

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de:

Doctora en Ingeniería Química

En el campo de: Ingeniería Química

Título de Tesis:

Desarrollo de catalizadores para la purificación de H₂ a partir de la reacción del gas de agua en reactores no convencionales

Institución donde se realizó: **Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET)**

Autor: **Ing. Carolina Andrea Cornaglia**

Director: **Ing. Eduardo Agustín Lombardo**

Co-Director: **Dr. John Fernando Múnera**

Miembros del Jurado: **Dra. Norma Elvira Amadeo**
Dra. Teresita Garetto
Dra. Nora Nancy Nichio

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN _____ **v**

AGRADECIMIENTOS _____ **vii**

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1	Introducción	2
	1.1 Hidrógeno como combustible	2
	1.2 Métodos de obtención del hidrógeno	4
	1.3 Pilas de combustible	6
	1.4 Pilas de combustible de membrana polimérica (PEM)	9
	1.5 Proceso de purificación del hidrógeno	11
2	Purificación de H₂ empleando la reacción del gas de agua	15
3	Aspectos relacionados al catalizador	16
	3.1 Catalizadores de Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	16
	3.2 Catalizadores libres de cromo	17
	3.3 Catalizadores en base a metales nobles	19
4	Aplicación de la RGA en reactores de membrana	21
5	Objetivos	23
	Referencias	25

CAPITULO II: SECCIÓN EXPERIMENTAL

1	Preparación de catalizadores	29
	1.1 Catalizadores soportados sobre La ₂ O ₃	29
	1.2 Catalizadores soportados sobre La ₂ O ₃ .SiO ₂	29
2	Reactivos empleados	30
	2.1 Precursores metálicos y soportes	30
	2.2 Gases empleados	31
3	Caracterización de los catalizadores	31
	3.1 Sortimetría: Determinación de superficie específica	31
	3.1.1 Fundamentos del método BET	
	3.1.2 Procedimiento y condiciones experimentales	
	3.2 Quimisorción selectiva de gases	34
	3.2.1 Fundamentos de la técnica	
	3.2.2 Quimisorción de H ₂ : Descripción experimental de la técnica	

3.3	Difracción de Rayos X (DRX)	36
3.3.1	Fundamentos de la técnica	
3.3.2	Procedimiento y condiciones experimentales	
3.4	Espectroscopía laser Raman	38
3.4.1	Fundamentos de la técnica	
3.4.2	Descripción experimental de la técnica	
3.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	39
3.5.1	Fundamentos de la técnica	
3.5.2	Descripción experimental de la técnica	
3.6	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)	42
3.6.1	Fundamentos de la técnica	
3.6.2	Descripción experimental de la técnica	
4	Evaluación catalítica	43
4.1	Sistema con reactor convencional de lecho fijo	43
4.1.1	Descripción del equipo	
4.1.2	Descripción de los ensayos de reacción	
4.1.3	Condiciones de operación	
4.2	Sistema con reactor de membrana	48
4.2.1	SISTEMA MEMBRANA 1	48
	a) Descripción del equipo	
	b) Descripción de los ensayos de reacción	
	c) Condiciones de operación	
4.2.2	SISTEMA MEMBRANA 2	52
	a) Descripción del equipo	
	b) Descripción de los ensayos de reacción	
	c) Condiciones de operación	

CAPITULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

1	Catalizadores de Rh soportados sobre La₂O₃ y La₂O₃.SiO₂	59
1.1	Estudios de estabilidad y actividad catalítica	59
1.2	Evaluación de limitaciones difusivas internas y externas	61
1.2.1	Efectos difusivos externos	
1.2.2	Efectos difusivos internos	
1.3	Caracterización de las formulaciones de Rh	65
1.3.1	Rh(0,6)/La ₂ O ₃	
1.3.2	Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	
2	Estudio cinético de Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂	74
2.1	Comparación catalítica	74
2.2	Posibles caminos de reacción	78
2.3	Expresión cinética apropiada	80
2.4	Análisis del ajuste y de los parámetros cinéticos hallados	81
2.5	Estudio del efecto del CO ₂ y el H ₂	85

2.6	Comparación con la bibliografía	88
3	Conclusiones parciales	90
	Referencias	91

CAPÍTULO IV: EFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh

1	Estabilidad catalítica del Rh/La₂O₃ y Rh/La₂O₃.SiO₂	96
2	Estudio de la reacción mediante DRIFTS operando	98
2.1	Catalizador Rh/La ₂ O ₃ .SiO ₂	98
2.2	Catalizador Rh/La ₂ O ₃	100
2.3	Efecto del H ₂ O, CO, inerte y O ₂ sobre el comportamiento catalítico del Rh/La ₂ O ₃	104
2.3.1	Estudio del efecto del agua	
2.3.2	Estudio del efecto del monóxido de carbono	
2.3.3	Estudio del efecto de inerte y oxígeno	
3	Conclusiones parciales	111
	Referencias	115

CAPÍTULO V: CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO

1	Comportamiento del catalizador de Pt	118
1.1	Evaluación catalítica en régimen integral	118
1.2	Estabilidad catalítica en régimen integral: ciclos de encendido-apagado	120
1.3	Comparación con la literatura	121
2	Caracterización de la formulación de Pt	123
3	Actividad y selectividad a metano: Catalizadores de Pt y Rh	126
4	Conclusiones parciales	128
	Referencias	129

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

1	Evaluación y modelado del sistema catalizador-membrana a presión atmosférica	132
1.1	Permeación del hidrógeno	132
1.2	Evaluación catalítica de la formulación de Pt	133
1.2.1	Efecto de la relación H ₂ O/CO	
1.2.2	Efecto del flujo de gas de arrastre	
1.3	Modelo matemático aplicado para el Pt(0,6)/La ₂ O ₃ .SiO ₂	136
1.3.1	Descripción del modelo heterogéneo 1D adoptado	

1.3.2	Ecuación cinética utilizada	
1.4	Ajuste del modelo con datos experimentales	141
1.4.1	Efecto de la velocidad espacial	
1.4.2	Análisis de la influencia del diámetro de partícula sobre el comportamiento del reactor de membrana	
1.4.3	Modelado de perfiles de presión dentro del reactor	
2	Efecto de la presión sobre el sistema en estudio	149
2.1	Análisis termodinámico	149
2.2	Caracterización de la membrana	151
2.3	Evaluación en reactor de membrana	152
2.3.1	Efecto del caudal de gas de arrastre	
2.3.2	Efecto de la velocidad espacial (GHSV)	
2.3.3	Selectividad a metano	
2.4	Análisis comparativo con la bibliografía	158
3	Conclusiones parciales	161
	Referencias	163

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

1	Evaluación y caracterización básica de catalizadores de Pt	167
2	Caracterizaciones adicionales	170
2.1	Análisis mediante XPS	171
2.2	Análisis de la temperatura de reducción	176
3	Reactor de membrana	178
3.1	Estabilidad con ciclos de encendido-apagado	178
3.2	Análisis termodinámico	179
3.3	Evaluación de la RGA en reactor de membrana	182
4	Conclusiones parciales	184
	Referencias	186

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

1	Conclusiones generales	188
2	Perspectivas futuras	192

RESUMEN

En los últimos años el consumo energético mundial se ha incrementado notablemente. Dicho consumo al ser fuertemente dependiente de los combustibles fósiles tiene importantes repercusiones económicas y ambientales. En este contexto, se está trabajando en distintas opciones para la generación de energía en forma eficaz y menos contaminante para el ambiente, siendo el H₂ una alternativa ideal a los combustibles fósiles. En relación al porvenir del H₂, en la actualidad es clara la unión entre el uso de H₂ y pilas de combustible tipo PEM. La utilización de dichas pilas requiere de H₂ de elevada pureza (<10 ppm) siendo una atractiva alternativa para su purificación conducir la reacción del gas de agua en un reactor de membrana selectiva al hidrógeno. El tema central de la utilización de reactores de membrana consiste en disponer de catalizadores más activos que las formulaciones comerciales de alta temperatura, selectivos (no deben formar metano), estables y que no produzcan carbón.

Debido a la necesidad de desarrollar catalizadores más activos y menos contaminantes que los comerciales, la investigación se orientó hacia catalizadores con metales nobles como la nueva generación de formulaciones promisorias para la reacción del gas de agua. Teniendo en cuenta esto, se seleccionaron el rodio y el platino soportados sobre La₂O₃ y La₂O₃(27%p/p).SiO₂. Los catalizadores frescos y usados se caracterizaron volumétrica y superficialmente mediante DRX, laser Raman, XPS, quimisorción de H₂ y mediante DRIFTS operando.

Todos los catalizadores estudiados se mostraron activos para la reacción del gas de agua entre 400 y 450°C. Las formulaciones de Rh y Pt soportadas sobre La₂O₃.SiO₂ se mostraron estables por más de 100 horas en reacción, mientras que los sistemas de Rh sobre La₂O₃ fueron más activos inicialmente pero sufrieron una progresiva desactivación. Luego de un estudio minucioso llevado a cabo mediante DRIFTS operando, se concluyó que la formación acumulativa de formiatos estables en condiciones de reacción sería la

responsable de la caída de actividad observada. Para el catalizador estable de Rh sobre el óxido mixto se realizó un estudio cinético hallándose una ecuación de velocidad de reacción útil para modelar el comportamiento en un reactor de membrana. Esta ecuación cinética se adaptó luego para representar el comportamiento del catalizador de Pt en reactor de membrana.

En condiciones de operación similares al reactor de membrana el catalizador de Rh favoreció la reacción de metanación además de la RGA. Por lo tanto, debido que el catalizador de Pt resultó altamente selectivo a la RGA se decidió ensayar dicha formulación en el reactor de membrana. En simultáneo, se optimizó el contenido de Pt de la formulación encontrándose un máximo de actividad por gramo de metal noble en el catalizador con 0,1%p/p de Pt.

El comportamiento del reactor de membrana fue simulado exitosamente utilizando un modelo heterogéneo 1D. Se verificó también que un modelo pseudo-homogéneo no resultaba efectivo para tal fin.

Utilizando reactores de membrana de Pd-Ag, se evaluaron los catalizadores conteniendo 0,6 y 0,1 % de Pt. En estos sistemas se estudió el efecto de diferentes parámetros (velocidad espacial, presión de alimentación, flujo de gas de arrastre y temperatura) con el fin de tener los mayores rendimientos de producción de H₂ ultrapuro. Con el mejor catalizador Pt(0,1%p/p)/La₂O₃(27%).SiO₂ se alimentó el reactor de membrana simulando la salida de un reformador de etanol con vapor, lográndose conversiones mayores al equilibrio y altas recuperaciones de hidrógeno, operando el sistema sin modificar su rendimiento durante al menos 160 horas.

Cabe mencionar que no se ha reportado en la literatura ninguna formulación de Pt soportado sobre óxido simple o complejo que presente una estabilidad para la RGA de alta temperatura similar a la de nuestros catalizadores de Pt. En reactor de membrana, estos catalizadores compiten ventajosamente con sistemas similares presentados en la literatura abierta utilizando membranas auto-soportadas.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud a Dios y a todas aquellas personas que colaboraron conmigo, tanto en lo humano como en lo profesional, en la realización de este trabajo de Tesis.

A mis directores, Eduardo Lombardo y John Múnera, quienes me guiaron en cada etapa de este camino brindando generosamente su tiempo y confianza. Deseo agradecerles además por su profundo interés en mi formación científica y por la consideración con la que siempre me han tratado.

A Ma. Alicia Ulla (Flaca) por sus innumerables y desinteresados consejos y preocupación constante, resaltándome siempre la importancia del cuidado de mi salud.

A mis tan queridos amiguitos del laboratorio: Lea, Juampi, Sole, Nadia, Beti, Leo, Eze, Rami, Lau, Leti, Juanma, Nando, Fer, siempre dispuestos a brindar su ayuda en el momento preciso y con quienes formamos un hermoso grupo y compartimos muy lindos momentos.

A Laura, Vivi, Cabe, Lauri, Ana, Alicia, Inés, Fernanda y Claudio, por estar siempre, por sus alegrías, por brindarme su ayuda o simplemente su oreja en los momentos precisos.

A mis pasantes, Elina y Agustín, por el constante aprendizaje mutuo.

Quiero agradecer también a Teresita Garetto, por su ayuda desinteresada bajo mis insistentes pedidos.

A mi Director de Italia, Silvano Tosti, por recibirme, cuidarme y tratarme durante 6 meses como una más del grupo, como una más de su familia.

Al grupo humano del Taller Mecánico del Instituto, Daniel Coria y Claudio Perezlindo, y del Taller de Vidrio de la Facultad de Ingeniería Química, José Sampietro y

Rubén Oldani, sin cuya colaboración llevar a cabo la tarea experimental hubiera resultado imposible.

A investigadores, becarios y personal de apoyo que integran el INCAPE, por la amabilidad con la que siempre me trataron.

A la Facultad de Ingeniería Química, a la ANPCYT y a CONICET por brindarme la oportunidad y financiación para la realización de esta Tesis.

A los miembros del Jurado, por la gentileza de haber asumido la responsabilidad de corregir y evaluar esta Tesis.

