerio como óxido radica en que se generan especies etoxi en la superficie del cerio parcialmente reducido, por adsorción disociativa. La deshidrogenación oxidativa via interacciones soporte–grupos OH genera acetato como intermediario, liberando H₂ en la interfase soporte–metal [48].

En la Figura 9 se representa el mecanismo propuesto:

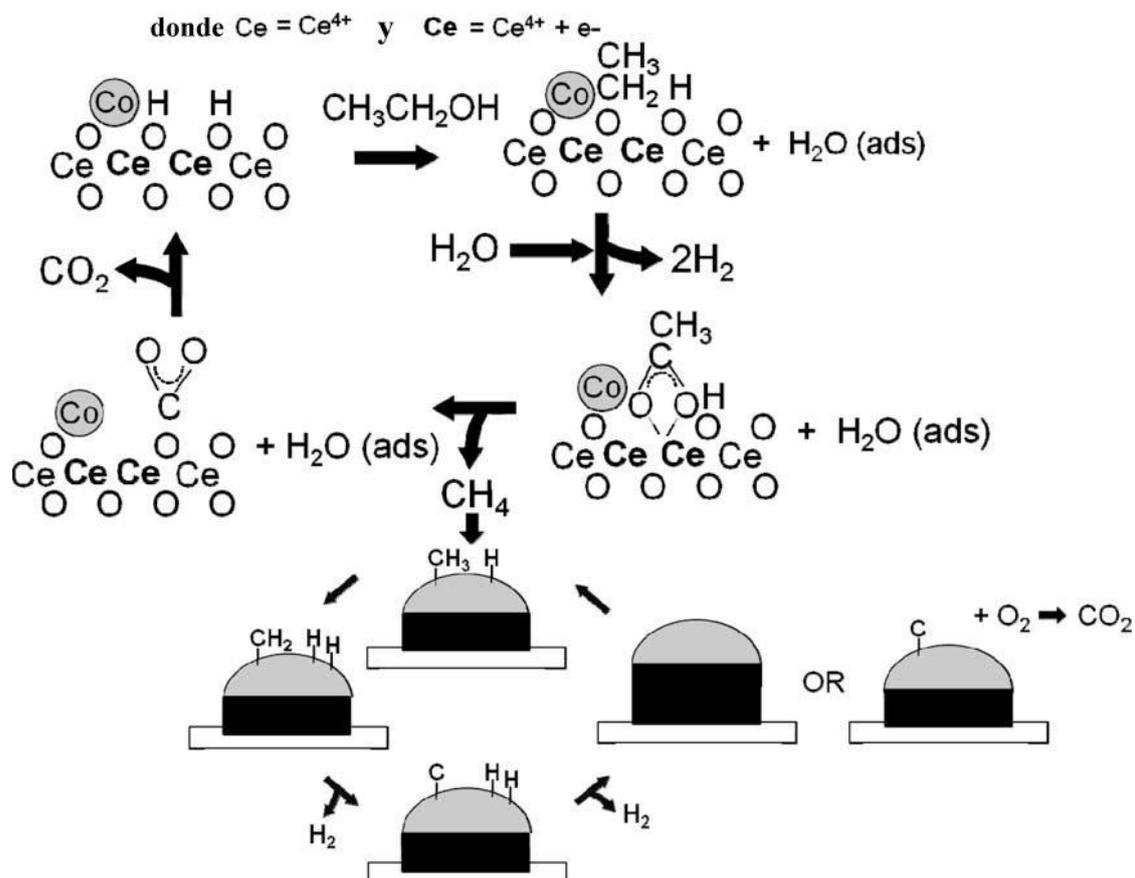


Figura 9. Sistema Co/CeO₂. Mecanismo de deshidrogenación oxidante.

S.S.- Y. Lin et al. han propuesto la inserción de ZrO₂ a la estructura CeO₂ con el motivo de mejorar la propiedades redox, así como la estabilidad térmica del CeO₂ [49]. Vargas et al. por su parte trabajaron con óxidos mixtos de Ce-Zr alcanzando alta selectividad en H₂ para el reformado de etanol [50].

Catalizadores a base de Cu como metal activo han sido estudiados presentando alta actividad y formación de H₂ a temperaturas sensiblemente menores a las presentadas para catalizadores con Ni [51]. Al mismo tiempo los catalizadores con Cu presentan baja formación de CO.

El interés reciente de adicionar pequeñas cantidades de Cu en catalizadores a base a Ni se explica por aumentar la dispersión del Ni y de disminuir la formación de carbón. Los catalizadores Cu-Ni han mostrado buenas propiedades catalíticas en el reformado de etanol [52-53].

I.6.2 Metales nobles.

El reformado de etanol empleando un metal noble como fase activa representa la otra posibilidad de un sistema catalítico activo y selectivo para la producción de hidrógeno.

Numerosos trabajos han evidenciado que el Rh es el metal noble más comunmente utilizado para el reformado de etanol [54-67]. Su aplicación es entre 1 y 5% en peso y presenta la habilidad de favorecer la ruptura del enlace C-C como ha sido reportado en trabajos previos [68-70].

El Pt ha sido también estudiado en varios trabajos pero su actividad catalítica es inferior a la del Rh [72-76]. En tal sentido, lo mismo sucede para el Ru [66,77] y para el Pd [77-78].

I.6.3 Metales de transición con adición de metal noble.

Recientes trabajos han estudiado el comportamiento de catalizadores a base de Co con adición de pequeñas cantidades de metales nobles [79-81]. La incorporación de los metales nobles como promotores favorece la reducción a menores temperaturas de las distintas especies de Co en interacción con el soporte debido al efecto “spillover” del hidrógeno. Los catalizadores promovidos, presentan alta actividad, alta selectividad hacia H_2 así como buena estabilidad y no presentaron desactivación en el tiempo de ensayo. Para el caso particular del Rh, Idriss et al. han concluido que la inclusión de Rh en sistemas Co-Ce-Zr previene la formación de carbonatos [82]. Romero-Sarria et al. evaluaron el comportamiento de la adición de Rh en catalizadores de Ni-Ce-Zr y para este caso, el metal noble favorece la formación de carbono filamentosos, disminuyendo la acción redox del soporte [81].

I.6.4 Catalizadores dopados con promotores.

El interés de utilizar promotores para este tipo de catalizadores se basa en inhibir reacciones no deseadas o en aumentar la actividad catalítica. Los promotores pueden ser donantes de electrones (metales alcalinos o alcalinotérreos) o aceptores de electrones (halógenos).

Vizcaino et al. estudiaron el comportamiento de catalizadores Ni/Al₂O₃ con Mg como promotor, encontrando que el catalizador promovido exhibe una mayor actividad catalítica a la vez que se observa una importante reducción en la deposición de coque debido a la inhibición de la reacción de deshidratación de etanol hacia la formación de etileno [83].

Trabajos basados en catalizadores con Co dopados con Fe o Mn indican que el comportamiento catalítico se ve mejorado ya sea por facilitarse la reducibilidad del Co [84] o por suprimir la formación de CH₄ y carbon [85].

I.7 Estructuras definidas

Una estructura definida es una estructura cristalina de óxidos mixtos, formada por metales (A,B) de estado de oxidación y coordinación bien establecidos. La estructura definida está influenciada por la relación A/B, por la naturaleza de los cationes A y B (estado de oxidación y coordinación) y el radio iónico de los cationes A y B. Las estructuras más clásicas se denominan óxidos bimetálicos o binarios, lo cual significa que están conformadas, además del oxígeno, por dos elementos metálicos, uno de los cuales generalmente es del grupo alcalino-terreo o de tierras raras, y el otro es un metal noble o de transición. Las estructuras más conocidas se presentan en la Tabla 9 [34].

Tabla 9. Oxidos con estructuras definidas

Estructura	Fórmula	Coordinación		Oxidación
		A	B	
Espinela	AB ₂ O ₄	4	6	A ²⁺ B ³⁺
Fluorita	A ₂ B ₂ O ₈	8	6	A ⁴⁺ B ⁴⁺
Pirocloro	A ₂ B ₂ O ₇	8	6	A ³⁺ B ⁴⁺ , A ²⁺ B ⁵⁺
Perovskita	ABO ₃	12	6	A ³⁺ B ³⁺ , A ²⁺ B ⁴⁺

Sin embargo, la estabilidad térmica de una estructura bimetálica es relativamente baja en una atmósfera reductora, como pueden ser las condiciones de la reacción durante el reformado. La estructura se transforma muy rápidamente y se comporta como un sistema soportado, el metal se sinteriza y la formación de coque es importante.

En estas condiciones, la introducción de un tercer metal (C) en la estructura permite la estabilización del sistema catalítico. Las estructuras definidas se derivan en estructuras con tres elementos metálicos, denominadas estructuras trimetálicas u óxidos ternarios.

La adición de un tercer metal (C), que substituye parcialmente a uno de los otros dos metales (A,B), se puede dar en la mayoría de las estructuras definidas.

En un sistema perovskítico ABO₃ es posible realizar dos tipos de substitución, ya sea en el catión A (alcalino-terreo o tierra rara) o en el catión B (metal activo), obteniéndose un sistema

$(AA')BO_3$ o $A(BB')O_3$, respectivamente. Algunas veces, es posible producir la sustitución en los dos cationes (A y B), resultando estructuras más complejas, del tipo $(AA')(BB')O_3$.

I.7.1 Ventajas de las estructuras definidas como catalizadores

La inserción de la especie activa en una estructura definida presenta múltiples ventajas como:

- La especie activa se reparte de forma muy homogénea dentro de la estructura, con alto grado de dispersión, creando un efecto de dilución.
- La especie activa integrada en la estructura presenta una fuerte interacción con ésta, lo que resulta en menor movilidad superficial que la que se presenta en un soporte clásico.
- La estructura se utiliza como depósito de la especie activa, la que se puede activar progresivamente por medio de una reducción (*a priori, in situ*) que conduce a la obtención de sitios metálicos.
- La alta reproducibilidad del método de preparación

Estas propiedades deberán permitir la formación de pequeños agregados de la especie activa y por consecuencia, la disminución en la formación de coque. Además, la fuerte interacción existente entre el metal y la estructura, así como el eventual efecto de “memoria” de la estructura podrían favorecer la regeneración de la misma después de los ensayos catalíticos.

Además, los precursores de catalizadores (mezclas de compuestos de dos o más metales) pueden proporcionar, a temperaturas de calcinación relativamente bajas, mezclas altamente dispersas de óxidos mixtos caracterizados por un área superficial alta y por partículas de tamaño reducido. En consecuencia, dependiendo del estado de dispersión, los diferentes óxidos antes o después del proceso de activación pueden interactuar entre sí.

Independientemente de la naturaleza del óxido que cumple la función de “huésped”, el método de preparación ejerce gran influencia en el grado de reducción del elemento que se puede reducir parcialmente a la fase metálica.

I.7.2 Estructura tipo pirocloro

Se agrupan bajo el nombre de pirocloro un conjunto de compuestos de fórmula $A_2B_2O_7$ que cristalizan en el sistema cúbico y donde la estructura corresponde a aquella de minerales

naturales de composición $(Ca,Na,Ce,Th)_2(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OH,F)$.

En la familia de pirocloros $A_2B_2O_7$, los grados de oxidación de los cationes A y B pueden tomar todos los valores contenidos entre 1 y 6 (donde A+B suman 7 en total), aunque los pirocloros de tipo 3-4 (en los cuales el catión A esta en un estado de oxidación +3 y B es tetravalente) son los más numerosos. El compuesto $La_2Zr_2O_7$ pertenece a esta familia.

A partir del diagrama de fases de $La_2O_3-ZrO_2$ publicado por Collongues [86] (Figura 10) el pirocloro $La_2Zr_2O_7$ es el único compuesto definido que aparece en el diagrama. El grado de estabilidad del compuesto depende de la proporción en lantano y zirconio y de la temperatura.

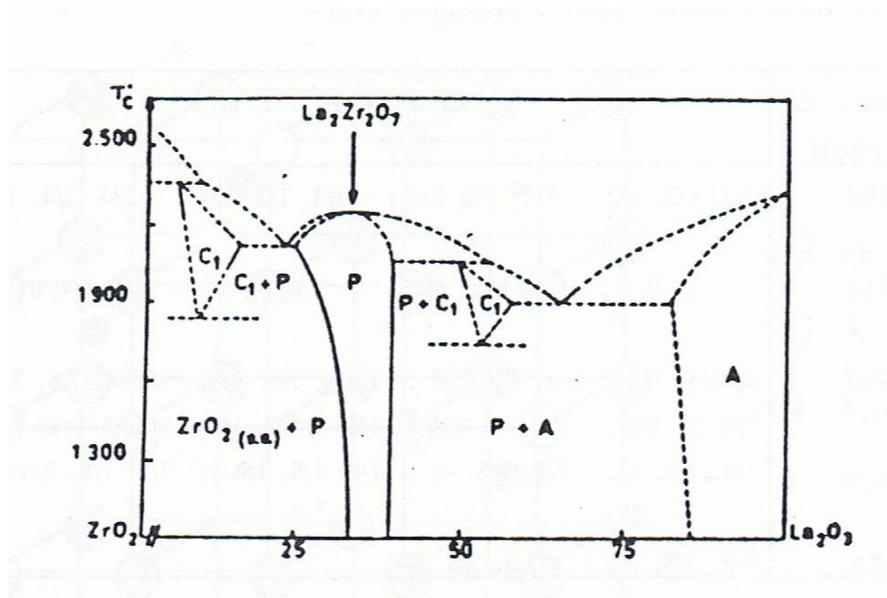


Figura10. Diagrama de fases $La_2O_3-ZrO_2$

Desde el punto de vista cristalográfico, el pirocloro presenta una malla cúbica centrada en las caras, del grupo $Fd\bar{3}m$. La celda unitaria contiene ocho unidades $A_2B_2O_7$.

En el pirocloro $La_2Zr_2O_7$, el catión metálico A^{3+} (La^{3+}) esta en coordinación 8 y el cation B^{4+} (Zr^{4+}) en coordinación 6. Ocupan las posiciones fijas 16d y 16c según la notación de Wyckoff (ver Tabla 10), lo que no es el caso para el conjunto de oxígenos. En efecto, el pirocloro puede ser considerado como un compuesto deficiente en oxígeno, que deriva de la fluorita CaF_2 . La presencia de este tipo de vacante lleva a una deformación de la red de oxígenos, donde dos tipos de oxígeno son observados en la celda pirocloro:

- los oxígenos notados O' , son fijos en posición 8b.
- Los otros 48 oxígenos O , ocupan las posiciones 48f. Estos varían en función del parámetro x cuyo valor esta comprendido entre 0,312 ($2,5/8$) y 0,375 ($3/8$).

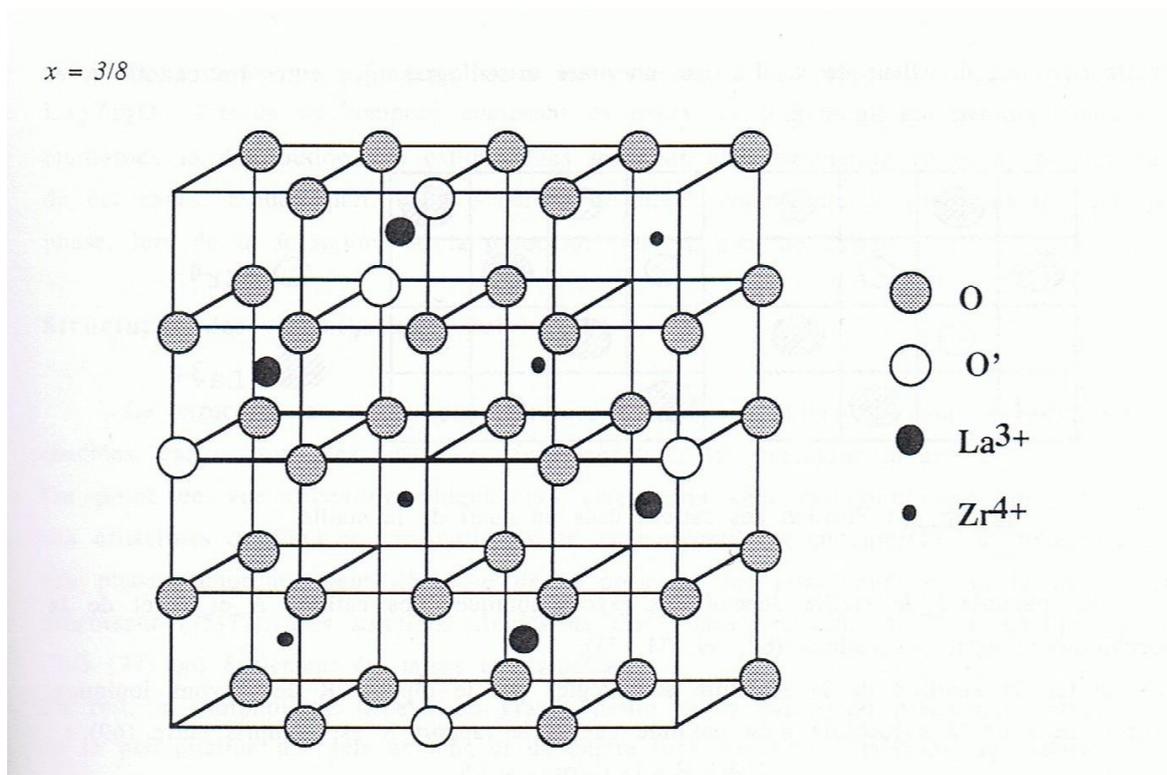
Tabla 10: Posición de los átomos en la pirocloro

Ion	Notación de Wyckoff	Coordenadas: x, y, z
A	16 d	$1/2, 1/2, 1/2$; $1/2, 1/4, 1/4$; $1/4, 1/2, 1/4$; $1/4, 1/4, 1/2$
B	16 c	$0, 0, 0$; $0, 1/4, 1/4$; $1/4, 0, 1/4$; $1/4, 1/4, 0$
O	48f	$x, 1/8, 1/8$; $-x, 7/8, 7/8$; $1/4-x, 1/8, 1/8$; $3/4+x, 7/8, 7/8$; $1/8, x, 1/8$; $7/8, -x, 7/8$; $1/8, 1/4-x, 1/8$; $7/8, 3/4+x, 7/8$; $1/8, 1/8, x$; $7/8, 7/8, -x$; $1/8, 1/8, 1/4-x$; $7/8, 7/8, 3/4+x$
O'	8b	$3/8, 3/8, 3/8$; $5/8, 5/8, 5/8$

(tres translaciones: $1/2, 0, 1/2$; $1/2, 1/2, 0$; $0, 1/2, 1/2$ describen todas las posiciones de los átomos en la malla)

La Figura 11 representa la posición de los átomos en la estructura pirocloro en función de dos posiciones límites de x:

- Para $x = 3/8$, A está ubicado en un cubo perfecto de 8 átomos de oxígeno y B en un octaedro deformado de 6 átomos de oxígeno.
- Para $x = 5/8$, el entorno de A es un cubo deformado y el de B es un octaedro perfecto.



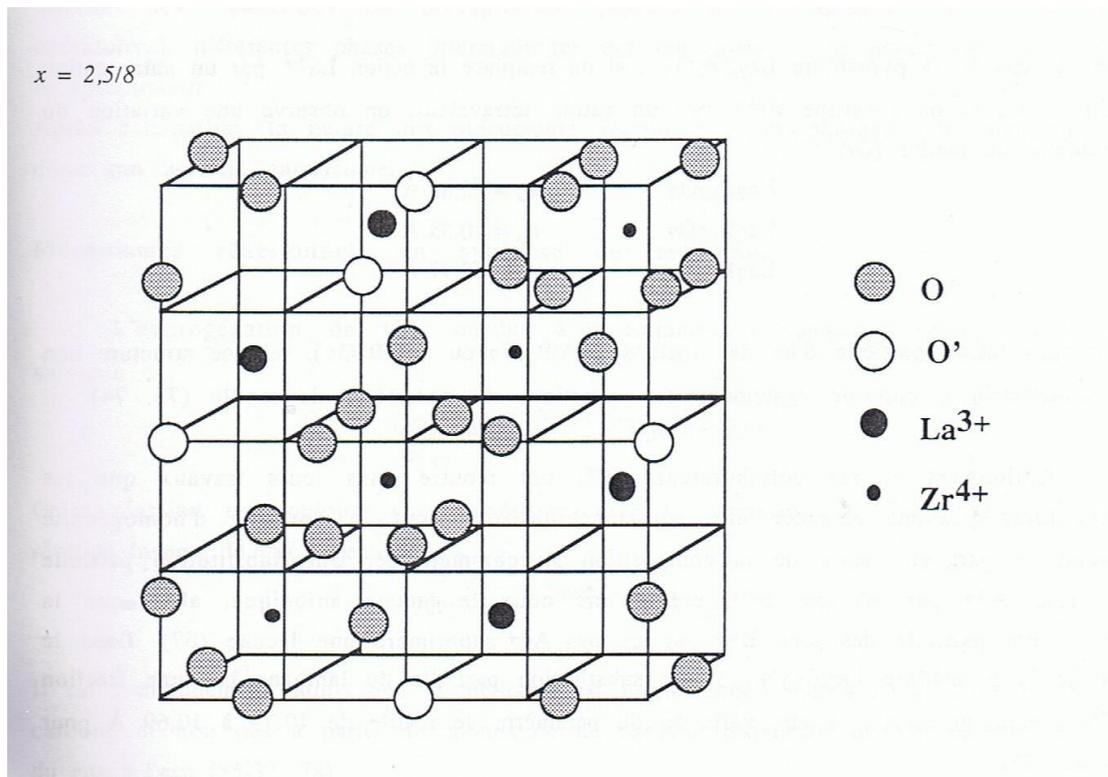


Figura 11. Posición de los átomos en un cuarto de malla pirocloro.

El pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ presenta un valor de x de 0,332 (2,64/8). Corresponde entonces a una estructura intermedia entre aquellas representadas en la Figura 11.

Sea cual sea el valor de x , existe un orden cristalográfico entre los cationes A y B, como se muestra en la Figura 12.

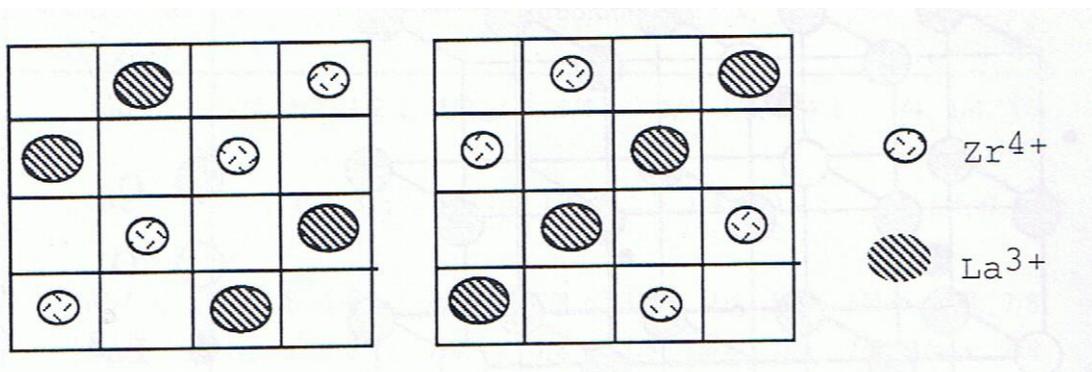


Figura 12. Posición de los cationes en un cuarto de malla.

El parámetro de malla depende de los radios iónicos de los cationes A y B y de la

estequiometría entre los cationes. Los límites de estabilidad de la estructura están regidos por la relación R de los radios iónicos. La formación de la pirocloro es posible si la relación R está comprendida entre:

$$1,46 < R = r_{A+3} / r_{B+4} < 1,8$$

I.7.3 Literatura concerniente a la utilización de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en catalisis.

La primera referencia respecto a la utilización de catalizadores con $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ es la tesis de Laurence Udrón quien estudio el comportamiento de catalizadores Cu- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en la síntesis de metanol a partir de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ [87]. Los catalizadores fueron preparados por coprecipitación, mediante adición de ácido oxálico a una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ en etanol. La estructura final obtenida por calcinación de los precipitados obtenidos mostró la formación de la fase cristalina correspondiente al pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y la fase CuO. Los catalizadores así obtenidos resultaron ser activos y selectivos en la síntesis de metanol [88,89]. En relación con el etanol, Bussi y col. encontraron que estos catalizadores Cu- $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ permiten su transformación en presencia de vapor de agua y permite obtener acetona en forma altamente selectiva. Un mecanismo de reacción basado en la existencia de acetaldehído como principal intermediario explica la formación de los diferentes productos. El catalizador combina las propiedades deshidrogenantes del Cu con las propiedades ácido-base del soporte que son necesarias para catalizar las diferentes etapas reaccionales propuestas en el mecanismo global de reacción [90].

I.8 Objetivo del trabajo

En las secciones precedentes se presentó una revisión del arte del reformado catalítico de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno. Los catalizadores empleados son sistemas que contienen metales nobles o de transición en presencia de cationes dopantes y soporte u óxidos modificadores de la acidez-basicidad.

La bibliografía reporta variados resultados sobre el desempeño catalítico de los mismos siendo especialmente importante el estudio de la influencia de la fase activa y del soporte óxido sobre la actividad, selectividad y estabilidad. Las condiciones del proceso, principalmente temperatura y la relación molar agua – etanol de alimento, condicionan los resultados. En particular, la estabilidad se ve afectada por la formación de depósitos

carbonáceos (carbón, coque) debido al aumento del tamaño de partícula de la fase activa por sinterización, a la producción de precursores carbonáceos sobre ésta, y a la naturaleza del óxido metálico empleado como soporte. A partir de un análisis termodinámico es posible seleccionar la relación molar agua – etanol y el intervalo de temperatura de reacción, que permite obtener una producción de hidrógeno alta, desfavoreciendo la producción de carbón. El intervalo de temperatura también está restringido por la naturaleza del catalizador (reductibilidad, temperatura de sinterización, etc.)

Sobre la base de todos estos antecedentes se elaboró la idea general que orienta este trabajo de tesis en la que el centro de interés se encuentra en el estudio de la preparación de nuevos catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de bioetanol, tomando como punto de partida los sistemas trimetálicos Ni-La-Zr y Co-La-Zr, reproducibles en sus propiedades fisicoquímicas (estructura cristalina, tamaño de partícula, área superficial específica, composición y homogeneidad química). En estos sistemas el óxido mixto de lantano y zirconio ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) representa la función de estructura soporte “huésped” y el níquel o el cobalto en su forma oxidada, soportado o integrado a dicha estructura es el catión “invitado”.

Se espera que el Ni o Co puedan formar parte integrante de la estructura cristalina, incrementado de esta manera la interacción fase activa – soporte, disminuyendo la movilidad superficial del metal y aumentando la estabilidad del sistema catalítico. Gracias a la integración de la fase activa en el soporte, durante la reducción controlada del óxido se pueden generar pequeñas partículas de Ni o Co metálico en fuerte interacción con el soporte, que a su vez contiene cationes de Ni o Co en su forma oxidada que no se reduce durante el tratamiento en hidrógeno (dependiendo de la temperatura de reducción utilizada en cada caso).

En una primera etapa, varios óxidos mixtos Ni-La-Zr y Co-La-Zr son sintetizados por distintas técnicas de preparación y caracterizados por diversas técnicas fisicoquímicas de superficie y volumen. En una segunda etapa se prepararon catalizadores con pequeñas adiciones de Rh como metal noble (Ni-Rh-La-Zr y Co-Rh-La-Zr) con el fin de evaluar el efecto del Rh en los catalizadores para el reformado de etanol en lo que refiere a actividad, selectividad hacia H_2 y desactivación.

Para la evaluación de estos óxidos mixtos en el reformado de etanol, de acuerdo con el análisis termodinámico, el conocimiento del proceso de producción de alcohol y las propiedades fisicoquímicas del óxido, se selecciona el intervalo de temperatura de reacción (500 a 650 °C) y las relaciones de la mezcla agua – etanol (9:1 y 6:1) que se emplean en el reformado. Como experiencia adicional, se realizan ensayos con intervalos de inyección de

CO₂ durante los mismos con el fin de evaluar diferencias de comportamiento entre Ni y Co en la distribución de los productos de reacción.

Los catalizadores Ni-La-Zr y Co-La-Zr son caracterizados después de los ensayos catalíticos empleando diferentes técnicas de análisis fisicoquímico.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y de la actividad catalítica se analizan y estudian con el fin de comprender el acto catalítico en su globalidad (actividad, desactivación y mecanismos de reacción).

Bibliografía

- [1] Data source: Carbon Dioxide Information Analysis Center;
<http://cdiac.esd.ornl.gov/ndp30/>
- [2] Global Status Report 2007 REN21 Secretariat, 51 pages
- [3] Cabrera Jiménez J.A., Cuesta Santianes M.J., Pérez Martínez M. Energía Solar Térmica de Concentración, Estado Actual, Actores del Sector, Mai 2006 Ciemat- MEC Espagne
- [4] Global Wind Energy Council News
- [5] World Wind Energy Association press release retrieved 2008 03 18
- [6] Biomasa, Editeurs: Hall O.D., Overend R.P., John Wiley&Sons, 1987.
- [7] Armor J.N., Applied Catalysis A : General 176, 159 (1999).
- [8] González Velasco J.R., Laborde M.A., González Marcos M.P., Ayastuy J.L., Gutiérrez Ortiz M.A., Información Tecnológica, 5(2), 11 (1994).
- [9] Werner Zittel W., Wurster R., Hydrogen in the energy sector,
www.hyweb.de/Knowledge/w-i_energiew-eng.html,(1996).
- [10] Ewan BCR, Allen RWK. Int. J. Hydrogen Energy, 30,809-819 (2005).
- [11] Laborde M.A., González Velasco J.R., González Marcos M.P., González Ortiz de Elguea, Ayastuy J.L., Gutiérrez Ortiz M.A., Información Tecnológica, 5(2), 41 (1994).
- [12] Gutiérrez Ortiz M.A., González Marcos J.A., González Marcos M.P., Arnaiz, S., Laborde M.A., Información Tecnológica, 5(2), 49 (1994).
- [13] Gutiérrez Ortiz M.A., González Marcos M.P., Laborde M.A., Ayastuy J.L., Gutiérrez Ortiz M.A., Información Tecnológica, 5(2), 19 (1994).
- [14] Laborde M.A., Producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos y alcoholes. En 'Hidrógeno y la energía del futuro', Editeurs: R. Dubois, R. Perazzo et W. Triaca, ANCEFN et ANI, Buenos Aires 2004.
- [15] Ruckenstein E., Hang Hu Y., Ind. Eng.Chem.Res. 37, 1744 (1998).
- [16] Nichio N., Estudio de catalizadores de níquel soportados en la oxidación parcial de metano a gas de síntesis, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata (2001), Argentina.
- [17] Olsbye U., Wurzel T., Mleczko L., Ind. Eng. Chem. Res. 36,5180 (1997).
- [18] Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M., Mann R.F., Applied Catalysis A: General 179,21 (1999).
- [19] Lindstrom B., Petterson L.J., Int. J. Hydrogen Energy, 26,923,(2001).

- [20] García E.Y., Laborde M.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 16,307, (1991).
- [21] Blanco Cairacedo G., Herryman Munilla M., Suárez Arias M., Capítulo 4.3 Alcoquímica, *Manual de los Derivados de la caña de Azúcar*, Ciudad de la Habana, Cuba.
- [22] Banerjee S., Mudliar S., Sen Ba Giri R., *Biofuels*, *Bioprod. Bioref.* 4: 77-93 (2010)
- [23] Mariño F.J., *Reformado de etanol con vapor. Preparación y caracterización de catalizadores*, These Doctorale,FI,UBA, 2001, Argentine.
- [24] Hopper M.A.I., Amphlett J.C., Mann R.F., Peppley B.A., Thurgood C.P., *HYPOTHESIS IV*, Straslund, Germany, September 9-13,2001.
- [25] Mariño F.J., Cerella E.G., Duhalde S., Jobbagy M., Laborde M.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 23,1095, (1998).
- [26] Cavallaro S., *Energy & Fuels*, 14, 1195, (2000).
- [27] Freni S., Mondillo N., Cavallaro S., Cacciola G., Parmon V.N., Sobyenin V.A., *React. Kinet. Catal. Lett.* 71 (1) 143 (2000).
- [28] Aupretre F., Descorme C., Duprez D., *Catalysis Communications*, 3, 263, 2002.
- [29] Mariño F.J., Baronetti G., Jobbagy M., Laborde M.A., *App. Catal. A : General* 238, 41 (2003).
- [30] Comas J., Mariño F.J., Laborde M.A., Amadeo N., *Chem. Eng. J.* 98,61 (2004).
- [31] http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/natural_gas.html
- [32] Rostrup-Nielsen, J.R. (1984): *Catalytic Steam Reforming*; Editors: J.R. Anderson and M. Boudart, *Catalysis: Science and Technology*, Springer.
- [33] Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested and J.K. Norskov (2002): *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*; *Advances in Catalysis* 47: 65-139.
- [34] Vargas J.C., *Tesis en Química*, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 2005
- [35] Fajardo H.V., Dias Probst L.F. Dalmon J.A., *Appl. Catal. A: General* 306 (2006) 134-141
- [36] Alberton A.L., Souza M.V., Schmal M., *Catalysis Today* 123 (2007) 257–264
- [37] Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G., *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1462 – 1471
- [38] Sánchez-Sánchez M.C., Navarro R.M., Fierro J.L.G., *Catalysis Today* 129 (2007) 336–345

- [39] J.A.Torres, J.Llorca, A.Casanovas, M. Domínguez , J.Salvadó, D. Montané, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 158–166
- [40] Liberatori J.W.C., Ribeiro R.U., Zanchet D., Noronha F.B., Bueno J.M.C., *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 197–204
- [41] Sun J., Qiu X.P., Wu F., Zhu W.T., *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 437 – 445
- [42] Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E., *Catalysis Today* 75 (2002) 145-155
- [43] Cruz I.O., Ribeiro F.P., Aranda A.G., Souza M.V.M., *Catalysis Communications* 9 (2008) 2606–2611
- [44]. Resini C., Montanari T., Barattini L., Ramis G., Busca G., Presto S., Riani P., Marazza R., Sisani M., Marmottini F., Costantino U., *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 83–93
- [45]. Profeti L., Ticianelli E., Assaf E., *Journal of Power Sources* 175 (2008) 482–489
- [46]. Lin S., Kim D.H., Ha S., *Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 69–77
- [47]. Lima S., da Silva A., da Costa L., Graham U.M., Jacobs G., Davis B., Mattos L., Noronha F.B., *Journal of Catalysis* 268 (2009) 268-281
- [48]. S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, J. *Catal.* 257 (2008) 356
- [49]. Lin S., Kim D.H., Ha S., *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 252-261
- [50]. Vargas J.C., Libs S., Roger A.C., Kiennemann A., *Catalysis Today* 107–108 (2005) 417–425
- [51]. Guarido C.E.M., Cesar D. V., Souza Mariana M.V.M., Schmal M., *Catalysis Today* 142 (2009) 252–257
- [52]. Calles J.A., Carrero A., Vizcaíno A.J., *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 200–207
- [53]. Calles J.A., Carrero A., Vizcaíno A.J., *Catalysis Today* 146 (2009) 63–70
- [54]. De Rogatis L., MontinT., Casula M. F., Fornasiero P., *Journal of Alloys and Compounds* 451 (2008) 516–520
- [55]. Le Valant A., Garron A., Bion N., Epron F., Duprez D., *Catalysis Today* 138 (2008) 169–174
- [56]. Montini T., De Rogatis L., Gombac V., Fornasiero P., Graziani M. *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 125–134

- [57]. Aupretre F., Descorme C., Duprez D., Casanave D., Uzio D. *Journal of Catalysis* 233 (2005) 464–477
- [58]. Birot A., Epron F., Descorme C., Duprez D. *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 17–25
- [59] Auprêtre F., Descormes C., Duprez D., *Catal. Commun.* 3 (2002) 267
- [60] Cavallaro S., *Energy Fuels* 14 (2000) 1195
- [61] Freni S., *J. Power Sources* 94 (2001) 14
- [62] Cavallaro S., Chiodo V., Freni S., Mondello N., Frusteri F., *Appl. Catal. A: General* 249 (2003) 119
- [63] Breen J.P., Burch R., Coleman H.M., *Appl. Catal. B: Environmental* 39 (2002) 26
- [64] Auprêtre F., Descorme C., Duprez D., *Top. Catal.* 30-31 (2004) 487
- [65] Liguras D.K., Kondadires I., Verykios X.E., *Appl. Catal. B: General* 43 (2003) 345
- [66] Tóth M., Dömök M., Raskó J., Hancz A., Erdohelyi A., *Chem. Eng. Trans.* 4 (2004) 229
- [67] Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Blasi O.D., Bonura G., Cavallaro S., *Appl. Catal. A: General* 270 (2004) 30
- [68] Diagne C., Idriss H., Kiennemann A., *Catal. Commun.* 3 (2002) 565
- [69] Virginie M., Araque M., Roger A.C., Vargas J.C., A. Kiennemann, *Catal. Today* 138 (2008) 21-27
- [70] Idriss H., *Platinum Metals Rev.* 48 (2004) 105.
- [71] S.Q. Chen, Y. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4735-4746.
- [72] Jacobs G., Keogh R.A., Burtron H. D. *Journal of Catalysis* 245 (2007) 326–337
- [73] Ciambelli P., Palma V., Ruggiero A. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 18–27
- [74] Soybal-Baltacıođlu F., Erhan Aksoylu A., Ilsen Onsan *Z. Catalysis Today* 138 (2008) 183–186
- [75] de Lima S. M., da Silva A. M., Jacobs G., Davis H., Mattos L. V., Noronha F. B. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 387–398
- [76] Liguras D.K., Goundani K., Verykios X.E., *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 419
- [77] Andras E., Rasko J., Kecskes T., Toth M., Domok M., Baan K., *Catalysis Today* 116 (2006) 367–376

- [78] Goula M. A., Kontou S.K., Tsiakaras P. E., *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 135–144
- [79] Pereira E.B., Homs N., Martí S., Fierro J.L.G., Ramírez de la Piscina P., *Journal of Catalysis* 257 (2008) 206-214
- [80] Profeti L. P.R., Ticianelli E.A., Assaf E. M. *Applied Catalysis A: General* 360 (2009) 17–25
- [81] Romero-Sarria F., Vargas J.C., Roger A-C, Kiennemann A. *Catalysis Today* 133–135 (2008) 149–153
- [82] Idriss H., Seebauer E.G., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 152 (2000) 201
- [83] Vizcaino A.J., Arena P., Baronetti G., Carrero A., Calles J.A., Laborde M.A., Amadeo N., *Int. J. of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3489 – 3492
- [84] Torres J.A., Llorca J., Casanovas A., Dominguez M., Salvado J., Montane D., *Journal of Power Sources* 169 (2007) 158–166
- [85] Kazama A., Sekine Y., Oyama K., Matsukata M., Kikuchi E., *Applied Catalysis A:General* (2010)
- [86] Collonques R., Queroux F., Pérez M., Jorba Y., Gilles J.C., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1965) 1141
- [87] Udron L., Tesis en Química, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 1997
- [88] Kieffer R., Poix P., Harison J., Leichleiter L., *Proc. Int. Conf. on CO₂ Utilisation*, Bari, Italy, 26±30, September 1993, p. 85-94
- [89] Andriamasinoro D., Kieffer R., Kiennemann A., Rehspringer J.L., Poix P., Vallet A., Lavalley J.C., *J. Mat. Sci* 24 (1989) 1757
- [90] Bussi J., Parodi S., Irigaray B., Kieffer R., *Applied Catalysis A: General*, 172(1) (1998) 117-129.

II. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CATALÍTICOS Ni-La-Zr y Co-La-Zr

II.1 Preparación

La selección del método de síntesis de catalizadores representa gran interés en el desarrollo de nuevos procesos ya que influye notoriamente sobre las propiedades fisicoquímicas del material que, aunque químicamente posee la misma composición, presenta cristalinidad, morfología, homogeneidad, grado de dispersión e interacción metal - soporte diferente.

Proceso del método por impregnación

El proceso de impregnación se realiza en tres etapas: una etapa de impregnación propiamente dicha en la cual se permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto período de tiempo, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros, y una etapa de activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento según el tipo de catalizador que se va a producir.

La técnica se puede clasificar como impregnación seca o húmeda. En la impregnación seca la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda (que es el tipo de técnica que utilizaremos para la preparación de nuestros catalizadores), el volumen de poro del soporte se satura con solvente antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión [1].

El método de impregnación es el procedimiento mas fácil y económico de hacer catalizadores soportados. Las ventajas del método de impregnación sobre el de coprecipitación son las siguientes:

- Requiere menos equipos ya que el paso de filtración y formado es eliminado y el lavado podría ser no requerido.
- Por consideraciones económicas este proceso es preferido en la preparación de catalizadores metálicos nobles donde es indispensable utilizar al máximo dichos metales. El metal noble se encuentra generalmente presente al 1% o menos del peso total del catalizador.
- Se obtienen distribuciones no uniformes de agente activo sobre el soporte, las cuales pueden ser útiles cuando se presentan problemas de difusión, desgaste, selectividad, o

envenenamiento del catalizador.

- Si dos metales están presentes, se pueden obtener distribuciones no uniformes de ellos sobre el soporte, las cuales podrían ser realmente útiles para un sistema de reacción dado [2].

Proceso del método por coprecipitación:

El proceso de coprecipitación se utiliza para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Se habla de coprecipitación cuando los cationes del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos. Después de filtrar y secar, el sólido resultante es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que los cationes del soporte y del componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final. El método de precipitación-deposición consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea [3].

Proceso del método por sol-gel

El método se fundamenta en la obtención de sólidos cristalizados de alta homogeneidad que pueden obtenerse a temperaturas relativamente bajas, de tamaño nanométrico y de superficie específica relativamente alta. Para ello se obtienen sales metálicas del ácido propiónico que constituye el precursor. Por posterior descomposición térmica del precursor conteniendo la mezcla homogénea de propionatos de los distintos metales se obtiene una mezcla homogénea de los óxidos con la composición deseada.

La condición indispensable para que el método pseudo sol-gel sea satisfactorio y el precursor organometálico sea una mezcla de los propionatos, es la de asegurar que después de la evaporación de la disolución de la sal metálica se obtiene únicamente el propionato metálico deseado [4].

Las principales ventajas del método sol-gel son:

- Ahorro de energía porque se desarrolla a moderadas temperaturas
- Obtención de materiales de alta homogeneidad
- Se utiliza una tecnología medioambiental apropiada

- Disminuye las pérdidas de componentes en el tratamiento térmico obteniéndose la formación del material con alta compacticidad de contenido del componente.

Las desventajas que presenta el método son:

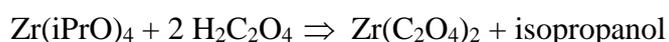
- Relativo alto costo del material inicial, especialmente el alcoholato empleado en la variante del método sol-gel [5].

En una primera etapa se prepararon catalizadores NiLaZr al 17% en peso de Ni empleando el método de impregnación húmeda por una parte y coprecipitación en otra parte, desarrollados en el *Laboratoire d'Etudes la Reactivité Catalytique des Surfaces et Interfaces (LERCSI) UMR 7515 du CNRS, ECPM, 1, rue Blaise Pascal, Strasbourg, France* [6-8]. La segunda etapa de preparación de catalizadores se realizó en el *Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Université de Strasbourg*, empleando la técnica denominada “pseudo sol-gel”. Se prepararon catalizadores de NiLaZr y CoLaZr al 17% y 6,6% en peso de cada metal (Ni o Co) y catalizadores NiRhLaZr y CoRhLaZr con adición de Rh al 1% para un contenido de 5,6% en peso de Ni o Co.

II.1.1 Catalizadores Impregnados

Una serie de catalizadores impregnados fue preparada a través de una técnica que consistió en impregnar con un precursor de níquel, un óxido mixto de lantano y zirconio de composición $\text{La}_2\text{Zr}_{2,5}\text{O}_8$. La estructura de tipo pirocloro puede aceptar un vasto rango de no estequiometría. Se escogió trabajar en este caso con un exceso de Zr para evitar la formación de carbonatos o oxicarbonatos de lantano en la preparación de nuestros catalizadores [9].

El óxido mixto de lantano y zirconio fue preparado por coprecipitación disolviendo isopropóxido de zirconio conjuntamente con nitrato de lantano en medio etanólico (10% en exceso estequiométrico). Posteriormente se agregó ácido oxálico como agente precipitante, promoviendo la formación de los oxalatos (envejecimiento durante 30 min. a ebullición) de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los oxalatos formados son altamente insolubles, formando un precipitado. El precipitado

obtenido (precursor del soporte) fue filtrado y secado en estufa durante 24 horas, para posteriormente calcinarlo primero a 500°C por 2 horas (2°C/min) y después a 700°C por 12 horas (10°C/min) para obtener el soporte final.

La impregnación del soporte se realizó poniéndolo en contacto con una solución acuosa de nitrato de níquel, seguido de eliminación de agua por evaporación y secado (precursor del catalizador).

En la Figura 13 se esquematiza el procedimiento de preparación por impregnación húmeda.

