



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

***“Síntesis y caracterización de catalizadores
soportados para la obtención de hidrógeno a partir
de la descomposición de metano”***

TESIS:

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

PRESENTA:

Denis Lizbeth Monroy Hernández

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes



FES Zaragoza, CDMX, 16 de Junio del 2017



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 está 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.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es el resultado de las ideas, sugerencias, ayuda y animo de mucha gente, a quienes expreso mi más sincera gratitud:

A mi Directora de proyecto, Dra. Gloria Del Ángel, a quien expreso mi admiración y agradezco que me permitiera trabajar en el laboratorio de catálisis. Gracias por la confianza, tolerancia y paciencia, siendo eso el motor que me ayudo a la culminación de este trabajo.

A los miembros del jurado; Marina Caballero, Eduardo Vázquez, Roberto Mendoza, y Carlos Martínez, por el tiempo invertido en la revisión y enriquecimiento de este trabajo, por sus valiosos comentarios y sugerencias, permitiéndome así avanzar en mi formación profesional.

A la universidad autónoma metropolitana- Iztapalapa, por permitirme realizar este trabajo en sus instalaciones, así como a cada integrante del Laboratorio R-203, por su amistad y ayuda en mi formación para adentrarme en el área de catálisis.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, agradezco que me abriera las puertas, ha sido parte fundamental de mi formación profesional y mi crecimiento personal a lo largo de estos años.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo como muestra de mi cariño, a cada uno de los que me fortaleció a lo largo de este tiempo y que sin su ayuda no habría sido lo mismo.

A Dios por esta vida en la que me ha permitido llegar a una meta más.

A mi Mamá Silvia Hernández que estuvo a mi lado a lo largo de este tiempo y con su amor y esfuerzo me brindó fortaleza y ánimo para alcanzar esta meta. A mi hermano Víctor Monroy que siempre ha estado sosteniéndome en los momentos más difíciles, es mi ejemplo y una inspiración para mi vida. Sin su ayuda no hubiera podido lograrlo.

A cada integrante de mi familia, gracias por su apoyo y por formar parte de mi vida.

A Eduardo Reyes que siempre ve lo mejor de mí y busca mi bienestar, siempre me alentó y ayudó durante la realización de este trabajo.

A mis amigos de la facultad; Brenda Martínez, Adriana Olivares, Sara Huerta, José Matías, José Ruiz, Francisco Pérez, Gilberto Bahena, les agradezco a todos cada momento que pasamos y a pesar de la distancia que ahora tenemos no se ha terminado nuestra amistad.

ÍNDICE

RESUMEN.....	8
INTRODUCCIÓN	9
MARCO TEÓRICO.....	11
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE METANO.....	11
CLASIFICACIÓN CATALÍTICA	15
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	18
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	20
HIPÓTESIS	21
OBJETIVOS	21
OBJETIVO GENERAL	21
OBJETIVOS PARTICULARES	21
Capítulo 1. Catálisis.....	22
1.1 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR	23
1.1.1 PROPIEDADES CATALÍTICAS	25
1.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS	27
1.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS	27
1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA	28
1.3 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO.....	31
1.3.1 FASE ACTIVA.....	31

1.3.2 SOPORTE	31
1.3.3 PROMOTOR	32
Capítulo 2. Síntesis Química.....	33
2.1 SOPORTE	34
2.2 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES	36
2.2.1 SOPORTE GAMA ALÚMINA	36
2.2.2 IMPREGNACIÓN DEL NEODIMIO EN LA GAMA ALÚMINA	36
2.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	39
Capítulo 3. Caracterización.....	41
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	43
3.2 ANÁLISIS TEXTURAL	47
3.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N ₂	49
3.3 FT-IR DE PIRIDINA	53
3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	56
3.5 ANÁLISIS A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	58
Capítulo 4. Descomposición de metano	60
4.1 CATALIZADOR	61
4.2 CONVERSIÓN DE METANO	61
4.3. REACCIÓN.....	62
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	66
DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	66

ANÁLISIS TEXTURAL	69
FTIR DE LA ADSORCIÓN DE PIRIDINA	71
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TÉCNICA CONTRASTE Z)	73
REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DEL METANO	74
ANÁLISIS TÉRMICO (TPO)	77
<i>Conclusiones</i>	79
<i>Referencias</i>	80
 Artículos.....	80
 Libros	83

SIGLAS

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gama alúmina.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}$	Gama alúmina modificada con neodimio.
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Platino soportado en gama alúmina.
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}$	Platino soportado en gama alúmina modificada con neodimio
DCM	Descomposición Catalítica de Metano.
DRX	Difracción de Rayos X.
FT-IR	Infrarrojo por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared spectroscopy).
HAADF	Campo Oscuro Anular a Gran Ángulo, por sus siglas en inglés (High Angle Annular Dark Field).
HRTEM	Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución, por sus siglas en inglés (High Resolution Transmission Electron Microscopy).
TPO	Análisis a temperatura programada, por sus siglas en inglés (Temperature Programmed Oxidation)

RESUMEN

El presente escrito consiste en una investigación para obtener hidrógeno a partir de la descomposición de metano, para este objetivo se sintetizaron catalizadores soportados por impregnación vía húmeda de Platino soportados en gama alúmina y Platino soportados en gama alúmina modificada con 1 y 10% en peso de Neodimio (1% en peso de Platino), que fueron caracterizados por las técnicas de; Difracción de Rayos X, Adsorción-Desorción de N_2 , Infrarrojo por Transformada de Fourier de adsorción de Piridina, Microscopia Electrónica de Transmisión (contraste Z) y análisis térmicos (TPO).

Para la reacción los experimentos se llevaron a cabo utilizando el conjunto reactor tubular de cuarzo, horno eléctrico, un termopar tipo k y un lecho de catalizador de 0.05 g. La reacción se llevó a cabo a temperaturas de reacción de 400 hasta 750°C, con una previa activación del catalizador con nitrógeno y empleando CH_4 como reactivo.

Para detectar los gases de salida del reactor se empleó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 el cual analizó la producción de hidrógeno así como el porcentaje de conversión de metano.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas fuentes de energía para sustituir a los combustibles fósiles se ha convertido en una tarea de gran interés para la ciencia e industria. Entre las opciones destaca la del hidrógeno, que en fechas recientes ha despertado el interés de los investigadores.

Las ventajas del hidrógeno como fuente energética, no residen únicamente en el hecho de ser una materia prima prácticamente inagotable, cuyo calor de combustión con oxígeno (14.19×10^4 KJ/kg) es bastante superior al de los combustibles fósiles clásicos como la gasolina ($\sim 4.5 \times 10^4$ KJ/kg) sino que, además, su combustión no produce CO_2 , sino exclusivamente vapor de agua, lo que le convierte en un candidato ideal para la reducción del llamado “*efecto invernadero*”.

Uno de los métodos que existen para obtener Hidrógeno es a partir de la Descomposición de Metano. Este procedimiento se caracteriza por que se produce en una única etapa y puede ser directamente utilizada como alimentación en una pila de combustible (Muradov, & Veziroglu, 2005). Además, el carbono es capturado como un producto sólido con un alto valor comercial. La reacción de Descomposición de Metano ocurre a altas temperaturas y con cinéticas muy lentas. Debido a un fuerte enlace de C-H (440 kJ/mol) el Metano es una de las moléculas orgánicas más estables por lo que requiere temperaturas superiores a 1300 °C para romper dichos enlaces, por lo que se emplea una alternativa catalítica para disminuir la temperatura de reacción (Muradov, 2001). El desarrollo de nuevos materiales que sean aplicables en el mejoramiento de los procesos hasta ahora conocidos en la industria catalítica es una de las tareas de la ciencia en los tiempos modernos.

Recientemente se ve a la Descomposición Catalítica del Metano como la opción más viable para la producción de H_2 de alta pureza y no necesita sistemas de generación de vapor ni procesos de captura de CO y CO_2 como en los procesos convencionales (Muradov, 2001). Diferentes catalizadores de metales de transición se han utilizado para reducir la temperatura máxima de la descomposición térmica

del metano (Muradov, & Veziroglu, 2005). En el caso de la descomposición sobre catalizadores, la formación de depósitos carbonaceos depende de varios parámetros, como el metal usado como catalizador, su estructura cristalina, las interacciones metal soporte o la basicidad del soporte, entre otros. Así, existen estudios acerca de la actividad catalítica de varios metales (Cu, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir o Pt) sobre múltiples soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , C, ZnO , SiC , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , zeolitas, entre otros). La mayoría de los metales nobles reducen la formación de depósitos carbonaceos y muestran una elevada actividad (Zapata, Valenzuela, Palacios, & Torres, 2010).

El papel exacto y respectivo del metal y el soporte siguen siendo una cuestión clave para diseñar materiales mejorados, capaces de satisfacer los requisitos de temperaturas moderadas. Los métodos y las técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son muy importantes, la composición química del catalizador es un factor determinante en su actividad. (Baronetti, De Miguel, Scelza, Fritzler, & Castro, 1985).

En el presente trabajo se eligió el catalizador de Platino soportado en gama alúmina modificada con neodimio, para disminuir la temperatura de la reacción de Descomposición del Metano, con la finalidad de obtener H_2 .

MARCO TEÓRICO

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE METANO

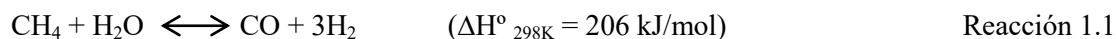
Uno de los principales obstáculos para la producción a escala comercial del hidrógeno es el método de producción que se utiliza. A pesar de existir otras sustancias para su producción, el metano sigue siendo a mediano plazo el más viable, dado las tecnologías disponibles, la inversión económica y el cuidado del ambiente que este ofrece.

El CH₄ es una molécula saturada, simétrica y no polar por lo que la hace muy estable. Este gas se puede obtener a partir de dos fuentes principales; del gas natural, que es uno de los más abundantes de los combustibles fósiles, y el biogás (Farhad, Younessi-Sinaki, & Golriz, 2008).

Los procesos más comunes para que se pueda llevar a cabo la producción de hidrógeno a partir del *metano* (Lunsford, 2000) son:

- Reformado de metano con vapor de agua

Actualmente, el método más establecido de la producción de hidrógeno y gas de síntesis, a partir de metano, es a través de reformado con vapor (Simpson, & Lutz, 2007).



Debido a la naturaleza endotérmica de la Reacción 1.1, se necesitan altas temperaturas y altas presiones de vapor para obtener una alta conversión de metano, lo que implica que debe suministrarse calor al sistema (Muradov, 1998).

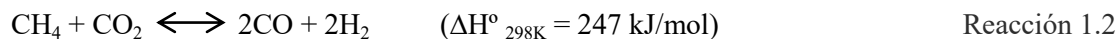
A nivel industrial, el ajuste de la relación H₂/CO hasta un valor adecuado, se lleva a cabo por medio de la reacción de desplazamiento con vapor (en inglés, water gas shift o WGS), en la que se producen H₂ y CO₂, y que añade un coste sustancial al proceso global. Las condiciones de operación de las reacciones de reformado y de desplazamiento con vapor pueden variar ligeramente, pudiendo incluso llevarse a

cabo cada una de ellas en varias etapas, en función del producto final (Rostrup, Sehested, & Norskov, 2002).

Los catalizadores más empleados a nivel industrial en la reacción de reformado con vapor son los basados en níquel. Las principales causas de desactivación de los catalizadores metálicos son la sinterización y el bloqueo a causa de los depósitos de carbono. Para evitar este último fenómeno, a nivel industrial se trabaja con exceso de vapor de agua, lo que implica mayores costes de operación y mayor consumo energético.

- Reformado de metano con CO₂

También nombrado reformado seco de CH₄ (Reacción 1.2), se considera una alternativa prometedora al reformado con vapor. Se trata de una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Termodinámicamente, puede ocurrir a temperaturas superiores a 640 °C pero, para obtener conversiones razonables se necesitan temperaturas superiores a los 800 °C (Wang, Lu, & Millar, 1996; Bradford, & Vannice, 1999).

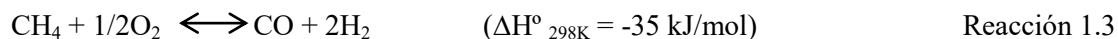


El proceso de reformado con CO₂ es potencialmente beneficioso para el medioambiente, ya que permite convertir dos gases de efecto invernadero, especialmente dióxido de carbono, en materia prima útil y valiosa (Bradford, & Vannice, 1999; Ross, 2005).

Al igual que el reformado con vapor, el reformado de metano con CO₂ se lleva a cabo sobre catalizadores. El principal inconveniente de que el reformado seco de metano no se ha implementado a nivel industrial es que no existen catalizadores comerciales efectivos. Los catalizadores convencionales se desactivan a causa de los depósitos carbonosos y se envenenan con azufre y otras impurezas presentes en la alimentación. Para evitar la formación de depósitos de carbono, deberían emplearse temperaturas superiores a 750 °C y relaciones CH₄/CO₂ menores que la unidad. Sin embargo, desde un

punto de vista industrial es deseable operar a temperaturas inferiores y con relaciones próximas a la unidad. (Ross, 2005).

- Oxidación parcial de metano

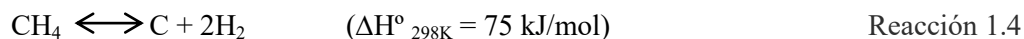


La oxidación parcial presenta la ventaja de ser una reacción exotérmica (Reacción 1.3). No obstante, si se opera sin catalizador, son necesarias altas presiones y temperaturas. Además, aunque la reacción de oxidación parcial está termodinámicamente favorecida, las selectividades se ven afectadas por la formación de H_2O y CO_2 , resultantes de la oxidación total del metano (Wang, Lu, & Millar, 1996). Frente al reformado con vapor, el proceso de oxidación parcial precisa de un sistema más simple. La combinación de una elevada conversión de metano y alta velocidad espacial da lugar a la liberación de gran cantidad de calor, que puede dañar el catalizador y convertir el proceso en peligroso y difícil de controlar (Wang, Lu, & Millar, 1996).

Con el uso de O_2 puro evita el problema de coquización, pero requiere la separación de oxígeno del aire e implica los peligros de la manipulación de grandes cantidades de oxígeno sin diluir, así como mezclas de O_2 / CH_4 . La explosión en la planta de Shell F-T se produjo en la instalación de separación de oxígeno (Muradov, 2001).

- Descomposición de CH_4

Una alternativa atractiva, que ha recibido recientemente mayor atención, es la descomposición de metano (Muradov, 2001), se plantea como el mejor proceso para la producción de hidrógeno en una única etapa y sin emisiones de CO o CO_2 (Reacción 1.4). El proceso es ligeramente endotérmico, de manera que si una parte del H_2 producido (aproximadamente un 14%) se quemara para obtener el calor necesario en el proceso, las emisiones potenciales de dióxido de carbono podrían eliminarse (Muradov, 1998).



La Descomposición de metano, se favorece a temperaturas altas y concentraciones bajas de metano. Por cada mol de metano se formaran dos moles de hidrógeno y un mol de carbono, siendo entonces la relación de conversión de 1:2. La conversión del metano es termodinámicamente factible a temperaturas superiores a 580°C, dado que el rendimiento de conversión a hidrógeno es significativo y rentable en esta zona de temperaturas (Sosa, Silverira, & Fushimi, 2002).