A mis amigos de la vida, Mili, Vero, Panchi, Vilu, Lucas, Luchi, Lore, Gonza, Chiqui, Vani, por estar y acompañarme siempre.

Quiero agradecer a mi familia, a mi mamá, a mis hermanos, por ser parte mi vida, por el apoyo, consejos, y porque gracias a ellos puedo ser la persona que hoy soy. A mi abuela, que la adoro son todo mi alma y que siempre estuvo y está presente aguantando y mimando a su nietita.

Y finalmente y no menos importante, a mi esposo, por estar incondicionalmente. No existen palabras que expresen la importancia de su presencia en mi vida.

A todos, por su generosidad, muchísimas gracias.

✧ Carolina ✧

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

"Sólo es capaz de realizar los sueños el que, cuando llega la hora,

sabe estar despierto"

León Daudí. Escritor español

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Hidrógeno como combustible

En los últimos diez años, el consumo energético mundial se ha incrementado aproximadamente un 30% (Fig.1). Actualmente, el 88% de dicho consumo se satisface empleando combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural.

En la Figura 1 se verifica un cambio de tendencia en el crecimiento del consumo energético mundial destacándose dos períodos: desde 1986 hasta 1999 se observa un crecimiento anual promedio del consumo energético mundial de 1,7% y entre 2000 y 2012 éste crecimiento anual promedio ha aumentado a 2,4%. O sea, el incremento anual promedio de consumo energético mundial (2000-2012) ha aumentado un 40% en relación al primer período.

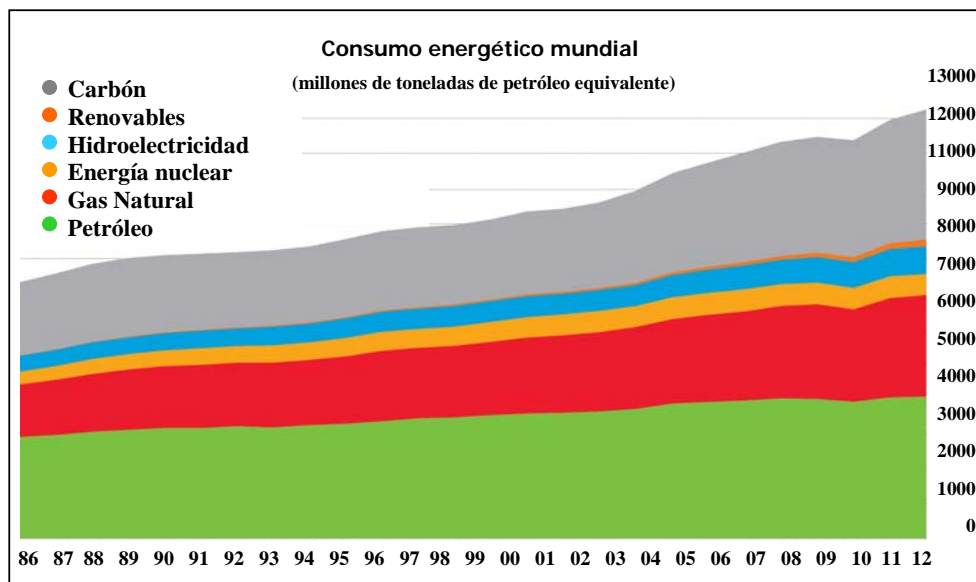


Figura 1. Consumo energético mundial 1986-2012. [British Petroleum (BP) World Energy Statistical Review, 2013].

La fuerte dependencia del consumo energético mundial de los combustibles fósiles, tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Desde el punto de vista económico, cabe destacar que su explotación centralizada en determinadas zonas del mundo está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Asimismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles que afecten el desarrollo económico global. Extrapolando el ritmo de crecimiento de su demanda y el aumento de las reservas probadas, se deduce que el fin de las reservas de petróleo de calidad, a un precio razonable, podría tener lugar alrededor del año 2050 [*British Petroleum (BP), 2005*]. Sin embargo, en los últimos 10-12 años la explotación del “gas no convencional” (también conocido como “gas de esquisto” o “shale gas”) ha revolucionado la economía del petróleo y ha desplazado el fin de las reservas aproximadamente 50 años [*International Energy Agency (IEA), 2012*]. Su extracción requiere de un proceso mucho más intensivo y potencialmente contaminante que la perforación subterránea tradicional. Sin embargo, ante la creciente disminución de los yacimientos de petróleo convencional las reservas de estos combustibles cobran real importancia.

Por otro lado, la intensa generación de dióxido de carbono por la combustión de combustibles fósiles, y la progresiva acumulación de este compuesto en la atmósfera, está perturbando los patrones climáticos produciendo el calentamiento global de nuestro planeta. De mantenerse la actual tendencia, dichas alteraciones climáticas producirán catastróficas consecuencias. Las emisiones de dióxido de carbono han aumentado considerablemente en el tiempo; se estima que desde 2000 hasta el 2010, las emisiones aumentaron un 32 % [*PBL- JRC report, 2011*]. Por este motivo han surgido acuerdos, como el Protocolo de Kioto, que buscan el compromiso internacional para una reducción severa de las emisiones de dióxido de carbono.

En este contexto, se está trabajando en distintas opciones para la generación de energía en forma eficiente y menos agresiva para el medioambiente, siendo el hidrógeno la alternativa ideal a los combustibles fósiles. Desde un punto de vista medioambiental el hidrógeno no genera en su combustión los contaminantes que los combustibles convencionales producen, tales como hollín, óxidos de azufre, monóxido y dióxido de carbono e hidrocarburos. Desde un punto de vista económico, la tecnología del hidrógeno podría revolucionar el mercado del transporte y de la energía, dando lugar a lo que se conoce como la “economía del hidrógeno”. La “combustión fría” del H₂ en celdas de combustible es absolutamente inocua y potencialmente la opción de mejor rendimiento al no estar limitada por el ciclo de Carnot.

1.2. Métodos de obtención del hidrógeno

El hidrógeno se encuentra siempre combinado y por lo tanto es necesario desarrollar tecnologías de producción de hidrógeno eficientes, que respeten el medio ambiente y que sean económicamente viables. La Fig. 2 muestra un esquema con las fuentes de energía primarias, los posibles procesos de obtención de hidrógeno y sus aplicaciones finales.

El reformado de gas natural con vapor para producir hidrógeno es la tecnología disponible mas energéticamente eficiente y rentable cuando se aplica a procesos de gran escala de producción, en comparación con otras tecnologías.

Si se analiza desde un punto de vista medioambiental, el dióxido de carbono generado como subproducto debe ser secuestrado a fin de evitar su liberación a la atmósfera. Además de dióxido de carbono, la corriente que se obtiene por reformado está compuesta por mezclas de hidrógeno, vapor de agua (añadida en exceso) y monóxido de carbono; por lo que resulta necesario eliminar dichos compuestos a fin de conseguir hidrógeno con pureza suficiente para las posteriores aplicaciones, por ejemplo, en pilas de

combustible de baja temperatura, las cuales requieren altos valores de pureza. Se debe tener en cuenta que en la purificación del hidrógeno, la eliminación del monóxido de carbono de la corriente de salida del reformador representa un 40% del costo de obtención de hidrógeno puro.

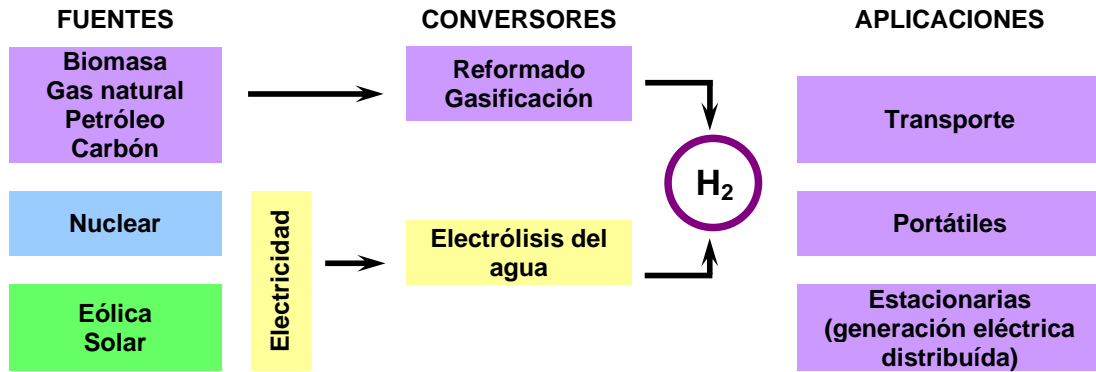


Figura 2. Fuentes de energía primarias, conversores de energía y aplicaciones del hidrógeno.

Por otro lado, la obtención de hidrógeno a partir de recursos renovables (energía eólica, solar) y/o por medio de electrólisis, genera productos no contaminantes. A través de la electrólisis del agua se puede producir hidrógeno de elevada pureza, con eficiencias del 60-70% (empleando electrolizadores comerciales). Sin embargo, el costo de la electricidad genera un precio elevado para competir con las demás tecnologías. El objetivo a largo plazo sería incrementar la utilización de procesos basados en energías renovables. Las centrales hidroeléctricas, las energías eólica, solar, geotérmica, la energía de los mares, y los bioenergéticos (biomasa, biocombustibles) se identifican como las formas más importantes de fuentes de energía renovable. Actualmente, los países que utilizan de manera más intensiva las energías renovables para la generación de electricidad son Islandia, Noruega, Paraguay, Colombia, Brasil y Canadá, que van desde 100% hasta 61% de participación. En contraste, los que presentan la menor participación de estas

tecnologías entre 1% y 9% son Arabia Saudita, Israel, Argelia, Sudáfrica, Corea del Sur y Australia [*Electricity Information 2012, IEA, 2012*].

Para un futuro inmediato la única opción viable es la producción de H₂ a partir del gas natural ya que como se mencionó anteriormente las reservas de dicho gas se han incrementado y su precio ha disminuído notoriamente. Antes del descubrimiento de las reservas, el gas natural se cotizaba entre 10 y 12 dólares el millón de BTU (1.000 pies cúbicos). Ahora, con la explotación que realiza Estados Unidos, el precio ha bajado a casi 2 dólares. Por dicho motivo, el “shale gas” juega un rol muy importante en el proceso de producción de H₂. La Argentina posee presumiblemente la segunda o tercera reserva mas grande del mundo ($20 \times 10^{12} \text{ m}^3$) [*Energy Information Administration (EIA), 2013*] y actualmente se ha comenzado su exploración en Vaca Muerta (Neuquén).

El futuro del hidrógeno está ligado en buena medida al desarrollo de las pilas de combustible pues todavía existen algunos problemas que afectan el funcionamiento de las pilas de combustible, especialmente en lo que respecta a su costo y vida útil, y que repercute en su comercialización. Por otro lado, al tratarse de una tecnología en desarrollo y al existir aún una baja demanda de unidades, su precio, hoy en día, no puede competir con el de las tecnologías convencionales. Es de esperar que, conforme la demanda se incremente, los precios se vayan equiparando.

1.3. Pilas de combustible

La utilización del hidrógeno como fuente de energía en pilas de combustible presenta una serie de ventajas, pero también ciertos inconvenientes que se describen a continuación. Entre las grandes ventajas se encuentran:

a) Eficiencia en su utilización

El hidrógeno presenta altas eficiencias en su utilización como combustible. El hecho de la conversión directa de energía química en energía eléctrica a través de la reacción

electroquímica (Fig. 3), hace que las pilas de combustible puedan producir más energía con la misma cantidad de combustible que el proceso de combustión tradicional. Las eficiencias que se pueden alcanzar están entre 30% y 60%, dependiendo del sistema de la pila de combustible. Si se aprovecha el calor residual producido la eficiencia aumentaría aún más.

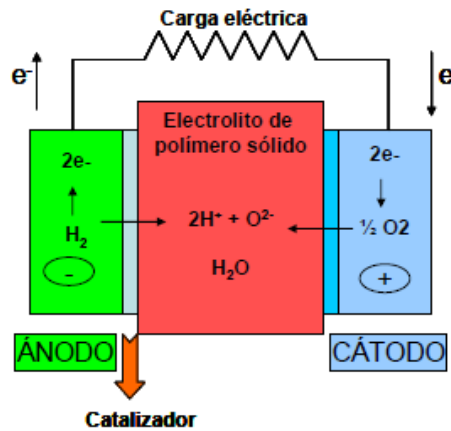


Figura 3. Esquema de una pila de combustible PEM.