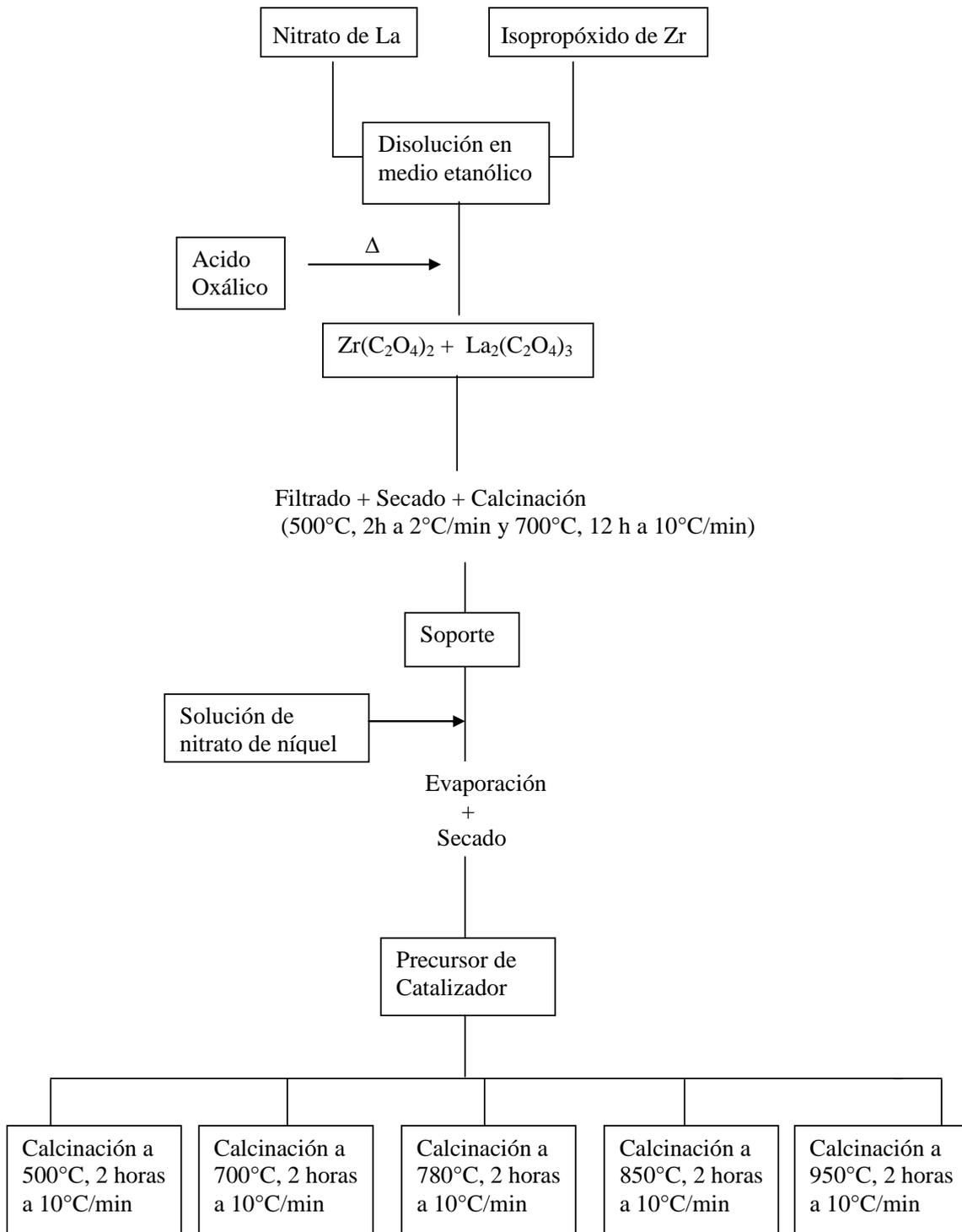


Figura 13. Método de preparación de catalizadores por la técnica de impregnación húmeda

Estos catalizadores impregnados (al 17% en peso de Ni) se identificarán para el resto del trabajo Ni/LaZr, seguido de cifras representativas de la temperatura de calcinación (en °C) y tiempo (en horas).

II.1.2 Catalizadores Coprecipitados

Fueron preparados mediante el mismo procedimiento que para el óxido mixto de lantano y zirconio, con el níquel (bajo la forma de nitrato de níquel) presente en la solución etanólica conjuntamente con el isopropóxido de zirconio y el nitrato de lantano. El precipitado obtenido luego del agregado de ácido oxálico (precursor del catalizador) fue filtrado y secado en estufa durante 24 horas, para posteriormente calcinarlo a 500°C por 2 horas.

En la última etapa de la preparación, los precursores de los catalizadores se calcinaron a las mismas temperaturas que los precursores obtenidos por impregnación (500°, 700°, 780°, 850° y 950°C por 2 horas), dando lugar a la estructura final (catalizador) a ser utilizada en el resto de las actividades. La composición del sistema LaZr fue al igual que para los catalizadores impregnados de $\text{La}_2\text{Zr}_{2,5}\text{O}_8$. Para su identificación en el resto del trabajo, los catalizadores NiLaZr (17%) coprecipitados serán citados como NiLaZr, seguido de cifras representativas de la temperatura de calcinación (en °C) y tiempo (en horas).

II.1.3 Catalizadores por Pseudo Sol-Gel

Fueron preparados a partir de sales organometálicas: acetato de lantano (III) sesquihidrato, acetilacetonato de zirconio (IV), acetato de cobalto (II) tetrahidrato, acetato de níquel (II) hidrato y acetato de rodio (II) que se disolvieron separadamente en ácido propiónico ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$) en ebullición a reflujo total por 1 h.

La solución de zirconio se adicionó a la solución de lantano y a ésta a su vez se le adicionó la solución de cobalto o níquel (y la solución de rodio si es el caso) y se dejó en ebullición a reflujo constante por 1 h. Posteriormente se llevó a cabo la evaporación controlada del solvente hasta la obtención de una resina resultante de la oligomerización de los propionatos mixtos. Finalmente se realizó la calcinación de la resina durante 6 h a 500°C después de haber incrementado la temperatura desde la temperatura ambiente con una velocidad de

calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

En la Figura 14 se esquematiza el procedimiento de preparación por el método pseudo sol-gel:

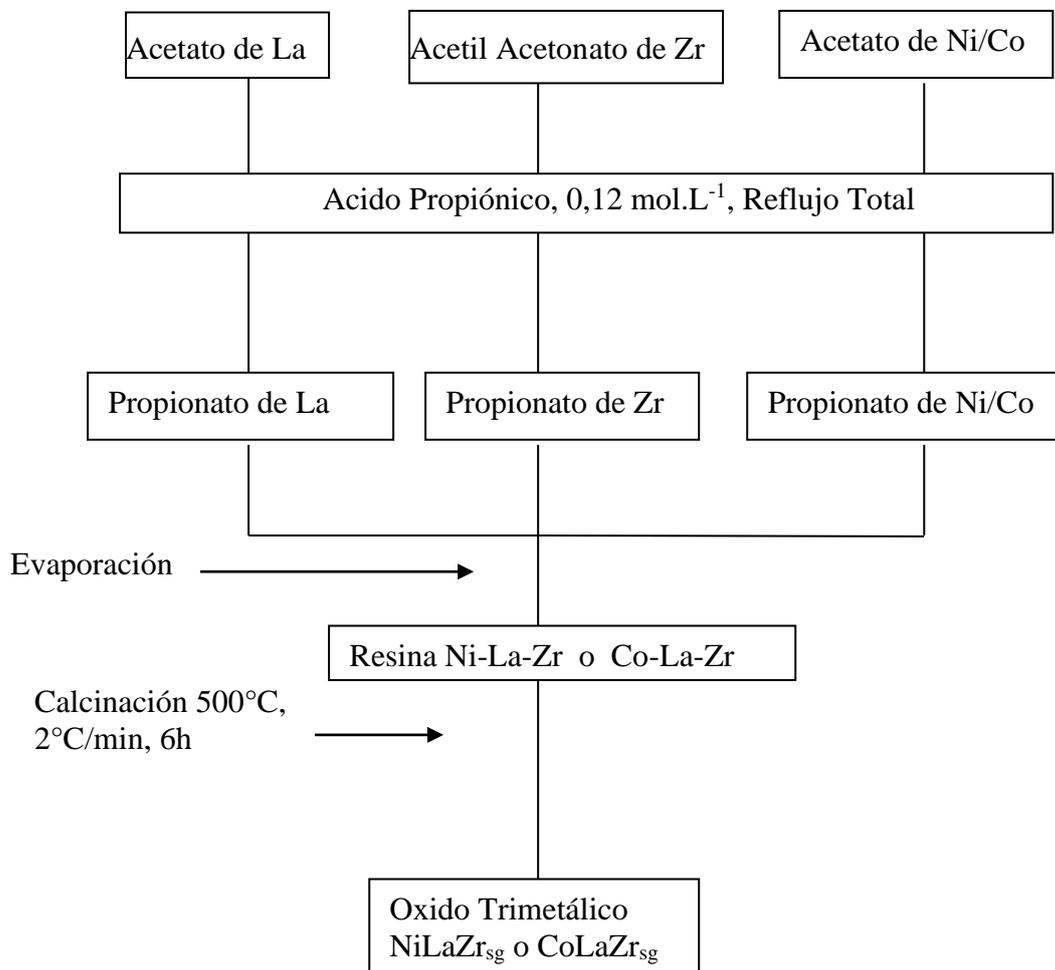


Figura 14. Método de preparación de catalizadores por la técnica sol-gel

Al igual que para las técnicas anteriores, en la última etapa de la preparación, los precursores de ambos tipos de catalizadores (NiLaZr y CoLaZr) se calcinaron a distintas temperaturas (700° , 850° y 950°C por 2 horas) para estudiar el efecto térmico sobre las propiedades del catalizador.

Para el resto del trabajo se citarán los catalizadores basados en la técnica sol-gel como NiLaZr_{sg} y CoLaZr_{sg} seguido de la temperatura de calcinación (en $^{\circ}\text{C}$) y el tiempo (en horas). La familia de catalizadores de composición 17% en peso para cada metal de transición se preparó con una relación estequiométrica La:Zr de La₂Zr_{2,5}O₈. En este trabajo se varió la relación Zr/La con el fin de ver la influencia de la composición de la fase tipo pirocloro en las

características físicas de los catalizadores.

La familia de catalizadores de composición 6,6% en peso de Me (Me: Co o Ni) se preparó con una relación estequiométrica La:Zr de $\text{La}_{2,2}\text{Zr}_2\text{O}_7$. Se evaluó en este caso un exceso de La para comparar el efecto que tiene la formación de carbonatos y oxicarbonatos de lantano sobre las características y reactividad que presentan este tipo de catalizadores.

II.2 Caracterización de Catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó empleando diversas técnicas fisicoquímicas de superficie o volumen (TGA, XRD, TPR, BET, SEM) que permiten comprender la morfología, textura y las propiedades fisicoquímicas del sólido.

II.2.1 Sistemas NiLaZr preparados por coprecipitación e impregnación

II.2.1.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La determinación del cambio de masa en la muestra (pérdida o ganancia) como función de la temperatura se realizó en un equipo de análisis térmico Shimadzu TGA-50, con cápsula de Pt, atmósfera de aire (flujo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) y calentamiento desde temperatura ambiente hasta 850°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los análisis termogravimétricos (TGA) realizados tanto para el precursor del soporte (para el caso de los catalizadores impregnados) como para el precursor del catalizador coprecipitado, mostraron una pérdida de masa importante en el rango comprendido entre 300°C y 800°C , como se observa en las Figuras 15a y 15b. De acuerdo con estos resultados, en ese rango de temperaturas tiene lugar la descomposición de los oxalatos metálicos para dar los óxidos correspondientes y gases de la combustión (CO_2 y H_2O). Estos resultados apoyan los expuestos posteriormente en los difractogramas, referente a la aparición de los picos característicos de óxidos metálicos a temperaturas encima de 780°C .

Comparando los dos análisis termogravimétricos, se destaca que la pérdida de masa para el precursor del catalizador coprecipitado es más pronunciada (se da una pérdida de masa mas rapida o mas abrupta) que para el precursor del soporte. Esta diferencia, se atribuye al níquel actuando como catalizador de la descomposición de los oxalatos.

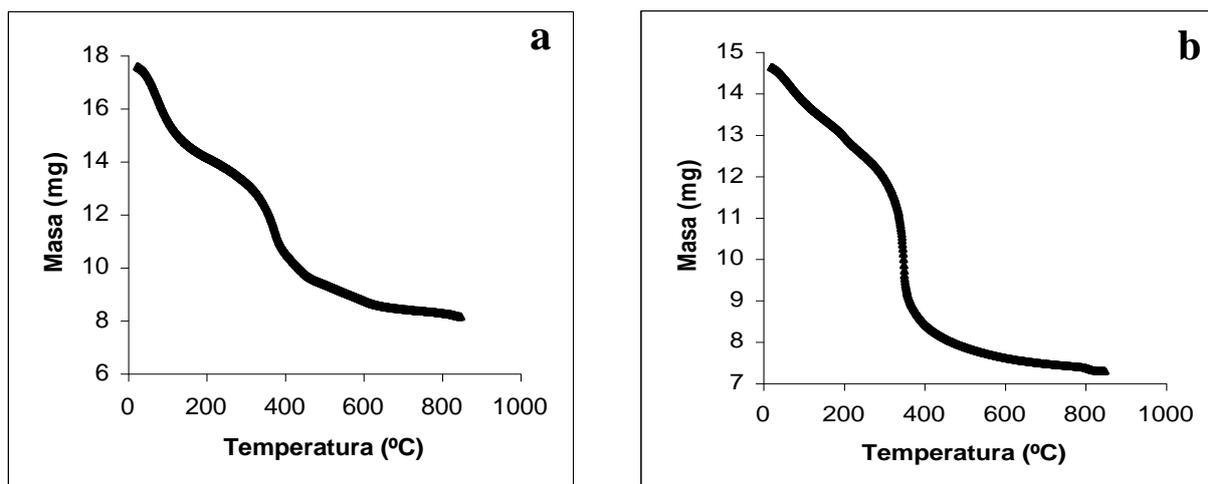


Figura 15. Termogramas de (a): Precursor de soporte; (b): Precursor de catalizador coprecipitado.

II.2.1.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

La determinación de fases cristalinas de los catalizadores NiLaZr al 17% en peso de Ni preparados por impregnación y coprecipitación se realizó mediante la técnica de difracción por rayos X con el uso de un equipo Seifert – Scintag PAD II, conectado a un sistema de adquisición de datos usando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) en un tubo anódico con filtro de Ni (*Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Química – Universidad de la República - Uruguay*).

La Figura 16 muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados por coprecipitación. Se observa que hasta temperaturas de calcinación de 780°C se tiene una única estructura predominantemente amorfa. A partir de 780°C se aprecia claramente la formación de las fases cristalinas de NiO (picos en $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ y 63°) y del compuesto de estequiometría $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (picos en $2\theta = 29^\circ, 33^\circ, 48^\circ$ y 57°) [10]. La permanencia de las dos fases cristalinas a temperaturas por encima de 780°C sugiere un elevado grado de estabilidad del sistema bifásico, probablemente basado en factores termodinámicos.

Los difractogramas de rayos X para la serie de catalizadores preparados por impregnación (Figura 17), confirman la estabilidad de ambas fases a temperaturas superiores a 780°C y en particular la del NiO, aún en aquellos con el soporte no cristalizado, lo cual se observa claramente en los catalizadores preparados a 500°C y 700°C .

La intensidad relativa de NiO/LaZr muestra que la misma es mayor para el caso de los

catalizadores impregnados con respecto a los coprecipitados. Esto puede deberse a un mayor grado de dispersión de los cristales de NiO para el caso de los catalizadores coprecipitados y que los mismos se encuentran en mayor interacción con la estructura $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tipo pirocloro.

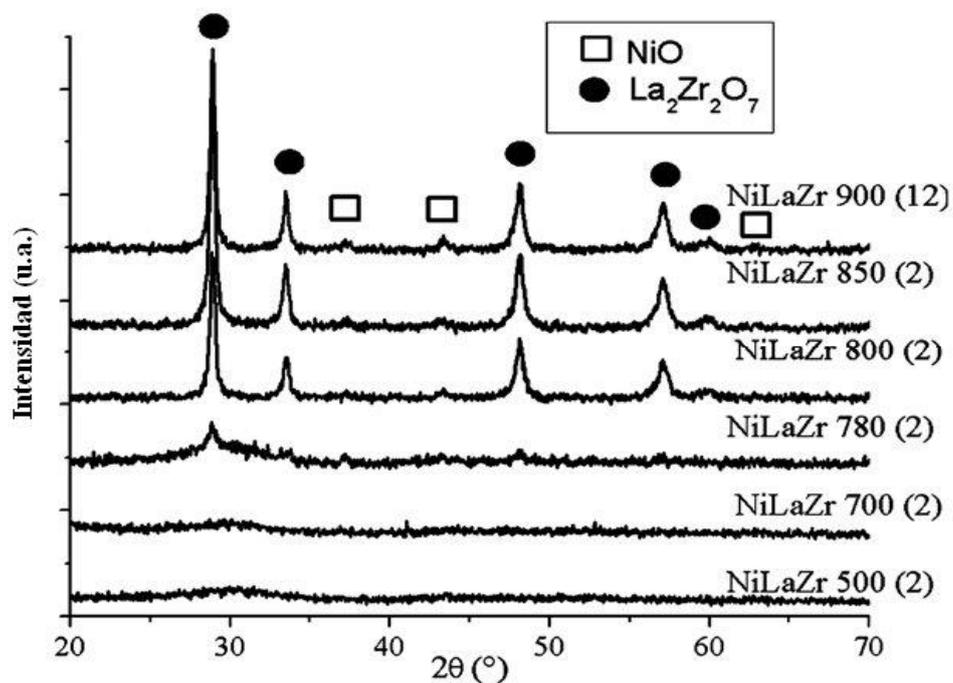


Figura 16. DRX de catalizadores NiLaZr preparados por coprecipitación

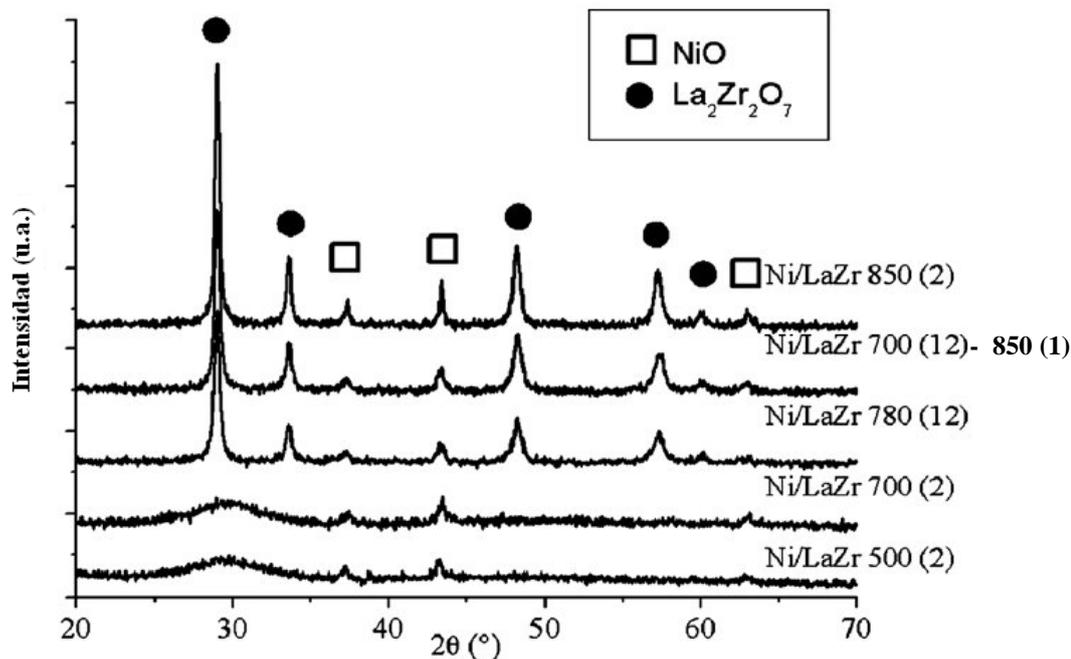


Figura 17. DRX de catalizadores Ni/LaZr preparados por impregnación

En la Figura 18 se observa los difractogramas del óxido mixto de lantano y zirconio calcinados a 700, 850 y 950°C. En la misma se puede observar que se obtiene una estructura amorfa a 700°C, la cual, a mayor temperatura de calcinación y mediante cristalización ($\text{La-Zr}_{\text{amorfo}} + \Delta \rightarrow \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), da lugar al compuesto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ con estructura cristalina tipo pirocloro.

No se observó la fase ZrO_2 en los difractogramas por lo que el exceso de Zr está integrado dentro de la fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en los catalizadores preparados.

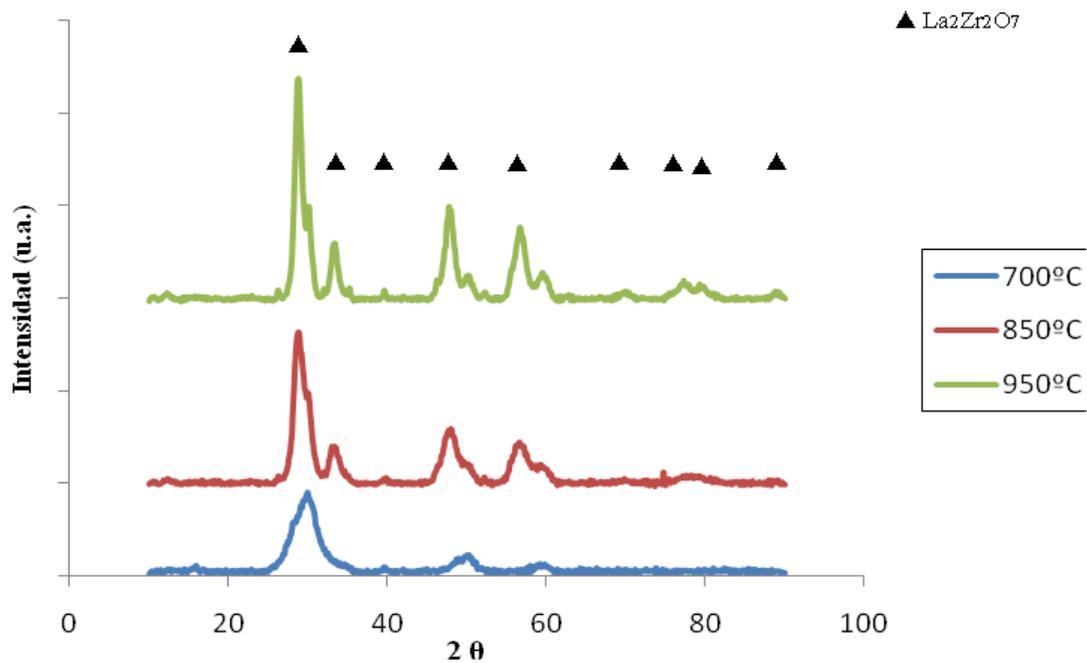


Figura 18. DRX para el óxido mixto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Diámetro de partícula para $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Se calculó el diámetro de partícula de la fase tipo pirocloro a partir de los diagramas de DRX y se observó que los mismos aumentan con la temperatura de calcinación por efecto de la sinterización. Los valores obtenidos fueron de 2,2 nm para 700°C, 6,8 nm para 850°C y 10,5 nm para 950°C.

II.2.1.3 Caracterización por Reducción Térmica Programada (TPR)

Las mediciones por TPR se realizaron calentando 50 mg de catalizador desde temperatura ambiente hasta 700°C con una rampa de 15°C/min y un flujo de 50 ml/min en una mezcla gaseosa de 10% de H_2/N_2 . El consumo de hidrógeno fue monitoreado por un detector de conductividad térmica luego de la remoción de agua formada.

Varios picos de consumo de hidrógeno se muestran en los perfiles de TPR para los catalizadores coprecipitados (Figura 19). Para el catalizador NiLaZr 700(2), un gran pico centrado a la $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ se puede atribuir a la reducción del Ni en una estructura amorfa del óxido conteniendo los tres metales en distribución uniforme. Dos picos más pequeños ubicados en $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$ y $T_{\text{max}} = 400^\circ\text{C}$ se pueden atribuir a pequeñas cantidades expuestas

de NiO, no comprendidas en la estructura del óxido mixto. Para el catalizador NiLaZr 850(2), un nuevo pico en $T_{\max} = 535^{\circ}\text{C}$ indica una más fácil reducibilidad del Ni. Este resultado y la disminución de la señal centrada en 600°C son coherentes con la formación de la fase NiO por segregación de Ni desde el óxido trimetálico amorfo como se observó en la Figura 16. A partir de los resultados de DRX, la fase NiO se forma de manera concomitante con la formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a temperaturas de calcinación superiores a 780°C . A causa de la débil interacción con los dos otros metales, en este caso, los átomos de Ni constituyentes de la fase NiO se reducen más fácilmente.

La Figura 20 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores impregnados calcinados a 700°C y 850°C . El catalizador Ni/LaZr 700(2) mostró dos picos de consumo de hidrógeno: un pico más grande centrado en 380°C que puede relacionarse con la reducción de NiO en la superficie del soporte La-Zr, mientras que un pico menor centrado a 505°C puede ser atribuido a los átomos de Ni sometidos a un mayor grado de interacción con el soporte La-Zr como consecuencia de fenómenos de difusión. El catalizador Ni/LaZr850(2) presenta un pico principal a una $T_{\max} = 505^{\circ}\text{C}$, valor cercano al del catalizador coprecipitado NiLaZr850(2). Este resultado así como la aparición de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sugiere la existencia de un arreglo bifásico similar al del catalizador preparado por coprecipitación favoreciéndose la interacción a mayor temperatura de calcinación, siendo la interacción mayor para el catalizador NiLaZr como se vio por DRX.

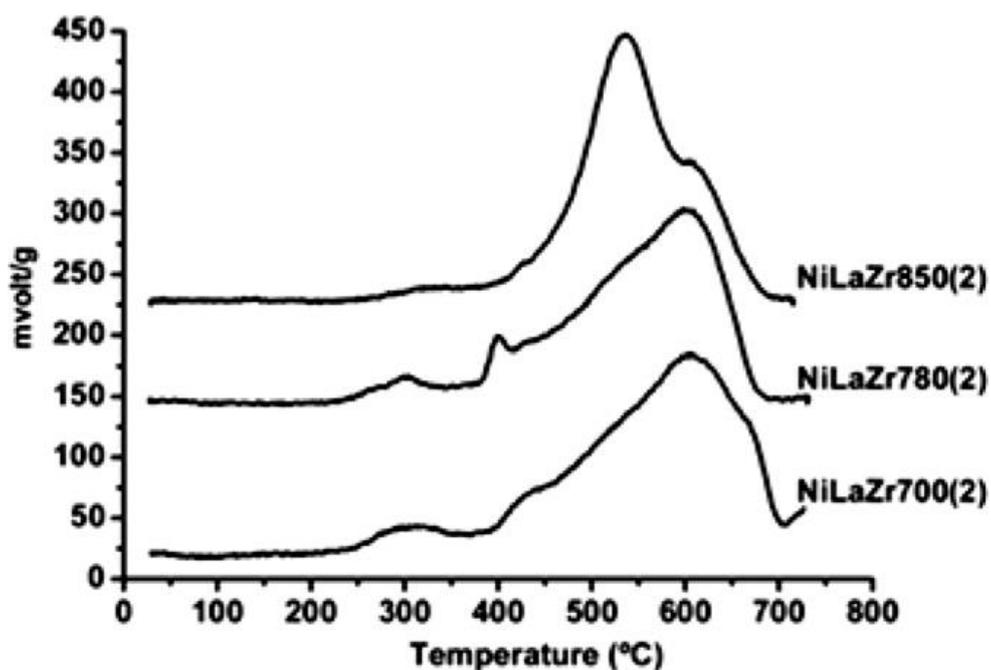


Figura 19. TPR de catalizadores NiLaZr coprecipitados

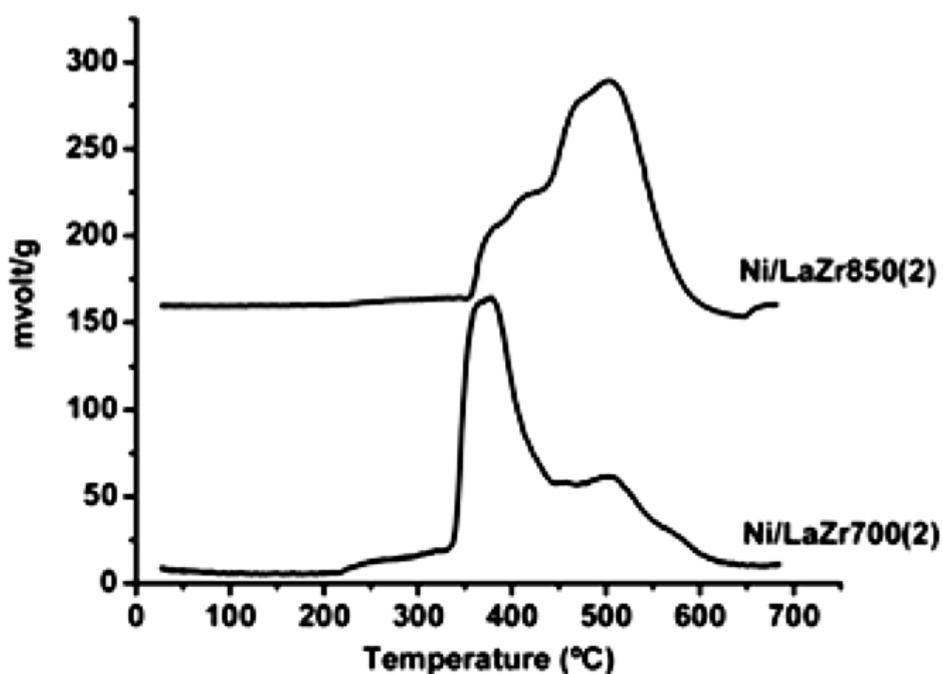


Figura 20. TPR de catalizadores Ni/LaZr impregnados

En la Figura 21 se observa la reducción térmica programada para los soportes calcinados a 700, 850 y 950°C. En tal sentido en cada uno de los termogramas existe un pico de señal de TCD bien definido que puede correlacionarse con los carbonatos que aún no han sido calcinados. Fundamentalmente ésto se observa claramente en el tratamiento térmico a menor temperatura donde el pico es mucho más notorio que en los otros dos.

Las temperaturas máximas donde se ubican los picos disminuyen en función del aumento de la temperatura de calcinación. Esto se puede deber al hecho de que los carbonatos estén más fuertemente combinados en la estructura tipo amorfa a 700°C que con respecto a la estructura cristalina tipo pirocloro que ya se forma a partir de 780°C como fue evidenciado anteriormente por DRX.

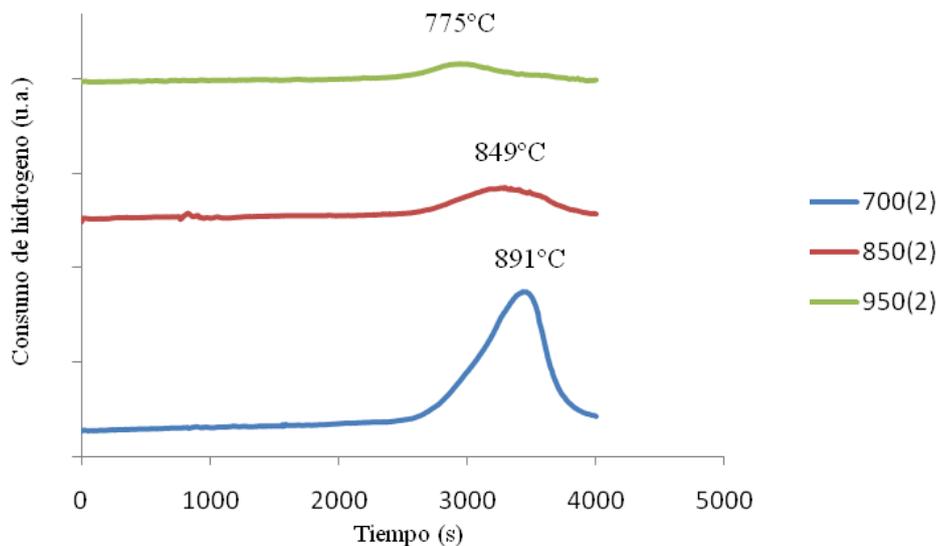


Figura 21. TPR para el óxido mixto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

II.2.1.4 Determinación de Áreas Específicas y Volumen de Poros

Para la determinación de áreas específicas y volumen de poros se utilizaron datos de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C determinados con un equipo volumétrico de adsorción de gases Quantachrome Autosorb-1. La muestra fue previamente desgasada a vacío a 250°C , hasta una presión residual menor a 5 mtorr. A partir de los datos de adsorción se determinó el área específica utilizando el modelo BET (S_{BET}). El volumen específico total de poros (V_T), se calculó a partir de la adsorción a 0,95 de p/po. El volumen específico de microporos (V_{DRN_2}) se determinó usando el modelo Dubinin-Radushkevich, la distribución de poros se estudió por el método BJH y el área externa (S_{ext}) usando diagramas t en el rango de presiones relativas 0,85 a 0,95.

Los resultados de la Tabla 11 muestran la influencia del tratamiento térmico sobre el área específica, con un valor máximo de $44 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para el catalizador NiLaZr700(2). Este mismo catalizador presenta un máximo en la distribución de tamaño de poros (D_P) en la zona correspondiente a los 10 nm, y una diferencia considerable entre el área BET y el área externa. El resto de los catalizadores presentan valores de área específica sensiblemente menores y similares al área externa. Las áreas de los catalizadores son relativamente bajas y estas disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación por sinterización.

Para los catalizadores impregnados, la reducción del área específica es consecuencia del

mayor tiempo de calcinación (12 horas) del soporte a 700°C previo a su impregnación, lo que fue necesario para eliminar residuos del precursor orgánico empleado.

Los valores de diámetro medio de poro están en todos los casos comprendidos entre 2 y 50 nm por lo que éstos se ubican a escala de mesoporos [11]. El volumen específico total de poros fue similar en todos los casos mientras que el volumen específico de microporos (VDRN₂) presentó un máximo para el catalizador NiLaZr700(2).

Tabla 11. Áreas específicas y distribución de volumen de poros de catalizadores Ni/LaZr y NiLaZr.

Catalizador	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_T (mL.g⁻¹)	VDRN₂ (mL.g⁻¹)	S_{ext} (m².g⁻¹)	D_P (nm)
Ni/LaZr700(2)	22	0,13	0,013	22	17
Ni/LaZr700(12)850(1)	15	0,14	0,008	15	30
Ni/LaZr 850(2)	13	0,12	0,013	13	30
NiLaZr700(2)	44	0,13	0,014	4,2	8,0
NiLaZr850(2)	20	0,12	0,006	20	30

II.2.1.5 Caracterización por Microscopia SEM

Para la observación de la estructura superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó un equipo Jeol, modelo JSM-5900 LV.

Las micrografías SEM para los catalizadores impregnados muestran diferencias apreciables en su estructura superficial. Para el catalizador Ni/LaZr700(2) (Figura 22a) se observa una superficie de brillo homogéneo, que puede atribuirse al recubrimiento con NiO de toda la superficie del soporte amorfo. Por el contrario para el catalizador Ni/LaZr850(2) (Figura 22b) se observa una mayor heterogeneidad con presencia de zonas más oscuras atribuidas a una

mayor presencia en la superficie del óxido mixto de lantano y zirconio cristalizado. De acuerdo a lo anterior, el pasaje de una estructura amorfa del soporte a otra cristalizada podría ir acompañado por cambios en la composición metálica superficial. Resultados del análisis elemental superficial (EDS) que se muestran en la Tabla 12 confirman una menor proporción de Ni a nivel superficial para el catalizador Ni/LaZr850(2). Esto esta de acuerdo con los diagramas de TPR vistos anteriormente donde existe una mayor interacción de las fases NiO y La₂Zr₂O₇ en el sistema bifásico. En relación a lo visto por DRX, es esperable como resultado ver los picos de NiO ya formados a 700°C ya que la micrografía Ni/LaZr700(2) muestra un brillo homogéneo debido a las partículas de NiO recubriendo la superficie del catalizador.

Tabla 12. Composición metálica superficial por EDS

Catalizador	Relación Ni/La (atómica)	Relación Ni/Zr (atómica)
Ni/LaZr700(2)	0,97	1,50
Ni/LaZr850(2)	0,57	0,93
NiLaZr700(2)	0,51	0,75
NiLaZr850(2)	0,62	1,04

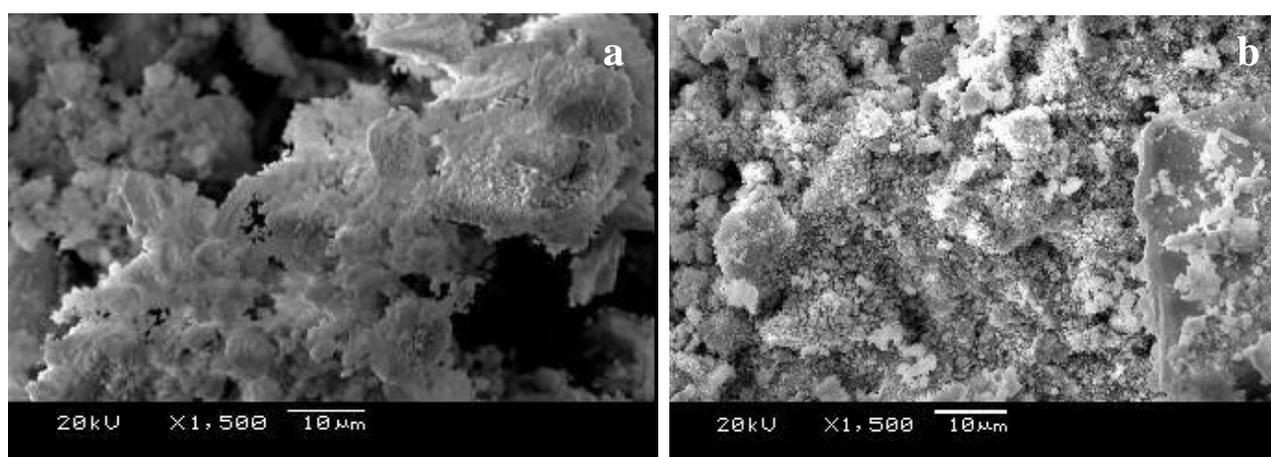


Figura 22. Micrografías SEM de catalizadores impregnados: (a) Ni/LaZr700(2); (b) Ni/LaZr850(2)

Las micrografías de los catalizadores coprecipitados muestran, tanto para el catalizador amorfo NiLaZr700(2) (Figura 23a) como para el cristalizado NiLaZr850(2) (Figura 23b), una superficie de brillo heterogéneo que indicaría la presencia de los óxidos de los 3 metales en la superficie. Los análisis EDS muestran una menor proporción de Ni para el catalizador NiLaZr700(2) que con respecto al catalizador NiLaZr850(2). A partir de los DRX de los catalizadores coprecipitados, podemos ver un efecto en el cual hasta la temperatura de 780°C el Ni se encuentra dentro de la estructura amorfa para luego se expulsado hacia la superficie en forma de cristales de NiO.

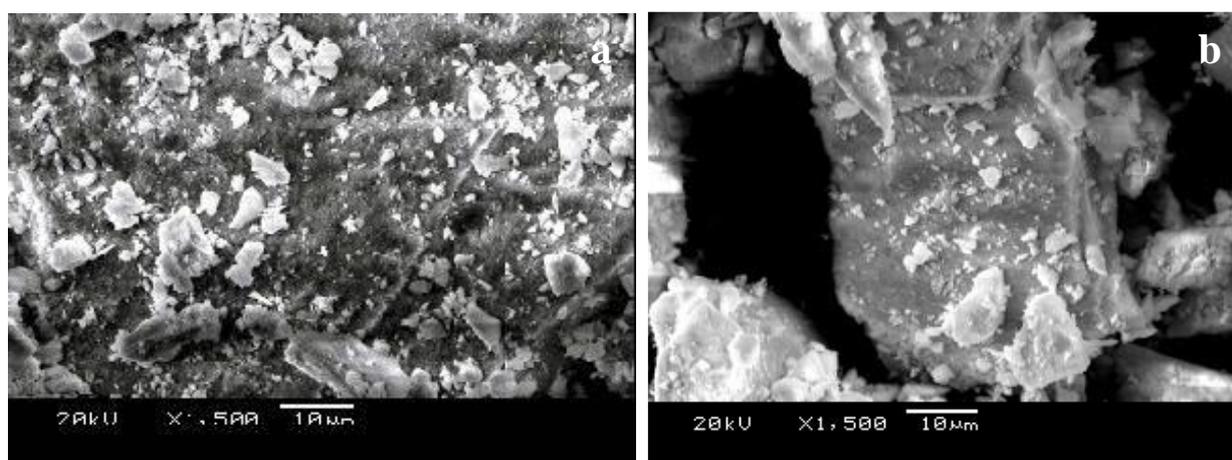


Figura 23. Micrografías SEM de catalizadores coprecipitados: (a)NiLaZr700(2); (b)NiLaZr850(2)

Si comparamos los dos métodos de preparación de catalizadores vemos que a partir de la tabla 12 el catalizador impregnado Ni/LaZr700(2) presenta una mayor proporción de Ni en la superficie respecto al catalizador coprecipitado NiLaZr700(2). En este caso el Ni superficial para el método de impregnación es el doble (en relación atómica) respecto al catalizador coprecipitado y calcinado a la misma temperatura (°C). Las relaciones atómicas para los catalizadores calcinados a 850°C son muy similares y eso quedó evidenciado en los perfiles de reducción (TPR) de ambos catalizadores donde se observó que el pico de reducción presenta una T_{max} muy parecida para ambos catalizadores.

II.2.2 Sistemas NiLaZr y CoLaZr preparados por el método pseudo sol-gel

II.2.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

La determinación de fases cristalinas de los catalizadores NiLaZr y CoLaZr al 17 y 6,6% en peso se realizaron mediante la técnica de difracción por rayos X con el uso un equipo Brucker D8 Advanced, radiación CuK α , en un intervalo $2\theta = 10^\circ$ hasta $2\theta = 100^\circ$ (*Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Université de Strasbourg*).

Los difractogramas de rayos X que se muestran en las Figuras 24 y 25 revelan que los óxidos mixtos MeLaZr (Me: 6,6% en peso) obtenidos por calcinación a 700°C no tienen estructura cristalina definida. En tal sentido, los ensayos realizados para los sistemas NiLaZr preparados por impregnación y coprecipitación con ácido oxálico (sección II.2.1), permitieron determinar que la estructura amorfa se mantiene hasta temperaturas de calcinación de 780°C durante periodos de tiempo de 1 a 2 horas.

En la Figura 24 se muestra que, a 850°C , en el sistema NiLaZr_{sg} coexisten dos fases cristalinas definidas: una correspondiente a la señal típica del óxido de níquel (NiO) y la otra a la estructura cristalina del compuesto con estequiometría La₂Zr₂O₇ del tipo pirocloro. Estos resultados muestran que estos materiales presentan propiedades similares a las obtenidas para la primera serie de catalizadores preparados por la técnica de coprecipitación con ácido oxálico.

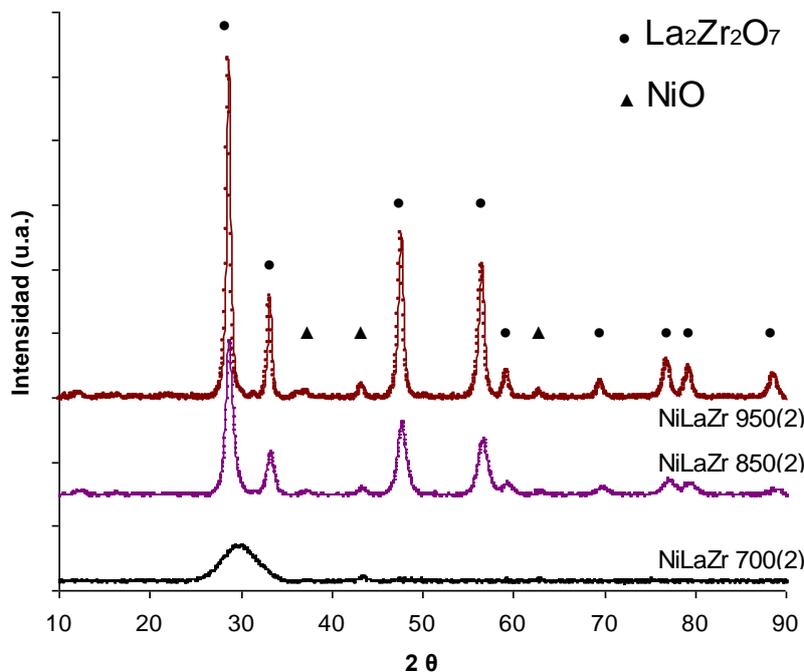


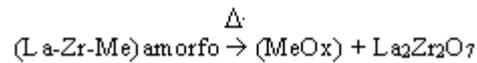
Figura 24. DRX para el sistema NiLaZr_{sg} (Ni:6,6% en peso)

La Figura 25 muestra un comportamiento similar del sistema CoLaZr_{sg} (6,6% en peso de Co)

con la aparición de dos fases cristalinas bien definidas a 850°C: la correspondiente al óxido de cobalto (Co₃O₄) y al óxido mixto La₂Zr₂O₇. A diferencia del sistema NiLaZr_{sg}, a 700°C ya se observa la formación incipiente de la estructura tipo pirocloro aunque no se evidencia la del óxido de cobalto. Estos resultados sugieren la existencia de un mayor grado de estabilidad del cobalto disperso en la estructura amorfa trimetálica previo a su separación como fase Co₃O₄ mediante tratamiento a mayor temperatura.

A 950°C, los difractogramas en ambos sistemas presentan picos mejor definidos para ambas fases.

De acuerdo con estos resultados, en ambos sistemas trimetálicos obtenidos por la técnica pseudo sol-gel tiene lugar el mismo proceso de formación del sistema bifásico:



dando como resultado una estructura en la que el metal de transición (Ni, Co) interacciona débilmente con el óxido mixto La-Zr.

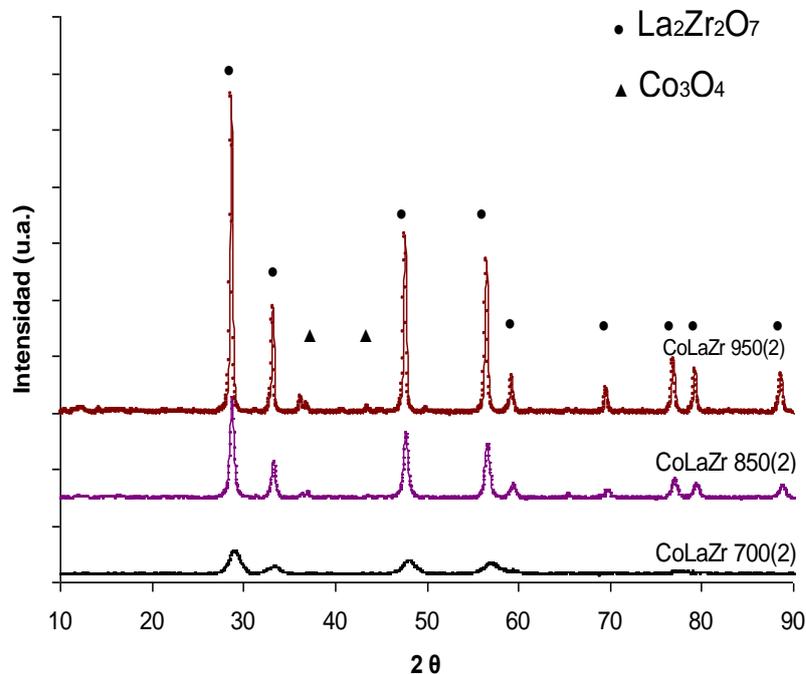


Figura 25. DRX para el sistema CoLaZr_{sg} (Co: 6,6% en peso)

Diámetro de partícula

A partir de los DRX se calculó el diámetro de partícula para la fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ de los catalizadores $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$ y $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ (con 6,6% en peso de Ni y Co) calcinados a distintas temperaturas. Se observa que a medida que se aumenta la temperatura de calcinación el diámetro también aumenta debido al proceso de sinterización. En la Tabla 13 se presentan los diámetros de partícula para las distintas temperaturas de calcinación.

