



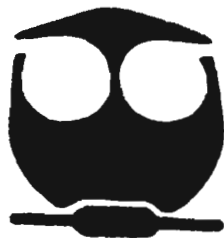
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CATALIZADORES DE Pt y Ni SOPORTADOS EN OXIDO DE
CIRCONIO MODIFICADO CON LANTANO PARA LA
OBTENCION DE GAS DE SINTESIS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A ,
LENY ALVAREZ FALCON



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 344746



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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


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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Natalia Elvira de la Torre Aceves
Vocal	Prof. Maria Asunción Castellanos Roman
Secretario	Prof. Luciano Antonio Gómez Cortes
1er suplente	Prof. Gustavo Tavizon Alvarado
2do suplente	Prof. Emma González Chimeo

Sitio donde se desarrollo el tema:
Laboratorios 24 y 122 del Instituto de Física, U. N. A. M.

Asesor de Tema



Luciano Antonio Gómez Cortes

Sustentante

Leny Álvarez Falcón

*Hare Krishna Hare Krishna
Krishna Krishna Hare Hare
Hare Rama Hare Rama
Rama Rama Hare Hare*

A Dios por existir

A mis padres

Gerardo Álvarez Vázquez Teresa Falcón Sanchez

A mi Hermano

Gerardo Álvarez Falcón

A mis abuelitos

*Lucino Falcón Juárez Agustina Sánchez Falcón
Neri Vázquez Armas*

A mi compañero en esta batalla

Hugo Ortiz Moreno

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por formarme desde la escuela preparatoria y hasta este momento.

Al M. en C. Antonio Gómez Cortés por su apoyo y dirección de este trabajo y por si fuera poco por su amistad.

A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero por brindarme un espacio dentro del equipo de catálisis del IFUNAM.

A los proyectos CONACyT 27647U y DGAPA IN121401.

De igual manera al proyecto DGAPA IN121401 por la beca de Licenciatura.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su apoyo en la obtención de los difractogramas de rayos X.

Al M. en C. Marina Vega González por apoyo en la identificación de fases cristalinas

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre por su asesora en la microscopía electrónica de alta resolución.

Al Sr. Luis Rendón Vázquez en la obtención de las imágenes de microscopía electrónica.

Al I. Q. Samuel Tehuacanero Núñez por su apoyo en procesamiento de imágenes.

Al Sr. Pedro Huidobro Galán por su gran apoyo en el manejo y cuidado de los equipos de laboratorio y sobre todo por su amistad.

A toda la gente bonita con quien he compartido esta experiencia, mi Tía Jovita Falcón y a sus cabezones Adriana y Oscar, Azalea Asamar y Manuel Octavio por su apoyo en este último año. A estas grandes mujeres por su amistad y apoyo Idanish Vargas Zúñiga, Ivonne Rosales, Raquel Rios. A Lisset Estévez Daniel y familia por su amistad de años. A Miguel Daniel Zúñiga por su amistad y cariño. A Yasser Márquez Verástegui por su amistad dentro y fuera del laboratorio. A Ezequiel Tovón por su amistad y apoyo en estos últimos tiempos. A la gente que me inspira espiritualmente, *Srila Bakthi Vaivabha Puri Goswami Maharaja* Isvara D., Prabhu Ishan D., Siddha Rupa D. D. y Atma Kendrita D. D. A todo aquel que alimento ilusiones en mí.

<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo I</i>	
<i>Antecedentes de la reacción de reformado seco de CH₄ con CO₂</i>	5
1.1 <i>Equilibrio de la reacción</i>	5
1.2 <i>Activación del CH₄ y CO₂</i>	6
1.3 <i>Depositación de carbón en el catalizador</i>	8
1.4 <i>Catalizadores para el reformado seco de metano</i>	10
<i>Bibliografía Capítulo I</i>	13
<i>Capítulo II</i>	
<i>Metodología experimental</i>	15
2.1 <i>Síntesis de catalizadores soportados</i>	15
2.1.1 <i>Síntesis de soportes catalíticos</i>	16
2.1.2 <i>Incorporación de la fase activa</i>	20
2.1.2.1 <i>Impregnación</i>	20
2.1.2.2 <i>Incorporación de Ni y Pt</i>	22
2.2 <i>Técnicas de caracterización de catalizadores</i>	23
2.2.1 <i>Medición del área específica</i>	25
2.2.2 <i>Experimentos a temperatura programada</i>	27
2.2.3 <i>Espectroscopia Infrarroja (DRIFTS)</i>	29
2.2.4 <i>Difracción de rayos X de polvos</i>	30
2.2.4.1 <i>Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld</i>	32
2.2.5 <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	33
2.2.6 <i>Quimisorción de H₂ y CO</i>	36

2.3 Actividad catalitica	39
2.3.1. Actividad de los catalizadores en función de la temperatura de reacción	40
2.3.2 Desactivación de los catalizadores	40
Bibliografía Capítulo II	43
Capítulo III	
Resultados y discusión	44
3. 1. Difracción de rayos X	44
3.1.1 Refinamiento Rietveld	46
3. 2 Área BET	48
3.3 Quimisorción de H ₂ y CO	48
3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	49
3.5.1 Actividad catalítica en función de la temperatura	55
3.5.2 Desactivación de catalizadores	60
3.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)	65
3.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	71
3.8 Espectroscopia infrarroja (DRIFT)	75
Bibliografía Capítulo III	
Conclusiones	80
Apéndice A	
Medición del área específica	83
Apéndice B	
Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld	87
Apéndice C	
Fichas PDF	91
Bibliografía apéndices	94

Introducción

El gas de síntesis (*syngas*) se compone de monóxido de carbono e hidrógeno en relaciones que varían según el proceso de obtención. El *syngas* se puede producir a partir de metano (gas natural), etano, propano, butano y carbón entre otros. Tradicionalmente el gas de síntesis tiene gran demanda en diversos procesos en el área de síntesis orgánica para obtener materias primas con mayor valor agregado como metanol, ácido acético y formaldehído que a su vez son reactivos de una diversidad de productos químicos en el área de los agroquímicos, la industria del plástico, la industria textil y la de alimentos entre otras.

Si bien, la demanda de gas de síntesis por los procesos antes mencionados va en aumento debido al desarrollo de fuentes alternas de energía amigables con el medio ambiente. En este sentido, en las últimas décadas ha resurgido el interés por el proceso Fischer-Tropsch que ha dado lugar a tecnologías como la denominada GTL (por sus siglas en inglés “gas-to-liquids”) la cual es una excelente alternativa para obtener combustibles líquidos a partir del gas de síntesis. Esto es, transformar hidrocarburos como el gas natural en combustibles líquidos como metanol e hidrocarburos olefínicos para usarse en los medios de transporte. Cabe mencionar que estos combustibles tendrían la ventaja de ser combustibles limpios ya que estarían libres de compuestos de azufre, lo que no sucede con combustibles tradicionales como el diesel.

De igual manera el gas de síntesis se puede alimentar directamente en celdas de combustible tipo SOFCs (del inglés “solid oxide fuel cells”). Adicionalmente, el *syngas* puede separarse obteniéndose H_2 el cual es una prometedora fuente de energía limpia que reduciría los impactos ambientales. Debido a los procesos antes mencionados, la demanda de gas de síntesis promete aumentar en la medida que las nuevas tecnologías se consoliden. Por esta razón, estudiar procesos para la obtención de *syngas* es un tema de interés en la actualidad.

Si bien el gas de síntesis puede ser producido de cualquier hidrocarburo, como gas natural, nafta, residuos de aceite, coque de petróleo y además carbón. Las técnicas más empleadas apuntan a la conversión de CH_4 provenientes de las grandes reservas de gas natural y/o biomasa.

Los procesos catalíticos que se conocen para la obtención de gas de síntesis utilizando CH₄ como materia prima se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Principales procesos catalíticos para la obtención de *syngas*

Proceso	Reacción	Relación H ₂ /CO	ΔH^0_{298} (Kcal./mol)
<i>Reformado húmedo</i>	CH ₄ + H ₂ O = CO + 3H ₂	3	49.3
<i>Reformado seco</i>	CH ₄ + CO ₂ = 2CO + 2H ₂	1	59.1
<i>Oxidación parcial</i>	CH ₄ + ½O ₂ = CO + 2H ₂	2	-8.5

Estos procesos requieren catalizadores con propiedades específicas como actividad, selectividad y resistencia a la desactivación para que se realicen satisfactoriamente las reacciones involucradas. Los procesos de reformado tanto húmedo como seco son altamente endotérmicos y requieren de temperaturas cercanas a los 800 °C para alcanzar conversiones competitivas para que los procesos tengan rentabilidad comercial.

Si bien, la oxidación parcial de CH₄ es un proceso suavemente exotérmico y en principio se alcanzan conversiones considerables de CH₄ a temperaturas moderadas (400-500°C), el principal reto de esta reacción es la selectividad del catalizador para la obtención de CO en vez de CO₂, de igual manera la obtención H₂ y no H₂O. Para inhibir la formación de CO₂ y H₂O en la oxidación parcial de metano es necesario incrementar la temperatura de reacción por arriba de los 700 °C, lo cual puede afectar la vida útil del catalizador.

Los procesos antes mencionados han sido estudiados por mucho tiempo y recientemente se ha recobrado el interés por estos procesos. En particular, el reformado seco de metano ha experimentado un especial interés debido a que produce gas de síntesis con una relación H₂/CO =1 o menor. Una baja relación H₂/CO (comparada con la que se obtiene con el reformado húmedo u oxidación parcial de metano), es preferible para la obtención de compuestos oxigenados y síntesis Fisher-Tropsch, o bien, sea para la producción de hidrocarburos líquidos. Más aún, al usar CO₂ el *syngas* obtenido estará libre de oxígeno, reduciendo el costo por el proceso de separación del oxígeno, el cual es necesario en el caso de la obtención de *syngas* vía la oxidación parcial de metano.

Debido a la abundancia natural de CH_4 y CO_2 sumado a su bajo costo, obtener productos de mayor valor agregado a partir de estas moléculas, hacen del reformado seco un proceso de interés tecnológico. Desde el punto de vista de la química ambiental, se conoce que tanto el CO_2 como el CH_4 son gases invernadero y si bien existe una controversia en cuanto a su efecto en el calentamiento global del planeta, existen datos que no se pueden soslayar. Durante las últimas décadas, se han incrementado las emisiones de CO_2 , sobre todo de origen antropogénicas, cuyas emisiones a la atmósfera se estiman alrededor de 2×10^{15} g de carbón por año. Aunque no se conoce con precisión el impacto de emisiones de CO_2 , hay diversos indicadores que apuntan a la posibilidad de que las emisiones antropogénicas de gases invernadero están causando un problema global. Existe una correlación entre el aumento de la temperatura media global y la concentración de CO_2 y CH_4 . Consecuentemente ha crecido el interés en un mejor entendimiento de la remoción, disposición y utilización de estos gases, así como sus efectos en la atmósfera. En este sentido el reformado seco de metano aparte de obtener el gas de síntesis contribuye al control de los gases invernadero.

El principal problema que obstaculiza la comercialización del proceso es debido a la naturaleza endotérmica de la reacción, por lo cual se requieren de temperaturas de reacción cercanas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para alcanzar altas conversiones. Bajo estas condiciones el catalizador experimenta una desactivación debida a la formación de carbón sobre la superficie catalítica y/o debida a la sinterización del catalizador. Para superar este reto se requieren de catalizadores que tengan un buen desempeño bajo estas difíciles condiciones de reacción.

Se ha reportado en la literatura que los catalizadores de metales de transición como Ni, Ru, Rh, Pd, Ir y Pt han sido evaluados en la reacción del reformado seco de metano. De los cuales Rh ha mostrado la mejor actividad y resistencia a la desactivación. Sin embargo el alto costo de este metal noble obliga buscar alternativas más competitivas. De igual manera es reconocido actualmente que el soporte catalítico juega un papel determinante en el desempeño del catalizador. Así, catalizadores de Ni y Pt soportados en ZrO_2 han mostrado un mejor desempeño que catalizadores de éstos metales soportados en Al_2O_3 o SiO_2 .

Por otra parte, la modificación de soportes como ZrO_2 mediante la adición de cationes metálicos como por ejemplo Ce^{2+} modifica las propiedades intrínsecas del soporte y en consecuencia la actividad y/o estabilidad de catalizador. En la literatura se ha reportado que el

catalizador de Pt/ZrO₂ ha mostrado una buena actividad mientras que el de Ni/La₂O₃ posee una resistencia excelente a la desactivación en la reacción de CH₄ + CO₂ en un amplio intervalo de temperatura.

El objetivo de esta tesis es estudiar el comportamiento catalítico en términos de la actividad y la desactivación de catalizadores de Ni y Pt soportados en ZrO₂ modificado con lantano en la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ para la obtención de gas de síntesis. Asimismo, estudiar el efecto de la concentración de lantano en las propiedades texturales como área específica y morfología, así como las propiedades estructurales del óxido modificado.

La forma en que se ha estructurado este estudio se presenta a continuación, en el capítulo I se presentan los antecedentes relacionados con la obtención de gas de síntesis y problemas a los que se enfrentan los catalizadores utilizados en la reacción CH₄ + CO₂.

En el capítulo II se tratan brevemente conceptos relacionados con los catalizadores soportados, así como la síntesis de los materiales catalíticos y las técnicas experimentales de caracterización utilizadas durante la tesis. De la misma forma se describen las metodologías utilizadas en el laboratorio para estudiar las propiedades catalíticas de los materiales.

En el Capítulo III se muestran y discuten los resultados obtenidos en gráficas, figuras y tablas de las diferentes caracterizaciones física y químicas, DRX, área BET y reducción a temperatura programada, actividad y desactivación catalítica, oxidación a temperatura programada, microscopía electrónica y espectroscopía IR. A su vez en cada capítulo se ha presentado la bibliografía correspondiente.

Finalmente se presentan las conclusiones de la tesis y los apéndices.

Capítulo I

Antecedentes de la reacción de reformado seco de CH₄ con CO₂

1.1 Equilibrio de la reacción

La reacción de equilibrio para la producción de gas de síntesis a partir de CH₄ y CO₂ (reacción 1.1)



Reacción 1.1

Es típicamente influenciada por la reacción inversa de intercambio de vapor de agua, *RWGS* (de sus siglas en inglés *reverse water gas shift*)



Reacción 1.2

Lo que resulta en una relación H₂/CO menor a la unidad [1]. El ΔH° de la reacción 1.2 implica que ésta se inhibe hacia la derecha con el aumento de la temperatura de reacción (figura 1.1B). La conversión de equilibrio de CH₄ y CO₂ para la reacción 1.1 con una alimentación de (CH₄/CO₂/He = 1/1/18) a presión atmosférica, calculada usando el programa ARL SOLGASMIX [4] se muestra en la figura 1.1. La conversión de CO₂ es siempre mayor que la de CH₄ en el reformado seco (figura 1.1A) debido al equilibrio con la reacción *RWGS*. En la práctica la producción de H₂/CO menor a la unidad es una ventaja, pudiéndose utilizar este gas de síntesis directamente en la producción de alcanos con cadenas mayores a 5 carbonos.

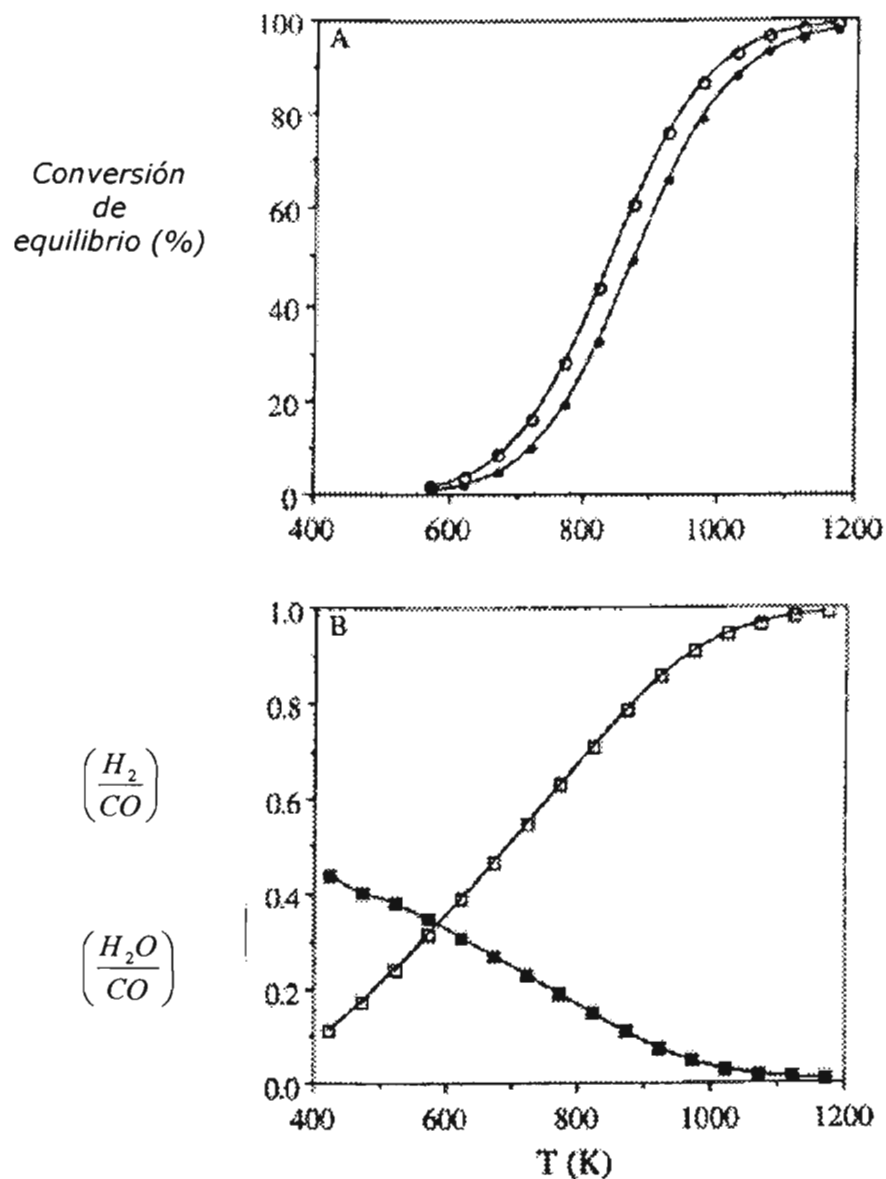


Figura 1.1. (A) Conversión de equilibrio CO_2 (○) y CH_4 (●) y (B) relación de productos H_2/CO (□) y H_2O/CO (■) para las reacciones simultáneas CO_2-CH_4 y RWGS como una función de la temperatura. Condiciones de reacción: $P_{tot} = 1 \text{ atm}$; $CH_4/CO_2/He = 1/1/1.8$. Programa ARL SOLGASMIX [4]

1.2 Activación del CH_4 y CO_2

Estudios previos han mostrado que durante la reacción de reformado seco ocurren dos procesos independientes, la descomposición de CH_4 y la disociación del CO_2 , la figura 1.2 representa esquemáticamente y de manera sencilla estos dos procesos.

La descomposición del CH_4 ocurre generalmente sobre la fase activa del catalizador, formándose H_2 y carbón. El carbono formado puede oxidarse a partir del oxígeno disponible en el soporte catalítico en las cercanías a la partícula de metal (interfase metal soporte), o en la ausencia de oxígeno formar depósitos de carbón sobre el catalizador. Kuijpers et al han observado que la descomposición de CH_4 ocurre preferentemente en cristales pequeños de Ni, además hay sensibilidad al tipo de superficie que expone el Ni, es decir se ha encontrado que la actividad en superficies de níquel decrece en este orden según sea el plano de interacción, $\text{Ni}(110) > \text{Ni}(100) > \text{Ni}(111)$. Por otro lado, diferentes autores han coincidido en la formación de especies intermediarias CH_x que pueden conducir a formaciones de carbón para valores pequeños de x . Por otra parte en catalizadores de platino se ha sugerido que el *spillover* de los átomos de hidrógeno [2] (difusión de los átomos de hidrógeno de la partícula metálica hacia el soporte) ayuda a minimizar la formación de carbono inactivo durante la descomposición del CH_4 , cambiando el equilibrio de la reacción y consiguiendo la estabilización de las especies CH_x . En condiciones de reformado seco la disociación de CH_4 produce una distribución de especies CH_x , que depende tanto del metal como del soporte. Las interacciones de las especies CH_x con los oxígenos o grupos hidroxilo sobre la superficie del soporte conducen a CO y a la formación carbón inactivo.

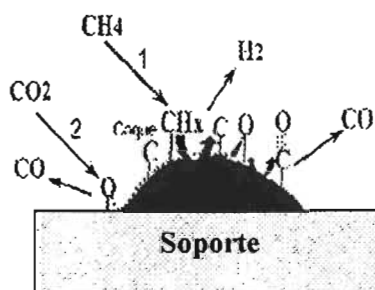


Figura 1. 2. Activación del CH_4 y CO_2 durante la reacción de reformado seco de metano.

En la disociación del CO_2 , éste se adsorbe preferencialmente en el soporte y cerca de la partícula de metal, disociándose para formar CO y O (oxígeno atómico). El oxígeno disociado puede reoxidar al soporte y proveer de un continuo mecanismo redox de limpieza del catalizador. El balance en las velocidades de descomposición y limpieza determina la estabilidad del catalizador[3]. Al igual que en la activación del CH_4 la disociación del CO_2 se observa sensible a la estructura, sugiriéndose además que es

promovida en sitios de defecto. Por ejemplo algunos metales que favorecen la quimisorción disociativa son: Ni (110), Rh (533) o Fe (111), por otro lado para estos mismos metales en distintos planos se observa una adsorción no disociativa en Ni (111), Rh (111) o Fe (110).

Asimismo, cabe remarcar la importancia de las propiedades redox del soporte catalítico ya que estas propiedades tienen influencia tanto en la descomposición del CH₄ como en la disociación del CO₂.

1.3 Depositación de carbón en el catalizador

Numerosos autores han presentado cálculos que predicen el potencial termodinámico de la deposición de carbón como una función de las condiciones de operación para una mezcla de gases que contenga CH₄, CO₂, H₂ y H₂O. Las conclusiones derivadas de estos cálculos sugieren que altas temperaturas de operación (~ 800 °C) o con relaciones CO₂/CH₄ por arriba de la unidad evitan regiones donde hay un potencial termodinámico para la formación de carbón; sin embargo desde el punto de vista industrial, es deseable operar a menores temperaturas con relaciones CO₂/CH₄ cercanas a la unidad, esto hace necesario el uso de catalizadores de reformado los cuales incorporen una inhibición cinética de la formación de carbón bajo condiciones donde la deposición es termodinámicamente favorable.

El origen del carbón inactivo durante el reformado seco puede ocurrir vía descomposición del CH₄ (reacción 1.3) o desproporción del CO (reacción 1.4).



Reacción 1.3



Reacción 1.4

La descomposición de CH₄ es endotérmica, así que su constante equilibrio incrementa proporcionalmente a la temperatura. Contrariamente la desproporción del CO es exotérmica, así que la constante de equilibrio decrece con el incremento de la temperatura. Cálculos de Rietmeier ilustran que para cualquier mezcla de reacción H₂, CO, CH₄ y CO₂ en el equilibrio termodinámico, el grado de deposición de carbón

durante el reformado de metano decrece a altas temperaturas de reacción. Estos resultados sugieren que la mayor depositación de carbón es debido a la desproporción del CO.

La formación de carbono durante el reformado de CH₄ con CO₂ depende además de la elección del metal que actúa como catalizador. En general se ha encontrado que Rh, Ru e Ir soportados en Eu₂O₃, MgO, Al₂O₃, exhiben mucho menos formación de carbón que Pd, Pt o Ni, con un orden creciente en la formación de carbón estos últimos.

En suma, la descomposición del CH₄ y la desproporción del CO pueden contribuir a la formación de depósitos carbonosos durante la reacción de reformado de CH₄ con CO₂, con la relativa contribución de cada uno dependiendo de las condiciones de reacción. Los datos disponibles indican que la formación de carbón depende de muchos parámetros, tales como el metal, estructura cristalina del metal, interacciones metal-soporte, acidez del soporte y, posiblemente de la basicidad del soporte [4].

Investigaciones recientes sobre catalizadores de Rh y Ni soportados han mostrado que la depositación de carbón puede ser suprimida cuando TiO₂ es usado como soporte. En una serie de catalizadores de Pt en diferentes soportes mostró tener la siguiente depositación de carbón, Pt/SiO₂ > Pt/Cr₂O₃ > Pt/TiO₂ > Pt/ZrO₂.

Se ha sugerido que la depositación de carbón es suprimida cuando el metal es soportado en un óxido metálico con una fuerte basicidad de Lewis. Por ejemplo incrementar la basicidad de Lewis del soporte incrementa la habilidad del catalizador para quimisorber CO₂.

Sin embargo Zhang y Verykios [7] reportaron que la adición de un promotor básico como el CaO a Ni/γ-Al₂O₃ incrementa tanto la estabilidad del catalizador como la depositación de carbón.

Alternativamente es plausible que la depositación de carbón esta más cercanamente relacionada con la estructura del catalizador. Por ejemplo, Chen y Ren estudiaron esta reacción sobre Ni/Al₂O₃ y muestran que la depositación de carbón es marcadamente suprimida si se forma NiAl₂O₄ durante los procesos de pretratamiento. La diferencia en las energías de activación aparentes para la reducción de NiO (4.3 kcal/mol) y NiAl₂O₃ (32 kcal/mol) es indicativo de una consolidación de los enlaces Ni-O en NiAl₂O₄. Estas fuertes interacciones resultan en la formación principalmente de pequeños cristales de Ni sobre la superficie del soporte, lo cual es relativamente estable a la sinterización y

formación de carbón. Antes del estudio de esta estructura de espinela, Gadalla y Sommer [5] han reportado la actividad de la solución sólida de NiO-MgO, la cual presenta una amplia actividad manteniendo altas conversiones con la ausencia de depositación de carbón. Desde entonces, investigaciones sobre el reformado CO₂-CH₄ sobre Ni/MgO en solución sólida han provisto de información adicional, revelando que puede estabilizar pequeños cristales de Ni y realzar la vida del catalizador y disminuir la formación de carbón.

La formación del carbón durante la reacción de reformado seco de metano es frecuentemente en forma de filamentos. En la literatura se reporta que el paso determinante para la formación de los filamentos es la difusión del carbón a través de la partícula metálica. La fuerza que conduce esta difusión se considera que es el calor generado por procesos exotérmicos a la superficie, tales como la absorción y desproporción. Por otro lado se reporta la formación de carbón carbídico C_α, pequeños agregados de carbón carbídico C_γ y carbón parcialmente deshidrogenado C_β, siendo la primera la mayoritaria a altas temperaturas de reacción, arriba de 750°C [6, 7].

1.4 Catalizadores para el reformado seco de metano

Como ya se mencionó la reacción de reformado seco de metano involucra dos procesos de reacción independientes, que esencialmente ocurren en la interfase metal-soporte. Por lo cual, las propiedades tanto del metal como del soporte catalítico tendrán importantes repercusiones en el desempeño de esta reacción.