La generación de energía basada en la combustión (motores de combustión interna) convierte previamente el combustible en calor, y después éste a energía mecánica. Todos y cada uno de los pasos implican pérdidas de energía, provocando una disminución de la eficiencia del proceso global. Las pilas de combustible al no ser máquinas térmicas, su rendimiento no se encuentra limitado por el ciclo de Carnot pudiéndose alcanzar en teoría eficiencias del 100%. Sin embargo, limitaciones en el aprovechamiento de la energía generada y en los materiales empleados en la construcción impiden alcanzar dicho valor.

b) Emisión cero de contaminantes

Cuando el combustible es hidrógeno, los productos obtenidos en la reacción electroquímica que tiene lugar en una pila de combustible, entre el hidrógeno y el oxígeno,

son agua, calor y electricidad. No se genera dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno o azufre u otros contaminantes inherentes al quemado de combustibles fósiles.

c) Es un recurso muy abundante e inagotable en el mundo

El hidrógeno es el elemento más ligero de la naturaleza y es el más abundante en el universo. Se considera que constituye el 75% de la masa del universo y forma el 90% de las moléculas. Al no encontrarse libre en la naturaleza, no es un recurso al que se puede acceder por minería o extracción como los combustibles fósiles, por lo que, si se quiere obtener hidrógeno, necesariamente habrá que producirlo a partir de materias primas tales como agua, hidrocarburos, biomasa, etc.

d) Reducción del peligro medioambiental inherente de las industrias extractivas

Las pilas de combustible no producen el deterioro ambiental asociado a la extracción de combustibles de la Tierra, siempre y cuando el hidrógeno sea producido a través de fuentes renovables. En caso que se produzca una fuga de hidrógeno, el gas se disipará en forma instantánea debido a que es más ligero que el aire, sin peligro contaminante. Ésta, sería una alternativa muy interesante al controvertido legado dejado en el planeta a causa de las perforaciones petrolíferas, el transporte, el refinado y los productos de desecho asociados a estos sectores.

e) Funcionamiento silencioso

Al carecer de partes móviles, las pilas de combustibles resultan silenciosas.

f) Condiciones de operación más suaves

Las pilas de combustible, dependiendo el tipo de pila, operan desde 80°C a aproximadamente 1000°C y a presiones bajas. Aunque algunas de estas temperaturas pueden parecer altas, hay que tener en cuenta que las temperaturas en los motores de combustión interna pueden llegar a los 2000°C.

g) Independencia de la red de suministro energético

Un sistema de pilas de combustible a nivel residencial, permitiría funcionar con carácter modular, y con una gran independencia de la red general de suministro eléctrico; la cual puede tener irregularidades, como por ejemplo, los cortes de corriente que pueden causar daños importantes a sistemas informáticos, a equipamientos electrónicos y en general a la calidad de vida. Al tener la posibilidad de una producción descentralizada, se minimizarían también las pérdidas en el transporte y distribución de electricidad.

Sin embargo, existen actualmente ciertas desventajas en la utilización del hidrógeno como fuente de energía, que es necesario solucionar para su implantación global, como por ejemplo:

i) Al no ser una fuente primaria, la producción de hidrógeno resulta hoy en día costosa. Asimismo, la obtención del hidrógeno puro supone un problema adicional, debido a la necesidad de diseñar procesos de purificación que permitan obtener hidrógeno de alta pureza para ciertas aplicaciones (celdas de combustible de membrana polimérica).

ii) Alto costo actual de los sistemas de almacenamiento y distribución.

iii) Tecnología emergente. Determinados problemas aún no resueltos afectan al funcionamiento del sistema H₂-pilas de combustible, especialmente en lo que respecta a su vida útil y costos.

1.4. Pilas de combustible de membrana polimérica (PEM).

Las pilas de combustible poseen una previsible aplicación en el transporte teniendo en cuenta principalmente, su grado actual de desarrollo tecnológico avalado por el hecho que las principales marcas automovilísticas hayan presentado en los últimos años prototipos de coches propulsados por hidrógeno.

La aplicación de esta tecnología en vehículos de automoción tiene unos requerimientos diferenciadores respecto de otros usos que condicionan el tipo de pila a utilizar, su rendimiento y costo final. Entre los requisitos más importantes se encuentran:

- Bajo peso y volumen del sistema (incluyendo los subsistemas adicionales necesarios).
- Autonomía por lo menos similar a la de los vehículos convencionales.
- Baja temperatura de operación.
- Rápida velocidad de respuesta, tanto en el arranque como en la adaptación a la potencia demandada.
- Alta durabilidad de los componentes, permitiendo una extensa vida útil.

Por ello, las pilas de membrana polimérica (PEMFC) parecen ser las más adecuadas para cumplir estos requerimientos. Con una baja temperatura de funcionamiento, alrededor de 80°C, las PEM pueden alcanzar rápidamente la temperatura operativa. Estas pilas pueden ofrecer una eficiencia energética ca. 60% comparada con el 25% que se consigue con los motores de combustión interna. Su uso va vinculado a un motor eléctrico, con ello, la disminución de componentes móviles, lo cual debería mejorar la durabilidad. Además, desde un punto de vista geopolítico, permitiría una reducción de la dependencia energética, ya que el combustible se podría obtener de distintas fuentes por ej. biocombustibles o agua, utilizando energía eólica, solar térmica o fotovoltaica.

Las pilas de combustible PEM tienen además la mayor densidad energética entre todas las actuales pilas de combustible, un factor crucial a la hora de considerar el diseño de vehículos. Además, el electrolito polimérico sólido ayuda para minimizar la corrosión y evitar problemas de mantenimiento. Para disminuir significativamente el envenenamiento

catalítico a esta baja temperatura de funcionamiento (80°C), las pilas PEM necesitan hidrógeno “ultrapuro” (<10 ppm) como combustible.

La mayoría de los fabricantes de automóviles ven las pilas PEM como sucesoras de los motores de combustión interna. General Motors, Ford, Daimler Chrysler, Toyota, Honda entre otros, disponen de prototipos con esta tecnología, con ensayos positivos en condiciones reales (climáticas y de terreno). Por tanto, las ventajas de esta tecnología respecto de los motores convencionales parecen claras, aunque aún persisten algunos inconvenientes, los cuales están principalmente relacionados con el costo de fabricación y de operación de los dispositivos y con su durabilidad:

- Costos de fabricación altos, parcialmente debido al hecho de que aún no hay una producción a gran escala.

- Empleo de un catalizador con elevada carga de platino, por lo que resulta costoso y genera una gran dependencia de este componente.

- Requiere de hidrógeno de elevada pureza a fin de no envenenar los electrodos de platino y causar la disminución de su vida útil.

Sobre estos tres aspectos se está trabajando intensamente en todo el mundo incluyendo nuestro país.

1.5. Proceso de purificación del hidrógeno

La vida útil de la celda de combustible está íntimamente ligada a la calidad del H₂. A través del proceso de reformado (CH₄, biocombustibles, etc.) se obtiene una corriente de hidrógeno con elevadas concentraciones de CO y demás contaminantes (CO₂, H₂S, etc.), la cual debe ser purificada previo a su empleo en las PEM. La cantidad y porcentaje de

hidrógeno producido depende del combustible empleado y de las condiciones de operación del reformador.

La presencia de CO es el principal problema para las celdas PEM. En dichas celdas, se admiten concentraciones de CO menores a las 10 ppm dado que éste envenena progresivamente los electrodos de platino de dicha celda y consecuentemente reduce la vida útil del dispositivo.

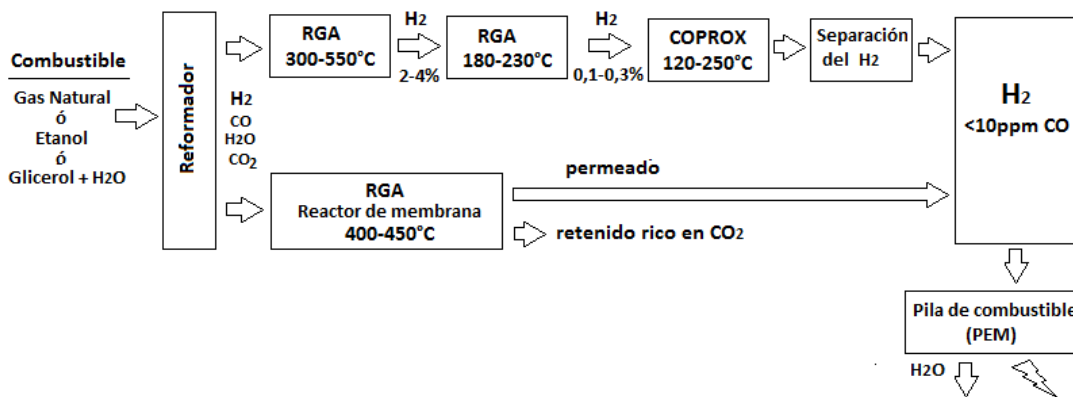


Fig. 4. Etapas de purificación del hidrógeno necesarias para su utilización en pilas PEM.

La sección de purificación del hidrógeno está constituido por dos etapas claves a fin de obtener hidrógeno ultrapuro (Fig. 4). Actualmente, ésta sección consta de una primera etapa adiabática donde se produce la RGA e incluye reactores de alta y baja temperatura con un intercambiador-enfriador entre ellos. El primer reactor (alta temperatura) opera entre 300-550 °C y convierte la mayor cantidad de CO. Los valores típicos de CO que son alcanzados a la salida de éste reactor están en el rango de 2-4%. El segundo reactor que opera a menor temperatura (180-230 °C) se ve favorecido termodinámicamente y es capaz de lograr un nivel de CO residual del orden de 0,1-0,3%.

En la segunda etapa del proceso de purificación se produce la oxidación preferencial de CO (COPROX), donde la concentración de CO disminuye a valores cercanos a 10 ppm.

Otra posible alternativa de esta segunda etapa es la utilización de un proceso de purificación adsortiva del hidrógeno conocido como PSA (pressure-swing adsorption). Por medio de dicho proceso, se absorben las impurezas a baja temperatura y luego, incrementando la temperatura se produce la desorción de las mismas. Con ambas alternativas de la segunda etapa del proceso de purificación, la corriente de hidrógeno generada cumple los requisitos de pureza necesarios para ser empleada en la pila de combustible. Notar que COPROX no ha llegado a la etapa industrial mientras que existen numerosas unidades PSA en operación.

Cabe mencionar que en el sistema de producción y purificación de hidrógeno, el reactor donde se produce la RGA de alta temperatura corresponde al componente de mayor volumen y peso, debido que la reacción es relativamente más lenta a las demás reacciones y se encuentra limitada por el equilibrio termodinámico [1,2].

Una alternativa atractiva, consiste en conducir la purificación del H_2 a través de la RGA en un reactor con membrana selectiva al H_2 . Esta tecnología se presenta como una opción innovadora con la cual es posible sustituir el volumen ocupado por las diferentes unidades de RGA y COPROX, disminuyendo los costos de inversión y operativos, aumentando la eficiencia del proceso, y obteniendo hidrogeno ultra puro (>99,999%) (Fig. 4). Otra de las ventajas obtenidas en un reactor de membrana es que permite operar a temperaturas relativamente bajas (400-450°C) logrando valores de conversiones mayores al equilibrio debido, a la remoción continua de hidrógeno a través de la membrana. Cabe aclarar que es crucial contar con membranas altamente selectivas al hidrógeno, con elevado flujo de permeación y durables en el tiempo.

Para operar un reactor de membrana es necesario además disponer de catalizadores adecuados, los cuales deben cumplir los siguientes requisitos:

a) Deben operar a temperaturas entre 350-450°C a fin de encontrar un equilibrio entre minimizar la inhibición de la membrana de Pd por CO ($T > 350^\circ\text{C}$) [3] y prolongar la vida útil de la membrana ($T < 450^\circ\text{C}$). Se ha demostrado [3] que a $T < 400^\circ\text{C}$ comienza a inhibirse el transporte de H_2 a través de la membrana de Pd por un incremento significativo de la quimisorción de CO en la superficie que compite con la quimisorción disociativa del H_2 .

b) Debe ser considerablemente más activo que las formulaciones comerciales de alta temperatura. Cuando se utilizan membranas con elevada permeación, se ha reportado en la bibliografía [4,5] que los catalizadores comerciales de alta temperatura no son lo suficientemente activos para ser usados en reactores de membrana. Esto se debe a que en dicho caso el proceso es controlado por la cinética de la reacción y no por la permeación del H_2 a través de la membrana.

c) Debe ser muy estable y selectivo hacia la reacción deseada. Por ejemplo, podría ocurrir la indeseada metanación como reacción simultánea debido a la presencia de CO_x e H_2 .

d) No debe formar carbón, debido que éste posee gran afinidad por el Pd de la membrana, formando aleaciones y destruyéndola en poco tiempo.

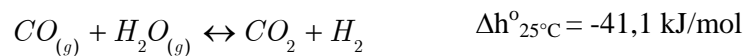
Las formulaciones de metales nobles soportados están siendo investigados como una nueva generación de catalizadores promisorios para la reacción del gas de agua. Estos sólidos exhiben una cinética mucho más rápida que los catalizadores comerciales y además, poseen la ventaja de no necesitar una activación previa a su uso y no se degradan al estar expuestos al aire o a ciclos de temperatura. Se debe tener presente que el empleo de catalizadores más activos conlleva a una reducción del tamaño del reactor. Pero el gran problema es su corta durabilidad y la falta de datos de metanación para juzgar su aplicabilidad práctica.

Por lo expresado, es evidente la necesidad de desarrollar sistemas catalíticos que se muestren activos, selectivos y estables cuando se opere la RGA en las condiciones impuestas por el reactor de membrana.