Tabla 13. Diámetros de sistemas $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$ y $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ (6,6% en peso de Ni y Co)

T(°C)	D(nm)	
	NiLaZr	CoLaZr
700	1,9	5,7
780	7,8	9
850	8,8	15,9
950	14,6	28,9

Parámetro de malla (a_0) y Volumen de Celda (V)

La determinación del parámetro de malla a_0 y el volumen de celda V se calcularon a partir de los resultados por DRX para los dos catalizadores (Me: 6,6% en peso) y según la hipótesis de la construcción de una malla cúbica. El valor de a_0 promedio de los 4 planos de difracción más intensos se presenta en la Tabla 14 donde además se indican los valores de referencia para la estructura tipo pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) y los valores de volumen de celda (V). Se indican los parámetros resultantes del óxido del metal de transición (Ni o Co) y del $\text{MeLaZr}_{\text{sg}}$ para cada uno de los catalizadores preparados a distintas temperaturas de calcinación.

Tabla 14. Parámetro de malla (a_0) y volumen de celda (V)

	a_0 (Å)	V (Å ³)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (teórico)	10.8080	1262.5
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (para $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$)	-	-
700 (2)	10.7844	1254.3
850 (2)	10.7797	1252.6

950 (2)	10.7969	1258.6
NiO (teórico)	4.1720	72.6
700 (2)	4.1764	72.8
850 (2)	4.1758	72.8
950 (2)	4.1822	73.2
La₂Zr₂O₇ (para CoLaZr_{sg})	-	-
700 (2)	10.7302	1235.5
850 (2)	10.7811	1253.1
950 (2)	10.7863	1254.9
Co₃O₄ (teórico)	8.0840	528.3
700 (2)	8.0724	526.1
850 (2)	8.0743	526.4
950 (2)	8.0878	529.0

Si observamos los parámetros de malla a_0 del catalizador NiLaZr_{sg} con respecto al La₂Zr₂O₇ (valor teórico) vemos que hay una contracción de la malla al existir un desplazamiento de los picos hacia ángulos más elevados. Con respecto a las partículas de NiO éstas sufren una expansión de la malla cada vez mayor al aumentar la temperatura de calcinación producto de la sinterización de partículas.

Con respecto al sistema CoLaZr_{sg} éste muestra una mayor contracción de la malla ($a_0=10.7302 \text{ \AA}$ a 700°C) en comparación con el sistema NiLaZr_{sg} ($a_0=10,7844 \text{ \AA}$ a 700°C) debido posiblemente a que el Co se inserta dentro de la estructura ya que el radio iónico del Co⁺³ (0,685 Å) es menor que el del Ni⁺² (0,690 Å). Esto también queda evidenciado en los valores del parámetro de malla para el óxido Co₃O₄ donde se observa que los valores de la celda son menores que con respecto al parámetro de referencia (a_0 de referencia= 8,0840). Posteriormente la malla se expande para temperaturas de calcinación de 950°C dando un valor de a_0 superior al de referencia producto de la sinterización por coalescencia de las partículas del óxido de cobalto.

II.2.2.2 Caracterización por Reducción Térmica Programada (TPR)

En las figuras 26 y 27, se presentan los termogramas de reducción para los sistemas NiLaZr_{sg} y CoLaZr_{sg} (6,6% en peso de Ni y Co) obtenidos por calcinación a distintas temperaturas de los propionatos obtenidos por la técnica sol-gel. Para el que contiene Ni como metal de transición, se observan tres picos de reducción para los catalizadores calcinados a 700(2) y 850(2). Los picos entre 300°C y 330°C se pueden correlacionar con el óxido de níquel (NiO)

que se encuentra en la superficie de la estructura. Las zonas de reducción entre 500°C y 650°C corresponden a níquel con un mayor grado de integración en la estructura tipo pirocloro. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación, el perfil de reducción de los catalizadores muestra que la temperatura máxima de reducción disminuye ($T_{red}=650^{\circ}\text{C}$ para 700(2), $T_{red}=640^{\circ}\text{C}$ para 850(2) y $T_{red}=600^{\circ}\text{C}$ para 950(2)). Este descenso de la temperatura de reducción del Ni puede correlacionarse con el mayor grado de segregación de las fases cristalinas tal como se observó en los difractogramas de rayos X de las figuras 24 y 25.

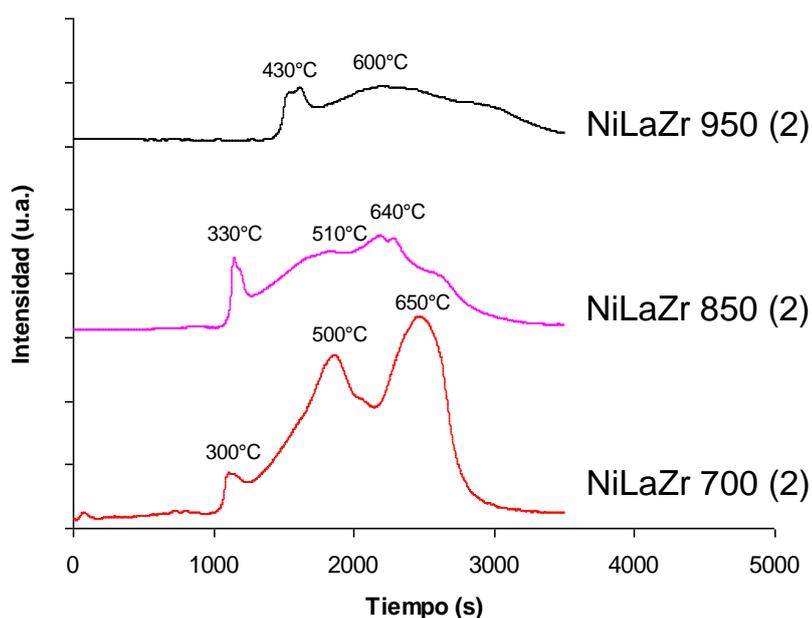


Figura 26. TPR para sistemas NiLaZr_{sg} (Ni: 6,6% en peso)

Los sistemas CoLaZr_{sg} presentan dos picos de consumo de hidrógeno. Al igual que para los sistemas con níquel, los de baja temperatura entre 310°C y 430°C pueden asignarse a la reducción del óxido de cobalto no integrado con el pirocloro. El pico a temperaturas mayores a 600°C podría corresponder a cobalto integrado en la estructura junto con La-Zr. Estudios de reducibilidad de Co en compuestos del tipo perovskita adjudican temperaturas de reducción diferentes para transiciones de Co^{+3} a Co^{+2} y Co^{+2} a Co° en compuestos que forma con lantano [12]. Aunque en este trabajo no se tiene evidencias sobre la formación de ese tipo de compuestos, la existencia de más de una transición de estados de oxidación hace que la interpretación de los procesos que tienen lugar en los termogramas se vuelva más complejo [13]. Para los picos a mayor temperatura, los termogramas revelan diferencias significativas en la posición de los picos de consumos de hidrógeno respectivos. Para el catalizador con

estructura amorfa (700(2)), el pico se ubica a 800°C (dado que el catalizador fue preparado por calcinación a 700°C, el pico a 800°C puede estar asociado a la transición sistema amorfo → sistema bifásico). Este hecho indica una mayor integración del cobalto en la estructura amorfa. Por otra parte, el menor consumo de hidrógeno obtenido en los picos de mayor temperatura (en el entorno de 600°C) de los catalizadores con estructura cristalina, evidencian que la segregación del metal de transición es mayor que en el sistema NiLaZr_{sg}.

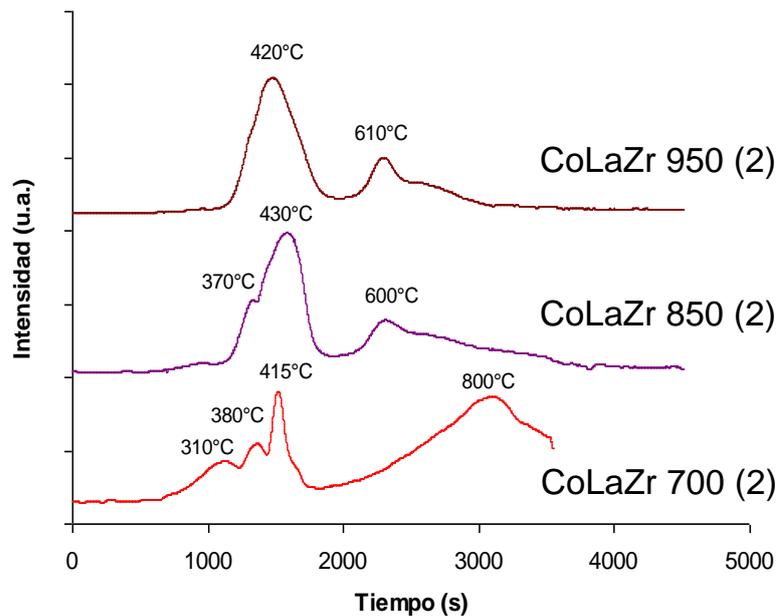


Figura 27. TPR para sistemas CoLaZr_{sg} (Co: 6,6% en peso)

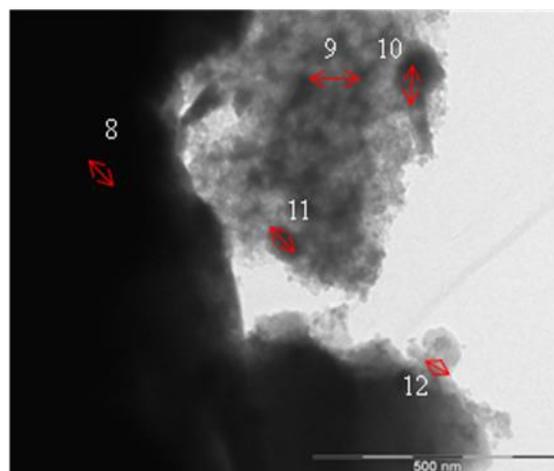
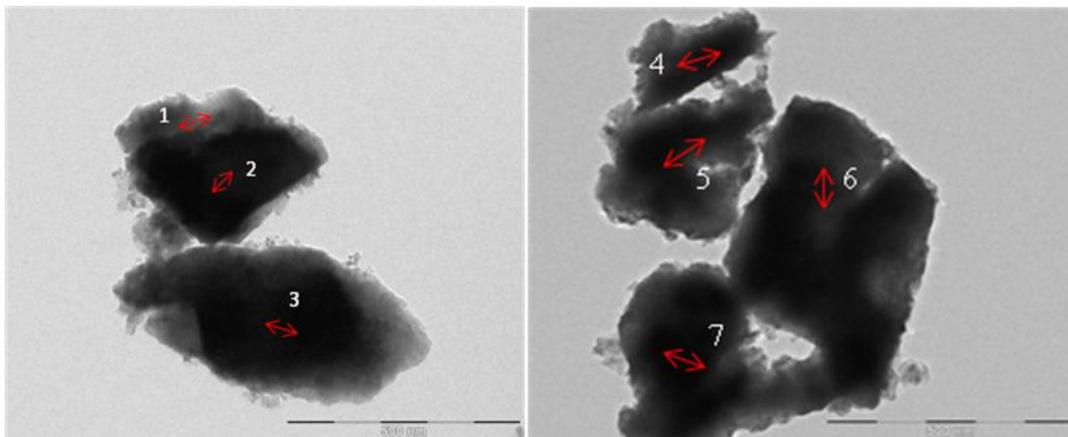
El estudio comparativo de los perfiles de reducción para los sistemas NiLaZr_{sg} y CoLaZr_{sg} permite apreciar zonas de reducción mejor definidas para el sistema CoLaZr_{sg}, lo cual podría explicarse por un mayor grado de homogeneidad de la estructura obtenida para este sistema mediante la técnica de coprecipitación sol-gel empleada.

II.2.2.3 Caracterización por TEM-EDX

La micro-homogeneidad de los catalizadores se estudió por análisis TEM-EDXS con sondas de 200 nm para análisis global elemental (G) y de 14,4 nm para análisis elemental en distintas áreas de las muestras (resultados n°1 a 12). El equipo empleado es TOPCON EM-002B (aceleración de voltaje 200kV).

Las Figuras 28 y 29 presentan los correspondientes micro-análisis para los sistemas en estudio. El valor teórico (T) correspondiente al contenido de los tres metales es de 49,0% para La; 44,4% para Zr; y 6,6% para cada uno de los metales de transición.

Los resultados de análisis elemental presentados en diferentes áreas de las muestras (resultados n° 1 a 12) revelan que, para el caso del cobalto, los contenidos locales de lantano, zirconio y cobalto varían respectivamente entre 57,1 y 62,2%; 30,8 y 35,2%; y 5,8 y 9,3%. Los resultados correspondientes al sistema NiLaZr_{sg} presentan contenidos locales de lantano, zirconio y níquel entre 45,9 y 70,1%; 41,6 y 17,6% y 0,2 y 17,2% respectivamente. Esto indica una más alta micro-homogeneidad para los catalizadores del tipo CoLaZr_{sg} en acuerdo con los resultados obtenidos por DRX donde no se observa el patron de difracción característico del Co₃O₄, indicando una mayor integración del cobalto en la estructura del óxido La-Zr.



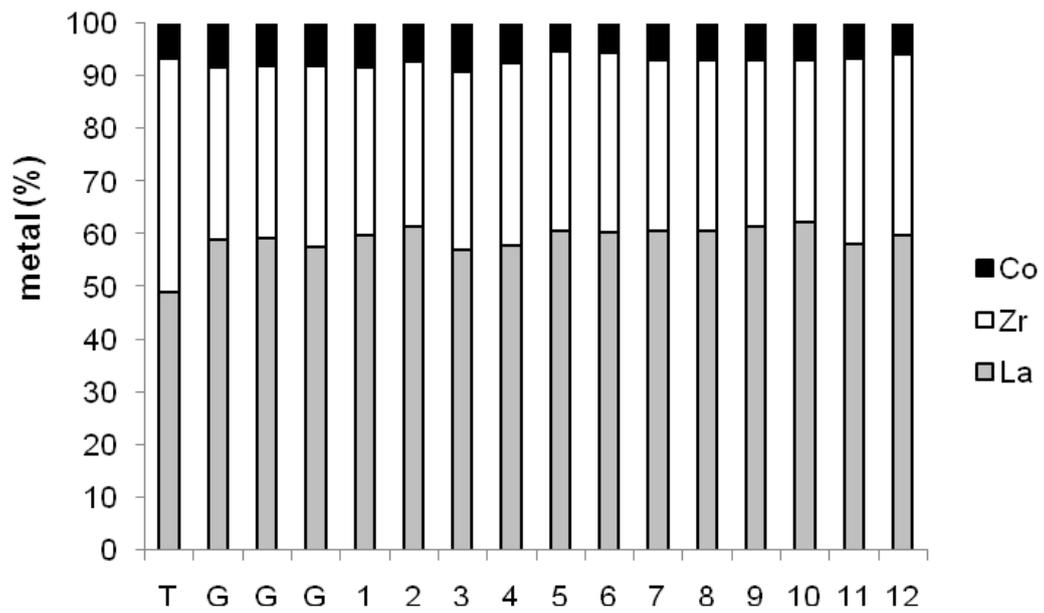
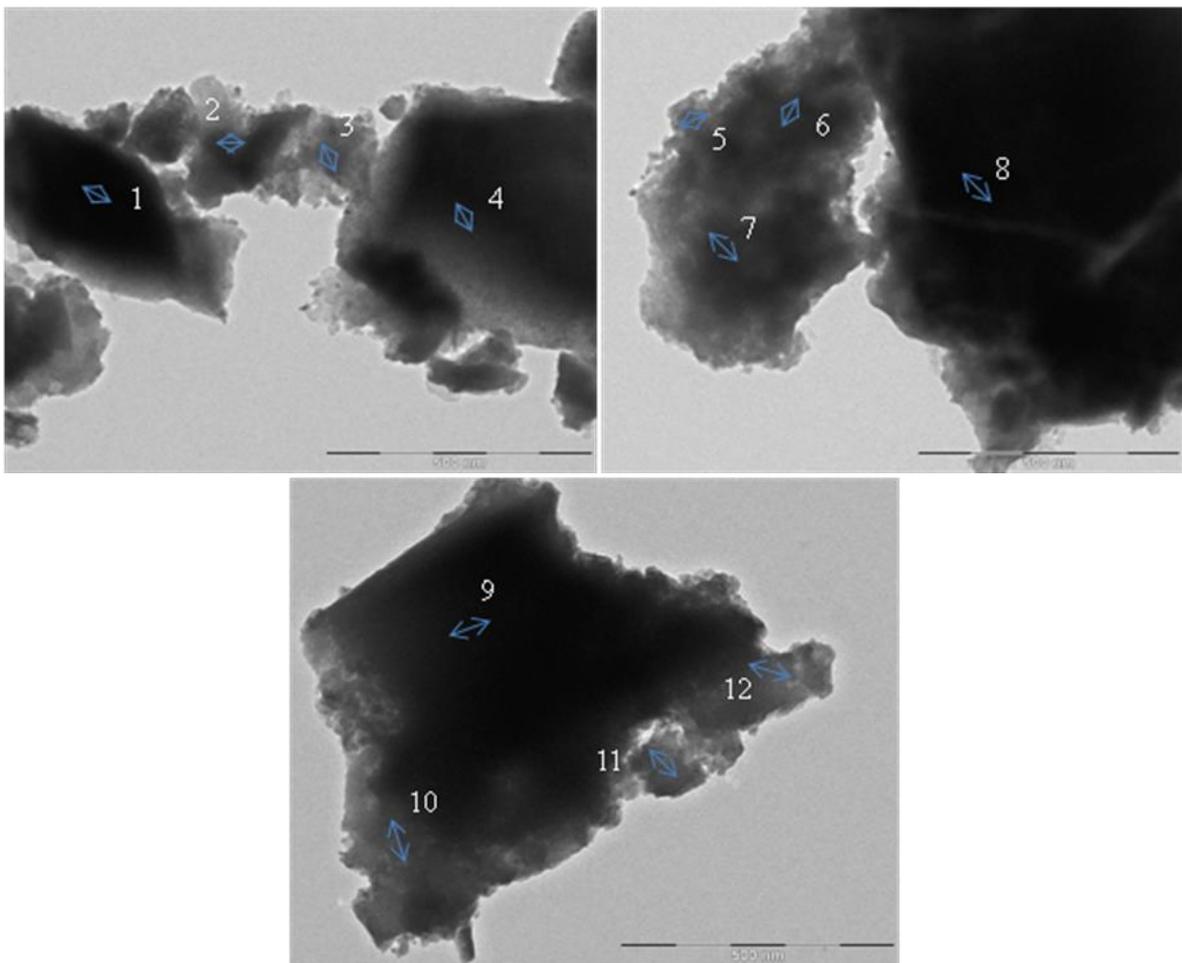


Figura 28. Análisis TEM-EDX para sistemas CoLaZr_{sg}



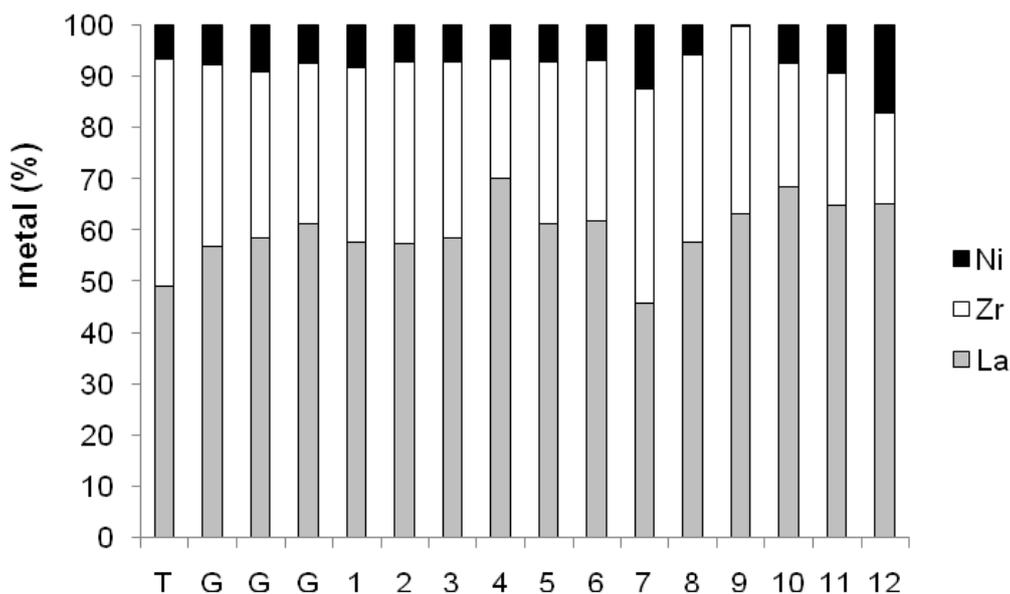


Figura 29. Análisis TEM-EDX para sistemas NiLaZr_{sg}

La mayor heterogeneidad del sistema NiLaZr_{sg} observada por TEM-EDXS está de acuerdo con la mayor complejidad de los correspondientes termogramas de la Figura 26, sugiriendo la existencia de un mayor número de niveles de interacción del níquel con el resto de la estructura.

II.2.2.4 Determinación de Áreas Específicas

El área específica de los catalizadores se determinó por medidas de adsorción – desorción de N₂ a -196°C en un equipo Micromeritics Tristar 3000. A partir de los datos de adsorción se determinó el área específica utilizando el modelo BET (S_{BET}).

En la Tabla 15 se presentan los resultados de áreas específicas (BET) para los sistemas CoLaZr_{sg} y NiLaZr_{sg} (6,6% en peso de Ni y Co) en función de la temperatura de calcinación. En concordancia con los catalizadores obtenidos por coprecipitación con ácido oxálico, estos resultados indican que este tipo de catalizadores presentan áreas específicas relativamente bajas y que las mismas disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación por el proceso de sinterización del material.

Tabla 15. Medidas de Área específica (BET) (m^2/g) para sistemas $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ y $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$

Catalizador	Temperatura de Calcinación ($^{\circ}\text{C}$)		
	500 (6)	700 (2)	850 (2)
$\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$	11,4	3,1	2,6
$\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$	17,2	5,6	1,4

II.2.3 Sistemas Ni-Rh-La-Zr y Co-Rh-La-Zr preparados por el método pseudo sol-gel

Los sistemas de catalizadores con adición de rodio se prepararon con un 1% en peso de rodio y 5,6% de níquel o cobalto.

II.2.3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

El efecto de la adición de Rh al 1% en los sistemas catalíticos no afecta el perfil de difracción de los catalizadores trimetálicos, debido a que la pequeña cantidad agregada del metal noble no se observa en la superficie de las partículas de los catalizadores $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$ y $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$.

Diámetro de partícula

En la Tabla 16 se presentan los valores de los diámetros de partícula de la fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ para los catalizadores $\text{NiRhLaZr}_{\text{sg}}$ y $\text{CoRhLaZr}_{\text{sg}}$. Se observa que estos valores son similares a los de los catalizadores sin adición de Rh. Nuevamente se puede ver que los catalizadores a base de Co sufren la sinterización de partículas (coalescencia) más severamente que los catalizadores a base de Ni alcanzando valores cercanos a 30 nm para el catalizador calcinado a 950°C .

Tabla 16. Diámetro de partícula para los sistemas NiRhLaZr_{sg} y CoRhLaZr_{sg}

T(°C)	D(nm)	
	NiRhLaZr	CoRhLaZr
700	2,1	8
780	7,3	12,7
850	9,9	20,3
950	14,6	28,6

II.2.3.2 Caracterización por Reducción Térmica Programada (TPR)

En las Figuras 30 y 31 se presentan los termogramas para los sistemas NiRhLaZr_{sg} y CoRhLaZr_{sg}. La inclusión de pequeñas cantidades de rodio en los sistemas de metal de transición, tiene gran influencia en el perfil de reducción. Comparativamente con respecto a los TPR de los sistemas sin agregado de rodio (Figuras 25 y 26), en este caso se distingue tanto para el sistema a base de Ni como para el sistema a base de Co una zona de reducción a bajas temperaturas, con picos en el rango de 375°C a 450°C para el catalizador con níquel y 260°C a 380°C para el catalizador con cobalto. Este hecho indica que el rodio promueve una reducibilidad del cobalto y del níquel a menores temperaturas debido al efecto spillover del hidrógeno que ocurre en los metales nobles donde el hidrógeno es primero dissociado en la partícula de Rh y luego convertido en hidrógeno activo que puede migrar hacia las partículas del óxido de níquel o de cobalto [14].

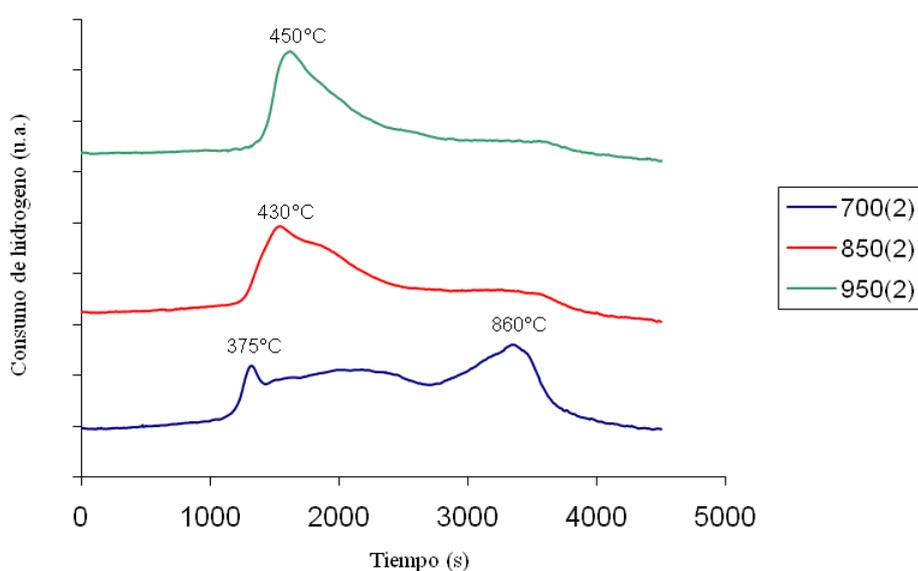


Figura 30. TPR para sistemas NiRhLaZr_{sg}

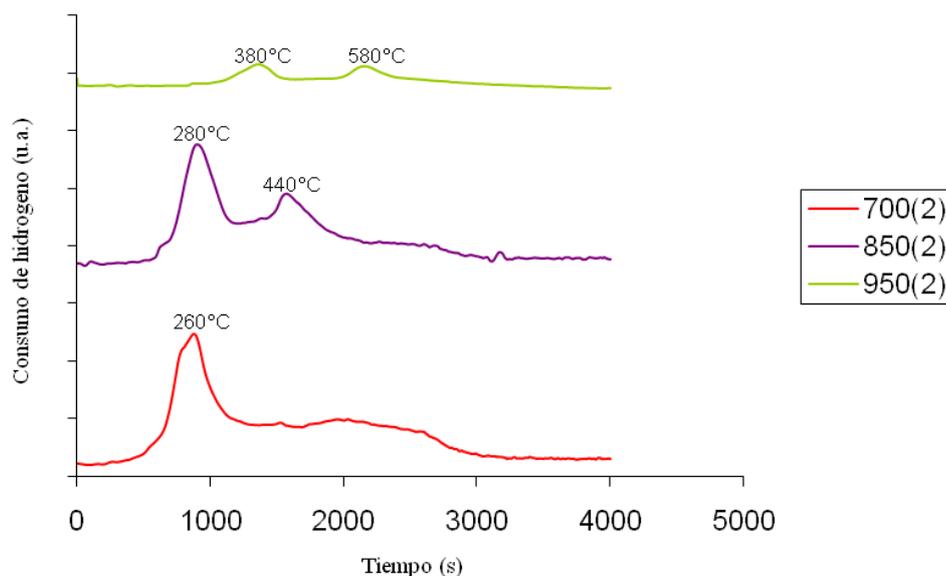


Figura 31. TPR para sistemas CoRhLaZr_{sg}

II.2.3.3 Determinación de Áreas Específicas

En la Tabla 17 se presentan los valores de áreas específicas (BET) para los sistemas NiRhLaZr_{sg} y CoRhLaZr_{sg} en función de la temperatura de calcinación. Los catalizadores con adición de Rh presentaron áreas específicas bajas, del orden de las obtenidas para los catalizadores sin adición del metal noble. Se observa nuevamente la disminución de los valores de BET al aumentar la temperatura de calcinación por el proceso de sinterización.

Tabla 17. Medidas de Área específica (BET) (m²/g) para sistemas NiRhLaZr_{sg} y CoRhLaZr_{sg}

Catalizador	Temperatura de Calcinación (°C)		
	500 (6)	700 (2)	850 (2)
NiRhLaZr	19,2	8,5	2,5
CoRhLaZr	40,3	7,5	2,2

II.2.3.4 Caracterización por TEM-EDX

El valor teórico (T) correspondiente al contenido de los tres metales es de 49,0% para La; 44,4% para Zr; 5,6% para cada uno de los metales de transición y 1% para el metal noble.

Los resultados de análisis elemental presentados en diferentes áreas de las muestras (resultados n° 1 a 12) revelan que, para el caso del sistema NiRhLaZr, los contenidos locales de lantano, zirconio, níquel y rodio varían respectivamente entre 67,6 y 44,7%; 48,3 y 27,0%; 7,7 y 3,6%; y 2,9 y 0,6% . Los resultados correspondientes al sistema CoRhLaZr presentan contenidos locales de lantano, zirconio, cobalto y rodio entre 63,6 y 36,8%; 54,6 y 29,7; 8,9% y 2,8 y 0,6% respectivamente.

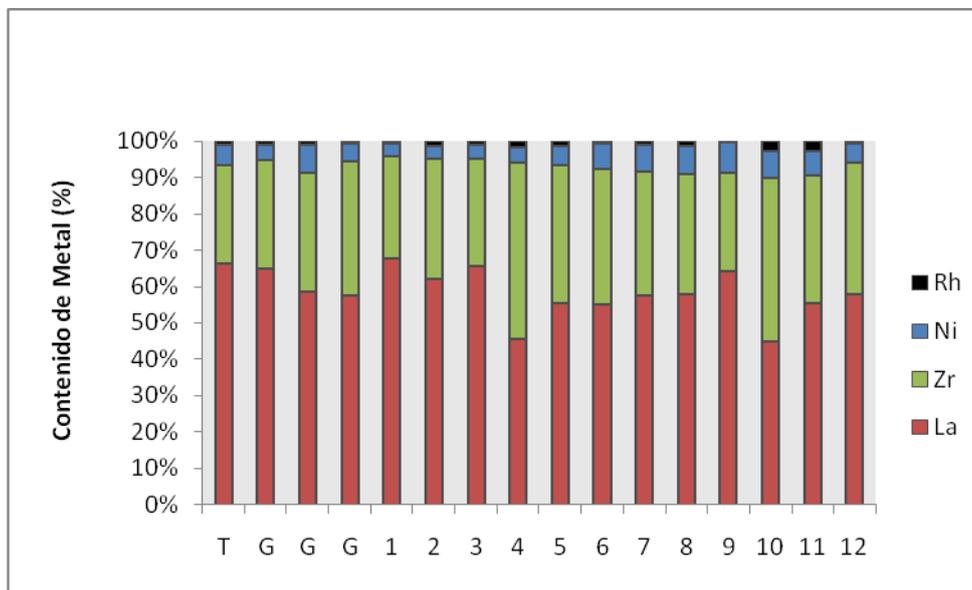


Figura 32. Análisis TEM-EDX para sistemas NiRhLaZr_{sg}

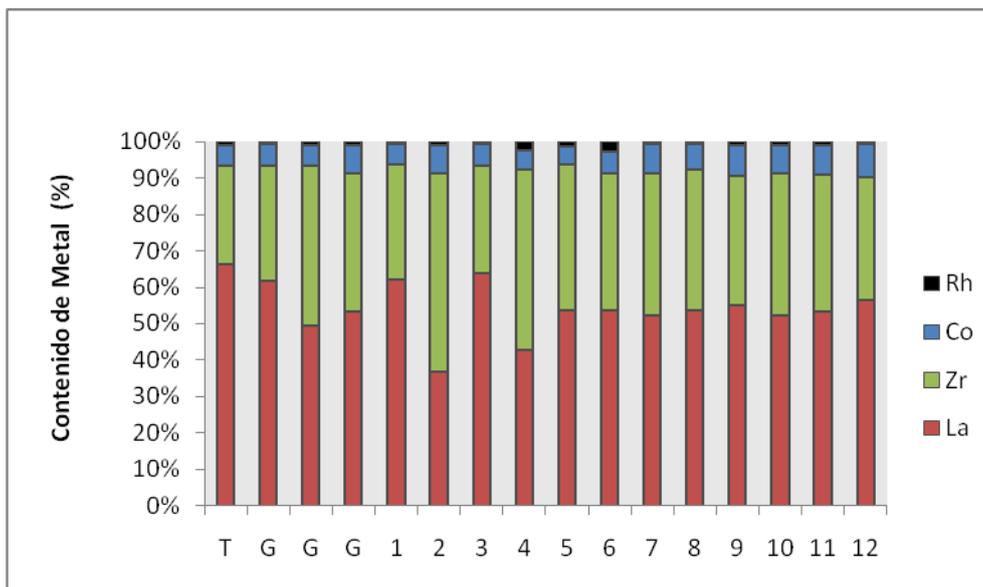


Figura 33. Análisis TEM-EDX para sistemas CoRhLaZr_{sg}

Los catalizadores con adición de Rh presentan una microhomogeneidad comparativa con diferencias poco apreciables en lo que refiere a los sistemas NiRhLaZr_{sg} y CoRhLaZr_{sg}. El catalizador a base de Ni tiene una distribución de los metales de manera heterogénea al igual que el catalizador a base de Co tal como se puede observar a partir de los gráficos de barra (Figuras 32 y 33). El efecto del agregado del metal noble afecta entonces lo visto anteriormente en lo que respecta a la distribución de los metales según las Figuras 28 y 29 donde se observó una mayor microhomogeneidad para el sistema CoLaZr_{sg}.

II.2.3.5 Caracterización por Microscopía SEM

Las microscopías SEM presentan diferencias en lo que respecta a la superficie de los catalizadores NiRhLaZr_{sg} y CoRhLaZr_{sg}. En la Figura 34 se observan las micrografías para el sistema con Co como metal de transición donde se puede apreciar un brillo heterogéneo debido a las partículas de Co₃O₄ que migran desde la estructura amorfa del catalizador. La segregación incipiente del óxido de cobalto queda entonces evidenciada en las imágenes aquí mostradas.

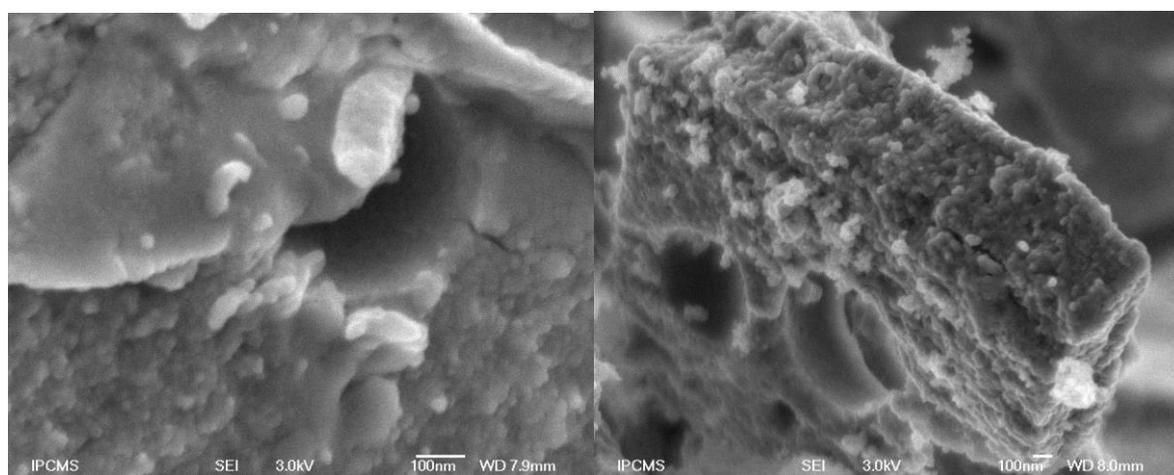


Figura 34. Microscopías SEM para el sistema CoRhLaZr 700(2)

La Figura 35 muestra las microscopías para el sistema NiRhLaZr calcinado a 700°C. Se observa en este caso un brillo homogéneo en el cual no se observan las partículas de NiO en la superficie del catalizador.

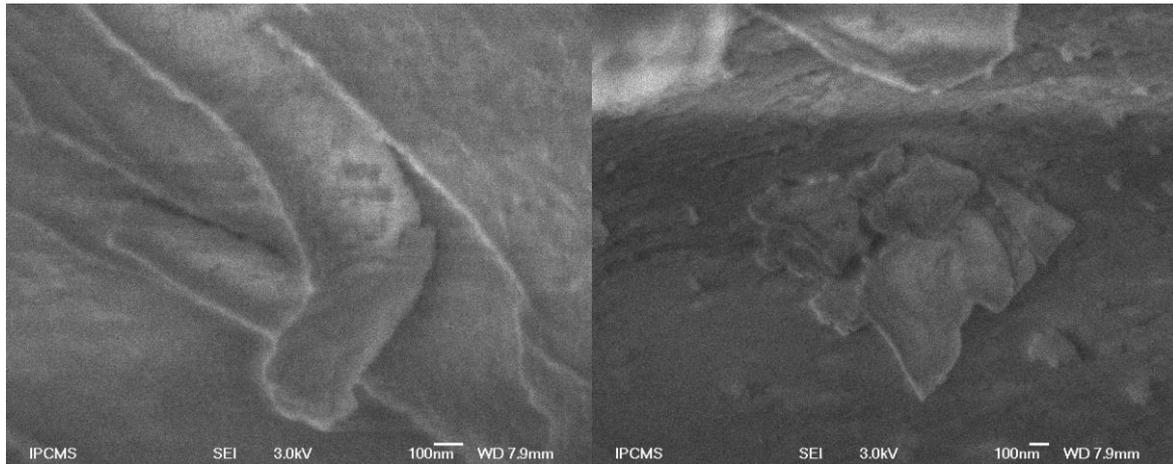


Figura 35. Microscopías SEM para el sistema NiRhLaZr 700(2)

II.2.3.6 Caracterizaciones complementarias del compuesto $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Se realizó un estudio complementario para ver el efecto que tiene el Rh sobre el óxido mixto de lantano y zirconio (al 1% en peso de Rh preparados por la técnica sol-gel), y, se observa que los diámetros de partícula son menores que con respecto a los del óxido mixto de lantano y zirconio. Los valores obtenidos fueron: 2,5 nm a 700°C, 4 nm a 850°C y 7 nm a 950°C. Es decir que el Rh en los sistemas La-Zr retrasa la coalescencia de partículas en este caso.

A partir de la Figura 36 para los TPR de los sistemas $\text{RhLaZr}_{\text{sg}}$, se observa que el Rh promueve la reducibilidad de los carbonatos a temperaturas inferiores a las vistas en la Figura 20. En este caso se observan picos a baja temperatura (entre 280°C y 390°C) correspondientes a carbonatos que están en menor interacción con la estructura amorfa. A temperaturas más altas se observa un pico correspondiente a los carbonatos que están en mayor interacción con la estructura a una $T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$. Para el catalizador calcinado a 850°C se observa un perfil similar al del catalizador calcinado a 700°C aunque en este caso los consumos de hidrógeno fueron menores. Esto está de acuerdo con lo visto anteriormente por DRX donde a esta temperatura la estructura ya está en forma cristalina por lo que la cantidad de carbonatos libres es menor en este caso.

Borer y Prins estudiaron los perfiles de TPR para sistemas Rh- La_2O_3 [15]. Mediante el análisis de espectroscopía de masas mostraron que los picos de TPR de baja temperatura se relacionan con la cantidad formada de CH_4 por encima de 270°C. Asumen que se forma CH_4 a partir de las especies carbonatadas de lantano.

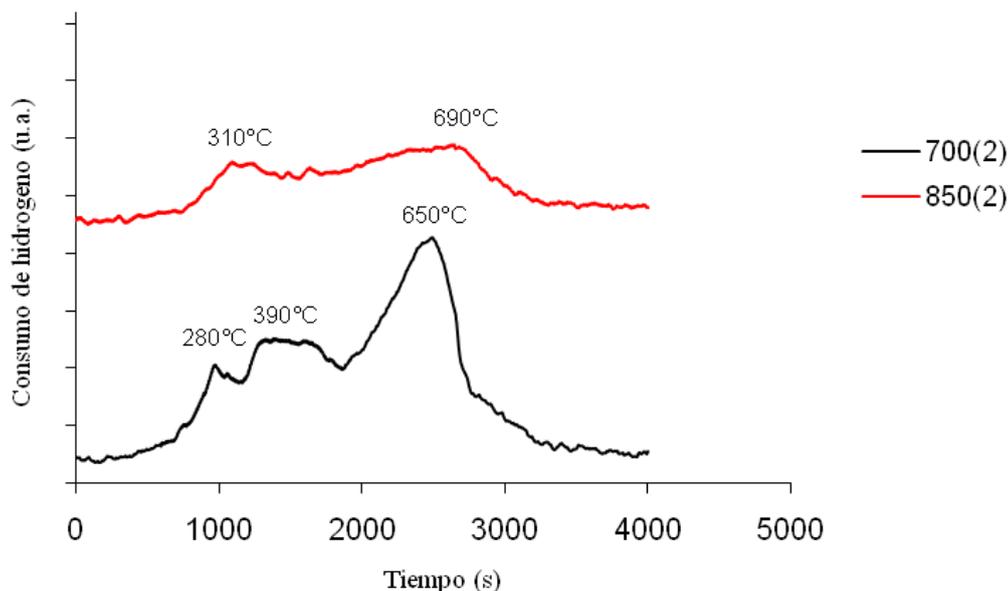


Figura 36. TPR para el sistema Rh-La-Zr

II.2.4. Estudio de la carbonatación de los catalizadores Ni-La-Zr y Co-La-Zr

El óxido de lantano a causa de su carácter básico tiene una fuerte afinidad con el dióxido de carbono para formar carbonatos y hidrogenocarbonatos [9]. Esta fuerte tendencia a carbonatarse puede ser reducida por la formación de la estructura tipo pirocloro.

El estudio de la carbonatación de los catalizadores antes y después de reacción presenta un gran interés para el conocimiento de nuestros materiales catalíticos.

Antes de reacción, dos especies de carbonatos pueden estar presentes en nuestros catalizadores a partir de las preparaciones descritas anteriormente:

- 1- Los carbonatos inherentes a la preparación que no han sido descompuestos luego de las calcinaciones y que clasificamos simplemente como carbonatos.
- 2- Los carbonatos formados en el contacto con la atmósfera luego del enfriamiento de los catalizadores después de la calcinación o en el recipiente que ha sido guardado. Su presencia es un índice de la mala formación o cristalización de la estructura pirocloro ya que es esencialmente el óxido de lantano no ligado a la zirconia que reacciona con el CO₂ atmosférico.

La técnica más sensible para poner en evidencia e identificar los carbonatos es la espectrometría infrarroja. Un estudio hecho por Bernal y al. [16-17] muestra que la reacción de CO₂ sobre La₂O₃ en presencia de agua conduce a diferentes especies donde las bandas de

absorción aparecen en tres rangos del espectro infrarrojo:

- 1- 3600-3200 cm^{-1} : bandas de absorción correspondientes a los hidróxidos de superficie (vibración del enlace O-H)
- 2- 1660-1000 cm^{-1} : bandas de absorción correspondientes a los carbonatos y hidroxicarbonatos de lantano (vibración del enlace C-O)
- 3- 700-600 cm^{-1} : bandas de absorción atribuidas al modo de deformación de los hidróxidos (vibración del enlace La-OH)

Existen varias formas de carbonatos de lantano. La forma hidrogenocarbonato de fórmula $\text{La}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2$ es estable hasta los 400°C y presenta bandas de absorción en: 3600, 1500-1480, 1400-1380, 1060, 860-850, 720-690 y 630 cm^{-1} . Proviene de la carbonatación de la atmósfera por parte del La_2O_3 . Se descompone a alta temperatura para dar el óxido, pasando por las especies intermediarias: $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ y principalmente $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.

El dioxomonocarbonato $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ existe según Turcotte [18] bajo tres formas diferentes: tetragonal (tipo I), monoclinica (tipo II) y hexagonal (tipo III), dando principalmente en el infrarrojo 4 bandas características que se simbolizan como ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 . Estas tres estructuras pueden ser diferenciadas tal como se muestra en la Tabla 18. Estas formas de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ son particularmente estables y se descomponen entre 600 y 800°C según las condiciones de trabajo.

Tabla 18. Bandas de vibración de los compuestos $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

	ν_1 en cm^{-1}	ν_2 en cm^{-1}	ν_3 en cm^{-1}	ν_4 en cm^{-1}
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tipo I	1063 desdoblado 1 vez	880 desdoblado 2 veces	1415 desdoblado 2 veces	680 desdoblado 2 veces
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tipo II	1063 desdoblado 2 veces	880 desdoblado 3 veces	1415 desdoblado 3 veces	680 desdoblado 3 veces
$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ tipo III	1063 desdoblado 1 vez	880 desdoblado 1 vez	1415 desdoblado 1 vez	680 desdoblado 1 vez

Con respecto a los sistemas catalíticos a base de Ni y Co, a partir de los espectros infrarrojos hechos sobre pastillas diluidas en una matriz de KBr se observa que ambos sistemas presentan varias bandas de absorción.