Durante la descomposición del Metano es necesario aplicar temperaturas entre los 1200 y 1700°C, característica que representa inconvenientes para la aplicación comercial de este proceso. El empleo de catalizadores metálicos reduce la temperatura de operación hasta los 700° o menos (Muradov, 1998; Moliner, Suelves, Lázaro, & Moreno, 2005). Los catalizadores tradicionalmente usados para la descomposición catalítica de metano (DCM) se basan en metales de transición del grupo VIII, tales como Ni, Fe y Co , permitiendo reducir la temperatura de operación hasta 700 °C, pero el catalizador se desactiva rápidamente a causa de los depósitos de carbono (Muradov, 1998; Moliner, Suelves, Lázaro, & Moreno, 2005). Los metales nobles han mostrado la mayor actividad en la descomposición de metano y producción de hidrógeno (Spiess, Steven, Kanji, & Matsumoto, 2004).

Durante el proceso el carbono se acumula en el catalizador, y el hidrógeno gaseoso libre de impurezas abandona el reactor. Posteriormente por medio de una corriente de aire se regenera el catalizador, liberándolo del depósito de carbono al reaccionar con el oxígeno del aire. Respecto de la pureza del carbono que se forma, la DCM genera como subproductos una mezcla de carbón y catalizador, no carbón puro, como el que se requiere en las aplicaciones tecnológicas. Es por eso que la DCM compite con las tecnologías convencionales de la producción de H₂, y la ruta no catalítica de la Descomposición de Metano (pirolisis) en la producción de carbón puro (Catherine, & Gregorie, 2002).

La oxidación parcial y el reformado con CO₂ se presentan como las principales alternativas al reformado con vapor para la conversión de metano a gas de síntesis (Hu, & Ruckenstein, 2004),

mientras que la descomposición catalítica de metano se considera como alternativa para la producción de hidrógeno (Muradov, 1998).

CLASIFICACIÓN CATALÍTICA

En la mayoría de los procesos químicos se requiere al menos un proceso catalítico, es decir, el uso de un “catalizador”, una entidad que cambia la velocidad de una reacción química tomando parte íntima en ella pero sin llegar a ser un producto. De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes; catálisis enzimática, homogénea y heterogénea.

- Catálisis enzimática:

La mayoría de las reacciones que ocurren en los sistemas vivos son catalizadas por proteínas conocidas con el nombre de enzimas. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

A veces las enzimas son inactivas catalíticamente, si no se encuentran en presencia de ciertos iones metálicos. A la luz de muchos estudios se ha logrado establecer que no toda la molécula de la proteína presenta actividad catalítica, sino únicamente una región relativamente pequeña, la cual se denomina *centro activo* implicando un número de etapas de las cuales puede incluir interacciones complejas entre varios grupos de las moléculas de la enzima y el sustrato. En las reacciones catalizadas por enzimas las velocidades de reacción, así como los mecanismos se ven afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura. Algunas de las funciones de las enzimas son:

- Favorecen la digestión y la absorción de los nutrientes.
- Eliminan el dióxido de carbono de los pulmones.
- Regulan el peso corporal.
- Reducen el daño ocasionado por toxinas.

- Catálisis homogénea:

Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

Algunos de los procesos más importantes en su aplicación industrial que utilizan complejos organometálicos son:

- Polimerización de olefinas: polietileno
- Adición de olefinas: polibutadieno
- Oxidación de olefinas: óxido de propileno
- Polimerización-condensación: fibra de poliéster

Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales.

- Catálisis heterogénea:

La catálisis heterogénea, la más importante desde el punto de vista industrial, tiene lugar en sistemas de reacción polifásicos, donde la reacción se produce en la interfase y al menos uno de los reactivos debe ser absorbido químicamente.

El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se

lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Un catalizador homogéneo puede ser másico o soportado. En los catalizadores másicos; la masa constituye la fase activa, se puede agregar algún promotor para incrementar la actividad y/o selectividad y no necesita soporte para ejercer su función. Los catalizadores soportados, suele estar formado por tres componentes: La fase activa; Es la responsable de la actividad catalítica. El promotor; Modifica las propiedades del soporte y/o de la fase activa. Y el soporte; Su función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa, aumenta el área específica del catalizador y por consiguiente aumenta la actividad específica, pues a mayor área de contacto con la parte activa, mayor conversión a productos de reacción.

Los catalizadores másicos poseen áreas específicas de 20 a 40 m²/gr. de catalizador, sin embargo, los catalizadores soportados tienen áreas mucho mayores (superiores a 250 m²/gr. de catalizador) [18]. Los tratamientos térmicos en un catalizador másico afectan sus propiedades físicas; por ejemplo; el negro de Pt con área específica de 19.5 m²/gr. sometido a una temperatura de 150° C, reduce su área específica hasta 7.8 m²/gr. Cuando esté catalizador es soportado en alúmina, es necesaria una temperatura mayor a 600°C para alterar su área específica. La principal ventaja será la dispersión de pequeños cristales a través de toda la red porosa del soporte, y por consiguiente obtener grandes áreas de superficie del metal activo. Otra de las ventajas es la disipación del calor de reacción para retardar la sinterización de los cristales metálicos que se encuentran en la superficie del soporte.

Debido a que la catálisis heterogénea es de interés para este trabajo se retomará el tema en el primer capítulo.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Un catalizador está definido por la descripción detallada de la forma de su preparación, es decir, las propiedades físicas y químicas, serán determinadas por el modo que se haya seguido para su elaboración.

La escasa información que existe sobre procedimientos detallados de fabricación, está contenida en la literatura de patentes. Sin embargo, se conocen métodos generales de preparación, base de partida para el eventual desarrollo de un determinado catalizador.

El procedimiento general para la preparación de los catalizadores consta de los siguientes pasos:

- Selección de materias primas
- Purificación de las mismas
- Conversión al compuesto deseado
- Confección de la forma deseada y Activación.

Los principales métodos para la preparación de catalizadores son:

Intercambio iónico. En este método se lleva a cabo una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o catión (cuya actividad es conocida en catálisis homogénea), se pone en contacto con el material que se ha de emplear como soporte y con el cual el ión liberado en solución establece un enlace químico para su posterior reducción.

Coprecipitación, Este método incluye la precipitación simultánea del metal y el soporte en solución.

Precipitación o formación de geles. Basado en la precipitación de los componentes deseados para la formación del catalizador, los cuales se encuentran en solución. La precipitación se llevará a cabo por medio de un agente precipitante. Posteriormente se realiza un lavado, secado, calcinación y activación.

Impregnación. Sheng-yi y col (Lee, & Aris, 1985), explican este método, el cual involucra un procedimiento fácil y consiste en el llenado de los poros de un soporte con una solución de la sal del metal activo. Se evapora el solvente que existe en exceso, que por lo general es agua, y por último se aplican los tratamientos térmicos de calcinación y reducción. El contenido metálico está en función de la concentración de la solución utilizada.

Los pasos más importantes son los siguientes:

- Impregnación del metal activo; Se ponen en contacto cierta masa del soporte ya calcinado, con la solución acuosa que contiene al metal activo.
- Secado; Cuando el disolvente ha sido evaporado la muestra es secada en un horno o una estufa.
- Calcinación; En una gran cantidad de casos la sal del precursor metálico que queda impregnada en el soporte debe ser descompuesta para formar los óxidos correspondientes al metal. La calcinación se lleva a cabo por medio de un tratamiento térmico manteniendo un flujo de aire.
- Activación del catalizador; La activación es un proceso donde se limpia la superficie del catalizador con ayuda de un agente reductor (generalmente H_2).

El método para la preparación del catalizador fue puesto en práctica por Blanco y Herrero (Herrero, Blanco, Esteruelas, & Oro, 1990), a partir de la idea de Yermakov (Yermakov, & Kuznestov, 1980) de preparar catalizadores heterogéneos, empleando óxidos como soportes. De esta forma se logran partículas metálicas de pequeño tamaño y estructura uniforme que son depositadas en la superficie del soporte, generando un alto número de centros activos. Es por lo tanto un método muy adecuado para la incorporación de metales nobles, ya que se requiere un porcentaje bajo del mismo, a la vez que se obtiene una alta dispersión (Pajares, & Reyes, 1981).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente se vive una crisis energética y ambiental, lo que obliga a buscar nuevas alternativas que sustituyan de manera progresiva a las ya existentes, principalmente a los combustibles fósiles. Ante esta problemática, se presenta la siguiente investigación, ofreciendo un nuevo enfoque, basado en el hidrógeno. El cual ofrece una serie de ventajas tanto ambientales, como económicas y tecnológicas para su obtención.

Este escrito propone la Descomposición Catalítica del Metano. A pesar de existir bibliografía relacionada con este tema, aún no se encuentra un sistema catalítico que cumpla con los requerimientos de actividad y estabilidad para esta reacción, la mayor parte de los catalizadores se desactivan fácilmente por el carbón formado en su superficie. Esta problemática sugiere la búsqueda de catalizadores más eficientes.

HIPÓTESIS

Con la adición de Neodimio se espera mejorar la estabilidad catalítica y la resistencia al depósito de carbono en la superficie del metal activo (Pt) en la reacción de descomposición del metano, mientras que la fase activa inhibirá el depósito de coque al reducir el tamaño de sus partículas.

Se pretende que con la utilización de Pt como metal activo se promueva el rompimiento del enlace C-H para facilitar la deshidrogenación del metano y aumentar la cantidad de H₂ producido.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener hidrógeno a partir de la descomposición de metano utilizando los catalizadores de platino soportados en γ -alúmina modificado con neodimio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar los catalizadores de Platino/ γ -alúmina, Platino/ γ -alúmina modificada con neodimio al 1 y 10% en peso.
- Caracterizar los soportes por el método de Difracción de Rayos X, adsorción-desorción de N₂ y FT-IR de piridina.
- Caracterizar los catalizadores por Difracción de Rayos X, adsorción-desorción de N₂, FT-IR de piridina, Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM aplicando la técnica de Contraste Z para determinar los tamaños de las partículas del metal depositado) y después de la reacción de DCM hacer análisis térmicos (TPO).
- Encontrar las condiciones óptimas de temperatura de la reacción en la descomposición de metano para lograr un mayor rendimiento en la obtención de hidrógeno.
- Analizar el efecto de la adición de neodimio en los diferentes catalizadores.

Capítulo 1

Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada *catalizador*, que es capaz de hacer que un sistema químico alcance más rápidamente su estado de equilibrio, sin alterar sus propiedades, ni consumirse durante el proceso, un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica química y su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determina reacción, o la inhibición de reacciones no deseadas.

1.1 CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR

- a) No debe ser ni reactivo ni producto, por lo tanto no aparecerá en la ecuación global de la reacción química.
- b) Son eficaces incluso si existen en pequeñas cantidades en el sistema químico.
- c) Se recupera al final del proceso en el mismo estado en el que se ha introducido, es decir, que podría volver a utilizarse de nuevo.
- d) No altera las variables termodinámicas del proceso, porque el catalizador ni aporta ni consume energía del sistema; no cambia la Entalpía (ΔH), Entropía (ΔS) o la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción.
- e) Un proceso que no sea espontáneo no será favorecido por la presencia de un catalizador.
- f) En general, los catalizadores son específicos, es decir, aceleran sólo una reacción concreta y no el resto.
- g) Los catalizadores no inician la reacción, sólo aceleran una reacción que se producía lentamente.
- h) Acelera por igual la reacción directa e inversa. El catalizador conduce la reacción más rápidamente al estado de equilibrio por ambos sentidos.

Los catalizadores disminuyen la energía de activación, que necesita la reacción, para que esta ocurra. Los reactivos son "activados" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado", el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación. (Blanco, & Linarte, 1976). La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad (k). A su vez esta constante depende de la temperatura.

La forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Dónde:

k = Constante de velocidad

k_0 = Factor preexponencial

E_a = Energía de activación

R = Constante de los gases ideales

T = Temperatura [K]

El término k_0 o factor preexponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases.

En el Gráfico 1 se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina exotérmica. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería endotérmica. (Blanco, & Linarte, 1976).

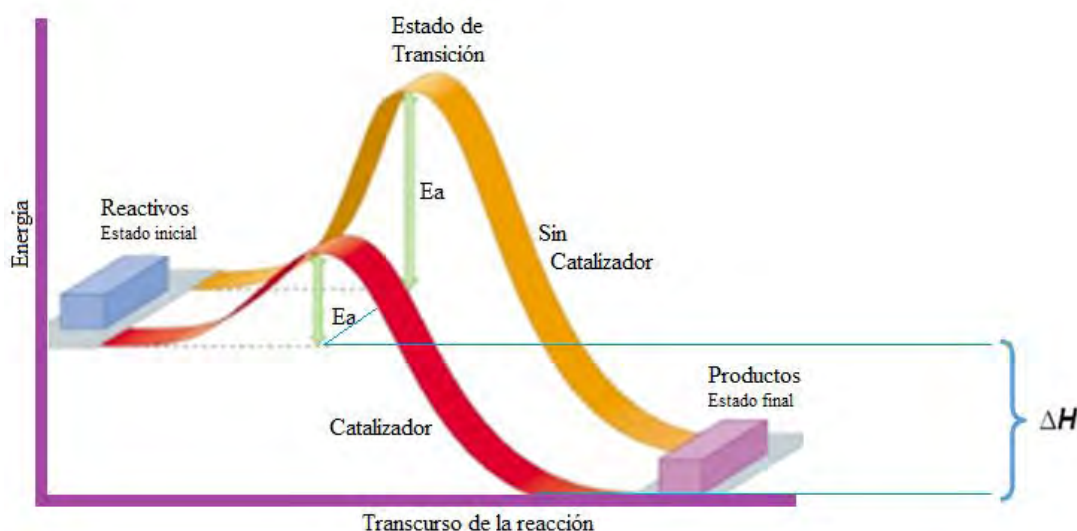


Gráfico 1. Energía de Activación en una reacción exotérmica

El diseño de catalizadores consiste en optimizar las propiedades químicas, catalíticas, físicas y mecánicas de las partículas. Un catalizador funciona satisfactoriamente si su estructura y composición están optimizadas. Hay que tener en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas como muestra la Figura 1, en el Triángulo de diseño del catalizador de Richardson. (Carballo, 2002). Por ejemplo la actividad aumenta con la porosidad, ya que mejora el acceso de los reactivos, y con la superficie, al aumentar el área disponible para la reacción. Sin embargo, el área superficial disminuye al aumentar la porosidad.



Figura 1. Propiedades de los catalizadores

1.1.1 PROPIEDADES CATALÍTICAS

Las propiedades catalíticas son la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. Son propiedades dinámicas ya que suelen modificarse con el tiempo de uso del catalizador.

Actividad catalítica. Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción química o consumo de los reactivos. Induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico. La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos sino que experimenta desactivación, es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. La desactivación del catalizador en ocasiones se debe a:

- Envenenamiento. Se da cuando ciertas moléculas presentes en el medio de reacción (venenos) se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, disminuyendo el número de sitios disponibles para la reacción principal.
- Ensuciamiento. Se debe al depósito de residuos carbonosos que quedan retenidos fuertemente en la superficie del catalizador, bloqueando parte de los centros activos (quedan depositados sobre los centros o bien tapan el acceso a los poros sobre los que están fijados los centros).
- Envejecimiento. Se debe a procesos de degradación de la estructura del catalizador en las condiciones de reacción (reducción de la superficie específica por estrechamiento o cierre de poros), que reduce el número de centros activos accesibles del catalizador.
- Sinterización. La desactivación por sinterización se debe al crecimiento o aglomeración de los cristales metálicos (centros activos) durante la reacción.

Selectividad. Se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados. Es la propiedad que permite modificar solamente la velocidad de una reacción determinada, no afectando a las demás. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes y de la naturaleza del catalizador, por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.

Estabilidad. Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, está referida al mantenimiento durante el periodo de operación, de niveles de actividad y selectividad. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Una vez que se alcanza un nivel de desactivación elevado, los catalizadores deben ser regenerados o reemplazados.