2. PURIFICACIÓN DE H₂ EMPLEANDO LA REACCIÓN DEL GAS DE AGUA.

La reacción del gas de agua (RGA) constituye una etapa muy importante en la purificación de hidrógeno. En los últimos años ha ganado un mayor interés debido precisamente al potencial uso de H₂ en la generación de energía eléctrica en celdas de combustible.

El CO reacciona con vapor de agua según el esquema:



La reacción de desplazamiento de gas de agua, también conocida por su denominación en inglés como water-gas-shift se aplica ampliamente a nivel industrial, es utilizada en la purificación de hidrógeno y ajuste de la relación H₂/CO del gas de síntesis obtenido mediante reformado de hidrocarburos. El primer reporte de la reacción en la literatura fue realizado por Mond y Langer (1888).

La reacción es moderadamente exotérmica y su constante de equilibrio decrece con la temperatura. La posición de equilibrio no se ve afectada por la presión.

Como se ha mencionado anteriormente, la utilización de reactores de membrana [1,2] se presenta como una alternativa atractiva para alcanzar la pureza requerida para alimentar H₂ a las celdas de combustible de baja temperatura.

Se ha mencionado además, que la temperatura de operación del reactor de membrana debe ser mayor a 350°C y menor a 450°C, empleando catalizadores que además de ser más activos que los comerciales [4,5], deben ser estables y no deben formar metano ni carbón. En éste marco de referencia, en la próxima Sección (Sección 3) se realiza un breve repaso

del estado del arte de la materia refiriéndonos a los catalizadores de alta temperatura ($T > 300^{\circ}\text{C}$) reportados en la bibliografía.

3. ASPECTOS RELACIONADOS AL CATALIZADOR

A continuación se presenta un análisis de los artículos más relevantes que reportan catalizadores de alta temperatura para la reacción del gas de agua.

3.1. Catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Industrialmente se emplea un catalizador basado en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Dicho catalizador es una combinación de la fase estable de hierro en condiciones de reacción: Fe_3O_4 (magnetita), combinada con cromia. La composición de este catalizador es aproximadamente 74% en peso de Fe_2O_3 , 10% en peso de Cr_2O_3 y aditivos. El Fe_3O_4 se genera a través de un proceso de precipitación en la forma Fe_2O_3 . Luego, tras la reducción parcial se forma la fase activa magnetita. Esta formulación es sin embargo poco activa [6] y muy sensible a atmósferas oxidantes [7]. Tras la exposición al aire, el catalizador debe ser re-reducido y estabilizado por oxidación de la superficie utilizando un gas inerte con una baja concentración de oxígeno.

El primer catalizador basado en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ para la RGA a alta temperatura fue patentado en 1914 [8]. Debido a su baja actividad catalítica, se ha estudiado el efecto de la adición de ciertos promotores a fin de mejorar su rendimiento. En este sentido, Andreev et al. [9] estudiaron el efecto de la adición de CuO , CoO y ZnO (5%) sobre la actividad catalítica, resultando más activo a 380°C el sólido promovido con CuO .

González et al [10] estudiaron la influencia del tratamiento térmico y de los procesos de reducción en los catalizadores de Fe-Cr , teniendo en cuenta que la fase activa Fe_3O_4 debe ser obtenida por medio de la reducción parcial del Fe_2O_3 y evitando la reducción a Fe

metálico, potencial metanador. Los estudios se realizaron mediante el método de reducción a temperatura programada con diferentes alimentaciones reductoras. Dichos autores reportaron al hidrógeno como agente reductor más adecuado encontrando que la temperatura y el vapor de agua afectaban las propiedades de los catalizadores de Fe/Cr provocando una disminución del área específica y la actividad catalítica. El rol del óxido de cromo en los sistemas anteriores sería estabilizar el Fe_3O_4 a fin de evitar la reducción de este óxido a FeO o Fe metálico.

Rhodes et al. [11] examinaron la promoción de estos catalizadores con 2% en peso de B, Cu, Ba, Pb, Hg y Ag, preparados por el método de co-precipitación. Los ensayos se realizaron entre 350 y 440°C y 2,76 MPa, encontrándose el siguiente orden relativo de actividad: $\text{Hg} > \text{Ag}, \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{no promovido} > \text{B}$. En todos los casos, observaron una disminución de la energía de activación del catalizador con el agregado de los promotores. Popa et al. [12] estudiaron la adición de Al_2O_3 (5-50%p/p), mediante el método de coprecipitación. Los sólidos sintetizados se compararon con un catalizador de RGA de referencia (88 wt% FeOx, 8 wt% Cr_2O_3 , and 4 wt% CuO) sin alumina. Se encontró que con la adición de 10-15% de alumina se lograba un incremento de actividad y estabilidad térmica, siendo 15% el porcentaje óptimo con el cual la velocidad de reacción era un 74% mayor que la del catalizador de referencia. Este efecto sinérgico sólo fue observado cuando ambos, el cromo y la alumina estaban presentes. Empleando alumina sola (como reemplazo del cromo) no se consiguió estabilizar efectivamente la fase Fe_3O_4 .

3.2. Catalizadores libres de cromo

Es conocido que el empleo de Cr conlleva problemas de contaminación, razón por la cual desde los '80 se busca reemplazar este elemento por otros más benignos [13]. Natesakhawat et al. [14] propusieron reemplazar la cromia por óxidos de Al, Mn y Ga con

lo cual se realizaron una serie de ensayos entre 250 y 450°C alimentando $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=1/1/8$. Se encontraron buenos resultados en el sistema Fe-Al (libre de cromo) operando a 450°C. Se reportó además que la promoción de dicho catalizador con pequeñas cantidades de cobre o cobalto inducía un incremento de la actividad catalítica. Los autores concluyeron que tanto el aluminio como el cromo actuarían como promotores estructurales previniendo el sinterizado de los óxidos de hierro y estabilizando la fase magnetita al retardar la posterior reducción a FeO y Fe metálico. En un trabajo posterior, Zhang et al. [15] investigaron la influencia de diferentes métodos de preparación sobre la actividad catalítica del sólido Fe-Al-Cu. Se compararon catalizadores preparados por la técnica de sol-gel con otros preparados mediante coprecipitación-impregnación (2 etapas) y coprecipitación (1 etapa). Datos cinéticos obtenidos en estado estacionario mostraron que la formulación de Fe-Al-Cu preparada por la técnica sol-gel presentaba una mayor actividad catalítica que las preparadas mediante los otros dos métodos de preparación. Mediante diversas técnicas de caracterización se correlacionó este incremento de actividad con el hecho que el Cu se encuentra uniformemente distribuido en la estructura del óxido de hierro en dichos sólidos y además, debido a que mediante la técnica sol-gel, se crea una gran cantidad de vacancias de oxígeno en la estructura del catalizador. Estas vacancias facilitarían el ciclo redox durante la RGA. Si bien dichos catalizadores resultaron ser estables en condiciones de la RGA, su actividad catalítica resultó ser similar a la de los catalizadores Fe-Cr comerciales.

Debido a la necesidad de desarrollar catalizadores mas activos y menos contaminantes que los comerciales, la investigación se ha orientado hacia catalizadores en base a metales nobles como la nueva generación de formulaciones promisorias para la reacción del gas de agua.

3.3. Catalizadores en base a metales nobles

Uno de los primeros ensayos consistió en incorporar metal noble al Fe-Cr. Lei et al. [16] reportaron un incremento en la velocidad de reacción al promover con 1% de Rh a la formulación de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$. los ensayos se realizaron entre 360 y 468°C y empleando una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=1$. No suministraron información sobre metanación ni tampoco reportaron datos de estabilidad del catalizador. En un trabajo posterior, dichos autores [17] señalaron que todas las medidas cinéticas se realizaron en presencia de limitaciones difusivas internas, de la cual no pudieron independizarse al disminuir el tamaño del catalizador.

Simultáneamente, se comenzó a explorar formulaciones de Pt sobre diferentes soportes. Choung et al. [18] desarrollaron catalizadores de $\text{Pt}(0,92)\text{Re}(1,79)/\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_2$ y $\text{Pt}(1,05)/\text{Ce}_{0,46}\text{Zr}_{0,54}\text{O}_2$ los cuales se evaluaron entre 250 y 400°C con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=4,5$. Ambos catalizadores presentaron elevada actividad catalítica, siendo el catalizador de Re-Pt el más activo. Esta diferencia de actividades podría deberse al hecho que el Pt se encuentra más disperso en el catalizador de Re-Pt. Si bien dichos catalizadores resultaron muy activos, en ambos se observó una caída de actividad después de 60 h en reacción a 300°C. La caída de actividad fue menor (20%) para el catalizador de Re-Pt que para la formulación de Pt en la cual se observó una caída de actividad del 45% en iguales condiciones. El Re actuaría retardando la sinterización del Pt.

Catalizadores estructurados de Pt/CeO_2 y $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ [19] fueron estudiados recientemente para la reacción del gas de agua alimentando una corriente de composición similar a gases de salida de un reformador entre 300 y 500°C. Se seleccionó el catalizador $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ por presentar la mayor actividad de la serie $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, debido a su elevado área superficial y adecuada interacción entre el platino y el soporte. El $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ alcanzó mayor actividad catalítica que el Pt/CeO_2 y ambos catalizadores

presentaron una leve caída en la actividad bajo condiciones de la RGA, sin formación de metano. Panagiotopolou et al. [20] reportaron una formulación de Pt(0,5)/TiO₂ estable a 400°C por al menos 60 h. Además, en dicho trabajo, Panagiotopolou et al. [20] realizaron un estudio de diferentes cargas (0-4%) y tipos de promotores (Mg, Ca, Sr, Ba) sobre el catalizador de Pt/TiO₂ encontrando un mejor comportamiento catalítico con CaO. El sólido promovido con 1-2% de CaO, presentó una actividad 2-3 veces mayor que la del catalizador sin promover debido a la disminución de tamaño de la partícula de Pt superficial.

De cualquier modo, la diferencia de comportamiento entre el catalizador de Pt/TiO₂ reportado por Panagiotopolou et al. [20] y otras formulaciones similares de Pt/TiO₂ [21] que rápidamente se desactivan aún no es clara. Las diferencias de estabilidad observadas podrían estar relacionadas al empleo de diferentes precursores y/o etapas de secado-calcinación.

Gupta et al. [22] han reportado un catalizador “estable” de Ce_{0,78}Sn_{0,2}Pt_{0,023}O_{2.5} (2,3 %p/p Pt) evaluado a 350°C durante 96 horas. Dicha estabilidad es cuestionable debido que el ensayo fue realizado con conversiones de CO mayores al 99% donde una posible desactivación podría estar enmascarada. Se han reportado otros catalizadores promovidos con Pt [16-17, 23] de los cuales no se provee ninguna información en relación a su estabilidad en condiciones de reacción.

En la literatura, son pocos los estudios de formulaciones de alta temperatura con metales nobles que operen y sean estables para la reacción del gas de agua. Además, la mayoría de los trabajos publicados empleando metales nobles no incluyen estudios de estabilidad. Otro tema poco discutido en las pruebas de diversas formulaciones es la generación de metano como producto secundario indeseable [24]. Notar que la

coexistencia de CO, CO₂, e H₂ en el reactor de RGA en presencia de metal noble disperso son propicias para la producción de metano.

4. APLICACIÓN DE LA REACCIÓN DEL GAS DE AGUA EN REACTORES DE MEMBRANA

Como se mencionó anteriormente, la RGA se encuentra limitada termodinámicamente a elevada temperatura. Con la utilización de un reactor de membrana se logra reducir esta limitación, y se obtiene H₂ ultrapuro (<10 ppm CO) al emplearse una membrana 100% selectiva a dicho gas. Además, del lado retenido se obtiene una corriente rica en CO₂, el cual puede posteriormente ser secuestrado o reutilizado evitando su liberación a la atmósfera.

Además de buenos catalizadores, otro tema crucial es contar con membranas altamente selectivas al hidrógeno, con buenos flujos de permeación y capaces de operar un mínimo de 20.000 h. De esta manera, se consigue aislar el comportamiento del catalizador de los demás efectos no controlados, vinculados con la caída de permeabilidad y selectividad con el uso de la membrana. En este aspecto, actualmente la mayoría de las membranas auto-soportadas de Pd y aleaciones Pd-Ag [33-34] exhiben mayor selectividad por el hidrógeno, estabilidad mecánica y química, que las membranas compuestas de Pd / Pd-Ag [29,30, 4]. La diferencia positiva a favor de las membranas compuestas es su mayor permeabilidad.

Diversos estudios de la reacción del gas de agua empleando reactores de membrana han sido reportados [4-5, 25-38]. En un reciente trabajo, Babita y colaboradores [25] analizan las publicaciones más destacadas de los últimos 20 años. La necesidad de desarrollar catalizadores más activos que los Fe-Cr comerciales en uso fue reportada por varios autores [4,5]. Por un lado, Ma y colaboradores [5] empleando catalizadores de Fe-Cr

entre 327 y 477°C encontraron que, utilizando membrana de elevada permeación, el factor limitante del proceso era la baja actividad catalítica del sólido y no la permeación del hidrógeno a través de la membrana.