En el caso del sistema NiLaZr 700(2) este catalizador presenta bandas de absorción en 1502, 1488, 1151 y 864 cm^{-1} . El análisis infrarrojo revela entonces la presencia de dioxomonocarbonatos de lantano. Esto confirma que cuando el $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ está mal formado o no cristalizó aún, el agua y el CO_2 de la atmósfera pueden reaccionar con el La_2O_3 o atacar la estructura tipo pirocloro mal cristalizada. Vistos los desdoblamientos de los picos, puede que estemos en una mezcla de estructuras entre la tipo I (tetragonal) y la del tipo III (hexagonal).

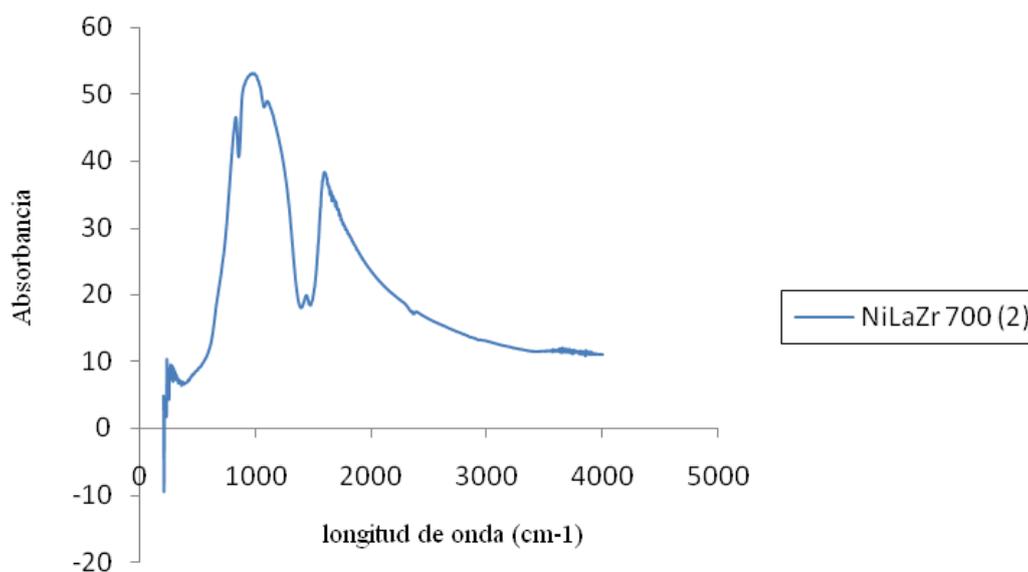


Figura 37. Espectro infrarrojo para el sistema NiLaZr 700(2)

Para el catalizador CoLaZr 700(2) la presencia de bandas de absorción en el espectro infrarrojo no es tan evidente como en el caso anterior.

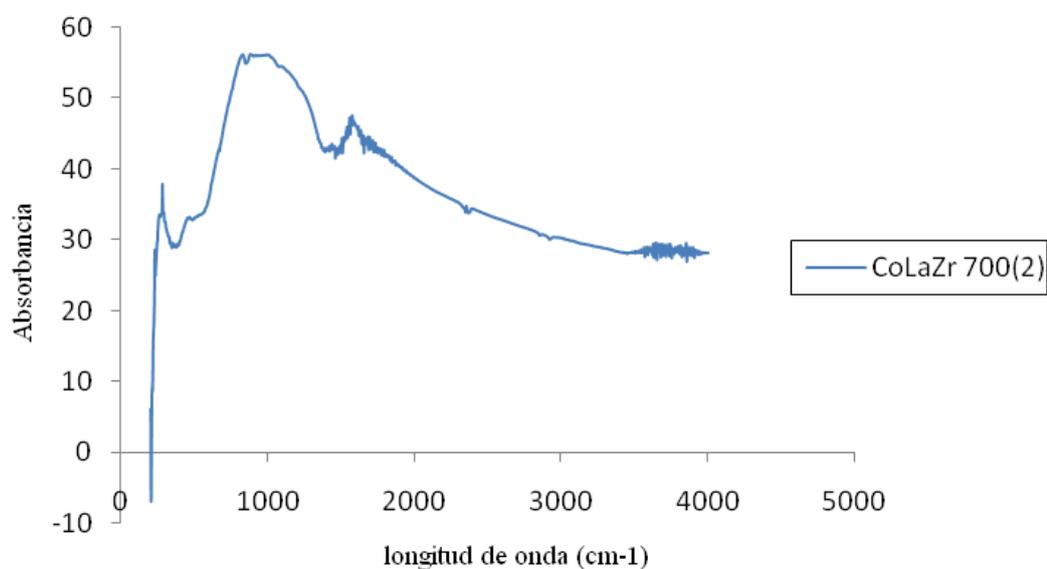


Figura 38. Espectro infrarrojo para el sistema CoLaZr 700(2)

Se observan picos que no están bien definidos aunque se puede notar la presencia de hidroxicarbonatos o dioxomonocarbonatos al igual que en el caso anterior. Los picos en este caso aparecen a: 1527, 1477, 945, 592, 410 cm^{-1} . Puede que la diferencia entre los dos catalizadores sea debida a la formación incipiente que tiene la estructura tipo pirocloro para el caso del cobalto como se observó en la Figura 25. Es decir que el contenido de La_2O_3 libre en este caso es menor que en el anterior y por tanto las bandas de absorción son cualitativamente inferiores a las del catalizador a base de Ni.

Bibliografía

- [1] Caballero Suárez L.M., “Introducción a la Catálisis Heterogénea” 172-173.
- [2] Caballero Suárez L.M., “Introducción a la Catálisis Heterogénea” 181-182.
- [3] http://www.tesisenxarxa.net/TDX/TDR_UC/TESIS/AVAILABLE/TDR-1026105-172303//3de5.VKcap3.pdf
- [4] Vargas J.C., Tesis en Química, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 2005.
- [5] Cuevas R., Métodos de Preparación de catalizadores sólidos, unidad 3: Preparación de catalizadores soportados.
- [6] Kieffer R., Poix P., Harison J., Leichleiter L., Proceedings of the International Conference on CO₂ Utilisation, Bari, Italy, 26-30, September 1993, p. 85-94
- [7] Andriamasinoro D., Kieffer R., Kiennemann A., Rehspringer J.L., Poix P., Vallet A., Lavalley J.C., J. Mat. Sci 24 (1989) 1757
- [8] Bussi J., Parodi S., Irigaray B., Kieffer R., App. Catal. A: General, 172(1) (1998) 117-129.
- [9] Udrón L., Tesis en Química, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 1997.
- [10] Sleight A.W.; Inorg. Chem. 7 (1968) 1704
- [11] García Lovera R., “Caracterización Textural de Adsorbentes”, Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
- [12] Rodríguez Nino G., Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2004.
- [13] Vargas J.C.; Libs S.; Roger A.C.; Kiennemann A., Catal. Today 2005, 107-108, 417.
- [14] Profeti L., Ticianelli E., Assaf E., J. Power Sources 175 (2008) 482–489.
- [15] Borer, A., Prins, R., J. Catal.. 144 (1993),439.
- [16] Bernal S., Botana F.J., Garcia R., Rodriguez-Izquierdo J.M., Termochimica Acta 66 (1983) 139
- [17] Bernal S., Diaz J.A., Garcia R., Rodriguez-Izquierdo J.M., Journal of Materials. Sciences. 20 (1985) 537.
- [18] Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eyring L., Inorganic Chemistry (2) 8 (1969) 238.

III. REACTIVIDAD DE SISTEMAS CATALÍTICOS Ni-La-Zr y Co-La-Zr.

En este capítulo se reporta los resultados del estudio de los óxidos trimetálicos NiLaZr y CoLaZr como catalizadores en el reformado de etanol con vapor de agua para la producción de hidrógeno. Para ello se utilizaron parámetros de actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los sistemas en distintas condiciones de relación agua-etanol siendo éste un factor importante ya que de éste depende en alto grado el costo económico de la conversión. A continuación se definen los términos de actividad, selectividad y estabilidad que emplearemos en este capítulo.

Actividad Catalítica:

Es la propiedad referida a la velocidad con la cual se induce a la reacción a tener lugar en el sentido espontáneo que queda determinado por parámetros termodinámicos y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse usualmente elevando la temperatura aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables.

Selectividad de un catalizador:

La selectividad es una medida de la extensión en la que el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador y por lo cual se debe hablar de la selectividad en condiciones específicas de operación. La selectividad se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados.

Estabilidad:

La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil de un catalizador. Un buen catalizador debe permanecer inalterable por un largo tiempo de funcionamiento.

Según las definiciones anteriores y para los cálculos en este capítulo, definimos los parámetros de conversión, selectividad y rendimiento.

Conversión: es la relación entre los moles de etanol convertidos y los moles de etanol alimentados.

$$X = \frac{\text{moles EtOH convertidos}}{\text{moles EtOH alimentados}} \times 100$$

Selectividad: la selectividad hacia hidrógeno es la relación entre los moles de H₂ producidos y los moles de EtOH entrantes al sistema.

La definición de Selectividad queda expresada en este caso como:

$$S(\text{mol H}_2 / \text{mol EtOH}) = \frac{\text{Flujo N}_2 \text{ (l/h)} \times 1 \text{ mol N}_2 / 24 \text{ l} \times (A_{\text{H}_2} / A_{\text{N}_2})}{\text{mol EtOH} / \text{h}}$$

Siendo A_{H₂} el área corregida de hidrógeno determinada en el cromatógrafo y A_{N₂} el área corregida de nitrógeno determinada en el cromatógrafo.

Rendimiento: La distribución del producto i en la fase gaseosa, se calcula a partir de las áreas corregidas en los cromatógrafos de todos los productos incluyendo el hidrógeno.

$$\text{Producto (i) en la fase gaseosa (\% molar)} = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100$$

III.1 Modo de ensayo

En una primera etapa se ensayaron los catalizadores Ni-La-Zr al 17% en peso de Ni preparados por el método de impregnación húmeda y coprecipitación con ácido oxálico. Estos estudios se realizaron en el *Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay*.

Las condiciones de ensayo aplicadas para la reacción de reformado de etanol con vapor de agua fueron las siguientes:

- $m_{\text{cat}} = 100\text{mg}$
- Reducción in situ con un flujo de hidrógeno puro ($20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 650°C por 1 hora
- Flujo de Argón como gas carrier de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- La temperatura se ajusta a la temperatura de reacción (500°C o 650°C)
- La solución de EtOH – H₂O se inyectó mediante una bomba de jeringa en un precalentador a 150°C y se vaporizó totalmente en la corriente de argón.
- El flujo de la mezcla EtOH:H₂O utilizado fue de $0,769\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$
- La relación molar EtOH:H₂O empleada fue de 1:9
- Los productos gaseosos de reacción (H₂, CO, CO₂ y CH₄) fueron analizados on-line por cromatografía gaseosa dotado de una columna Carboxene a 140°C y detectores de ionización por llama y conductividad térmica

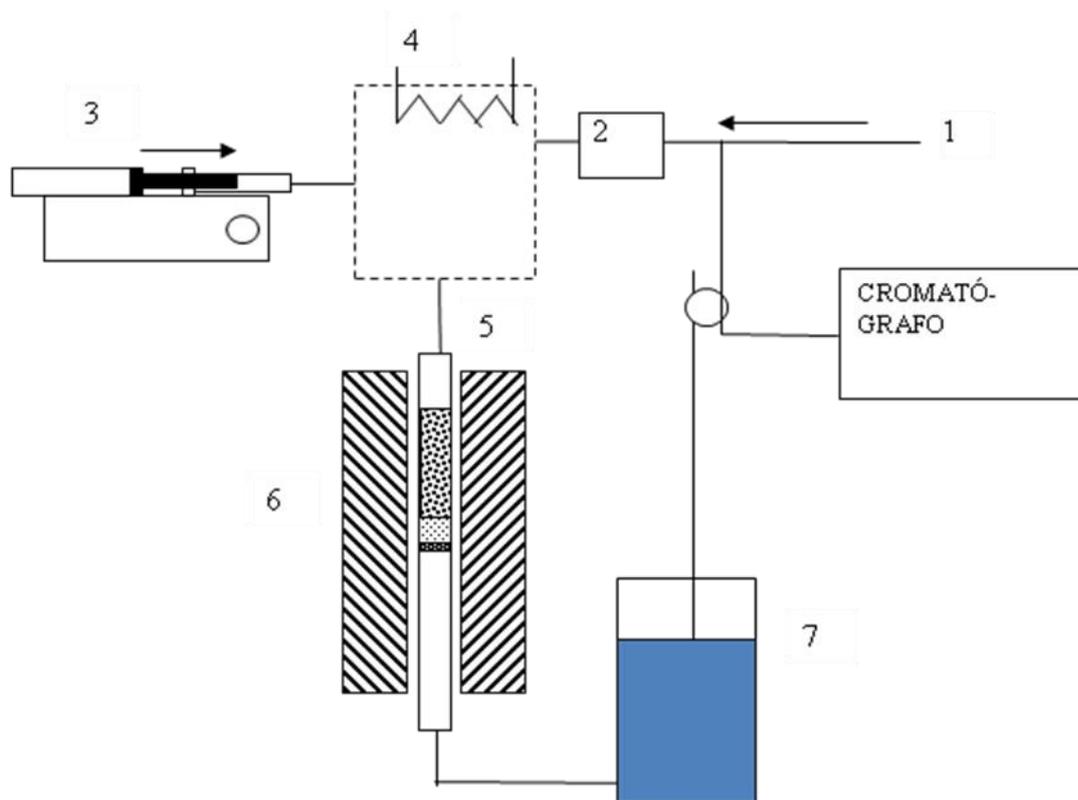
En la Figura 39 se presenta un esquema del sistema operativo utilizado en el estudio de la reactividad catalítica.

En una segunda etapa se realizaron ensayos catalíticos en el *Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Université de Strasbourg* de los catalizadores preparados por la técnica sol-gel.

Las condiciones de reacción que se llevaron a cabo fueron las siguientes:

- $m_{\text{cat}} = 100\text{mg}$
- Reducción in situ de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ en una corriente de hidrógeno puro a 650°C durante 1 hora.
- Flujo de argón de $13\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Flujo de nitrógeno de $7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (referencia interna)
- Relación molar EtOH:H₂O de 1:6

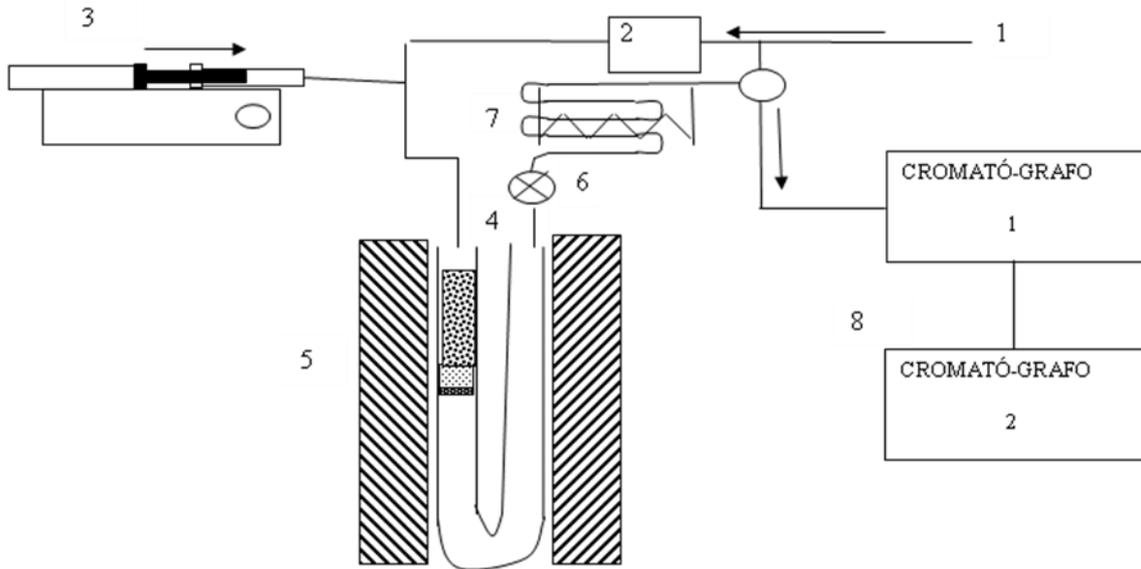
- Flujo de la mezcla EtOH:H₂O de 0,769 mL.h⁻¹ utilizando una bomba de jeringa
- Los productos gaseosos de reacción se analizaron on-line utilizando un equipo Perichrom 2363 dotado de una columna Hayesep Q (Cromatografo 1) y un equipo Varian 3400 equipado de una columna de tamiz molecular de 5Å (Cromatografo 2).



- 1. Argón
- 2. Controlador de flujo
- 3. Bomba de jeringa para alimentación de solución acuosa de etanol
- 4. Calentador
- 5. Reactor
- 6. Horno
- 7. Trampa Agua-Hielo

Figura 39. Esquema de sistema operativo en Uruguay

En la Figura 40 se observa un esquema del sistema operativo utilizado para los estudios de reactividad catalítica en esta segunda parte del trabajo.



- 1.Argón
- 2.Regulador de Flujo
- 3.Bomba de Jeringa para alimentación de solución acuosa de etanol
- 4.Reactor tubular de cuarzo
- 5.Horno
- 6.Válvula de 2 vías
- 7. Calentador
- 8. Sistema Cromatográfico en serie

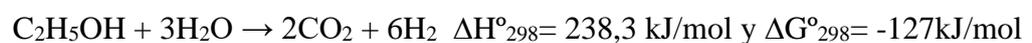
Figura 40. Esquema de sistema operativo en Francia

A diferencia del primer esquema donde se muestra la operativa de trabajo realizada en Uruguay, en el LMSPC de Estrasburgo fue posible determinar un conjunto más amplio de productos de reacción que incluye acetaldehído, acetona y etileno. Ello fue posible mediante calefaccionamiento de la línea de salida del reactor de forma de evitar la condensación de dichos productos antes de su llegada a la cámara de inyección del cromatógrafo.

III.2 Ensayos de reformado

III.2.1 Aspectos Termodinámicos

La ecuación estequiométrica del reformado de etanol con vapor de agua es la siguiente:



Las variables que más influyen sobre la posición de equilibrio termodinámico son:

- Temperatura
- Presión
- Relación molar EtOH-H₂O

Basándose en la estequiometría de la reacción y en los valores de los parámetros termodinámicos indicados, la producción de hidrógeno es favorecida por altas temperaturas, bajas presiones y altas relaciones agua-etanol

Estudios termodinámicos más detallados han tenido en cuenta otros compuestos que, además de H₂ y CO₂, se encuentran presentes entre los productos: monóxido de carbono, metano, etileno, acetaldehído, ([1-5]; Vasudeva y col., [2]; Fishtik y col., [3]; Comas y col., [4]; Mas y col., [5]). Estos estudios muestran que el reformado de etanol es factible para temperaturas superiores a 230°C., en cantidades dependientes de las condiciones de reacción.

En la Figura 41 se presenta la selectividad en H₂ (expresada como moles de H₂ por mol de EtOH) y se observa que la misma aumenta al aumentar la temperatura y la relación molar agua-etanol. En la Figura 42 se observa las fracciones molares de los distintos productos de reacción en función de la temperatura donde se muestra que a partir de 500K se comienza a producir H₂.

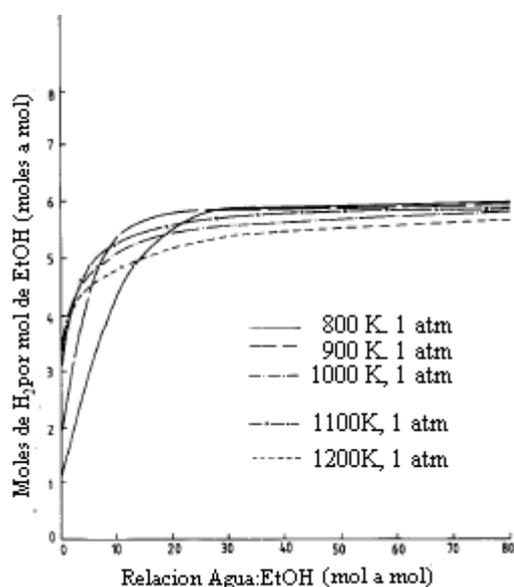


Figura 41. Selectividad en H₂ (expresada como moles H₂ por mol de EtOH) en función de la relación molar Agua:EtOH para distintas temperaturas.

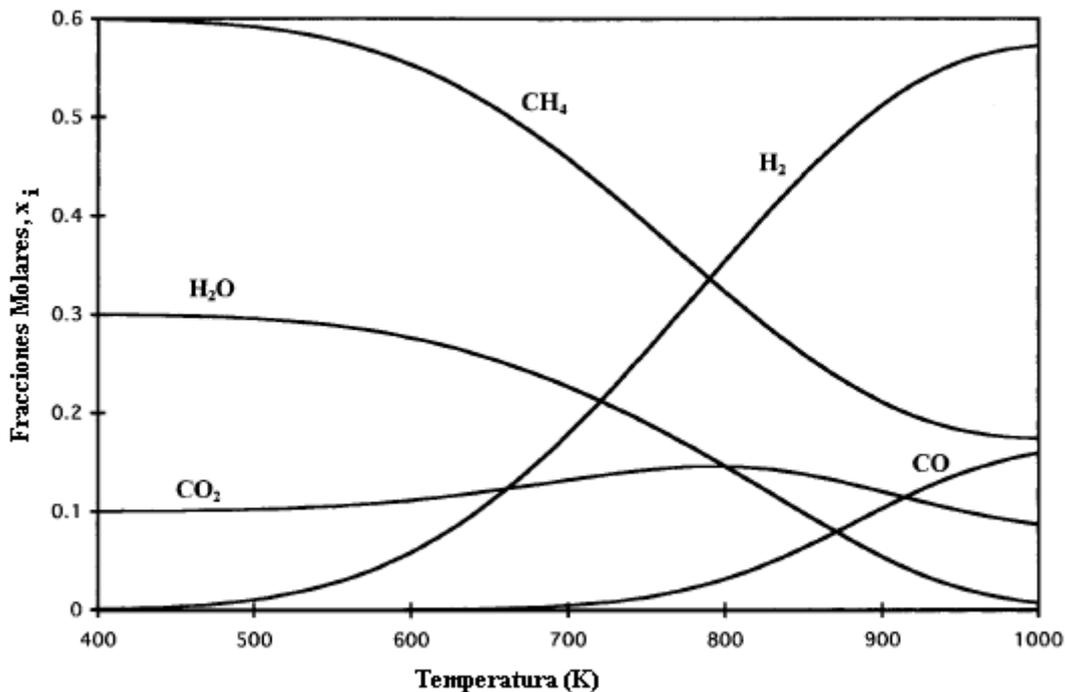


Figura 42. Fracciones molares de los distintos productos de reacción con respecto a la temperatura a $P=1$ atm y una relación Agua-EtOH de 3 a 1.

El efecto de los parámetros operativos sobre la composición de equilibrio puede determinarse mediante métodos estequiométricos [5] o no estequiométricos [1,2].

Mediante la técnica no estequiométrica, la composición de equilibrio del sistema se encuentra mediante minimización directa de la energía libre de Gibbs para un conjunto de especies químicas sin especificar las posibles reacciones que podrían tener lugar en el sistema. Por otro lado, la técnica estequiométrica, describe al sistema mediante un conjunto de reacciones estequiométricamente independientes, las cuales son elegidas arbitrariamente a partir de un conjunto de reacciones posibles. Fishtik y col. [3] sugieren que estudiar el sistema eligiendo arbitrariamente el conjunto de reacciones químicas puede conducir a conclusiones erróneas y proponen un análisis mediante reacciones de respuesta, metodología que es independiente del conjunto inicial de reacciones. Esta metodología permite detectar las reacciones dominantes para utilizarlas en estudios termodinámicos o análisis cinéticos subsecuentes.

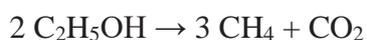
Los efectos de la presión (1-9 atm) en la producción de hidrógeno y metano fueron estudiados por García y Laborde [1]. El estudio mostró que la producción de hidrógeno se incrementa si se aumenta la temperatura pero este aumento es mucho mayor a condiciones atmosféricas que a presiones superiores. Este estudio también muestra que la concentración de metano en la corriente de productos disminuye con la disminución de la presión. A una temperatura de

527°C y una relación molar Agua/Etanol de 1, el contenido de metano fue del 32% a presión atmosférica y del 40% para una presión de trabajo de 3 atm. La relación de hidrógeno a metano se incrementa para una relación molar de 10, a una presión de 1 atm y temperaturas cercanas a los 427 °C. A presión atmosférica y temperaturas cercanas a los 327 °C, la producción de hidrógeno alcanza un máximo con mínima producción de CO para una relación Agua/Etanol de 10.

En los estudios termodinámicos realizados por Vasudeva y col. [2], se reporta que en todo el rango de condiciones consideradas (de 527°C a 927°C y 1atm), se obtuvo una conversión casi completa del etanol y solamente trazas de acetaldehído y etileno estuvieron presentes en la mezcla de productos en equilibrio. Para una relación molar Agua/Etanol en la alimentación de 20, la relación de moles de hidrógeno producidos a moles de etanol consumidos fue de 5,56 (a 527°C, 1 atm) comparados con el máximo estequiométrico alcanzable de 6.

Metano y monóxido de carbono también disminuyeron considerablemente cuando la relación Agua/Etanol en la alimentación se incrementó de 10 a 20 (a 527°C y 1atm). También reportan que para una relación molar de 20, un incremento en temperatura de 525 a 925 °C disminuye las cantidades en equilibrio de metano y CO₂, pero aumenta la cantidad de monóxido. Los rendimientos a acetaldehído, etileno y carbón, los cuales se encuentran en cantidades muy pequeñas no se vieron afectados. Para un incremento en temperatura de 527 a 627°C la producción de hidrógeno inicialmente aumentó desde 5,56 a 5,72 moles por mol de etanol consumido, y disminuyó a 5,17 al alcanzar los 927°C. También muestran que a bajos contenidos de agua (menos de 10 moles de agua/mol de etanol) y temperatura constante a 727 °C, los rendimientos de metano y monóxido de carbono aumentan con la presión mientras el rendimiento de hidrógeno disminuye sustancialmente.

Fishtik y col. [3], analizan el reformado de etanol con vapor mediante la metodología de las reacciones de respuesta arribando a conclusiones similares. El análisis termodinámico fue realizado basado en las siguientes especies: C₂H₅OH y H₂O como reactivos, y CO₂, H₂, CO, CH₄ como productos de reacción. Concluyen que a pequeñas cantidades de agua, en todo el rango de temperaturas, las reacciones predominantes son las que descomponen el etanol a metano:



La primera de las reacciones es dominante a bajas temperaturas mientras que la segunda se ve favorecida a temperaturas superiores. La reacción de reformado de etanol más deseada llega a ser predominante a altas relaciones Agua/Etanol. Un incremento en la cantidad de agua también tiene el efecto de aumentar la extensión de la *water-gas-shift* ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) y el reformado de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), reduciendo de esta manera la formación de los productos no deseados CO y CH₄. Respecto a la formación de H₂ establecen que ésta disminuye al aumentar la presión y aumenta al incrementar la cantidad de agua, mientras que al variar la temperatura la producción de H₂ presenta un máximo.

Comas y col. [4] analizan termodinámicamente, mediante minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, el reformado de etanol con vapor combinado con la separación del CO₂ producido utilizando óxido de calcio como absorbente. El análisis es realizado en el rango de temperaturas de 500-800°C, relaciones molares de agua-etanol entre 2-10 y para presiones comprendidas entre 1-25 atm. El comportamiento del sistema frente a la presión y la relación de reactivos es similar al obtenido sin absorbente, sin embargo el efecto de la temperatura difiere: mientras la producción de hidrógeno sin CaO se ve incrementada entre los valores de 700-900 °C, el reformado en presencia de CaO alcanza la mayor producción de hidrógeno a menor temperatura entre 500 y 700 °C. La adición del CaO enriquece la producción de hidrógeno reduciendo la concentración de CO.

Mas y col. [5] realizan un análisis termodinámico utilizando el método estequiométrico considerando acetaldehído y etileno como compuestos intermedios. La concentración de CO en la mezcla en equilibrio se estudia asumiendo dos escenarios diferentes, CO o CO₂ como producto primario. Según los resultados obtenidos recomiendan un catalizador activo para la reacción WGS si el CO es un producto primario, por otra parte si el CO₂ es un producto primario y el reformado de etanol se lleva a cabo en condiciones que favorecen la inversa de la WGS, el catalizador debe ser inactivo a la reacción WGS. Analizan además la factibilidad de formación de coque concluyendo que a temperaturas moderadas se debe trabajar por arriba de 3 moles de agua por mol de etanol para evitar la formación de éste.

Los diversos autores llegan a conclusiones similares a pesar de los diversos enfoques utilizados. Mediante simulación realizada en un simulador termodinámico con la técnica no estequiométrica (minimización directa de la energía libre de Gibbs, programa Prosim) los resultados a los que llegamos son similares a los obtenidos por los trabajos mencionados previamente. Sin embargo hay que resaltar que estos valores representan condiciones de equilibrio y pueden no coincidir con los resultados experimentales encontrados en la

literatura, dado que las condiciones operacionales realizadas en pequeños reactores de lecho compacto muchas veces se encuentran en condiciones diluidas y con grandes velocidades espaciales. Además, la formación de ciertas especies, como por ejemplo el CH₄, puede ser excluida por un catalizador selectivo.

Las conclusiones de los distintos estudios termodinámicos reseñados se encuentran en razonable concordancia con los resultados experimentales obtenidos por nosotros y que se detallan en la siguientes Tabla y Figura:

Tabla 19. Valores de Equilibrio Termodinámico (Programa Prosim)

Temperatura (°C)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
300	26,27	24,96	0,05	48,72
350	40,63	24,86	0,19	34,33
400	53,36	24,56	0,58	21,50
450	62,92	23,92	1,44	11,72
500	69,12	22,83	2,90	5,15
550	72,22	21,49	4,68	1,61
600	73,05	20,28	6,29	0,38
650	72,99	19,23	7,70	0,09
700	72,73	18,24	9,02	0,02
750	72,43	17,30	10,27	0,01

En la Figura 43 se presenta la gráfica con los porcentajes en fase gas calculados para cada uno de los productos de reacción.

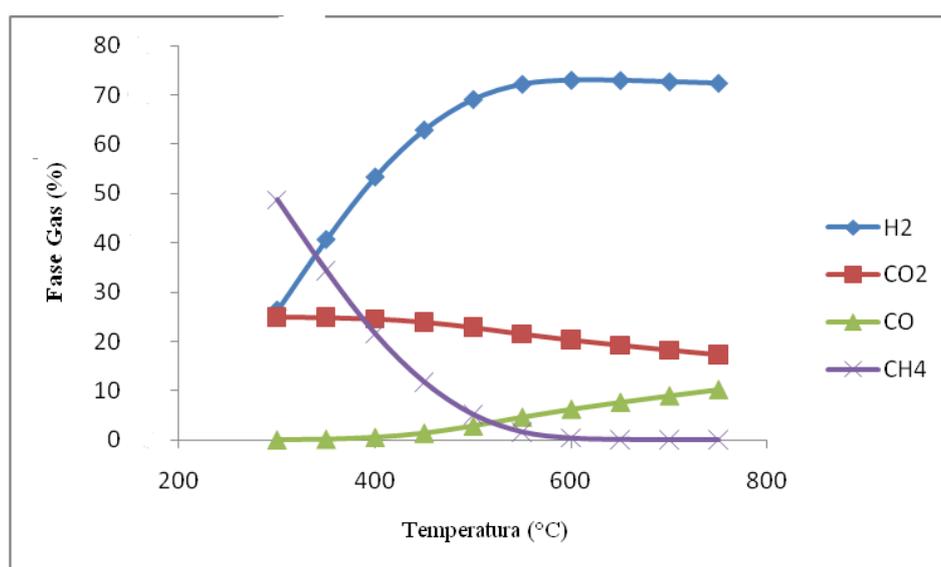


Figura 43. % Fase Gas vs Temperatura para valores de equilibrio termodinámico

III.2.2 Ensayos Catalíticos de catalizadores de Ni preparados por impregnación húmeda (Ni/LaZr)

Todos los catalizadores Ni/LaZr fueron preparados con 17% en peso de Ni y sometidos a diferentes tratamientos térmicos tanto del soporte como luego de la impregnación con la sal de Ni. Los catalizadores impregnados se denominaran en función de las temperaturas de calcinación del catalizador y del soporte. A modo de ejemplo, en un catalizador Ni/LaZr 700-500 el soporte fue calcinado a 700°C y la temperatura de calcinación final fue 500°C.

III.2.2.1 Ensayos preliminares realizados con un catalizador Ni/LaZr700-500.

El catalizador Ni/LaZr 700-500 fue estudiado a distintas temperaturas de reacción ($m_{\text{cat}}=100\text{mg}$) donde se observó que el flujo molar de H_2 aumenta con la temperatura de reacción (Figura 44). La conversión de etanol fue de 61% a 300°C y de 100% a 500°C. Se encontró acetaldehído como producto intermediario de reacción a 300°C y 400°C.

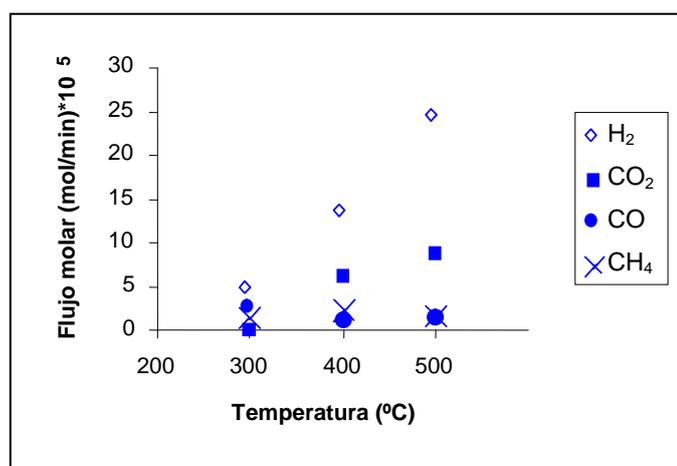
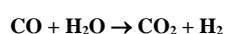
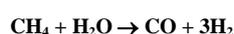
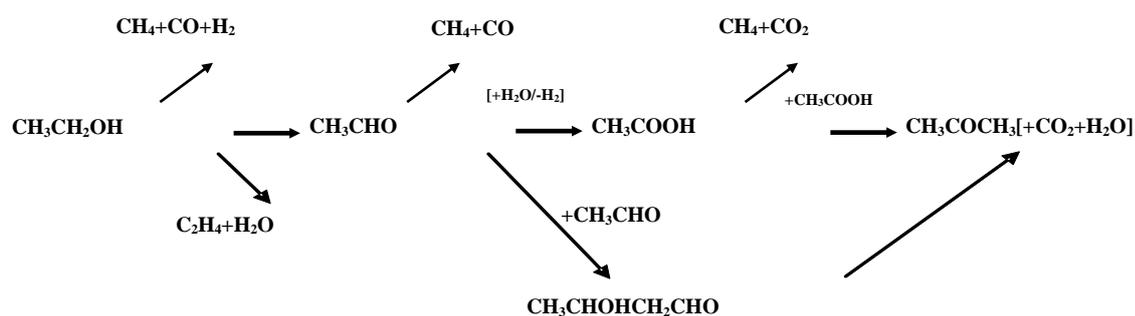


Figura 44. Flujo molar de H_2 en función de la temperatura para un catalizador Ni/LaZr 700-500

Estos resultados son representativos del aumento de actividad catalítica que experimentan estos catalizadores con el aumento de temperatura, siguiendo lo esperado por el análisis termodinámico mostrado en la sección anterior.

En el Esquema I se muestra el mecanismo de reacción para el reformado de etanol donde se observa al acetaldehído como primer intermediario resultante de la deshidrogenación del etanol.

Mecanismo de reacción:



Esquema I. Mecanismo de reacción para el reformado de etanol con vapor de agua

En el mecanismo de reacción se muestran las reacciones de vaporeformado de metano ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$) y la water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) que tienen una importancia primordial ya que luego se van a utilizar para explicar el comportamiento de los catalizadores en cuanto a las distribuciones de los productos de reacción que se obtienen en la reacción de vaporeformado de etanol.

En la Figura 45 se observa el comportamiento de un catalizador Ni/LaZr 700-500 para distintas masas de catalizador a una temperatura de reacción de 500°C .

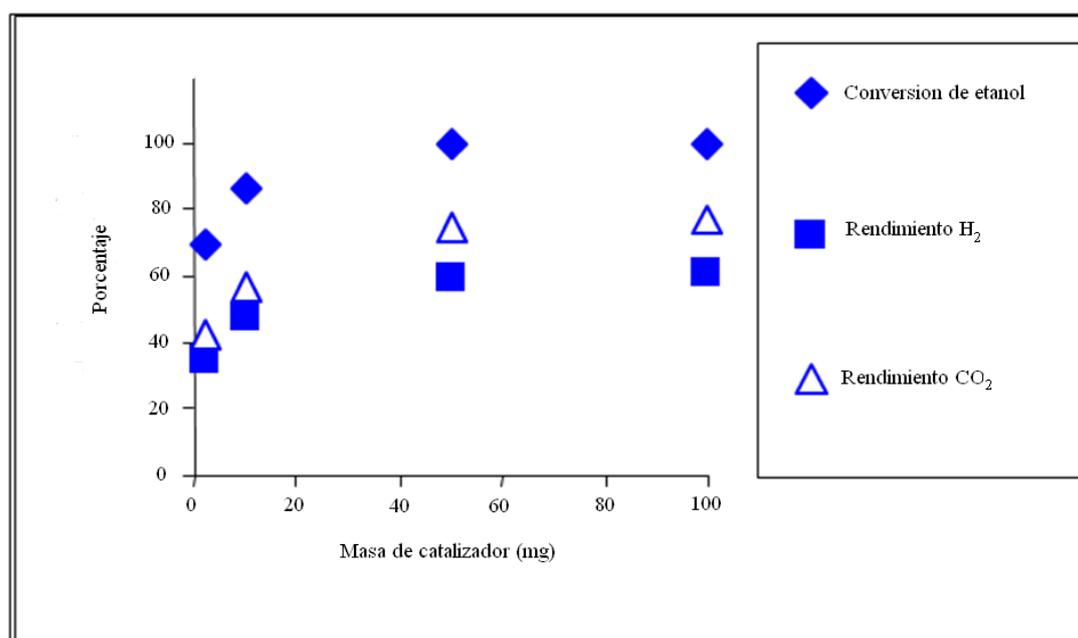


Figura 45. % de Rendimiento y Conversión de Etanol en función de la masa de catalizador Ni/LaZr 700-500

Para 50mg de catalizador se obtuvo el 100% de conversión de etanol y se alcanzaron condiciones cercanas al equilibrio termodinómico en las reacciones que involucran H₂ y CO₂. La actividad catalítica no reflejó cambios en los ensayos evaluados con masas del catalizador superiores a 50 mg referentes a los rendimientos en H₂ y CO₂. Con masas inferiores a 50 mg, se observó una menor actividad del catalizador con conversiones de etanol de 69% para 2 mg y 86% para 10 mg respectivamente.

III.2.2.2 Ensayos con un catalizador Ni/LaZr700-700

En la Tabla 20 se presenta la composición de la mezcla gaseosa para los 4 productos analizados (H₂, CO₂, CO, CH₄). Se observa una composición relativamente constante en las 2 horas de reacción, un alto rendimiento hacia la producción de hidrógeno así como una baja producción de metano y monóxido de carbono.

Tabla 20. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-700 en reacción a 500°C

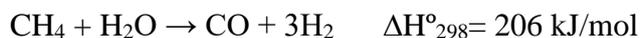
Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	65,9	27,8	1,2	5,1
60	65,2	27,8	1,2	5,0
90	66,0	27,9	1,1	5,1
120	66,0	27,8	1,1	5,1

Los resultados para el mismo catalizador esta vez utilizado a una temperatura de reacción de 650°C (Tabla 21) muestran un ligero incremento en la producción de H₂ respecto a la temperatura de 500°C (valor promedio de % de H₂ a 500°C = 65,8% ; valor promedio de % de H₂ a 650°C = 67,8%) y un marcado descenso en la de CH₄ (valor promedio de % de CH₄ a 500°C = 5,1% ; valor promedio de % de CH₄ a 650°C = 1,5%).

Tabla 21. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-700 en reacción a 650°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	70,6	26,3	1,7	1,4
60	66,1	24,8	1,5	1,4
90	67,1	25,5	1,6	1,5
120	67,4	25,1	1,5	1,5

En el caso del CH₄, el descenso observado al aumentar la temperatura de reacción, así como el mayor valor respecto al del equilibrio termodinámico a la correspondiente temperatura está de acuerdo con la ocurrencia de las reacciones de reformado de metano con vapor y de reformado en seco con CO₂:



Ambas reacciones son endotérmicas y por lo tanto son favorecidas termodinamicamente por el incremento de temperatura.

Con respecto al contenido de CO y CO₂ los resultados muestran que el aumento de uno de ellos es acompañado por el descenso del otro, en acuerdo con la ocurrencia de la reacción de WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H^\circ_{298} = -46,6 \text{ kJ/mol}$) en condiciones en que se alcanzan valores cercanos a los del equilibrio termodinámico. Esta reacción es exotérmica, por lo que un aumento de temperatura favorece un aumento de la relación molar CO/CO₂.

También es importante señalar que a ambas temperaturas de reacción la composición de los 4 productos es cercana a los valores del equilibrio termodinámico (Tabla 19), lo cual indica la elevada actividad de los mismos en las condiciones experimentales empleadas.

III.2.2.3 Influencia de la temperatura de calcinación del soporte

Se hizo un estudio para evaluar el efecto que tenían las distintas temperaturas de calcinación del óxido mixto de La y Zr empleado como soporte. En la Tabla 22 se observa que los resultados obtenidos con un catalizador Ni/LaZr 500-700 son muy similares a los del catalizador donde el óxido se calcinó a 700°C.

Este resultado indica una escasa influencia del soporte sobre la actividad catalítica, siendo el metal de transición (en este caso el Ni), el que conduce a altos valores de rendimiento en H₂.

Tabla 22. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 500-700 en reacción a 500°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
60	67,2	28,2	0,9	3,7
90	66,4	29,5	1,0	4,3
150	66,2	28,5	1,0	4,3

III.2.2.4 Influencia de la temperatura de calcinación final del catalizador

En la Tabla 23 se reportan los resultados obtenidos con un catalizador preparado con un óxido mixto de La y Zr calcinado a 700°C y a 850°C después de la impregnación. Vemos nuevamente altos rendimientos en H₂ y valores cercanos al equilibrio termodinámico para los 4 productos analizados.

Tabla 23. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-850 en reacción a 500°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	66,3	27,8	0,9	4,9
60	66,0	28,0	1,5	4,5
90	66,1	27,9	1,6	4,4
120	66,3	27,8	1,5	4,4

El mismo catalizador, ahora utilizado en reacción a 650°C, muestra los mismos cambios observados con los anteriores catalizadores para la composición de la mezcla gaseosa. La Tabla 24 muestra el aumento del contenido de H₂ y CO y disminución de CO₂ y CH₄ (valor promedio de % de H₂ a 500°C = 66,2% ; valor promedio de % de H₂ a 650°C = 69,8% ; valor promedio de % de CH₄ a 500°C = 4,6% ; valor promedio de % de CH₄ a 650°C = 1,0%) todo ello en concordancia con el mecanismo anteriormente planteado.

Tabla 24. Distribución en fase gas para Ni/LaZr 700-850 en reacción a 650°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	70,6	25,3	3,2	0,9
60	69,9	26,8	2,5	0,8
90	69,9	26,0	3,1	1,0
120	68,6	26,8	3,4	1,2

III.2.3 Ensayos catalíticos de catalizadores coprecipitados (NiLaZr)

Los catalizadores coprecipitados fueron ensayados en el *Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies en Uruguay*. Los mismos se ensayaron en 2 horas de reacción en una etapa preliminar para luego hacer los ensayos en 12 horas de reacción.

Los catalizadores se denominaran NiLaZr seguidos de la temperatura de calcinacion. A modo de ejemplo, el catalizador NiLaZr 700 se calcinó a 700°C.

III.2.3.1 Catalizador Coprecipitado y calcinado a 700°C

En la Tabla 25 se presentan los resultados de rendimientos para el catalizador NiLaZr 700 utilizado en reacción a 500°C. Los valores obtenidos son similares a los del catalizador impregnado Ni/LaZr 700-700.

Tabla 25. Distribución en fase gas para NiLaZr 700 en reacción a 500°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	65,2	27,4	1,3	6,1
60	65,1	27,4	1,3	6,1
90	65,0	27,4	1,3	6,3
120	64,9	27,8	1,3	5,9

Para el catalizador NiLaZr 700 en reacción a 650°C se observa que el comportamiento es también similar al Ni/LaZr 700-700, con aumento del contenido de H₂ y CO y disminución de CH₄ y CO₂. En particular se destaca la gran proximidad del contenido de CH₄ (valor

promedio de % de CH₄ = 6,1%) con el correspondiente al equilibrio termodinámico (valor de % de CH₄ = 5,15%).

Tabla 26. Distribución en fase gas para NiLaZr 700 en reacción a 650°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	71,3	23,9	4,7	0,1
60	72,2	23,2	4,5	0,2
90	71,1	24,1	4,6	0,2
120	71,9	23,4	4,5	0,2

III.2.3.2 Catalizador coprecipitado y calcinado a 850°C

Los resultados obtenidos para el catalizador NiLaZr 850 en reacción a 500°C son similares a los presentados anteriormente con respecto a un catalizador impregnado del tipo Ni/LaZr 700-850, en las 2 horas de reacción (Tabla 27).