1.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS

Resistencia mecánica de la partícula (kg cm^{-2}): Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.

Volumen de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): Es el volumen de los poros comprendido en un gramo de catalizador sólido. Y se pueden clasificar en: Volumen de macroporos, mesoporos y microporos.

Tamaño de los poros (nm): La IUPAC establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos (Anderson, & Dawson, 1976):

- Macroporos: con ancho de poro superiores a los 50 nm.
- Mesoporos: con ancho de poro entre 2 y 50 nm.
- Microporos: con ancho de poro menores a 2 nm

Superficie específica: Es la superficie total (incluida la del interior de los poros) comprendida en un gramo de catalizador.

1.1.3 PROPIEDADES QUÍMICAS

Concentración de centros activos: Número de centros activos por gramo de catalizador. Superficie cubierta de centros activos por gramo de sólido.

Acidez: La acidez de un catalizador es importante debido a que diversas reacciones son sensibles a estos sitios; como ejemplos se encuentran la isomerización, deshidratación catalítica y la deshidrogenación. Para determinar la naturaleza ácida de los materiales se emplea un compuesto que adquiere comportamiento anfótero es decir, ácido o base según el medio en el que se encuentre. El uso de esta técnica proporciona la concentración de sitios ácidos y el tipo Lewis y/o Brönsted.

- Centros Lewis: capacidad para capturar electrones.
- Centros brönsted: capacidad para dar protones (H).

1.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de la reacción que estos llevan a cabo condujo a Roginskii a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas (Fuentes, & Díaz, 1959).

Tabla 1. Catalizadores sólido recopilados por Roginskii.

<i>Tipos de sólidos</i>	<i>Reacciones</i>	<i>Catalizador</i>
Conductores	Hidrogenación, Deshidrogenación, Hidrólisis.	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores Óxidos y sulfuros	Oxidación, Deshidrogenación, Desulfuración.	NiO, ZnO, MnO ₂ , CrO ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Aislantes Óxidos	Deshidrogenación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización, Polimerización, Craqueo, Alkilación	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Zeolitas

La Tabla 1. Muestra que los metales de transición (Fe, Ni, Pt, Pd, etc.) son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (Hidrogenación, Deshidrogenación, Hidrogenólisis) esto se debe a que esas moléculas interaccionan fácilmente con la superficie de esos metales.

Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (Al₂O₃), la sílice (SiO₂) y la magnesia (MgO), los cuales no interaccionan mucho con el oxígeno siendo malos catalizadores de oxidación, sin embargo, estos óxidos interaccionan fácilmente con el agua siendo buenos catalizadores de *Deshidrogenación*.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador, el sistema reaccionante se observa en la superficie y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de *adsorción*. (Fijación en la superficie de un sólido).

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor. Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un arreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o *quimisorción*.

Algunas de las características de la quimisorción son:

- Hay especificidad; sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
- La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le llama *adsorción física* o

fisisorción. Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la Tabla 2 (Fuentes, & Díaz, 1959).

Tabla 2. Criterios de la diferencia entre quimisorción y fisisorción.

Criterio de distinción	Adsorción química	Adsorción física
Calor de adsorción	40-800 kJ / mol	8-20 kJ / mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Depende de la E_a	Depende del punto de ebullición
Numero de capas formadas	Una	Más de una

La adsorción es un fenómeno que se explica perfectamente utilizando un diagrama de energía potencial contra distancia a la superficie; tal diagrama se denomina de Lennard-Jones (Fuentes, & Díaz, 1959), en la Figura 2. Por ejemplo al aproximarse la molécula de hidrógeno a la superficie se sigue el camino A; a una cierta distancia las fuerzas de atracción y repulsión se minimizan y la molécula se estabiliza con cierto potencial. En este momento ocurre la adsorción física, y la cantidad de energía potencial cedida es el calor de adsorción física (E_p).

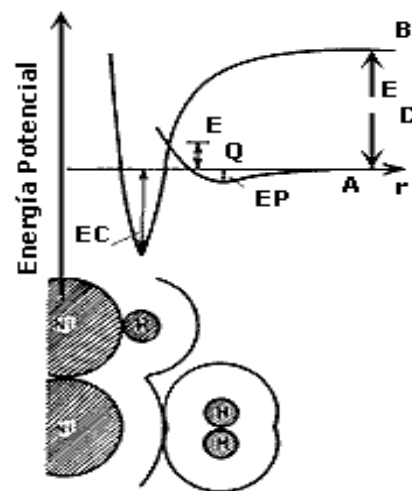


Gráfico 2. Curva de energía potencial para la adsorción de hidrógeno en níquel.

1.3 COMPONENTES DE UN CATALIZADOR HETEROGÉNEO.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales (Figura 2). La fase activa, el soporte y el promotor.

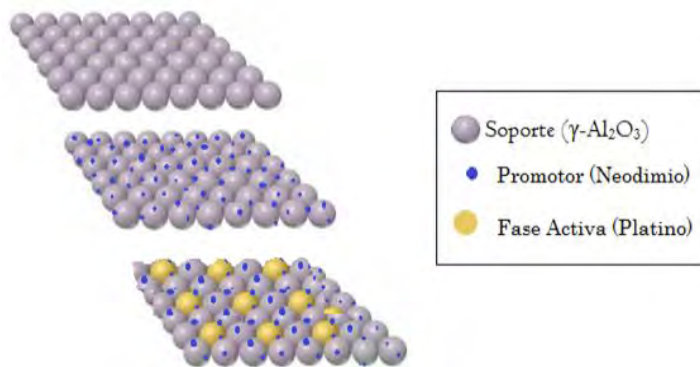


Figura 2. Componentes de un catalizador

1.3.1 FASE ACTIVA

La fase activa, como su nombre lo indica, es la fase directamente responsable de la actividad catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Se caracteriza por que ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un *soporte* son por lo general metales y semiconductores (para dispersar, estabilizar y proporcionarle buenas propiedades mecánicas), ya que esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados (másicos).

1.3.2 SOPORTE

Originalmente la intención de soportar la fase activa fue solo proporcionar un aumento en el área expuesta por dichas especies. El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un

área superficial por gramo elevada. Como se muestra en la Tabla 3. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas. Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Su función es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa. Debe tener una elevada área superficial, una adecuada distribución de tamaños de poro y una buena estabilidad térmica.

Tabla 3. Algunos soportes más utilizados en el área de catálisis

Soporte	Superficie específica (m^2g^{-1})	Volumen de poros (cm^3g^{-1})	Tamaño de poro (nm)
Alúmina	100 - 300	0,4 - 0,5	6 - 40
Sílice	200 - 600	0,4	3 - 20
Zeolitas	500 - 1000	0,5 - 0,8	0,4 - 1,8
Carbón activo	500 - 1500	0,6 - 0,8	0,6 - 2

1.3.3 PROMOTOR

El promotor, es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Pueden ser poco activas o no activas, pero adicionadas a un agente activo o al soporte en pequeñas proporciones, aumenta significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor; si bien en algunos casos se ha observado intervenciones de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos ha sido de tipo químico o electrónico que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador.

Capítulo 2

Síntesis Química

La síntesis, consiste en obtener un compuesto químico, a partir de los elementos o las sustancias más simples que lo conforman, esto se debe a que existe un rompimiento de enlaces químicos en los reactivos y formación de otros enlaces, dando origen a nuevas especies.

2.1 SOPORTE

La alúmina (Al_2O_3) es el *soporte* comercial más empleado debido a las características que adquiere cuando se adiciona la fase activa. Puede tener gran área superficial y adecuados volúmenes de poro. Estas características permiten lograr una buena dispersión metálica, evitando la aglomeración de partículas metálicas (fase activa). Debido a que el conocimiento sobre este material se ha incrementado y diferentes tipos de especies han sido aisladas e identificadas, se ha demostrado que los catalizadores soportados sobre las diferentes clases de alúminas, tienen diferentes propiedades catalíticas (Zwinkels, Sven, & Govin, 1993).

La alúmina puede presentar fases de transición, por lo que se conoce con el término de alúmina de transición. Cada una de estas fases está denominada por una letra griega: theta [θ], delta [δ], alfa [α] y gamma [γ]. La naturaleza del producto obtenido durante la calcinación depende del tipo de hidróxido precursor como lo son la gibbsita, bayerita y boehmita. Durante la deshidratación de estos materiales, se presentan cambios severos en las propiedades de los sólidos.

Las alúminas más importantes en la catálisis heterogénea son la gamma por su estabilidad y la theta por su acidez. Además, su punto de fusión es ligeramente superior a los 2000°C , característica deseable en un soporte, produciendo una mayor estabilidad térmica.

Los usos principales de la alúmina en la catálisis heterogénea son:

a) Como soporte en catalizadores mono o bimetálicos. El papel de la alúmina es diluir y dispersar homogéneamente el metal, así como estabilizar la dispersión metálica contra la aglomeración y la sinterización.

b) Como catalizador activo. La alúmina posee propiedades adsorbentes y es capaz de activar ciertos enlaces tales como: hidrógeno-hidrógeno o carbono-hidrógeno.

La fase gama de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se obtiene al calcinar la boehmita en el rango de temperatura de 500 a 700°C y cambia a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si se continúa la calcinación hasta 1100°C ó más como se muestra en la Figura 3.

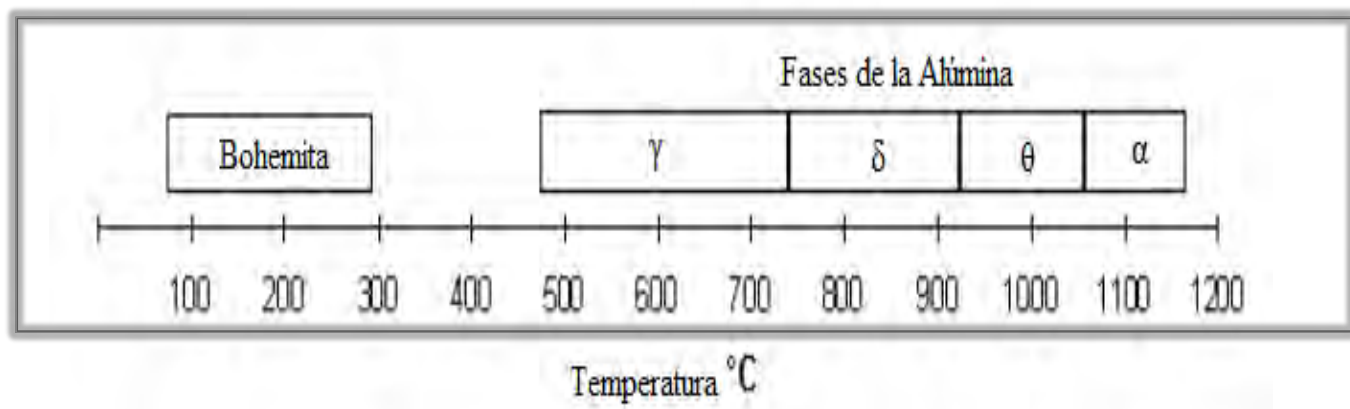


Figura 3. Diagrama de cambio de fases de alúmina

El soporte con gran área superficial como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (248 m²/g) pueden ayudar a mantener gran área de superficie metálica a altas temperaturas, evitar el depósito de carbón en la superficie metálica, evitar la sinterización del metal activo, aumentar la estabilidad térmica y la resistencia al envenenamiento. Para la estabilización del soporte y la fase activa se emplea el uso de óxidos de tierras raras que ha sido descrito como una de las mejores alternativas en la literatura (Navarro, Álvarez, Rosa, & Fierro, 2006).

Diversos científicos han investigado la estabilización de las alúminas de transición por adición de cationes de elementos alcalinotérreos y tierras raras (Skoog, & Leary, 1994). Los resultados de estos estudios, muestran la eficiencia de compuestos de la serie de los lantánidos, como el Neodimio, es buen estabilizador de las propiedades físicas para su empleo en catalizadores.

2.2 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES

2.2.1 SOPORTE GAMA ALÚMINA

La γ - Al_2O_3 se preparó a partir de Boehmita Catapal B, secada a 120°C durante 12 horas. (Figura 4)

Después del procedimiento de secado, el sólido se calcinó en un reactor de cuarzo con lecho fijo en flujo de aire de 60 mL/min durante 24 horas. Empleando una rampa de temperatura de 25°C a 650°C con una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, se enfrió el sistema a temperatura ambiente con la misma velocidad, manteniendo el flujo de aire en 60 mL/min.



Figura 4. Estufa y reactor donde se llevó a cabo la calcinación

2.2.2 IMPREGNACIÓN DEL NEODIMIO EN LA GAMA ALÚMINA

Los soportes con diferentes contenidos de Neodimio se prepararon por el método de impregnación vía húmeda. La Boehmita Catapal B se impregnó con la cantidad necesaria en una solución acuosa de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener el 1 y 10% en peso.

Con el siguiente procedimiento:

Impregnación.

Se coloca Boehmita Catapal B en un matraz de bola con 50 mL de agua destilada. La sal de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se disuelve en la mínima cantidad de agua; esta solución se agrega a la de Boehmita y se deja en agitación durante 3 horas (Figura 5), en un rotavapor a 30 rpm, en baño maría a 60°C y un vacío de 72 milibar, hasta que el agua se evapora.



Figura 5. Agitador magnético y Rotavapor Büchi R-205

Secado.

Cuando el agua ha sido evaporada, la muestra es secada en un sistema convencional (estufa) a una temperatura de 120°C durante un tiempo aproximado de 12 horas (Figura 6).



Figura 6. Estufa Oven Series 9000

Calcinación

Cada soporte con diferente contenido de neodimio se coloca en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlo a 650°C en flujo de aire de 60 mL/min, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2°C/min; durante 5 horas, concluida la calcinación, el sistema se enfría a temperatura ambiente con flujo de aire (Figura 7).



Figura 7. Horno, controlador de temperatura y reactor para llevar a cabo la calcinación y reducción

Obteniendo los siguientes soportes:

- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ gama alúmina
- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ –Nd 1% gama alúmina modificada con Nd al 1% en peso
- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ –Nd 10% gama alúmina modificada con Nd al 10% en peso

2.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

Para la síntesis de los catalizadores, se impregnaron los soportes vía húmeda empleando ácido hexacloroplatínico (Strem Chemicals al 99.9 %). El porcentaje de platino impregnado fue del 1% en peso con respecto al soporte.

Impregnación

El soporte se coloca en un matraz de bola con 50 mL de agua en agitación magnética por 3 horas, y se va adicionando el $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ requerida para un contenido de 1% en peso, disuelto en la mínima cantidad de agua; en un rotavapor a 65 rpm, el agua se evapora empleando baño maría a 60°C y un vacío de 72 milibares (Figura 5).

Secado

Cuando el agua ha sido evaporada, la muestra es secada en una estufa a una temperatura de 120°C durante 12 horas (Figura 6).

Calcinación

En una gran cantidad de casos, la sal del precursor metálico que queda impregnada en el soporte debe ser descompuesta para formar los óxidos correspondientes al metal. Este proceso se lleva a cabo por medio de un tratamiento térmico en presencia de aire. De la misma forma que se hizo con los soportes, los catalizadores se introducen en un reactor de cuarzo con lecho fijo para calcinarlos a 650°C en flujo de aire de 60 mL/min durante 5 horas, empleando una rampa de calentamiento con una velocidad de 2°C/min; iniciando de temperatura ambiente a 120°C se mantiene en esa temperatura durante 1 hora, después, se incrementa la temperatura hasta 650°C, manteniéndola así durante 5 horas. Una vez concluida la calcinación el sistema se enfría a temperatura ambiente manteniendo el flujo de aire a 60 mL/min (figura 7).