Basile y colaboradores [32] investigaron la RGA con catalizador comercial de Fe-Cr entre 322 y 360°C empleando una membrana compuesta de Pd/ γ Al₂O₃/ α Al₂O₃. Si bien dichos autores obtuvieron buenos resultados catalíticos y la estabilidad de la membrana no se vio alterada con la reacción, la membrana utilizada no era 100% selectiva al hidrógeno. Debido a esto, el H₂ obtenido (CO>10 ppm) no podría ser utilizado directamente en una celda de combustible, siendo necesario una unidad adicional de purificación para reducir la concentración de CO.

Con el propósito de mejorar el desempeño del catalizador en el reactor de membrana, surge la necesidad de realizar estudios experimentales y teóricos a fin de modelar el sistema de reacción y analizar las posibles limitaciones difusivas del sistema. En este sentido se reportaron en la literatura varios modelos de la reacción del gas de agua empleando reactores de membrana [30, 35-37]. Ma et al. [5] modelaron el comportamiento del catalizador comercial de Fe-Cr en un reactor de membrana adiabático a alta temperatura. La simulación realizada mostró que el factor limitante del sistema estaría dado por la cinética de la reacción. En un trabajo reportado por Catalano et al. [30] se analizó el rol de las diferentes variables: presión de alimentación, temperatura, velocidad espacial sobre catalizador de Fe-Cr en membranas compuestas de Pd; buscando un efecto positivo sobre la permeación de hidrógeno y la conversión de CO. Dichos autores reportaron a baja velocidad espacial (GHSV=1130 h⁻¹) y a 440°C, un máximo de conversión de 98,1% y una recuperación de hidrógeno del 81,5%. Si bien se obtuvo un buen comportamiento del sistema catalizador-membrana, la membrana no resultó estable

bajo condiciones de reacción dado que se observó una caída de la selectividad mayor del 80% en 450 h.

En resumen, es evidente la necesidad de desarrollar catalizadores menos contaminantes, más activos, selectivos, y no formadores de carbón. Por tal razón es importante realizar nuevas investigaciones buscando independizarnos del Cr_2O_3 , empleando nuevos soportes (estables a elevada temperatura y en las condiciones de reacción) y mediante la utilización de metales nobles desarrollar catalizadores aún más activos. Los metales nobles (Pt, Rh) se presentan como una alternativa promisoriosa a pesar de su elevado costo dado que se podrían desarrollar catalizadores que presenten una actividad superior a los comerciales en uso. Como soporte se optó por La_2O_3 y $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Esto se basa en su elevada estabilidad aún a 550°C durante más de 1800 h en reacciones de reformado seco y reformado combinado de metano [38, 39].

Como se mencionó previamente, además de un buen catalizador, es necesario contar con una membrana 100% selectiva al hidrógeno y estable en las condiciones de la reacción del gas de agua. La evaluación en un sistema de reactor de membrana, el análisis de las diferentes variables de operación, y la realización de un modelado matemático, permitiría estudiar, comprender y optimizar el comportamiento del sistema catalizador-membrana.

5. OBJETIVOS

El objetivo general de esta Tesis es contribuir a desarrollar un sistema catalítico eficiente para la purificación de hidrógeno mediante la reacción del gas de agua, garantizando en el permeado del reactor de membrana una concentración de CO menor a las 10 ppm. Para ello se actuó en dos frentes: i) Estudio comparativo de Rh y Pt soportado sobre La_2O_3 y $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. ii) Minimización y optimización de la carga de metal noble

teniendo como objetivo maximizar la actividad catalítica por gramo de metal noble sin afectar la estabilidad ni formar metano.

Se estudió la relación existente entre las características fisicoquímicas de los catalizadores y su comportamiento catalítico (actividad, selectividad y durabilidad) empleando diversas técnicas instrumentales de caracterización. Las mejores formulaciones fueron finalmente ensayadas en el reactor de membrana cuyo comportamiento fue comparado con sistemas similares reportados en la literatura.

En el cumplimiento del objetivo general además, se cubrieron los siguientes objetivos complementarios:

- a) Minucioso estudio cinético de la RGA catalizada por una formulación estable de metal noble soportado [40].
- b) Dilucidación de las causas de desactivación del Rh/La₂O₃ que había resultado inicialmente más activo que la muy estable formulación Rh/La₂O₃.SiO₂ [41].
- c) Simulación del comportamiento del reactor de membrana utilizando un modelo unidimensional heterogéneo que incluye el efecto de limitaciones difusivas externas [42].
- d) Estudio del efecto de la presión en el sistema catalizador-membrana empleando una de las formulaciones más activa y estables desarrollada en la Tesis [43].
- e) Estudio del comportamiento del sistema catalizador-membrana utilizando una alimentación de composición similar a la salida de un reformador de bioetanol (Capítulo VII de esta Tesis) [44].

REFERENCIAS

- [1] Zalc, J. M. and Löffler, D. G. *Journal of Power Sources* 111 (2002) 58.
- [2] Francesconi, J.A., Mussati, M.C., Aguirre P. J. *Journal of Power Sources* 173 (2007) 467.
- [3] Li, H., Goldbach, A., Li, W.Z., Xu, H.Y. *Journal of Membrane Science* 299 (2007) 130.
- [4] Bi, Y., Xu, H., Li, W., Goldbach, A. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2965.
- [5] Ma, D.; Lund, C. R. F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 711.
- [6] Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed.; McGraw-Hill: (1991) New York.
- [7] Chen L. S., Lu G. L., *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4193.
- [8] Bosch, C., Wild, W. (1914) Canadian Patent, 153379.
- [9] Andreev A., Idakiev V., Mihajlova D., Shopov D. *Applied Catalysis A: General* 12 (1984) 89.
- [10] González, J. C., González M. G., Laborde M. A., Moreno N. *Applied Catalysis A: General* 20 (1986) 3.
- [11] Rhodes, C., Hutchings, G. *Journal of Physical Chemistry* 5 (2003) 2719.
- [12] Popa, T., Xu, G., Barton, T. F., Argyle, M. D. *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 15.
- [13] Lee, D-W., Lee, M.S., Lee, J.Y., Kim, S., Eom, H-J., Moon, D.J., Lee, K-Y. *Catalysis Today* 210 (2013) 2.
- [14] Natesakhawat, S., Wang, X., Zhang, L., Ozkan, U.S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 82.
- [15] Zhang, L., Wang, X., Millet, J-M M., Matter, P. H , Ozkan, U.S. *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 1.
- [16] Lei Y., Cant N., Trim D. *Chemical Engineering Journal* 114 (2005) 81.

- [17] Lei Y., Cant N., Trim D. *Catalysis Letters* 103 (2005) 133.
- [18] Choung, S. Y., Ferrandon, M., Krause, T. *Catalysis Today* 99 (2005) 257.
- [19] Liu, B., Xu, H., Zhang, Z. *Catalysis communications* 26 (2012) 159.
- [20] Panagiotopolou, P., Kondarides, D.I. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 738.
- [21] Azzam, K.G., Babich, I.V., Seshan, K., Lefferts, L. *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 66.
- [22] Gupta, A., Hegde, M.S. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 279.
- [23] Panagiotopoulou, P., Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T., Kondarides D. I., *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 16.
- [24] Ratnasamy, C., Wagner J.P., *Catalysis Reviews* 51 (2009) 325.
- [25] Babita, K., Sridhar, S., Raghavan, K.V.. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6671.
- [26] Wang, L., Murata, K., Inaba M. *Catalysis Today* 82 (2003) 99.
- [27] Hsiung, Lin. W., Chang, H. *Catalysis Today* 97 (2004) 181.
- [28] Barbieri, G., Brunetti, A., Tricoli, G., Drioli, E. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 160.
- [29] Augustine, A. S., Ma, Y. H., Kazantzis, N. K., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5350.
- [30] Catalano, J., Guazzone, F., Mardilovich, I., Kazantzis, N., Ma, Y.H. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 1042.
- [31] Pinacci, P., Broglia, M., Valli, C., Capannelli, G., Comite, A. *Catalysis Today* 156 (2010) 165.
- [32] Basile, A., Criscuoli, A., Santella, F., Drioli, E. *Gas Separation & Purification* 10 (1996) 243.

- [33] Barbieri, G., Brunetti, A., Tricoli, G., Drioli, E. *Journal of Power Sources* 182 (2008) 160.
- [34] Tosti, S., Basile, A., Chiappetta, G., Rizzello, C., Violante, V. *Chemical Engineering Journal* 93 (2003) 23.
- [35] Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., Lee, K. H., Sea, B., Lee, D. W. *Chemical Engineering and Processing* 46 (2007) 119.
- [36] Borio, D., Adrover, M. E., López, E., Pedernera M. XV Congreso Argentino de Catálisis y 4to Congreso de Catálisis del MERCOSUR (2007).
- [37] Chiappetta G., Clarizia G., Drioli E., *Chemical Engineering Journal* 124 (2006) 29.
- [38] Múnera, J.F., Carrara, C., Cornaglia, L.M., Lombardo, E.A. *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 204.
- [39] Irusta, S., Múnera, J., Carrara, C., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 147.
- [40]. Cornaglia, C.A., Múnera, J.F., Lombardo, E.A. *Industrial & Engineering Chemical Resources* 50 (2011) 4381.
- [41] Cornaglia, C.A., Múnera, J.F., Cornaglia, L.M., Lombardo, E.A., Ruiz, P., Karelavic, A. *Applied Catalysis A: General* 435–436 (2012) 99.
- [42] Cornaglia, C. A., Adrover, M. E., Múnera, J. F., Pedernera, M. N., Borio, D. O., Lombardo, E. A. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10485.
- [43] Cornaglia, C.A., Tosti, S., Sansovini, M., Munera, J., Lombardo, E. *Applied Catalysis A: General* 462-463 (2013) 278.
- [44] Cornaglia, C., Tosti, S., M., Munera, J., Lombardo, E. Optimización de catalizador de Pt/La-Si. Evaluación en reactor de membrana con alimentación tipo salida de reformador. Trabajo completo a enviar antes del 21/2/2014 al XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis 2014.

CAPÍTULO II

SECCIÓN EXPERIMENTAL

“La posibilidad de realizar un sueño es lo que hace que la vida sea interesante”

Paulo Coelho, Escritor brasileño

CAPITULO II: SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales, equipamiento y las técnicas adoptadas para la preparación de los catalizadores estudiados en la reacción del gas de agua. Además, se exponen los métodos, características instrumentales y procedimientos vinculados a las técnicas de caracterización y evaluación catalítica en reactores de lecho fijo y membrana.

1. PREPARACION DE CATALIZADORES

Los catalizadores de metales soportados empleados en este trabajo de Tesis fueron preparados mediante dos técnicas diferentes: impregnación húmeda convencional e impregnación a humedad incipiente.

1.1. Catalizadores soportados sobre La_2O_3

Se ha estudiado un catalizador de Rh soportado sobre La_2O_3 el cual fue preparado mediante el método de impregnación húmeda convencional empleando como precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y usando agua desionizada como solvente. La solución resultante se agitó y calentó a 60°C a fin de evaporar el solvente, y el sólido resultante fue secado en estufa a 110°C durante 12 h. Posteriormente, se calcinó en flujo a 550°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) durante 5 horas.

1.2. Catalizadores soportados sobre $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

La preparación de los catalizadores metálicos soportados sobre el óxido binario se llevó a cabo en dos etapas empleando el método de impregnación a humedad incipiente.

Para la preparación del soporte, la sílice fue calcinada a 900°C previo a la impregnación con $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. La cantidad de nitrato de lantano fue calculada a fin de obtener 27% de La_2O_3 en el soporte resultante. Luego de la impregnación se realizó un secado del sólido a temperatura ambiente (25°C) por 2 h y posterior secado en estufa a

80°C durante 12 horas. Posteriormente el soporte fue calcinado en flujo a 550°C (5°C/min) durante 5 horas.

En una segunda etapa se realizó la impregnación del metal noble (Rh, Pt) sobre el soporte binario $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Mediante el método de impregnación a humedad incipiente se adicionó sobre una determinada masa de soporte un dado volumen de solución de precursor, cuya concentración permitía obtener la carga metálica deseada del catalizador. Después de efectuada la impregnación, se dejó reposar el catalizador 2 h a temperatura ambiente (25°C) y se secó en estufa a 80°C durante 12 horas. Posteriormente, sólo los catalizadores de Rh fueron calcinados en flujo a 550°C (5°C/min) durante 5 horas.

En la Tabla 1 se resumen los catalizadores preparados y estudiados en esta Tesis:

Tabla 1. Catalizadores preparados.

Catalizadores ^(a)	Precusores	Método de preparación
Rh(0,6)/ La_2O_3	$\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Impregnación húmeda
Rh(0,6) La_2O_3 (27). SiO_2	$\text{RhCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Impregnación a humedad incipiente
Pt(0,02-1,2)/ La_2O_3 (27). SiO_2	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	Impregnación a humedad incipiente

^(a) Los números entre paréntesis corresponden a porcentajes en peso de metal noble y La_2O_3 .