Tabla 27. Distribución en fase gas NiLaZr 850 en reacción a 500°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	67,2	27,2	1,2	4,4
60	67,0	27,3	1,2	4,4
90	67,1	27,2	1,2	4,4
120	66,8	27,4	1,2	4,6

Lo mismo ocurre en la reacción a 650°C (Tabla 28) y en donde se destaca la gran proximidad del contenido de CH₄ (valor promedio de % de CH₄ a 650°C = 0,1%) al del equilibrio termodinámico (% de CH₄ en equilibrio termodinámico = 0,09%). Estos resultados sugieren una mayor actividad de los sitios activos y en particular los relacionados con el reformado de CH₄.

Tabla 28. Distribución en fase gas de NiLaZr en reacción a 650°C

Tiempo (min)	% Fase Gas			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
30	71,1	24,2	4,7	0,1
60	71,5	23,8	4,5	0,1
90	71,3	24,2	4,4	0,1
120	71,0	24,5	4,4	0,1

En la Tabla 29 se resumen los resultados más representativos de composición molar de la mezcla gaseosa obtenida en el reformado a 500°C y 650°C con los catalizadores impregnados y coprecipitados.

Tabla 29. Ensayos de catalizadores impregnados y coprecipitados en 2 horas de reacción

Catalizador (tiempo de calcinación en horas)	Conversión de Etanol (% molar)	Productos de reacción en fase gas (% molar)							
		Reacción a 500°C				Reacción a 650°C			
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Ni/LaZr700(2)	100	67,7	1,7	26,7	3,9	70,5	1,6	26,4	1,5
Ni/LaZr850(2)	100	66,9	1,7	26,6	4,8	70,3	4,1	24,4	1,2
NiLaZr700(2)	100	66,9	1,8	26,8	4,5	71,6	4,6	23,6	0,16
NiLaZr850(2)	100	67,4	4,1	26,8	1,7	71,0	4,4	24,5	0,10

En base al análisis realizado sobre los condensados recogidos a la salida del reactor en un baño de hielo-agua se constató que la conversión de etanol fue total en todos los ensayos a ambas temperaturas de reacción. Otros intermediarios de reacción como el acetaldehído, acetona y etileno fueron detectados en cantidades despreciables (menor a 0,1%). En todos los casos el contenido en H₂ incrementa con la temperatura lo cual es esperable en relación al análisis termodinámico hecho anteriormente. A 650°C, el porcentaje de H₂ se ubicó entre 70,3% y 71,6%, valores cercanos a los del equilibrio termodinámico. Asimismo en acuerdo con la estequiometría de la reacción, la relación H₂/CO₂ es cercana a 3 para los catalizadores

ensayados a 650°C. Por otra parte el contenido molar de CH₄ muestra una tendencia decreciente al aumentar la temperatura de reacción lo cual está en acuerdo con una mayor tasa de reacción de la reacción de reformado de metano con vapor de agua: $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, la cual es favorecida termodinámicamente y cinéticamente por el aumento de la temperatura. Con excepción del Ni/LaZr700(2) y NiLaZr850(2), se encontró que los contenidos de CO y CO₂ tienen tendencias opuestas al aumentar la temperatura, lo cual está en acuerdo con la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio termodinámico de la reacción exotérmica de Water Gas Shift (WGS): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. El Ni es sabido que no es un catalizador muy activo para la reacción de WGS [6] lo que hace que, en las condiciones experimentales aquí utilizadas, la relación CO/CO₂ puede estar lejos de los valores de equilibrio y más dependiente de parámetros cinéticos y propiedades texturales de los catalizadores NiLaZr. La excepción del Ni/LaZr700(2) y NiLaZr850(2) puede explicarse por diferencias en la influencia de propiedades texturales en la tasa de la reacción directa y inversa de la WGS.

Comparando los resultados de catalizadores a la misma temperatura de reacción, los dos catalizadores coprecipitados NiLaZr alcanzan un alto rendimiento en H₂ (71,6% y 71,0% respectivamente para el NiLaZr700(2) y NiLaZr850(2) y un bajo contenido de CH₄ (0,16% y 0,10% respectivamente) en la fase gaseosa, menor al de los catalizadores preparados por impregnación. Esto sugiere una mayor actividad de estos catalizadores lo que puede deberse a la mayor área específica en el caso del NiLaZr700(2) (ver Tabla 11 del Capítulo II) y también a otras propiedades correlacionadas estrechamente con la técnica de coprecipitación usada en esta preparación (por ejemplo un menor tamaño de los cristales de Ni). Un efecto promotor del La y Zr también es consistente con lo anterior, ya que se encuentran en una gran proporción en la superficie de estos catalizadores coprecipitados como se observó en la Tabla 12 del Capítulo II. En particular, el La puede contribuir a retener el CO₂ bajo la forma de oxicarbonatos y promover reacciones del tipo Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) que facilitarían la gasificación de residuos carbonosos formados principalmente sobre el Ni [7-8].

III.2.4 Ensayos de estabilidad de catalizadores

Los catalizadores impregnados y coprecipitados fueron ensayados por períodos de tiempo mayores de hasta 24 horas a los efectos de observar cambios en la cantidad de cada uno de los productos gaseosos. Los ensayos se realizaron a 500°C y 650°C.

Los resultados muestran diferencias para los distintos catalizadores (Figuras 46 y 47). La mayor desactivación (del orden de 29% en el flujo molar de H_2) se observa en el catalizador Ni/LaZr 700(2) (Figura 54). Ello puede estar relacionado con la mayor formación de depósitos superficiales de carbón (tal como se mostrará en el capítulo IV con los resultados de SEM), favorecidos por la menor presencia de La y Zr en la superficie. Ello también se refleja en la pronunciada variación de la formación de CH_4 a lo largo del ensayo (Figura 55). En una primera etapa dicha relación es creciente debido a la pérdida de actividad para el reformado del CH_4 . En una segunda etapa, la relación decreciente refleja un mayor grado de desactivación que afecta a las etapas iniciales del mecanismo que conducen a la formación de CH_4 a partir del CH_3CHO y otros intermediarios de reacción.

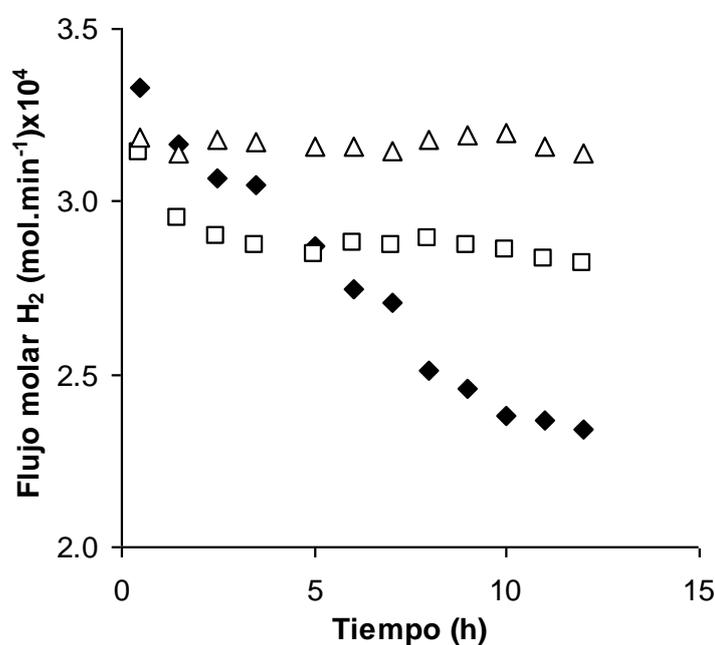


Figura 46. Reformado de C_2H_5OH con catalizadores Ni-La-Zr. Temperatura de reacción: $650^{\circ}C$ (Δ NiLaZr 700; \square Ni/LaZr 850; \blacklozenge Ni/LaZr 700).

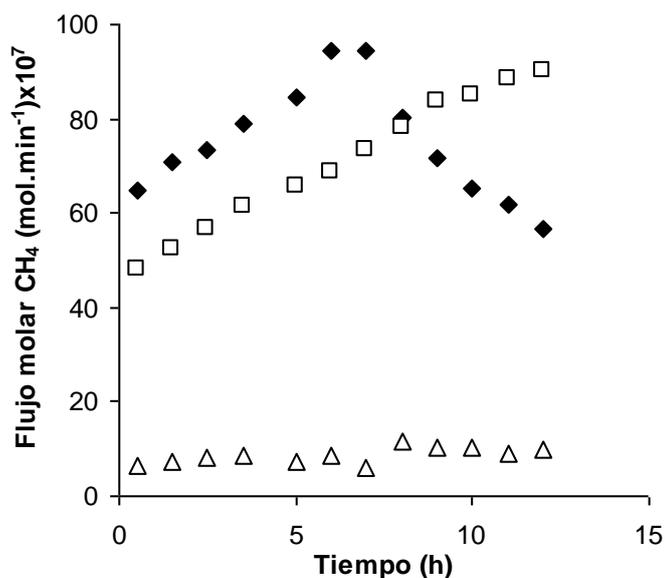


Figura 47. Reformado de C_2H_5OH con catalizadores Ni-La-Zr. Temperatura de reacción: $650^\circ C$ (Δ NiLaZr 700; \square Ni/LaZr 850; \blacklozenge Ni/LaZr 700)

El catalizador impregnado y calcinado a mayor temperatura (Ni/LaZr850(2)) presenta una menor desactivación (del orden de 10% del flujo molar de H_2), lo que puede relacionarse con la mayor presencia de La y Zr en la superficie como resultado del proceso de cristalización que conduce a la formación del compuesto $La_2Zr_2O_7$ durante su preparación.

Por último, el catalizador coprecipitado NiLaZr700(2) es el que presenta menor desactivación, lo que puede ser atribuido a su mayor área específica y mayor cantidad de sitios activos. Esto último también sería favorecido por un menor tamaño de los cristales de Ni, como resultado del tratamiento térmico menos severo. También es importante señalar que este catalizador es el que presenta la mayor presencia de La y Zr superficial, lo que podría favorecer, como ya fue dicho antes, la eliminación del carbón superficial formado en la reacción mediante la reacción de Boudouard. En este efecto podrían jugar un papel importante los oxicarbonatos de lantano en la superficie del catalizador.

III.2.5 Ensayos con catalizadores NiLaZr y CoLaZr preparados por sol-gel a un tenor de 17%

III.2.5.1 Catalizador NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 500°C

El catalizador presentó una alta actividad catalítica y selectividad hacia hidrógeno (Figura 48). El porcentaje de H₂ en la mezcla gaseosa se situó en las 10 horas de reacción en valores cercanos a 69%, valor próximo al del equilibrio termodinámico (69,1%). El contenido de los otros gases CO, CO₂ y CH₄ también fue cercano a los valores de equilibrio. En el caso del CH₄ (1%) el valor se ubicó por debajo del de equilibrio, lo que puede ser atribuido a una incompleta transformación del acetaldehído por descarbonilación de acuerdo al mecanismo del esquema I (página 94).

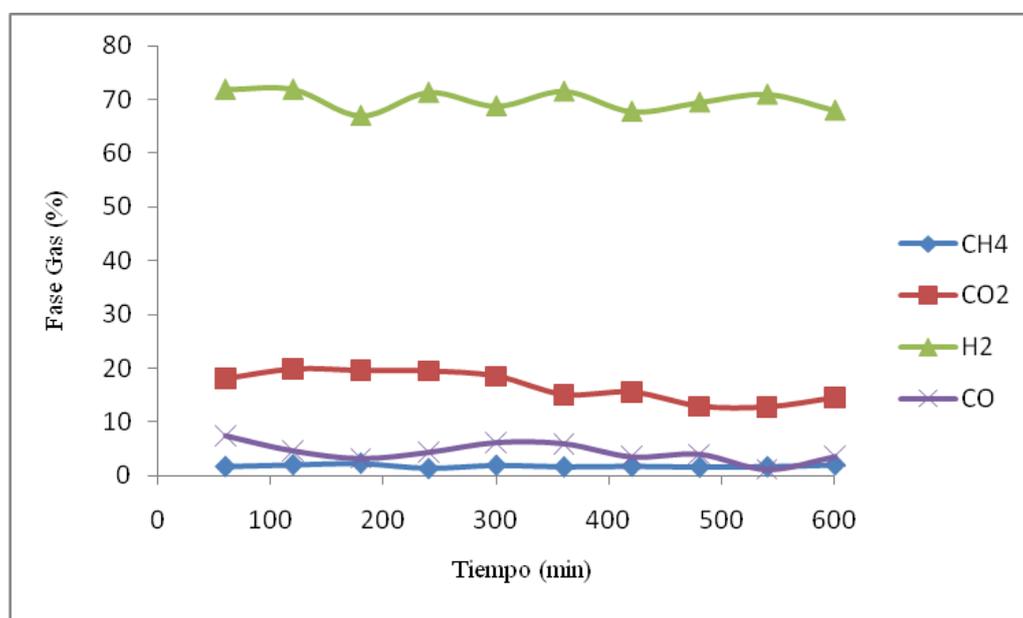


Figura 48. Reformado de C₂H₅OH para catalizador NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 500°C

En la Figura 49 se observa que el contenido de acetona es cercano al 10% en fase gaseosa, el etileno a un 5% y el acetaldehído a nivel de trazas (inferior al 1%). Por otra parte la conversión de etanol alcanzó un 92% en las 10 horas de reacción siendo de 100% al inicio. Estos resultados muestran que en estas condiciones de reacción, la transformación del acetaldehído por la vía aldólica compite con la descarbonilación, lo que explicaría el bajo contenido de CH₄ formado por esta última vía reaccional. En base al mecanismo planteado, a las 10 horas, un 21,7% del etanol fue utilizado en la producción de acetona. La desactivación de este catalizador queda evidenciada a través del progresivo aumento del contenido de

acetona y etileno.

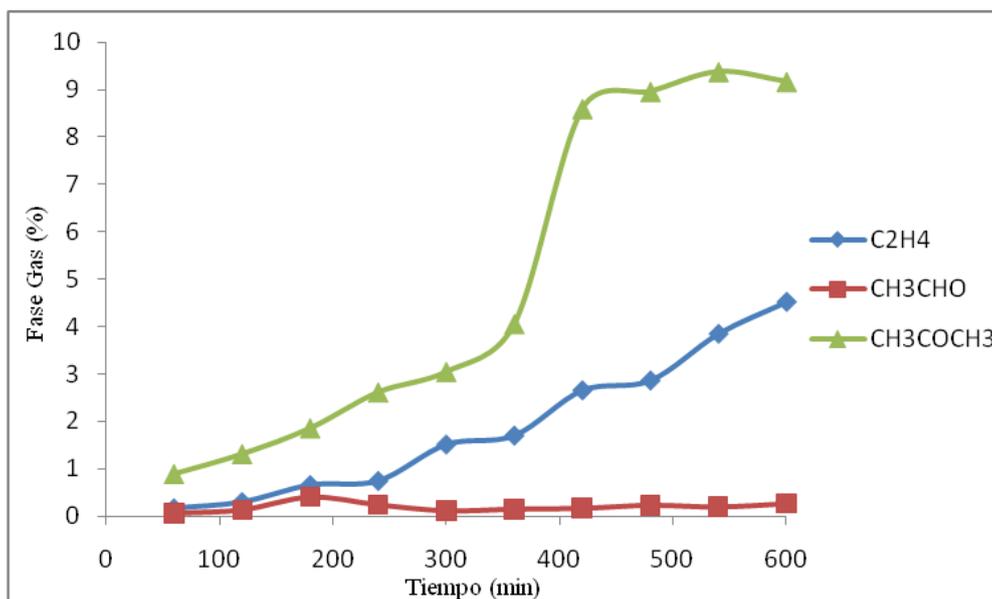


Figura 49. Distribución de intermediarios para NiLaZr_{sg}700 en reacción a 500°C

III.2.5.2 Catalizador NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 500°C

Este tipo de catalizador presenta también una alta actividad y selectividad hacia hidrógeno.

En la Figura 50 se observa que el % H₂ es cercano al del equilibrio termodinámico y el CH₄ tiende a disminuir con el tiempo de reacción hasta situarse en valores de 1%.

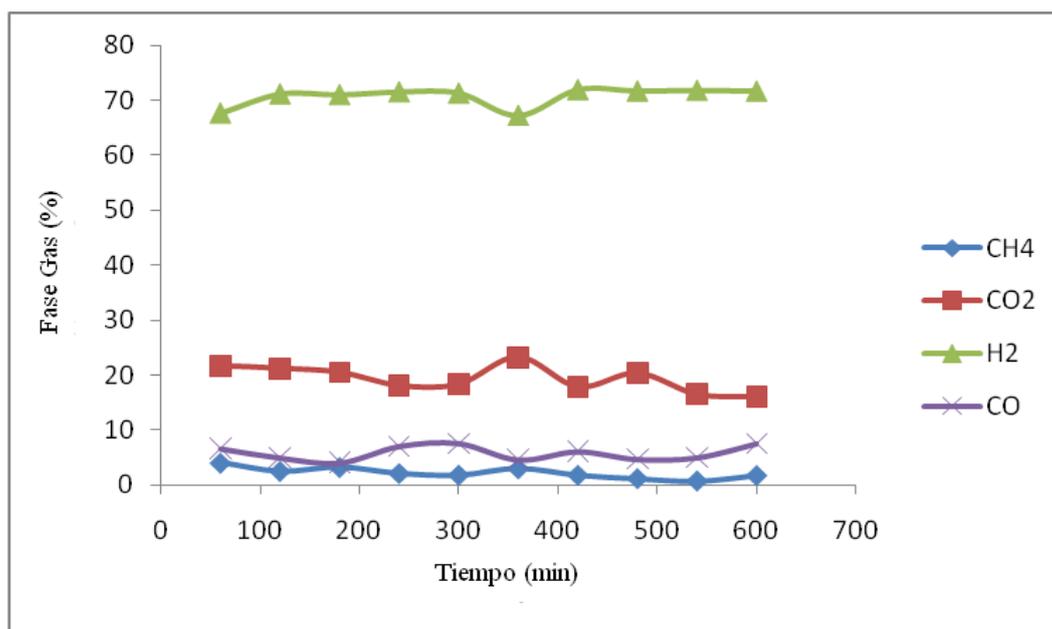


Figura 50. Reformado de C₂H₅OH para NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 500°C

La Figura 51 muestra que el contenido de acetona es sensiblemente menor que con respecto al catalizador calcinado a 700°C, alcanzando un 2% en la fase gas. El etileno y acetaldehído no alcanzaron más del 1% de rendimiento. La conversión de etanol fue de 100% durante las 10 horas de reacción. Esto indica que el catalizador calcinado a 850°C es más activo que el calcinado a 700°C. Al igual que en el caso anterior, el hecho de que la cantidad de acetona sea mayor que la de etileno es esperable ya que los catalizadores preparados son de carácter básico [9] y favorecen la vía deshidrogenativa en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua. Así mismo, que el contenido de acetona sea mayor al de acetaldehído demuestra una alta velocidad de conversión de este último a través de las etapas de aldolización seguido de ruptura del enlace C-C del 2-hidroxibutanal.

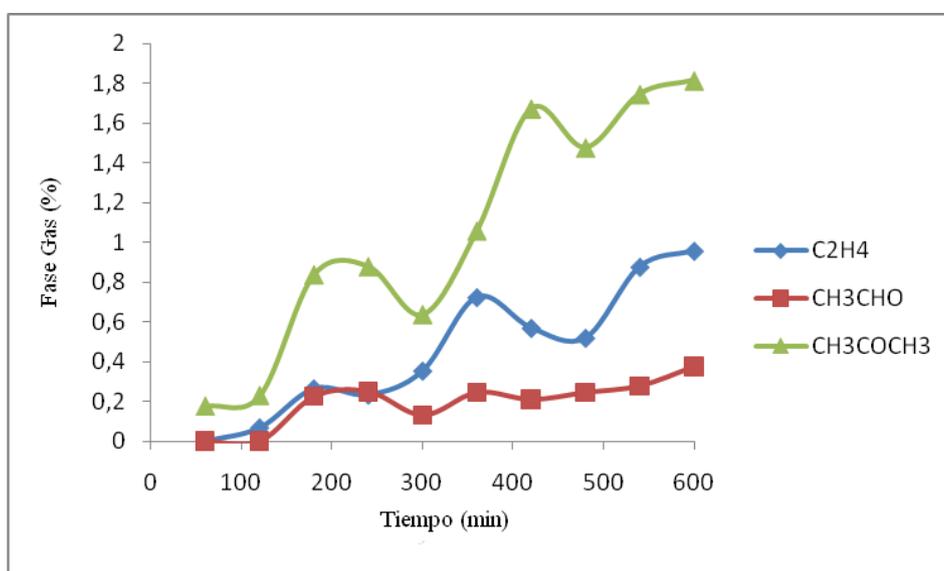


Figura 51. Distribución de intermediarios para NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 500°C

III.2.5.3 Catalizador NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

El catalizador NiLaZr_{sg} 700(2) presentó alta actividad catalítica y selectividad hacia hidrógeno (Figura 52).

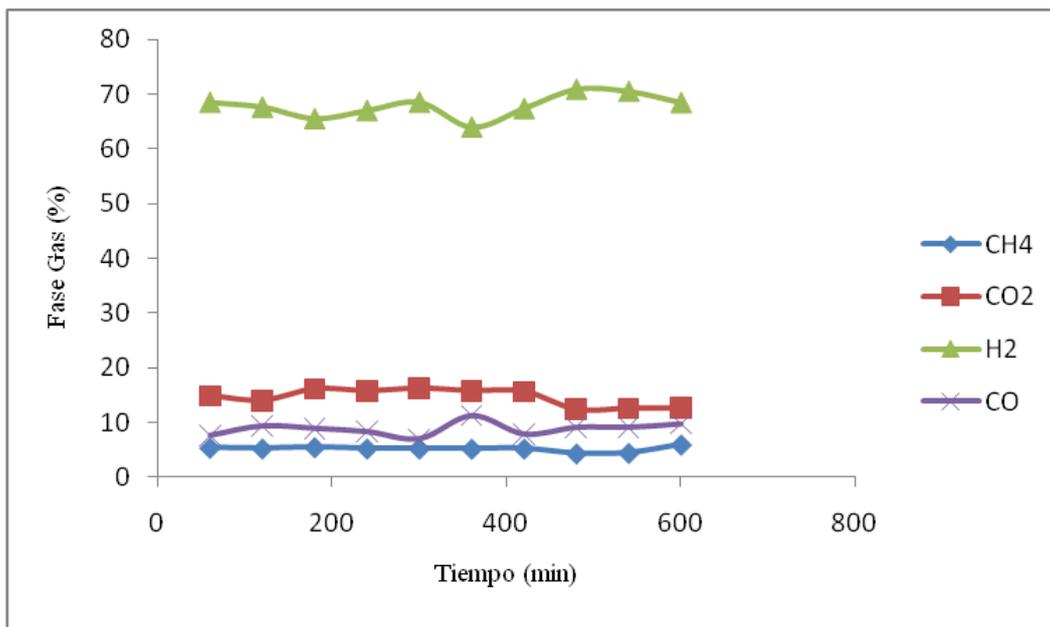


Figura 52. Reformado de C₂H₅OH para NiLaZr_{sg} 700 en reaccion a 650°C

La Figura 53 muestra que la desactivación es menor con respecto al mismo catalizador en reacción a 500°C. El rendimiento en acetaldehído y acetona es a nivel de trazas mientras que el de etileno ronda el 3%. La conversión de etanol fue de 100% en las 10 horas de reacción.

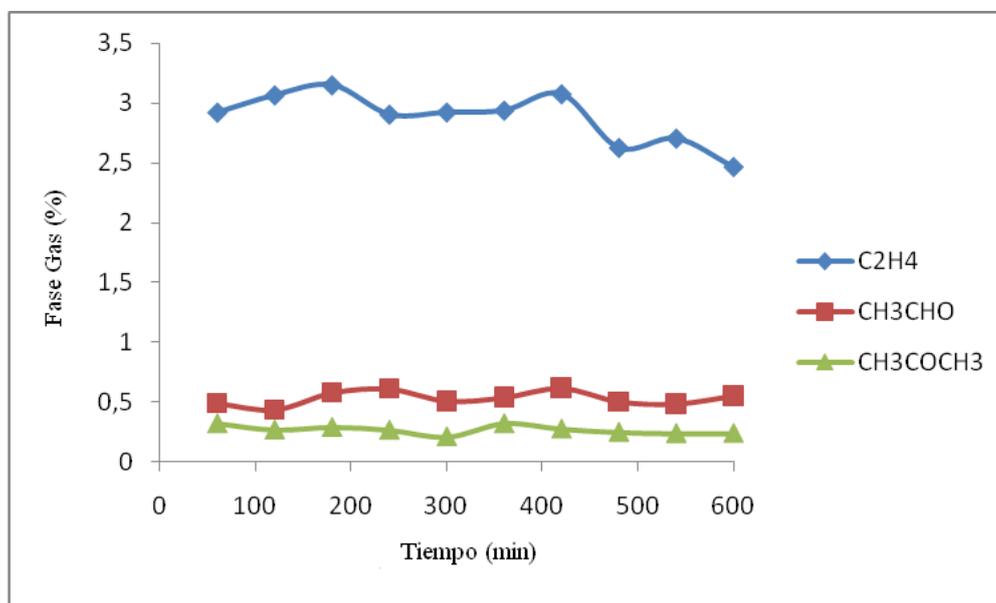


Figura 53. Distribución de intermediarios para NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

III.2.5.4 Catalizador NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

El % H₂ que se obtuvo con este catalizador (71%) es mayor al de los anteriores y más próximo al del equilibrio termodinámico (Figura 54). El % de CH₄ es de 1,3% inicialmente, también más cercano al valor de equilibrio (0,09%). Estos resultados confirman la mayor actividad de este catalizador con respecto al obtenido por calcinación a 700°C.

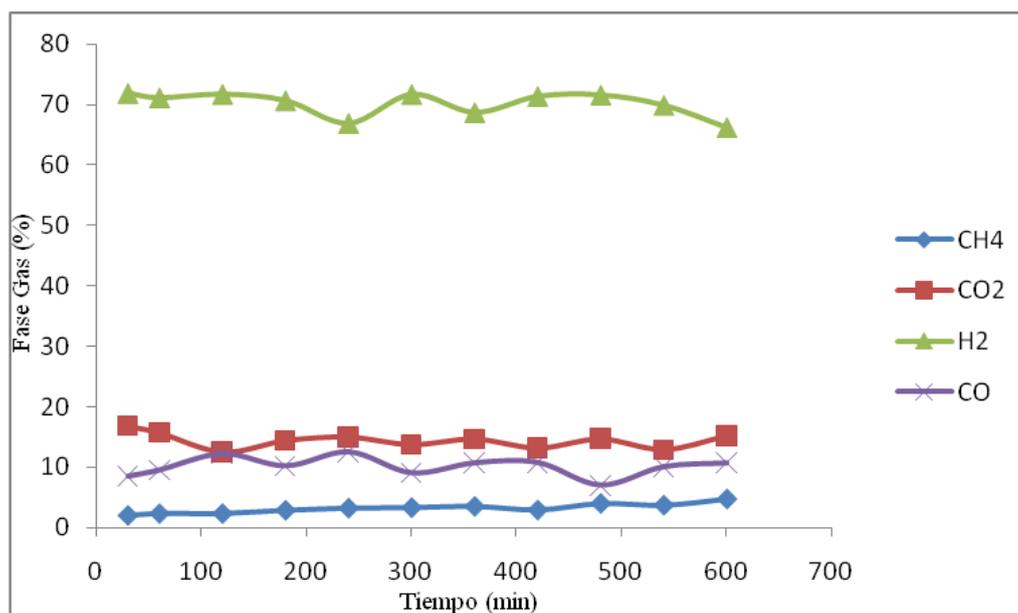


Figura 54. Reformado de C₂H₅OH para NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

Aunque la conversión de etanol para este caso fue siempre 100%, una pequeña pérdida de actividad se pone en evidencia a través de un ligero y constante aumento del % CH₄ y de etileno (Figura 55).

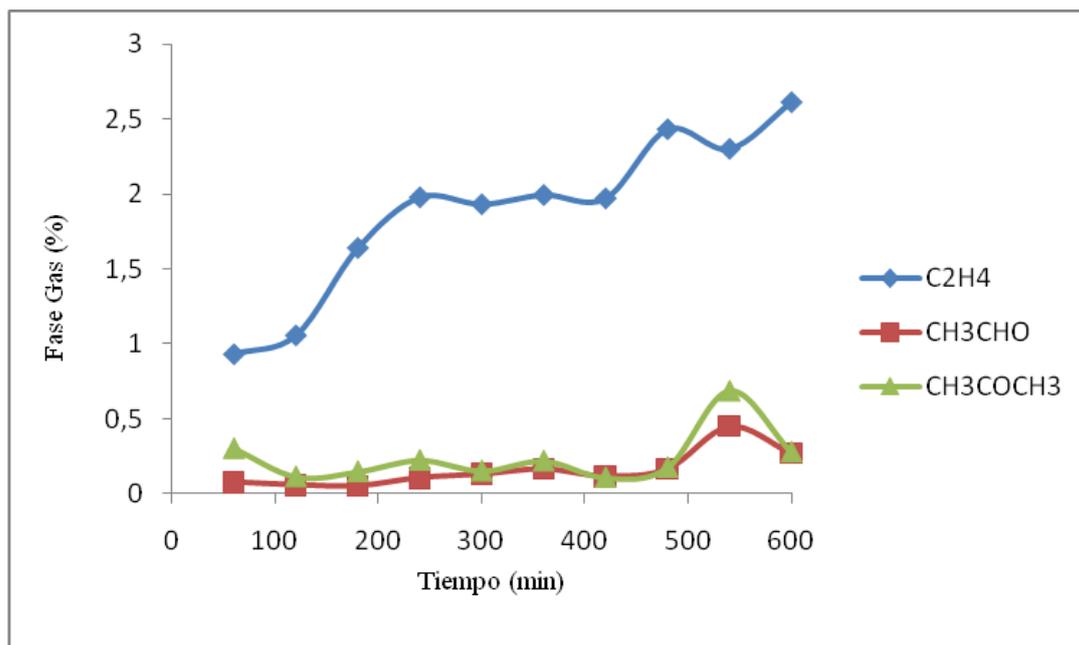


Figura 55. Distribución de intermediarios para NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

III.2.5.5 Catalizador CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 500°C

El catalizador CoLaZr700(2)_{sg} ensayado en reacción a 500°C presenta una desactivación importante. El rendimiento en H₂ que comienza en 69% alcanza un 56% a las 10 horas de reacción. Asimismo la conversión de etanol alcanza un 60% a las 10 horas de reacción.

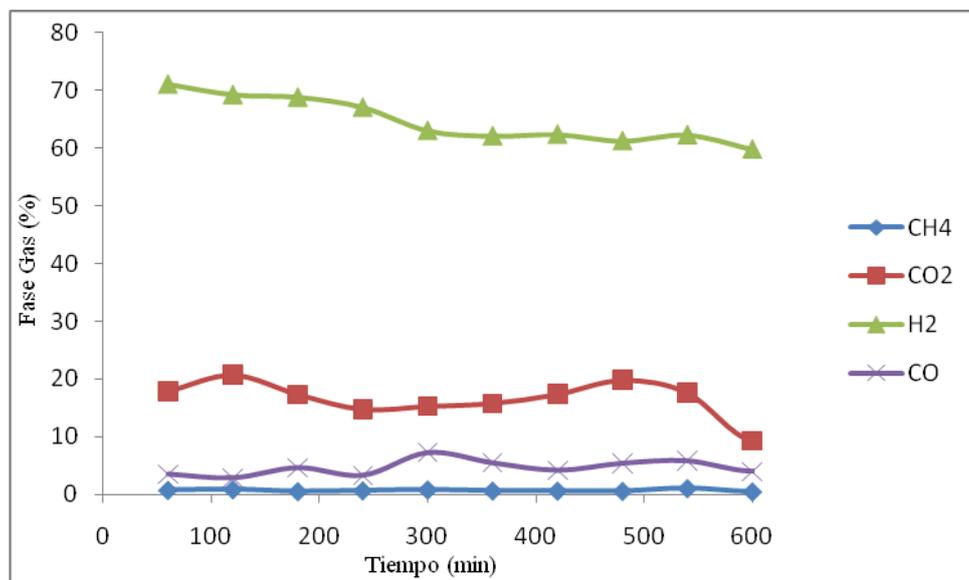


Figura 56. Reformado de C₂H₅OH para CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 500°C

La desactivación también se observa con los intermediarios. En el caso de la acetona se ve un

aumento notorio durante el tiempo de reacción alcanzando un 20% de rendimiento en fase gas. El etileno se mantiene siempre entre 2 y 3% y el acetaldehído a nivel de trazas. Nuevamente se manifiesta el comportamiento básico de este tipo de catalizadores al igual que en los de NiLaZr.

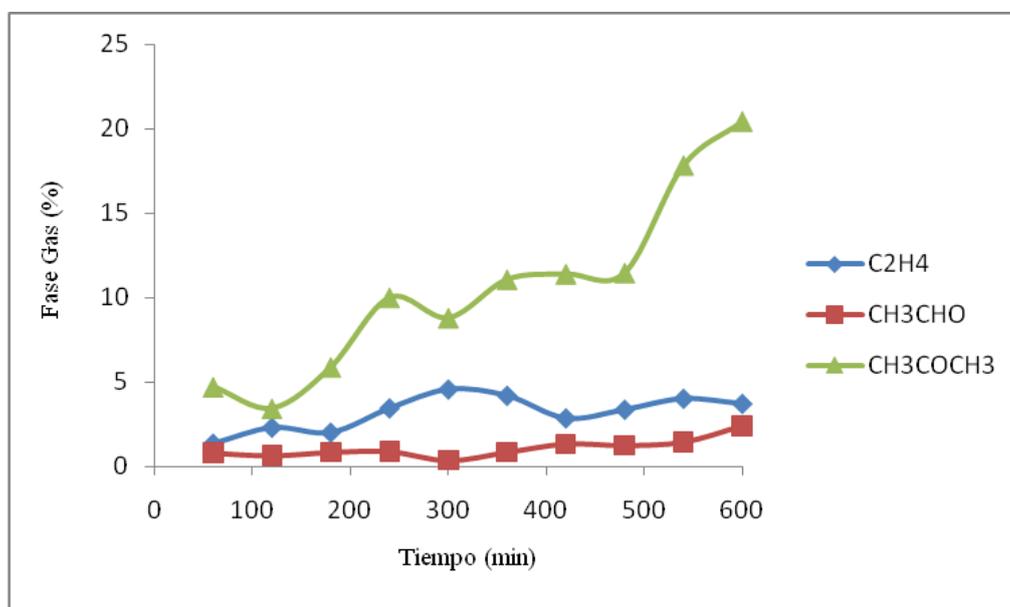


Figura 57. Distribución de intermediarios para CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 500°C

III.2.5.6 Catalizador CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 500°C

Este catalizador presentó una alta selectividad hacia la formación de H₂ (Figura 58). En lo que refiere a la actividad, la conversión de etanol alcanzó un 76% a las 10 horas de reacción siendo de 100% al inicio. Es decir que este catalizador calcinado a mayor temperatura es más activo que el CoLaZr_{sg} 700(2). Ésto ultimo queda evidenciado comparando los valores de conversión que alcanzan los catalizadores siendo de 60% para el CoLaZr_{sg} 700(2) y de 76% para el CoLaZr_{sg} 850(2) en 10 horas de reacción. Si comparamos el rendimiento en H₂ a isoconversión (100%) con respecto al de NiLaZr_{sg} 850(2) vemos que ambos alcanzan los valores de equilibrio termodinámico durante los ensayos de reacción.

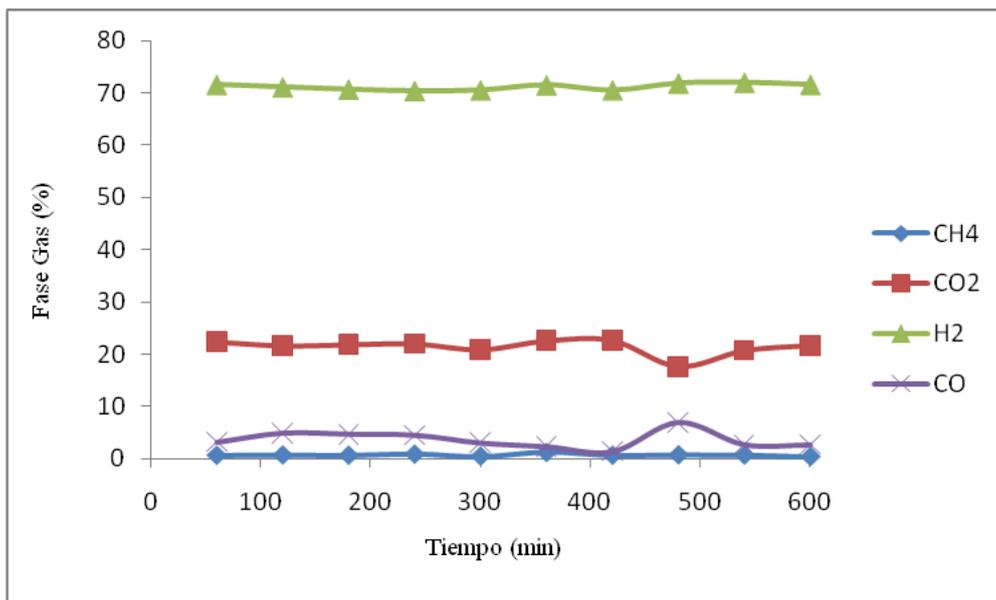


Figura 58. Reformado de C_2H_5OH para $CoLaZr_{sg}$ 850 en reacción a $500^\circ C$

Respecto a los intermediarios de reacción, el acetaldehído y la acetona siguen la misma tendencia al incrementar sus valores hasta 1,3% y 2% respectivamente para las 10 horas de reacción (Figura 59). El etileno se mantiene a nivel de trazas con valores inferiores al 0,5% de rendimiento.

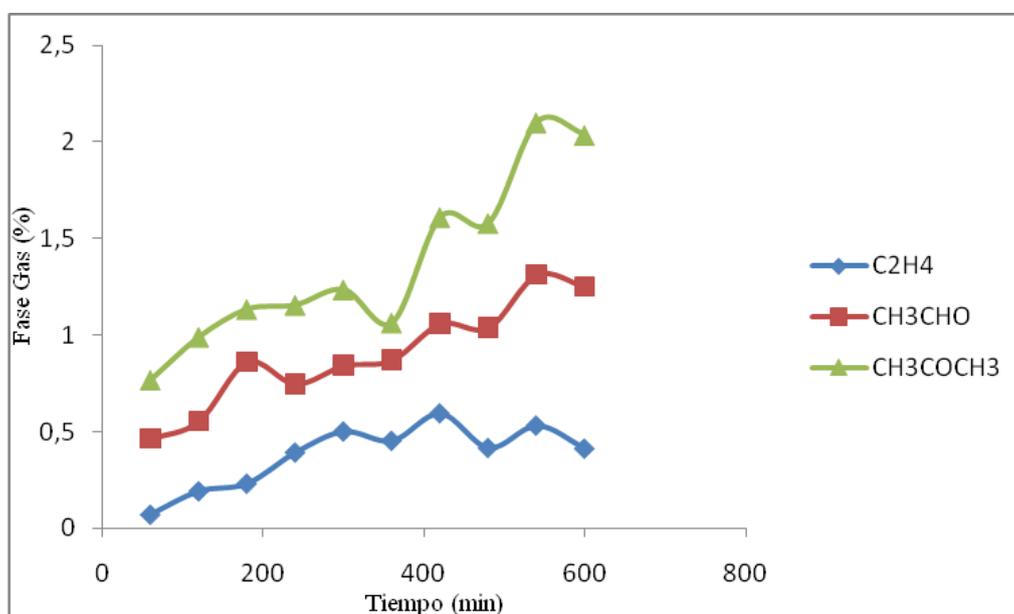


Figura 59. Distribución de intermediarios para $CoLaZr_{sg}$ 850 en reacción a $500^\circ C$

III.2.5.7 Selectividad de los catalizadores MeLaZr a 500°C de reacción

Los catalizadores a base de Ni presentaron una alta selectividad hacia la producción de H₂. Diferencias en cuanto a la selectividad en base a los catalizadores de Co se encontraron en función del tratamiento térmico de los catalizadores. Mientras que el catalizador calcinado a 850°C presenta una alta selectividad cercana al valor previsto por calculos termodinámicos (máximo estequiométrico de 5,72 moles de H₂ por mol de etanol entrante), el catalizador calcinado a 700°C disminuye su selectividad con el tiempo de reacción. La mayor actividad de los catalizadores calcinados a 850°C puede explicarse por los cambios experimentados en la estructura siendo mayor la cantidad de Me segregado en la estructura trimetálica tal como fue evidenciado por DRX (Capitulo II, Figuras 24 y 25).

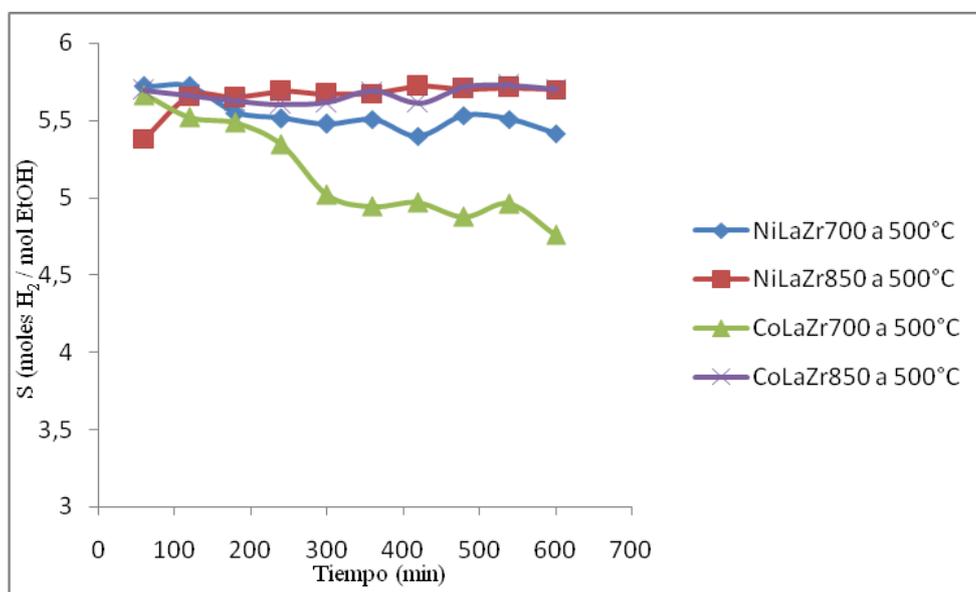


Figura 60. Selectividad de sistemas MeLaZr_{sg} en reacción a 500°C

III.2.5.8 Catalizador CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

El catalizador CoLaZr_{sg} 700 (2) presenta una desactivación importante alcanzando la conversión de etanol el 74% en las 10 horas de reacción.

El % H₂ disminuye notoriamente así como el de CO₂ mientras que el de CO y CH₄ tienden a aumentar con el transcurso de la reacción (Figura 61). Ello va acompañado de un aumento importante del % acetaldehído alcanzando valores cercanos al 20%. La acetona se encontró a niveles de trazas mientras que el etileno se situó en un valor cercano al 10% (Figura 62). Ésto

indica que la desactivación del catalizador afecta esencialmente a las etapas del mecanismo en que se produce la transformación del acetaldehído. Esa desactivación puede explicar el aumento del CH₄ debido a la también menor capacidad del catalizador para catalizar su reformado.

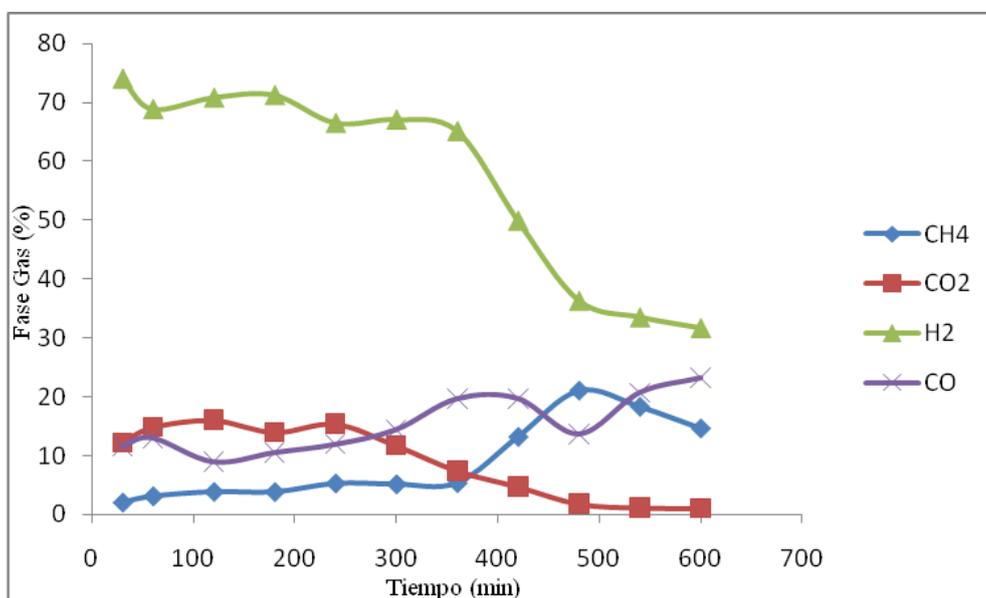


Figura 61. Reformado de C₂H₅OH para CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

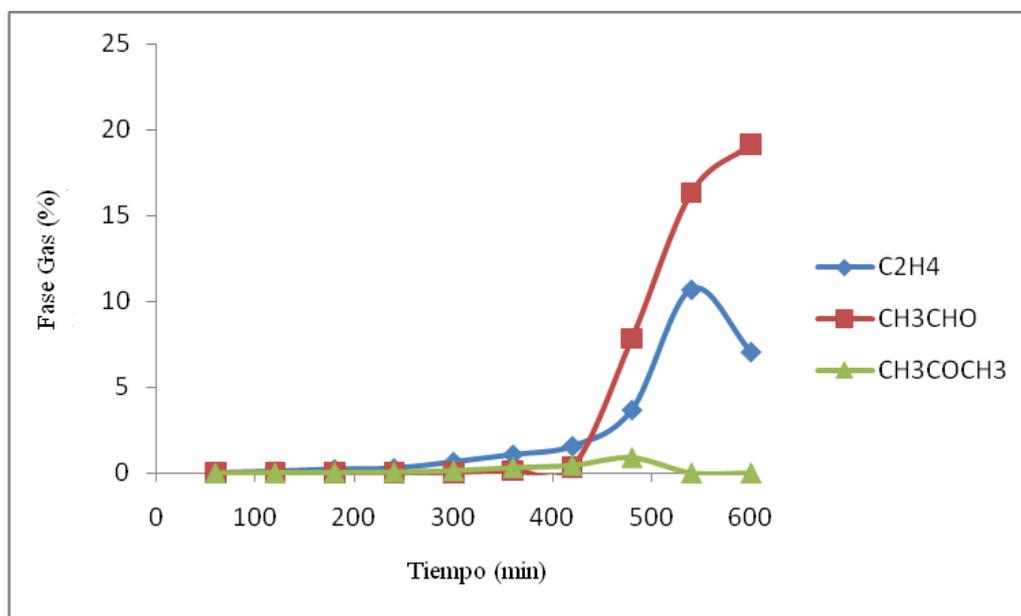


Figura 62. Distribución de intermediarios para CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

III.2.5.9 Catalizador CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

En este caso vemos al igual que en el anterior una desactivación importante. La conversión de etanol en este caso alcanzó el 75% en las 10 horas de reacción. Nuevamente vemos que la composición en H₂ va desde 64% a 41% a las 10 horas de reacción, la composición de CH₄ aumenta, al igual que la de acetaldehído 16% (Figuras 63 y 64).