Reducción

La activación es un proceso mediante el cual reduce el metal activo con ayuda de un agente reductor

La velocidad de calentamiento es muy importante pues asegura que no se presente el fenómeno de sinterización durante el proceso de activación. En el presente caso, los catalizadores se reducen en flujo de H_2 de 60 mL/min, a 500°C durante 5 horas, temperatura que se logra empleando una velocidad de calentamiento de 2°C/min. El descenso de la temperatura se realiza lentamente sin eliminar el flujo, hasta alcanzar la temperatura ambiente (figura 7)

Obteniendo los siguientes catalizadores:

- Pt/ γ - Al_2O_3 Platino soportado en gama alúmina
- Pt/ γ - Al_2O_3 -Nd 1% Platino soportado en gama alúmina modificada con Nd al 1% en peso
- Pt/ γ - Al_2O_3 -Nd 10% Platino soportado en gama alúmina modificada con Nd al 10% en peso

Capítulo 3

Caracterización

La caracterización se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Obteniéndose esta información a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal.

La caracterización de los catalizadores es esencial para la comprensión de su operación y para comparar su funcionamiento con otros catalizadores. Existe para ello distintas técnicas de caracterización de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez que se conocen las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones. El soporte puede estabilizar estados de oxidación que de otra forma no persistirían bajo determinadas condiciones de reacción (Ohta, Goto, & Teshima, 1980).

Para la caracterización estructural y textural de los materiales en este trabajo, se han empleado las técnicas que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Técnicas de caracterización.

<i>Técnica analítica</i>	<i>Información</i>
Difracción de rayos X (DRX)	Especies cristalinas
Adsorción-desorción de N ₂	Tamaño de poros
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	Presencia de grupos funcionales y efectos electrónicos
Microscopía electrónica de transmisión (Contraste Z)	Tamaño de partícula metálica
Análisis a temperatura programada (TPO)	Especies carbonaceas

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Un cristal puede considerarse como una agrupación ordenada y periódica de átomos. Todos ellos, al ser alcanzados por un haz de rayos X, lo difracta simultáneamente. En general las ondas disipadas se interfieren destructivamente, pero sólo ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. A este fenómeno de interferencia constructiva se le conoce como difracción. Estas direcciones privilegiadas están únicamente condicionadas por la geometría de la red cristalina, mientras que la intensidad de los haces difractados depende del tipo y forma de agruparse de los átomos en el cristal. Por ello el estudio de la geometría y la intensidad de la difracción permiten la determinación de la estructura cristalina. La luz está compuesta por ondas electromagnéticas de la misma naturaleza que los rayos X, por lo que estos se difractan en forma similar.

El método de difracción de rayos X (DRX) consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, recogiendo la intensidad de los rayos reflejados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg (Skoog, & Leary, 1994).

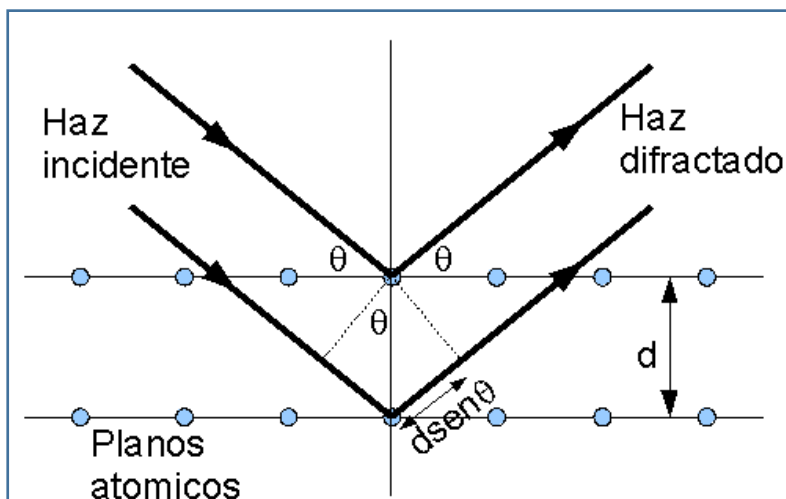


Figura 8. Difracción de Rayos X

Como podemos ver en la Figura 8, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d \sin \theta$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3...$$

Donde

d, es la distancia interplanar del cristal

n, orden de refracción, (número entero)

θ , ángulo de incidencia.

Los análisis de DRX cobran importancia analítica debido a que no existen dos sustancias químicas cristalinas cuyos espacios interplanares sean idénticos en todas las direcciones análogas. Se tiene entonces que un análisis DRX sirve principalmente para la identificación de los compuestos cristalinos.

El uso de DRX proporciona información de la estructura cristalina y ayuda a identificar las fases presentes en el material, lo que nos da una idea de la homogeneidad del mismo y permite comprobar si se obtuvo la fase del material deseado. Para el cálculo del tamaño promedio del cristal se emplea la ecuación de Scherrer (Azároff, & Erger, 1958).

$$\tau = \frac{\kappa \lambda}{FWHM \cos \theta}$$

Donde:

τ ; Tamaño promedio del Cristalito.

κ ; Factor de forma.

λ ; Longitud de onda.

FWHM = es el ancho medio del pico

θ = Ángulo correspondiente con el máximo del pico

Las muestras se obtuvieron con un difractómetro **Bruker D8 Advance** con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado (Figura 9).



Figura 9. Difractómetro Bruker D8 Advance y porta muestra

➤ **Procedimiento:**

El método utilizado para análisis de las muestras por DRX es el denominado "método del polvo".

El catalizador se pulveriza en un mortero de ágata para obtener un polvo fino.

Se coloca en la estufa para quitar la humedad que pueda tener el catalizador.

Una vez seco se coloca el polvo fino en un portamuestra, sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático (Figura 10).

Obteniendo así el espectro de difracción.

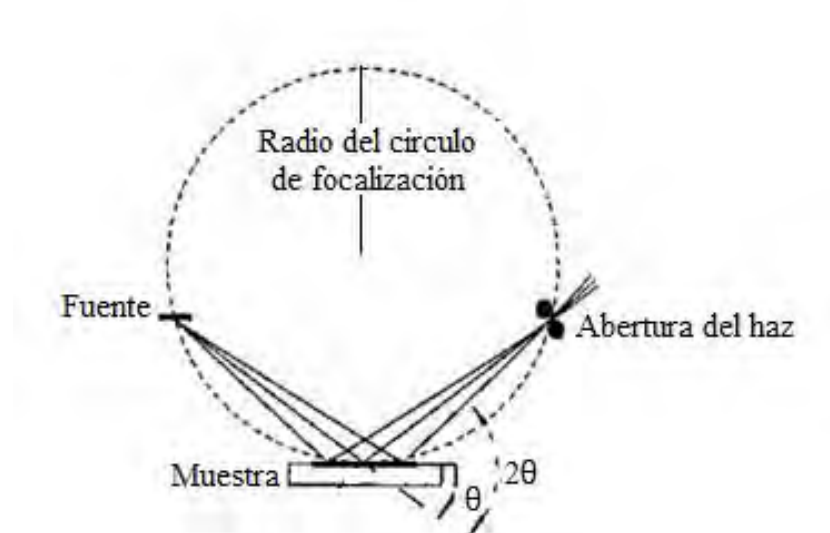


Figura 10. Círculo de focalización de un difractómetro

3.2 ANÁLISIS TEXTURAL

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, para una masa determinada de catalizador es preciso contar con la mayor superficie posible; siendo evidente que la accesibilidad a estos puntos activos debe ser favorecida por la distribución de poros, con la finalidad de facilitar la entrada de los reactivos y la salida de los productos.

Para la medida de estas variables texturales, hay dos técnicas, la adsorción de gases, en particular de N_2 y la porosimetría de intrusión de mercurio. En el presente trabajo se empleó la adsorción de N_2 .

El método BET ideado por Brunauer, Emmett y Teller, permite la determinación del área superficial y consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente a la superficie del sólido.

Este método se basa en la propiedad que presentan las moléculas de un gas para ser atraídas por la superficie de cualquier sólido, formándose una interfase entre el gas y el sólido. Este fenómeno se conoce como adsorción. La energía de los enlaces entre adsorbente y adsorbato permite clasificar a este fenómeno en adsorción física y adsorción química. La adsorción física o fisisorción es debida a enlaces tipo Van der Waals, en cambio, en la adsorción química los enlaces son más fuertes debido a la covalencia de las moléculas que intervienen.

Un requisito importante para poder realizar el estudio del área específica es que se genere una adsorción física de un gas en la superficie sólida, ya que la interacción débil entre el sólido y las moléculas absorbidas permite eliminar la capa absorbida por simple evacuación. Generalmente se considera al nitrógeno como el adsorbato más adecuado para la determinación del área específica, por lo que es necesario conocer la cantidad de nitrógeno gaseoso absorbido en equilibrio en su punto de ebullición ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones se puede absorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie.

El método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, mejor conocido como método BET, es el más empleado para determinar el área específica. Estos autores establecieron la ecuación de la isoterma de absorción tomando en cuenta la forma de multicapas la cual puede aplicarse para intervalos de $P/P_0 = 0.05-0.3$ (Aguilar, 1988).

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

Donde:

P = Presión de equilibrio.

P_0 = Presión de saturación.

P/P_0 = Presión relativa.

V = Volumen absorbido a la presión de equilibrio. (cm^3/g).

V_m = Volumen de gas correspondiente a la monocapa. (cm^3/g).

C = Constante que depende del calor de absorción.

De acuerdo con la ecuación anterior al graficar los valores de $P/(P_0 - P)V$ en función de P/P_0 debe dar una línea recta, donde la ordenada al origen es $1/CV_m$ y la pendiente es igual a $(C-1)/CV_m$. A partir de esos datos, se obtienen los valores de la constante C y el volumen de la monocapa (V_m).

El volumen V_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas para determinar el área específica es necesario tomar en cuenta el área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie. Si esta área por molécula es α , el área específica total está dada por la ecuación:

$$A_{\text{(BET)}} = [V_m * N_0/V] \alpha$$

Donde, el término dentro del corchete representa el número de moléculas adsorbidas (Aguilar, 1988; Sing, Everett, Haul, Moscou, Pierotti, Rouquerol, & Siemieniowska, 1985).

$A_{\text{(BET)}}$; es el área específica (m^2/g).

N_0 ; Numero de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/mol).

V ; Volumen por mol de gas a las condiciones de V_m .

α ; Área transversal del adsorbato ($\text{\AA}^2$).El área de la molécula de Nitrógeno es de $16.2 \text{ \AA}^2$ a -196°C .

La determinación de la porosidad de muestras sólidas puede ser convenientemente caracterizada por adsorción de gases. Las dos técnicas comunes para determinar la porosidad son la determinación del volumen total y la determinación de la distribución de poro. Para la evaluación de la porosidad de la mayor parte de los materiales sólidos se emplea nitrógeno líquido a 77 K y el método BJH (Barrett-Joyner-Hallender) para el cálculo de la distribución de poro. El método BJH asume que la geometría de los poros es cilíndrica y que el área de cada poro es constante (Aguilar, 1988).

3.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N_2

En las isoterma de adsorción de N_2 , se gráfica el volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. Su forma depende de la textura del sólido poroso (Gráfico 3). De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos (Anderson, & Dawson, 1976).

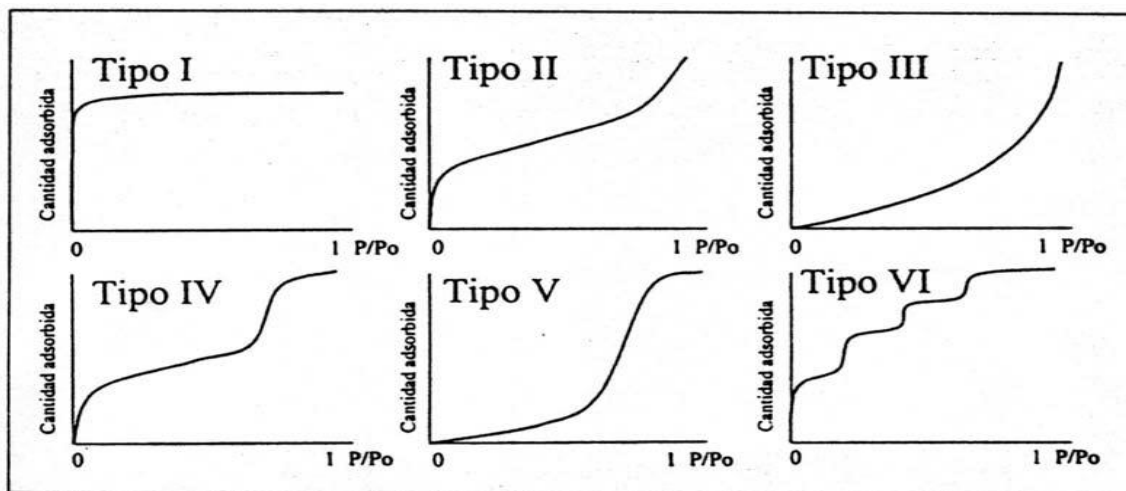


Gráfico 3. Representación de los seis tipos de isotermas, clasificación de la IUPAC

- Isoterma Tipo I: se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas. Característica de los sólidos microporosos.
- Isoterma Tipo II: es característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- Isoterma Tipo III: ocurre cuando la interacción adsorbato-absorbente es baja.
- Isoterma Tipo IV: es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad absorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.
- Isoterma Tipo V: al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- Isoterma Tipo VI: es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa, muy uniforme.

La histéresis está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos (Hubbard, 1995), como se muestra en el Gráfico 4:

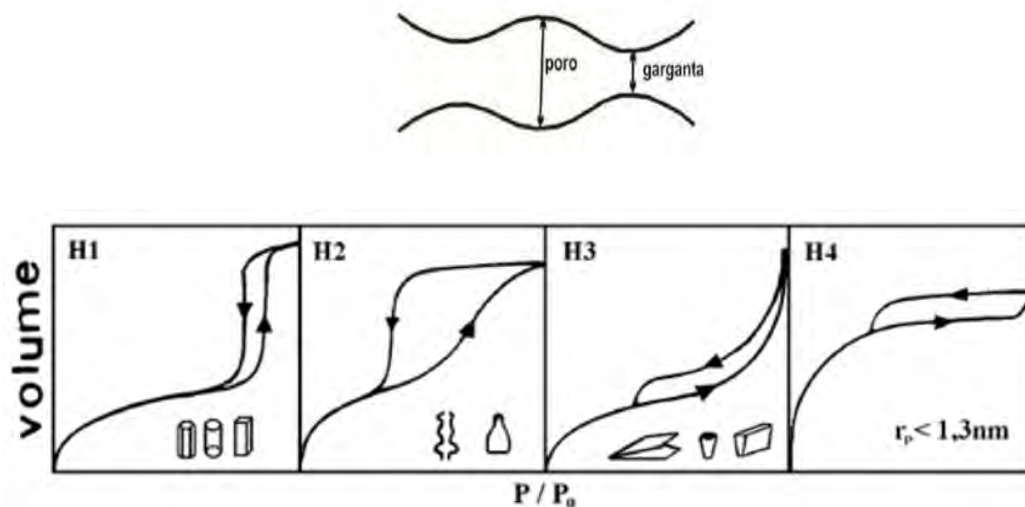


Gráfico 4. Clasificación de los distintos tipos de histéresis

- Tipo H1: materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.
- Tipo H2: Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio.
- Tipo H3. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.
- Tipo H4: Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados.