2. REACTIVOS EMPLEADOS

2.1. Precusores metálicos y soportes

En la Tabla 2 se resumen los precusores metálicos y soportes empleados para la preparación de los catalizadores estudiados.

Tabla 2. Precursores metálicos y soportes empleados.

Precursores metálicos	
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar, 99,99%
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Strem Chemicals, Inc, 99% (99,95% Pt)
Soportes	
La_2O_3	Alfa Aesar, 99,99%
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Sigma Aldrich, 99,9%
SiO_2 (Aerosil 200)	Degussa

2.2. Gases empleados

En la Tabla 3 se resumen los diferentes gases empleados para la evaluación de los diferentes catalizadores.

Tabla 3. Gases empleados en la evaluación de los catalizadores.

Gases empleados	Pureza
CO	2.3
Ar	5.0
H₂	5.0
CO₂	4.8

3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para caracterizar los catalizadores frescos y usados en reacción se utilizó una combinación de técnicas instrumentales.

3.1. Sortometría: Determinación de superficie específica.

3.1.1. Fundamentos del método BET

La determinación de la superficie específica se realizó por medio de la adsorción de N_2 . El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) es el método más empleado para

determinar superficie específica (Sg) a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N₂, sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (-196°C en el caso del N₂).

El cálculo de Sg se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada cuya expresión matemática adopta la forma presentada a continuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_o} \quad \text{Ec. 1}$$

donde:

V es el volumen de gas adsorbido a una presión parcial P del adsorbato expresado en condición estándar de temperatura y presión (0°C y 101,2 kPa) (mL NTP);

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (mL NTP);

P_o es la presión de saturación del adsorbato (N₂) a -196°C (kPa);

P/P_o es la presión relativa del adsorbato;

y C es una constante relacionada con la energía de adsorción neta.

3.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Los ensayos fueron llevados a cabo ese realizaron empleando un sortómetro Quantachrome Autosorb I. Las muestras previamente pesadas, fueron cargadas en el reactor y desgasadas a 200°C en vacío (1 x10⁻³ Torr) por 2 h. A continuación, se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C mediante un método volumétrico. Para ello se introducen cantidades sucesivas de N₂ a presiones crecientes en el reactor, el

cual se encuentra a la temperatura del N₂ líquido (-196°C). En cada condición se deja transcurrir un cierto tiempo a fin que se establezca el equilibrio y poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión de dicho gas en el sistema. De esta forma se obtuvieron valores de P y V que permitieron construir la isoterma de adsorción característica de cada muestra. Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada (Ecuación 1), se determinó la superficie específica de los diferentes sólidos.

Para determinar el volumen de gas correspondiente a la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato comprendido entre 0,05 – 0,3. Por lo tanto, graficando $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$, teniendo en cuenta la Ecuación 1 se obtiene una línea recta cuya pendiente se representa por α y la ordenada al origen por β , siendo:

$$\alpha = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad \text{Ec. 2}$$

A partir de estos dos valores es posible determinar directamente el valor de V_m de acuerdo a la siguiente ecuación (Ec. 3)

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Ec. 3}$$

Una vez calculado V_m se puede calcular el valor de C y más importante aún, el valor que define la superficie específica del sólido. La relación es sencilla y se presenta en la Ecuación 4:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W_C} \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

S_g es la superficie específica del sólido (m²/g)

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones normales de temperatura y presión (mL NTP).

V_m es el volumen normal del gas ideal (mL/mol)

N_0 es el número de Avogadro (moléculas/mol)

W_C es la masa del sólido (g)

σ es la sección transversal ocupada por una molécula de N_2 adsorbida = $1,62 \times 10^{-19}$ (m²).

Esta técnica de caracterización se utilizó para verificar si el método de preparación afecta las propiedades texturales características del soporte elegido.

3.2. Quimisorción selectiva de gases

3.2.1. Fundamentos de la técnica

La quimisorción selectiva de gases es un método sencillo que brinda información sobre la dispersión del metal M soportado. La dispersión metálica (D_M) se define como:

$$D_M = \frac{n_M^S}{n_M^T} \quad \text{Ec. 5}$$

donde n_M^S es el número de átomos de metal M en la superficie y n_M^T es el número total de átomos de metal M.

La técnica consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente solo a los átomos metálicos superficiales. En esto se diferencia del método BET en que el gas se adsorbe débilmente y en forma no selectiva sobre toda la superficie expuesta, metal y soporte.

Los resultados obtenidos con la técnica de quimisorción dependen del conocimiento de las condiciones experimentales bajo las cuales los gases se adsorben sobre los metales y

su correspondiente estequiometría. La estequiometría de adsorción se determina midiendo la adsorción de un determinado gas sobre un metal puro de área superficial conocida. Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano a 10 \AA o menor, en cuyo caso, la gran mayoría de los átomos metálicos se encuentran en la superficie.

Los gases más comúnmente usados en quimisorción son H_2 , O_2 y CO , los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales.

El método de quimisorción empleado en esta Tesis es el *MÉTODO VOLUMÉTRICO ESTÁTICO*. La quimisorción volumétrica estática consiste en determinar el número de moles adsorbido por la muestra haciendo un balance de masa entre el número total de moles introducidos en el sistema y el número de moles residuales cuando se ha alcanzado el equilibrio. Esta operación se realiza para varias presiones con el fin de obtener una isoterma de adsorción. Los volúmenes de gas adsorbido se determinan a partir del cambio de presión sufrido por el mismo. La dispersión metálica de los catalizadores se obtuvo por el método de la doble isoterma que consiste en determinar el hidrógeno total adsorbido mediante la isoterma total y el hidrógeno reversible mediante la isoterma reversible. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad y la posibilidad de determinar dispersiones metálicas en catalizadores con bajo contenido de metal. Por otro lado, su principal desventaja es la lentitud de la medición, debido a que la fase gas y el catalizador deben alcanzar el equilibrio en cada punto de medida para obtener resultados representativos y confiables.

3.2.2. Quimisorción de H_2 : Descripción experimental de la técnica.

Los valores de dispersión metálica de todos los catalizadores empleados en esta Tesis fueron hallados empleando quimisorción de hidrógeno en equilibrio estático a temperatura

ambiente en un sistema de vacío convencional. Como procedimiento estándar antes de la adsorción, el catalizador es evacuado (10^{-5} Torr) a diferentes temperaturas dependiendo del metal activo. La determinación del volumen del hidrógeno quimisorbido por mol de metal se realizó empleando el modelo de adsorción de Langmuir. Antes de iniciar los ensayos, las muestras fueron reducidas in situ a 400°C .

3.3. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X permite identificar y caracterizar las estructuras cristalinas de los sólidos brindando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos que forman la red cristalina.

3.3.1. Fundamentos de la técnica

El fundamento de la técnica de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada de átomos, iones o moléculas que lo constituyen y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Debido a esto, el cristal, de acuerdo a las leyes de la óptica, puede producir fenómenos de difracción de la radiación de una forma característica y única, propia del material cristalino.

La intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria, mientras que el átomo al que se produce el fenómeno de difracción depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. Por último, la potencia dispersora de un átomo depende del número de electrones que posee.

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen a la intensidad del haz difractado y los que están dispuestos exactamente en la parte media

entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima, mientras que los átomos localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. Entonces, durante el fenómeno de difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Cuando la interferencia es constructiva se cumple la Ley de Bragg representada por la siguiente ecuación:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = N \lambda \quad \text{Ec. 6}$$

donde d es la distancia entre los planos cristalinos de índices de Miller (h,k,l) (\AA), λ es la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada, N el número entero que representa el orden de reflexión y θ es el ángulo de difracción.

La técnica de DRX se basa en hacer incidir un haz de rayos X de longitud de onda fija sobre una muestra plana del sólido mientras se va modificando progresivamente el ángulo de incidencia θ . La intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia conduce a un patrón de difracción característico de la estructura cristalográfica de la muestra irradiada.

3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Los estudios de difracción de rayos X en los sólidos frescos y usados (luego de la RGA) fueron realizados en un difractómetro de rayos X Shimadzu modelo XD-D1 en la configuración Bragg-Brentano en el formato $\theta:2\theta$. Se empleó una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, lográndose una longitud de onda característica $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,5405$ (\AA). Los espectros se obtuvieron con una velocidad de barrido de 2 grados/min de manera continua en el rango de 2θ de 10 a 90° . Este equipo está acoplado a un sistema computarizado propio que adquiere los datos y permite obtener el espectro de

difracción. Luego, empleando la base de datos se pueden identificar las especies presentes en el sólido analizado.

Esta técnica fue utilizada para la determinación del grado de cristalinidad e identificación de especies presentes en los catalizadores.

3.4. Espectroscopía laser Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta importante para la dilucidación de la estructura molecular, al permitir localizar diferentes grupos funcionales o enlaces químicos en las moléculas. Los espectros vibracionales Raman se obtienen en forma distinta que los espectros IR de modo que la información suministrada es complementaria.

3.4.1 Fundamentos de la técnica

La interacción entre la radiación incidente y la molécula da lugar a una excitación de la molécula. La molécula se relaja, pudiéndolo hacer de dos maneras, volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado diferente. En el caso en que no regrese al estado inicial la energía liberada será distinta a la absorbida, de modo que ha ocurrido un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman.

El efecto Raman resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Para observar un efecto vibracional en el infrarrojo, la vibración deberá producir un cambio en el momento dipolar permanente de la molécula. Por otra parte para que una vibración sea activa en el efecto Raman, se debe cambiar la polarizabilidad de la molécula durante la vibración.

3.4.2 Procedimiento y condiciones experimentales

Los espectros de Raman en los sólidos frescos y usados (luego de la RGA) fueron obtenidos con un espectrómetro LabRam (Horiba-Jobin-Yvon) acoplado a un microscopio Olympus con un lente objetivo 100x para iluminación y obtención de datos en simultáneo), equipado con un detector CCD enfriado a 200 K utilizando el efecto Peltier. La fuente de excitación fue de 532 nm proveniente de un láser de estado sólido Spectra Physics. La potencia de láser se fijó en 30 mW. Mediante los espectros obtenidos y empleando una base de datos y/o reportes bibliográficos, se pueden identificar las especies presentes en el sólido analizado.

3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

3.5.1. Fundamentos de la técnica

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X consiste en la excitación, mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características de los tipos de átomos presentes en la superficie.

La diferencia entre la energía del haz emitido ($h\nu$) y la energía cinética (EK) con la que el fotoelectrón sale luego de interactuar con la muestra, permite determinar la energía de enlace (EE) de los átomos de la muestra en estudio.

$$EE = h\nu - EK \quad \text{Ec. 7}$$

Donde h es la constante de Planck [$4,14 \times 10^{-15}$ eV s] y ν es la frecuencia de la onda [Hz].

Análisis cuantitativo

El cálculo de las concentraciones relativas entre dos elementos se obtiene a partir de la integración de las señales de XPS. El área correspondiente para un determinado átomo (i), es igual a la intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EK_i , cuya expresión se muestra en la Ecuación 8:

$$I_i = J(h\nu)N_i \cdot \sigma_i^x(h\nu, \Theta, x) \cdot \lambda(EK_i)T(EK_i) \quad \text{Ec. 8}$$

donde:

I_i = intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética EK_i .

J = flujo incidente de rayos X en la muestra a una energía característica ($h\nu$).

N_i = densidad de átomos de la especie i .

σ_i^x = sección de fotoionización del nivel x de la especie i .

Θ = ángulo de eyección del electrón [radianes].

$\lambda(EK_i)$ = camino libre medio inelástico del fotoelectrón de energía cinética EK_i .

$T(EK_i)$ = transmisión del analizador de energía cinética EK_i .

Esta expresión es válida para superficies planas y materiales homogéneos. Si se realiza el cociente entre dos clases de átomos, y se despeja la relación de sus densidades atómicas (concentración relativa), se obtiene la Ecuación II.6:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B^x \cdot \lambda(EK_B) \cdot T(EK_B)}{I_B \cdot \sigma_A^x \cdot \lambda(EK_A) \cdot T(EK_A)} \quad \text{Ec. 9}$$

Para el procesamiento de los espectros de XPS se empleó el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK), que utiliza la Ecuación 9 para el cálculo de las concentraciones relativas. Las secciones de fotoionización fueron extraídas de los datos publicados por Scotfield. La

función empleada para determinar el camino libre medio inelástico (λ) se muestra en la Ecuación 10. Se observa una dependencia con la energía cinética, aunque esta función no posee una justificación física, describe la dependencia con la energía en forma razonable. El valor p es un exponente promedio para todos los materiales y es igual a 0,7414.

$$\lambda(EK) = a \cdot EK^p \quad \text{Ec. 10}$$

La función de transmisión del analizador varía con la apertura seleccionada y el modo de las lentes. El programa de adquisición del espectrómetro calcula este parámetro a partir de la Ecuación 11 fijando los valores de a y b .

$$T(EK) \propto a \cdot EK^b \quad \text{Ec. 11}$$

El área del pico se determinó por integración empleando un background tipo Shirley. Los picos se consideraron como una mezcla de funciones Gaussianas y Lorentzianas en una relación 70/30. Para determinar la energía de enlace, se tomó como referencia la señal del C1s en 284,6 eV para los catalizadores de Rh y la señal de Si 1s en 154,3 eV para los catalizadores de Pt.