Aunque el desarrollo de catalizadores basados en metales base (Fe, Co, Ni) es de interés desde un punto vista industrial, numerosos estudios han demostrado que los metales nobles (Rh, Ir, Pd y Pt) exhiben una mejor actividad y sufren una menor depositación de carbón. Entre los metales del grupo VIII de la tabla periódica que han sido estudiados el Pt es uno de los más estables y activos [8]. En catalizadores de Pt como Pt/SiO₂ se ha observado que la adición de Sn como promotor en el soporte reduce la cantidad de carbón depositado y mejora la estabilidad. Otros grupos de investigación han puesto especial atención en TiO₂ y ZrO₂ observando que el Pt tiene un mejor desempeño en estos que en SiO₂ y Al₂O₃ [9].

Entre los catalizadores de metales no nobles los de Ni han demostrado un excelente comportamiento con una actividad comparable a la de los metales nobles, mejor que el Rh por ejemplo [10]. El Ni ha sido soportado en diferentes óxidos metálicos tales como MgO, Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, etc. Sin embargo la mayoría tienden a la desactivación por depositación de carbón. El uso de soportes con baja concentración de sitios ácidos de Lewis y/o presencia de sitios básicos tal como, ZrO₂, MgO y La₂O₃ resultan en un incremento en la actividad y bajas velocidades de depositación de carbón [11]. La adición de óxidos con fuerte basicidad a catalizadores de Ni reduce la formación de carbón. Se ha encontrado que operando a 850⁰C en catalizadores de Ni/MgO con CaO la formación de carbón es mínima. Estudios cinéticos muestran que el CaO promueve la afinidad en la quimisorción de CO₂, sin embargo se observa una marcada caída en la actividad por la adición de CaO. En Ni/Al₂O₃ se ha obtenido gas de síntesis a partir de CH₄, CO₂ y H₂O, en este se encontró que se desactiva rápidamente por la formación de carbón en la superficie del catalizador pero con la adición de vanadio este efecto decrece. Catalizadores de Ni/ZrO₂, Ni/La₂O₃, Ni/SiO₂ y Ni-K/SiO₂ exhiben moderada desactivación con cinética de orden cero. La desactivación es debido a la depositación de carbón en el Ni por la desproporción del CO [12].

Como ya se menciona la acidez del soporte juega un papel importante respecto a la estructura del metal ya que los átomos del metal tienen preferencia por los sitios ácidos de Lewis del soporte. Se ha estudiado Pd, Pt y Rh dispersados en diferentes soportes, basados en mediciones de acidez mediante TPD de NH₃, reportaron que la dispersión de los metales es una función de la acidez del soporte. Esta relación es posible debido a la preferencia del metal en residir en sitios ácidos de Lewis del soporte. Mas evidencias de este tipo de interacciones vienen de investigaciones de Roberts y Gorte quienes estudiaron películas de Pt en ZrO₂ y ZnO dando evidencia de las interacciones Pt con Zrⁿ⁺ y Znⁿ⁺, influenciando tanto la morfología del Pt como sus características de sinterización [4].

Estudios previos muestran que el ZrO₂, como soporte catalítico en la reacción de reformado seco, afecta tanto la estabilidad del catalizador como la actividad, sin embargo no favorece de manera notoria la disociación de CO₂ [13]. En algunos trabajos se ha observado que el La₂O₃ afecta profundamente la selectividad de compuestos

oxigenados en la reacción $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ por su carácter básico y su afinidad por el CO_2 . El La_2O_3 activa la disociación de CO_2 [9, 10]. Recientemente se ha observado que la estabilidad de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ aumenta en las primeras tres horas y se mantiene estable por un periodo prolongado de tiempo [14]. Esta propiedad es debido a la formación de carbonatos de lantano durante las primeras horas de reacción que proveerán de una fuente de oxígeno. Del mismo modo se ha encontrado en la literatura que el La_2O_3 también favorece los mecanismos de limpieza, de la misma manera en que se observa que la actividad es baja comparado por ejemplo con ZrO_2 . Por otra parte se reporta que la actividad de los diferentes catalizadores de Ni exhiben una gran dependencia del grado de reducción, tamaño y dispersión de las partículas de Ni. Se ha señalado que la formación de carbón esta fuertemente disminuida en catalizadores con pequeñas partículas de Ni [10].

Otro factor importante en la vida del catalizador para esta reacción es la estabilidad térmica del soporte y la fase que presenta el oxido. Típicamente el ZrO_2 natural, y aun más el sintetizado, una vez que ha sido calentado a cualquier temperatura por encima de 1170°C y vuelto a enfriar hasta temperatura ambiente, muestra un ordenamiento monoclinico. Debido a ello, cuando interesan estructuras cristalinas o cualidades físico-químicas que no corresponden a la monoclinica, es necesaria la búsqueda de métodos para la obtención de estructuras estables de ZrO_2 .

La fase tetragonal o cúbica del ZrO_2 puede ser estabilizada por la adición de itria, calcita o ceria. Así mismo las propiedades químicas del soporte son modificadas, por ejemplo, la calcita y la ceria tienen propiedades básicas en la superficie [10]. Recientemente se ha observado que el La_2O_3 en el ZrO_2 parece inhibir la sinterización del soporte, es decir da estabilidad térmica a la estructura [15].

En resumen un catalizador para la obtención de gas de síntesis a través de la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, debe presentar un alto rendimiento a temperaturas bajas (menores a 800°C), estabilidad térmica, evitar al máximo la depositación de carbón y un bajo costo.

Bibliografía Capítulo I

- [1] Toshihiko Osaki, Norichika Narita, Tatsuro Horiuchi, Toyohiko Sugiyama, Hiroyuki Masuda and Kenzi Suzuki. "Kinetics of reverse water gas shift (RWGS) reaction on metal disulfide catalysts". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 25, 63-71(1997).
- [2] V. Perrichon , L. Retailleau , P. Bazin , M. Daturi and J. C. Lavalley. "Metal dispersion of CeO₂-ZrO₂ supported platinum catalysts measured by H₂ or CO chemisorption" . Applied Catalysis A: General, 260, 1-8 (2004).
- [3] Stagg-Williams et al. "CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides". Journal of Catalysis 194, 240-249 (2000).
- [4] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice. "CO₂ reforming of CH₄". Catal. Rev.-Sci. Eng., 41, 1-42 (1999).
- [5] Ahmed M. Gaddalla and Michael E. Sommer. "Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts". Chemical Engineering Science 44, 2825-2829 (1989)
- [6] Ling Qiang, Zifen Yan. "Studies on the adsorption and dissociation of methane and carbon dioxide on nickel catalysts". Journal of Natural Gas Chemistry 11, 151-158 (2002).
- [7] Z. L. Zhang. X. E. Verykios. "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts". Catalysis Today 589-595(1994).
- [8] Souza, Aranda and Schmal. "Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃". Journal of Catalysis 204, 498-511(2001).
- [9] S. M. Stagg, E. Romeo, C. Padro and D. E. Resasco. "Effect of promotion with Sn on supported Pt catalysts for CO₂ reforming of CH₄", Journal of Catalysis 178, 137-145 (1998).
- [10] P. Gronchi et al. "Dry reforming of CH₄ with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO₂ and La₂O₃". Applied Catalysis A: General 152, 83-92 (1997).
- [11] J. A. Montoya et al. "Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel". Catalysis today 63, 71-85 (2000).
- [12] X. E. Verykios. "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen". International Journal of Hydrogen Energy 28, 1045-1063(2003).

[13] F. B. Noronha et al. "Correlation between catalytic and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts". Chemical Engineering Journal 82, 21-31 (2001).

[14] R. Martínez, E. Romero, C. Guimon and R. Bilbao. "CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni–Al catalysts modified with lanthanum". Applied Catalysis A: General 274, 139-149 (2004).

[15] Yasushi Ozawa, Yoshihisa Tochihara, Ayako Watanabe, Masatoshi Nagai and Shinzo Om. "Stabilizing effect of Nd₂O₃, La₂O₃ and ZrO₂ on Pt·PdO/Al₂O₃ during catalytic combustion of methane". Applied Catalysis A: General 258, 261-267 (2004).

Capítulo II

Metodología experimental

2.1 Síntesis de catalizadores soportados

Las propiedades físicas y químicas de un catalizador como la actividad, selectividad, estabilidad térmica y mecánica, dependerán fuertemente de los constituyentes del catalizador, así como, del método de preparación. Los catalizadores empleados en catálisis heterogénea, pueden presentar en ocasiones una composición compleja dependiendo el tipo de catalizador. Dentro de los catalizadores empleados en la mayoría de los procesos de catálisis heterogénea se encuentran los catalizadores soportados. Los componentes principales de estos catalizadores pueden resumirse en fase activa, soporte y promotor.

Fase activa: Constituyente responsable de la actividad catalítica y puede ser un metal (Pd, Pt, Rh), un óxido (CuO, NiO, WO₃), un sulfuro (MoS₂, WS₂) o una combinación de los anteriores.

Soporte: consiste en la matriz donde habrá de ser depositada la fase activa, permitiendo optimizar las propiedades catalíticas. Los materiales utilizados como soportes son generalmente óxidos como Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, MgO y ZrO₂ entre otros. Estos óxidos deben caracterizarse por presentar una elevada resistencia térmica y mecánica que le permitan enfrentar las condiciones de reacción. Otro aspecto importante y deseable del soporte es una alta área específica (m²/g), pues favorece una mejor dispersión de la fase activa.

Promotor: el término de promotor se utiliza para referirse en general a la sustancia que se adiciona en cantidades relativamente pequeñas durante la preparación del catalizador. El promotor puede tener un efecto sobre el soporte o la fase activa, provocando mejoras en la actividad, selectividad o estabilidad del catalizador.

Existen varios métodos de preparación de catalizadores los cuales se han desarrollado en función de las propiedades específicas que se esperan de un catalizador. Dentro de los

métodos de preparación de catalizadores y/o soportes catalíticos se encuentran, el método de precipitación, coprecipitación y proceso sol-gel. De igual manera, existen métodos para la incorporación de la fase activa sobre soportes previamente sintetizados, estos métodos son impregnación, adsorción o intercambio iónico, así como, el de deposición precipitación [1].

La obtención de catalizadores en este trabajo involucra la síntesis de los soportes por el método sol-gel. Sintetizando tanto ZrO_2 simple como ZrO_2 modificado con La^{3+} a diferentes concentraciones. Posteriormente, mediante el método de impregnación se incorpora la fase activa, ya sea níquel o platino. En las secciones siguientes se presenta una descripción detallada de estas etapas.

2.1.1. Síntesis de soportes catalíticos

La síntesis de los soportes fue realizada por el método *sol-gel* [1, 2], el cual involucra primero la formación de un *sol* seguida por la formación de un *gel*. Un sol (suspensión de partículas sólidas de tamaño alrededor de 1nm a 1 μ m) puede ser obtenido por la hidrólisis y la condensación parcial de un precursor, ya sea un alcóxido metálico o una sal inorgánica. Posteriormente la condensación de las partículas del sol conducen a la formación una red tridimensional originando un gel (figura 2.1 y 2.2).

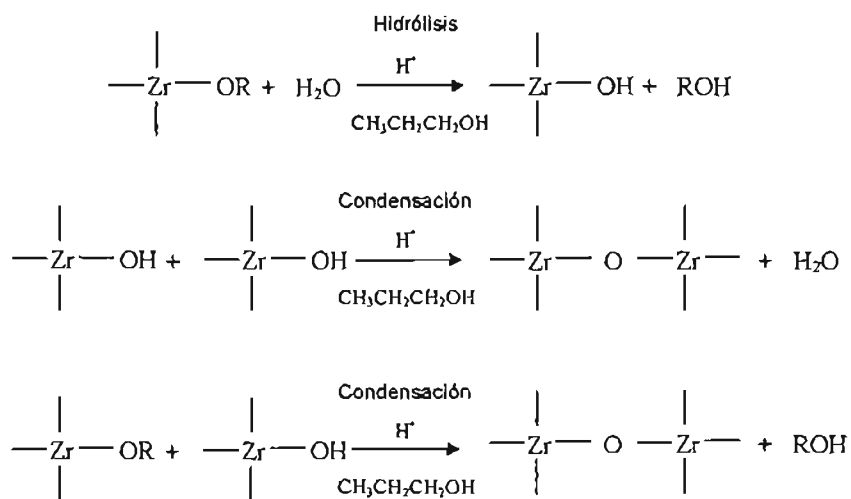


Figura 2. 1. Reacciones químicas del proceso sol-gel en la síntesis de ZrO_2

Como se mencionó en la primera etapa del proceso sol-gel se obtiene un *sol*, que posteriormente forma el *gel* del óxido a sintetizar. La etapa siguiente es la eliminación del disolvente, ya sea por evaporación para la obtención de un *xerogel*, o bien a condiciones críticas de temperatura y presión del disolvente con lo cual se obtiene un *aerogel*. La etapa final es una calcinación para obtener el material cerámico u óxido a utilizarse como soporte (figura 2.2).

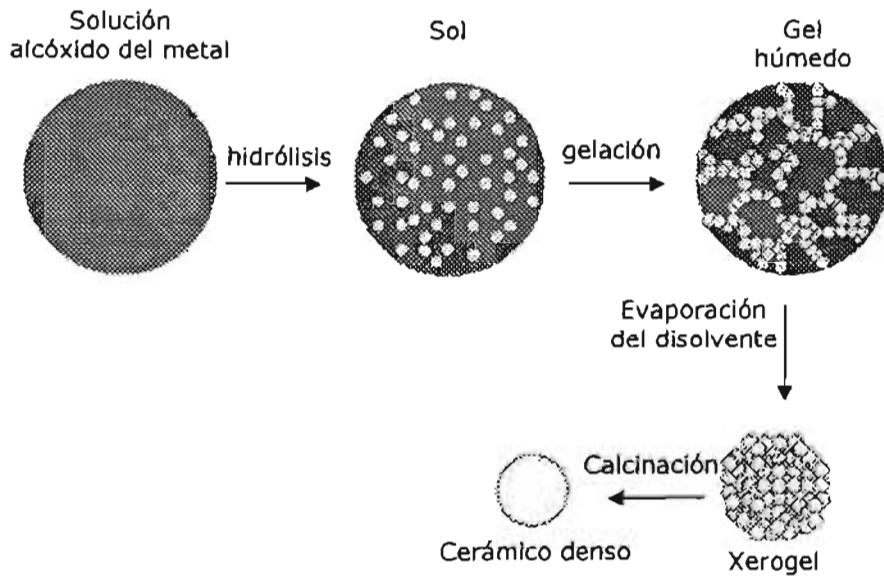


Figura 2.2. Esquema del proceso sol-gel

En este trabajo la síntesis del ZrO_2 y ZrO_2 modificado con La^{3+} comienza con la mezcla de propanol y ácido nítrico (catalizador de hidrólisis) con agitación a temperatura ambiente (figura 2.3). El segundo paso es la adición del propóxido de circonio manteniendo la agitación para homogenizar. En el caso de los óxidos modificados en este mismo punto se adiciona el nitrato de lantano, que previamente ha sido pulverizado en un mortero de porcelana. Se inicia el calentamiento del sistema hasta tener una temperatura de reflujo, $60^\circ C$. Tras la homogenización a la temperatura de reflujo, se adiciona el agua gota a gota para iniciar la hidrólisis de los precursores, manteniendo una agitación vigorosa. El tiempo aproximado de adición de agua y agitación es de 30 min. En esta etapa se observó la formación de cúmulos blancos (*sol*) y una fase líquida, en este punto la agitación se suspende, manteniendo el reflujo. Posteriormente se deja la mezcla en maduración a

temperatura de reflujo por 24 horas. Transcurrido el añejamiento se obtiene un gel blanco que es secado en estufa a 100°C por 24 horas, derivando en un xerogel. Finalmente el material se calcina a 200°C por 2 horas y posteriormente a 600°C por 6 horas, la elevación de la temperatura se hace bajo una rampa de 1°C/min en una mufla Carbolite CSF 1200.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Propóxido de circonio (IV), solución al 70% en n-propanol, $Zr\ C_{12}H_{28}O_4$, Aldrich (ZP en la figura 2.3).
- 1-Propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$, Aldrich (nPOH en la figura 2.3)
- Nitrato de lantano hidratado, $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, Aldrich, (NL en la figura 2.3)
- Ácido nítrico, J.T. Baker (HNO_3)
- Agua destilada y desionizada (H_2O)

Las condiciones reacción y relaciones molares de los reactivos utilizados para la síntesis de los óxidos fue basada en la reacción presentada en la figura 2.1 y en estudios previos de este equipo de trabajo para la síntesis de ZrO_2 [3]. La síntesis de los soportes de óxido de circonio dopado con el catión lantano se hizo utilizando las cantidades presentadas en la tabla 2.1 para obtener 10g de soporte. Las relaciones molares fueron propóxido/ propanol/ agua / ácido fueron 1:4:4:0.37.

Tabla 2.1. Relaciones de reactivos utilizados para la síntesis de los soportes catalíticos

Reactivo \ Soporte	ZrO_2	ZrO_2-La 4%mol	ZrO_2-La 10%mol	ZrO_2-La 18%mol
ZP(mL)	36.3	34.1	33.9	31.5
POH(mL)	10.0	9.4	9.3	8.7
LN(g)	-	1.0	2.6	5.1
HNO_3 (mL)	1.4	1.34	1.33	1.2
H_2O (mL)	5.6	5.3	5.2	4.9

La figura 2.3 esquematiza la síntesis de los soportes catalíticos.

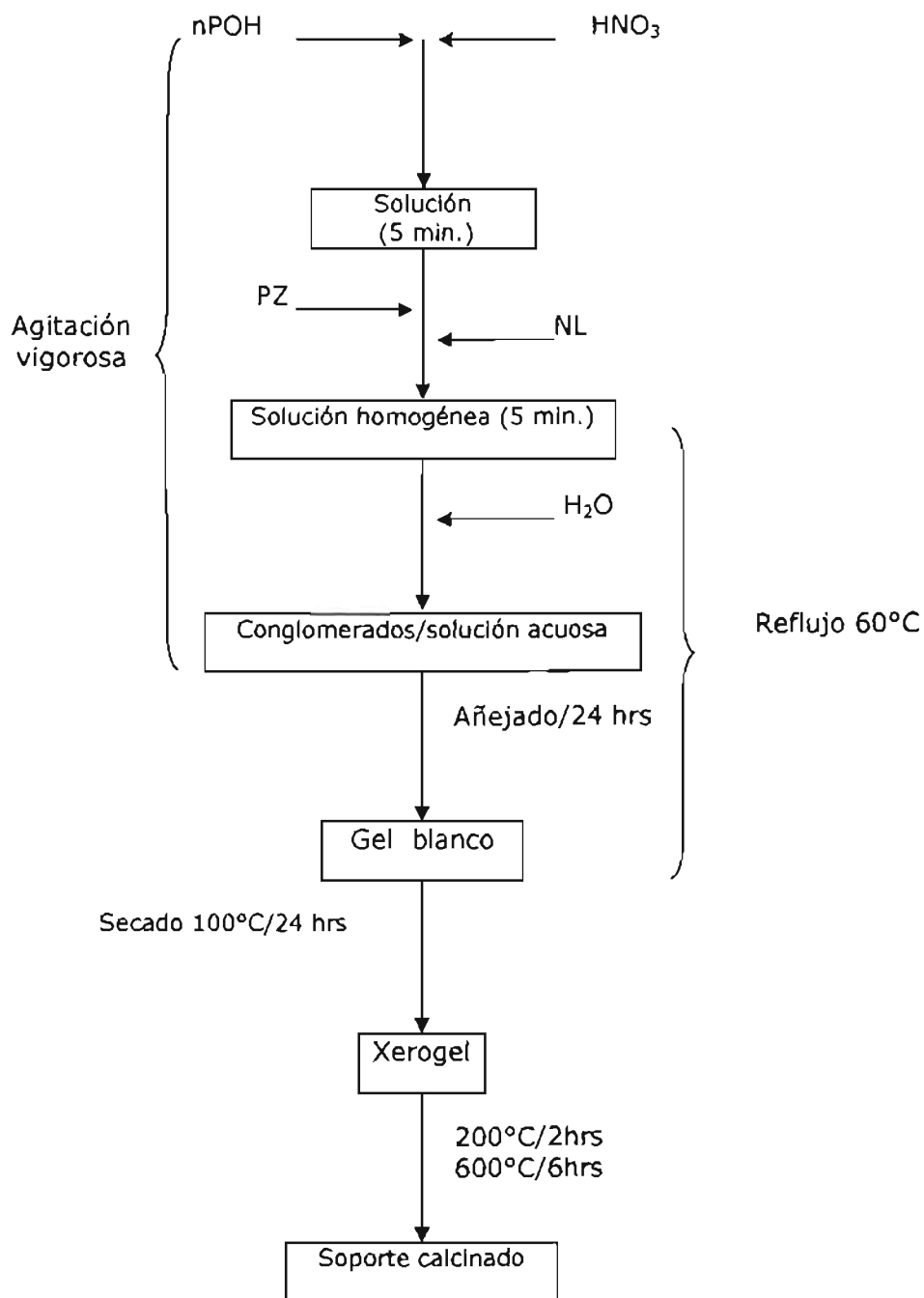


Figura 2.3. Síntesis de soportes catalíticos

Los soportes preparados fueron 4 los cuales se nombraron Z para el ZrO_2 y ZLn para la circonia modificada con lantano donde “n” es el por ciento en mol de lantano incorporado. De acuerdo a esta nomenclatura se nombrará a los soportes sintetizados de aquí en adelante: Z, ZL4, ZL10 y ZL18.

2.1.2. Incorporación de la fase activa

El objetivo principal de los métodos de incorporación de la fase activa, es lograr una óptima distribución de esta en el soporte; lo cual se consigue al poner en contacto con el soporte una solución que contenga al precursor de la fase activa. Esta sustancia puede ser una sal, un ácido o un compuesto organometálico.

El método utilizado para incorporar la fase activa en este trabajo fue el de impregnación el cual se describe a continuación.

2.1.2.1 Impregnación

Las etapas que se pueden distinguir en este método son:

- a) *Limpieza del soporte*: esta etapa consiste en la eliminación de la humedad y de impurezas adsorbidas, para lo cual se coloca el soporte en una estufa a una temperatura entre $90^{\circ}C$ y $120^{\circ}C$ durante 12 horas.

- b) *Mojado*: aquí se busca poner en contacto la solución del precursor con el soporte, teniéndose en cuenta que la solución ha de penetrar en los poros del soporte gracias a las fuerzas de capilaridad, avance que se ve mermado por la presencia de aire en los poros.

En el mojado podemos identificar tres etapas decisivas:

- Transferencia del precursor en solución hacia la superficie del soporte
- Difusión por capilaridad de la sal metálica en solución a través de los poros.
- Deposición del metal sobre la superficie exterior y de los poros, lo cual ocurre en paralelo de las etapas descritas anteriormente.

El mojado puede llevarse a cabo de dos maneras:

- *Mojado clásico:* se realiza sumergiendo el soporte en la solución mientras se calienta y se agita. En esta técnica, el disolvente se encuentra en exceso y su eliminación es determinante en la distribución de la fase activa. Una eliminación del disolvente sin control podría dar una distribución amplia de tamaño de partícula de la fase activa.
- *Mojado incipiente:* la cantidad de precursor que es posible depositar en una sola operación, depende de la solubilidad del precursor en el disolvente que formara la solución, así como de la porosidad del soporte. En este método solo se adiciona la cantidad de solución a una concentración determinada de precursor igual al volumen total de poro. Con esto se pretende que toda la solución se difunda hacia los poros para obtener una distribución de tamaño de partícula similar a la distribución de tamaño de poro del soporte.

c) *Secado:* esta etapa tiene como objetivo la eliminación del solvente usado en la impregnación, por lo cual se calientan las muestras a una temperatura entre 60°C y 100°C. Los factores que afectan esta etapa son la velocidad de calentamiento, y la porosidad del soporte. En un soporte que presenta poros unidimensionales, el disolvente tiende a desaparecer en capas concéntricas a partir del exterior de la partícula. Cuando la porosidad es variable, los primeros poros en secarse serán los mayores, teniéndose en consecuencia acumulación de materia en los poros pequeños.

d) *Calcinación:* este proceso puede ocurrir en atmósfera controlada usando un flujo de aire, oxígeno o algún gas inerte como N₂ o Ar. La finalidad en esta etapa es la calcinación del precursor de la fase activa para formar el óxido del metal. Además, en esta etapa puede ocurrir la formación de un enlace químico entre la fase activa y el soporte promovidos por la deshidroxilación de este último. Cabe mencionar que la temperatura de calcinación no debe ser muy alta, de tal manera que modifique la textura del catalizador por sinterización.

e) *Activación*: permite a la fase activa ser llevada al estado químico útil para catalizar la reacción, siendo ejemplo de ello la reducción con H_2 , para pasar de un estado oxidado del metal (M^{n+}) al estado metálico (M^0), o bien mediante una calcinación en una atmósfera oxidante para llevar a la fase activa a un estado de oxidación preferente en el caso de un metal polivalente. En el caso de que la fase activa sea un sulfuro, la activación se realiza mediante la sulfuración con H_2S , todos estos tratamientos se dan *in situ*, es decir, en el reactor catalítico donde se evaluará la actividad catalítica.

2.1.2.2 Incorporación de Ni y Pt en los soportes sintetizados

En este trabajo la incorporación de la fase activa se hace por impregnación, usando la técnica de mojado incipiente. Las cargas metálicas fueron 1.5 % en peso para los catalizadores de platino y en el caso de los catalizadores de níquel se trabajaron dos cargas distintas, una serie con 4 % y una segunda serie con 8 %. Para la impregnación se utilizan los siguientes reactivos:

- Acetilacetato de platino (II), $Pt(CH_3CO)_2CH_3$, 97% pureza, Aldrich.
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, > 99% pureza, Fluka.
- Agua desionizada como disolvente del nitrato de níquel.
- Acetona como disolvente del acetilacetato de platino.

La cantidad de soporte a impregnar es de 1.5 gramos; para los catalizadores de Pt se utiliza 0.047 gramos del precursor, cantidad que corresponde a 1.5% en peso de Pt. El precursor es disuelto en la mínima cantidad posible de acetona (10mL aprox.). Después de la impregnación los soportes son secados a una temperatura menor al punto de ebullición del disolvente para evitar una pérdida del precursor de Pt debida a una ebullición continua del solvente. Los tratamientos térmicos de calcinación y reducción se realizaron en un horno de tubo, con flujo de aire y después con hidrógeno de acuerdo al protocolo siguiente: se utilizó una rampa $10^\circ C/min$ y flujo de 30 mL/min de aire, a $350^\circ C$ por 1 hora y con hidrógeno a $400^\circ C$. Previamente a la reducción se purgó el horno de tubo con un flujo de nitrógeno durante 30 minutos antes de incorporar el flujo de hidrógeno a 30 mL/min.