El área específica BET de las muestras se determinó en un equipo **Quantachrome Modelo CHEMBET 3000** (Figura 11). Para estos análisis se emplearon 0.1 gramos de muestra.

El área BET de las muestras se obtiene por fisisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido



Figura 11. Equipo Quantachrome Modelo CHEMBET 3000

➤ **Procedimiento:**

Para aplicar el método BET, primeramente, se desgasifica la muestra con tratamiento térmico, hasta llegar a la temperatura de calcinación de la muestra (en este caso a 650 °C.).

Una vez alcanzada la temperatura de calcinación se hace vacío en el sistema y se espera a que alcance la desgasificación total.

Abrir poco a poco el He hasta llenar la muestra y bajar la temperatura a 100 °C. y quitar la mantilla de calentamiento y esperar hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, se enfría a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) y se deja fluir una cantidad conocida de nitrógeno gaseoso hasta alcanzar el equilibrio (Figura 12).

De la presión de equilibrio y relaciones PVT, se calcula la cantidad de nitrógeno adsorbido.

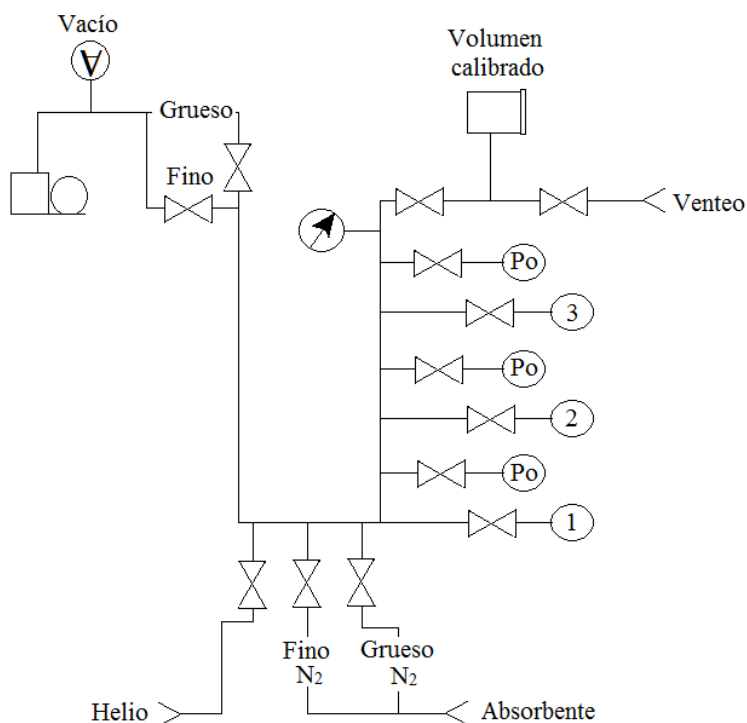


Figura 12. Diagrama de la fisisorción de nitrógeno

3.3 FT-IR DE PIRIDINA

FT-IR significa espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (Fourier Transform InfraRed en Inglés). La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas más empleadas en los últimos 60 años. Un espectro de infrarrojo representa la huella digital de cada material, los picos de absorción corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces hechos entre los átomos del material. Debido a que cada material presenta una única combinación de átomos, diferentes compuestos no pueden producir el mismo espectro. Además, el tamaño del pico en el espectro es directamente proporcional a la cantidad del material presente por lo que resulta una buena herramienta para conocer la cantidad de materiales presentes en la muestra.

La radiación infrarroja es pasada a través de la muestra. Parte de la radiación se absorbe por el material y la restante se trasmite por la muestra. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando el espectro FT-IR del material.

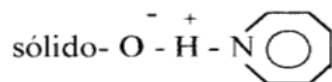
El análisis cuantitativo FT-IR tiene un gran potencial que permite determinar la concentración de la fase activa en la superficie del catalizador. Sin embargo, su aplicación queda sujeta a los factores que afectan las intensidades de los picos de absorbancia o transmitancia. (Busca, 1998). Los factores comunes que principalmente influyen en la intensidad de los picos característicos de cada material son la humedad ambiental, la temperatura, la preparación de las muestras y la sensibilidad del equipo.

La piridina es una molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopia de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido. Su basicidad permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas.

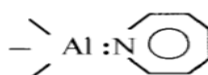
La termo-desorción de piridina, acoplada a la espectroscopia infrarroja, es una técnica que se utiliza para estudiar la acidez de la superficie de sólidos. La piridina al adsorberse en los sitios ácidos de Lewis presenta una serie de bandas características a 1450, 1580 y 1600 cm^{-1} , cuando la piridina se adsorbe en

los sitios ácidos de tipo Brönsted presenta otras bandas en 1540 y 1640 cm^{-1} y una banda a 1490 cm^{-1} asignada a la acidez total (Busca, 1998).

Cuando la piridina se adsorbe sobre un sitio Brönsted se tiene la siguiente especie:



Cuando la piridina se adsorbe sobre un sitio Lewis se tiene la especie:



Y cada una de ellas tiene un modo vibracional que es fácilmente distinguible en espectroscopía infrarroja.

La espectroscopia infrarroja es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Comúnmente un espectro de infrarrojo se obtiene por el paso de una radiación de infrarrojo a través de una muestra y determinando la fracción de la radiación incidente que es adsorbida en un valor de energía particular (Figura 13). La energía a la cual un pico aparece en un espectro corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula

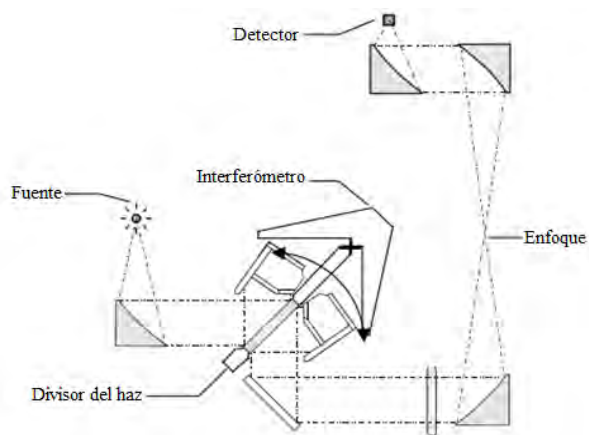


Figura 13. Diagrama del sistema óptico del FT-IR

Esta técnica se realizó en un espectrofotómetro Nicolet modelo 470 acoplado con un sistema de piridina. (Figura 14)



Figura 14. Espectrofotómetro Nicolet acoplado con un sistema para la impregnación de piridina

➤ **Procedimiento:**

La muestra es pulverizada en un mortero de ágata para formar una pastilla sin aglutinantes

La pastilla se coloca en una celda de cuarzo, dentro de un espectrofotómetro de IR con ventanas de CaF_2 .

Se da un pre-tratamiento en vacío (1×10^{-6} torr) hasta llegar a una temperatura de 380°C para correr una referencia.

Se lleva a cabo la adsorción de piridina a temperatura ambiente y luego se extrae el exceso con vacío por 10 min.

Después de este tiempo se toma el primer espectro a 25°C , los siguientes se toman aumentando la temperatura hasta 200°C .

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión en la catálisis comprende frecuentemente la determinación del tamaño de partícula, la identificación y distribución de las partículas, la morfología de los cristales así como la orientación preferente del crecimiento de los granos.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza para obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos superficiales de los objetos, su fundamento consiste en hacer interaccionar un haz primario de electrones sobre un área del objeto que se pretende estudiar. El haz debe ser muy fino, intenso y estable porque su función es explorar la superficie de la muestra, dando lugar a diversas señales que serán recogidas por diferentes detectores, de señales, y nos darán una información morfológica estructural y micro analítica según el detector que se haya utilizado.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés, Transmission Electron Microscopy), emplea un haz de electrones para generar una imagen. Los electrones son partículas cargadas negativamente, incapaces de pasar a través de una lente, por lo que las lentes del microscopio electrónico son imanes. Variando la intensidad de estas lentes se obtiene la imagen. Los electrones colisionan con las moléculas cargadas, el aire los absorbe y las refleja, causando una distorsión del haz, por lo que el sistema óptico del microscopio debe ser evacuado de aire. El haz de electrones se produce por el calentamiento de filamentos de tungsteno, usualmente mediante voltajes del rango de 600 a 1000 V. Debido a que el haz electrónico es invisible a la vista humana, las imágenes formadas son proyectadas en una pantalla fluorescente y posteriormente fotografiadas.

El material a evaluar debe ser extremadamente delgado para permitir el paso de electrones y así pueda crearse la imagen. El espesor del material irradiado debe ser aproximadamente de 100 nm. Esta técnica de caracterización posee una resolución en el orden de 0.2 nm, cinco veces el diámetro de un átomo de hidrógeno. Esta microscopía requiere de un intenso y cuidadoso proceso de preparación.

La técnica de campo oscuro de la dispersión a gran ángulo (Figura 15), HAADF por sus siglas en inglés

(High Angle Annular Dark Field) (Anderson, & Dawson, 1976), es conocida también como contraste Z, por su alta sensibilidad con respecto al número atómico Z de los elementos de la muestra (Skoog, & Leary, 1994). De esta manera, en una imagen de contraste Z las partículas, granos, o fases con elementos más pesados, aparecerán más brillantes. El contraste Z permite también obtener resolución atómica al igual que la Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución (sus siglas en ingles HRTEM; High Resolution Transmission Electron Microscopy) (Lamberti, 2008), con la ventaja de que las muestras no necesitan ser cristalinas. El límite de resolución punto a punto que se ha logrado obtener hasta el momento es 0.5 Å (Bing, & Somorjai, 2004); debido a esta característica de resolución atómica se tiene la capacidad para caracterizar con HAADF frontera del grano, interfases y variaciones locales de composición (Fultz, & Howe, 2007).

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas también utilizando técnicas de microscopía electrónica tales como imagen de campo oscuro de gran ángulo (HAADF-STEM) mejor conocido como “contraste Z”.

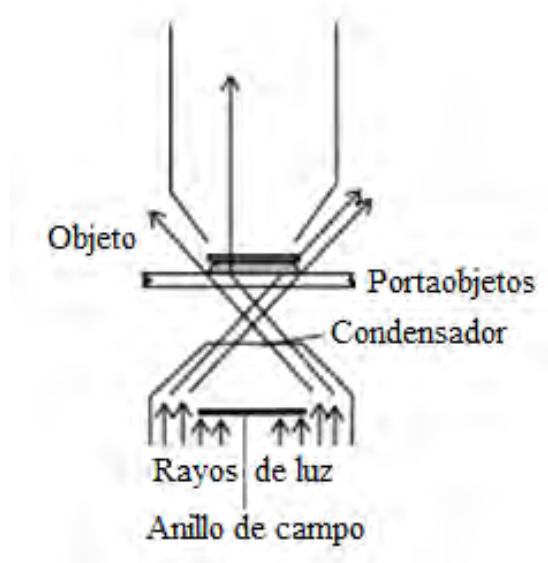


Figura 15. Diagrama del analisis de contraste Z

3.5 ANÁLISIS A TEMPERATURA PROGRAMADA

Las Técnicas de análisis a temperatura programada nos permiten estudiar la superficie catalítica a través de la adsorción y/o desorción de moléculas sonda (NH_3 , CO_2 , CO , O_2 e H_2 etc.) que son medidas con un detector de conductividad térmica. Los perfiles obtenidos reportan un pico a la temperatura a la cual se realiza la desorción y/o adsorción de las moléculas sonda; el área bajo la curva del pico, representa el número de moléculas sondas adsorbidas y/o desorbidas.

Oxidación a Temperatura Programada (por sus siglas en inglés Temperature Programmed Oxidation TPO): Esta técnica nos permite cuantificar el contenido de carbón proveniente de las especies carbonaceas que se depositen en la superficie catalítica durante la reacción de descomposición de metano, mediante la oxidación del carbón depositado en la superficie del catalizador.

El estudio de TPO se llevó a cabo en un equipo **CHEMBET-3000** (Figura 16); el cual está integrado con un detector de conductividad térmica (DCT).



Figura 16. Equipo CHEMBET-3000 y reactor de cuarzo en forma de U

➤ **Procedimiento:**

Se colocaron 100 mg de muestra en el reactor de cuarzo en forma de U, el cual es montado en el equipo CHEMBET 3000.

Se da un tratamiento previo a 300°C con flujo de He durante 30 min, para limpiar la superficie del catalizador, después de los 30 minutos se baja la temperatura a 25 °C.

Se hace pasar una mezcla de O₂/He con un flujo de 70 mL/min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, de 25 °C hasta la temperatura a la que se llevó la reacción de descomposición de metano (Figura 17).

La variación en la concentración del O₂ presente en la mezcla O₂/He durante el proceso de oxidación fue medido por un detector de conductividad térmica y registrado por una computadora.

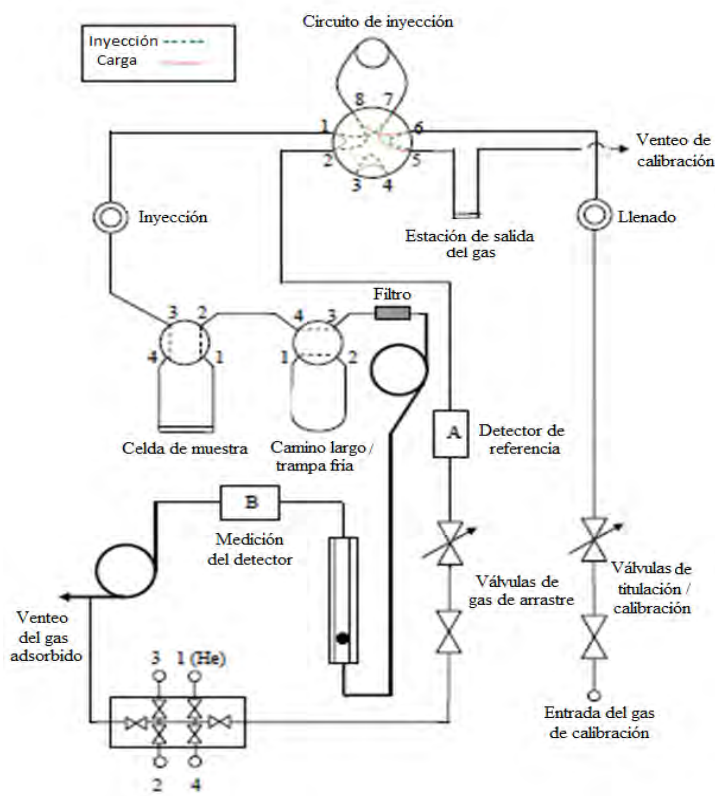


Figura 17. Diagrama del análisis a temperatura programada

Capítulo 4

Descomposición de metano

La reacción de descomposición de metano ocurre típicamente a temperaturas superiores a 1300°C, aunque con cinéticas muy lentas; por ello, con el fin de reducir la temperatura de reacción así como obtener elevadas velocidades de descomposición de metano, es necesario el uso de catalizadores (Pinilla, 2010).

4.1 CATALIZADOR

Las propiedades catalíticas de los metales preciosos han sido ampliamente estudiadas, ya que el empleo de metales como Rh, Ru, Pd, Pt, e Ir pueden conducir a disminuir el depósito de carbono en la reacción de deshidrogenación del CH₄ (Abbas, & Wan Daud, 2010). La presencia de un metal es necesaria para la división de C-C y C-H, y el platino es el metal de transición más eficaz para promover la deshidrogenación de alcanos (Zapata, Valenzuela, Palacios, & Torres, 2010).