3.5.2 Descripción experimental de la técnica

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos X con un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5×10^{-10} kPa. La presión durante la medida fue menor a 5×10^{-7} Pa. Las muestras frescas se sometieron a tratamientos en flujo de H₂/Ar a 300 °C en la cámara de reacción del instrumento. Se registraron regiones espectrales correspondientes al C 1s, Rh 3d, Pt 4f, O 1s, Si 2p, Si 2s y La 3d según la muestra estudiada. El procesamiento de los datos se realizó con el programa CasaXPS.

3.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS)

3.6.1 Fundamentos de la técnica

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa se empleó para investigar la naturaleza de las especies que se adsorben en catalizadores cuando estos se exponen a determinadas atmósferas. Esta técnica es muy sensible a los cambios que ocurren en la superficie de una muestra, especialmente en el caso de polvos de elevada superficie específica. En consecuencia, esta técnica constituye una herramienta muy valiosa en catálisis.

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras, tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. La radiación reflejada que emerge de la muestra es recogida por un espejo elíptico y dirigida hacia el detector del espectrómetro.

3.6.2 Descripción experimental de la técnica

Los espectros fueron recolectados con un espectrómetro Bruker Equinox 55 equipado con una celda con ventanas de KBr dentro de la cual se colocó el catalizador. Los espectros fueron obtenidos con resolución de 4 cm^{-1} en modo adsorción. El análisis simultáneo de los gases producidos fue realizado usando un espectrómetro de masa (Blazers QMS 200) conectado en serie a la celda DRIFTS. Los iones estudiados en el espectrómetro de masas fueron los siguientes: $m/z = 2$ (H_2), $m/z = 15$ (CH_4), $m/z = 18$ (H_2O), $m/z = 28$ (CO) y $m/z = 44$ (CO_2).

Las muestras fueron reducidas (previo tamizado 200-315 μm) en un reactor de lecho fijo con un flujo de H_2 de 30 ml/min a 400°C durante 1 h, almacenándose posteriormente.

4. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los estudios de actividad y estabilidad se realizaron en un reactor convencional de lecho fijo. Los mejores catalizadores fueron posteriormente evaluados en reactores de membrana a fin de estudiar el efecto de diferentes variables tales como: temperatura, presión, velocidad espacial y gas de arrastre, sobre la conversión y recuperación de H_2 .

4.1. Sistema con reactor convencional de lecho fijo

Diferentes medidas de actividad, selectividad y estabilidad catalítica se llevaron a cabo en un reactor convencional de lecho fijo operado isotérmicamente y a presión atmosférica.

4.1.1. Descripción del equipo

El esquema de dicho equipo de reacción está representado en la Figura 1. En este sistema de reacción se opera con un reactor tubular de cuarzo no poroso de 5 mm de diámetro interno operado isotérmicamente y a presión atmosférica. Se alimentó al reactor una mezcla reaccionante compuesta por CO , H_2O , y Ar (como diluyente). Los flujos de gases fueron regulados por controladores de flujo másico (MKS Instruments Inc.) y el agua se alimentó al sistema utilizando una bomba de infusión a jeringa (Apema S.R.L.) la cual fue vaporizada mediante un precalentador previo al ingreso del reactor. El reactor fue calefaccionado mediante un horno eléctrico cuya temperatura fue controlada mediante un controlador-programador marca Novus (modelo N1100) y censada con una termocupla tipo K en contacto con el lecho catalítico.

Los gases de salida del reactor pasaron a través de una trampa con hielo seguido a un tubo empacado con silica gel con el objetivo de remover el agua previo al análisis cromatográfico. Los productos de la reacción y alimentación se analizaron en un cromatógrafo gaseoso en línea (Shimadzu GC-9A) con un detector TCD y una columna cromatográfica Hayezep D para una separación completa de los componentes gaseosos.

Los catalizadores se calentaron en flujo de Ar hasta 400°C (1,5-5°C/min) y se redujeron en H₂ in situ a la misma temperatura durante 2 h, previo a la evaluación en condiciones de reacción.

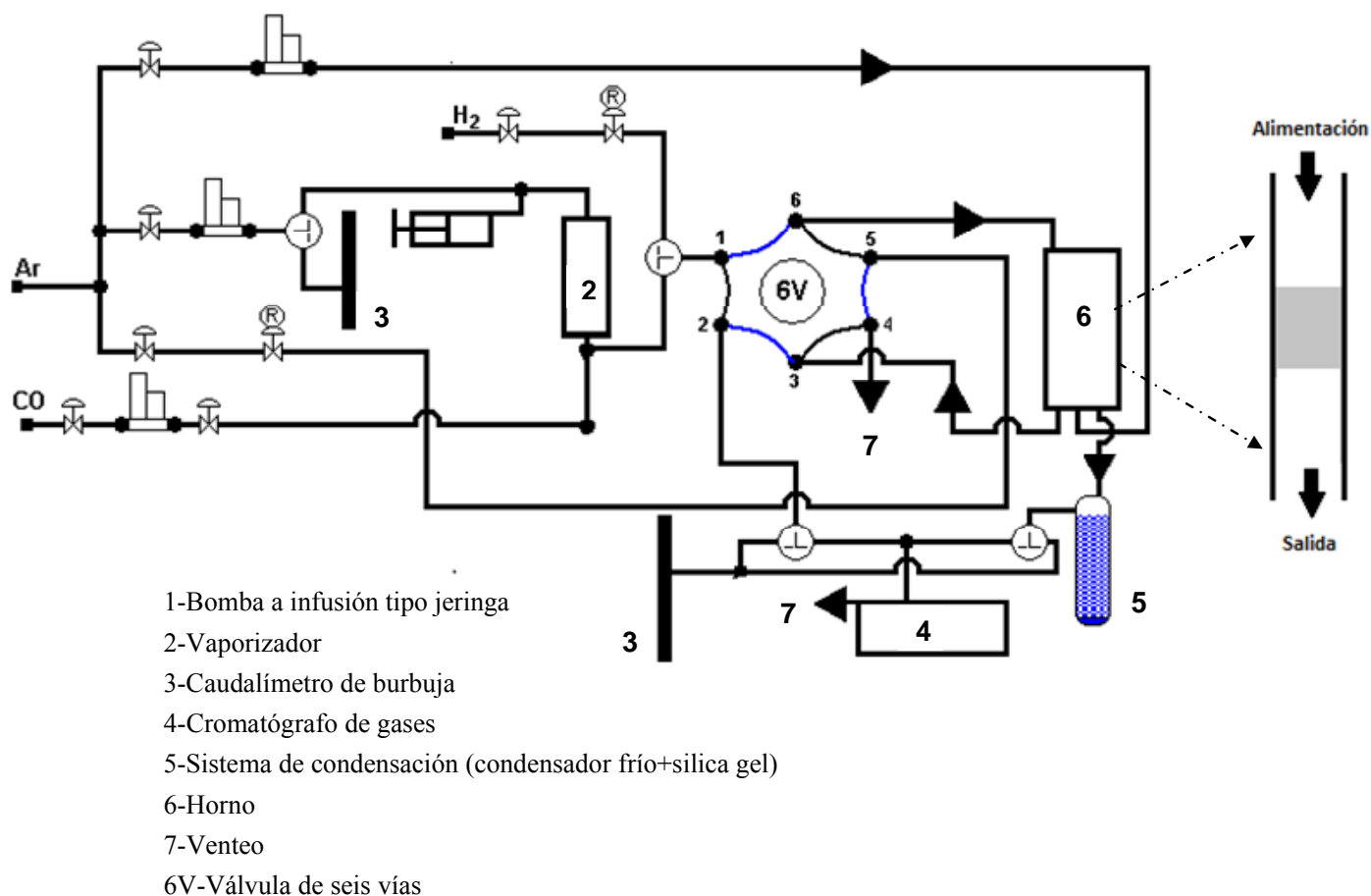


Figura 1. Esquema del sistema de flujo con reactor convencional de lecho fijo.

4.1.2. Descripción de los ensayos de reacción

A continuación se detalla el procedimiento para efectuar los ensayos de actividad y estabilidad catalítica.

1) Carga del catalizador en el reactor. Dilución del catalizador con cuarzo molido (1:4) a fin de evitar canalizaciones en el lecho catalítico debido a la poca cantidad de masa de catalizador empleada.

2) Calentamiento en flujo de Ar hasta 400°C. La rampa de calentamiento depende del sólido estudiado (1,5-5°C/min).

3) Reducción en flujo de H₂ in situ a la misma temperatura durante 2 h.

4) Encendido del sistema de calefacción del equipo.

4) Preparación y estabilización de la mezcla reaccionante formada por CO, H₂O y Ar (balance).

4) Alimentación del reactor con la mezcla reaccionante (comienzo de reacción).

5) Análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor cada 30 min durante el transcurso de la reacción.

4.1.3. Condiciones de operación

En este apartado se detallan las condiciones de trabajo empleadas en las experiencias de actividad y estabilidad catalítica. El caudal de operación empleado garantiza la ausencia de limitaciones de transporte externo (vide Infra). Los sólidos fueron molidos a fin de asegurar la ausencia de limitaciones internas, y garantizar una operación bajo condiciones de control químico.

En la Tabla 4 se presentan las condiciones experimentales empleadas para las mediciones catalíticas en el reactor de lecho fijo.

Tabla 4. Condiciones experimentales empleadas en las medidas catalíticas en el reactor convencional de lecho fijo.

Parámetro	Valores
Masa de catalizador	8-20 mg
Diámetro de partícula	20 micrones
Condiciones de reducción con H ₂	2 h a 400°C
Composición mezcla reaccionante	H ₂ O/CO=1-3
Temperatura de reacción	325-450°C
W/F _T ^o	5000-6000 gh/ml

Análisis de reactivos y productos de reacción

Como se mencionó anteriormente, el análisis de los gases de entrada y salida del reactor se realizó con un cromatógrafo de gases en línea (Shimadzu GC-9A) con un detector TCD, conectado en línea con el reactor donde se realizaron las experiencias de actividad catalítica. Las condiciones de trabajo y las características de la columna utilizada se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Parámetros	
Columna	Hayesep D (100-120 mesh)
Diámetro	3,175 cm
Longitud	10 m
Temperatura de la columna	50°C
Detector	TCD
Temperatura del detector	150°C
Tiempo de análisis	17,9 min

A partir de los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico se calculó la conversión de CO expresada en tanto por ciento (%X_{CO}) empleando la siguiente expresión analítica:

$$X_{CO}(\%) = \left(1 - \frac{n_{CO}}{n_{CO}^o}\right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 12}$$

donde:

n_{CO} es el número de moles de CO en la corriente de salida del reactor.

n_{CO}^o es el número de moles de CO en la corriente de alimentación.

La velocidad de reacción inicial (r_{CO}^o) se determinó en condiciones de control químico y régimen diferencial a fin de obtener conversiones de CO menores al 10-15%. Para su cálculo se empleó la Ecuación 13 a partir del valor de conversión,

$$r_{CO} = \frac{F_{CO}^o \cdot X_{CO}}{W_C} \quad \text{Ec. 13}$$

donde:

r_{CO}^o es la velocidad de reacción inicial (mol CO/gcat min)

X_{CO} es la conversión de CO

W_C es la masa de catalizador empleada (g)

F_{CO}^o es el flujo molar de CO alimentado (mol CO/min)

Con los valores de velocidad de reacción inicial r_{CO}^o , se puede calcular la velocidad intrínseca inicial de reacción, TOF, (h^{-1}), empleando la siguiente expresión:

$$TOF = \frac{r_{CO}^o \cdot M_M \cdot 100.60}{\%metal \cdot M_M \cdot D_M} \quad \text{Ec. 14}$$

donde:

TOF es la velocidad intrínseca inicial de la reacción (h^{-1})

r°_{CO} es la velocidad de reacción inicial ($\text{mol CO/g}_{\text{catalizador}} \text{ min}$)

%metal es la carga metálica de catalizador (%)

M_M es el peso atómico del metal activo en el catalizador (g/mol)

D_M es la dispersión metálica del metal M.

4.2. Sistema con reactor de membrana.

Los catalizadores que se mostraron más activos, estables y selectivos en un reactor de flujo convencional, fueron evaluados en reactores de membrana, empleando dos sistemas de reacción diferentes, el primero operando a presión atmosférica isotérmicamente (SISTEMA MEMBRANA 1) y el segundo, operando a mayores presiones (SISTEMA MEMBRANA 2).