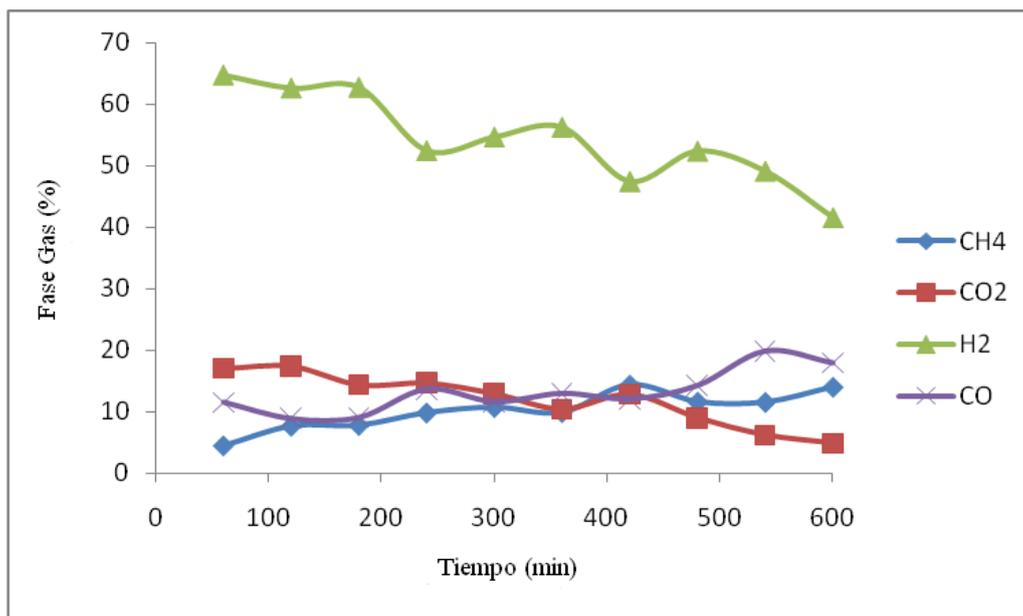


Figura 63. Reformado de C₂H₅OH para CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

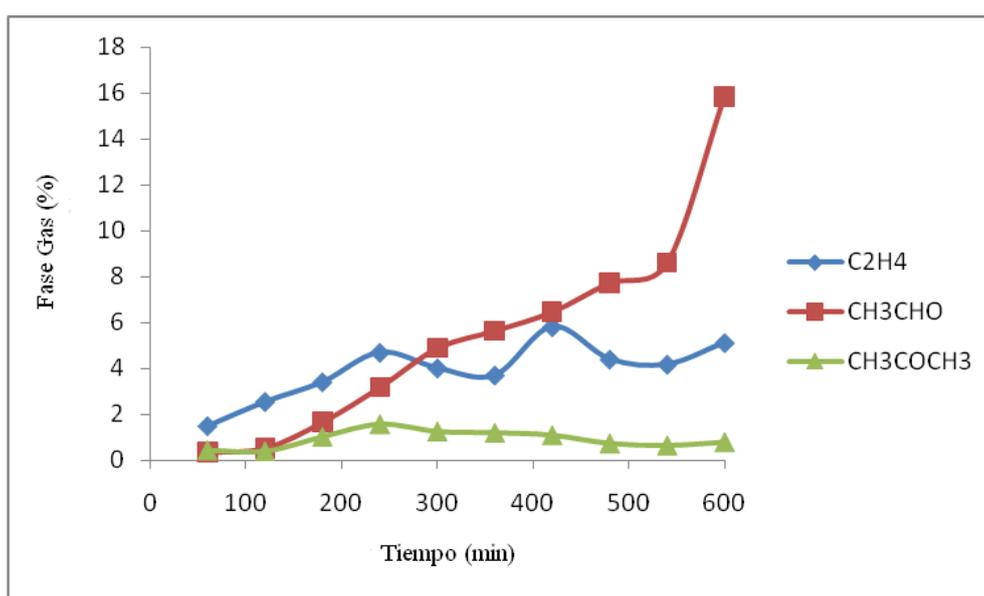


Figura 64. Distribución de intermediarios para CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

III.2.6 Ensayos con catalizadores NiLaZr y CoLaZr preparados por sol-gel a un tenor de 6,6%

En la Figura 65 se presenta la evolución en el tiempo de la velocidad de formación de hidrógeno para los sistemas de catalizadores MeLaZr 700(2) y 950(2) usados en reacción a 550°C. En la Tabla 30 se presenta la conversión de etanol y la distribución de H₂ y CO₂ en la fase gaseosa después de 8 h de reacción.

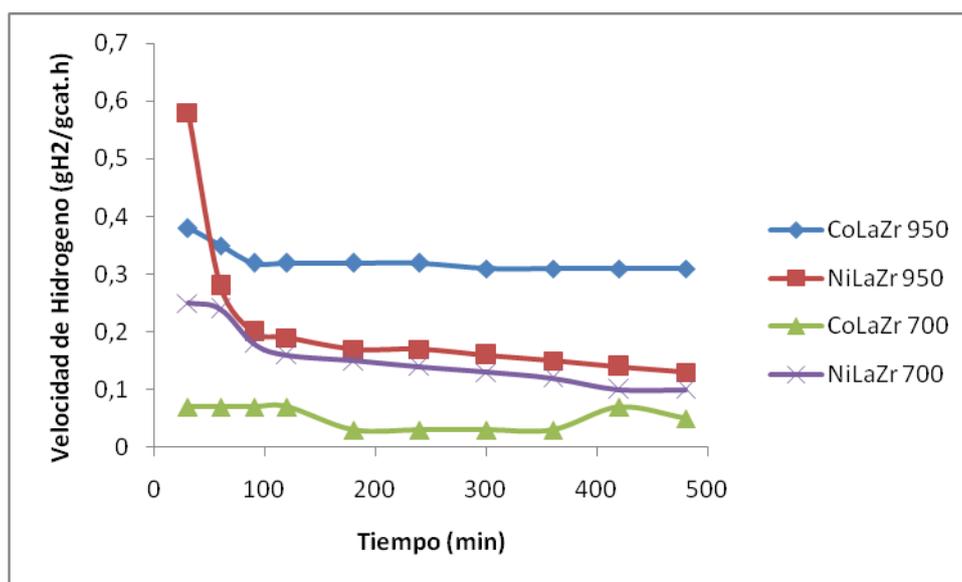


Figura 65. Evolución de la velocidad de formación de hidrógeno en función del tiempo para catalizadores usados a 550°C durante 8h

Tabla 30. Distribución de productos en fase gaseosa (tiempo de reacción 8h)

Catalizador	H ₂ (%)	CO ₂ (%)	Conversión de Etanol (%)
CoLaZr 700(2)	41	3	48
NiLaZr 700(2)	54	4	64
NiLaZr 950(2)	65	15	79
CoLaZr 950(2)	72	21	100
Equilibrio Termodinámico	72	21	100

A partir de la Figura 65, se observa que los sistemas MeLaZr 700(2) presentan velocidades de formación de hidrógeno (r_{H_2}) inferiores a los sistemas calcinados a mayor temperatura. Este hecho podría ser debido a la menor exposición de cristales de níquel y cobalto tal como fue evidenciado por DRX (Capítulo II, Figuras 24 y 25).

En términos comparativos entre los dos sistemas calcinados a 700(2), se observa que el sistema con níquel presenta r_{H_2} mayores al de cobalto. Una posible explicación para este resultado puede encontrarse en los TPR de ambos catalizadores (Capítulo II, Figuras 26 y 27). A la temperatura de 550°C empleada en la reducción y posterior ensayo catalítico, la proporción de níquel reducido es mayor que la de cobalto tal como se desprende de los consumos de hidrógeno relativos en ambos catalizadores. En el mismo sentido, los resultados obtenidos por DRX indican que a 700°C se observa una formación incipiente de NiO, mientras que para el sistema con cobalto no se detecta la formación de óxido. De acuerdo con estos resultados, la mayor actividad catalítica del sistema NiLaZr estaría favorecida por la mayor cantidad de partículas libres de NiO de baja interacción con el resto de la estructura y, por tanto, más fácilmente reducibles.

Con respecto a los sistemas calcinados a 950(2), se observa una mayor actividad catalítica para el sistema con cobalto, presentando una r_{H_2} constante durante el tiempo de reacción y próxima a la composición de equilibrio ($0,38 \text{ g H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). A diferencia de los sistemas a 700(2), los resultados obtenidos por TPR indican para estos casos que la proporción de cobalto reducido es mayor a la de níquel (Capítulo II, Figuras 26 y 27).

Todos estos resultados están sugiriendo que el grado de reducibilidad del metal Me en los sistemas MeLaZr es un factor determinante de la mayor actividad catalítica.

La formación de acetona primero y de acetaldehído después, indican que la desactivación alcanza los primeros pasos de la secuencia de reacción de reformado luego de 8 horas de reacción [8]. Los rendimientos muy bajos en CO_2 (3 y 4%) apoyan la desactivación en tal sentido. Los catalizadores del tipo MeLaZr 950(2) presentan una mayor selectividad hacia H_2 , en particular el sistema CoLaZr 950(2) cuya distribución de productos en fase gaseosa alcanza valores cercanos a la composición de equilibrio calculada por el método no estequiométrico de minimización de energías libres de Gibbs.

III.2.6.1 Catalizador CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 550°C

El catalizador CoLaZr 700_{sg} en reacción a 550°C tiene una actividad que desciende con el tiempo de reacción lo que indica que se desactiva rápidamente si vemos los rendimientos en H₂. El CO no fue detectado en este ensayo y la cantidad de CO₂ disminuye notoriamente siguiendo lo que sucede con el H₂. El CH₄ también disminuye situándose en valores de trazas para las 6 horas de reacción.

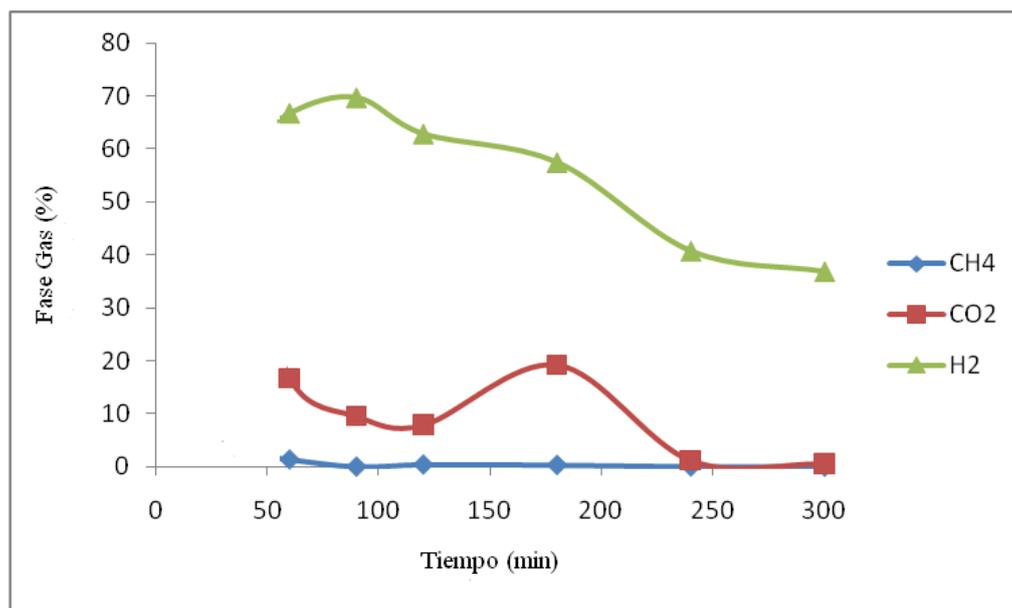


Figura 66. Reformado de C₂H₅OH para CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 550°C

En lo que refiere a los intermediarios de reacción, estos tienen un comportamiento en el cual la acetona tiene un aumento y posterior caída y el acetaldehído aumenta de manera significativa lo que concuerda con la rápida desactivación que tiene este catalizador. El etileno se encontró a nivel de trazas.

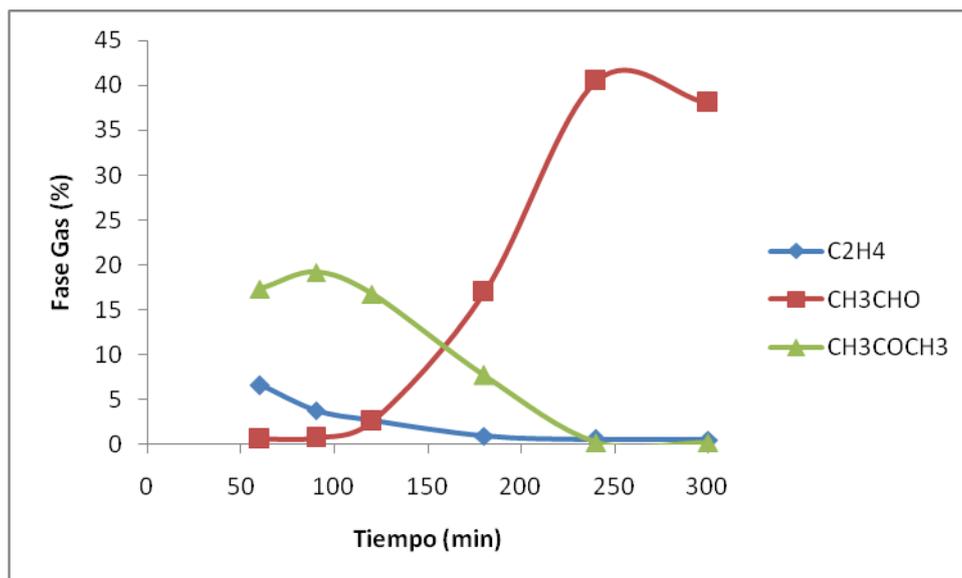


Figura 67. Distribución de intermediarios para CoLaZr_{sg} 700 en reacción a 550°C

III.2.6.2 Catalizador CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 550°C

Si observamos el catalizador CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 550°C vemos que este presenta una rápida desactivación con el tiempo de reacción alcanzando valores de 40% en rendimiento de H₂ para las 6 horas de reacción. No se detectó CO en la corrida y el contenido de H₂ y CO₂ disminuye sensiblemente durante el tiempo de reacción.

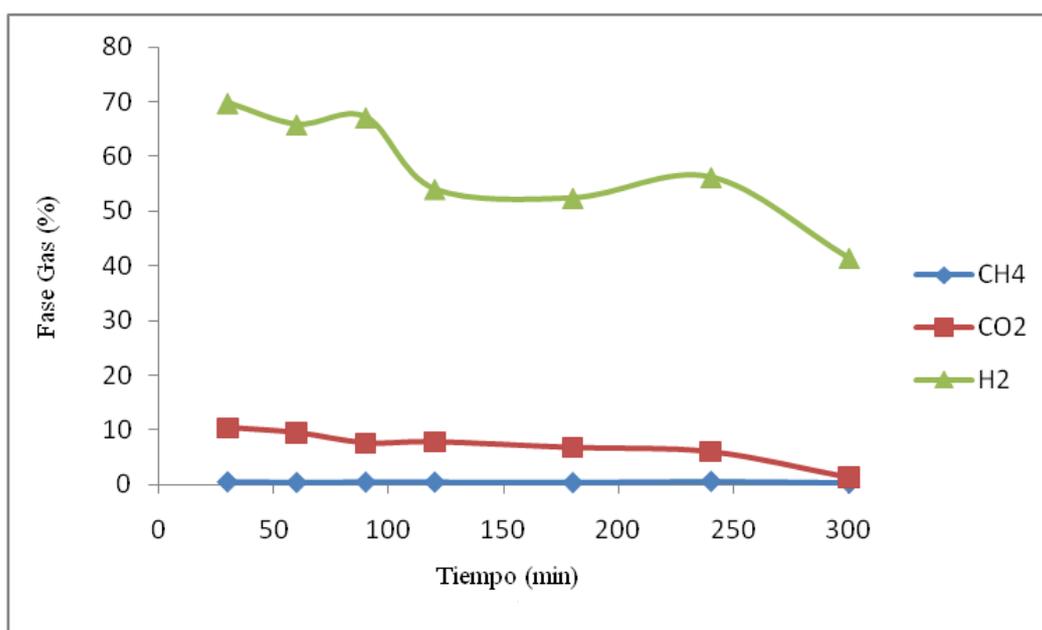


Figura 68. Reformado de C₂H₅OH para CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 550°C

En la producción de los intermediarios de reacción, vemos que la acetona tiene un aumento y luego una posterior caída, mientras que el acetaldehído aumenta en forma permanente. Esto indica que el catalizador se desactiva rápidamente alcanzando los primeros pasos en la ruta mecanística en la descomposición del etanol para producir hidrógeno.

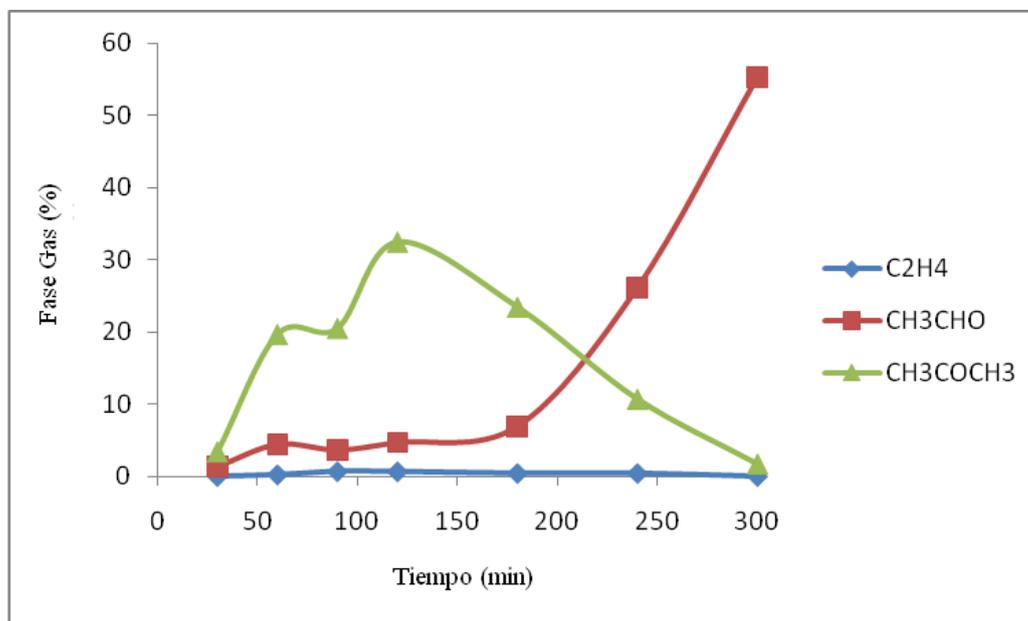


Figura 69. Distribución de intermediarios para CoLaZr_{sg} 850 en reacción a 550°C

III.2.6.3 Catalizador NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

Este catalizador presenta una desactivación importante en las 6 horas de reacción donde el % H₂ disminuye en el correr de la reacción.

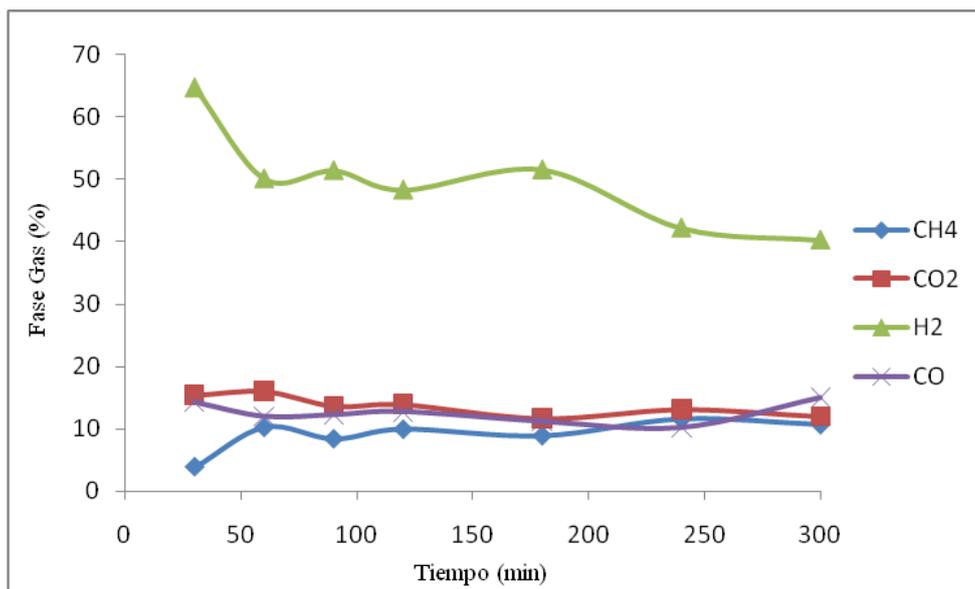


Figura 70. Reformado de C₂H₅OH para NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

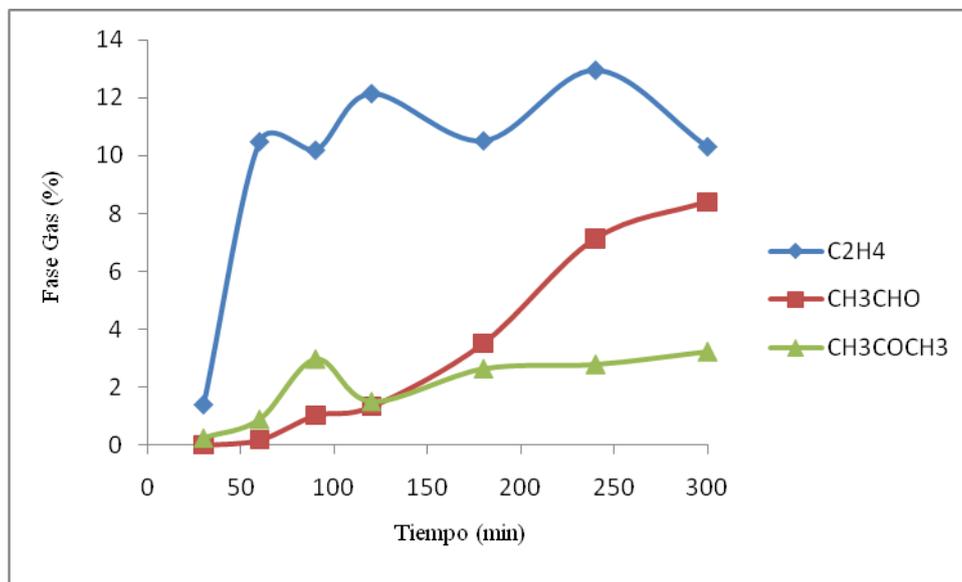


Figura 71. Distribución de intermediarios para NiLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

El catalizador se desactiva fuertemente y eso se ve en la Figura 70 donde los % de etileno y acetaldehído rondan el 10%.

III.2.6.4 Catalizador NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

Al igual que para el catalizador NiLaZr_{sg} 700 (2) se observa a partir de la Figura 72 una fuerte desactivación en reacción a 650°C. El % H₂ disminuye notoriamente.

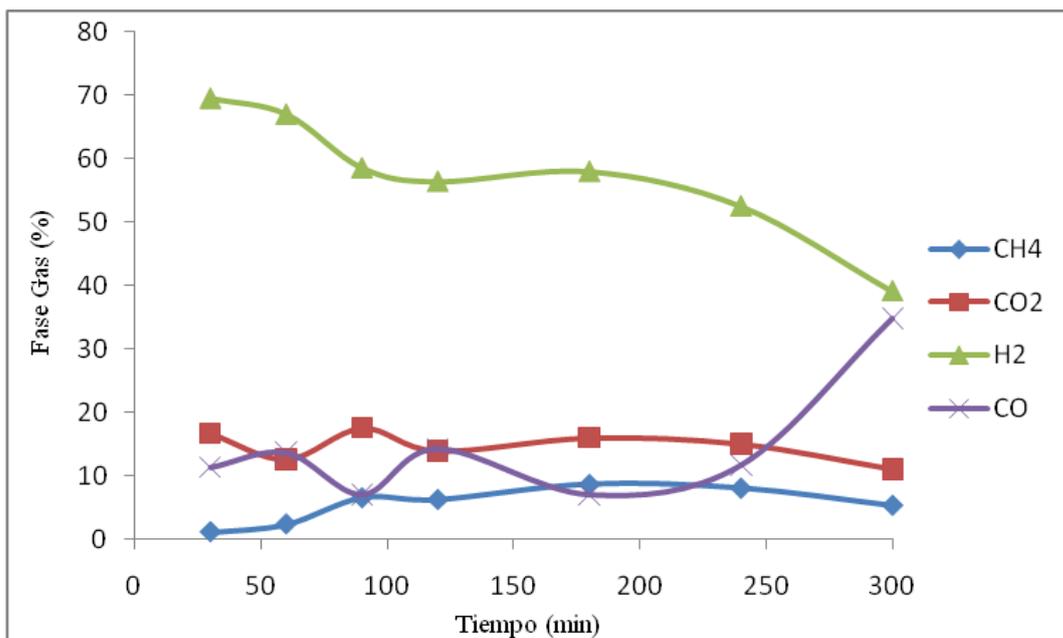


Figura 72. Reformado de C₂H₅OH para NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

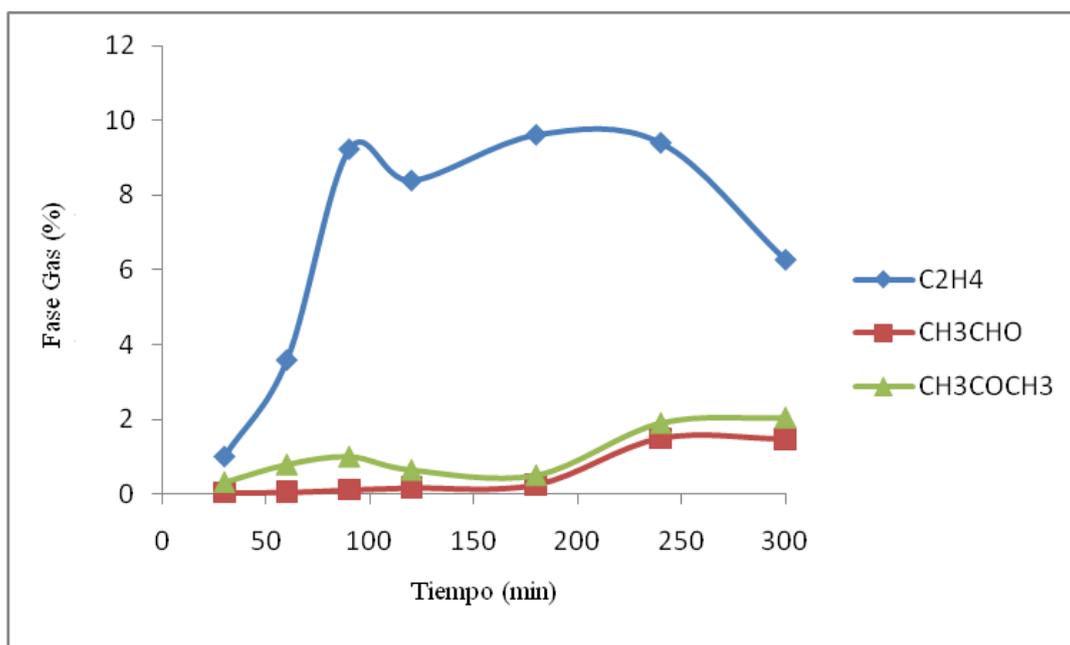


Figura 73. Distribución de intermediarios para NiLaZr_{sg} 850 en reacción a 650°C

III.2.6.5 Catalizador NiLaZr_{sg} 950 en reacción a 650°C

Este catalizador presenta una desactivación importante tratándose del rendimiento en H₂ que baja notoriamente con el transcurso de la reacción.

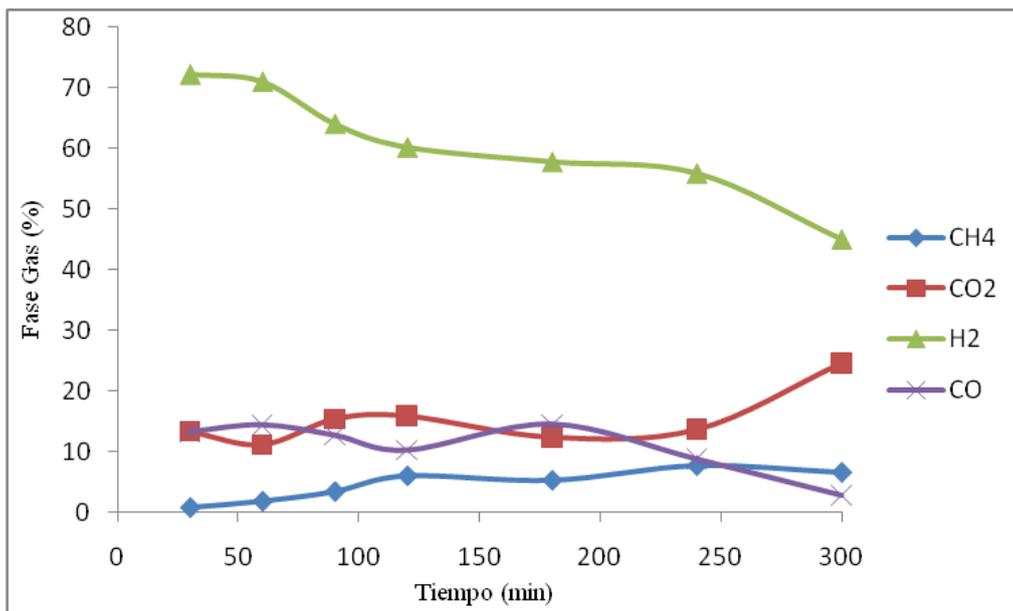


Figura 74. Reformado de C_2H_5OH para NiLaZr sg 950 en reacción a $650^\circ C$

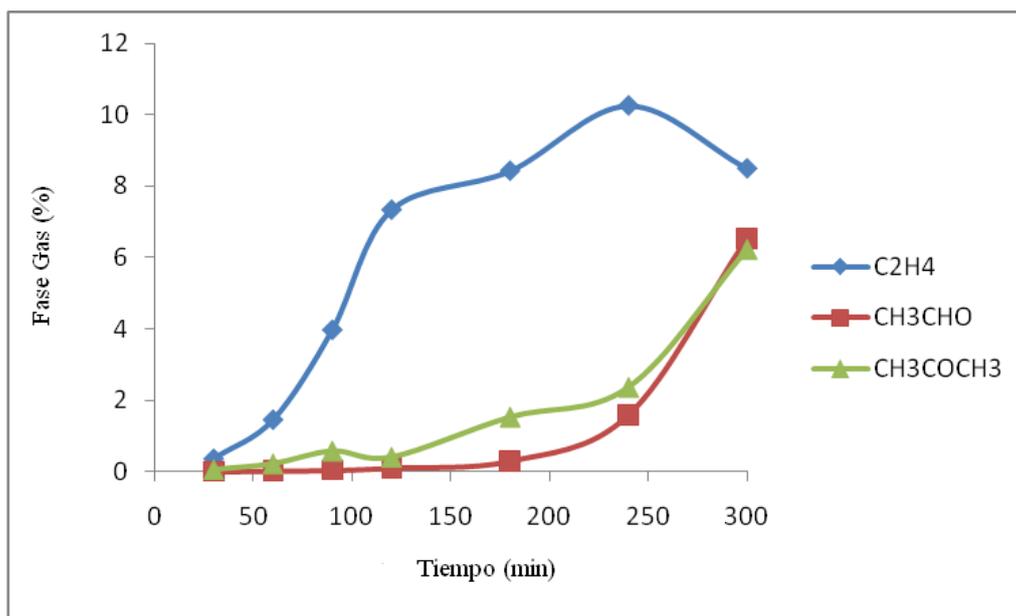


Figura 75. Distribución de intermediarios para NiLaZrsg 950 en reacción a $650^\circ C$

III.2.7 Influencia del agregado de Rh a los catalizadores NiLaZr_{sg} y CoLaZr_{sg} a un tenor de 5,6%.

El reformado de etanol con metales nobles representa otra posibilidad de aplicación de sistemas catalíticos activos y selectivos para la producción de hidrógeno. Numerosos trabajos han mostrado que el Rh es el metal noble más comúnmente utilizado para el reformado de etanol favoreciendo la ruptura del enlace C-C [10-12].

En nuestro caso, los catalizadores con adición de Rh contienen 5,6% en Ni o Co y 1% en Rh. Las Figuras 76 y 77 muestran el rendimiento en fase gas para los gases típicos de salida para el NiRhLaZr_{sg} 700(2) y CoRhLaZr_{sg} 700(2) respectivamente. En ambos casos se observó que el % en H₂ disminuye con el tiempo de reacción, mientras que el % CH₄ aumenta.

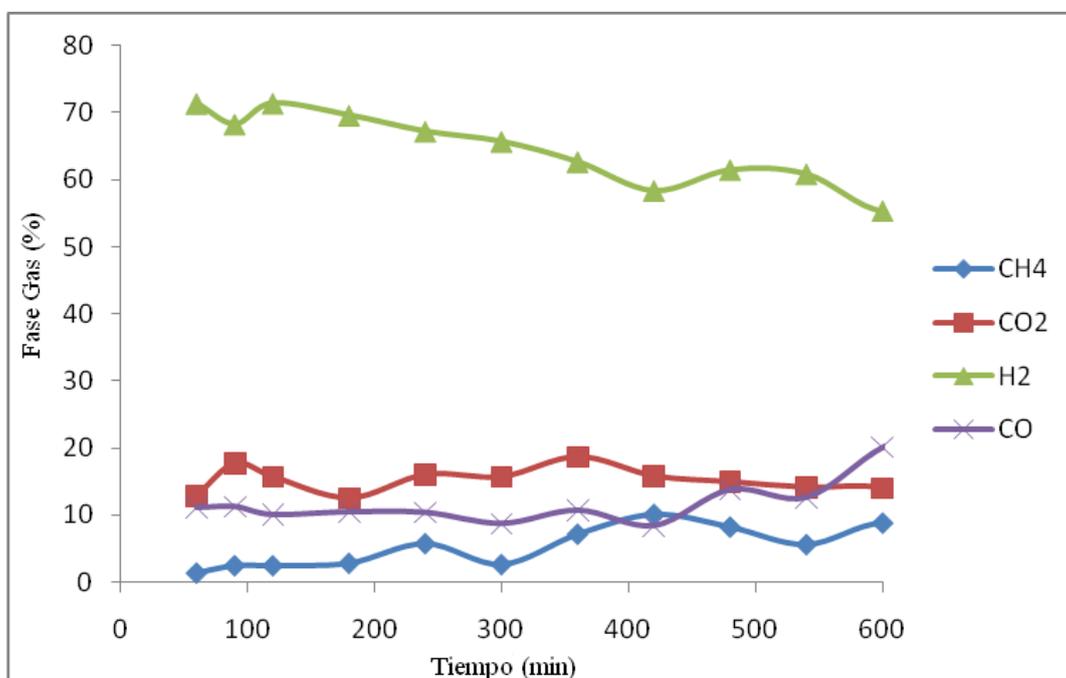


Figura 76. Reformado de C₂H₅OH para NiRhLaZr_{sg} 700 en reacción a 650°C

En ambos ensayos se encontró que la conversión de etanol fue del 100% durante las 10 horas y el % de acetaldehído, etileno y acetona se mantuvo a nivel de trazas (menor a 1%). Todos estos resultados indican el efecto que tiene el Rh en favorecer la ruptura del enlace C-C de los intermediarios de reacción (etileno y acetaldehído) favoreciendo la formación de los productos mono-carbonados y el H₂.

Sin embargo, el progresivo descenso del % H₂ pone en evidencia la desactivación de los catalizadores a través de un descenso de la velocidad de reformado del CH₄ cuyo porcentaje

en la mezcla gaseosa aumenta con el tiempo.

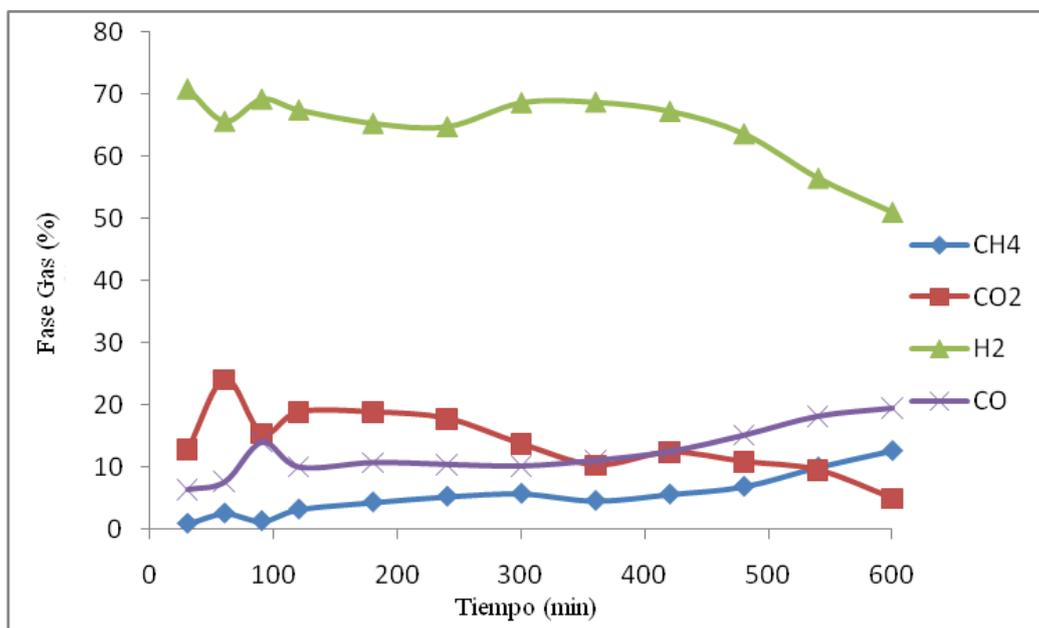


Figura 77. Reformado de C_2H_5OH para $CoRhLaZr_{sg}$ 700 en reacción a $650^\circ C$

III.2.8 Respuesta de catalizadores a la inyección de CO_2

La inyección de CO_2 hacia la mezcla de reacción tiende a ser una herramienta interesante para el estudio del mecanismo de reacción que tiene la ruta de deshidrogenación y el reformado de CH_4 con H_2O y CO_2 . En nuestro caso y visto las diferencias en % de CO_2 para los catalizadores $NiLaZr$ y $CoLaZr$ (la diferencia queda evidenciada comparando los catalizadores en reacción a $650^\circ C$, en las Figuras 52, 54, 61 y 63), se propuso en este trabajo la inyección de CO_2 durante un lapso determinado de tiempo para evaluar la respuesta de los catalizadores en el reformado de etanol.

La inyección de CO_2 ($2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) se realizó durante 2 horas, entre los 180 min y los 300 min de reacción.

III.2.8.1 Catalizadores $NiLaZr$, $CoLaZr$ al 6,6%

La conversión de etanol fue de 100% durante las primeras 2 horas, luego de lo cual disminuyó progresivamente hasta alcanzar el 61% y 65% para el $NiLaZr$ y $CoLaZr$ respectivamente después de 10 horas de reacción (Figura 78). La distribución molar de los productos principales de reacción – H_2 , CO_2 , CO y CH_4 - fue cercana a los valores termodinámicos como

se representa en la Tabla 31.

Tabla 31. Distribución en fase gas para catalizadores NiLaZr y CoLaZr a t=30min

Catalizador	Distribución en fase gas (molar %)			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
NiLaZr	62,1	21,7	11,1	3,4
CoLaZr	63,9	15,4	11,5	6,4
Equilibrio Termodinámico	71,3	17,1	10,5	1,1

La disminución de la conversión de etanol no se ve afectada significativamente por la inyección de CO₂ en el intervalo de reacción entre 180 y 300 min. Este es un resultado esperado ya que el CO₂ no está involucrado directamente en la etapas elementales del mecanismo de reacción donde las moléculas de etanol reaccionan en la superficie del catalizador para dar acetaldehído o etileno por la vía deshidrogenativa o deshidratativa respectivamente. Estudios recientes sobre reformado en seco de etanol apoyan la misma ruta de reacciones para el etanol en presencia de CO₂ [13]. Un mayor contenido de CO₂ en la mezcla gaseosa puede afectar indirectamente por cambios en la cantidad que es adsorbida en la superficie del catalizador. En este sentido, a partir de la literatura se reportó que en las condiciones de reacciones de reformado con un catalizador Ni/La₂O₃, el CO₂ reacciona para formar especies de oxicarbonato de lantano [14]:



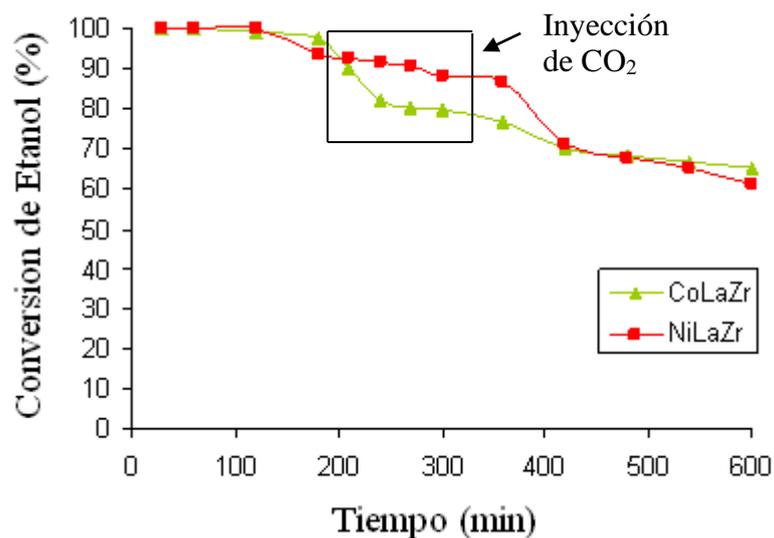


Figura 78. Conversión de C_2H_5OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr

Diferencias en la estructura superficial de ambos catalizadores como fue visto por DRX y TPR en el Capítulo II pueden conducir a diferentes velocidades de desactivación. En particular, el menor grado de cristalización observado en el catalizador de Ni (Capítulo II, Figura 24), podría favorecer la formación de oxicarbonatos de lantano, los que a su vez favorecerían la gasificación de residuos carbonosos a través de reacciones tipo Boudouard. De esa forma podría explicarse la más alta conversión de etanol para el caso del NiLaZr durante el tiempo de inyección de CO_2 .

La desactivación es también observada en el decaimiento de la selectividad de H_2 en la fase gas de los productos como se muestra en la Figura 79.

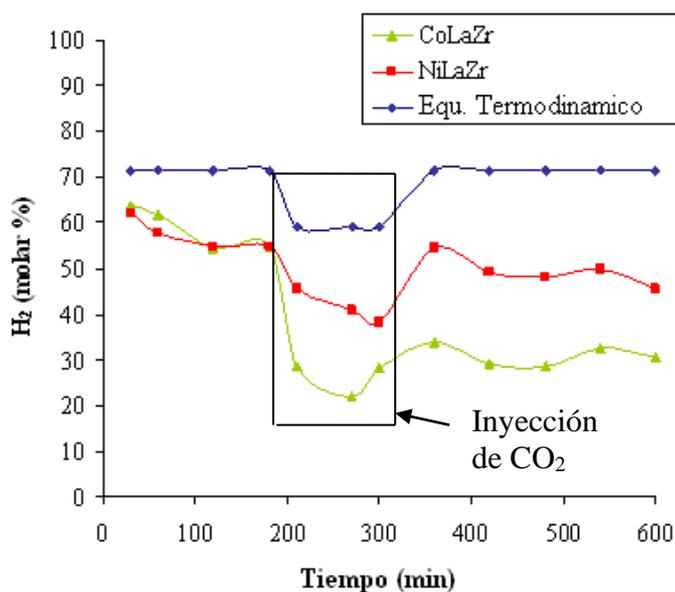


Figura 79. Reformado de C_2H_5OH con inyección de CO_2 para catalizadores CoLaZr y NiLaZr

Los procesos de desactivación, como son los depósitos de carbón, formación de oxicarbonatos y sinterizado, etc, afectan los sitios catalíticos donde el H_2 se forma por las distintas reacciones elementales que integran el mecanismo global de reacción, mayormente la deshidrogenación, reformado de metano y la Water Gas Shift Reaction. La Figura 79 muestra también la caída en la selectividad molar para el H_2 a partir de la inyección de CO_2 y el posterior incremento cuando finaliza dicha inyección. Estos cambios siguen la tendencia prevista por los cálculos de equilibrios termodinámicos. Desde un punto de vista cinético, las reacciones de Reverse Water Gas Shift: $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ o de metanación: $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ son favorecidas, disminuyendo el contenido de H_2 en la mezcla gaseosa de los productos. Se observa también que la inyección de CO_2 afecta más severamente el contenido de H_2 en el caso del catalizador CoLaZr alcanzando un 28% en el tiempo de $t=300\text{min}$. Este hecho sugiere que la adición de CO_2 puede afectar diferentes procesos en la desactivación de los catalizadores.