Los catalizadores de Ni se prepararon a partir 0.3 g del precursor correspondientes a 4% en peso de Ni para impregnar 1.5 g de soporte. El nitrato se disuelve en la mínima cantidad posible de agua, 10 mL aproximadamente. Al igual que los catalizadores de Pt son secados y sometidos a un tratamiento de calcinación a 350°C, la reducción para estos catalizadores se lleva a 500°C. En el caso de los catalizadores de Ni al 8% se hicieron impregnaciones sucesivas. En la primera se impregno como en el caso de los catalizadores al 4% en Ni hasta la oxidación en aire bajo las mismas condiciones. Una segunda impregnación se llevo con 0.3 gramos del precursor y siguio del secado, la suma del precursor en ambas impregnaciones corresponde al 8% en peso de Ni, la calcinación y la reducción bajo las condiciones ya mencionadas para Ni al 4%.

Los catalizadores obtenidos se nombraron según el metal y en el caso de los catalizadores de níquel la carga: Pt, 4Ni y 8Ni, anteponiéndolo a la clave del soporte: PtZ o 4NiZL10, de tal manera que los catalizadores obtenidos se nombran como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Claves de catalizadores sintetizados

<i>Soporte</i>	<i>Z</i>	<i>ZL4</i>	<i>ZL10</i>	<i>ZL18</i>
<i>Carga metálica</i>				
<i>1.5Pt</i>	PtZ	PtZL4	PtZL10	PtZL18
<i>4Ni</i>	4NiZ	4NiZL4	4NiZL10	4NiZL18
<i>8Ni</i>	8NiZ	8NiZL4	8NiZL10	8NiZL18

2.2 Técnicas de caracterización de catalizadores

La catálisis heterogénea tiene que ver con la transformación de moléculas en la interfase entre un sólido (el catalizador) y la fase fluida (líquida o gaseosa). Esta transformación envuelve una serie de fenómenos, el entendimiento y por tanto el control de estos requiere de un estudio de:

1. Cómo el catalizador esta constituido en su bulto (volumen), en su superficie y las transformaciones que puede sufrir bajo las condiciones de reacción (reacciones químicas, intercambio de átomos entre la superficie y el bulto, sinterización, etc.).
2. Cómo la fase líquida o gaseosa son modificadas (composición, cinética, etc.).
3. La naturaleza de la interfase (especies adsorbidas, y sus enlaces con la superficie del catalizador).

Existe una gran variedad de métodos y técnicas que son empleadas para la caracterización de catalizadores, mismas que nos proporcionan información específica y a su vez se complementan entre si [4]. A continuación se mencionan las técnicas utilizadas en este trabajo según los fenómenos observados:

A. Técnicas químicas

1. Técnicas basadas en la adsorción de un gas

- La quimisorción de gases como H_2 y CO es un método estándar para la medida de área superficial activa de ciertas especies metálicas, de igual modo se puede determinar la dispersión y tamaño de partícula de la fase activa.

2. Técnicas basadas en la medida de reactividad de sólidos

- *Temperatura programada* (TPR, TPD, TPO). Estudios de reducción, desorción u oxidación como una función de la temperatura permite el estudio de la reactividad de la superficie del sólido y de su bulto.

B. Técnicas físicas

- La interpretación de las isothermas de adsorción física de un gas inerte es usada para determinar el área específica de un sólido (método de BET), volumen de poro y la distribución de tamaño de poro.
- Otras técnicas ampliamente utilizadas son las que consisten en medir la respuesta de un sólido (muestra) cuando es sometido a radiaciones electromagnéticas o a un haz de partículas. Las técnicas varían de acuerdo a la naturaleza de la radiación incidente y la respuesta puede ser meramente dispersión o la absorción de esta

radiación. Entre estas técnicas encontramos la difracción de rayos X (DRX), la espectroscopía infrarroja (IR), la microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM).

A continuación se describen las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

2.2.1 Medición del área específica

El cálculo del área específica puede hacerse utilizando el modelo de BET [6] (Brunauer, Emmett y Teller), el cual describe la adsorción física de un gas sobre la superficie del sólido (en este caso un gas inerte N_2). La importancia de conocer el área específica en un sólido tiene efecto sobre la dispersión de la fase activa y por lo tanto en la actividad catalítica.

Aun cuando este método se basa en un modelo simplificado y con posibilidad de críticas, la teoría conduce a una expresión, la ecuación BET, la cual ha probado con éxito la evaluación de áreas específicas de sólidos. En el apéndice A se presenta de manera mas detallada el desarrollo de estas ecuaciones.

Experimento BET

El área específica de los soportes se determino en el equipo ISRI (In-Situ Research Instruments) modelo RIG-100 [5] utilizando el método BET de un solo punto.

Entre 0.1 y 0.2 g de muestra son introducidos en una celdilla de vidrio pyrex, en la cual se realiza un tratamiento de desgasificación de la muestra antes de realizar la adsorción de N_2 . Este tratamiento consistió en un calentamiento a una temperatura de $150^\circ C$ en una corriente de N_2/He con un flujo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ durante 1 hora.

Después de la desgasificación, se enfría la muestra a temperatura ambiente bajo el mismo flujo de gases y se espera alrededor de 30 minutos para que se estabilice la señal del detector de conductividad térmica (DCT a 80 miliamperes y $100^\circ C$) antes de iniciar la medición. El experimento de adsorción de nitrógeno comienza sumergiendo la celdilla que contiene la muestra en un vaso dewar con nitrógeno líquido. A medida que disminuye la

temperatura de la celda hasta estar en equilibrio con la temperatura del N₂ líquido (-196°C) moléculas de N₂ se van adsorbiendo en la superficie del sólido hasta formar una monocapa. En nuestro equipo se observa la evolución de un pico hacia valores inferiores de la línea de equilibrio (figura A.1 apéndice A) que indica el fenómeno de adsorción. Una vez terminado el proceso de adsorción la señal inicial es recuperada, entonces el vaso dewar es retirado y la muestra experimenta el fenómeno de desorción del N₂, observándose un pico en el sentido contrario al de adsorción. El área bajo la curva de esta señal permite determinar el área superficial del sólido.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del área son las siguientes:

$$S.A. = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \frac{A}{Ac} \left(\frac{N \cdot A_{cs} \cdot P_a}{RT}\right) V_c$$

Ecuación 2. 1

notación:

S. A. = área medida para la muestra

P = presión parcial del N₂

P₀ = presión de saturación del adsorbato

T = temperatura de volumen de calibración

P_a = presión ambiente

V_a = volumen del adsorbato adsorbido a la presión relativa *P/P₀*

V_m = volumen de monocapa del adsorbato

N = número de Avogadro

A = área de la señal en el equipo

A_{cs} = área transversal del adsorbato (para N₂ 16.2Å²)

R = constante de los gases (82.1 cc atm/Kmol)

Ac = área de calibración de la muestra, que depende del equipo

A través de una calibración y a las constantes que aparecen en ella la ecuación puede ser reducida:

$$S. A. (m^2) = (14.8 \times 10^{-5}) * A$$

Ecuación 2. 2

Finalmente el área por gramo de sólido es:

$$As = S. A/g$$

Ecuación 2. 3

Donde:

As = área total del sólido en m^2/g

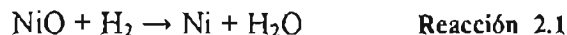
g = masa del sólido en gramos

2.2.2 Experimentos a temperatura programada

La reducción y la oxidación a temperatura programada (TPR y TPO) son técnicas termoanalíticas para la caracterización de interacciones químicas entre reactivos gaseosos y una sustancia sólida, en el caso de catalizadores de metales soportados nos dan cuenta de las interacciones metal-soporte. Los datos colectados por estas técnicas son comúnmente interpretados sobre una base cualitativa, aunque se puede calibrar la señal para determinar el consumo de H_2 u O_2 y estimar cuantitativamente la masa reducida u oxidada.

Durante un experimento a temperatura programada, el catalizador bajo investigación es colocado en un reactor de lecho fijo y es expuesto a una mezcla reductora u oxidante, que continuamente se hace pasar a través del sólido, mientras la temperatura se incrementa de acuerdo a un programa lineal de temperatura a una razón constante (dT/dt) = a [$^{\circ}C/min$]. La diferencia de concentración de la mezcla gaseosa a la entrada y a la salida, es medida con respecto al tiempo y a la temperatura empleando un detector de conductividad térmica [6, 7] (DCT).

En el caso específico de este trabajo los experimentos de TPR nos permiten observar la influencia del precursor de Pt (acac Pt) y del pretratamiento en la reducibilidad de la fase activa y el papel de promotores, como el óxido de lantano.



Cuantitativamente el valor de la razón NiO/H₂ de la reacción 2.1, proporciona información acerca de la extensión del proceso de reducción y de manera cualitativa, el perfil de la reducción (observándose el consumo de H₂ con respecto a la temperatura) se asocia a la reducibilidad de las diferentes especies según el tipo de interacción con el soporte, en tal caso podemos observar el efecto por la adición del catión lantano.

Por otro lado en este trabajo el experimento TPO fue realizado en los catalizadores después de reacción, para determinar el carbón formado durante la reacción de reformado seco de metano. Esto es, el carbón depositado durante el reformado reacciona con el oxígeno para formar CO₂ o CO si la oxidación no es completa. De los perfiles de TPO puede cuantificarse el CO₂ y CO producidos e indirectamente el carbón que contenía el catalizador. Del mismo modo nos da información del tipo de carbón ya que dependiendo de su naturaleza este reaccionara a una temperatura dada.

Experimento de Reducción a Temperatura Programada

En base al contenido metálico de los catalizadores, se utilizan 0.05g de muestra en el caso de los catalizadores de Ni, y 0.1 g de muestra para los catalizador de Pt. La muestra se coloca directamente en un reactor de cuarzo de lecho fijo sobre una cama de lana de cuarzo. Como tratamiento previo se calcinan a 400°C por 1 y 2 horas los catalizadores de Pt y Ni respectivamente en un flujo de aire, posteriormente se enfría y purga con argón. Para los catalizadores de Ni basta con llegar a una temperatura de 50°C para purgar y empezar la reducción desde 50 a 800°C, con una rampa de 10°C/min. Con los catalizadores de Pt es preciso llegar a temperatura ambiente, purgar con Ar, y llevar a esa misma temperatura la línea base a cero en flujo de H₂/Ar. Se utiliza H₂/Ar 5% Infra, con un flujo de 30mL/min.

Experimento de Oxidación a Temperatura Programada

La oxidación se lleva en un reactor de cuarzo de diámetro interno de 4 mm y lecho fijo de lana de cuarzo. Las muestras a analizar son las usadas en la reacción de reformado con respecto al tiempo, es decir muestras después de reacción. Se utilizan 0.02 g de muestra, está es secada en flujo de argón (99.999% de pureza, PRAXAIR) a 200°C por una hora. La oxidación se lleva en flujo de oxígeno balance helio al 5% en mol (INFRA). El experimento se efectúa entre 200 a 750°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/ min. Los productos de reacción son seguidos con un espectrometro de masas *Hidden Analytical (HPR-20)* monitoreando la producción de CO₂ ($m/Z = 44$) y CO ($m/Z = 28$) durante la oxidación. Adicionalmente se realizaron estos experimentos de TPO en catalizadores de Pt después de un tratamiento CH₄/Ar (10% CH₄ vol/vol) por 4 horas a 700°C.

2.2.3 Espectroscopía Infrarroja (DRIFTS)

La técnica de espectroscopía infrarroja se basa en la capacidad de absorción de la radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas que componen la sustancia a analizar. De esta manera, cada sustancia tiene asociada un espectro de absorción en el infrarrojo característico [8]

La espectroscopia IR es una técnica empleada en la investigación de catálisis heterogénea ya que provee información acerca de las propiedades superficiales del catalizador, así como de la interacción adsorbato-superficie y de intermediarios de reacción.

En el laboratorio se utilizó la espectroscopia en el rango del infrarrojo medio (4000-400 cm⁻¹ en numero de onda) usando la técnica de reflectancia difusa con transformada de Fourier (*DRIFTS* de sus siglas en inglés, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). Esta técnica es útil en materiales para el análisis de partículas finas o polvos, así como superficies ásperas. Además de que esta técnica no requiere de una preparación exhaustiva de la muestra, pues se llena el porta muestra (micro-copa) con la muestra ya sea sola o diluida con KBr. El acoplamiento de una cámara de temperatura con atmósfera controlada permite hacer análisis *in situ* bajo diferentes condiciones de reacción.

Experimento DRIFTS

Se utilizó un equipo *Nicolet Nexus 470 FT-IR*, equipado con una cámara que permite el estudio de muestras bajo atmósferas controladas con control de altas temperaturas [9].

Los catalizadores son reducidos en flujo de H_2/He al 5% a $500^\circ C$ por una hora y llevados a temperatura de $300^\circ C$ y temperatura ambiente en flujo de Ar , tomándose espectros del catalizador o sólido a estas temperaturas de adsorción. A las temperaturas de adsorción se hace pasar un flujo de CO_2 al 20% diluido en He por 5 minutos y se toma un espectro, posteriormente se purga con argón 5 minutos y se vuelve a tomar otro espectro. Los espectros de interés son los espectros del sólido en flujo de argón y después de adsorción con purga de argón, los cuales serán restados para solo observar las interacciones CO_2 – catalizador.

2.2.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un sólido cristalino. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de los átomos y da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según el arreglo de los átomos en el cristal, gracias a la ley de Bragg. Dicha ley relaciona la longitud de onda (λ), la distancia interplanar (d) y el ángulo de difracción (θ) (Ecuación 2.4 y Figura 2.4):

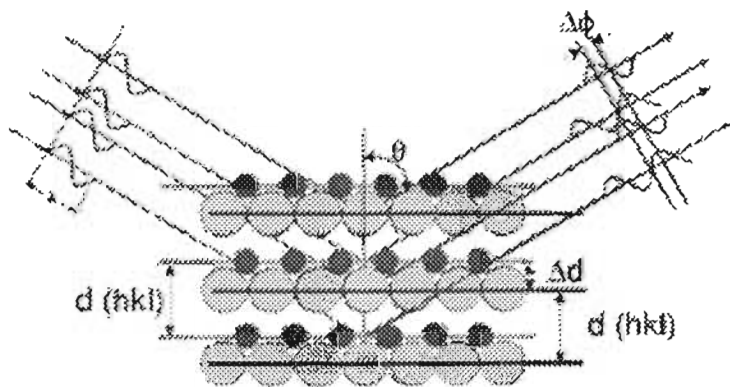


Figura 2.4

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{nh, nk, nl}$$

Ecuación 2. 4

Los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X originando patrones de difracción característicos de cada material, a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados. La información proviene del *bulto* en su conjunto y las determinaciones correspondientes son por lo tanto valores promediados dentro de esta *masa* que constituye al sólido.

Esta técnica permite determinar parámetros como estructura cristalina, la composición de las fases cristalinas, tamaño de cristal y parámetros de red.

El difractograma de rayos X puede alterarse por características propias de la muestra, como por algunos efectos físicos e instrumentales (“ruido”). Cristales muy pequeños del orden de nanómetros, por ejemplo, producen picos gruesos debido a la difracción de Bragg de los varios planos existentes en la muestra, diferenciándose del efecto que produciría una muestra amorfa en que esta última daría como resultado un halo ancho y difuso que rápidamente decrece.

La técnica de polvos se realiza a muestras policristalinas, es decir, se compone de diminutos cristales, los cuales pueden tener orientaciones completamente al azar. Cuando una muestra con estas características es irradiada con rayos X, por cada conjunto de planos del retículo habrá algunos cristales que están correctamente orientados, de modo que satisfaga la ley de Bragg y por lo tanto dando lugar a la reflexión. El método de polvos es un medio analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre las fases cristalinas presentes en una muestra. Este método se basa en el hecho de que la fase da un patrón de difracción característico, con el cual se puede cotejar buscando un ajuste exacto con los datos de difracción de una fase conocida en el banco de datos del *ICDD* (de su siglas en inglés, *International Committee of Diffraction Data*), y por lo tanto, asumir que dicha fase esta presente o no en la muestra que se estudia.

El método de polvos consiste en pulverizar la muestra hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta manera, se obtiene un enorme numero de cristales orientados en todas las direcciones posibles, así cuando el haz de rayos X atraviesa la muestra, se puede esperar

que un número significativo de cristales este orientado de tal forma que cumpla con la condición de Bragg para la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

2.2.4.1 Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld

El método de Rietveld [10, 11] es un método diseñado para ajustar un patrón de difracción calculado por medio de una fórmula matemática, con un patrón de difracción obtenido experimentalmente. En el ajuste se busca minimizar por mínimos cuadrados la función:

$$\Delta = \sum_i W_i (Y_{i,obs} - \frac{1}{K} Y_{i,calc})^2 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde Y_i es la intensidad con corrección del "background" o ruido de fondo del equipo de RX, en el punto $2\theta_i$, K es un factor de escala y W_i es un peso asignado a la intensidad observada $Y_{i,obs}$. La intensidad $Y_{i,calc}$ está formada por la suma de las contribuciones de todas las reflexiones de Bragg que se superponen en el punto $2\theta_i$.

El difractograma experimental se mide en intervalos de $\Delta 2\theta$ entre puntos, desde el valor inicial hasta un punto final tan grande como el arreglo experimental lo permita.

En el método de refinamiento de Rietveld, los primeros parámetros que deben ser variados son los factores de escala de fase. Esto de inicio pone a los difractogramas experimental y teórico en la misma escala. En segundo término se puede variar el cero del difractograma, lo que lo desplaza como un todo hacia ángulos mayores o menores. En seguida es recomendable refinar los parámetros de celda. Después de refinar los parámetros anteriores puede observarse si es correcto el modelo propuesto para la estructura cristalina de las diferentes fases. En el apéndice B se explica de manera mas detallada el refinamiento Rietveld.

El método de Rietveld en este trabajo se propuso para observar el efecto de la adición de La^{3+} en los parámetros cristalográficos en los soportes catalíticos de óxido de circonio. Para este propósito se utilizó el programa *Fullprof winfp98*.

Experimento de Difracción de Rayos X

La caracterización de la estructura cristalina de los óxidos modificados se efectuó mediante difracción de rayos-X (DRX), utilizando el método de polvos y el programa de refinamiento de perfiles de Rietveld. Para la obtención de los espectros de difracción se utilizó un equipo D8 Advance (Bruker Axs) de ánodo fijo y detector rotatorio bajo las especificaciones: voltaje 40 kV, corriente 30 mA, tiempo de conteo 0.5 s cada 0.02°. Con un intervalo 2θ de 20 a 110°. Las condiciones mencionadas para la obtención de los difractogramas nos permitió el refinamiento de las estructuras cristalinas, el cual se hizo a través del programa *Fullprof winfp98* basado en el método de Rietveld.

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica [12] de transmisión ha sido una herramienta muy utilizada en la caracterización de catalizadores soportados, especialmente respecto a la fase activa, pudiéndose determinar tamaño promedio de partícula, su distribución de tamaño de partícula en el catalizador, cambios morfológicos ocasionados por los diferentes tratamientos térmicos, la orientación y configuración de la estructura cristalina del material [13].

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0,5 ángstroms (valor que varía según el voltaje utilizado). Las partes principales de un microscopio electrónico tradicional son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.

- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío mayor a 1×10^{-6} torr en el interior de un microscopio de estas características.
- **Pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro**, placa fotográfica y/o cámara CCD acoplada al sistema de cómputo.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). En el microscopio TEM el haz de electrones dirige se hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen.

Cuando el haz de electrones interacciona con el material, se generan diversas señales que proporcionan información referente a la naturaleza de la muestra. Los electrones retrodispersados y secundarios proporcionan información topográfica de la muestra, los electrones adsorbidos proporcionan información concerniente a la composición química del material. Los electrones que atraviesan la muestra pueden ser transmitidos y/o difractados, y son los que se utilizan para formar la imagen y el patrón de difracción respectivamente (Figura 2.5).

En microscopía convencional el modo de operación normal es el de *campo claro*, donde la imagen se forma con el haz de electrones transmitidos. Cuando se hace la imagen con solo una de las reflexiones, se obtiene la imagen en el modo conocido como *campo oscuro*. En este modo de operación las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo a las reflexiones de Bragg seleccionada. Otro modo de operación del TEM,

es el modo de difracción el cual nos proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra o bien el modo de contraste Z, que nos proporciona una imagen en la escala de grises con referencia al número atómico.

Para utilizar un TEM debe cortarse el sólido en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. En el caso de materiales en polvos (como lo fueron los catalizadores sintetizados), las muestras son colocadas en una rejilla de cobre recubierta con colodión y carbono amorfo. La forma en que la muestra se deposita en la rejilla es a través de una solución de n-propanol que contiene los polvos finamente pulverizados en un mortero de ágata y mezclados en ultrasonido con el propanol.

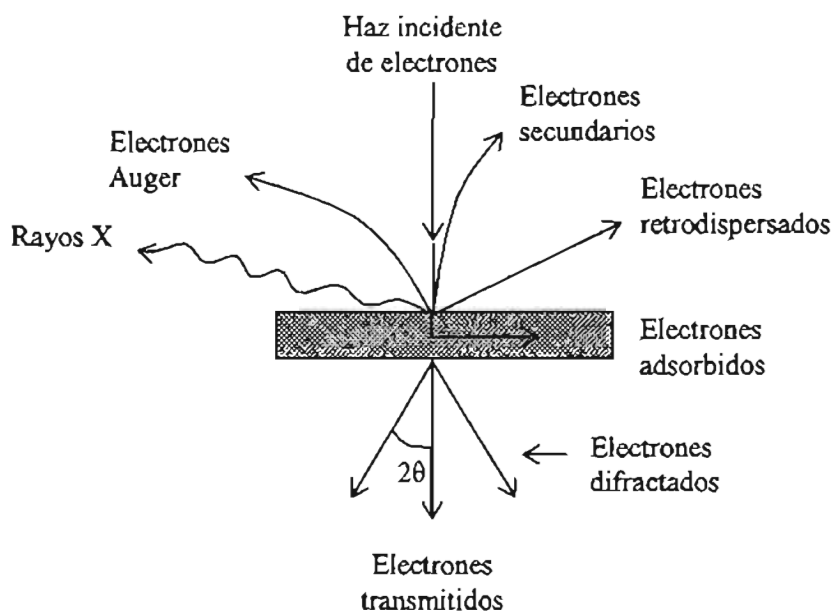


Figura 2. 5. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

En este trabajo se utilizó la microscopía electrónica de transmisión para observar el tamaño de partícula de catalizador antes de reacción y después de reacción la formación de carbón. El Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado fue un JEM-2010F FASTEM, tipo FEG (cañón de electrones de emisión de campo ZrO_2/W Schottky), voltaje de aceleración de 200 kV y resolución punto a punto de 0.19 nm.

2.2.6 Quimisorción de H₂ y CO

La dispersión (D) se define como la fracción de átomos de la fase activa expuestos en la superficie (N_s) del catalizador, entre el número total de átomos (N_{tot}) de la fase activa presentes en el catalizador:

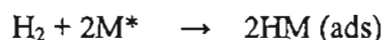
$$D = \frac{N_s}{N_{tot}} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Para determinar experimentalmente este valor la quimisorción es una técnica que nos permite cuantificar el número de átomos metálicos en superficie N_s .

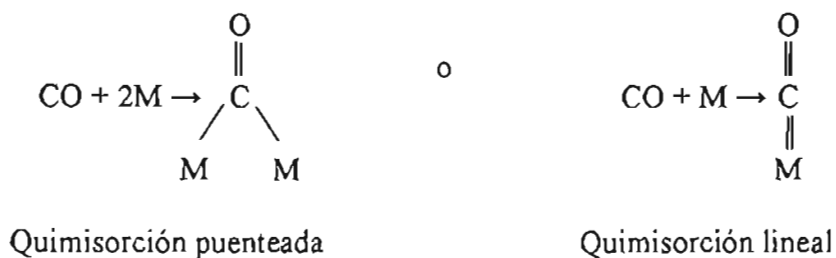
La adsorción química es causada por la tendencia de los átomos superficiales para completar sus requerimientos de valencia. Aquí se forman enlaces entre las moléculas del gas y los átomos metálicos en superficie, por lo que ocurre una reacción química, esta afirmación esta apoyada por las energías de enlace que se encuentran entre 10 y 190 kcal/mol [14].

Existen moléculas gaseosas que comúnmente se utilizan para la determinación de la dispersión, entre ellas el H₂ y el CO. A las condiciones experimentales en que se lleva a cabo la quimisorción estas moléculas se adsorben sobre los metales, no sobre el soporte, lo que permite su uso en la cuantificación de N_s en catalizadores metálicos soportados.

Cuando la molécula de H₂ es adsorbida químicamente por una superficie metálica esta se disocia en átomos de hidrógeno, dando una relación de una molécula de H₂ por 2 átomos de metal:



En cambio la molécula CO puede quimisorberse de dos formas, dando lugar a una relación 1:2 o 1:1:



Así la quimisorción de gases permite caracterizar la dispersión de metales soportados.

Una de las suposiciones básicas en la determinación de la dispersión es, que la estequiometría de la quimisorción no depende del tamaño de la partícula del metal o de la naturaleza del soporte.

Experimento quimisorción

La medición de N_s es experimental, midiéndose el número de moles de gas que quimisorben los átomos en superficie de la fase activa hasta formar una monocapa, además es necesario saber la estequiometría de la absorción. En el laboratorio el experimento de quimisorción se lleva en un equipo volumétrico de adsorción de gases (fig. 2.6). Con los datos obtenidos se crea una isoterma, tipo Langmuir que permite cuantificar los moles de gas empleados para formar una monocapa del gas quimisorbido.

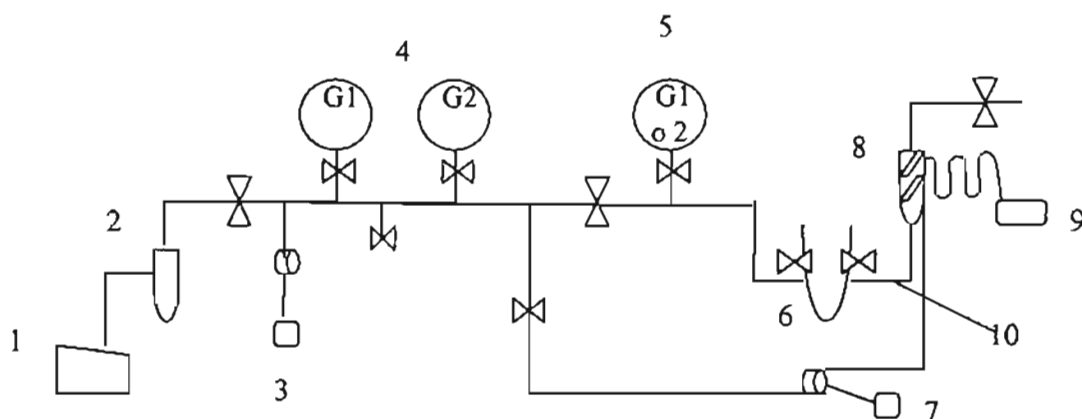


Figura 2.6. Diagrama del sistema volumétrico de adsorción: 1) bombas de vacío, 2) trampa de N_2 líquido para impurezas, 3) medidor de presión, 4) balones de almacenamiento de gases, 5) balón de gas a inyectar, 6) volumen calibrado (V_c), 7) medidor de presión diferencial Vadalyne DP 15-32 y transductor digital de presión Vadalyne CD 23, 8) celda adsorción, 9) termopar tipo K (cromel-alumel), mantilla de calentamiento y controlador de temperatura, 10) Volumen muerto (V_m).