Entre los soportes con gran área superficial empleados en catálisis heterogénea se encuentra la γ -Al₂O₃ (248 m²/g), éste material es de los más usados debido a su bajo costo, la estabilidad de su estructura y principalmente porque puede prepararse con una amplia gama de propiedades texturales. Por otro lado el uso de óxidos de tierras raras ha sido descrito en la literatura como una de las mejores alternativas para la estabilización del soporte y la fase activa (Ferro, 2011). El soporte de alúmina modificada con neodimio ayuda a mantener el área de la superficie metálica cuando se trabaja a altas temperaturas, evita el depósito de carbón en la superficie metálica, así como la sinterización del metal activo, aumenta la estabilidad térmica y la resistencia al envenenamiento.

4.2 CONVERSIÓN DE METANO

El Gráfico 5 muestra la curva de conversión para la reacción de descomposición de metano en función de la temperatura (Pinilla, 2010). Las conversiones máximas que se pueden alcanzar vienen limitadas por el equilibrio termodinámico. Por ejemplo, a 600°C la conversión máxima que se puede alcanzar es de 61%. De esta manera, se pone en evidencia la necesidad de desarrollar catalizadores capaces de operar a mayores temperaturas. Estudios recientes han demostrado que los catalizadores de Platino son capaces de mantener su actividad a temperaturas superiores a 700°C, lo que permitiría obtener mayores conversiones en comparación con otros catalizadores

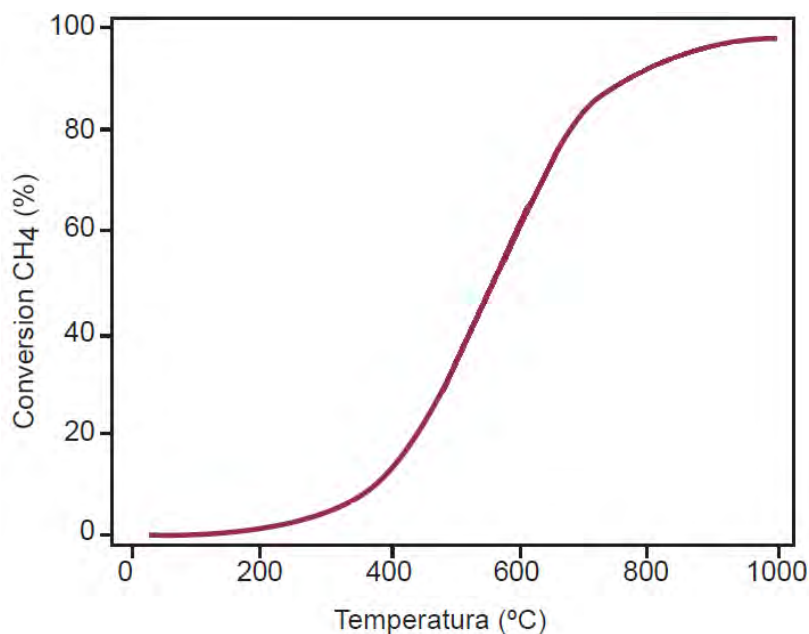


Gráfico 5. Curva de conversión para el equilibrio termodinámico de la reacción de descomposición de metano

4.3. REACCIÓN

a) Pre-tratamiento de los catalizadores.

Las muestras se colocan en un reactor de cuarzo, a los cuales se les da tratamientos previos de calcinación en aire y reducción en H_2 . Se realiza una reactivación de estos catalizadores a una temperatura de 200 °C con flujo de nitrógeno (30 mL/min) durante un tiempo de 10 minutos.

Esta reactivación tiene como objetivo limpiar completamente la superficie metálica soportada para posteriormente dar inicio a la reacción.

b) Reacción

La reacción se realizó en un reactor de cuarzo que está provisto de una placa porosa para fijar el catalizador (0.05g), a la altura de la placa se colocó un termopar tipo k el cual indica su temperatura real, mediante un controlador de temperatura. El reactor con el termopar se colocan dentro de un horno

eléctrico, Figura 18. Una vez reactivado el catalizador se procedió a aumentar la temperatura para llevar a cabo la descomposición catalítica del metano. La temperatura a la cual se empezó a observar la obtención de hidrógeno fue a 400 °C en donde se realizó la primera inyección con 2 mL/min de CH₄ como reactivo durante 6 minutos en continuo.

La reacción se llevó a cabo en un rango de temperatura de 400 a 750 °C, inyectando 2 mL/min de CH₄ cada 100 °C.



Figura 18. Horno, reactor de lecho fijo y controlador de temperatura donde se llevó a cabo la reacción de descomposición de metano

c) Sistema de análisis

Los productos obtenidos de la reacción se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases **Shimadzu GC-2014** (Figura 19) para detectar los gases de salida del reactor, que utiliza Argón como gas de arrastre, equipado con seis columnas empacadas: columna 60/80 mol sieve 5a, columna 0.5 m shim Q 100/180, una columna 80/100 hayesep T, una columna 80/100 hayesep N y dos columnas de 15 cm shimalite Q 100/180 con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización a la Flama (FID).

Tabla 5. Relación de gases reactivos, de análisis y de calibración.

<i>Reactivo gaseoso</i>	<i>Pureza o composición</i>	<i>Uso</i>
Aire	99.999 %	Análisis
Argón	99.999 %	Análisis
Nitrógeno	99.999 %	Análisis y reacción
Hidrógeno	99.999 %	Análisis y reducción
Metano	99.95	Reacción



Figura 19. Cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 donde se analizaron los gases obtenidos de la reacción

La Figura 20 muestra el diagrama del cromatógrafo de gases, a continuación se enlista las partes del equipo empleado para la reacción:

a). Reactor de cuarzo (material resistente a altas temperaturas). El reactor tiene en su parte interior una placa porosa que permite el paso de los gases y sostiene el lecho del catalizador (0.05 g).

- b). Horno eléctrico.
- c). Controlador Indicador de Temperatura. (TIC)
- d). Venteo
- e). Gas acarreador de N_2
- f). Detector de conductividad térmica (TCD) el cual permite la medición de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno. Detector de ionización a la Flama (FID), el cual detecta los compuestos orgánicos como Metano, Dióxido de Carbono y Monóxido de Carbono (CH_4 , CO_2 y CO).
- g). Cromatograma.

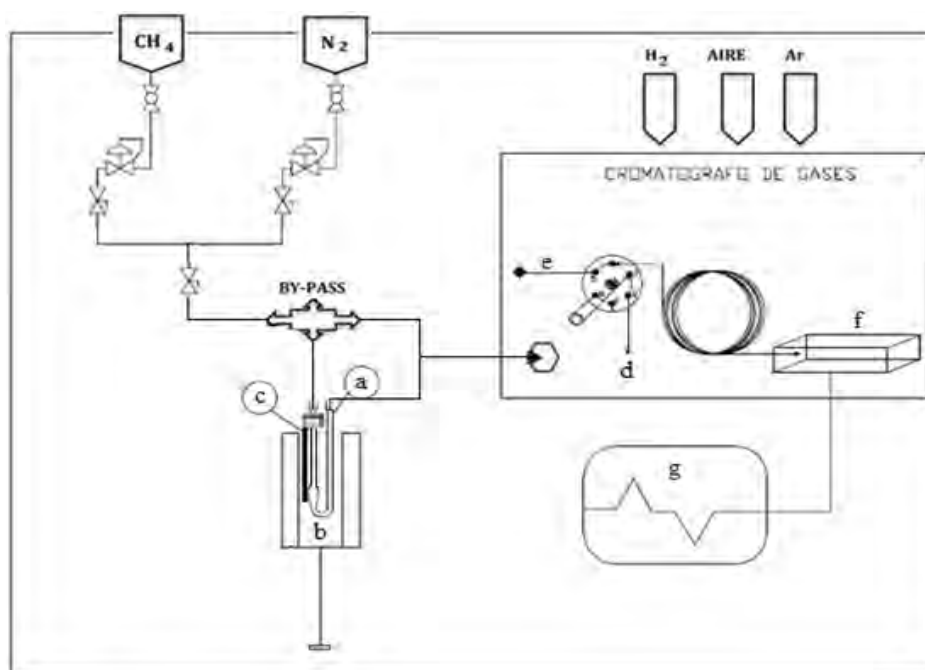


Figura 20. Diagrama del sistema de reacción y del análisis de los productos

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los análisis de DRX se realizaron con el fin de identificar las diferentes fases presentes en los catalizadores.

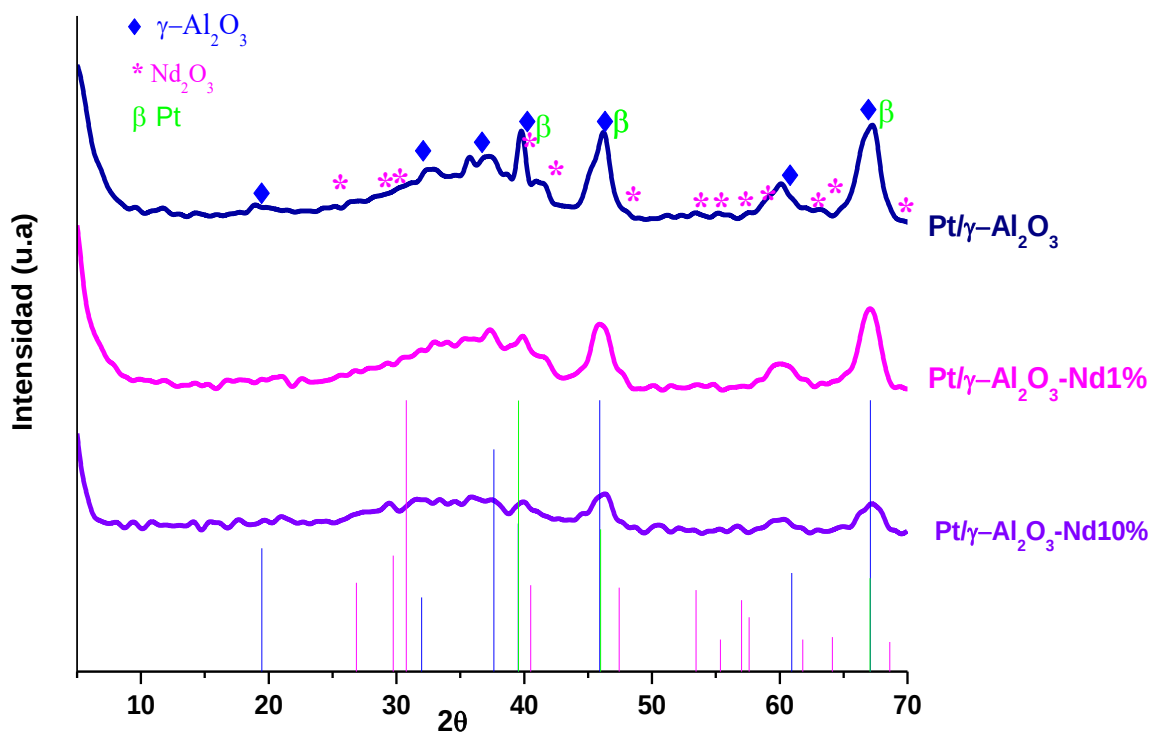


Gráfico 6. Difracción de Rayos X de los catalizadores de Pt/γ-Al₂O₃, Pt/γ-Al₂O₃ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso.

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de Pt soportados en γ-Al₂O₃ y γ-Al₂O₃-Nd (al 1 y 10 % en peso de Nd) son mostrados en el Gráfico 6. Estos catalizadores fueron calcinados en aire a 650°C y reducidos en hidrógeno a 500°C. El catalizador de referencia Pt/γ-Al₂O₃ muestra patrones de

DRX característicos (más intensos) de la gamma alúmina localizados en las reflexiones $2\theta = 39.5, 45.8$ y 67° .

La adición de neodimio al catalizador de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lleva a una ligera disminución en la intensidad de los picos característicos de la gamma alúmina, esto indica que la presencia de neodimio inhibe el crecimiento de los cristalitos (Rangel, Del Ángel, Bertin, & González, 2015). Esta disminución es más notable en el catalizador que contiene una mayor concentración de Nd ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd-10\%}$). El contenido de 1% en peso de Pt en los catalizadores no se detecta en los difractogramas probablemente se encuentra en el límite de detección de esta técnica y/o debido a que los tamaños de partícula de Pt son muy pequeños y dispersos en el soporte. Este mismo comportamiento, de no detección, es también observado con los catalizadores conteniendo neodimio, en los cuales no se detectan las señales correspondientes al óxido de neodimio, lo cual podría deberse a la misma razón mencionada con el Pt.

De estos patrones de DRX se calculó el tamaño de cristalito del catalizador, la realización de estos cálculos se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{FWHM \cos\theta}$$

Donde consideraremos:

Tamaño promedio del Cristalito = τ

Factor de forma $\kappa = 0.9$

Longitud de onda $\lambda = 1.5406$

FWHM = es el ancho medio del pico

θ = Ángulo correspondiente con el máximo del pico

Tabla 6. Tamaño de cristalito de los soportes (γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso) y catalizadores (Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -Al₂O₃ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso) obtenidos a partir de la ecuación de Scherrer.

		FWHM 2 θ = 67°	Tamaño de Cristalito (nm)
Soportes	γ -Al ₂ O ₃	2.3	9.1
	γ -Al ₂ O ₃ -Nd1	2.47	8.5
	γ -Al ₂ O ₃ -Nd10	2.54	8.2
Catalizadores	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	2.15	9.8
	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Nd1	2	10.4
	Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Nd10	2.2	9.5

En la Tabla 6, se reporta el ensanchamiento de la señal más intensa del pico ($2\theta = 67^\circ$) del difractograma, para los diferentes sustratos el cual es asociado con el tamaño del cristalito correspondiente al material, de acuerdo a la ecuación de Scherrer (Azároff, & Erger, 1958). A partir de esta señal se estimaron los tamaños promedio del cristalito. En la Tabla 6 se reporta también el tamaño promedio del cristalito de los soportes, los cuales disminuyen ligeramente con el contenido de neodimio en la alúmina. Mientras que en el caso de los catalizadores, el tamaño de cristalito (metal + soporte) son ligeramente mayores que los de los soportes, pero de tamaños similares entre ellos, esto debido a que el soporte se pone en una solución ácida del precursor de Pt, seguido de tratamientos térmicos que pueden provocar un reordenamiento de las partículas.