Diferencias en la estructura superficial de ambos catalizadores como fue visto por DRX y TPR en el capítulo II puede explicar estas diferencias. En particular, el menor grado de cristalización observado en el catalizador de Ni podría favorecer la formación de oxicarbonatos de lantano en mayor cantidad (Capítulo II, Figura 24), los que a su vez favorecerían la gasificación de residuos carbonosos a través de reacciones tipo Boudouard:



De esta forma, el carbón formado fundamentalmente sobre el metal de transición podría ser removido de manera más eficiente en los catalizadores de Ni, preservando los sitios activos para las reacciones que llevan hacia la formación de H₂.

La selectividad se ve afectada de manera distinta para ambos catalizadores. La Figura 80 muestra el progresivo aumento en la composición molar de CH₄ con respecto al valor termodinámico durante las primeras 2 horas, lo que puede estar relacionado con la disminución de sitios activos (tanto en cantidad como en actividad) que catalizan la reacción de reformado de metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, con la consecuente disminución de la selectividad para el H₂ como muestra la Figura 78.

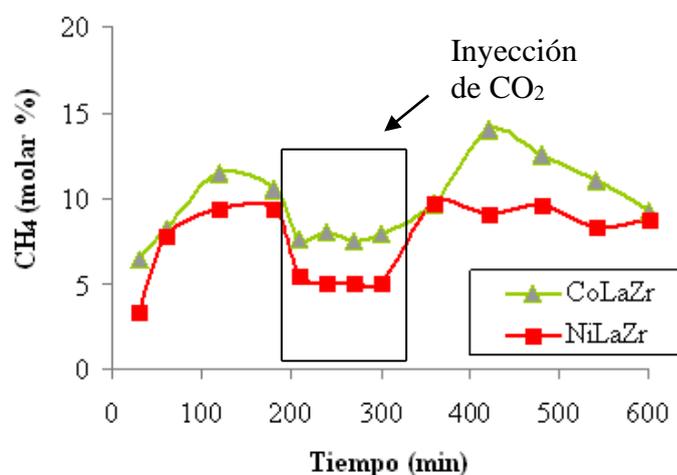


Figura 80. Composición molar de CH₄ en el reformado de C₂H₅OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr

La adición de CO₂ conduce a un significativo descenso en la selectividad de CH₄. Desde el punto de vista termodinámico la caída en la selectividad de CH₄ sigue el orden previsto por cálculos termodinámicos: 1,04% sin adición de CO₂ y 0,26% con adición de CO₂ a la mezcla gaseosa de reacción. Desde el punto de vista cinético, un mayor contenido en CO₂ en la alimentación favorece la aceleración de la reacción de reformado seco de metano: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ y la caída de selectividad de CH₄.

Cantidades importantes de acetaldehído fueron encontrados en ambos catalizadores como se muestra en la Figura 81. Aquí otra vez se observa que el mayor contenido con el catalizador CoLaZr (50% en las 10 de reacción) concordante con la mayor desactivación para este catalizador.

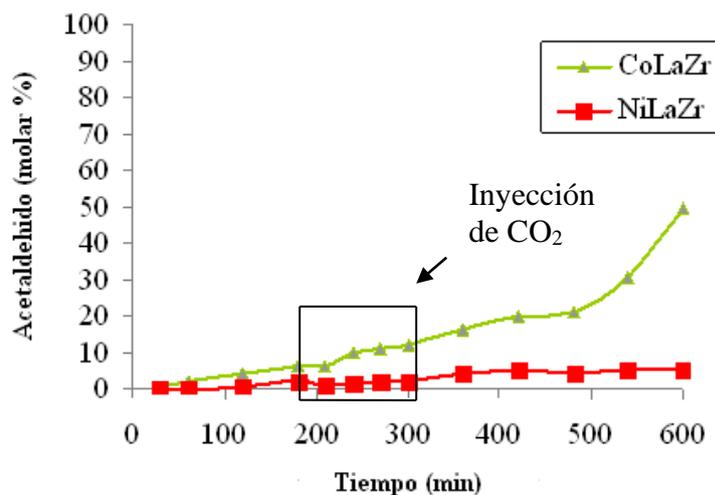


Figura 81. Composición molar de CH₃CHO en el reformado de C₂H₅OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr

Altos contenidos en etileno están presentes entre los productos de reacción y después de las 10 horas alcanza un 8% para el catalizador NiLaZr y un 3% para el catalizador CoLaZr (Figura 82). Estos resultados apoyan la idea de que el etileno no participa como principal intermediario de reacción en el mecanismo ya que el mayor contenido del mismo se encontró en el NiLaZr el cual presenta el nivel de desactivación más bajo. Probablemente el etileno es formado como un producto secundario cuya formación es favorecida en mayor extensión en el NiLaZr con respecto al CoLaZr.

La disminución en el contenido de etileno durante la inyección de CO₂ puede verse favorecida por la reacción: $\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ según lo propuesto por Ramirez de la Piscina y col. en la reacción catalítica sobre un catalizador PtSn/SiO₂ para la reacción de etileno con CO₂ [15].

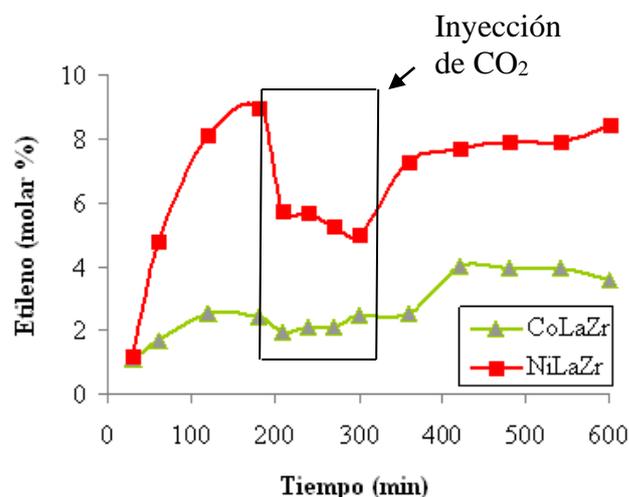


Figura 82. Composición molar de C_2H_4 en el reformado de C_2H_5OH para catalizadores CoLaZr y NiLaZr

III.2.8.2 Catalizadores NiRhLaZr y CoRhLaZr (5,6% en Ni y Co, y 1% de Rh)

La conversión de etanol fue de 100% durante las 10 horas de reacción. Esta mejora en la actividad también se ve en la selectividad del H_2 (inicialmente 70,9% y 71,1% para NiRhLaZr y CoRhLaZr respectivamente) valores muy cercanos a los del equilibrio termodinámico (71,3%) y que no varía apreciablemente durante las primeras 3 horas de reacción, como se ve en la Figura 83.

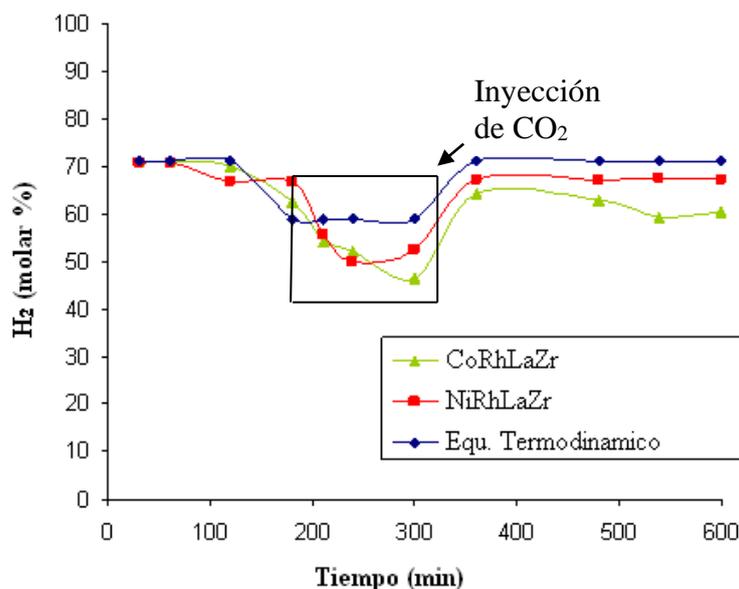


Figura 83. Reformado de C_2H_5OH con inyección de CO_2 para catalizadores CoRhLaZr y NiRhLaZr

La mayor aproximación al valor termodinámico se observó también para la selectividad de los otros productos de reacción tal como se indica en la Tabla 32:

Tabla 32. Distribución en fase gas para catalizadores NiRhLaZr y CoRhLaZr a t=30min

Catalizador	Distribución en fase gas (molar %)			
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
NiRhLaZr	70,9	16,2	11,2	1,4
CoRhLaZr	71,1	15,9	11,5	1,3
Equilibrio Termodinámico	71,3	17,1	10,5	1,1

Una pequeña desactivación se encontró a tiempos elevados de reacción dando una selectividad de 67,5% y 60,6% para NiRhLaZr y CoRhLaZr respectivamente. La alta actividad de los catalizadores promovidos con Rh se observó también en la baja cantidad de acetaldehído formado siendo de 0,4% y 1,0% para el catalizador de Ni y Co respectivamente. La cantidad de etileno también se encontró a nivel de trazas siendo de 1,2% y 3,4% para los catalizadores de Ni y Co respectivamente. El efecto promotor del Rh se basa en su capacidad de romper enlaces C-C como fue reportado en trabajos anteriores [10-12]. Este efecto promotor sería también válido para el reformado de CH₄ con H₂O o CO₂ en acuerdo con la baja selectividad del hidrocarburo mostrada en la Tabla 30.

III.3 Conclusiones

Los catalizadores a base de níquel presentaron una alta selectividad hacia la formación de hidrógeno. Según el método de preparación y la temperatura de reacción se presentaron distintos resultados. Los catalizadores presentaron altos rendimientos en H₂ y cercanos a los valores previstos por análisis termodinámicos. Aquellos catalizadores preparados por coprecipitación con ácido oxálico presentaron mayor estabilidad que los preparados por impregnación. Este hecho resulta del mayor contenido de La y Zr en la superficie del catalizador que como se vio en la Tabla 12 del Capítulo II favoreciendo la formación de oxicarbonatos que por reacciones de tipo Boudouard permiten la remoción por gasificación más eficiente de depósitos carbonosos. Los catalizadores preparados por la técnica sol-gel

preparados al 17% en peso y con una relación estequiométrica de La:Zr de 2:2,5 presentaron una alta selectividad en H_2 y una alta estabilidad en las 10 horas de reacción. Los catalizadores preparados al 6,6% en peso con una relación estequiométrica de La:Zr 2,2:2 evidenciaron una menor actividad catalítica que los anteriores.

Los catalizadores a base de cobalto presentaron una alta selectividad hacia hidrógeno. Sin embargo, según el tratamiento térmico empleado en la preparación de los catalizadores y la temperatura de reacción los resultados fueron dispares.

El efecto del Rh como promotor permitió observar que se disminuyó el contenido de intermediarios de reacción (etileno, acetaldehído, acetona) que con respecto a los catalizadores sin agregado del metal noble. Este hecho está favorecido por la acción del Rh en la ruptura del enlace C-C.

La adición de CO_2 durante los ensayos de reformado resultó en una técnica interesante para el estudio del mecanismo de reacción que tiene la ruta de deshidrogenación y el reformado de CH_4 con H_2O y CO_2 . Un mayor contenido de CO_2 en la mezcla gaseosa puede afectar indirectamente por cambios en la cantidad que es adsorbida en la superficie del catalizador.

Referencias

- [1]. García E.Y., Laborde M.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (5), (1991) ,307-312
- [2]. Vasudeva K., Mitra N., Umasankar P., Dhingra S. C., *Int. J. Hydrogen Energy*, (1996), 13-18
- [3]. Fishtik I., Alexander A., Datta R., Geana D., *Int. J. Hydrogen Energy*, 25(1), (2000), 31-45
- [4]. Comas J., Laborde M., Amadeo N., *J. Power Sources*, 138(1-2), (2004), 61-67
- [5]. Mas V., Kipreos R., Amadeo N., Laborde M., *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(1), (2006), 21-28
- [6]. Aupetre F., Descorme C., Duprez D., Casanave D., Uzio D., *J. Catal.* 233 (2005) 464-477
- [7]. Verykios X.E., *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1045
- [8]. Fatsikostas A.N.; Verykios X. E., *J. Catal.* 225 (2004) 439
- [9] Bussi J., Parodi S., Irigaray B., Kieffer R., *Appl. Catal. A: Gen.*, 172 (1),(1998),117-129
- [10] Virginie M., Araque M., Roger A.C., Vargas J.C., Kiennemann A., *Catal. Today* 138 (2008) 21-27.
- [11] Diagne C., Idriss H., Kiennemann A., *Catal. Commun.* 3 (2002) 565.
- [12] Idriss H., *Platinum Metals Reviews* 48 (2004) 105.
- [13]. Wang W., Wang Y., *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 5382-5389
- [14]. Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X. E., *Catal. Today* 75 (2002) 145-155
- [15]. Llorca J., Homs N., Sales J., Ramirez de la Piscina P., *J. Catal.* 197 (2001) 220–223

IV. CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CATALÍTICOS Ni-La-Zr y Co-La-Zr DESPUÉS DE REACCIÓN

IV.1 Introducción

De igual modo que las velocidades de reacción en catálisis heterogénea pueden ser limitadas por procesos “químicos” (adsorción – reacción – desorción) o difusionales, del mismo modo se distinguen dos tipos de desactivación. La desactivación química que va a modificar las cinéticas químicas y la desactivación difusional que no se aplica a los catalizadores en polvo pero sólo a los sólidos porosos de tipo industrial (pastillas).

En el reformado de hidrocarburos, la desactivación en catalizadores de reformado está extensamente documentada en la bibliografía, así como el efecto preventivo de distintos metales agregados como promotores [1-2].

A los efectos de comprender mejor la causa de la desactivación observada en los ensayos de reformado reportados en el capítulo anterior, los catalizadores usados se estudiaron mediante técnicas de SEM, TGA, DRX y TPO.

IV.2 Sistemas NiLaZr al 17% preparados por coprecipitación e impregnación.

IV.2.1 Caracterización por Microscopía SEM

La micrografía de un catalizador Ni/LaZr700(2) al 17% usado en la reacción a 500°C, 2 horas (Figura 84) muestra regiones oscuras, lo que puede atribuirse a la presencia de residuos carbonosos provenientes de la reacción. Con respecto al mismo catalizador antes de reacción, (Capítulo II, Figura 21a) este último no presenta zonas oscuras, apoyando lo dicho anteriormente. Esta diferencia no se visualiza para los demás catalizadores (impregnados y coprecipitados) ensayados en las mismas condiciones de reacción.

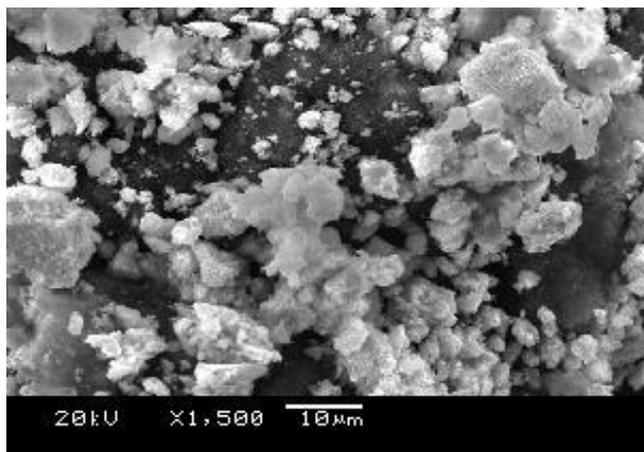


Figura 84. Micrografía SEM para un catalizador Ni/LaZr 700 usado en reacción a 500°C

IV.2.2 Caracterización por análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos de los catalizadores frescos y usados mostraron algunas diferencias que pueden relacionarse con la formación de residuos carbonosos durante el reformado. El catalizador impregnado sin usar (Ni/LaZr700(2)) (Figura 85a) presentó una pérdida en el entorno de 800°C, coincidente con la temperatura a la que tiene lugar la transición de la estructura amorfa a la cristalina y atribuido a la expulsión de restos de compuestos carbonosos que permanecen hasta esa temperatura en la estructura amorfa. Para el mismo catalizador luego de su uso en el reformado a 650°C se observó un aumento de peso entre 200°C y 450°C atribuido a la re-oxidación de Ni, seguido de una pérdida de peso cercana al 0,5% entre 600°C y 650°C. Esta pérdida de peso puede atribuirse a la oxidación de los residuos carbonosos formados durante la reacción.

En el catalizador coprecipitado NiLaZr700(2) usado a 650°C (Figura 85b) no se observó la pérdida de peso entre 600°C y 650°C, lo que estaría indicando una mucho menor cantidad de residuos carbonosos formados en la superficie durante la reacción. Estos resultados concuerdan con la mayor resistencia a la desactivación que se observó en los ensayos de reformado con estos catalizadores (Capítulo III, Figuras 46 y 47).

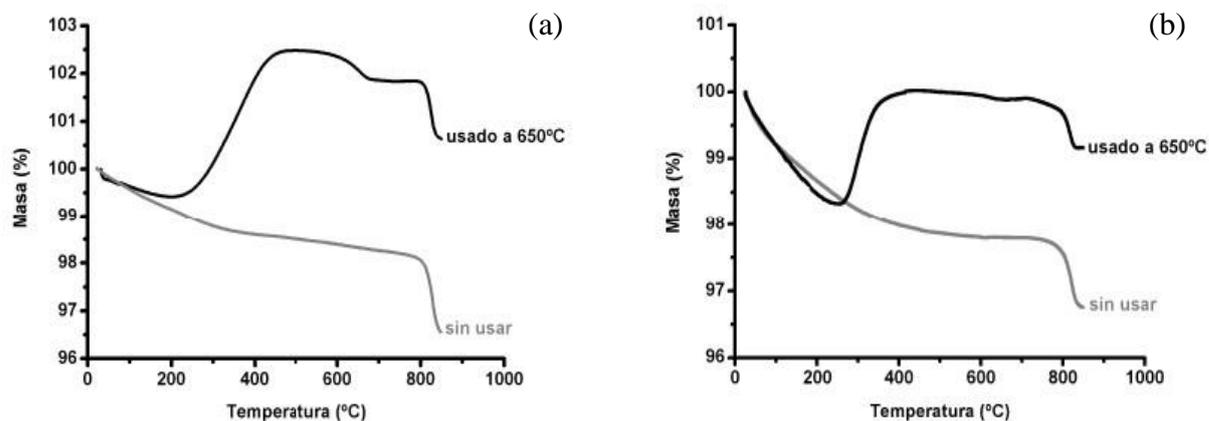


Figura 85. TGA de catalizadores frescos y usados: (a) Ni//LaZr700(2); (b) NiLaZr700(2)

En función de estos resultados, el mejor comportamiento del catalizador coprecipitado en el reformado de etanol puede correlacionarse con la menor cantidad de residuos carbonosos, lo que, a su vez puede ser debido a la mayor presencia de La y Zr en la superficie (Tabla 12, Capítulo II). En tal sentido, la mayor cantidad de oxicarbonatos de lantano formados en este catalizador contribuirían a la gasificación del carbón formado principalmente sobre los cristalitos de Ni durante el reformado.

La misma tendencia se observó para dos catalizadores impregnados y calcinados a distintas temperaturas. La Figura 86a muestra el termograma del catalizador Ni/LaZr calcinado a 700°C luego de la impregnación del soporte obtenido a la misma temperatura. En el mismo se observa la re-oxidación de Ni entre 200°C y 420°C y una pérdida de peso cercana al 4% entre 420°C y 580°C, la que puede atribuirse a la oxidación de residuos carbonosos formados durante la reacción, en acuerdo con lo observado en la micrografía SEM (Figura 84). Para el catalizador Ni/LaZr700-850(2) (Figura 86b) no se observa la pérdida de peso por encima de 500°C, lo que estaría indicando una menor presencia de residuos carbonosos en su superficie. En este caso, la menor cantidad de residuos carbonosos en el catalizador calcinado a 850°C también puede atribuirse a un mayor grado de interacción entre los 3 metales como resultado del proceso de cristalización luego de la calcinación a 850°C del catalizador impregnado.

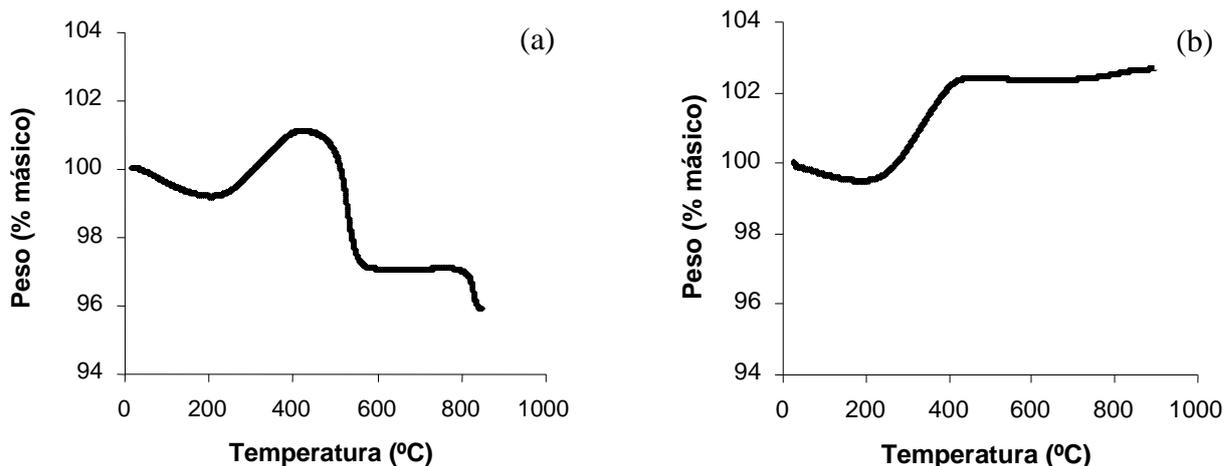


Figura 86. TGA de catalizadores usados a 500°C: (a) Ni/LaZr 700(2) y (b) Ni/LaZr 850(2)

IV.3 Sistemas NiLaZr y CoLaZr preparados por el método pseudo sol-gel

IV.3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

Para el catalizador NiLaZr_{17sg} 850, los DRX después de reacción (Figura 87), a 500°C muestran los picos característicos del Ni en forma reducida, $2\theta = 44,5^\circ$ y $51,8^\circ$. Este resultado concuerda con los resultados de análisis termogravimétrico para los catalizadores preparados por precipitación con ácido oxálico (Figuras 85 y 86).

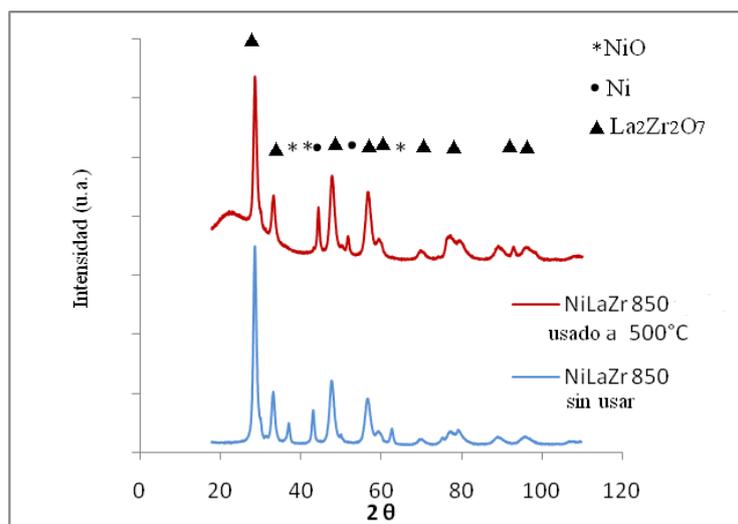


Figura 87. DRX para el catalizador NiLaZr_{sg} 850 sin usar y usado en reacción a 500°C

Lo mismo sucede para el caso del catalizador a base de cobalto (Figura 88), donde se observa que el catalizador después de reacción presenta un pico correspondiente al Co metálico. Sin

embargo, se aprecia la presencia de un pico característico del Co_3O_4 por lo que en este caso parte del Co quedó sin reducir. Ello puede favorecer una mayor desactivación del catalizador durante la reacción de reformado.

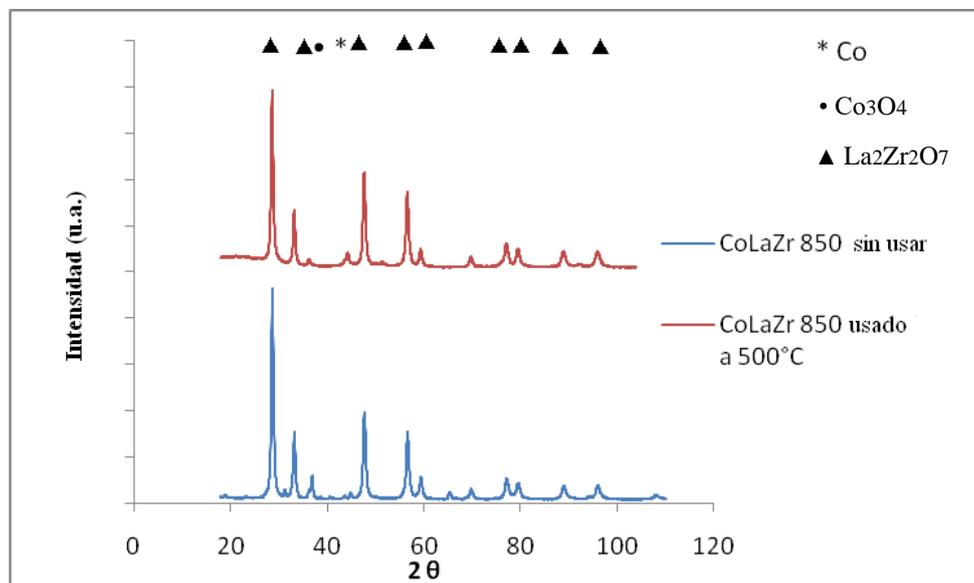


Figura 88. DRX para el catalizador $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ 850 sin usar y usado en reacción a 500°C

IV.3.2 Analisis por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Los resultados de IR apoyan la formación de oxicarbonatos para el caso del catalizador a base de Ni calcinado a 700°C (Figura 89). Los picos de absorbancia fueron: 898 , 1164 , 1456 y 1510 cm^{-1} . Estos picos están localizados muy cerca de las bandas de vibración del $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$: 880 , 1063 y 1415 cm^{-1} [3]. El catalizador CoLaZr no presenta los picos anteriores (Figura 90). Esto es debido posiblemente a la formación incipiente del $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ para el catalizador CoLaZr calcinado a 700°C como se vio por DRX en el Capítulo II (Figura 25). La formación de la estructura tipo pirocloro previene la formación de especies oxicarbonatadas probablemente debido al menor grado de reactividad del La integrado en la estructura cristalino del pirocloro.

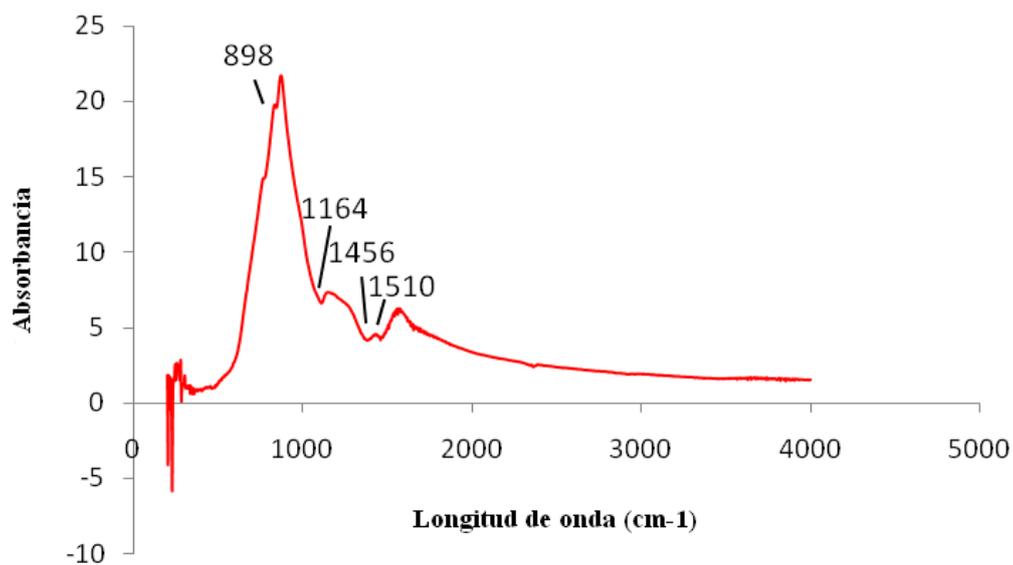


Figura 89. FT-IR para un catalizador NiLaZr_{sg}700 después de ensayo a 650°C

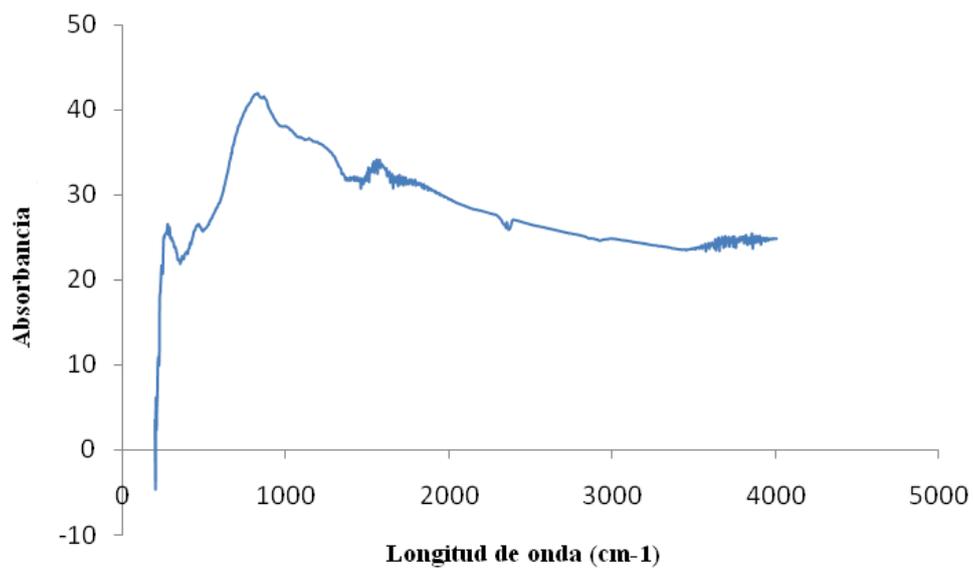


Figura 90. FT-IR para un catalizador CoLaZr_{sg}700 después de ensayo a 650°C

IV.3.3 Caracterización por Microscopía SEM-EDS

IV.3.3.1 Catalizadores al 6,6%

En la Figura 91 se reporta los análisis SEM-EDS para los catalizadores $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ 700(2) después de 8h de usados en reacción a 550°C. La micrografía muestra una importante formación de carbono de tipo superficial y filamentosos sobre el catalizador. El alto grado de intensidad del pico de C para el análisis EDS apoya la formación de compuestos carbonáceos, que cubren y/o destruyen el sitio catalítico.

El análisis comparativo de las micrografías SEM para los distintos catalizadores $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ usados 8h en reacción, evidenció una menor formación de carbono del tipo superficial para el catalizador calcinado a 950(2). Este hecho concuerda con una mayor actividad catalítica para el sistema $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ 950(2) como se observó en la Figura 65. En la Figura 92 se reportan los análisis para el catalizador $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$ 700(2) al 6,6%. En este caso la formación de carbono, principalmente superficial, es poco importante. Trabajos anteriores con catalizadores $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ han determinado la formación de compuestos oxicarbonatos de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) sobre las partículas de níquel que, al reaccionar con el carbón superficial mediante reacciones tipo Boudouard: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ permiten su remoción de la superficie del metal y la consecuente regeneración de sitios activos en las zonas próximas a los oxicarbonatos antes mencionados [4]. En nuestro caso, la presencia de una considerable cantidad de especies $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, tal como se vio en el espectro FT-IR (Figura 89), explicaría la menor cantidad de residuos carbonosos y la consiguiente mayor actividad de este catalizador (Figura 65).

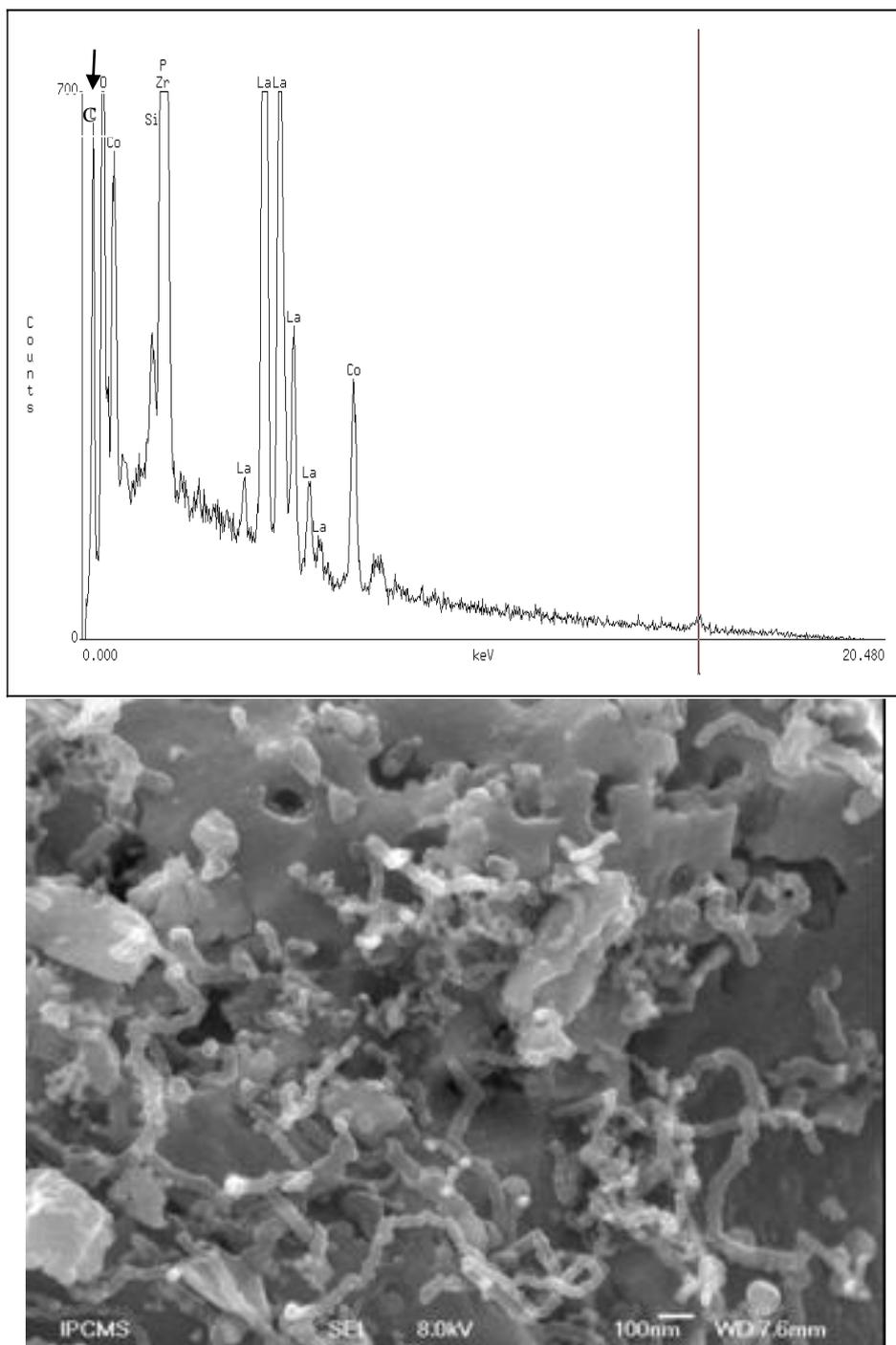


Figura 91. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador CoLaZr 700(2) después de ensayo a 550°C

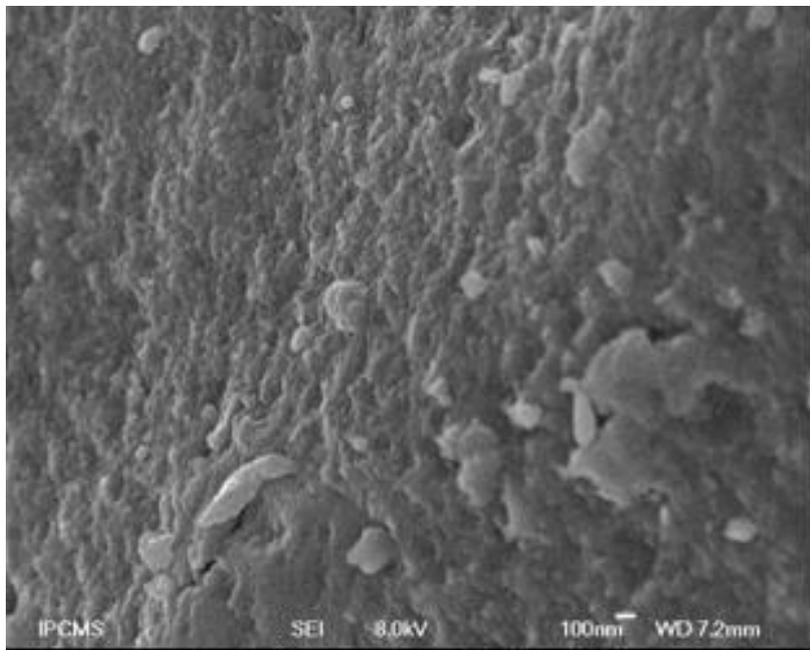
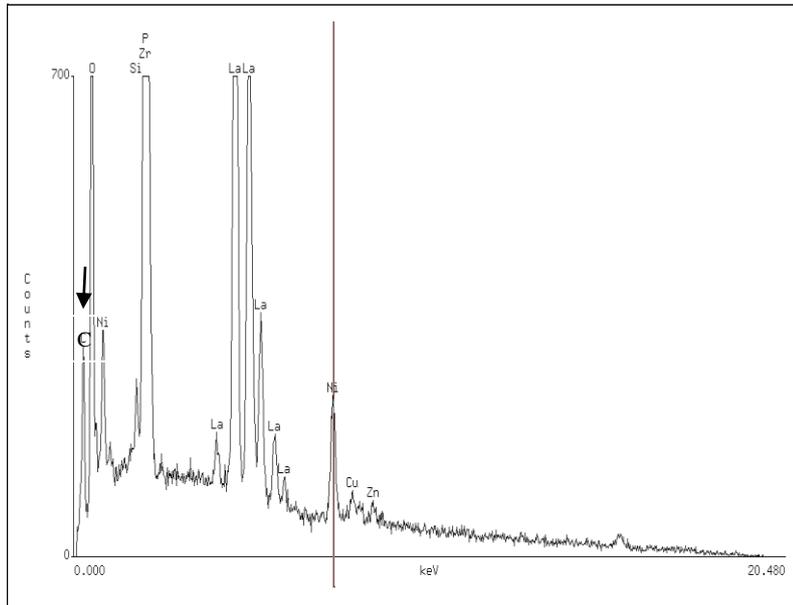


Figura 92. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador NiLaZr 700(2) después de ensayo a 550°C

IV.3.2.2 Catalizadores al 17%

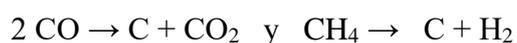
Los catalizadores CoLaZr_{sg}700 y CoLaZr_{sg}850 usados 10 horas de reacción a 500°C presentaron alta formación de carbono del tipo superficial y filamentosos (Figura 93 y 94) al igual que los catalizadores preparados al 6,6%. Ozkan y col. estudiaron la desactivación de catalizadores Co/ZrO₂ en el vaporeformado de etanol dando como resultado la formación de

nanofibras de carbono además de la formación de carbono de tipo amorfo. Se observó también que las partículas de Co se ubican a nivel de las nanofibras y que su tamaño se vio aumentado durante la reacción debido al proceso de sinterización de partículas [5]. Trabajos anteriores dan cuenta que la producción de carbón se ve favorecida por la generación de partículas de cobalto de diámetro superior a 5 nm que es lo que ocurriría en nuestro caso [6].

Los catalizadores a base de níquel usados 10 horas de reacción a 500°C no presentan formación del mismo tipo de carbono observado con el catalizador de Co (Figuras 95 y 96) sino que su desactivación se puede dar por la formación de especies oxicarbonatadas como se explicó anteriormente (Figura 91). En las micrografías se observan superficies lisas con pequeñas partículas brillantes que se deben al níquel metálico que se encuentra en la superficie del catalizador. Estos resultados están de acuerdo con los DRX que se mostraron en la Figura 87, en donde se muestra la formación de partículas de Ni. En el caso del Co (Figura 87), la presencia de los cristallitos del metal reducido puede ser ocultada por el carbón en la superficie del catalizador. Eventualmente, el Co metálico podría integrarse en las nanofibras de carbono [5].

Los resultados de EDS muestran que la cantidad de carbono en los catalizadores con cobalto alcanzan valores por encima de 700 cuentas para el catalizador calcinado a 700°C y de 900 para el catalizador calcinado a 850°C. Para los catalizadores con níquel el valor no supera las 100 cuentas.

No se observaron depósitos de carbono para los catalizadores de Co en reacción a 650°C. Wang y col. [7] estudiaron la deposición de carbón en el reformado de etanol para catalizadores Co/CeO₂ y observaron que el proceso de formación de coke o deposición de carbón depende de la temperatura de reacción. Cuando la reacción se da a 500°C o 550°C la reacción de desproporción de CO y el cracking de CH₄ contribuyen a la formación de carbón:



Cuando la temperatura de reacción es de 600°C o mayor, la deposición de carbón no es un problema en el reformado de etanol ya que su formación a estas temperaturas es muy reducida. Es posible entonces que vista la desactivación que presentan los catalizadores de CoLaZr_{sg} a 650°C según lo observado en el Capítulo III y el alto grado de sinterización que presentan las partículas de cobalto a alta temperatura éste sea el fenómeno por el cual se

desactivan los catalizadores [5].