Aplicando el modelo ideal de los gases a bajas presiones (del orden de 10 torr) la ecuación básica para el cálculo de los moles adsorbidos es:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

siendo, “ n ” el número de moles, P la presión (torr), V el volumen en cm^3 , R la constante de los gases y T la temperatura (K).

El número de moles en la primera inyección está dado por la expresión:

$$n_1 = \frac{P_1 V_c}{RT} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

donde V_c es el volumen calibrado y tiene un valor de 1.35 cm^3 y P_i la presión inicial, usualmente de 50 mmHg.

Se sabe que las moles adsorbidas por el catalizador, es el balance entre el número de moles inyectados y las moles residuales en equilibrio. El número de moles adsorbidos n_0 en la primera inyección es:

$$n_0 = n_1 - \frac{P_{F1}(V_c + V_m)}{RT} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

siendo P_{F1} la presión de equilibrio registrada en la primera inyección y V_m el volumen muerto igual a 34.14 cm^3 . El número de moles inyectados la segunda vez es:

$$n_2 = n_0 - \frac{P_{F1}(V_c + V_m)}{RT} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

y el número total de moles que estarán adsorbidos en la segunda inyección:

$$n_{A2} = n_2 + \frac{P_{F1}(V_c + V_m)}{RT} - \frac{P_{F2}(V_c + V_m)}{RT} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Al trazar una curva de n_{Ai} vs $P_{F(i-1)}$ podemos tener una isoterma de adsorción tipo Langmuir (figura 2.7), en donde por interpolación de la isoterma a la presión cero, podemos leer en las ordenadas la cantidad de gas quimisorbido, equivalente a una monocapa de gas

en la superficie metálica. Este valor permite calcular el número de átomos metálicos en la superficie del catalizador con auxilio de la estequiometría de adsorción del gas en el metal.

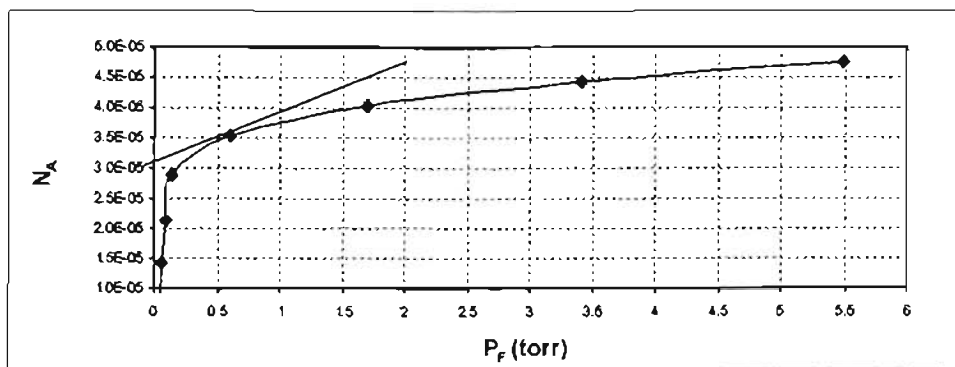


Figura 2.7. Quimisorción de CO en el catalizador de PtZL4

Asumiendo una relación 1:1 en la adsorción de moléculas de CO respecto de los átomos metálicos, la expresión para la dispersión toma la forma de la ecuación 2.6:

$$D = \frac{n_{Am}}{n_M} \quad \text{y} \quad n_M = \frac{(\chi)(\varpi)}{A}$$

donde n_{Am} es el número máximo de moles adsorbidos de CO, n_M es el número de moles de metal presentes en la muestra, χ es la fracción peso de metal en la muestra, ϖ es la cantidad de muestra (g) y A es el peso atómico de la fase activa.

La medición de la dispersión se realizó en el equipo volumétrico antes descrito. Las muestras son reducidas a 350°C por 2 horas, 500 mg para catalizadores de Pt y 200 para catalizadores de Ni. Los gases utilizados son H₂ (99.998 % de pureza, INFRA) y CO (99.998 % de pureza, PRAXAIR). La presión inicial de inyección de ambos gases es de 50 torr. Para níquel se utilizó H₂ y para platino CO.

2.3 Actividad catalítica.

La actividad catalítica de los catalizadores se llevó a cabo a presión atmosférica en un equipo multitareas RIG-100. Este equipo consta de un reactor tubular de lecho fijo de 10 mm de diámetro externo, válvulas electrónicas de control de flujo para la alimentación de

los gases de reacción y horno tubular con controlador digital de temperatura. El análisis de los reactivos y productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases. El seguimiento de la reacción fue a través de un cromatógrafo de gases TREMETRICS 9001 con una columna Carboxen 1000, cuyas condiciones de temperatura en horno y detector de conductividad térmica TCD de 150°C con un tiempo de análisis de 12 minutos. Bajo estas condiciones es posible separar los reactivos y productos de reacción, H₂, CO, CO₂ y CH₄.

2.3.1. Actividad de los catalizadores en función de la temperatura de reacción

Se mezclan 40 mg del catalizador y 40 mg de α -alumina en un mortero de ágata y se pulverizan. La adición de alumina en esta reacción nos permite homogenizar la temperatura en el lecho catalítico debido a la formación de puntos fríos en esta reacción endotérmica. La mezcla se coloca en un reactor de lecho fijo de cuarzo poroso con una cama de lana de cuarzo con un diámetro interno de 8 mm. El catalizador es reducido a 500°C por una hora para catalizadores de Pt y dos horas para los catalizadores de Ni, con flujo de H₂. Las condiciones de la reducción son las necesarias para garantizar la activación de la fase activa, como se justificara en el capítulo III con los experimentos TPR. Posteriormente se enfría a 300°C y se purga por 15 minutos con He. Se miden previamente los flujos de CH₄ y CO₂ a 60mL/min para cada gas. La velocidad espacial¹ (GHSV), flujo total de los gases por mL de catalizador, de la reacción es de 270 000 h⁻¹. Ambos gases se encuentran en una mezcla al 20% mol/mol en Helio, marca PRAXAIR.

La colección de datos de actividad catalítica fue tomada bajo las siguientes condiciones: se programa una rampa de 5°C/min permaneciendo 30 min en cada temperatura desde 400°C hasta 700°C de 500°C en 50°C, haciéndose un análisis de los productos de reacción al llegar a la temperatura dada y a los 30 minutos de permanecer en ella.

¹ Se define a la velocidad espacial, GHSV [h⁻¹], como el Flujo total por volumen de catalizador (φ_{tot}/V_{cat}) donde al volumen de catalizador se calcula a partir de la densidad y masa del catalizador.

2.3.2 Desactivación de los catalizadores

Se mezclan 20mg del catalizador y 40mg de α -alumina en un mortero de ágata y se pulverizan. Al igual que en la actividad con respecto a la temperatura se coloca en un reactor de lecho fijo de cuarzo poroso con una cama de lana de cuarzo con un diámetro interno de 8 mm. El catalizador es reducido a 500°C por una hora para catalizadores de Pt y dos horas para los catalizadores de Ni, con flujo de H_2 . A esta temperatura se introducen los gases de reacción y se eleva la temperatura a 600°C en 10 min. Los flujos son de CH_4 80 mL/min y CO_2 de 40mL/min con un flujo total de 120 mL/min. La velocidad espacial GHSV de la reacción es de $540\ 000\ h^{-1}$, bajo estas condiciones favorecen la desactivación del catalizador. Ambos gases se encuentran en una mezcla al 20% mol/mol en Helio, marca PRAXAIR.

La colección de datos fue tomada a 600°C cada 30 min por 25 horas.

La presentación de la actividad catalítica de los materiales se reportó en función del consumo de CO_2 , ya que asumimos que el CH_4 participa mayoritariamente en la depositación de carbón.

De los cromatogramas registrados se obtienen las relaciones entre área de pico y moles de reactivos o productos a través de una calibración de la señal. Esta calibración se hizo asociando una cantidad inyectada conocida del gas con el área de los picos en el cromatograma. Conociendo los moles de entrada de los reactivos (flujo de entrada) y los moles a la salida (señal en los cromatogramas) cuantificamos el CO_2 que reacciona y es posible establecer las siguientes relaciones.

- Por ciento de conversión de CO_2

$$\% \text{ conv } CO_2 = (C_o - C_T) * 100 / C_o \quad \text{Ecuación 2.12}$$

$$\% \text{ conv } CO_2 = (C_o - C_D) * 100 / C_o \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde

$\% \text{ conv CO}_2$ = conversión de CO_2 bajo las condiciones de reacción.

C_o = moles de CO_2 en la corriente de gas entrando al reactor.

C_T = moles de CO_2 a la salida del reactor a la temperatura T , medida en el experimento de actividad en la función de la temperatura a través de los cromatogramas.

C_t = concentración de CO_2 a la salida del reactor al tiempo t , medida a 600°C en el experimento en función de la temperatura a través de los cromatogramas.

- Razón de conversión. La razón de conversión se hace referir a la capacidad del catalizador en convertir CO_2 y esta normalizada por gramo de catalizador y unidad de tiempo.

$$R_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2} * \text{conv CO}_2 / W_{\text{cat}} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Donde

R_{CO_2} = razón de conversión en $[\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}} \text{ h}]$

F_{CO_2} = flujo de alimentación de CO_2 $[\text{mol CO}_2/\text{hora}]$

W_{cat} = gramos de catalizador $[\text{g}_{\text{cat}}]$

- TON (*turnover number*). Actividad normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (*turnover number*).

$$\text{TON} = R_{\text{CO}_2} / (X_m * D) \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Donde

TON = velocidad por sitio activo $[\text{h}^{-1}]$

X_m = moles del metal por gramo de catalizador $[\text{N}_{\text{tot}}/\text{g}_{\text{cat}}]$

D = dispersión de la fase activa medida por quimisorción $[\text{N}_s/\text{N}_{\text{tot}}]$

Bibliografía Capítulo I

- [1] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. PREPARATION OF SOLID CATALYSTS. Ed. Wiley-VCH. Germany 1999.
- [2] C. Jeffrey Brinker, George W. Schrer. SOL-GEL SCIENCE. Ed. Academic Press 1990.
- [3] Ortiz Moreno H. (2003). Influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades fisicoquímicas del ZrO_2 preparados por sol-gel. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Química, BUAP.
- [4] Francis Delannay, CHARACTERIZATION OF HETEROGENOUS CATALYSTS. Marcel Dekker. New York, 1984.
- [5] <http://www.in-situresearch.com/index.html>
- [6] Paul A. Webb and Clyde Orr. ANALYTICAL METHODS IN FINE PARTICLE TECHNOLOGY. Micrometrics Instruments. USA 1997.
- [7] <http://www.gow-mac.com/>
- [8] J. M. Thomas, W. J. Thomas. PRINCIPLES AND PRACTICE OF HETEROGENEOUS CATALYSIS. VCH, Germany 1997.
- [9] <http://www.thermo.com>
- [10] Adem, Esbaide, colab. UNA VENTANA HACIA LA INVESTIGACIÓN EN FÍSICA. Fondo de Cultura Económica: UNAM, Instituto de Física, México, 2000.
- [11] Juan Rodríguez Carvajal. "Introduction to the FULL-PROF: refinement of cristal and magnetic structure from powder and single cristal data". Cuarto congreso nacional de cristalografía. Libro de resúmenes. SMCr, México 2003.
- [12] Miguel José Yacamán, José Reyes Gasca. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA, UNA VISIÓN DEL MICROCOSMOS. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica. México 1995.
- [13] Abhaya K. Datye. "Electron microscopy of catalysts: recent achievements and future prospects". *Journal of Catalysis*, 216 (2003), 144-154.
- [14] Sergio Fuentes, Gabriela Díaz, LA PIEDRA FILOSOFAL. Fondo de Cultura Económica, México 1999.

Capítulo III

Resultados y discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización tanto físicas como químicas de los catalizadores de Pt y Ni soportados en ZrO_2 y ZrO_2-La^{3+} . Del mismo modo se muestra su actividad catalítica en la reacción de reformado de metano con bióxido de carbono. De igual manera se presenta la discusión a la par de los resultados.

3. 1. Difracción de rayo X

Los resultados obtenidos por DRX arrojan evidencia de la influencia del La^{3+} en la estructura del óxido de circonio. Para poder determinar de los difractogramas las fases presentes se han comparado con las fichas PDF (*Powder diffraction file*) tetragonal, monoclinica y cúbica del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) las cuales pueden consultarse en el apéndice C.

En lo que se refiere al soporte simple, ZrO_2 figura 3.1, se puede observar una mezcla de fases que corresponden a las estructuras monoclinica y tetragonal lo cual ya se ha reportado en la literatura, pudiéndose estabilizar la fase tetragonal o cúbica mediante la incorporación de Y, Ca, o Mg [1].

En la figura 3.2 se tienen los difractogramas para los soportes que contienen lantano. La influencia del La^{3+} en el óxido de circonio se observa en la desaparición de la fase monoclinica y la transformación de la fase tetragonal a la fase cúbica. Por esta técnica no se observa segregación de lantano a las concentraciones usadas. Por otro lado además de la estabilización de la fase cúbica destacan otros aspectos dentro de la misma. El corrimiento en 2θ y la altura y ancho de los picos relacionados con la concentración de La^{3+} , que dan evidencias sutiles de la forma en que el lantano se incorpora en la red cristalina del óxido de circonio. El corrimiento en 2θ se debe a los cambios en los parámetros de red, como consecuencia de la incorporación del La^{3+} éstos se incrementan por lo cual, el corrimiento observado es hacia ángulos menores. El cambio en los parámetros de red, la composición de fase y tamaño medio de cristal se extrae del refinamiento de estructura por el método de Rietveld, usando el software *Fullprof winfp98* [2].

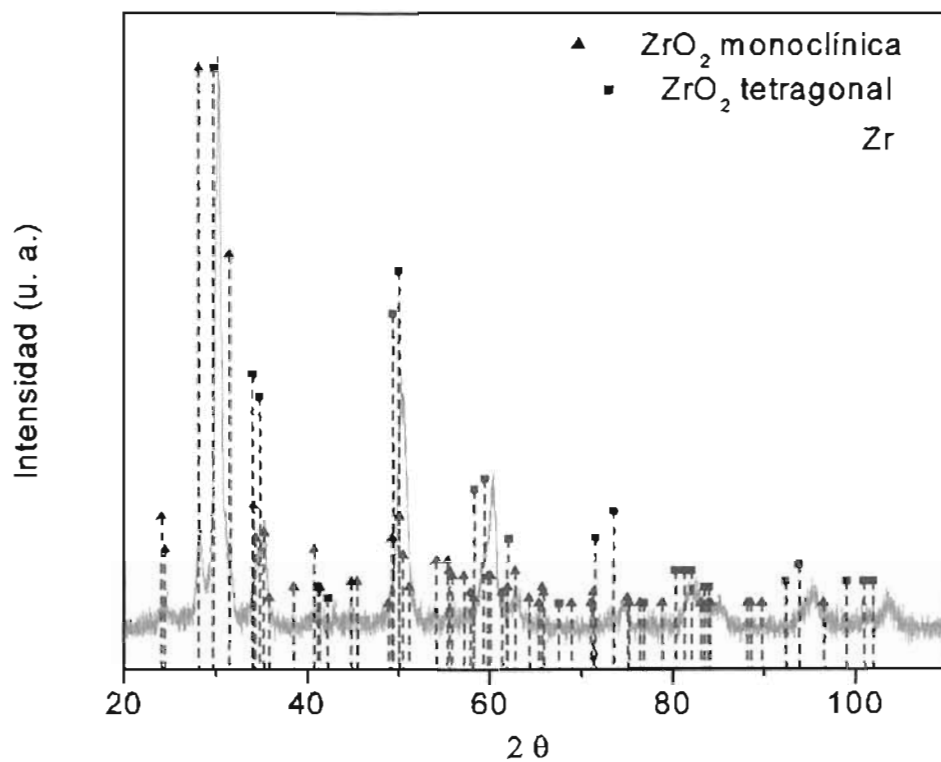


Figura 3.1. Difractograma de rayos X del soporte ZrO₂ (Z)

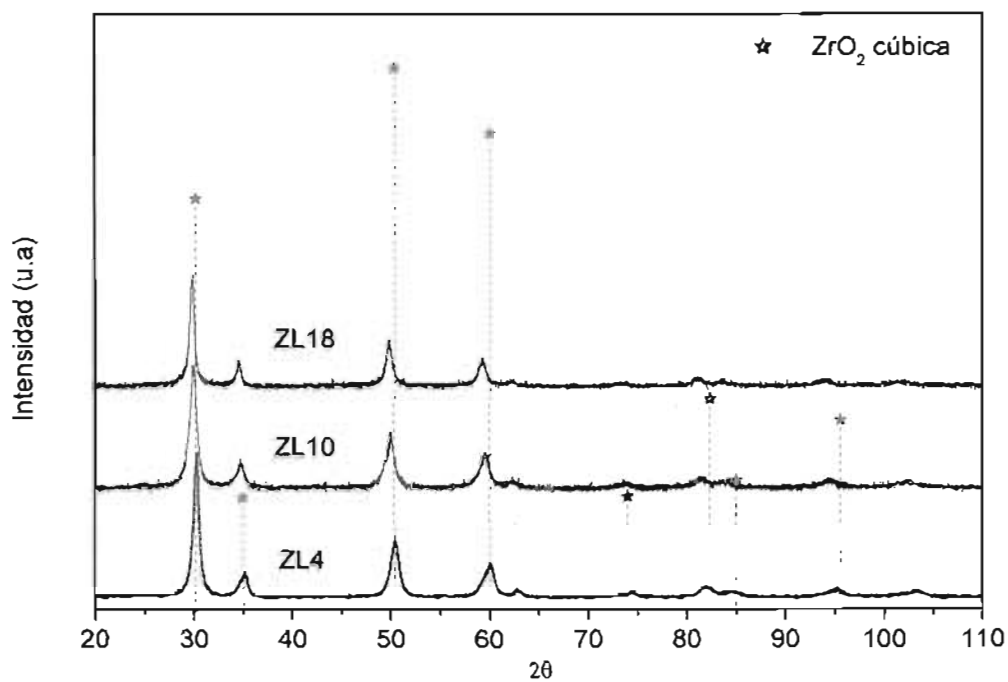


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X de soportes de ZrO₂ modificados con La

Refinamiento Rietveld

El refinamiento de las estructuras cristalinas por el método Rietveld se realizó comparando los difractogramas experimentales con difractogramas modelados con el software Fullprof. Los grupos espaciales utilizados para las diversas fases cristalinas fueron: el $P2_1/c$, para la fase monoclinica, el $P4_2/nmc$ para la fase tetragonal y el grupo espacial $Fm3m$ para la fase cúbica.

Tabla 3.1. Parámetros cristalográficos obtenidos por Rietveld de los óxidos sintetizados.

Soporte	Estructura cristalina	Parámetros de red (nm)	Tamaño de cristal (nm)
Z	Monoclínica (24.37 %)	$a=0.5138(3)$; $b=0.5194(4)$; $c=0.5316(4)$ $\beta=99.07(5)$	15.3 ± 0.3
	Tetragonal (75.23%)	$a=0.35938(5)$; $c=0.5177(1)$	12.7 ± 0.6
ZL4	Cúbica	$a=0.51200(2)$	10.9 ± 0.1
ZL10	Cúbica	$a=0.5142(1)$	11.7 ± 0.3
ZL18	Cúbica	$a=0.51588(9)$	17.4 ± 0.5

De acuerdo con los resultados del refinamiento de estructura mostrados en la tabla 3.1, cuando el soporte es simple (ZrO_2) la fase que predomina es la tetragonal, presente en un 75% mientras que la monoclinica representa el 25%. Observándose un tamaño de cristal mayor en la fase monoclinica que en la tetragonal. En contraste los soportes modificados (ZrO_2-La^{3+}) presentaron únicamente la fase cúbica del ZrO_2 , no observándose fase alguna que corresponda a un compuesto de lantano. A mayores concentraciones de lantano el volumen de celda aumenta así como los parámetros de red (a , b , c), ver tabla 3.1. La diferencia en los radios iónicos La^{3+} (1.15 Å) y Zr^{4+} (0.84 Å) puede explicar el incremento en los parámetros de red, observado ya en los difractogramas como un corrimiento en 2θ hacia ángulos menores. Estos resultados indican la inclusión del La^{3+} en la estructura del óxido de circonio formando una solución sólida.

Lo anterior esta en acuerdo con lo reportado en la literatura, donde se logra la estabilización de la fase cúbica del ZrO_2 con la adición de Y_2O_3 al 7% y 10% [3]. Por otro lado se ha encontrado que con la adición de CeO_2 solo se logra estabilizar la fase tetragonal del ZrO_2 , esto ocurre a un 8% del CeO_2 [4]. A concentraciones altas se

observa una segregación del CeO_2 a partir del 20% en mol, entre tanto se observa un incremento en los parámetros de red para esta estructura tetragonal [4]. En cambio en los óxidos de ZrO_2 modificados con La^{3+} preparados en este trabajo no mostraron evidencia de segregación de óxido lantano por difracción de rayos X en todo el intervalo de concentraciones utilizado.

Otra propiedad importante que se muestra en la tabla 3.1, es el tamaño promedio de cristal en función del contenido de lantano. La variación en el hábito cristalino del ZrO_2 por la influencia del La^{3+} en la estructura cristalina puede explicar los resultados mostrados en la tabla 3.1.

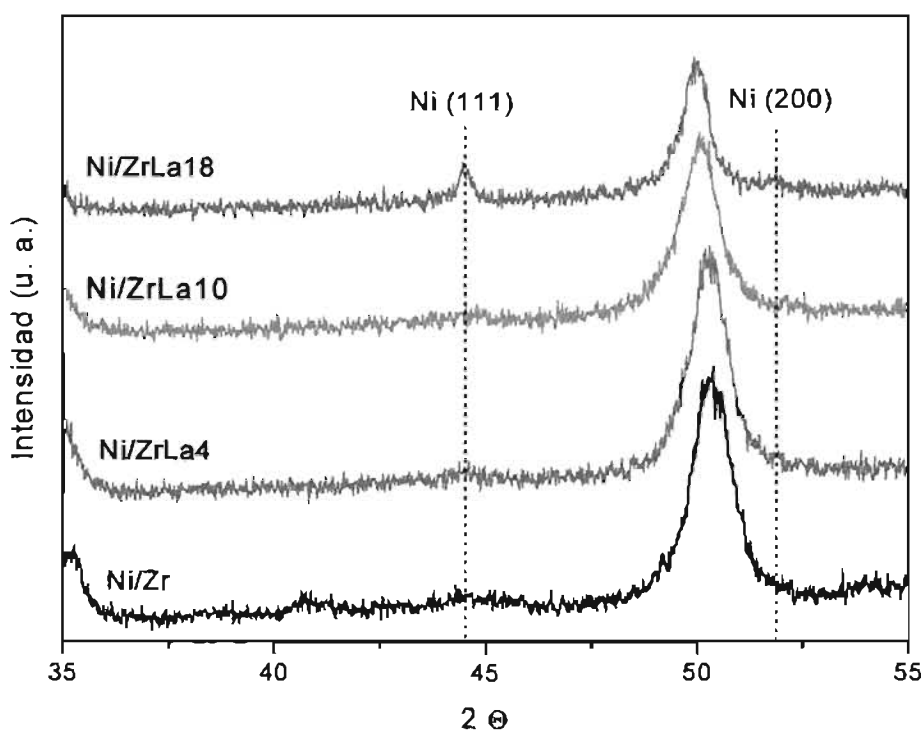


Figura 3.3 Difractogramas de catalizadores de $4\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-La}$

Adicionalmente, en la serie de catalizadores de Ni al 4% previamente reducidos en flujo de H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvieron difractogramas con la intención de explorar la dispersión de los cristales de níquel, (figura 3.3). De los resultados obtenidos, se observaron pequeños picos de difracción que corresponden a los plano (111) y (200) del níquel metálico en el catalizador 4NiZL18 . En el resto de los catalizadores estos picos no se evidenciaron, lo cual indica que el níquel tiene una buena dispersión en estos catalizadores.

3. 2. Área BET

La determinación de área específica total mediante adsorción física de N₂ (BET) proporciona los resultados expuestos en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Área específica total BET de los soportes calcinados a 600 °C.

Soporte	% mol La	Área BET (m ² /g)
Z	0	49
ZL4	4	74
ZL10	10	100
ZL18	18	49

En la tabla 3.2 se observa el efecto de la adición de lantano en el área específica del material. En presencia de lantano el óxido de circonio aumenta su área específica, hasta una concentración del 10%, observándose que cuando la concentración es de 18% el área es igual a la del ZrO₂. Los cambios en el área específica pueden ser explicados como una consecuencia de las diferencias en el tamaño de cristal de estos materiales. A concentraciones por debajo de 10% ocurre una disminución del tamaño de cristal comparado con los tamaños de cristal de las fases que componen el óxido de circonio libre de lantano. Cuando la concentración de lantano es de 18 % el tamaño de cristal resulto ser más grande, lo cual explica en parte el decremento en el área específica del óxido ZL18.

3.3 Quimisorción de gases

La dispersión de la fase activa en los catalizadores se muestra en la tabla 3.3. Para este propósito, la quimisorción de gases se realizó a temperatura ambiente. La estequiometría de adsorción de CO sobre superficies de Pt se asume 1:1, lo que significa que se adsorbe una molécula de CO por átomo de Pt. Los catalizadores de Pt mostraron buenas dispersiones observándose la mayor dispersión en el catalizador PtZL10, cuyo soporte mostró la mayor área específica. Entre los catalizadores restantes de platino no se observo diferencia significativa en la dispersión.

Tabla 3.3. Dispersión de las fases activa Pt en soportes de ZrO₂ y ZrO₂-La

Metal	Soporte	% Dispersión
1.5Pt (CO)	Z	26
	ZL4	35
	ZL10	50
	ZL18	23

En el caso de los catalizadores de níquel, los resultados arrojados por la quémisorción de H₂ no fueron muy convincentes debido a que los valores de dispersión determinados resultaron muy bajos de tal manera que implicaba tener cristales de Ni de un tamaño superior a 15 nm, sin embargo esto esta en desacuerdo con los resultados de DRX de la figura 3.3 y de microscopía electrónica, figura 3.18. Por esta razón no se presentan en este trabajo. Una posible explicación de los valores de dispersión obtenidos en éstos catalizadores, es que el sistema volumétrico utilizado no permite realizar tratamientos por arriba de los 400 °C y como se mostrara más adelante se requiere al menos una reducción a 500 °C para garantizar que todo el níquel que se encuentre en los catalizadores sea reducido a Ni⁰ y de esta manera se contribuya en la determinación de la dispersión.

3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados de TPR muestran la temperatura a la cual se reducen las diversas especies reducibles del catalizador. Estas pueden ser la reducción parcial del soporte (Zr⁴⁺ → Zr³⁺) o bien la reducción de las especies oxidadas de la fase activa, Pt⁴⁺ → Pt⁰ o Ni²⁺ → Ni⁰. En general, el perfil de la reducción dependerá de la naturaleza química de la especie a reducir, así como, de las interacciones de la fase activa con el soporte.