ANÁLISIS TEXTURAL

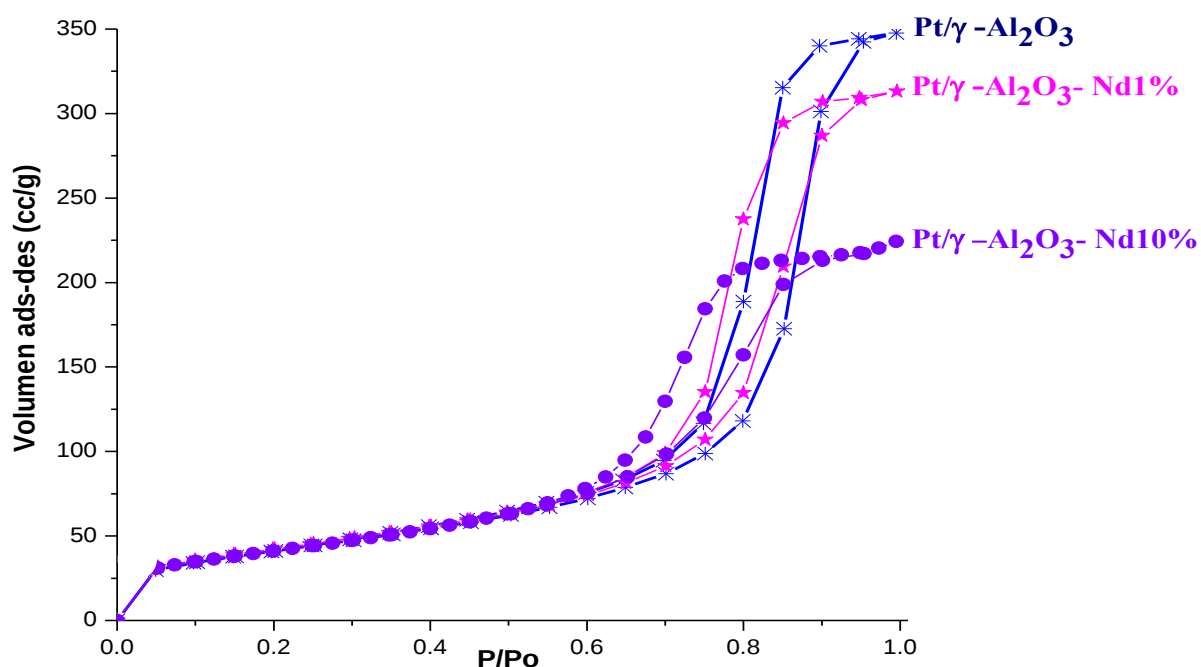


Gráfico 7. Isotermas de adsorción de N₂ de los catalizadores de Pt/γ-Al₂O₃, Pt/γ-Al₂O₃ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso

Las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno de los catalizadores de Pt/γ-Al₂O₃ y Pt/γ-Al₂O₃-Nd se presentan en el Gráfico 7. De acuerdo con la clasificación de isotermas de fisisorción asignadas por la IUPAC (Anderson, & Dawson, 1976), las muestras presentan isotermas de adsorción del Tipo IV cuya característica principal es la formación de un bucle de histéresis asociado al fenómeno de condensación capilar del nitrógeno en materiales mesoporosos. Los distintos tipos de histéresis representan la variedad de formas de los poros. En el presente caso se puede observar que se tiene el mismo tipo de poro debido a que todas las isotermas presentan histéresis del tipo H1. Esta se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en

aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme (Lowell, Shields, Thomas, & Thommes, 2004).

El área específica de los soportes y catalizadores se calcularon a partir de las isotermas de adsorción empleando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los valores se encuentran reportados en la Tabla 7. La adición de neodimio al 1% incrementa el área específica de la alúmina en un 15%, mientras que la presencia de 10% de Nd muestra un incremento de solo 3%. A bajos contenidos de Nd (radio iónico = 1.08 Å) puede lograr integrarse en la red de la alúmina (radio iónico = 0.5 Å) debido a la diferencia en el tamaño del radio iónico del Nd^{3+} y del Al^{3+} logrando un ligero incremento en el área. A contenidos mayores hay una parte que permanece en la superficie de la alúmina (Tanabe, Morikawa, Hatanaka, Takahashi, & Nagai, 2012). La impregnación del Pt al 1% (precursor $\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), disminuye las áreas específicas de los catalizadores respecto al soporte debido a que este se puede quedar bloqueando los poros del soporte, disminuyendo ligeramente el área superficial específica (Tabla 7).

Tabla 7. Distribución de diámetro de poro de los soportes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso) y catalizadores ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso).

		Áreas BET (m^2/g)	Volumen del poro (cc/g)	Diámetro de Poro (nm)
Soportes	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	163	0.53	12.3
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd1}$	188	0.51	9.5
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd10}$	169	0.37	7.8
Catalizadores	$\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	147	0.53	11
	$\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd1}$	150	0.48	9.5
	$\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd10}$	146	0.35	7.4

El volumen de poro se calculó aplicando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) método de integración numérica. El volumen de poro para los soportes y catalizadores sin Nd y con 1% de Nd

permanecen prácticamente constantes, en ambos casos. A contenidos de 10% de Nd el volumen del poro es más pequeño y prácticamente igual en el soporte y catalizador. El mismo comportamiento fue observado en la determinación del diámetro de poro de los soportes y catalizadores, con el mayor contenido de Nd presentan el diámetro de poro más pequeño, lo cual está en buen acuerdo con los menores tamaños de cristalito que presentan estos materiales.

FTIR DE LA ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Los resultados obtenidos por espectroscopia FT-IR para la adsorción de piridina, permitieron elucidar el tipo de sitios ácidos en la superficie del sustrato y la cantidad de estos presentes en los soportes y en los catalizadores. En ambos, soportes y catalizadores, solo se detectaron sitios ácidos tipo Lewis. En el Gráfico 8 se muestra un espectro característico de la adsorción de piridina en estos materiales, en este caso tenemos el del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃, donde se muestran las 2 principales bandas a 1445 cm⁻¹ y 1490 cm⁻¹ correspondientes a la adsorción de piridina en sitios ácidos de Lewis (Busca, 1998).

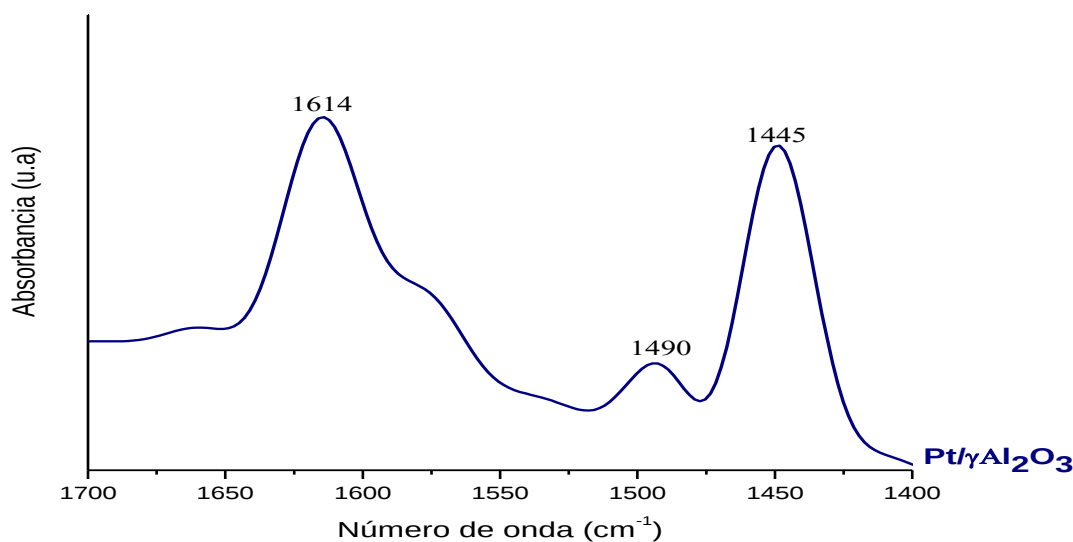


Gráfico 8. Análisis por FT-IR-Piridina del catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃

En la Tabla 8 se reporta la cuantificación de la acidez de los soportes y catalizadores determinados por FTIR de la adsorción de piridina a 150°C expresados en $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. La cuantificación de la adsorción de piridina se llevó a cabo por la determinación del área bajo la curva de los espectros de FTIR. En el caso de los soportes, a la misma temperatura, se detecta adsorción de piridina en el rango de 85-54 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. La adsorción de piridina es ligeramente mayor en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con la adición de óxido de neodimio a la alúmina la acidez de los soportes disminuye, siendo el soporte con mayor contenido de Nd (10%) el soporte menos ácido. En el caso de los catalizadores de Pt la acidez es más alta que los soportes, alcanzando valores entre 192-188 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$. En estos catalizadores el de Platino sin Neodimio y el catalizador con 1% de Neodimio presentó valores iguales de acidez mientras que el catalizador de Platino con 10% de Neodimio tuvo un valor ligeramente menor, Tabla 8. La impregnación de la sal de neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en el soporte produce una disminución en la acidez del soporte. Como es bien sabido los compuestos de tierras raras presentan carácter básico, el hecho de que la acidez de estos materiales disminuya con la presencia de Nd puede explicarse por un depósito de éste en los sitios ácidos del soporte alúmina (Ferro, 2011).

Para efecto de la actividad catalítica, los sitios debajo de 150°C no son considerados debido a que corresponden a especies adsorbidas físicamente. El valor de los sitios ácidos a 150°C corresponde a una adsorción química de la molécula con el catalizador.

Tabla 8. Acidez de los catalizadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso.

	Catalizador	Acidez ($\mu\text{mol/g}$) 150 C
Soportes	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	85
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd1}$	72
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd10}$	54

Catalizadores	Pt/γ-Al₂O₃	192
	Pt/γ-Al₂O₃-Nd1	193
	Pt/γ-Al₂O₃-Nd10	188

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TÉCNICA CONTRASTE Z)

El tamaño de partícula metálica de los catalizadores fue determinado por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), por medio de la técnica de contraste Z. Una micrografía del Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1% y su distribución de tamaño de partícula en el catalizador es mostrada en el Grafico 9.

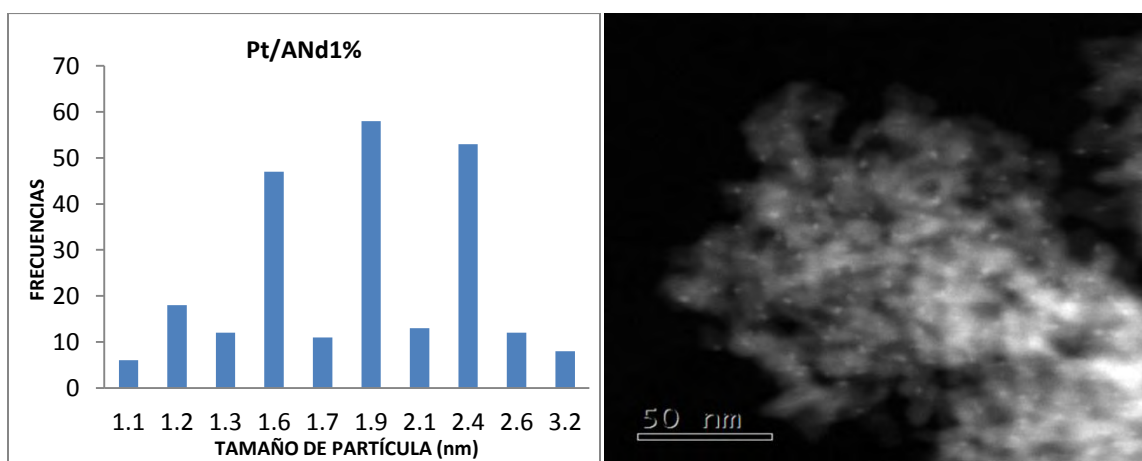


Gráfico 9. Distribución de tamaño de partículas de Platino y micrografía determinada por TEM para el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1%.

En La Tabla 9, se encuentran reportados los tamaños de partícula promedio de los tres catalizadores. Como puede observarse el tamaño de la partícula metálica incrementa ligeramente con la adición de neodimio. La incorporación de Nd por impregnación, limita la movilidad del Pt en la superficie, lo que conduce a un ligero incremento de tamaño de partícula. Estos fueron determinados directamente por medio del programa Contage particle.

Tabla 9. Tamaños promedio de partícula metálica de los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃,

Pt/ γ -Al₂O₃ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso.

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)
Pt/γ-Al₂O₃	1.6
Pt/γ-Al₂O₃-Nd1%	2.1
Pt/γ-Al₂O₃-Nd10%	2.4

REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DEL METANO

La descomposición termocatalítica de metano: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ produce hidrógeno y carbón el cual se deposita en la superficie del catalizador. Esta reacción se lleva a cabo principalmente en presencia de partículas metálicas como Ni, Co, Fe, metales nobles, soportados en óxidos metálicos como Al₂O₃, SiO₂, MgO, etc. (Moliner, Suelves, Lázaro, & Moreno, 2005). En este trabajo se estudió la actividad y selectividad de la reacción de descomposición termo catalítica del metano en catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y el efecto de la adición de óxido de neodimio (Nd₂O₃ al 1 y 10% en peso), en la producción de hidrógeno.

Producción de hidrógeno en soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-Nd

Con el fin determinar la participación del soporte de los catalizadores mencionados, la reacción se llevó a cabo en los soportes de γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-Nd con 1 y 10% en peso de Nd, en la reacción de descomposición de metano en el rango de temperatura de 400°C a 750°C. En la tabla 10 se reportan los resultados de la producción de hidrógeno en los soportes. La alúmina presenta actividad en todo el rango de temperaturas (400-750°C), la producción de hidrógeno se incrementa con el incremento de la temperatura, siendo de 968 ppm a 400°C y llegando a producir 5,158 ppm de hidrógeno a 750°C. La presencia de Nd en la alúmina conduce a una inhibición de la producción de hidrógeno, a temperaturas

debajo de 600°C, a temperaturas de 700 y 750°C la producción de hidrógeno aumenta, este comportamiento se presenta en los dos catalizadores conteniendo Nd, independientemente del contenido (Tabla 10). Como se mencionó anteriormente esta reacción se produce en partículas metálicas, sin embargo, el hecho de que la alúmina produzca hidrógeno, puede explicarse por un efecto combinado de una reducción del óxido metálico, el calor generado durante la reducción puede favorecer la descomposición del metano la cual es una reacción endotérmica. El incremento de la temperatura favorece el rompimiento de los enlaces C-H favoreciendo la obtención de hidrógeno. El hecho de que la presencia de neodimio inhiba la formación de hidrógeno en los soportes Alúmina-Nd a bajas temperaturas es debido a que el óxido de neodimio estabiliza la alúmina no permitiendo su reducción. A bajas temperaturas no se tendría la energía suficiente para la descomposición de metano.

*Tabla 10. Producción de hidrógeno empleando los soportes de γ -Al₂O₃,
 γ -Al₂O₃ modificada con Nd al 1 y 10 % en peso.*

Temperaturas de Reacción	400 C	500 C	600 C	700 C	750 C
	H ₂ ppm	H ₂ ppm	H ₂ ppm	H ₂ ppm	H ₂ ppm
γ -Al ₂ O ₃	968	1,207	1,613	3,404	5,158
γ -Al ₂ O ₃ -Nd1%	-	18	203	2,367	2,757
γ -Al ₂ O ₃ -Nd10%	-	14	352	2,198	2,624

Actividad y Selectividad catalítica de los catalizadores de Pt

El Grafico 10, reporta el porcentaje de conversión del metano en función de la temperatura, para los 3 catalizadores de Pt. Como se puede observar las conversiones del metano en el rango de temperaturas de 400-500°C permanecen muy similares ~ 36, ~ 43 y ~46 % para Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1%, Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/ γ -

Al₂O₃-Nd10% respectivamente. Siendo el valor más alto para el catalizador con 10% de Nd y el más bajo para el catalizador de 1% de Nd. Con el incremento de la temperatura a partir de los 500°C se observa un aumento en la conversión siguiendo el mismo orden de los catalizadores mencionados. De manera notable el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10% llega a un máximo de 72% de conversión a 700°C siendo el más activo a esta temperatura. El orden de actividad de estos catalizadores a 700°C es: Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10% > Pt/ γ -Al₂O₃ > Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1%, con 72%, 55 y 44 respectivamente. A 700°C el catalizador más activo es el que contiene más óxido de neodimio en la superficie, por lo que probablemente tiene más contacto con el Pt formando algún tipo de interacción con especies del soporte, Pt-Nd_xAl_y. Por lo tanto, la interacción del CH₄ con el Pt podría ser mayor favoreciendo la deshidrogenación del CH₄. Es posible también que la mayor actividad lleve a un mayor depósito de carbono en la superficie, desactivando los sitios activos de este catalizador, como se puede observar en el grafico 10, donde la actividad disminuye la temperatura de 750°C. Mientras que los catalizadores sin Nd y el catalizador con 1% de Nd aumentaron ligeramente la conversión a 66 y 57 % respectivamente a 750°C.