ThermoNORAN

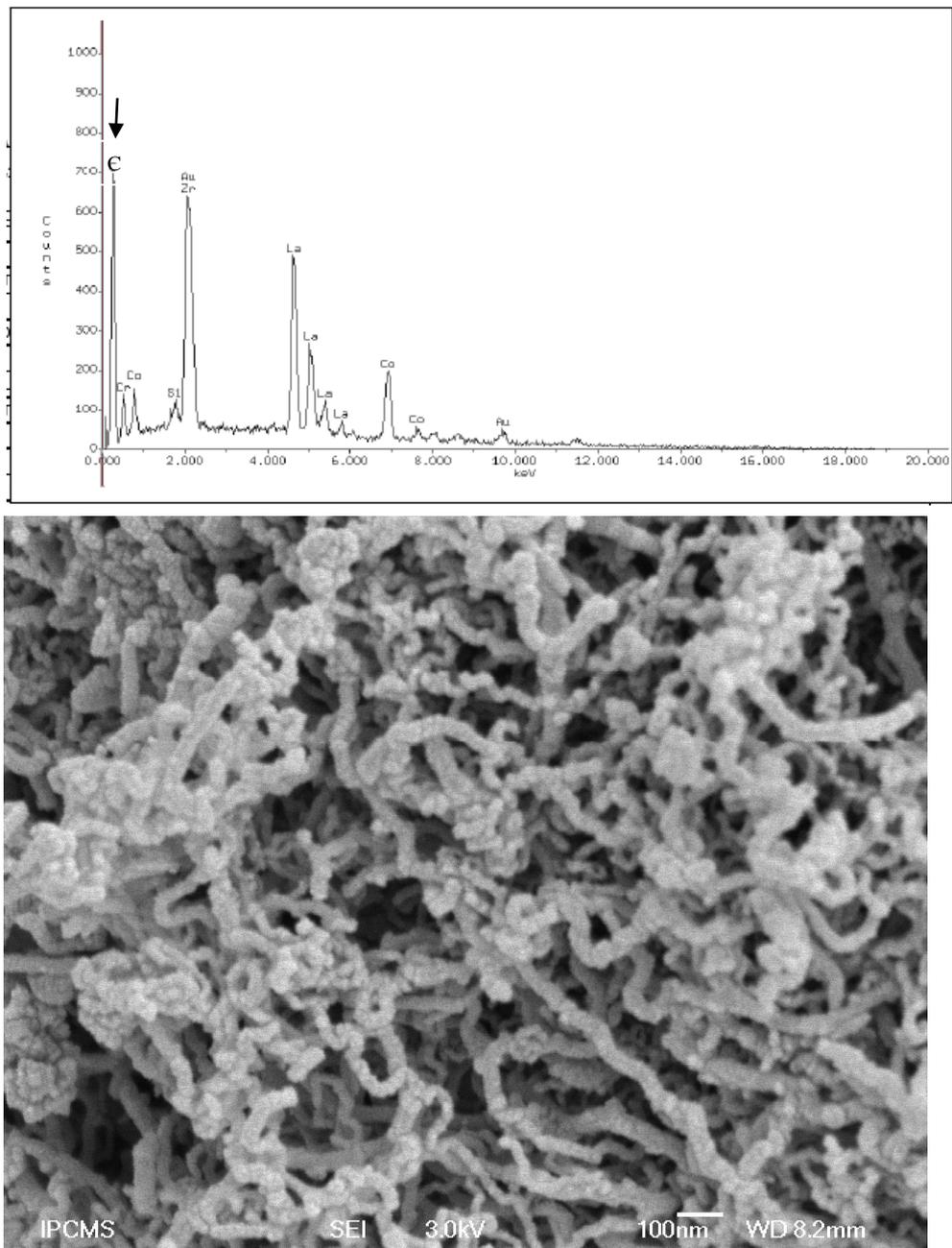


Figura 93. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador CoLaZr_{sg} 700(2) después de ensayo a 500°C

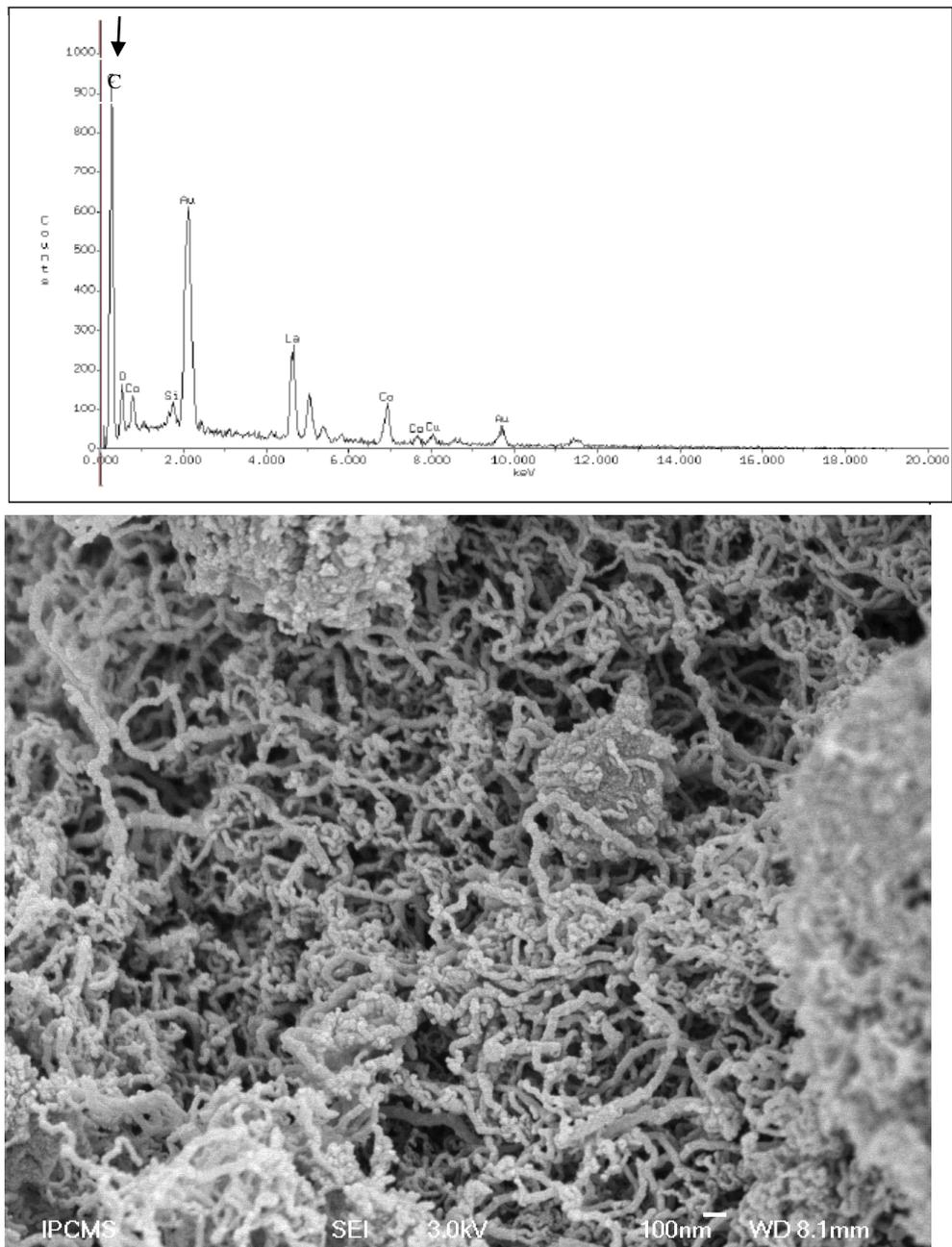


Figura 94. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador $\text{CoLaZr}_{\text{sg}} 850(2)$ después de ensayo a 500°C

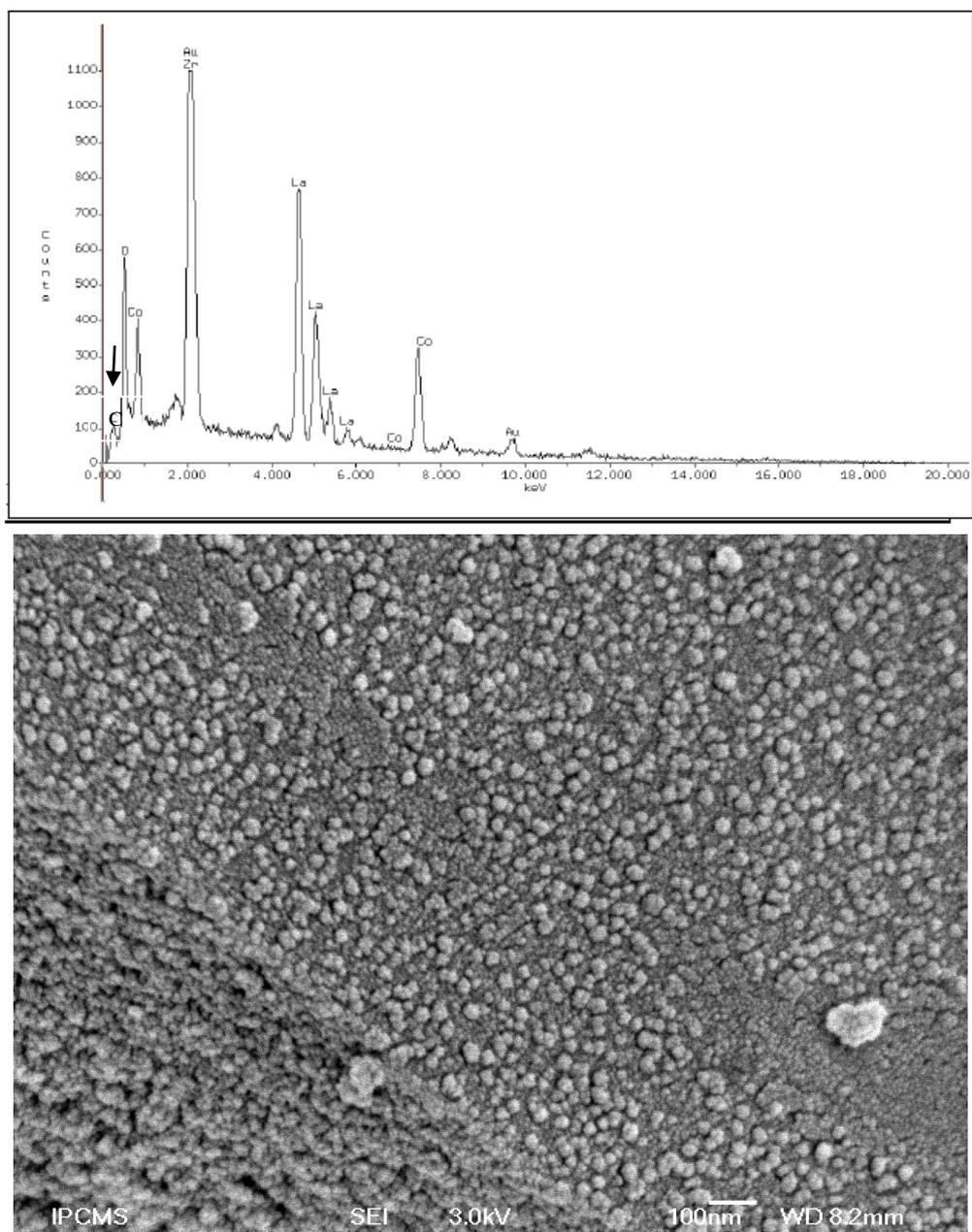


Figura 95. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador NiLaZr 700(2) después de ensayo a 500°C

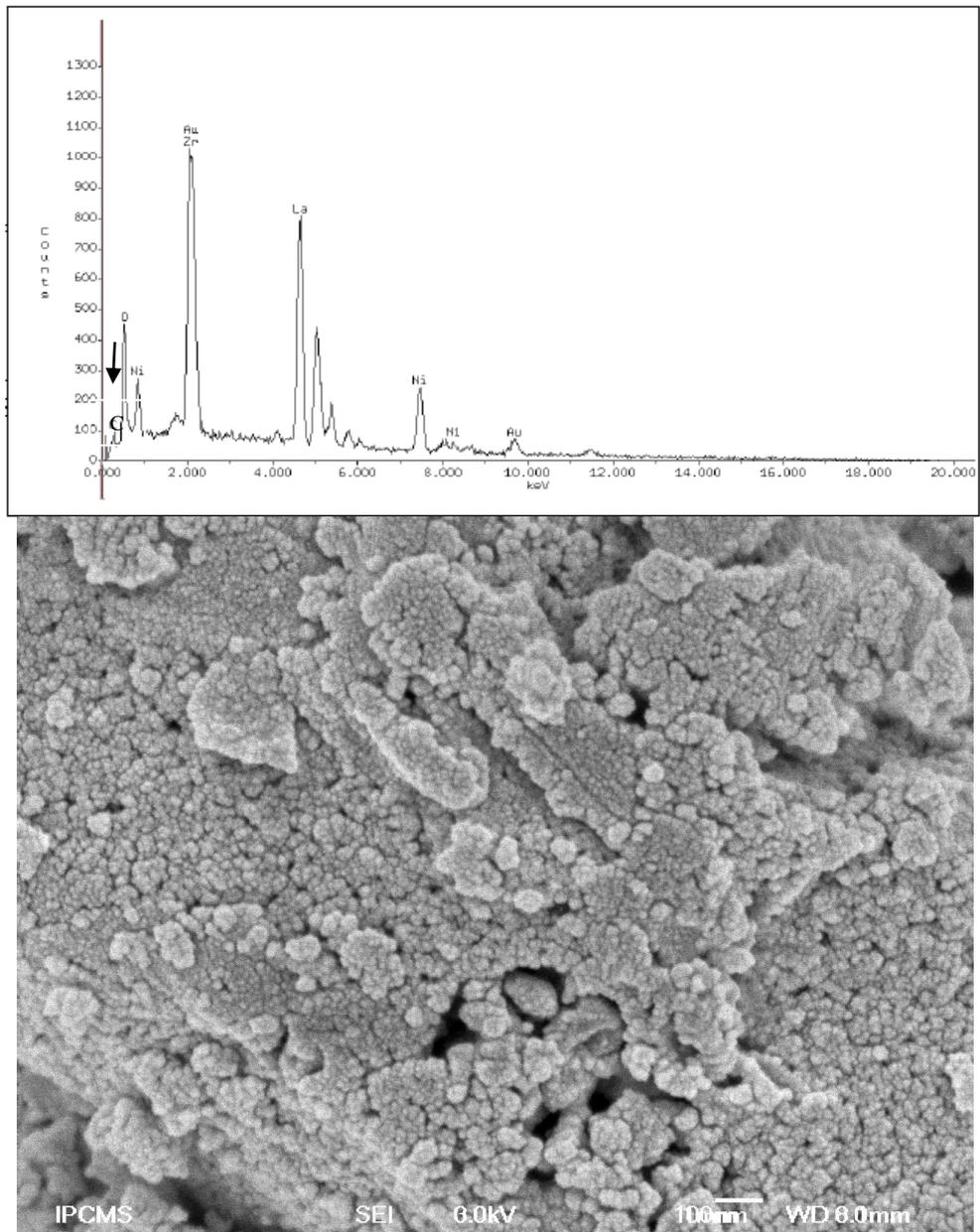


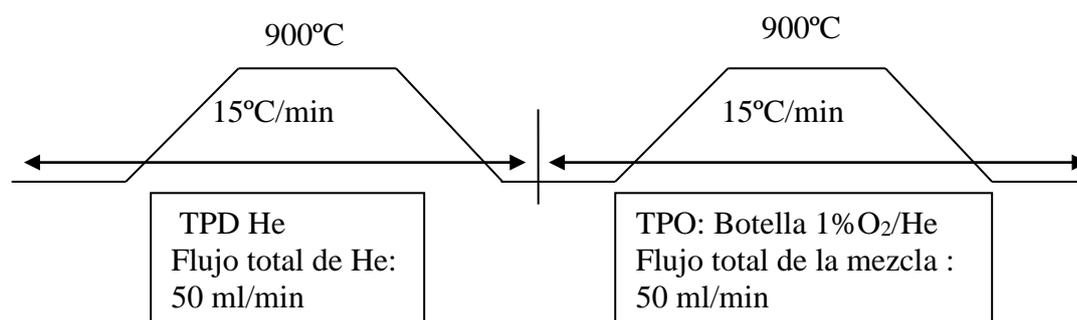
Figura 96. Análisis EDS y micrografía SEM para el catalizador NiLaZr 850(2) después de ensayo a 500°C

IV.3.4 Caracterización por Oxidación Térmica Programada (TPO)

La oxidación térmica programada (TPO) se basa en la combustión del carbón, por efecto de la temperatura para formar CO y CO₂. El sólido se expone en presencia de un flujo de oxígeno diluido, al mismo tiempo que se incrementa la temperatura. Dependiendo del grado de orden que presenten las estructuras carbonosas de la muestra, aparecen contribuciones de CO y CO₂ a distintas temperaturas, permitiendo evaluar el carácter más o menos ordenado del material. En nuestro caso, la técnica permite cuantificar la cantidad de dióxido de carbono generado durante la oxidación total de los compuesto carbonáceos presentes en el catalizador. Asimismo, permite detectar la presencia de diferentes especies de carbón, ya que la temperatura y la velocidad a la que ocurre la oxidación esta fuertemente influenciada por la especie carbonácea formada [6]. El equipo utilizado fue un espectrómetro de masas PFEIFFER vaccum.

A continuación se detalla el esquema del programa utilizado en las medidas de TPO para las diferentes muestras.

Programa TPD-TPO:



La Figura 97 muestra los perfiles de oxidación a temperatura programada para las muestras de Co y Ni calcinadas a 700°C y a 850°C y ensayadas en la reacción de reformado a 500°C. Los catalizadores a base de Co presentan un solo pico de la $m/z = 44$ a alta temperatura (550°C) asociado a desorción de depósitos de carbono, mientras que los catalizadores con Ni no

presentaron depósitos de carbono. Por la mayor intensidad de la señal de la $m/z = 44$, es claro que la formación de depósitos de carbono se favoreció más para el catalizador con Co calcinado a 700°C que a 850°C . Esto está de acuerdo con la mayor estabilidad que presentó el catalizador $\text{CoLaZr}_{\text{sg}850}$ con respecto al $\text{CoLaZr}_{\text{sg}700}$ (Figuras 56 y 58). Con respecto a los catalizadores a base de níquel, la ausencia de picos de desorción de carbono está de acuerdo con la formación de especies oxicarbonatadas de lantano, que según Verykios y col. [4], reaccionan con el carbón superficial en su periferia limpiando la superficie activa de los depósitos de carbón. En tal sentido, el carbón superficial localizado en las partículas de oxicarbonatos, se remueve y esto a su vez, aumenta la estabilidad para el reformado de estos catalizadores.

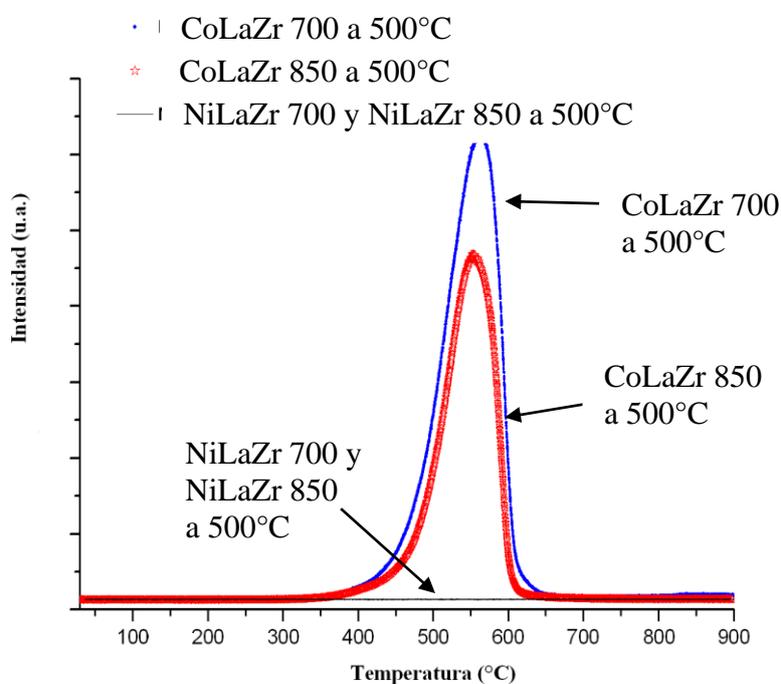


Figura 97. TPO siguiendo la $m/z = 44$ para los catalizadores ensayados a 500°C : $\text{CoLaZr}_{\text{sg}}$ y $\text{NiLaZr}_{\text{sg}}$

La Tabla 33 muestra los resultados de la cuantificación de los depósitos de carbón para los catalizadores de la Figura 97. Para realizar la cuantificación de carbono se utilizaron dos procedimientos, en ambos casos se obtuvo una cantidad teórica de moles de CO_2 que está relacionada con un valor de área en particular, luego estos valores se relacionaron con el valor del área experimental bajo la curva de la TPO, para finalmente obtener las moles de carbono desorbidas experimentalmente.

Para el primer procedimiento de cuantificación se utilizó la relación entre la cantidad de oxígeno introducido en la muestra y la cantidad de CO₂ que se debería desorber si la oxidación de carbono fuese total (estequiometría 1:1). Para ello se partió del valor del área bajo la señal del oxígeno (m/z=32), la cual depende de la cantidad de moles de oxígeno introducidos. Con este valor y por estequiometría se obtuvieron las moles teóricas de CO₂. En el segundo caso se utilizó el procedimiento habitual, el cual utiliza la calibración directa para la cuantificación de CO₂. Para ello como medida de calibración se inyectó una cantidad conocida de moles teóricos de CO₂ de una mezcla previamente preparada en el laboratorio y se relacionaron con un área de la m/z = 44.

Tabla 33. Cuantificación de carbono para catalizadores CoLaZr_{sg} y NiLaZr_{sg} en reacción a 500°C

Muestras	Procedimiento I (teniendo en cuenta el área de la masa 32)		Procedimiento II (usando calibración Intensidad/presión)	
	Mol C depositados	mmolC/g catalizador	Mol C depositados	mmolC/g catalizador
CoLaZr 700 (19,6 mg)	9,3E-5	4,8	9,3E-5	4,7
CoLaZr 850 (19,4 mg)	6,8E-5	3,5	6,1E-5	3,1
NiLaZr 700 (15,7 mg)	0	0	0	0
NiLaZr 850 (15,9 mg)	0	0	0	0

Por ambos procedimientos de cuantificación utilizados la cantidad de carbono es prácticamente la misma. La cuantificación de carbono para los catalizadores a base de cobalto está de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 97. La calcinación a 700°C favoreció mucho más la formación de carbono que la calcinación a 850°C (4,8 mmol C g.catal⁻¹ se forman a 700°C con respecto a 3,5 mmol C g.catal⁻¹ a 850°C).

A su vez por microscopía SEM (Figuras 93 y 94) se comprobó la formación de dos clases de carbono: carbono superficial y filamentosos. Estas formaciones se observaron sólo sobre los catalizadores con Co, mientras que los catalizadores con Ni (Figuras 95 y 96) no mostraron formación de carbono, corroborando los resultados obtenidos por TPO.

IV.3.5 Caracterización por análisis Termogravimétrico (TGA)

Para el catalizador NiLaZr_{sg}700 empleado en el ensayo con inyección de CO₂ a 650°C se obtuvo el termograma que muestra una ganancia en peso de 1,3% entre 350 y 600°C correspondiente a la reoxidación del níquel. Luego se observa una gradual caída debida a la oxidación de residuos carbonáceos formados durante la reacción (Figura 98).

Con respecto al analisis termogravimétrico del catalizador CoLaZr 700 luego de reacción a 650°C éste presenta varios pasos de ganancia en peso debido a la reoxidación del cobalto (Figura 99). En el primer paso, un aumento de 1,2% en peso entre 270 y 450°C corresponde a la oxidación del cobalto metálico hacia el óxido de cobalto (II): $\text{Co} \rightarrow \text{CoO}$. La segunda y tercer ganancia en peso entre 520 y 610°C y 715 y 830°C corresponde a la oxidación del óxido de cobalto (+2) hacia el óxido de cobalto (+3): $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$.

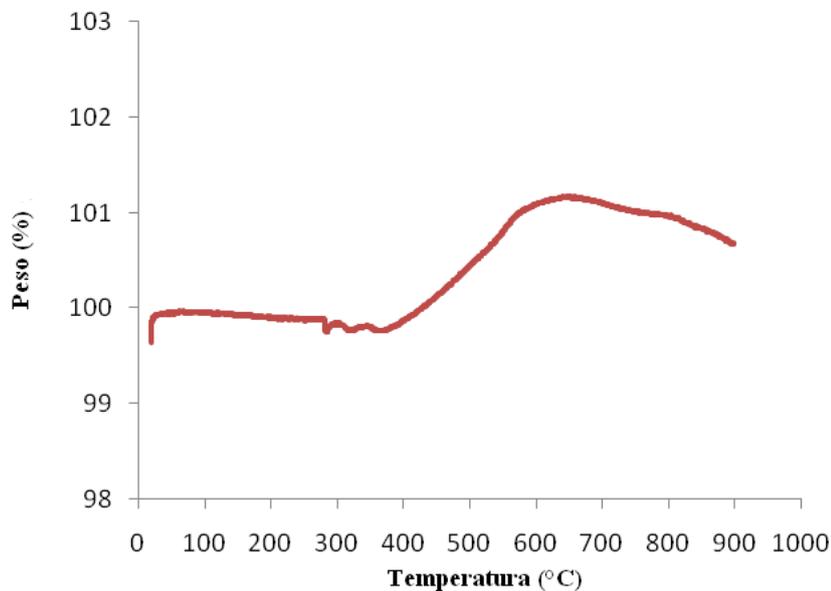


Figura 98. TGA del catalizador NiLaZr_{sg} 700 después de reacción a 650°C

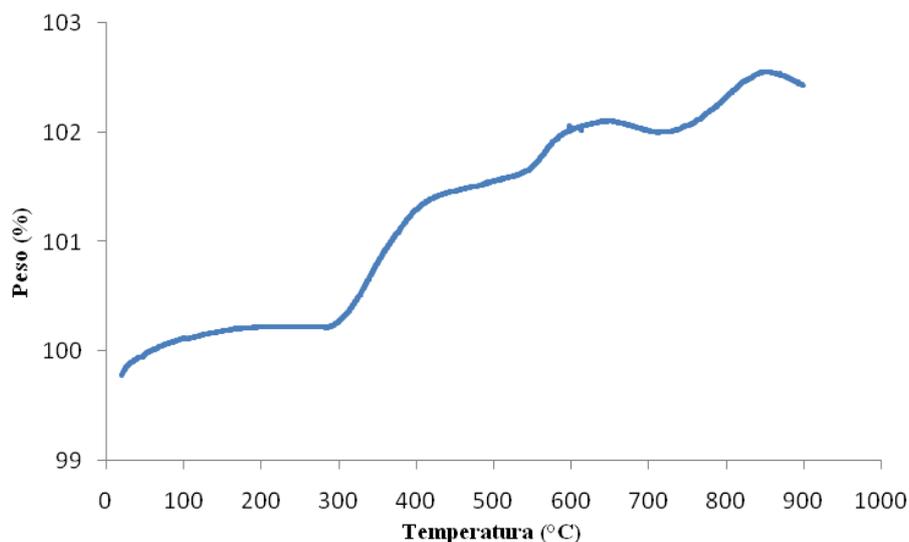


Figura 99. TGA del catalizador CoLaZr_{sg} 700 después de reacción a 650°C

Los análisis termogravimétricos para los catalizadores con adición de Rh muestran diferencias con respecto a los catalizadores sin adición del metal noble. En el caso del Ni (Figura 100), éste presenta una ganancia en peso entre 260 y 610°C correspondiente a la reoxidación del níquel. En este caso el rodio promueve la oxidación del níquel a temperaturas mas bajas así como también no se observa pérdida de peso hasta los 800°C indicando una menor cantidad de residuos carbonosos formados en este caso. A 800°C se muestra una gradual pérdida de peso debido a depósitos carbonáceos en fuerte interacción con la estructura amorfa.

El catalizador CoRhLaZr (Figura 101) presenta las mismas temperaturas de incremento en peso como en el caso del catalizador sin adición de rodio. Sin embargo, el porcentaje de ganancia en peso es menor que para el caso del CoLaZr posiblemente debido a un efecto de aleación entre el Co y el Rh que hace que la oxidación del metal de transición sea menor (en % peso) en este caso [8].

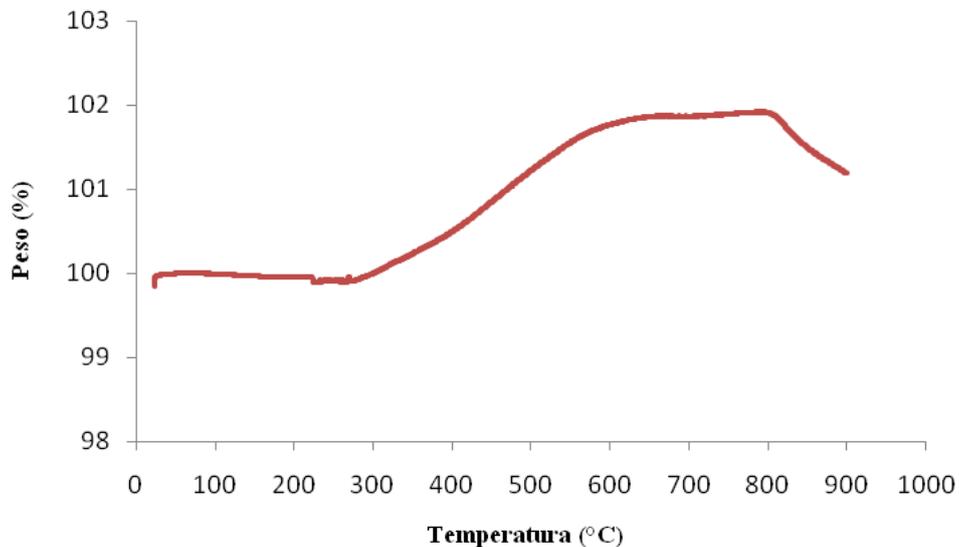


Figura 100. TGA del catalizador NiRhLaZr_{sg} 700 después de reacción a 650°C

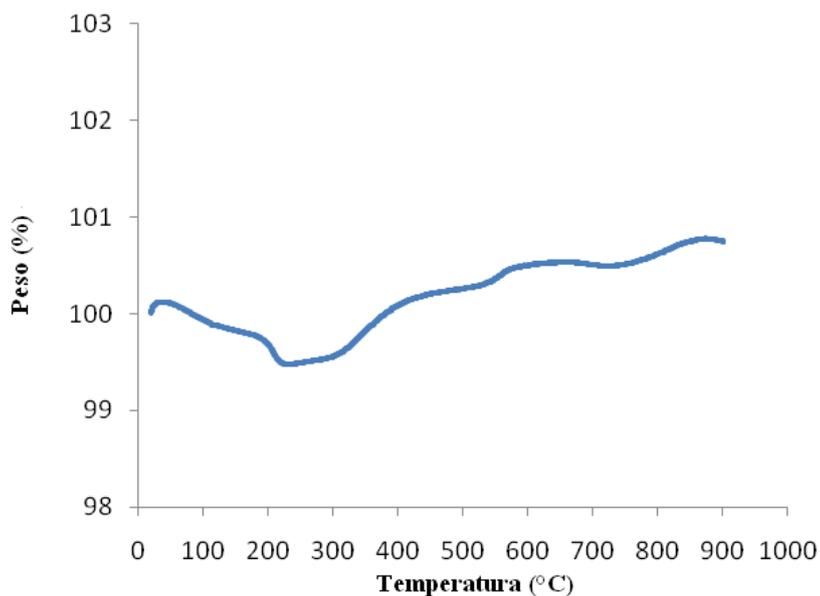


Figura 101. TGA del catalizador CoRhLaZr_{sg} 700 después de reacción a 650°C

IV.3.6 Análisis SEM-EDS de catalizadores después de la inyección de CO₂ a 650°C

Los análisis SEM (Figura 102) y EDS (Figura 103) muestran que no hay presencia significativa de carbón al final de los ensayos catalíticos ya sea para los catalizadores trimetálicos así como los que tienen adición de rodio. Estos resultados apoyan una alta eficiencia en la gasificación de los depósitos de carbón a 650°C por la reacción de Boudouard : $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$. La ocurrencia de esta reacción mismo después de que se dejó de alimentar la mezcla etanol:agua puede explicar el hecho de que aunque los catalizadores se desactivan durante las 10 horas de reformado no presentan carbón en los análisis de MEB-EDS.

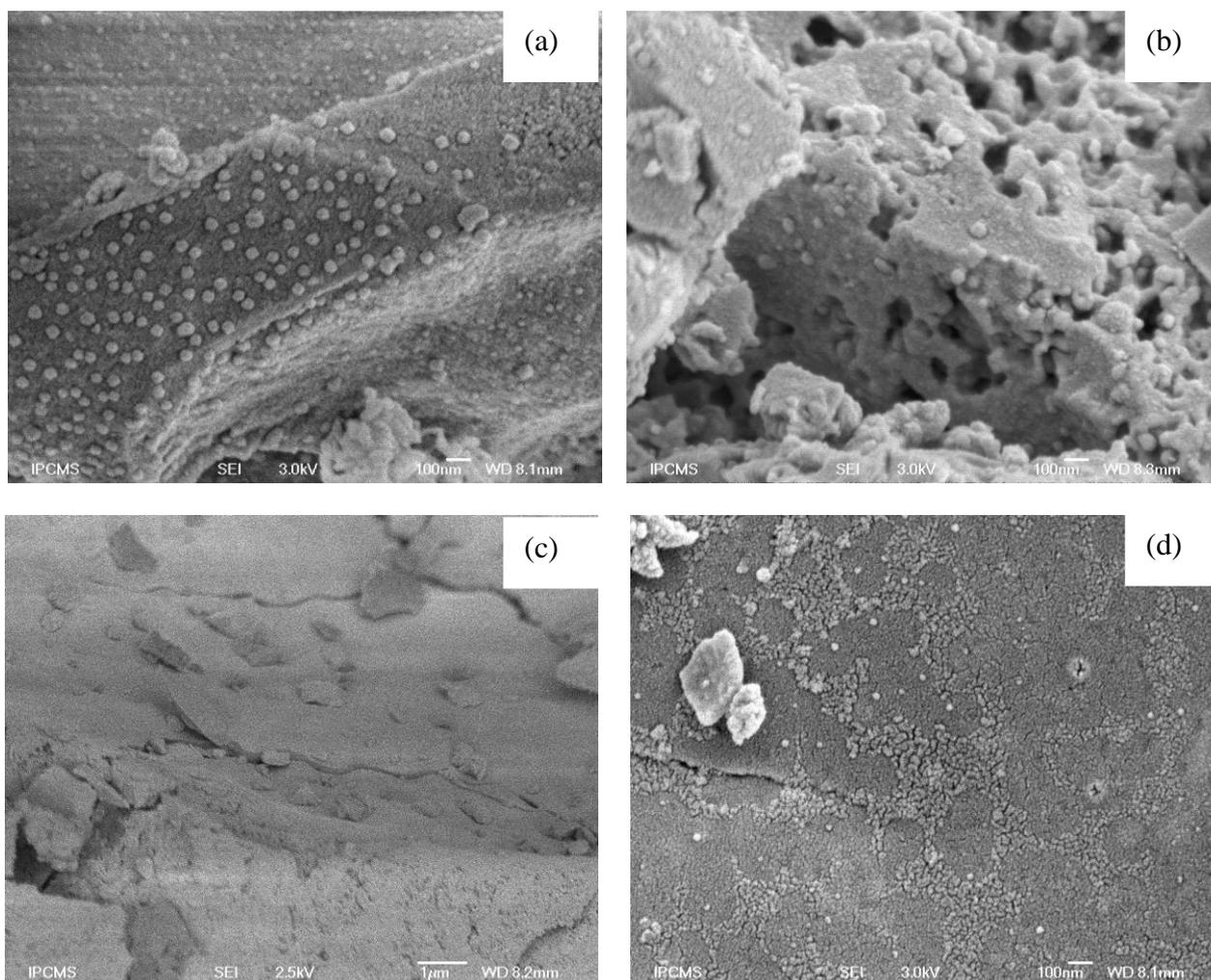


Figura 102: Microscopías para los catalizadores después de reformado a 650°C: (a) NiLaZr; (b) CoLaZr; (c) NiRhLaZr; (d) CoRhLaZr.

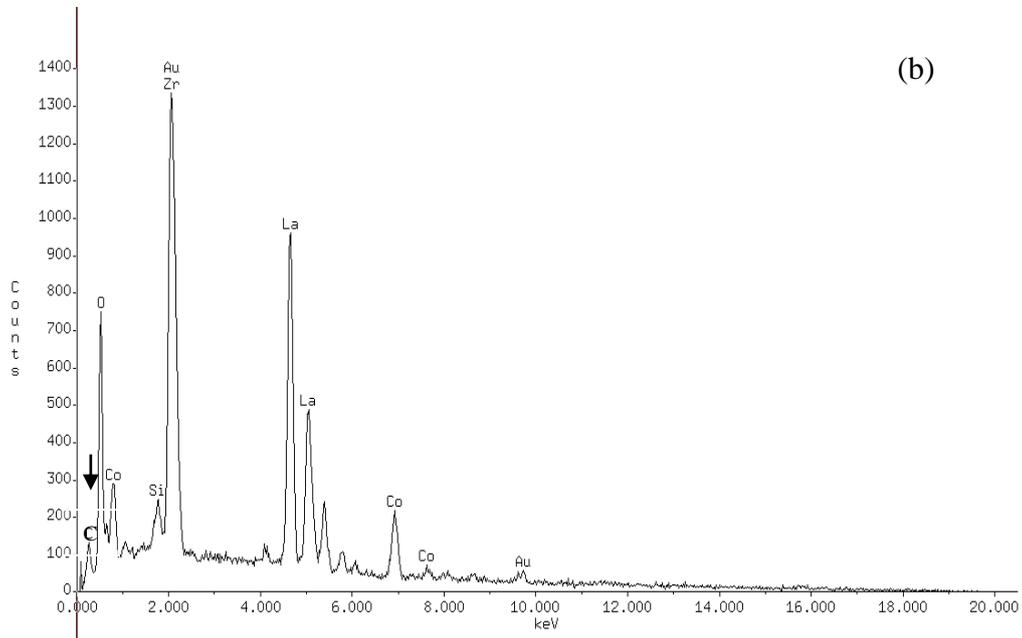
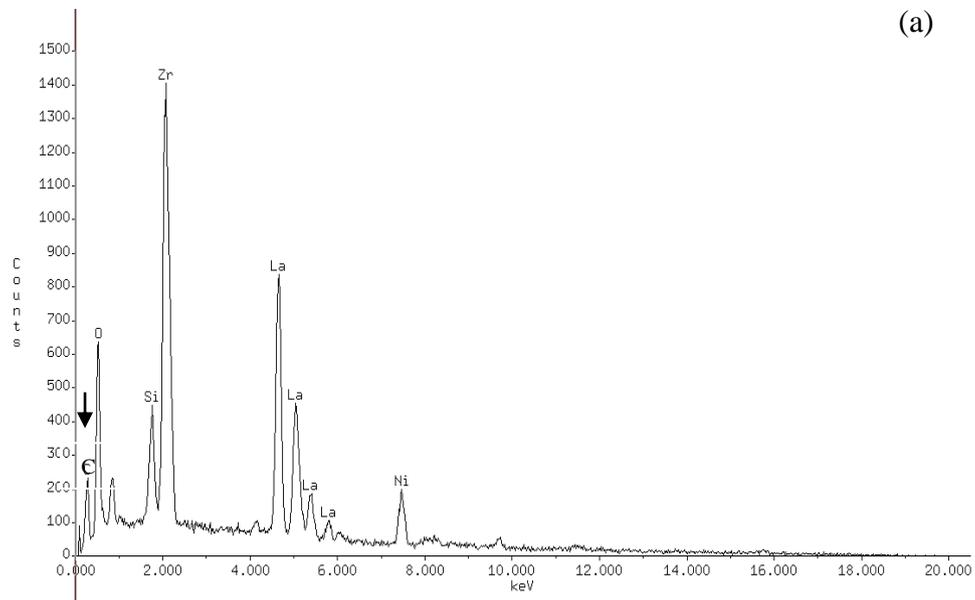


Figura 103. Análisis EDS para los catalizadores después de reformado a 650°C: (a) NiLaZr; (b) CoLaZr.

IV. 4 Conclusiones

Se encontraron diferencias según el método de preparación en cuanto a la cantidad de residuos carbonosos formados en la superficie durante la reacción de vaporeformado. A partir de los resultados de TGA se observa una mayor cantidad de residuos carbonosos para un catalizador impregnado (Ni/LaZr 700) que con respecto al catalizador preparado por coprecipitación (NiLaZr 700). Es decir que el método de preparación tiene una gran influencia sobre el control de la cantidad de carbón formado sobre la superficie del catalizador. Asimismo, para un mismo catalizador tratado a diferentes temperaturas de calcinación, se observa que la cantidad de residuos carbonosos es menor para el catalizador tratado a mayor temperatura (Figura 85). Se puede concluir por tanto que el proceso de cristalización a mayor temperatura de calcinación favorece una mayor interacción de los tres metales lo que tiende a disminuir la cantidad de depósitos de carbón en la superficie.

Los catalizadores de base de cobalto presentaron la formación de residuos carbonosos del tipo superficial y filamentosos en reacción a 500°C. Hasta temperaturas de reacción de 600°C las reacciones de desproporción de CO y el cracking de CH₄ ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ y $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$) favorecen la formación de carbon superficial en estos casos. Para los mismos catalizadores tratados en reacción a 650°C no se encontró residuos carbonosos. La desactivación observada para este tipo de catalizadores ocurriría por sinterización de las partículas de Co en este caso. Se determinó por TPO que la cantidad de carbón es mayor para un catalizador amorfo (temperatura de calcinación de 700°C) que con respecto a uno cristalino (temperatura de calcinación de 850°C). Esto indica que el proceso de cristalización por el cual la interacción de los tres metales es mayor, favorecería nuevamente una menor cantidad de residuos carbonosos.

Los catalizadores a base de níquel presentaron una alta resistencia a la formación de carbón debido a la formación de especies oxicarbonatadas determinadas por FT-IR que favorecen la gasificación de C por la reacción de Boudouard: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$.

Con respecto a los ensayos con inyección de CO₂, estos no presentaron formación significativa de carbón según lo observado en las micrografías SEM (Figuras 101 y 102). Esto permite concluir que las reacciones de tipo Boudouard ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$) juegan un rol fundamental en el control de los depósitos carbonosos en este tipo de catalizadores.

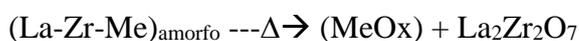
Referencias

- [1] J.Sehested, J.A.P. Gelten, S. Helveg; *Appl. Catal. A: Gen.* 309 (2006) 237–246.
- [2] J.Sehested ; *Catal. Today* 111 (2006) 103–110.
- [3] L. Udron, Tesis en Quimica, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 1997.
- [4] A.N. Fatsikostas; D. I. Kondarides; X. E. Verykios *Catal. Today* (2002), 75, 145.
- [5] H. Song, U.S. Ozkan, *J. Catal.* 261 (2009) 66-74.
- [6] J.C. Vargas, Tesis en Quimica, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, 2005.
- [7] H. Wang, Y. Liu, L.Wang, Y.N. Qin; *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 25-31
- [8] H. Kusama, K. Okabe, H. Arakawa, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 85-94.

V. CONCLUSIONES GENERALES

La serie de óxidos trimetálicos MeLaZr se sintetizó por tres técnicas distintas de preparación de catalizadores: impregnación húmeda, coprecipitación y por la técnica pseudo sol-gel. La cristalización del óxido mixto La-Zr de estructura tipo pirocloro se verificó por difracción de rayos X (DRX) por encima de 780°C. La fase NiO se presenta a distintas temperaturas de calcinación según el tipo de preparación. Por el método de impregnación húmeda a 500°C de temperatura de calcinación el catalizador ya presenta la formación de la fase NiO. Para los métodos por coprecipitación con ácido oxálico y ácido propiónico (sol-gel) la formación de la fase NiO se da conjuntamente con la aparición de la fase tipo pirocloro por encima de 800°C. Los sistemas trimetálicos a base de Co presentaron un comportamiento similar con respecto a los NiLaZr. Por el método de sol-gel se observó que la fase Co₃O₄ se presenta a la temperatura de calcinación de 850°C. La formación incipiente de la estructura tipo pirocloro se observó ya a la temperatura de 700°C por lo que existe un mayor grado de estabilidad del cobalto disperso en la estructura amorfa.

En ambos sistemas trimetálicos tiene lugar el mismo proceso de formación del sistema bifásico:



La reducción de los sistemas trimetálicos presentó diferencias apreciables según el tipo de preparación. Para los sistemas Ni/LaZr, los termogramas de reducción térmica programada (TPR) mostraron que los catalizadores impregnados presentaron picos de señal de TCD a bajas temperaturas (380°C) para los catalizadores calcinados a 700°C. El NiO expuesto sobre la superficie del soporte La-Zr es mayor en este caso que para los catalizadores calcinados a mayor temperatura. Los catalizadores coprecipitados NiLaZr presentaron un gran pico de señal de TCD a temperaturas comprendidas entre 500°C y 600°C. A medida que se aumenta la temperatura de calcinación las partículas de NiO son cada vez más fácilmente reducibles al estar en menor interacción el Ni con la estructura La-Zr según lo observado por DRX.

Los sistemas trimetálicos MeLaZr (Me: Ni o Co) preparados según la técnica sol-gel presentan diferentes niveles de interacción del metal de transición con la estructura La-Zr. Los sistemas NiLaZr_{sg} presentan según los TPR un mayor número de niveles de interacción que los sistemas CoLaZr_{sg} lo cual también se vio reflejado en la mayor heterogeneidad de los catalizadores a base de Ni según los análisis TEM-EDX. A medida que se aumenta la

temperatura de calcinación en ambos sistemas se observa que la T_{max} de reducción disminuye lo cual está de acuerdo con el mayor grado de segregación de fases cristalinas tal cual se observó por DRX.

Los sistemas trimetálicos MeLaZr son catalizadores activos en la producción de hidrógeno por el reformado de soluciones acuosas de etanol de relaciones molares 9:1 y 6:1 con reducción en hidrógeno.

Los catalizadores a base de Ni mostraron mayor actividad mediante los métodos de preparación de coprecipitación y sol-gel que con respecto al método por impregnación húmeda en ensayos de larga duración (10 y 12 horas de reacción).

Con respecto a la comparación de los sistemas preparados al 6,6% con exceso de La ($La_{2,2}Zr_2O_7$) y aquellos preparados 17% con exceso de Zr ($La_2Zr_{2,5}O_8$) se observó que los preparados con exceso de Zr presentaron una mayor actividad catalítica, selectividad hacia hidrógeno y estabilidad.

Comparativamente entre los catalizadores calcinados a 700°C y 850°C por la técnica de sol-gel, los calcinados a mayor temperatura presentaron mayor actividad debido fundamentalmente a que según lo visto por DRX la formación de ambas fases cristalinas (MeOx y $La_2Zr_2O_7$) a 850°C favorece la alta actividad catalítica para este tipo de catalizadores. Los rendimientos fueron de 71% para el catalizador NiLaZr_{sg} 850 al 17% en peso y en reacción a 650°C y 69% para el mismo catalizador en reacción a 500°C. En ambos casos la conversión fue del 100% lo cual no fue lo sucedido para los catalizadores calcinados a 700°C. Además se observó que el rendimiento de los productos intermediarios de reacción se situaron a nivel de trazas y se evidenció que la desactivación se da por la vía deshidrogenativa (por la formación de acetaldehído y acetona) lo cual era esperable debido al carácter básico de este tipo de catalizadores.

Los catalizadores CoLaZr_{sg} presentaron un comportamiento dispar según la temperatura de reacción utilizada. El catalizador CoLaZr_{sg} 700 utilizado en reacción a 500°C mostró una alta actividad catalítica pero se desactiva con el tiempo de reacción. El catalizador CoLaZr_{sg} 850 mostró una alta actividad catalítica, selectividad hacia hidrógeno y estabilidad. El grado de reducibilidad de los catalizadores tiende a ser un factor determinante en este caso ya que a la temperatura de reducción (650°C) según los TPR vistos en el Capítulo II y para el catalizador CoLaZr_{sg} 700 una parte del Co en fuerte interacción con la matriz (pico a 800°C) queda sin reducir. El catalizador CoLaZr_{sg} 850 se reduce en forma prácticamente completa a la temperatura de reducción de 650°C. Con respecto a los mismos catalizadores ahora en reacción a 650°C estos presentaron una desactivación importante. El hecho de que los

catalizadores a base de Co sufren la sinterización de partículas mas fuertemente que los catalizadores a base de Ni según lo visto en el Capitulo II puede ser un factor que explique el porqué de este comportamiento a mayor temperatura de reacción.

La inyección de CO₂ hacia la mezcla de reacción tiende a ser una herramienta interesante para el estudio del mecanismo de reacción que tiene la ruta de deshidrogenación y el reformado de CH₄ con H₂O y CO₂.

Los catalizadores con adición de Rh presentaron una mayor actividad catalítica comparativamente con respecto a aquellos sin agregado del metal noble. El Rh favorece la reducibilidad de los catalizadores a temperaturas menores que con respecto a los sistemas trimetálicos debido al efecto “spillover” que presenta el metal noble.

Por SEM-EDX y TPO se observó que la desactivación de los catalizadores se da por vías distintas según los sistemas a base de Ni o Co. No se observó formación de carbón para los catalizadores a base de Ni mientras que sí se observa la formación de carbono de tipo superficial y filamentoso para los catalizadores a base de Co. Según los resultados de TPO se observó que los catalizadores a base de Co calcinados a 700°C presentaron mayor formación de carbón que con respecto a los calcinados a 850°C. Esto está de acuerdo con la mayor actividad catalítica que presentaron los catalizadores CoLaZr_{sg}850 con respecto a los CoLaZr_{sg}700.

Especies de oxicarbonatos formados durante el reformado juegan un rol fundamental en el control de depósitos en la superficie y la actividad catalítica por la gasificación de depósitos carbonosos. La menor desactivación de los catalizadores basados en Ni está relacionado con la mayor eficiencia en la gasificación de depósitos carbonosos.