Como primera parte de los resultados se presenta la reducción de los soportes sin la fase activa (figura 3.4), de la figura se observa que la reducción de los óxidos comienza a una temperatura elevada, alrededor de 600°C con máximos entre 678 y 751°C. Se puede observar un aumento en la temperatura de reducción directamente proporcional con al contenido de lantano, de esta manera, el oxido con la mayor concentración de lantano (ZL18) es el que exhibe un máximo de reducción a la temperatura mas alta, este

hecho sugiere que la adición de lantano al óxido de circonio modifica la reducción intrínseca de este último.

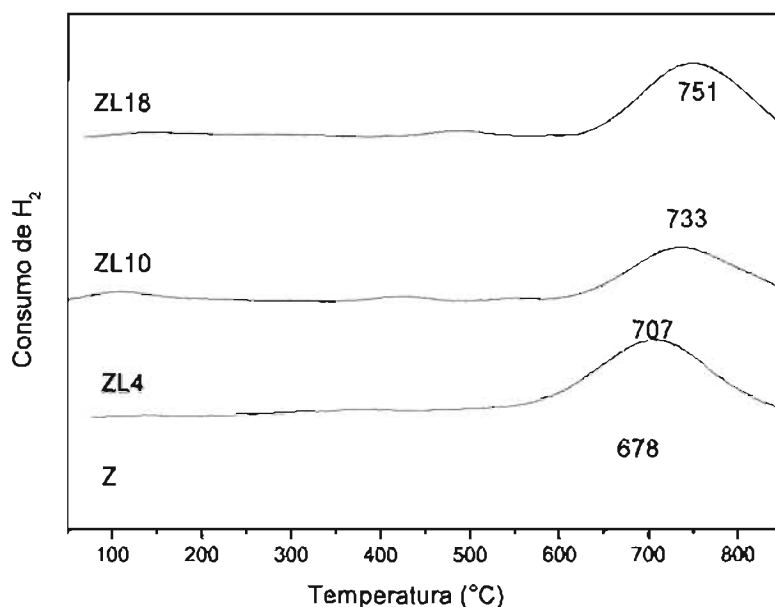


Figura 3.4. TPR de los soportes catalíticos

En los catalizadores de Pt, figura 3.5, se observan diversos picos de reducción en todo el intervalo de temperatura. Para su estudio a estos picos los podemos dividir en picos que están por debajo de los 400 °C y por arriba de esta temperatura. Estos últimos corresponden a la reducción parcial de los soportes y se observa en estos un corrimiento hacia bajas temperaturas respecto de la reducción de los soportes mostrados en la figura 3.4. En los picos por debajo de los 400°C corresponden a la reducción de las especies de Pt y a una reducción superficial del soporte que interactúa fuertemente con el Pt. De estos picos podemos identificar dos intervalos de temperaturas de reducción, el primero representa las especies que se reducen a baja temperatura, entre 50 y 250°C. Estas especies presentan un primer máximo alrededor de 100°C, siendo este de baja intensidad en los catalizadores PtZL4 y PtZL18. Un segundo máximo entre 140 y 175°C, pudiéndose observar un pico muy intenso en PtZL4. El siguiente rango de reducción se observa entre 270 y 450°C, observándose solo un pico de reducción cuyo máximo está entre 310 y 325 °C. En esta región el pico más intenso lo presenta el catalizador PtZL10. Souza et al [18] mostraron una curva de TPR para un catalizador de Pt/ZrO₂, donde el precursor de Pt fue H₂PtCl₆. Ellos encontraron tres picos de reducción, el primero alrededor de 230°C, el cual atribuyen a especies oxiclороlatinadas tales

como $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ y $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]_s$, observando además que el consumo de H_2 fue superior al requerido, por lo que además atribuyen parte de la reducción a circonia en la interfase con el platino. Los dos siguientes picos a 360 y 525°C fueron atribuidos a la reducción del soporte. La menor temperatura de reducción observada en este trabajo, se puede atribuir al tipo de precursor de Pt utilizado, acetilacetonato de platino, el cual es un organometalico que no contiene cloro.

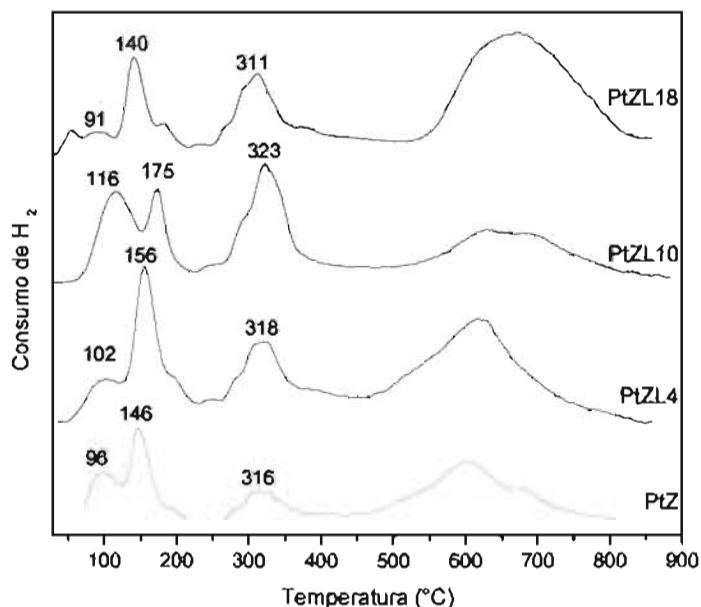


Figura 3.5. TPR de catalizadores de Pt

Tabla 3.4. Relación H_2/PtO_2 a partir de los experimentos TPR

Catalizador	Relación H_2/PtO_2	
	50-250°C	50-450°C
PtZ	1.4	2
PtZL4	1.6	2.8
PtZL10	1.1	3.5
PtZL18	1.6	2.6

El consumo de hidrogeno se determino tomando como numero de oxidación del platino +4, el cual es el mas citado en la literatura [5], tabla 3.4. De acuerdo a lo descrito anteriormente se observo que la mayor cantidad de platino se reduce entre 50 y 250°C, sin embargo este consumo de hidrógeno es menor que el requerido para completar la

reducción del platino. Si además se toma en cuenta el consumo de hidrógeno entre 250 y 450°C observamos que para el PtZ el consumo es estequiométrico, esto es $H_2/PtO_2 = 2$ lo cual nos sugiere una reducción completa, mientras que en los catalizadores soportados en óxido de circonio modificado se observa una relación $H_2/PtO_2 > 2$, lo cual sugiere que parte del soporte se ha reducido a temperaturas bajas. Además podemos observar que se promueve la reducción del soporte a menores temperaturas, de 700°C (figura 3.4) a 600°C (figura 3.5).

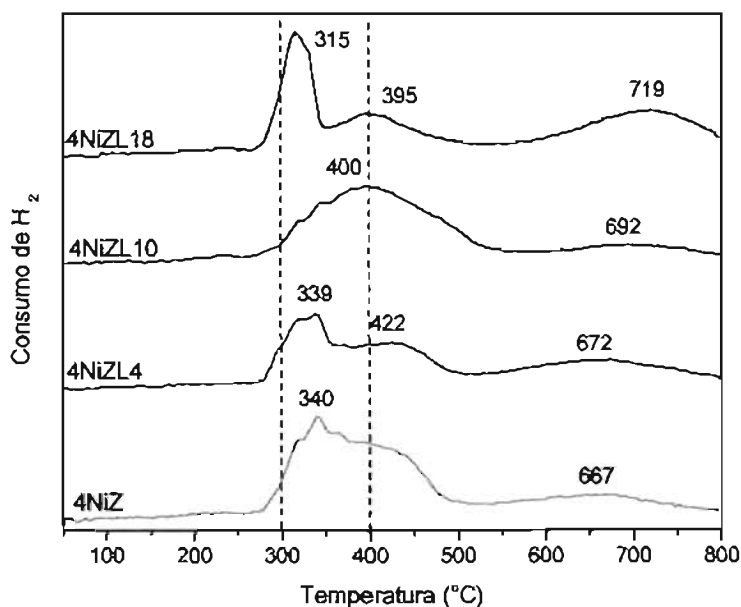


Figura 3.6 TRP de catalizadores de 4Ni

En la reducción de los catalizadores de Ni al 4% (figura 3.6) se observó un amplio rango de reducción que va de 275°C hasta 550°C. En la literatura se menciona que el NiO másico se reduce a una temperatura de 360°C [4]. En las formas de las curvas de reducción se observan por lo menos dos especies de Ni reducibles, la primera alrededor de 330°C y la segunda en las cercanías de los 400°C. La primera especie se define mejor en el catalizador 4NiZL18, 315°C, que presumiblemente corresponda a cristales de NiO con una menor interacción con el soporte. La segunda especie que se observa en los catalizadores de 4NiZL10 y 4NiZL4, alrededor de 400 y 422°C respectivamente, corresponde a especies de NiO altamente dispersas con una interacción metal-soporte mayor. Montoya et al [4], han reportado para una serie de catalizadores de Ni/ZrO₂-

CeO₂ picos de reducción que van desde los 350 a 485°C para los cristales de NiO menos dispersos y las especies con mayor interacción presentan máximos entre 548 y 578°C.

Otro aspecto importante de las curvas es la reducción de una fracción del soporte a menores temperaturas que las presentadas en los soportes solos, este hecho sugiere que la fase metálica promueve la reducción del soporte.

Para los catalizadores de 8%Ni se observan a grosso modo los mismos perfiles de reducción que en 4Ni. Esto concuerda con los estudios de Wang et al [6] quienes estudiaron el efecto de la carga metálica en los catalizadores de Ni/Y₂O₃-Ce₂O₃ variando la carga del Ni del 2 al 15%, observando que no hay cambio en los perfiles de TPR, como se observo en estos catalizadores. Sin embargo la formación de CO₂ en los catalizadores si varia debido a una mayor cantidad de Ni que se reduce primero debido a su poca interacción.

La tabla 3.5 muestra el consumo de H₂, en la relación H₂/NiO para catalizadores de 4Ni y 8Ni. En general se presento un consumo de H₂ menor al estequiométrico (H₂/NiO =1), lo cual puede deberse a que parte del níquel que se encuentra en la red del soporte y este no se reduzca.

Tabla 3.5. Relación H₂/NiO a partir de los experimentos TPR

Catalizador	Relación H ₂ /Ni ⁺²	Catalizador	Relación H ₂ /NiO
4NiZ	0.94	8NiZ	0.74
4NiZL4	0.68	8NiZL4	0.81
4NiZL10	0.80	8NiZL10	0.80
4NiZL18	0.76	8NiZL18	0.72

De los resultados mostrados anteriormente se puede destacar que los catalizadores de Pt soportados en los óxidos de zirconio sintetizados, se reducen a temperaturas más bajas que los catalizadores de Ni soportados. La influencia de la composición del soporte se evidencia en corrimientos y cambios de intensidad de los picos que muestran la reducción, esto se observa tanto en los catalizadores de Ni como de Pt.

En el caso de los catalizadores de Ni se ha mostrado en la literatura que especies poco dispersas se reducen a menor temperatura, mientras que especies que interactúan

fuertemente con el soporte se reducen a mayor temperatura. Un aumento en la carga de níquel conduce a la formación de cristales de mayor tamaño, cristales de mayor tamaño presentan una menor interacción con el soporte, lo que conduce a una reducción a menor temperatura.

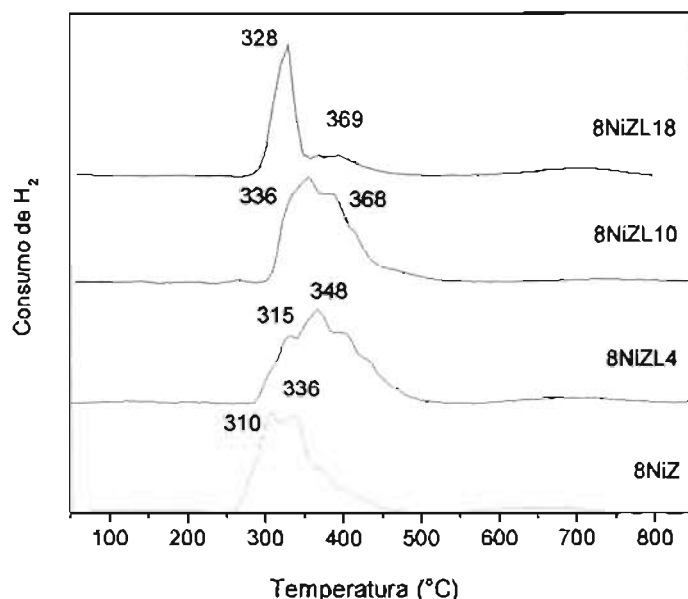


Figura 3.7. TPR de catalizadores de 8Ni.

En la figura 3.7 se observa corrimientos de los picos de reducción a menores temperaturas comparados con los catalizadores de Ni al 4%. Los perfiles de TPR de los catalizadores con 8% de níquel, figura 3.7, muestran un corrimiento hacia menor temperatura del segundo pico de reducción respecto de los catalizadores del 4% de níquel.

La presencia y distribución de las diversas especies reactivas (de Pt y Ni) en el soporte pueden de alguna manera correlacionarse con el comportamiento catalítico de estos materiales. A 400°C la fase activa de Pt ha sido reducida con lo anterior se propuso los tratamientos de reducción a 500°C antes de reacción ya descritos en el capítulo II. Los catalizadores de Ni a 550°C han sido reducidos, por lo anterior se propuso un tratamiento de reducción de 2 horas antes de reacción.

3.5.1 Actividad catalítica en función de la temperatura

La actividad de los catalizadores se estudió en base a la tasa ó razón de conversión de reactivo (CO_2), la cual se determinó de la manera:

$$R_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2} * \text{conv } \text{CO}_2 / W_{\text{cat}} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Como ya se mencionó en el capítulo II la tasa de conversión se hace referir a la capacidad del catalizador en convertir CO_2 durante la reacción $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ produciéndose H_2 y CO , relacionando la conversión del CO_2 ($\text{conv } \text{CO}_2$) por la alimentación al reactor del reactivo (F_{CO_2}) entre la masa de catalizador (W_{cat}).

En la figura 3.8 se muestran los resultados de actividad catalítica de los catalizadores de Pt evaluados entre 300 y 700°C en la reacción $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ con una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ en la alimentación. Se observa que la mayor actividad presentada en este intervalo corresponde al catalizador PtZ, seguido de PtZL10, PtZL4 y PtZL18.

En el caso de los catalizadores con 4 % de Ni evaluados bajo las mismas condiciones se observan tendencias un tanto distintas, figura 3.9. El catalizador con mayor actividad es el 4NiZL10 seguido de 4NiZL4, 4NiZ y 4NiZL18 con actividades semejantes. En esta serie de catalizadores se observa que los catalizadores preparados con la ZrO_2 modificada inician su actividad a partir de 350°C. A mayor temperatura, se observa un aumento de actividad en todos los catalizadores, en particular 600 °C, los catalizadores muestran el siguiente orden de actividad $4\text{NiZL10} = 4\text{NiZL4} > 4\text{NiZ} = 4\text{NiZL18}$.

Entre los catalizadores de 8% en peso de Ni (figura 3.10) en general se observa la misma tendencia que los catalizadores al 4% de Ni, solo que la actividad es ligeramente mayor aún cuando la carga de Ni es el doble. Asimismo, el catalizador 8NiZL18 es el que muestra una actividad mayor a temperaturas bajas entre 300 y 450°C, sin embargo, por arriba de esta temperatura su actividad es menor comparada con la mostrada por el catalizador 8NiZL10. De hecho a partir de 500 °C el catalizador con mayor actividad es precisamente el 8NiZL10 mientras que los catalizadores 8NiZL4 y 8NiZ presentan actividades menores.

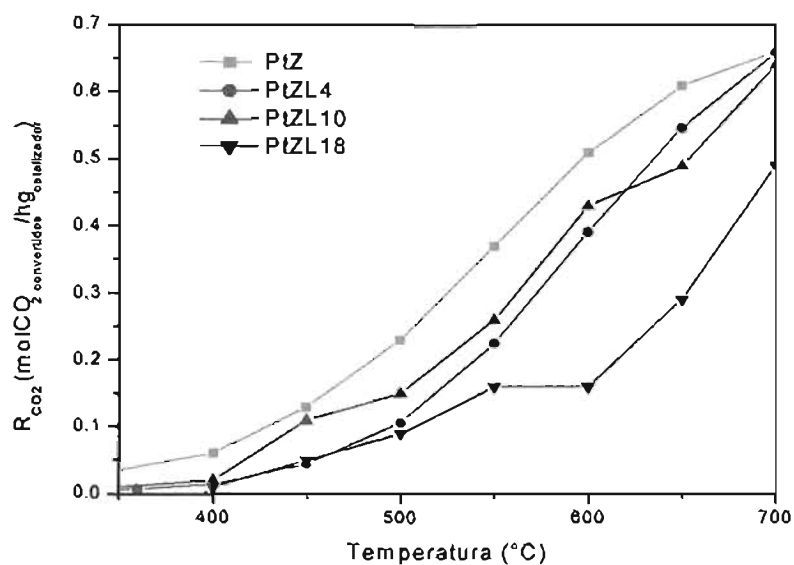


Figura 3.8. Curvas de actividad catalítica en función de la temperatura para catalizadores de Pt. $CH_4:CO_2:He = 1:1:8$ y Flujo total 120mL/min.

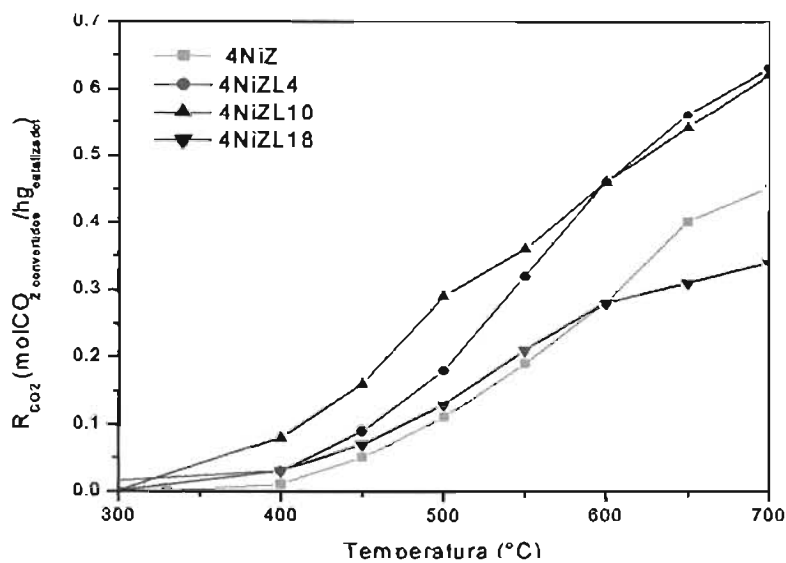


Figura 3.9. Curvas de actividad catalítica en función de la temperatura para catalizadores de 4% Ni. $CH_4:CO_2:He = 1:1:8$ y Flujo total 120mL/min.

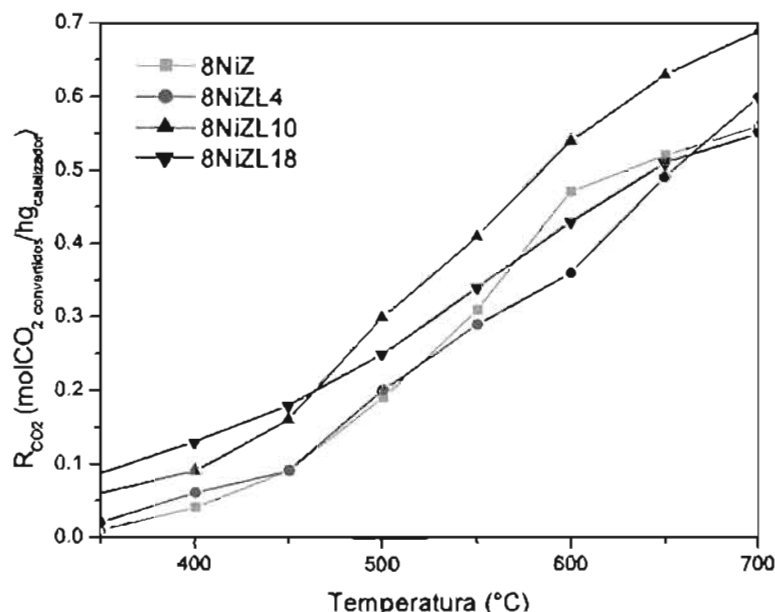


Figura 3.10. Curva actividad catalítica en función de la temperatura en catalizadores de 8% Ni. . $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He} = 1:1:8$ v Flujo total 120mL/min.

Entre los catalizadores de Ni y Pt, los catalizadores 4NiZL10 y 4NiZL4 presentaron razones de conversión de 0.65 a 700°C como lo hacen los catalizadores de PtZ, PtZL4 y PtZL10 a 700°C, a esta misma temperatura el catalizador 8NiZL10 presentó una razón de conversión de 0.7, la mas alta de las 3 series. A 600°C el catalizador PtZ presenta una R_{CO_2} de 0.5 al igual que el catalizador de 8NiZL10, los catalizadores 4NiZL4 y 4NiZL10 de 0.45 como los catalizadores 8NiZ y 8NiZL18.

Las razones de conversión a bajas temperaturas (menores a 400°C) se mostraron pequeñas para las series 4Ni y Pt. En la serie del 8Ni solo 8NiZL10 y 8NiZL18 presentan actividades significativas cercanas a 0.1.

Por otro lado el efecto de la adición de lantano es mas marcado en los catalizadores de Ni, pues se observó una mayor actividad de los catalizadores que contiene lantano respecto del 4NiZ. En cambio, en los catalizadores de Pt la adición de La^{3+} promueve aparentemente una disminución en la actividad, ya que se observa que el catalizador más activo fue PtZ mientras que los catalizadores de Pt que contienen lantano su actividad fue menor.

Como se mencionó en el capítulo I, el reformado seco de metano se lleva a cabo según la reacción



De acuerdo al balance estequiométrico se esperaría que la producción de gas de síntesis tenga una relación molar $\text{H}_2/\text{CO} = 1$. Sin embargo, debido a la ocurrencia simultánea de la reacción inversa de intercambio de vapor de agua con el bióxido de carbono, reacción 1.2, la relación H_2/CO resulta menor que 1, ya que parte del H_2 producido reacciona con el CO_2 alimentado al sistema de reacción, produciendo $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.



Como consecuencia de la reacción 1.2, se observa una mayor conversión de CO_2 respecto de la conversión de CH_4 .

En tabla 3.6 y 3.7 se exponen la relación $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ que representa la razón entre los moles de bióxido de carbono y metano transformados durante la reacción. Independientemente del catalizador se observa que la relación es mayor a uno, lo que implica un consumo mayor de dióxido de carbono debido a la reacción inversa de intercambio de agua [7, 8]. De igual manera se observa una tendencia de la relación $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ hacia 1, a medida que la temperatura de reacción se incrementa. Estos resultados están en buen acuerdo como lo sugiere el equilibrio termodinámico de esta reacción según se presento en el capítulo I. Sin embargo, si se compara la relación $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ a una temperatura determinada, se observan la influencia del catalizador.

Tabla 3.6. Relaciones de conversión CO_2/CH_4 en la reacción CH_4+CO_2 . Alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/8$; 120 mL/min

Temperatura (°C)	Relación de conversiones $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ en función de la temperatura			
	PtZ	PtZL4	PtZL10	PtZL18
400	1.30	1.72	2.04	4.35
450	1.32	1.79	1.69	2.27
500	1.27	1.67	1.56	1.89
550	1.16	1.43	1.45	1.32
600	1.08	1.35	1.28	1.79
650	1.04	1.11	1.25	1.61
700	1.01	1.03	1.12	1.28

En los catalizadores de Pt se observó que el catalizador de PtZ es el que presenta una relación mas baja en todo el intervalo de temperatura, comparado con los catalizadores soportados en la circonia modificada. De estos últimos catalizadores el que mostró una mayor relación $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ fue el catalizador con mayor contenido de lantano, es decir el catalizador PtZL18. En cuanto a los catalizadores Ni se observó que el catalizador con menor relación $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$ resultó ser el de 4NiZL10, el catalizador 4NiZL4 mostró una relación mayor casi igual a 4NiZ y finalmente el catalizador que muestra una relación alta es 4NiZL18. Los resultados mostrados en la tabla 3.6-7 indican que el contenido de lantano en el catalizador influye de alguna manera en el mecanismo de activación del CH_4 y/o CO_2 y en consecuencia en la actividad del catalizador.

La actividad de los catalizadores de Pt y Ni mostrados en las figuras 3.8-9 y los resultados de las tablas 3.6-7, indican que hay una correlación entre la actividad del catalizador y la reacción inversa de intercambio de agua (reacción 1.2). Independientemente de que el catalizador sea de Pt o de Ni, se observa que, en la medida que se favorece la reacción inversa de intercambio de vapor de agua, la actividad por el reformado seco de metano disminuye. La formación de vapor de agua en la reacción (1.2) puede ser la responsable de la disminución de la actividad en ambas series de catalizadores.

Tabla 3.7. Relación de conversiones CO_2/CH_4 en la reacción $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/8$; 120 mL/min

Temperatura (°C)	Relación de conversiones CO_2/CH_4							
	4NiZ	4NiZL4	4NiZL10	4NiZL18	8NiZ	8NiZL4	8NiZL10	8NiZL18
400	3.57	1.61	1.09	1.18	1.47	4.17	1.22	0.87
450	1.69	1.54	1.19	1.67	1.41	1.37	1.28	0.96
500	1.61	1.23	1.00	1.82	1.33	1.41	1.23	1.05
550	1.52	1.23	1.22	1.82	1.23	1.37	1.2	1.1
600	1.43	1.16	1.20	1.72	1.16	1.3	1.15	1.1
650	1.30	1.11	1.18	1.69	1.15	1.23	1.11	1.08
700	1.22	1.12	1.12	1.69	1.15	1.16	1.08	1.06

3.5.2 Desactivación de los catalizadores

La actividad catalítica en función del tiempo se realizó con una relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2=2$ con el propósito de acelerar la depositación de carbón en el catalizador, el cual se presume que se genera básicamente a partir de CH_4 , estos experimentos se realizaron a 600°C durante 25 horas, en la figura 3.11 a la 3.13 se muestran éstos resultados.

Los catalizadores de Pt presentan una ligera desactivación durante las primeras 5 horas de reacción (figura 3.11), posteriormente se observa una actividad estable a lo largo del tiempo de reacción. Bajo estas condiciones el catalizador PtZ, presenta una actividad semejante a los catalizadores modificados sin embargo se observa un continuo decaimiento de la actividad catalítica. Los catalizadores PtZL4 y PtZL10, presentan actividades semejantes y una desactivación moderada después de 25 horas de reacción como se muestra en la tabla 3.8. Es importante destacar que PtZL10 presenta un aumento de actividad en las primeras horas de reacción. Mientras que los restantes en su grupo experimentan dentro de las primeras cinco horas de reacción una ligera desactivación. En la literatura se ha reportado que en catalizadores que contienen La_2O_3 se experimenta un incremento en la actividad, pues ésta reacciona en las primeras horas con el CO_2 para formar carbonatos de lantano, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que posteriormente proveen el oxígeno para remover el carbón depositado en el catalizador [7, 9].