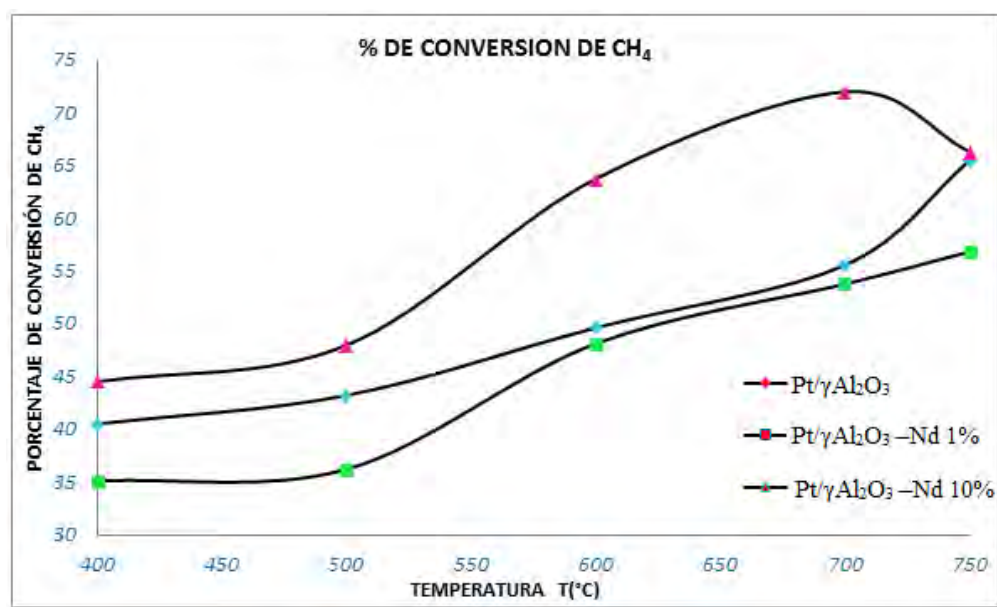


Gráfico 10. Porcentaje de conversión del CH₄ [%] en función de la temperatura para los catalizadores de Pt

La selectividad de la reacción obtenida fue únicamente hacia la formación a hidrógeno. En el Gráfico 11, se presentan los perfiles de la producción de hidrógeno en función de la temperatura para todos los catalizadores. A 750 °C se observa que el catalizador con 1% de Nd, es el que presenta la mayor producción de hidrógeno con alrededor de 20,000 ppm seguido de los catalizadores con 10% de Nd y el catalizador libre de Nd con valores muy cercanos de ~ 14,900 ppm de H₂ en ambos catalizadores.

Hay que hacer notar que a la temperatura a 600°C se observa un máximo en la producción de hidrógeno en el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10%, alcanzando valores de 16,700 ppm de H₂ seguidos de los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1% y Pt/ γ -Al₂O₃ con 12,000 y 10,700 ppm de H₂ respectivamente. Sin embargo, a mayor temperatura se observa una disminución en el catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10%, y una estabilización del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃.

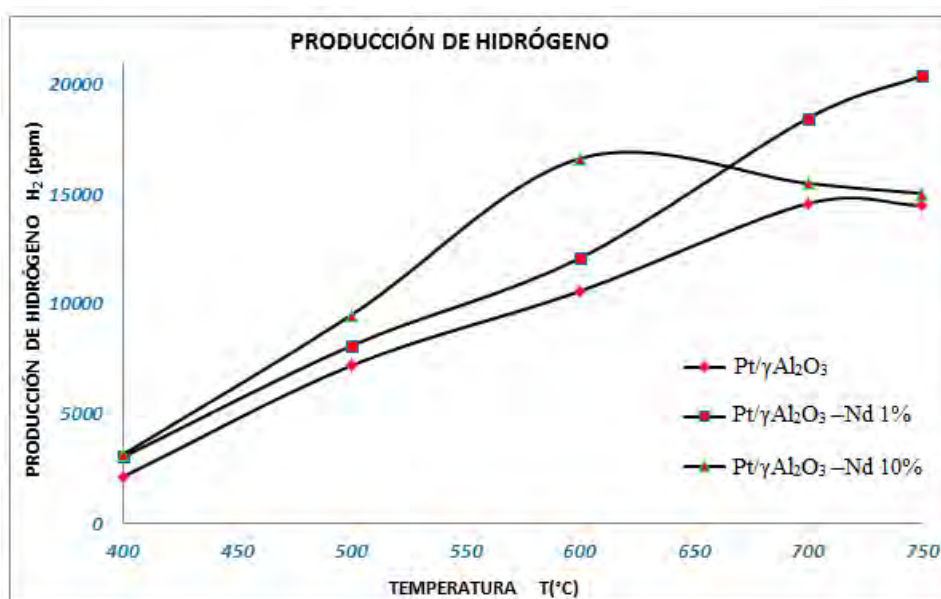


Gráfico 11. Producción de H₂ [ppm] en función de la temperatura para los catalizadores de Pt

ANÁLISIS TÉRMICO (TPO)

En la reacción de deshidrogenación del metano, el carbono liberado durante la reacción se deposita en la superficie del catalizador bloqueando algunos sitios activos del metal y del soporte. Para determinar

la cantidad de carbono depositado en cada catalizador de llevó a cabo el TPO de las muestras usadas después de reacción. El producto de la oxidación del carbono con oxígeno sobre la muestra es la formación de CO_2 . El Gráfico 12, se muestra el perfil de oxidación de las diferentes muestras del análisis TPO. El catalizador $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra un pico principal alrededor de 590°C , el área bajo la curva de este catalizador es mayor que el que muestran los catalizadores conteniendo neodimio. Los catalizadores conteniendo Neodimio presentan picos anchos en el rango de $400\text{-}600^\circ\text{C}$. Sin embargo, se puede observar que el área bajo la curva del catalizador que contiene 1% de neodimio es menor, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nd1\%}$, lo que indica una menor cantidad de carbón depositado en la superficie de éste catalizador. Este resultado explica su mayor producción de hidrógeno a 750°C (Gráfico 11), ya que es el catalizador que sufre una menor desactivación por depósito de carbón en la superficie del catalizador por lo que mantiene una mayor superficie activa del catalizador disponible para la reacción.

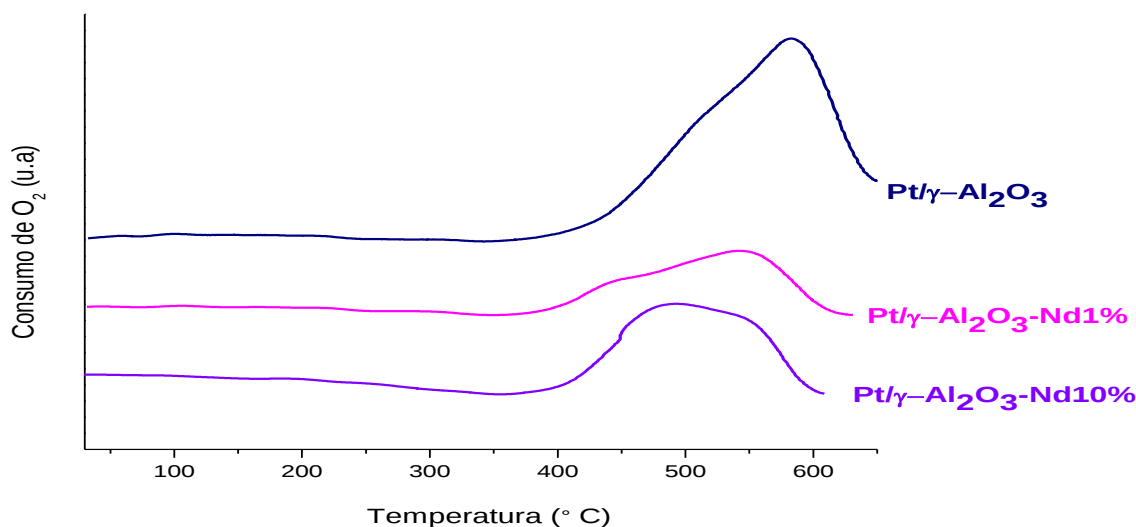


Gráfico 12. Análisis de temperatura a oxidación programada (TPO) para los catalizadores de Pt

Conclusiones

- La adición de ciertas cantidades controladas de Nd con 1 y 10% al catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ modifica sus propiedades texturales y estructurales.
- El catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10% mostró mayor conversión en la deshidrogenación de CH₄, a 700°C sin embargo ésta disminuye a mayores temperaturas (750°C).
- Los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1% y Pt/ γ -Al₂O₃ mostraron un aumento de la conversión progresiva desde 400-750°C, aunque ligeramente menor que el catalizador con Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10%.
- La selectividad a hidrógeno en todos los catalizadores fue del 100%.
- El catalizador de Pt/-Al₂O₃-Nd1% mostró la mayor selectividad a H₂ a 750°C.
- El catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Nd10% presentó una buena producción de hidrógeno alrededor de 600°C.
- El catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Nd1% fue más resistente a la desactivación por depósito de Carbón, mientras que el catalizador sin Nd Pt/ γ -Al₂O₃ exhibió un mayor depósito de carbón durante la reacción.

Referencias

Artículos

1. Muradov, N. Z., & Veziroglu, T. N., (2005). From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 225-237.
2. Muradov, N., (2001). Hydrogen via methane decomposition: an application to decarbonization of fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 1165-1175.
3. Zapata, B., Valenzuela, M. A., Palacios, J., & Torres-Garcia, E., (2010). Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO₂ catalysts for the methane decomposition reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 12091-12097.
4. Baronetti, G., De Miguel, G., Scelza, A., Fritzler, A., & Castro, A., (1985). Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts: Studies of the impregnation step. *Applied Catalysis*, 19, 77-85.
5. Farhad, S., Younessi-Sinaki, M., & Golriz, M. R., (2008). Analysis and performance Evaluation of CNG to LNG converting process. *International Journal of Exergy*, 5.
6. Lunsford, J. H., (2000). Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*, 63, 165-174.
7. Simpson, A. P., & Lutz, A. E., (2007). Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 4811-4820.
8. Muradov, N. (1998). CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrogen fuel. *Energy Fuels*, 12, 41-48.

9. Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., & Norskov, J. K. (2002). Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, 47, 65-139.
10. Wang, S., Lu, G. Q., & Millar, G. J. (1996). Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy Fuels*, 10, 896-904.
11. Bradford, M. C. J., & Vannice, M. A. (1999). CO₂ reforming CH₄. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 41, 1-42.
12. Ross, J. R. H., (2005). Natural gas reforming and CO₂ mitigation. *Catalysis Today*, 100, 151-158.
13. Sosa, M. I., Silverira, J. L., & Fushimi, A., (2002). Balances termodinámicos en el proceso de reformado de gas natural para la obtención de hidrogeno para una celda de combustible. *ENCIT*, 9.
14. Moliner, R., Suelves, I., Lázaro, M. J., & Moreno, O., (2005). Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 293-300.
15. Spiess, F. J., Steven, L., Kanji, I., & Matsumoto, H., (2004). Metal effect and flow rate effect in the hydrogen production from methane. *Catalysis Today*, 89, 35-45.
16. Catherine, E., & Gregorie, F. L., (2002). Advances in Hydrogen. *Energy & Fuels*,
17. Hu, Y.H., & Ruckenstein, E. (2004). Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, 48, 297-345.
- 18- Boudart, M., (1969). Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis*, 20, 153-166.
19. Lee, S., & Aris, R., (1985). The distribution of active ingredients in supported catalysts prepared by impregnation. *Catalysis Reviews Science and Engineering*. 27, 207-340

20. Herrero, J., Blanco, C., Esteruelas, M. A., & Oro, L.A., (1990). Surface-bound organometallic rhodium precursors for 1-hexene hydrogenation. *Applied organometallic chemistry*, 4, 157-162.
21. Yermakov, Y. I., & Kuznestov, B. N., (1980). Supported metallic catalysts prepared by decomposition of surface organometallic complexes. *Journal of Molecular Catalysis*, 9, 13-40.
22. Pajares, J. A., & Reyes, P., (1981). Hydrogenation of 1-hexene by rhodium. *Catalysts Journal of Molecular Catalysis*, 11, 181-192.
23. Zwinkels, F. M., Sven, G., & Govin, P., (1993). Catalytic Materials for High-Temperature Combustion. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 35, 319-358.
24. Navarro, R. M., Álvarez-Galván, M. C., Rosa, F., & Fierro, J. L. G., (2006). Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 297, 60-72.
25. Ohta, H., Goto, S., & Teshima, H., (1980). Preparation and characterization of wet-proofed CuO/Al₂O₃ catalysts for the oxidation of phenol solutions Fundam. *Catalysis letters*, 101(3), 201-209.
26. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniowska, T., (1985). Reporting physisorption data for 1, 0x10⁻³ 1, 2x10⁻³ 1, 4x10⁻³ 1, 6x10⁻³ 1, 8x10⁻³ 2, 0x10⁻³-8-6-4-2 0 2 4-1 K) I II III gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-619.
27. Busca, G., (1998). Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis today*, 41(1), 191-206.
28. Pinilla, J. L., (2010). Nuevos avances en la Descomposición catalítica de Metano para la producción de Hidrógeno libre de CO₂ y materiales de carbono avanzados. Instituto de Carboquímica. *CSIC*, 4.
29. Abbas, H. F., & Wan Daud, W. M. A., (2010). Hydrogen production by methane decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1160-1190.

30. Ferro, S., (2011). Physicochemical and Electrical Properties of Praseodymium Oxides. *International Journal. of Electrochemistry*, 2011, 7.
31. Rangel, V. I., Del Ángel, M. G. A., Bertin V., González, F., Vázquez, Z. A., Arrieta, A., Padilla J. M., Barrera, A., & Ramos, R. E., (2015). Synthesis and characterization of Sn doped TiO₂ photocatalysts: Effect of Sn concentration on the textural properties and on the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Alloys and Compounds* 643, 144-49.
32. Tanabe, T., Morikawa, A., Hatanaka, M., Takahashi, N., Nagai, Y., Soto, A., Kuno, O., Suzuki, H., & Shinjoh, H., (2012). The interaction between supported Rh- and N₂O₃- enriched surface layer on ZrO₂ for Rh sintering suppression. *Catalysis Today*, 184, 219-26.

Libros

33. Blanco, J., & Linarte, R., (1976). *Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales*. México: Trillas.
34. Carballo Suárez, L. M., (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
35. Anderson, R.B., & Dawson, P. T., (1976). *Definitions, terminologie and Symbols in Colloid and Surface Chemistry* (2^a ed.). London: Academic Press.
36. Fuentes Moyado, S., & Díaz Guerrero, G., (1959). *Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX?*. México: Fondo de la Cultura Económica.
37. Skoog, D. A., & Leary, J. J., (1994). *Análisis Instrumental*. (4^a ed). Madrid: Mc. Graw-Hill.
38. Azároff, L. V., & Erger, B. (1958). *BMJ. The Power method in X-ray crystallography*. New York, McCraw-Hill.

39. Aguilar, R. G. (1988). *Fundamentos de catálisis heterogénea*. Serie científica IMP, pag, 125-140.
40. Hubbard, A. T., (1995). *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*(1^a ed). London: CRC Press
41. Lamberti, C., (2008). *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*. Italia: Elsevier.
42. Bing Zhou, G. A., & Somorjai, S. H., (2004). *Nanotechnology in Catalysis*. New Jersey: Springer.
43. Fultz, B., & Howe, J. M., (2007). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. (3^a ed). USA: Springer.
44. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Gas adsorption. In Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Netherlands: Springer