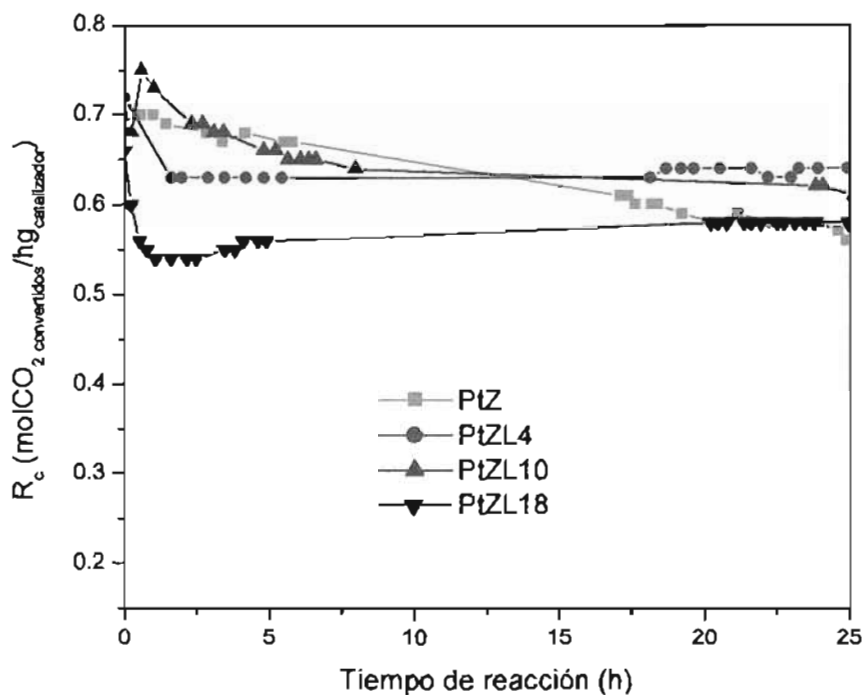


Figura 3.11. Actividad en función del tiempo a 600°C para catalizadores de Pt. $CH_4/CO_2 = 2$, $GHS=540\ 000\ h^{-1}$.

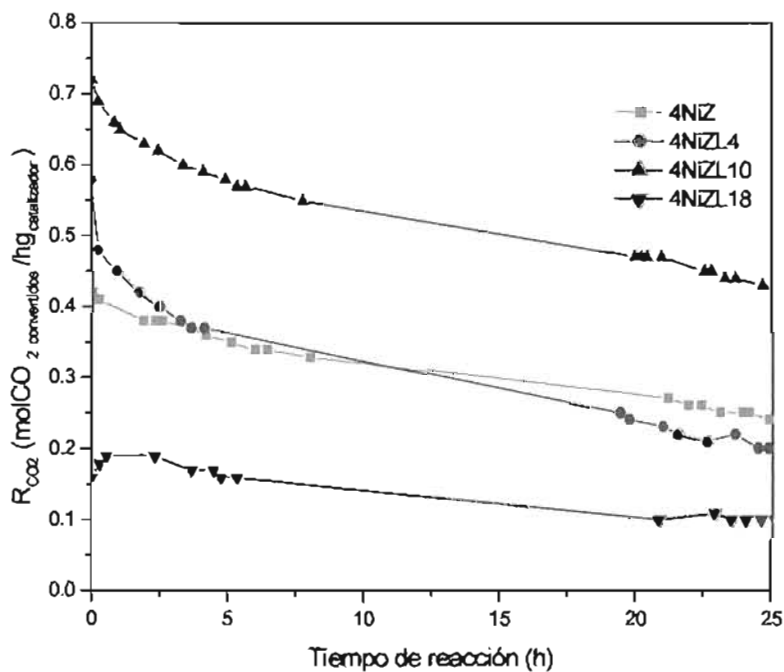


Figura 3.12. Actividad en función del tiempo a 600°C en catalizadores de 4Ni. $CH_4/CO_2 = 2$, $GHSV$ de la reacción es de $540\ 000\ h^{-1}$.

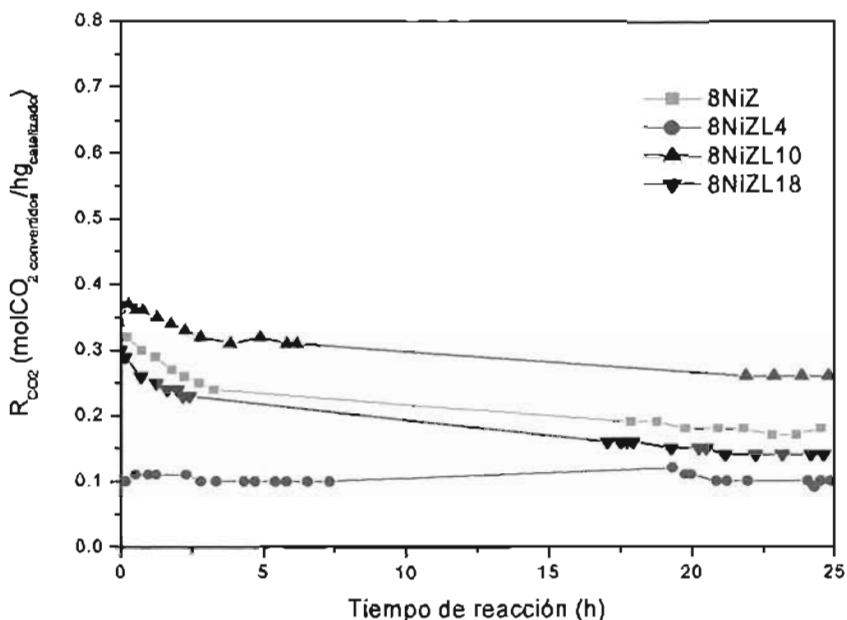


Figura 3. 13. Actividad en función del tiempo a 600°C en catalizadores de 8Ni. $CH_4/CO_2 = 2$, GHSV de la reacción es de $540\ 000\ h^{-1}$.

Tabla 3.8 TON (h^{-1}) en la reacción de reformado seco de metano a 600°C para catalizadores de Pt

Catalizador	TON inicial (h^{-1})	TON final (h^{-1})	Δ TON (fin-in)
PtZ	35908	28137	-7771
PtZL4	26679	24287	-2392
PtZL10	12070	10971	-1099
PtZL18	32318	29951	-2366

Tabla 3.9 Razón de conversión a 600°C

Catalizador	R _{CO2} inicial	R _{CO2} final	Δ R _{CO2} (fin-in)
4NiZ	0.42	0.24	-0.18
4NiZL4	0.58	0.19	-0.39
4NiZL10	0.72	0.43	0.29
4NiZL18	0.16	0.1	-0.06
8NiZ	0.36	0.18	-0.18
8NiZL4	0.1	0.1	0
8NiZL10	0.37	0.3	-0.07
8NiZL18	0.3	0.14	-0.16

Los catalizadores de 4Ni presentan actividades altas en las primeras horas de reacción, figura 3.12, sin embargo presentan una caída pronunciada de más de la mitad de su actividad como lo muestra la tabla 3.9 para el 4NiZL4. EL catalizador 4NiZL18 prácticamente conserva su actividad.

La actividad de los catalizadores 8Ni es baja durante las 25 horas de reacción comparada con los respectivos catalizadores en la serie 4Ni, sin embargo la desactivación en general es menor como lo muestra la tabla 3.9. La caída más grande la presenta el catalizador 8NiZ le sigue el 8NiZL18, 8NiZL10 y 8NiZL4 que no presenta desactivación.

En las figuras 3.14 y 3.15 se presentan la relación de conversión de CO_2/CH_4 en la reacción de reformado seco a 600°C para los catalizadores de Ni y Pt respectivamente. Como ya se menciona una relación CO_2/CH_4 mayor a la unidad indica la presencia de la reacción simultánea RWGS. Lo cual implica a su vez una relación H_2/CO menor a la unidad [10]. En la figura 3. 15 se observa que esta relación CO_2/CH_4 , en catalizadores de Pt, es casi constante y cercana a la unidad. El catalizador PtZ presenta un cociente mayor a la unidad, mientras que PtZL4 y PtZL10 presentan relaciones muy semejantes y casi iguales a la unidad, el catalizador PtZL18 presenta la relación menor alrededor de 0.9. En los catalizadores de Ni, figura 3.14, observamos que estas relaciones son mayores a uno y en general se observa un ligero incremento de esta relación a medida que transcurre el tiempo. De esta serie de catalizadores, el 4NiZL4 muestra la mayor relación CO_2/CH_4 , después 4NiZ, 4NiZL18 y finalmente 4NiZL10 con la menor relación de CO_2/CH_4 . Al igual que las pruebas de actividad en función de la temperatura mostradas en la sección anterior, la ocurrencia la reacción de intercambio de vapor de agua esta correlacionada con el contenido de lantano en el catalizador.

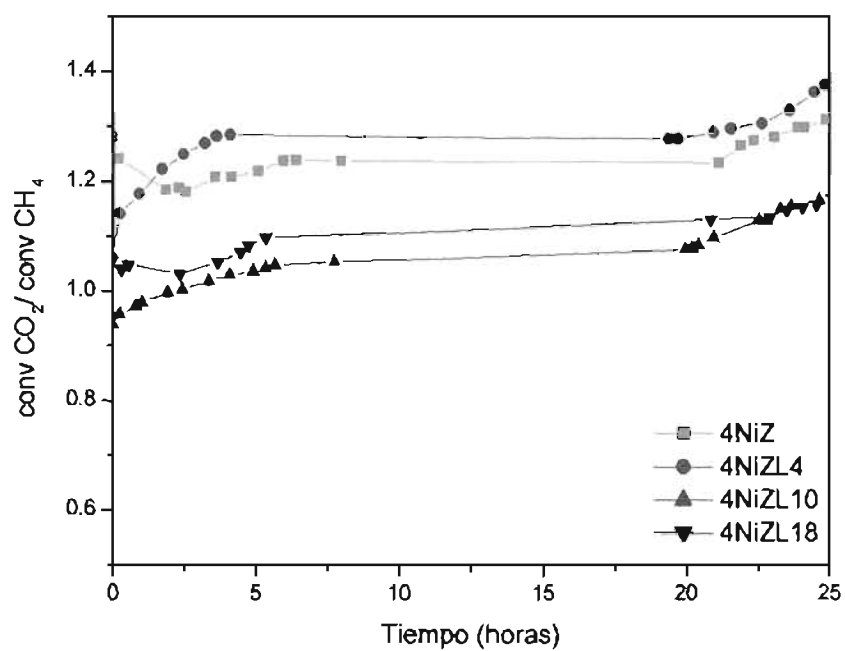


Figura 3.14. Relación CO_2/CH_4 en catalizadores de Ni a $600^\circ C$ durante la reacción de reformado seco.

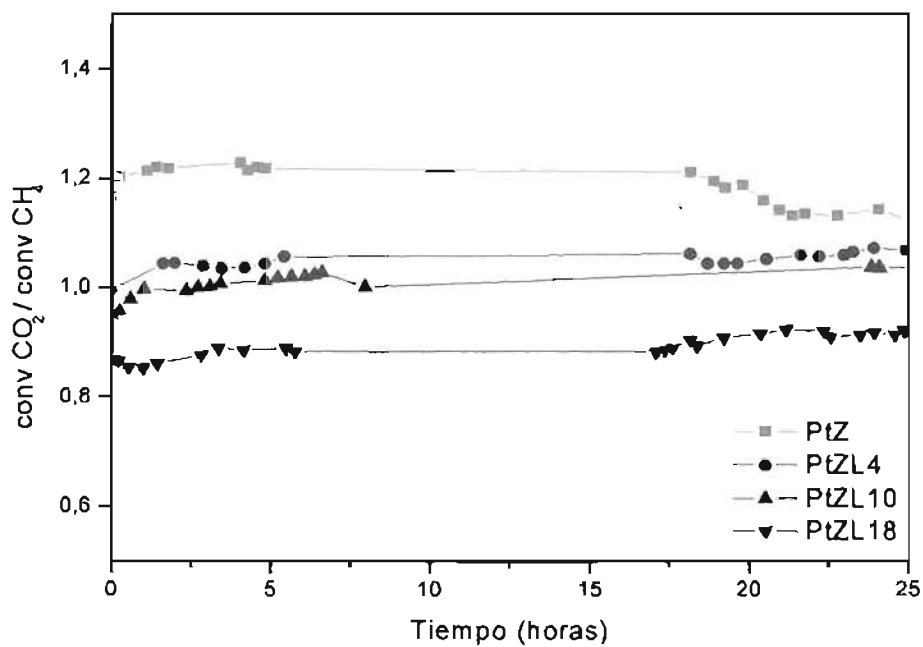


Figura 3.15. Relación CO_2/CH_4 en catalizadores de Pt a $600^\circ C$ durante la reacción de reformado seco.

3.6 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Diversos estudios sobre la desactivación de catalizadores en la reacción de reformado seco de metano con bióxido de carbono muestran que la principal causa de la pérdida de actividad de los catalizadores se debe a la depositación de carbón sobre los sitios activos del catalizador. Para establecer una correlación entre la desactivación del catalizador y la depositación de carbón se realizaron experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) en catalizadores después de reacción. Los depósitos de carbón se siguen a través de la oxidación del mismo monitoreando la formación de CO y CO₂. Sin embargo, en este trabajo no se observó la formación de CO en ninguna de las series de catalizadores estudiadas, por lo que únicamente se presenta la formación de CO₂.

Los experimentos de TPO realizados a los catalizadores de platino después de reaccionar 25 horas a 600 °C en una atmósfera reactiva de CH₄/CO₂=2 (mismas condiciones de reacción figura 3.11), no mostraron la formación de CO₂ en el intervalo de temperatura estudiado (25 – 800 °C). Estos resultados en primera instancia sugieren que la serie de catalizadores de platino soportados en ZrO₂ y ZrO₂ modificada con lantano no forman residuos de carbón o bien se presenta un mecanismo que inhibe la formación de carbón en la superficie catalítica durante la reacción de reformado. Con el propósito de profundizar sobre la habilidad para la formación de carbón en estos catalizadores se realizó lo siguiente; la serie de catalizadores de platino fue sometida a una mezcla de CH₄/He (10% CH₄ vol/vol) a 700 °C durante 4 horas. Posteriormente se realizaron los experimentos de TPO obteniéndose los resultados mostrados en la figura 3.16. De la figura se observa que la evolución de los picos de CO₂ ocurre a temperaturas menores a 400 °C y de la serie de catalizadores el que presenta el pico de CO₂ a la temperatura más alta (388 °C) es el catalizador Pt/ZL18, en cambio, el catalizador que muestra el pico de CO₂ a menor temperatura fue el Pt/ZL10.

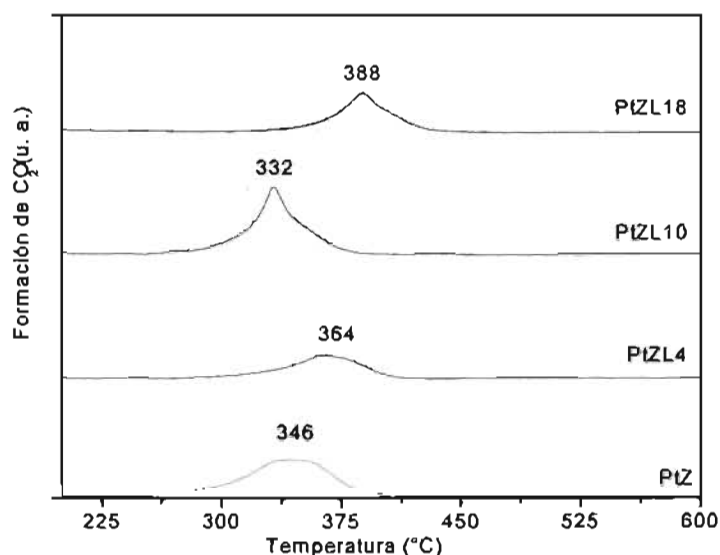


Figura 3.16. TPO en catalizadores de Pt después de 4 horas en flujo de CH_4 a $700^\circ C$.

En el experimento de oxidación a temperatura programada para los catalizadores de Pt se logra observar solo un máximo en la formación de CO_2 . El catalizador que menor temperatura de oxidación presenta es PtZL10 a $332^\circ C$, después le siguen PtZ, PtZL4 y el de mayor temperatura es PtZL18. De igual manera PtZL10 presenta un pico bastante agudo mientras que en los restantes catalizadores esta curva se prolonga.

Los resultados antes mencionados nos permiten establecer por una parte que la fuente principal del carbón depositado en los catalizadores de Pt estudiados proviene de la descomposición del metano ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) y por otra parte, que el CO_2 en la reacción de reformado de CH_4 participa en un mecanismo de limpieza que permite remover el carbón formado por la descomposición de metano.

En la literatura especializada se han reportado trabajos donde se estudia la actividad y estabilidad de catalizadores de Pt soportado en diversos soportes. En general estos catalizadores son muy estables y la formación de carbón sobre el catalizador es muy poca comparados con catalizadores de metales base. De igual manera la influencia del soporte es determinante en el desempeño del catalizador. A continuación se presentan algunos de estos trabajos que muestran estas observaciones.

Nagaoka et al [11], estudiaron la reacción de reformado seco de metano en catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/ZrO₂. En los experimentos de TPO realizados a los catalizadores después de 24 horas de reacción a 800 °C usando una relación CH₄/CO₂=1, solo observaron picos de CO₂ (un hombro a 477 °C y un pico principal arriba de 570 °C) en el catalizador Pt/Al₂O₃, en cambio, en el catalizador Pt/ZrO₂ no se observó ningún pico de CO₂ en estas condiciones. Con el propósito de explorar la formación de carbón bajo condiciones más severas, realizaron nuevos experimentos de TPO con catalizadores tratados con CH₄/He a 800 °C durante 10 minutos. En estos experimentos observaron nuevamente dos picos de CO₂ en el catalizador de Pt/Al₂O₃, un hombro a 477 y un pico principal arriba de los 570 °C. La temperatura de los máximos de estos picos coinciden con los observados en el caso de los TPO después de reacción (CH₄/CO₂). En el caso del catalizador de Pt/ZrO₂ se observó la evolución de un pico de CO₂ a 342 °C, es decir cerca de 140 °C abajo del pico observado para Pt/Al₂O₃.

Los resultados Nagaoka et al., antes mencionados, están en buen acuerdo con los observados en este trabajo, ya que en los catalizadores de platino aquí estudiados, solo mostraron deposición de carbón cuando fueron tratados en ausencia de CO₂, es decir cuando los catalizadores son previamente tratados con un flujo de CH₄/He. De igual manera, estos resultados sugieren que la fuente de carbón depositado en estos catalizadores proviene de la descomposición del CH₄.

Stagg-Williams et al [5], estudiaron catalizadores de Pt/ZrO₂, Pt/Ce-ZrO₂ (18% de Ce) y Pt/La-ZrO₂ (5% de La) en la reacción de reformado de metano. Realizaron experimentos de TPO a los catalizadores después de 23 horas de reacción a 800 °C en una mezcla reactiva CH₄/CO₂=2. Observaron que el catalizador de Pt/ZrO₂ presenta dos picos de CO₂, el primero un pico ancho centrado a 455°C y el segundo un pico intenso a 700°C; en cambio en el catalizador Pt/Ce-ZrO₂ mostró un pico intenso a baja temperatura (414 °C) y un pico de menor intensidad cerca de los 700 °C. En cuanto a el catalizador Pt/La-ZrO₂, observaron un incipiente pico a baja temperatura y otro pronunciado pico alrededor de 700°C. De estos resultados los autores destacan la influencia de los promotores de Ce y La en el catalizador Pt/ZrO₂. Si bien la adición de Ce y La no inhiben la deposición de carbón, la incorporación de cerio al catalizador de Pt/ZrO₂ promueve la combustión de residuos de carbón a baja temperatura. En cambio el efecto de la adición de lantano en el catalizador de Pt/ZrO₂ se manifiesta al comparar

cuantitativamente el carbón formado en estos catalizadores. De esta comparación se establece que el catalizador promovido con lantano fue el que presentó la menor cantidad de carbón depositado. Adicionalmente los autores sugieren que el pico observado en el catalizador de Pt/La-ZrO₂ se debe a la combustión de los carbonatos formados en el soporte y no al carbón depositado en las partículas de platino.

A diferencia de los catalizadores de Pt, los catalizadores de Ni mostraron picos de CO₂ en los experimentos de TPO realizados después de 25 horas de reacción (CH₄/CO₂=2) a 600 °C. En la figura 3.17 se presentan los resultados para el caso de los catalizadores de Ni al 4%, el caso de los catalizadores de Ni al 8% se tiene un comportamiento similar.

En la figura 3.17, es posible apreciar la oxidación de dos especies diferentes de carbono, la primera a temperaturas que van de 380°C hasta alrededor de 500 °C y una segunda especie que se oxida por arriba de los 500 °C. Dependiendo de la composición del soporte, se observa la formación y combustión de algunas de estas especies de carbón. De esta manera en el catalizador 4NiZL18 se observa un pico pronunciado hasta 579°C, en cambio el catalizador 4NiZ muestra dos picos de mediana intensidad a 479°C y otro a 590°C con lo cual se presumen la existencia de dos especies de carbón. De particular interés resulta el perfil de TPO mostrado por el catalizador 4NiZL10 en el que se observa un solo pico a 406°C la cual es la temperatura más baja a la cual ocurre la combustión del carbón depositado en esta serie de catalizadores.

Varios trabajos que han estudiado la reacción de reformado seco de metano con bióxido de carbono han encontrado como principal causa de la pérdida de actividad la formación de carbón sobre la superficie de los catalizadores. Algunos de ellos se presentan a continuación.

Zhang y Verykios [9] estudiaron la reacción de reformado seco (CH₄ + CO₂) en catalizadores de Ni/γ-Al₂O₃ y Ni/γ-Al₂O₃ modificados con CaO. Determinaron el carbón depositado en los catalizadores después de reacción entre 500-830°C y encontraron 3 especies de carbón designadas como C_α, C_β y C_γ con una reactividad para su combustión entre 150-200 °C, 530-600°C, > 650°C respectivamente. Encontraron una correlación entre la temperatura de reacción y la distribución de estas especies en los catalizadores. Atribuyen a la especie C_α, como la más reactiva y la responsable de la formación del CO durante la reacción CH₄ + CO₂, mientras que las

especies menos reactivas C_β y C_γ como las responsables de la desactivación del catalizador.

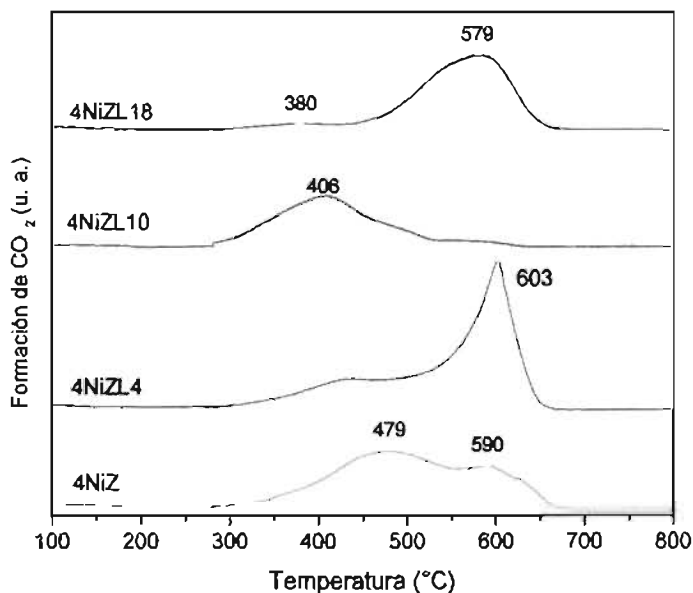


Figura 3.17. TPO de catalizadores de Ni

Bradford y Vannice [12], estudiaron catalizadores de Ni soportado en MgO, TiO₂, SiO₂ y carbón activado en el reformado de metano. Encontraron una influencia del soporte en la actividad catalítica observando marcadas diferencias en el proceso de formación del carbón en el catalizador. Una considerable formación de filamentos de carbón fue observada en Ni/SiO₂ confirmada por microscopía electrónica de transmisión y experimentos de TPO. La actividad catalítica fue muy similar en Ni/CaO, pero no se observó la formación de filamentos de carbón. Comparados el catalizador de Ni/SiO₂, con los catalizadores de Ni/TiO₂ y Ni/MgO estos últimos mostraron sustancialmente menos carbón depositado después de reacción. Una fuerte interacción metal soporte en el catalizador Ni/TiO₂ provocaría que los grandes ensambles de átomos de Ni, activos para la formación de carbón en superficie, sean desactivados o removidos por la presencia de especies móviles TiO_x. En el caso del catalizador Ni/MgO, la formación de una solución sólida NiO-MgO parcialmente reducible, la cual estabiliza una especie de Ni reducida con enlaces Ni-Ni estabilizados e impide la difusión de carbón al interior

de las partículas de Ni, con lo cual se inhibe la formación de carbón depositado en la superficie del catalizador.

Montoya et al [4], estudiaron catalizadores de Ni/ZrO₂-CeO₂ en la reacción de reformado seco de metano con CO₂. Mediante análisis termogravimétrico en una atmósfera CH₄/CO₂ = 1 cuantificaron la formación de carbón en los catalizadores. Los catalizadores Ni/ZrO₂ y Ni/CeO₂ resultaron los que menos coque formaron durante la reacción, en cambio, los catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos ZrO₂-CeO₂ presentaron mayor cantidad de coque que los soportados en óxidos simple. Mediante microscopía electrónica de transmisión, observaron filamentos de carbón con una estructura de grafito en los catalizadores después de reacción a 800°C. A pesar de la formación de carbón observada por estos catalizadores, concluyen que la formación de carbón no es la principal causa de la pérdida de actividad, más bien, la transición de fase que ocurre en estos catalizadores y la sinterización del catalizador

De particular interés resulta el catalizador Ni/La₂O₃ el cual ha mostrado una buena actividad y excelente estabilidad en la reacción de reformado CH₄ con CO₂ [4,5]. Zhang et al [13], estudiaron un catalizador Ni/La₂O₃ con 17% en peso de Ni y encontraron que a diferencia de otros catalizadores de Ni como Ni/Al₂O₃, Ni/CaO, éste mostró mejor actividad y estabilidad. Más aún, se observó un incremento en la conversión durante las 25 horas iniciales a 750 °C para luego mostrar una actividad prácticamente constante durante 100 horas de reacción. En otro trabajo por Xenophon [14], estudiaron por XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X) los catalizadores después de reacción y encontraron en el catalizador Ni/Al₂O₃ especies -C-C- que eventualmente bloquean la superficie de Ni conduciendo a una desactivación del catalizador. En cambio en el catalizador de Ni/La₂O₃, se observaron también especies de -C-C- pero además una mayor cantidad de especies oxidadas de carbón. Por otra parte, mediante espectroscopía infrarroja observaron la formación de La₂O₂CO₃ durante las primera horas de reacción en el catalizador de Ni/La₂O₃, sugiriendo que estas especies pueden participar en la química de la reacción en superficie para producir gas de síntesis. Ellos proponen que la interacción entre especies de níquel y lantano crean un nuevo tipo de sitio en la interfase Ni-La₂O₃, el cual provee una buena actividad y estabilidad para la reacción de reformado de metano con bióxido de carbono.

Luo et al [15], estudiaron los mecanismos de formación de carbón sobre la superficie de un catalizador de Ni-La₂O₃/5A (tamiz molecular de 5Å) durante la reacción de reformado seco de metano. De acuerdo a sus resultados por DRX encontraron una fase tipo perovskita de La₂NiO₄ en el catalizador Ni-La₂O₃/5A y un tamaño de cristal de Ni⁰ de 9 nm. A pesar de su buena actividad y estabilidad catalítica este catalizador mostró formación de carbón. Mediante la observación de ¹³CH₄ y CO₂ en experimentos de pulsos de O₂ en muestras previamente tratadas con ¹³CH₄/CO₂ confirman que la depositación de carbón proviene tanto del CH₄ como del CO₂. De acuerdo a sus resultados establecen que a elevadas temperaturas el CO₂ contribuye en mayor grado que el CH₄ en la formación del carbón depositado sobre la superficie del catalizador. Mediante imágenes de microscopía electrónica observaron en todos los casos la formación filamentos de carbón después de someterlo a diferentes atmósferas, sea de CO/N₂, CH₄/N₂ o CO₂/CH₄/N₂ a una temperatura de 800 °C durante 10 minutos.

Shamsi [16] estudio la formación de carbón en la reformación de CH₄ con CO₂ y O₂ en un catalizador de Ni-MgO y concluye que la deposición de carbón se debe principalmente a la reacción de desproporción del CO y que este CO puede provenir ya sea del CH₄ o del CO₂.

3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores antes de reacción dan evidencia de la morfología de las partículas metálicas en los soportes catalíticos. De igual manera de las imágenes después de reacción se observó la formación de carbón en los catalizadores.

En la figura 3.18 se muestra una imagen del catalizador 4NiZL10 antes de reacción, en esta imagen representativa se observó un cristalito de Ni del orden de 7 nm de largo por 2 nm de ancho, la morfología de este cristal de Ni es peculiar, algunos autores se refieren a esta estructura como un mojado del soporte por los cristales de Ni, en especial J. Arenas-Alatorre et al encontraron este tipo de morfología en catalizadores Ni/SiO₂ [17]. La figura 3.19 muestra al catalizador de PtZL10 antes de reacción donde se logra observar una partícula de Pt del orden de 5 nm.

Las imágenes obtenidas después de reacción en los catalizadores 4NiZL10, 4NiZL18 y PtZL10 nos confirma la formación de carbón durante el reformado seco. Para catalizadores de Pt y Ni se observó la formación de carbón en forma de filamentos, de hecho la mayor formación de estas especies de carbón se observaron en los catalizadores de Ni. En cambio en los catalizadores de Pt, la formación de estas especies fue muy incipiente y solo a muy altas ampliaciones fueron encontradas. Lo anterior es congruente con los experimento de TPO que mostraron una mayor formación de bióxido de carbón en catalizadores de Ni.

La figura 3.20 es una imagen del catalizador 4NiZL10 en el modo de contraste Z, donde podemos ver partículas de Ni insertadas dentro de los abundantes filamentos de carbono. En la figura 3.21, imagen del catalizador 4NiZL18 se observan filamentos de carbono de un diámetro externo aproximado de 25 nm y una longitud mayor a 200nm. En cambio en la figura 3.22 muestra un filamento de carbono en el catalizador de PtZL10 después de reacción con un diámetro aproximado de 5 nm. En el filamento se observan planos cristalinos con una distancia de 0.346 nm que corresponden a la distancia entre planos (002) del grafito.

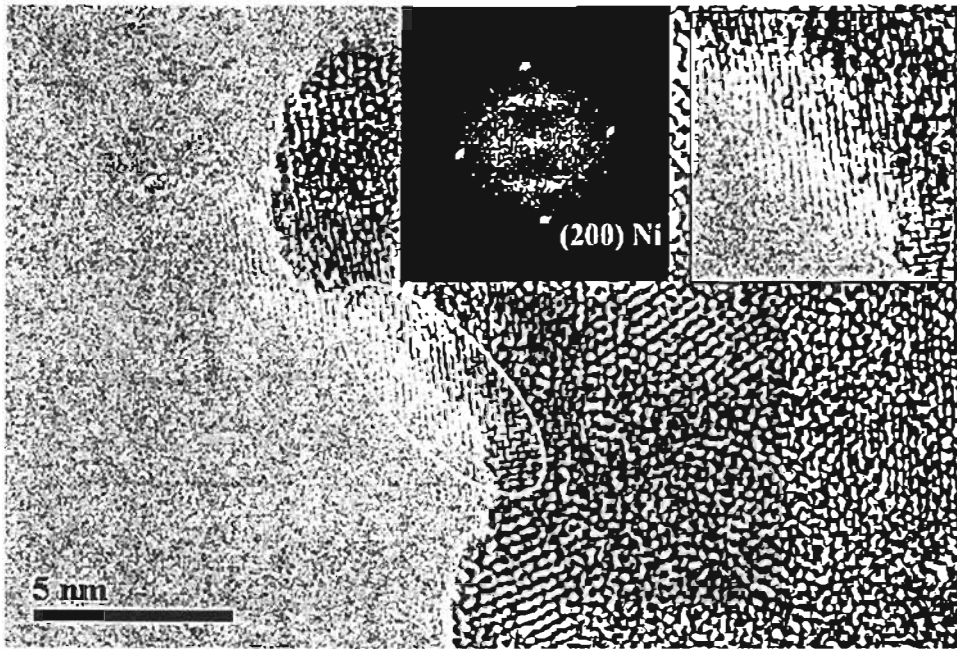


Figura 3.18 Imagen del catalizador de 4NiZL10. Se observa un cristal de Ni sobre el soporte

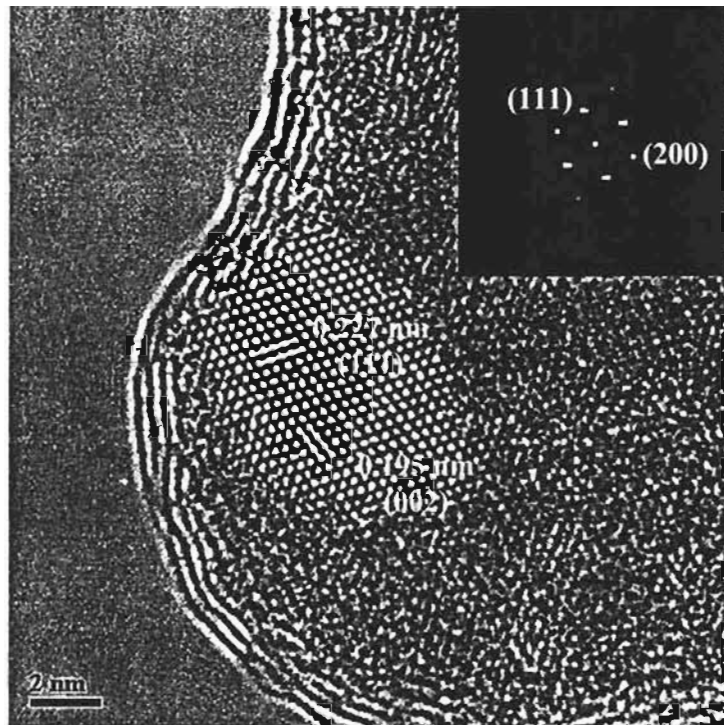


Figura 3.19 Imagen del catalizador de PtZL10. Se observa un cristal de Pt sobre el soporte

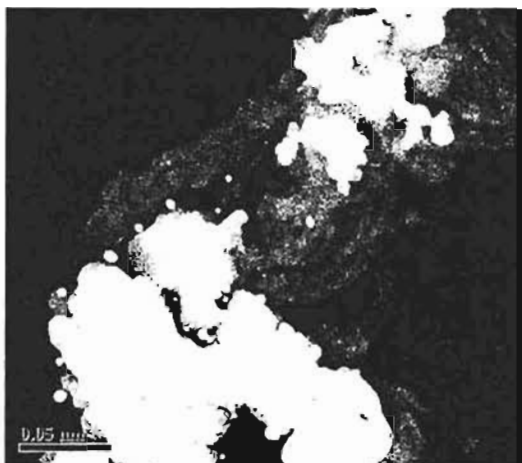


Figura 3.20. Imagen en el modo de contraste Z del catalizador 4NiZL10 después de reacción.

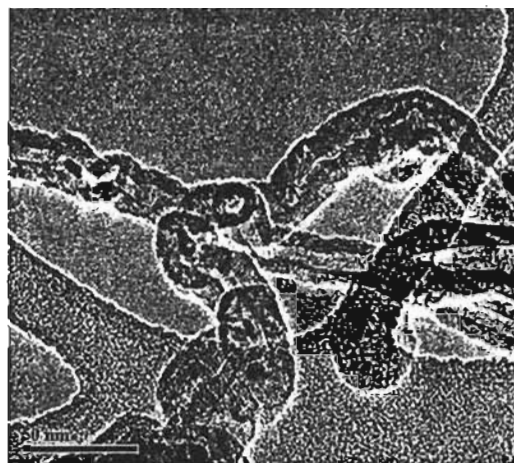


Figura 3.21. Imagen del catalizador 4NiZL18 después de reacción.

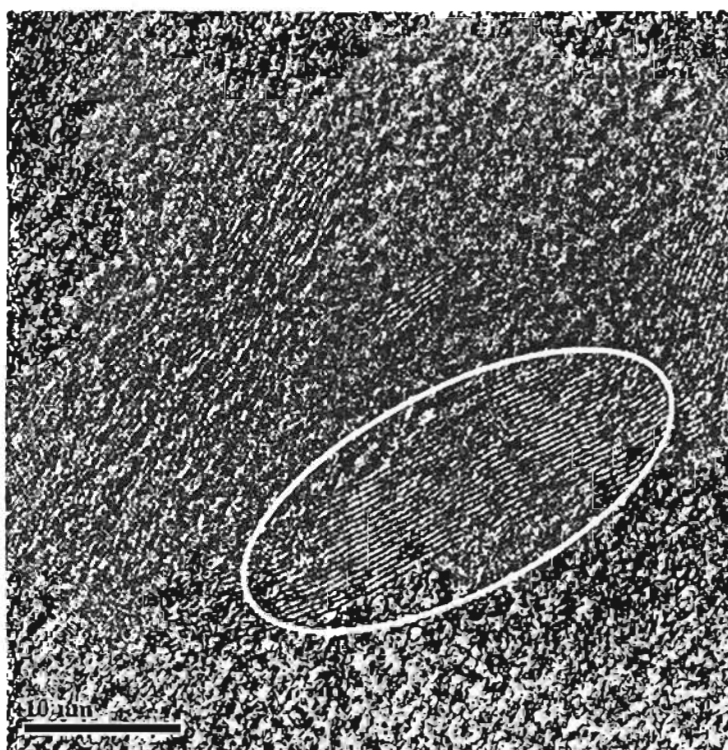


Figura 3.22. Imagen del catalizador PtZL10 después de reacción presentando formaciones de carbono.

3.8 Espectroscopía infrarroja (DRIFT)

Esta técnica espectroscópica nos permitió estudiar la adsorción de CO_2 en los catalizadores. Diferentes bandas de absorción correspondientes a diversas especies adsorbidas durante la interacción de la molécula del CO_2 con la superficie de los catalizadores fueron identificadas con esta técnica. Como ya se menciona en la parte experimental el equipo cuenta con una cámara DRIFT (de reflectancia difusa) que permite controlar la temperatura y la atmósfera (gases de reacción). La adsorción del CO_2 se realizó a temperatura ambiente y a 300°C en muestras previamente reducidas en flujo de H_2/Ar a 500°C durante 1 hora. A continuación se presentan los espectros obtenidos.

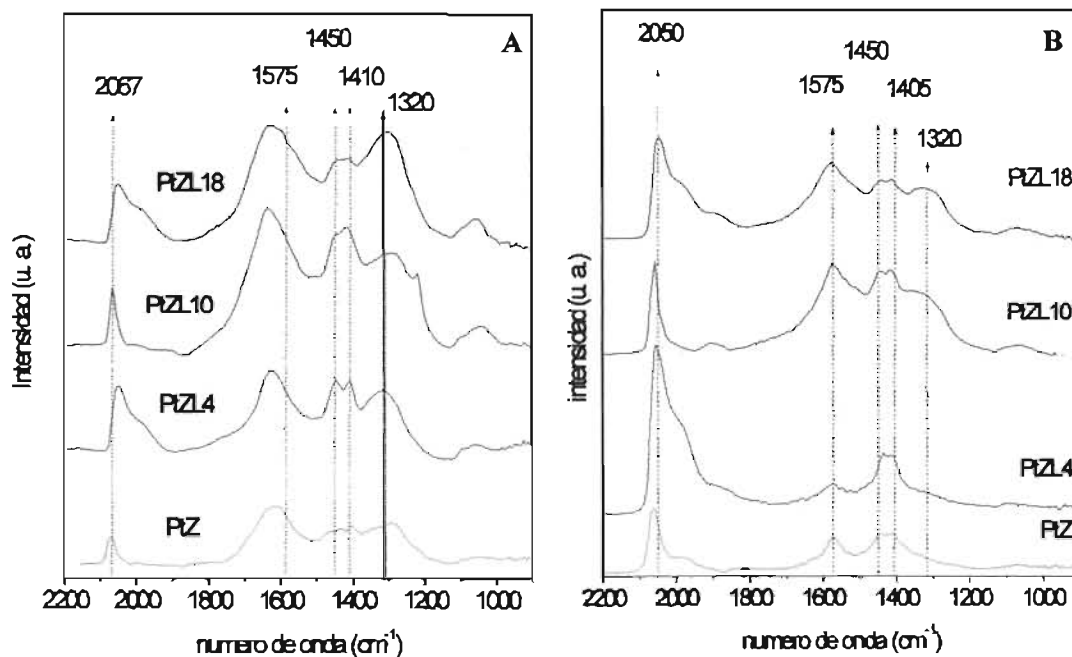


Figura 3.23. Espectros DRIFT de adsorción de CO_2 en catalizadores PtZL, A) Temperatura ambiente, B) A 300°C

La figura 3.23 A y B corresponde a experimentos de adsorción de CO_2 en catalizadores de Pt a temperatura ambiente y a 300°C respectivamente. Estudios previos de adsorción de CO_2 sobre catalizadores de Pt/ZrO_2 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reportados por Souza et al [18] observaron bandas de absorción entre 1550 y 1650 cm^{-1} y las atribuyen a especies de

carbonatos en el soporte. Picos cercanos a 1566 y 1326 cm^{-1} los asignaron a carbonatos bidentados $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ y los picos cercanos a 1618, 1439 y 1221 a especies de carbonatos ácidos HCO_3^- . En la figura 3.23A se pueden identificar estas bandas observándose que la intensidad de las mismas varía en función del catalizador. Las bandas con la mayor intensidad son la de los catalizadores con mayor contenido de lantano. Por otra parte se observa una banda cercana a 2067 cm^{-1} la cual corresponde a la adsorción lineal de CO en las partículas de Pt. Este CO proviene de la activación del CO_2 en la interfase entre las partículas de Pt y el soporte. La intensidad de esta banda dependerá en gran parte de la dispersión de Pt. Cuando la adsorción de CO_2 se realiza a 300 °C (figura 3.23B), solo algunas bandas en la región de los carbonatos son observadas, entre ellas las bandas correspondientes a los carbonatos bidentados (bandas a cercanas a 1566 y 1326 cm^{-1}) las cuales se observan en mayor intensidad en los catalizadores PtZL10 y PtZL18 que son los que tiene mayor contenido de lantano. Por otra parte se observan un incremento en la intensidad en la banda correspondiente a la adsorción lineal de $\text{PtC}=\text{O}$ (2050 cm^{-1}). El incremento en la intensidad de estas bandas se debe a que a 300 °C la activación del CO_2 es mayor que a temperatura ambiente.

Los espectros de IR de los catalizadores de Ni al 4% se presentan en las figuras 3.24. Cuando la adsorción de CO_2 se realiza a temperatura ambiente (3.24A), se observan espectros semejantes a los correspondientes a los soportes (no presentados), siendo las especies carbonatadas las predominantes entre 1636 y 1220 cm^{-1} . En la adsorción de CO_2 a 300°C (figura 3.24B) y después de purgar en flujo de Ar a esta temperatura, se observan bandas de absorción correspondientes a especies de carbonatos que se encuentran fuertemente adsorbidas en los catalizadores. En particular el catalizador 4NiZL10 es el que presenta una mayor intensidad de estas bandas, destacando la región entre 1610 y 1550 cm^{-1} donde se encuentran la frecuencia de vibración de los carbonatos bidentados y las especies carbonatadas ácidas (HCO_3^-).

Lo observado a través de espectroscopia infrarroja revela información acerca del comportamiento catalítico. Independientemente de que la fase activa sea Pt ó Ni la adsorción de CO_2 se ve afectada con el contenido de lantano en particular cuando la concentración es del 10% de lantano se observa una mayor intensidad en la bandas de absorción de carbonatos. Se ha reportado [13] que la formación de carbonatos favorece el mecanismo de limpieza del catalizador, en el cual los carbonatos actúan como fuente

de oxígeno que facilita la remoción del carbono de las superficies catalíticas. Lo anterior esta en buen acuerdo con los resultados de estabilidad catalítica mostrada por los catalizadores de Pt (fig 3.10), la cual es mayor en los catalizadores que contienen lantano. En los catalizadores de níquel se observo la mayor actividad en los catalizadores de 4NiZL4 y 8NiZL10 que son los soportes donde se observa la mayor intensidad de las bandas de absorción de los carbonatos.

Por otra parte, de los resultados de TPO se observa que los catalizadores soportados en ZL10 muestran que la combustión del carbón depositado durante la reacción se realiza a menor temperatura que los catalizadores restantes. Estos resultados están en buen acuerdo con la participación de las especies de carbonatos en la remoción del carbón depositado en los catalizadores durante la reacción.

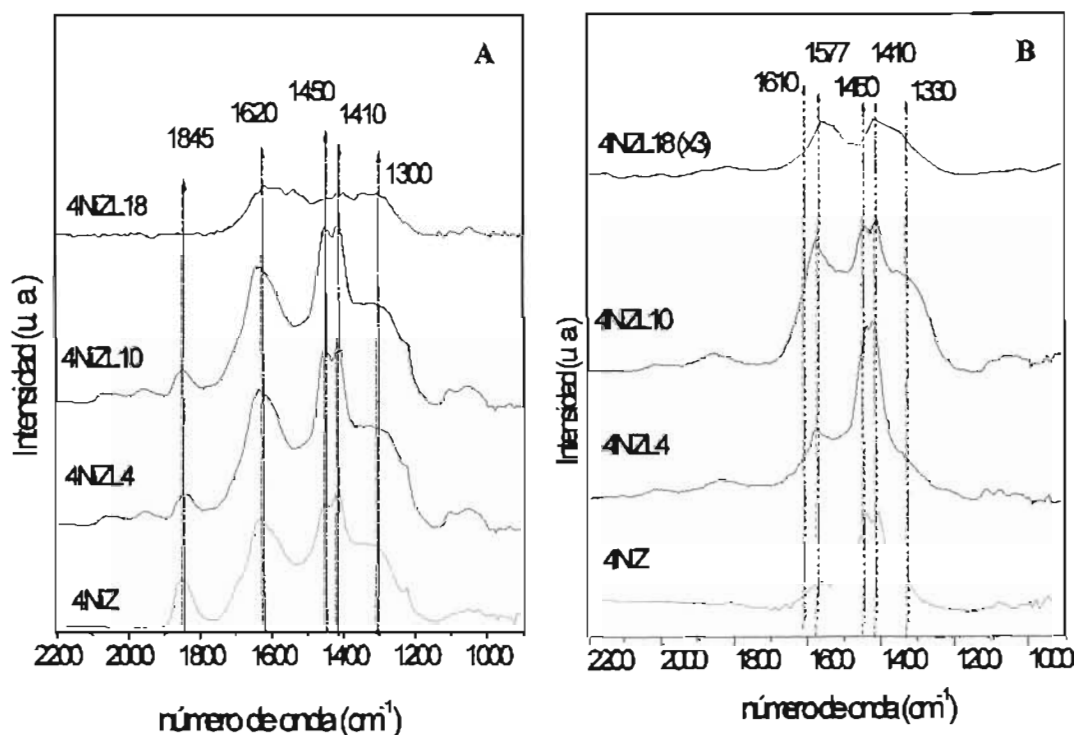


Figura 3.24. Espectros DRIFT de adsorción de CO₂ en catalizadores 4NiZL. A) Temperatura ambiente, B) A 300°C

Bibliografía Capítulo III

- [1] Bokhimi et al. "Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts". Journal of solid state chemistry. 135, 28-35 (1998).
- [2] Juan Rodríguez Carvajal. "Introduction to the FULL-PROF: refinement of cristal and magnetic structure from powder and single cristal data". Cuarto congreso nacional de cristalografía. Libro de resúmenes. SMCr, México 2003.
- [3] Bokhimi et al. "Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia". Journal of solid state chemistry. 142, 409-418 (1999).
- [4] J. A. Montoya et al. "Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel". Catalysis today. 63 71-85 (2000).
- [5] Stagg-Williams et al. "CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides". Journal of catalysis. 194, 240-249 (2000).
- [6] J. B. Wang et al. "Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect of thermal treatments of support on the activity behaviors". Applied Catalysis A: General. 246, 197-211 (2003).
- [7] P. Gronchi et al. "Dry reforming of CH₄ with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO₂ and La₂O₃". Applied catalysis A: General. 152, 83-92 (1997).
- [8] M. C. J. Bradford, M Albert Vannice. "The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄". Catalysis Today 50, 87-96 (1999).
- [9] Z. L. Zhang, X. E. Verykios. "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts". Catalysis Today 21, 589-595 (1994).
- [10] Bradford and Vannice. "CO₂ reforming of CH₄". Catal. Rev.-Sci. Eng., 41, 1-42 (1999).
- [11] Nagaoka et al. "Carbon deposition during carbon dioxide reforming of methane-comparison between Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂". Journal of Catalysis 197, 34-42 (2001).
- [12] Michael C. J. Bradford and M. Albert Vannice. "Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity". Applied Catalysis A: General. 142, 73-96 (1996).
- [13] Zhaolong Zhang and Xenophon E. Verykios. "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts". Applied Catalysis. A: General 138, 109-133 (1996).

-
- [14] Xenophon E. Verykios. "Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen". International Journal of Hydrogen Energy, 28 (2003), 1045-1063.
- [15] J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng and C. T. Au. "CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/SA: An Investigation on Carbon Deposition and Reaction", Journal of Catalysis, 194, 198-210 (2000).
- [16] Abolghasem Shamsi, "Carbon formation on Ni-MgO catalyst during reaction of methane in the presence of CO₂ and CO". Applied Catalysis. A. General, 277 (2004) 23
- [17] J. Arenas-Alatorre, M. Avalos-Borja, G. Diaz. "Microstructural characterization of bimetallic Ni-Pt catalysts supported on SiO₂". Applied surface science 189, 7-17 (2002).
- [18] Souza, Aranda and Schmal. "Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃". Journal of Catalysis 204, 498-511 (2001).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Conclusiones

La adición de La^{3+} al ZrO_2 preparado por el método sol-gel mostró la formación de una solución sólida que se manifestó en cambios en las propiedades texturales y estructurales del óxido de circonio. Un incremento del área específica BET de los óxidos es observado hasta una composición del 10% de lantano. La modificación del área está asociada a cambios en el tamaño de cristal de los óxidos. El modificador, La^{+3} se incorpora sustitucionalmente a la red promoviendo cambios en los parámetros de la celda y la estabilización de la fase cúbica del ZrO_2 .

Se observó una buena dispersión de platino en los distintos soportes. En cambio en los catalizadores de Ni al 4%, se presume una buena dispersión, excepto en el catalizador 4NiZL18 cuyo difractograma de rayos-X indican la presencia de cristales de Ni de mayor tamaño comparados con el resto de los catalizadores de la serie. Por microscopia electrónica se observó en los catalizadores de Ni al 4% cristales de Ni mojando al soporte lo cual se refleja en una fuerte interacción metal soporte. Por otra parte en los catalizadores de Pt se observaron partículas de este metal de un tamaño de 5 nm. Estas observaciones están en buen acuerdo con los resultados de dispersión determinados por quimisorción de CO.

La reducción de catalizadores de Pt usando un precursor organometálico como el acetilacetonato de Pt se presenta a menores temperaturas que las reportadas en la literatura para catalizadores de Pt/ ZrO_2 preparados con ácido hexacloroplatínico que es un precursor de Pt convencional. Se observan al menos 3 especies de Pt cuya distribución varía con la composición del soporte. De igual manera se observó que el Pt promueve la reducción del soporte a menor temperatura.

En los catalizadores de Ni se pueden identificar dos especies de níquel, la que se reduce por debajo de los 360 °C que correspondería a la reducción de cristales de NiO de mayor tamaño y que tienen poca interacción con el soporte y una segunda especie de Ni que se reduce a mayor temperatura que se relaciona con la reducción de especies de NiO altamente dispersas y que interactúan fuertemente con el soporte. La distribución de estas especies es una función de la composición del soporte, destacando los catalizadores (4 y 8 % de Ni) soportado en el óxido ZL18 los que presentaron un pico

de reducción a baja temperatura indicando la presencia de cristales de níquel de mayor tamaño. Este resultado está en buen acuerdo con los DRX del catalizador 4NiZL18.

La actividad de los catalizadores en la reacción de reformado seco de metano para la obtención de gas de síntesis (H_2/CO) varía con el contenido de lantano en el catalizador. En el caso de los catalizadores de Pt soportados en los óxidos modificados mostraron menor actividad que el catalizador Pt/ZrO₂. En cambio en los catalizadores de Ni, la incorporación de lantano al soporte en ciertas concentraciones fueron más activos que el catalizador de Ni/ZrO₂. En particular los catalizadores 4Ni/ZL4, 4Ni/ZL10 y 8Ni/ZL10 mostraron tasas de conversión comparables a las de Pt/ZrO₂.

La reacción inversa de intercambio de vapor de agua (reacción 1.2) tiene un efecto significativo en la actividad de los catalizadores. En los catalizadores de Pt, se observa que a mayor contenido de lantano la reacción 1.2 se favorece. En cambio en los catalizadores de Ni al 4% esta reacción ocurre en menor medida en los catalizadores 4NiZL4 y 4NiZL10 mientras que en los catalizadores 4NiZL18 y 4NiZ muestran una mayor actividad hacia la reacción 1.2. En los catalizadores de Ni al 8% la presencia de esta reacción es del mismo orden independientemente del contenido de lantano. Estos resultados sugieren que las diferencias en la actividad catalítica observadas de los catalizadores se relacionan con la ocurrencia de la reacción RWGS. De esta manera los catalizadores más activos para la obtención de gas de síntesis como el Pt/Z. Ni/ZL10 son los que mostraron menor actividad hacia la RWGS.

En la serie de catalizadores de Pt se observó una buena estabilidad en los catalizadores que contienen lantano, el catalizador PtZ aunque muestra una actividad inicial semejante a los catalizadores soportados en los óxidos modificados, ésta decae con el tiempo más rápido. Los catalizadores de 4Ni muestran en general una caída de actividad mayor que los de Pt. El catalizador con mayor contenido de lantano, 4NiZL18, prácticamente mantiene constante su actividad a 600°C por 25 horas. La serie de catalizadores con 8% de Ni presenta una mayor resistencia a la desactivación, entre estos el 8NiZL4 es el que menor desactivación sufre. En general tanto en los catalizadores de Pt como de Ni que contiene lantano muestran una mayor estabilidad bajo las condiciones de reacción estudiadas. Adicionalmente se observó que los

catalizadores que mostraron la mayor estabilidad presentaron una menor actividad inicial.

Los experimentos de TPO revelaron que en la reacción de reformado $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ a 600°C en los catalizadores de Pt no ocurre una formación de carbono apreciable, solo cuando los catalizadores fueron sometidos a un flujo de metano a 700°C se evidenció la formación de carbono en estos catalizadores. Solo mediante microscopia electrónica de transmisión se observó una escasa formación de filamentos carbón en los catalizadores de platino. En cambio, en los catalizadores de la serie Ni la formación de carbono es abundante, esto se observó tanto por microscopia como por experimentos TPO. Los catalizadores con menor actividad, 4NiZL4 y 4NiZL18 son los que mayor formación de carbono mostraron a través de los TPO.

Los experimentos de adsorción de CO_2 seguidos por IR revelaron importante información acerca de la interacción de esta molécula con los catalizadores. La presencia de carbonatos en los catalizadores a 300°C sugiere la existencia de un mecanismo de remoción de los depósitos carbonosos en el catalizador formados durante la reacción de reformado seco de metano. De tal manera que estos carbonatos sean una fuente oxígeno accesible para la eliminación del carbono depositado. Este mecanismo estaría estrechamente relacionado con su desempeño catalítico.

A través de la experimentación llevada en este trabajo se observó la influencia de la adición del La^{3+} en catalizadores de Pt y Ni soportados ZrO_2 utilizados en la reacción de reformado seco de metano para la obtención de gas de síntesis. Cambios en las propiedades físicas y químicas de los catalizadores estudiados fueron encontrados dependiendo de la concentración de La^{3+} . De igual manera, el contenido de lantano modificó el desempeño catalítico de estos materiales. La incorporación de lantano en los catalizadores de Ni favoreció la actividad y la estabilidad de los catalizadores, en los de Pt solo la estabilidad catalítica fue mejorada.

Apéndice A

Determinación del área específica por el método de un solo punto

El área superficial se define como el área de superficie expuesta de un objeto sólido, un concepto bidimensional medido en unidades cuadradas (p.e. pulgadas cuadradas, centímetros cuadrados, metros cuadrados, millas cuadradas, etc.).

La importancia del área superficial en un sólido poroso tiene efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido, dispersión de la fase activa y en consecuencia en la actividad catalítica.

El área específica de un sólido se mide por la adsorción de un gas sobre una superficie sólida. La adsorción física de gases por un sólido se incrementa con el decremento de temperatura y con el incremento de presión, en un proceso exotérmico. La cinética y termodinámica de adsorción puede ser ampliamente estudiada, sin embargo para conocer el área específica o la estructura de poro basta con conocer la isoterma de adsorción. Esta es una medida de la cantidad molar de un gas n (o volumen estándar V_a) adsorbido o desorbido, a una temperatura constante T sobre una superficie sólida inicialmente limpia como una función de la presión P . La mayoría de experimentos se llevan a temperaturas criogénicas, usualmente a la del nitrógeno líquido (LN_2), a su temperatura de ebullición (77.35 K a una atmósfera). Convencionalmente se establece que la cantidad de gas adsorbido es expresada en volumen en condiciones estándar de temperatura y presión (0 °C y 760 torr), mientras que la presión es expresada a la presión relativa la cual es la presión del gas P dividido por la presión de vapor P_o del gas adsorbido, a la temperatura del experimento. Una gráfica de V_a en la ordenada contra P/P_o en la abcisa revela mucho acerca de la estructura del material absorbente [1].

El desarrollo que plantea Langmuir asume que el gas forma únicamente una monocapa. Las colisiones entre las moléculas del gas y el sólido son inelásticas, por lo que algunas moléculas permanecen en contacto con el sólido antes de regresar a la fase gaseosa. Este tiempo de retraso es el responsable del fenómeno de adsorción. Así relacionando la velocidad a la cual una molécula golpea una superficie y a la velocidad en que la deja obtenemos la siguiente ecuación:

$$V_a = \frac{V_m bP}{1 + bP}$$

Ecuación A.1

Donde V_a es la cantidad de gas adsorbido a la presión P , V_m la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera esta cubierta por una monocapa y b es una constante empírica.

Un tratamiento más amplio al de Langmuir es la teoría de BET (Brunauer-Emmett-Teller) pues incorporan el concepto de multicapas, asumiendo que la fuerza activa en la condensación del gas es además la responsable para la energía de enlace en la adsorción de multicapas. Igualando la velocidad de condensación de las moléculas de gas sobre una ya formada, a la velocidad de evaporización de esta capa y sumando para un número infinito de capas:

$$V_a = \frac{V_m CP}{\left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}\right] (P - P_0)} \quad \text{Ecuación A.2}$$

donde $C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT}$ **Ecuación A.3**

La expresión analítica de la isoterma BET es:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Ecuación A.4

De la cual una grafica de $P/[V_a (P_0 - P)]$ vs. P/P_0 conduce a la gráfica de una línea recta con intercepción $1/V_m C$ y pendiente $(C - 1)/V_m C$.

En algunas aplicaciones instrumentales es difícil o inconveniente coleccionar una serie de datos de V_a vs. P/P_0 . En tales casos un *solo punto* cerca del limite superior del rango lineal es coleccionado y la ecuación A.4 es modificada para un solo punto de la siguiente manera. Reconociendo que la intersección de la ecuación A.4 es generalmente pequeña comparada

con la pendiente, de tal modo que la grafica parte del origen, cambiando la pendiente muy poco. Esto es equivalente a decir que $1/V_m C = 0$ o que $C \gg 1$. Si $C \gg 1$ entonces $C - 1 \approx C$, de tal manera que la relación BET para un solo punto es:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - p)} = \frac{1}{V_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación A.5} \quad \text{o} \quad V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación A.6}$$

En el laboratorio podemos medir la cantidad de nitrógeno adsorbido de una mezcla de He/N₂ a un valor de $P/P_0 \sim 0.3$, ya que los datos de la isoterma para la mayoría de sólidos corresponde a una línea recta de acuerdo con la ecuación A.1 en el intervalo de P/P_0 entre 0.05 y 0.03. Entonces el volumen de la monocapa de adsorbato V_m puede ser determinada a través de un detector de conductividad térmica TCD utilizando la siguiente ecuación:

$$S.A. = \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \frac{A}{Ac} \left(\frac{N \cdot A_{cs} \cdot P_a}{RT} \right) V_c$$

Ecuación 2.1

notacion:

$S.A$ = área superficial

P = presión parcial del N₂

P_0 = presión de saturación del adsorbato

T = temperatura de volumen de calibración

P_a = presión ambiente

C = constante

V_a = volumen del adsorbato adsorbido a la presión relativa P/P_0

V_m = volumen de monocapa del adsorbato

N = numero de Avogadro

A = área de la señal en el equipo

A_{cs} = área transversal del adsorbato (para N₂ 16.2Å²)

R = constante de los gases (82.1 cc atm/Kmol)

Ac = área de calibración de la muestra

A través de una calibración y a las constantes que aparecen en ella la ecuación puede ser reducida:

$$S. A. (m^2) = (14.8 \times 10^5) * A$$

Ecuación 2.2

O bien dividiendo entre la masa de la muestra se obtiene el área por gramo

$$As (m^2/g) = S. A / g_{muestra}$$

Ecuación 2.3

De tal manera que basta con integrar las áreas bajo la curva obtenidas durante el experimento a través de un detector de conductividad térmica. El cual es sensible a la concentración de N_2 en la corriente de gas.

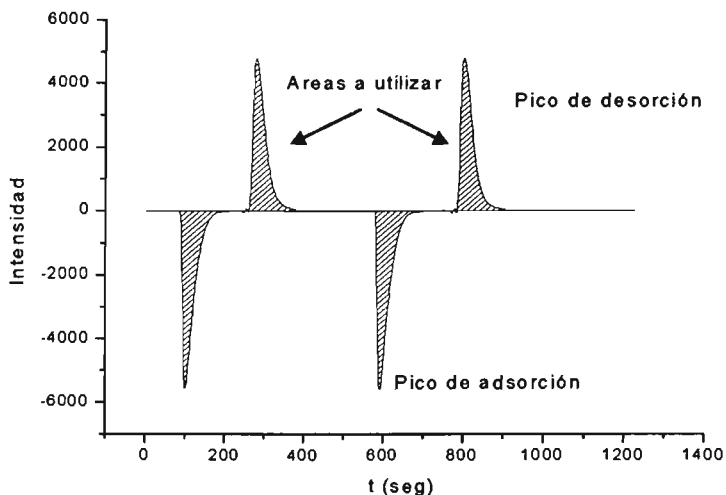


Figura A. 1 Gráfico típico de un experimento de adsorción-desorción por el método BET, por duplicado.

En el laboratorio las gráficas que se obtienen son las mostradas en la figura A.4 del experimento BET, donde se observa el fenómeno de la adsorción del N_2 con el cambio de concentración del gas y por lo tanto de la intensidad de la señal que es detectado por el DCT (detector de conductividad térmica). El segundo fenómeno es la desorción del gas por lo que la concentración del gas aumenta y entonces también la señal. Estos últimos picos son los que nos sirven para la medición del área superficial.

Apéndice B

Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld

La forma tradicional de refinar datos de polvo, ha sido la reducción del espectro a un conjunto de intensidades integradas las cuales se comparan con los cuadrados de los factores de estructura que se obtienen del modelo inicial propuesto. Un problema serio lo constituye la pérdida de información debida a la superposición de reflexiones cercanas en el espectro de polvo, aún cuando es posible incluir en los programas computacionales algoritmos que den cuenta del grupo de reflexiones traslapadas. Para estructuras con simetría baja sin embargo, las superposiciones de reflexiones aumentan rápidamente y el refinamiento se vuelve impracticable. El uso de estos programas no permite aprovechar la información proveniente de la forma de la envolvente, que corresponde a un grupo de intensidades superpuestas.

En 1969 Rietveld (H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst.,2, 65, año 1969), introduce la técnica de "Refinamiento de Perfiles" [2]. La idea de Rietveld es ajustar los parámetros estructurales al perfil completo del espectro de polvo, suponiendo que el espectro es la suma de un número de reflexiones de Bragg que tienen un perfil Gaussiano, centradas en sus posiciones angulares de Bragg respectivas. El ajuste por el método de mínimos cuadrados de las cuentas de intensidad, se efectúa punto por punto, en todo el espectro. Esta es una representación más natural de los datos de intensidad y permite una recuperación de la información contenida en las reflexiones superpuestas en el espectro. El programa perfil de Rietveld minimiza la función

$$\Delta = \sum_i W_i (Y_{i,obs} - \frac{1}{K} Y_{i,calc})^2 \quad \text{Ecuación B.1}$$

donde Y_i es la intensidad con corrección del "background", en el punto $2\theta_i$, K es un factor de escala y W_i es un peso asignado a la intensidad observada $Y_{i,obs}$. La intensidad $Y_{i,calc}$ está formada por la suma de las contribuciones de todas las reflexiones de Bragg que se superponen en el punto $2\theta_i$. La contribución de una reflexión k se considera cero cuando:

$$|2\theta_i - 2\theta_k| > 1.5H_k \quad \text{Ecuación B.2}$$

En esta expresión, H_k es el ancho total a mitad de altura de la reflexión k de Bragg considerada y mide por lo tanto, la resolución del instrumento. Rietveld supone que la variación de H_k con el ángulo puede ser representada por:

$$H_k^2(\theta) = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k W \quad \text{Ecuación B.3}$$

donde U, V y W son los parámetros de resolución. La contribución Y_i de una reflexión de Bragg a la intensidad medida en la posición $2\theta_i$ es:

$$Y_i = t J_k L_k F_k^2 \frac{c}{\sqrt{\pi}} e^{-c^2(2\theta_i - 2\theta_k)^2} \quad \text{Ecuación B.4}$$

donde:

t = longitud del paso de avance del detector

J_k = multiplicidad de la reflexión k

$L_k = 1/(\text{Sen}\theta \text{Sen}2\theta)$, factor de Lorentz

F_k = Factor de estructura de la Reflexión k

$c = 4 \ln 2 / H_k^2$, constante de Gauss

$2\theta_k$ = posición calculada de la reflexión de Bragg con corrección en el ángulo cero.

Esto se puede reescribir simplemente como: $Y_i = W_{i,k} F_k^2$, donde $W_{i,k}$ es una medida de la contribución de una reflexión de Bragg en la posición $2\theta_k$ al perfil en la posición $2\theta_i$.

Si en el punto $2\theta_i$ más de una reflexión contribuye a la intensidad del perfil, entonces se tiene $Y_i, calc = \sum_k W_{i,k} F_k^2$.

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

a. Parámetros de perfil:

U, V, W : Parámetros de resolución

Z : Corrimiento en el ángulo cero

a, b, c, α , β , γ : Parámetros de la celda unitaria

P : Parámetro de asimetría

G : Parámetro de orientación preferencial

b. Parámetros de estructura:

K : Factor de escala

Q : Factor de temperatura isotrópico

X_j, Y_j, Z_j : Coordenadas fraccionales del átomo j-ésimo

B_j : Factor de Debye-Waller de temperatura del átomo j-ésimo.

n_j : Número de ocupación del átomo j-ésimo.

Los factores R, residuos, que calcula el programa en el análisis de perfiles están definidos como:

$$R_y = \frac{\sum_i |Y_{i,obs} - \frac{1}{k} Y_{i,calc}|}{\sum_i |Y_{i,obs}|} \quad \text{Ecuación B.5}$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i W_i (Y_{i,obs} - \frac{1}{k} Y_{i,calc})^2}{\sum_i W_i Y_{i,obs}} \right\}^{1/2} \quad \text{Ecuación B.6}$$

$$R_I = \frac{\sum_i |I_{i,obs} - \frac{1}{k} I_{i,calc}|}{\sum_i I_{i,obs}} \quad \text{Ecuación B.7}$$

donde I_k es la intensidad integrada para la reflexión k y se calcula de el perfil observado separando las reflexiones que contribuyen, de acuerdo a las intensidades integradas I_{calc} .

La consecuencia más importante del análisis de perfiles es la extensión del campo de estudios estructurales a muestras de polvos con ventajas especiales para sistemas de baja simetría cristalográfica. El poder del análisis de perfiles como técnica de refinamiento de estructuras queda de manifiesto cuando se comparan los resultados obtenidos en estudios en monocristales y con muestras en polvo [3,4].

En el método de refinamiento de Rietveld, los primeros parámetros que deben ser variados son los factores de escala de fase. Esto de inicio pone a los difractogramas experimentales y teórico en la misma escala. En segundo termino el cero del difractograma, lo que lo desplaza como un todo hacia ángulos mayores o hacia ángulos menores, o el fondo del mismo. En seguida es recomendable refinar los parámetros de

celda. Después de refinar los parámetros anteriores puede observarse si es correcto el modelo propuesto para la estructura cristalina de las diferentes fases.

Los parámetros asociados al perfil de los picos de difracción son los que han de refinarse a continuación. Estos parámetros dependen del arreglo instrumental y de la microestructura de la fase cristalina. El efecto del tamaño de partícula se determina a través de la fórmula de Scherrer. Después de refinar estos parámetros, se continúa con las coordenadas atómicas de los átomos pesados y luego se sigue con los factores de temperatura. La figura B.1 muestra un refinamiento típico de Rietveld a través del programa Fullprof.

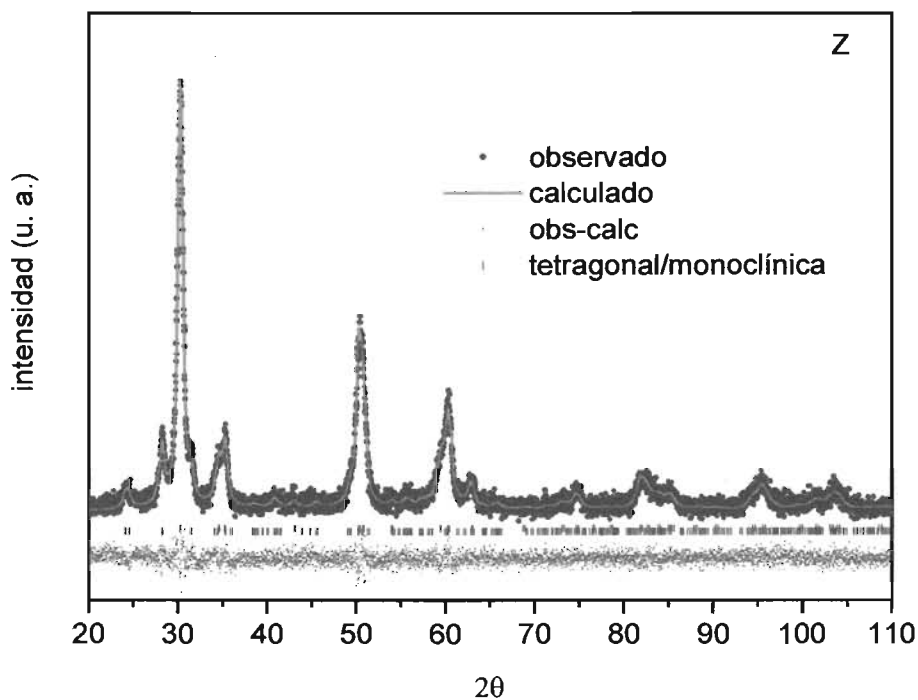


Figura B.1 Refinamiento Rietveld del ZrO₂ mostrando la fase monoclínica y tetragonal.

Apéndice C

Fichas PDF

ZrO₂ monoclinica

a = 5.12

b = 5.15

c = 5.3

$\alpha, \gamma = 90$

$\beta = 98$

Grupo espacial P21/c

Número internacional en tablas 14

Sitio Zr 4e, u_x, u_y, u_z

Sitio O1 4e, v_x, v_y, v_z

Sitio O2 4e, w_x, w_y, w_z

Número máximo de operaciones de simetría 4

PDF#02-0536(Deleted): QM=Blank(B); d=(Unknown); l=(Unknown)
 Zirconium Oxide ZrO₂ Brown
 Radiation=MoKa Lambda=0.709 Filter=
 Calibration= 2T=24.098-122.879 I/Ic(RIR)=
 Ref: Ruff, Ebert. Z. Anorg. Chem., v180 p24 (1929)
 Monoclinic - (Unknown), P21/c (14) Z=4 mp=
 CELL: 5.17 x 5.26 x 5.3 <90.0 x 80.13 x 90.0> P.S=mP12 (?)
 Density(c)=5.764 Density(m)=5.710 Mwt=123.22
 Vol=142.00 F(30)=6.4(0.041,114/0)
 Ref: Ibid.
 Strong Lines: 3.18/X 2.85/X 1.85/X 1.81/X 0.89/X 1.03/9 2.63/7 1.70/7
 1.66/7 1.55/7
 NOTE: Delete: see Post comments June 8, 1954.
 Transforms to II form at 1000 C.
 Transforms to I form at 1900 C.

2-Theta	d(Å)	I(v)	(h k l)
24.098	3.69	12	(0 1 1)
28.036	3.18	28	(1 1 1)
31.361	2.85	31	(-1 1 1)
34.061	2.63	24	(0 2 0)
35.164	2.55	18	(2 0 0)
38.438	2.34	8	(0 1 2)
40.415	2.23	20	(2 1 1)
40.99	2.2	20	(1 2 1)
45.067	2.01	22	(-1 1 2)
45.305	2	22	(2 0 2)
49.211	1.85	48	(0 2 2)
50.373	1.81	49	(1 2 2)
53.886	1.7	37	(3 0 0)
55.294	1.66	38	(0 3 1)
56.781	1.62	33	(3 1 1)
57.953	1.59	28	(2 2 2)
59.597	1.55	40	(3 0 2)
61.344	1.51	30	(2 1 3)
62.258	1.49	36	(3 1 2)

64.177	1.45	12	(0 2 3)
65.185	1.43	38	(3 2 1)
68.423	1.37	33	(-1 3 2)
70.783	1.33	40	(-3 2 1)
72.03	1.31	34	(0 0 4)
74.677	1.27	42	(0 1 4)
76.807	1.24	14	(4 1 0)
78.304	1.22	15	(3 3 0)
82.35	1.17	38	(0 2 4)
87.887	1.11	40	(3 1 4)
88.895	1.1	41	(2 4 2)
96.808	1.03	78	(1 5 0)
98.082	1.02	53	(2 3 4)
100.758	1	54	(5 1 0)
104.987	0.971	46	(0 2 5)
107.854	0.953	47	(-5 1 1)
114.669	0.915	49	(4 4 0)
118.996	0.894	100	(-3 5 0)
122.879	0.877	71	(0 6 0)

ZrO₂ Cúbica

a, b, c = 5.1291

α , β , γ = 90

Grupo espacial Fm3m

Número internacional en tablas 225

sitio Zr 4a, 0, 0, 0

sitio O 8c, 0.25, 0.25, 0.25

Número máximo de operaciones de simetría 192

PDF#03-0640(Deleted): QM=Blank(B); d=(Unknown); I=(Unknown)
Zirconium Oxide
Zr O2
Radiation=MoK α 1 Lambda=0.70926 Filter=ZrO2
Calibration= 2T=30.167-144.403 I/Ic(RIR)=
Ref: Dow Chemical Co., Midland, MI, USA.
Private Communication
Cubic - (Unknown) Z= mp=
CELL: 5.103 x 5.103 x 5.103 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=c?0 (?)
Density(c)=1.540 Density(m)=6.02A Mwt=123.22 Vol=132.89
F(14)=5.1(0.083,33/0)
Ref: Ibid.
Strong Lines: 2.96/X 1.81/8 1.54/6 2.56/2 1.17/2 1.04/2 0.98/1 1.28/1 1.14/1 1.48/1
NOTE: Delete: see Brindley comments May-June, 1955.
Sample contains some Mg and Ca.

2-Theta	d(Å)	I(v)	(hkl)
30.167	2.96	76	(111)
35.022	2.56	21	(200)
50.373	1.81	100	(220)
60.024	1.54	88	(311)
62.726	1.48	15	(222)
73.995	1.28	21	(400)
82.35	1.17	39	(331)
85.015	1.14	24	(420)
95.574	1.04	35	(422)
103.036	0.984	32	(511)
116.877	0.904	13	(440)
126.132	0.864	21	(531)
129.117	0.853	13	(600)
144.403	0.809	11	(620)

ZrO₂ Tetragonal

a, b = 3.594073

c = 5.181226

α, β, γ = 90

Grupo espacial P42/nmc

Número internacional en tablas 137

Sitio Zr 2a, 0.75, 0.25, 0.75

Sitio O 4d, 0.25, 0.25, u_z

Numero máximo de operaciones de simetría 16

PDF#42-1164: QM=Star(S); d=Calculated; I=Diffractometer
 Zirconium Oxide
 Zr O2
 Radiation=CuKa Lambda=1.5418 Filter=
 Calibration= 2T=29.807-164.158 I/Ic(RIR)=
 Ref: Teufer, G.
 Acta Crystallogr., v15 p1187 (1962)
 Tetragonal - Powder Diffraction, P42/nmc (137) Z=2 mp=
 CELL: 3.64 x 3.64 x 5.27 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=tP6 (O2 Zr)
 Density(c)=5.861 Density(m)=6.02A Mwt=123.22 Vol=69.83
 F(30)=252.7(.0030,40/0)
 Ref: Ibid.
 Strong Lines: 3.00/X 2.64/4 1.82/4 2.57/3 1.84/3 1.56/1 1.58/1 1.29/1
 1.50/1 1.32/1
 NOTE: Pattern taken at 1250 C.
 D-values calculated using cell parameters reported in reference.
 To replace 24-1164.

2-Theta	d(Å)	I(v)	(h k l)
29.807	2.995	100	(1 0 1)
33.995	2.635	44	(0 0 2)
34.826	2.574	40	(1 1 0)
42.318	2.134	3	(1 0 2)
49.468	1.841	55	(1 1 2)
50.077	1.82	63	(2 0 0)
58.274	1.582	23	(1 0 3)
59.374	1.5553	25	(2 1 1)
61.912	1.4975	14	(2 0 2)
71.557	1.3175	14	(0 0 4)
73.526	1.287	19	(2 2 0)
80.35	1.194	8	(2 1 3)
81.303	1.1824	8	(3 0 1)
82.111	1.1728	8	(1 1 4)
83.534	1.1564	5	(2 2 2)
84.006	1.1511	5	(3 1 0)
92.403	1.0672	6	(2 0 4)
93.817	1.0548	9	(3 1 2)

99.078	1.0124	6	(1 0 5)
100.994	0.9983	6	(3 0 3)
101.952	0.9915	6	(3 2 1)
113.59	0.9206	7	(2 2 4)
115.658	0.91	10	(4 0 0)
121.073	0.8847	3	(2 1 5)
122.568	0.8783	3	(0 0 6)
123.289	0.8753	3	(3 2 3)
124.421	0.8707	3	(4 1 1)
125.408	0.8668	3	(3 1 4)
127.137	0.8602	3	(4 0 2)
127.731	0.858	3	(3 3 0)
135.821	0.8313	4	(1 1 6)
141.539	0.8158	11	(3 3 2)
142.314	0.8139	11	(4 2 0)
150.957	0.7957	8	(3 0 5)
153.714	0.791	11	(2 0 6)
155.12	0.7888	11	(4 1 3)
164.158	0.7777	12	(4 2 2)

Bibliografía Apéndices

- [1] Paul A. Webb and Clyde Orr. Analytical methods in fine particle technology. Micrometrics Instruments. USA 1997.
- [2] Adem, Esbaide, colab. Una Ventana hacia la investigación en física. Mexico : Fondo de Cultura Económica : UNAM, Instituto de Física, 2000
- [3] Juan Rodríguez Carvajal. "Introduction to the FULL-PROF: refinement of crystal and magnetic structure from powder and single crystal data". Cuarto congreso nacional de cristalografía. Libro de resúmenes. SMCr, México 2003.
- [4] <http://cabierta.uchile.cl/revista/5/indice.htm#inicio>, Ciencia abierta, Santiago de Chile, Mayo de 1999. N°5