4.2.1. SISTEMA MEMBRANA 1

4.2.1.a) Descripción del equipo

El esquema de dicho equipo de reacción está representado en la Figura 2. En este sistema de reacción se opera con un reactor tubular de cuarzo no poroso de 9,5 mm de diámetro interno operado isotérmicamente y a presión atmosférica. En el interior del dicho reactor está ubicada la membrana comercial de Pd-Ag (77-23%) de 3,2 mm de diámetro, 70 mm de longitud y un espesor de 50 μm . Esta membrana es libre de defectos y 100% selectiva, por lo que sólo se ha detectado hidrógeno del lado permeado. Como se muestra en la Figura 2, el catalizador fue colocado del lado exterior de la membrana y se diluyó con cuarzo molido a fin de generar una altura de lecho de 73 mm. Se dejaron 3 mm de lecho catalítico por encima de la membrana a fin de optimizar el aprovechamiento de la misma. Se alimentó al reactor una mezcla reaccionante compuesta por CO, H₂O, y Ar. Los flujos

de gases fueron regulados por controladores de flujo másico (MKS Instruments Inc.) y el agua se alimentó al sistema utilizando una bomba de infusión a jeringa (Apema S.R.L.) la cual fue vaporizada mediante un precalentador previo al ingreso del reactor. El control de la temperatura de reacción se realizó con una termocupla ubicada dentro del lecho catalítico.

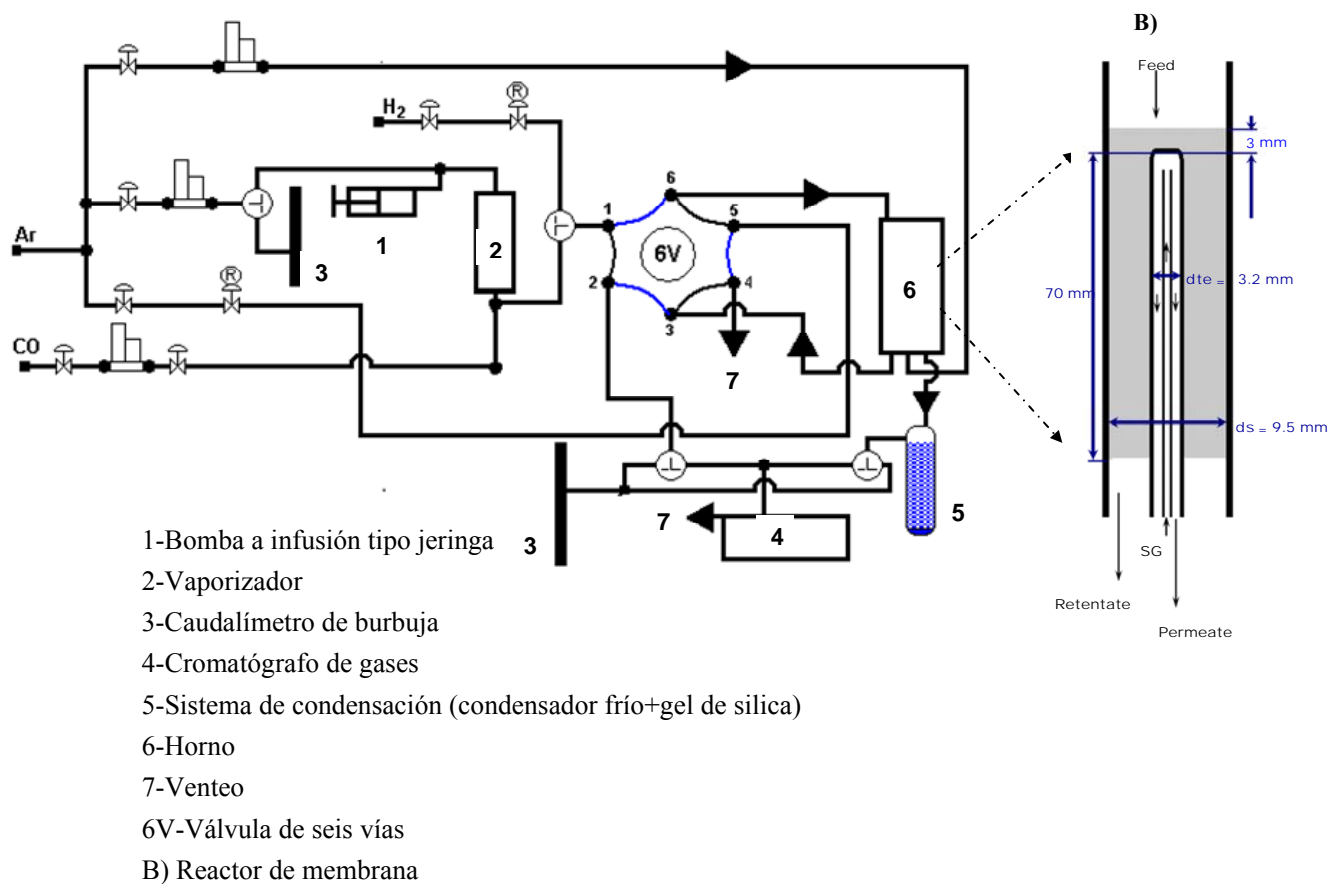


Figura 2. Esquema del sistema de flujo con reactor de membrana operado isotérmicamente a presión atmosférica.

Los gases de salida del reactor pasan a través de una trampa con hielo seguido a un tubo empacado con silica gel para remover el agua previo al análisis cromatográfico. Los

productos de la reacción y alimentación se analizaron utilizando el sistema analítico descrito previamente en la Sección del reactor de flujo convencional (Sección 4.1.1).

4.2.1.b) Descripción de los ensayos de reacción

A continuación se detalla el procedimiento para efectuar los ensayos catalíticos en el reactor de membrana:

1) Carga del catalizador en el reactor. Dilución del catalizador con cuarzo molido a fin de generar un lecho catalítico de una dada altura, que nos permitiera obtener el área de permeación deseada.

2) Calentamiento en flujo de Ar (50 ml/min) hasta 400°C (lado retenido). La rampa de calentamiento depende del sólido estudiado (1,5-5°C/min). Durante la etapa del calentamiento por el lado permeado se alimentaron 50 ml/min de Ar.

3) Reducción en flujo de H₂ in situ a la misma temperatura durante 2 h.

4) Encendido del sistema de calefacción del equipo.

4) Preparación y estabilización de la mezcla reaccionante formada por CO y H₂O

4) Alimentación del reactor con la mezcla reaccionante (comienzo de reacción).

5) Análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor cada 30 min durante el transcurso de la reacción.

4.2.1.c) Condiciones de operación

En este apartado se detallan las condiciones de trabajo empleadas en las evaluaciones en reactor de membrana. Los sólidos fueron molidos a fino a fin de asegurar la ausencia de limitaciones internas. En la Tabla 6 se presentan las condiciones experimentales empleadas para las mediciones catalíticas en el SISTEMA MEMBRANA 1.

Tabla 6. Condiciones experimentales empleadas en SISTEMA MEMBRANA 1

Parámetro	Valores
Masa de catalizador	200-600 mg
Diámetro de partícula	20 , 140 micrones
Condiciones de reducción con H ₂	2 h a 400°C
Composición mezcla reaccionante	H ₂ O/CO=2-3
Temperatura de reacción	400°C
Presión de operación	100 kPa
W/F _T ^o	5000-6000 gh/ml

Análisis de reactivos y productos de reacción

El análisis de los gases de entrada y salida del reactor se realizó con un cromatógrafo de gases en línea (Shimadzu GC-9A) con un detector TCD, conectado en línea con el reactor donde se realizaron las experiencias de actividad catalítica. Las condiciones de trabajo y las características de la columna utilizada se han detallado previamente en la Tabla 5.

A partir de los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico se ha calculado la conversión de CO expresada en tanto por ciento (%X_{CO}) empleando la siguiente expresión analítica:

$$X_{CO}(\%) = \left(1 - \frac{n_{CO}}{n_{CO}^o}\right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 16}$$

donde:

n_{CO} es el numero de moles de CO en la corriente de salida del reactor.

n_{CO}^o es el número de moles de CO en la corriente de alimentación.

La recuperación de hidrógeno se calculó a partir de los datos cromatográficos obtenidos para el hidrógeno en el lado retenido y permeado, empleando la siguiente expresión analítica:

$$\text{Rec } H_2(\%) = \frac{F_{H_2,P}}{F_{H_2,R} + F_{H_2,P}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 17}$$

donde:

$F_{H_2,P}$ es el flujo de hidrógeno a la salida del lado permeado del reactor.

$F_{H_2,R}$ es el flujo de hidrógeno a la salida del lado retenido del reactor.

4.2.2. SISTEMA MEMBRANA 2

4.2.2.a) Descripción del equipo

En esta segunda parte del capítulo se presentan estudios realizados en un reactor de membrana en las, en Italia, en el marco del proyecto ARCOIRIS correspondiente a una Beca Erasmus que me fue otorgada por un período de 6 meses.

Los estudios llevados a cabo en las instalaciones pertenecientes a la ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile), en Italia, se utilizó un sistema de reacción el cual está representado en la Figura 3. En este caso el sistema consta de una membrana comercial de Pd-Ag (77-23%) de 10 mm de diámetro, 133 mm de longitud y un espesor de 150 μm . Esta membrana es libre de defectos y 100% selectiva, por lo que sólo se ha detectado hidrógeno del lado permeado. Se soldaron dos piezas tubulares de acero inoxidable en los extremos del reactor de membrana a fin de darle mas resistencia a la membrana (Figura 3a). En el interior de la membrana se colocó el catalizador diluido con cuarzo a fin de obtener una altura útil de membrana de 133 mm.

La membrana se ensambló dentro de un módulo de Pyrex (lado permeado) cuyo diseño ya había sido probado anteriormente. Para medir la temperatura del reactor, se colocó una termocupla en la mitad del reactor sobre la superficie externa de la membrana (Figura 3b).

Se caracterizó la membrana a través de medidas de permeación. Durante las pruebas de permeación se alimentó hidrógeno por el lado retenido del reactor (interior de la membrana) y se calculó el flujo de permeación bajo condiciones de temperatura y presión controladas (100-800 kPa).

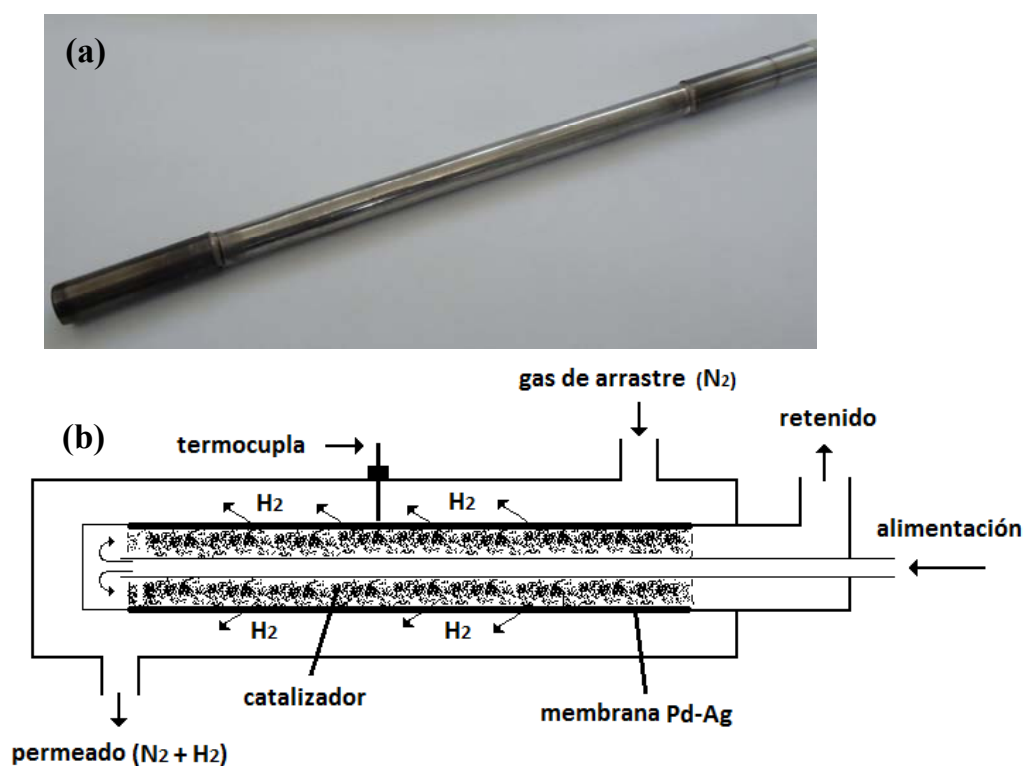


Figura 3. (a) Tubo de membrana Pd-Ag. (b) Esquema del reactor de membrana.

En los ensayos de reacción, se alimentó una mezcla reaccionante compuesta por CO y H₂O; o CO, H₂O, CO₂ e H₂. Los flujos de gases fueron regulados por controladores de flujo másico (MKS Instruments Inc.) y el agua se alimentó al sistema utilizando un

controlador líquido de flujo másico Brooks la cual fue vaporizada mediante un precalentador previo al ingreso del reactor. El catalizador fue calentado en N_2 a $400^\circ C$ y luego reducido in situ en flujo de H_2 a la misma temperatura por 2 h. Se empleó una temperatura de reacción entre $400-450^\circ C$ en el rango de 100-800 kPa.

En los ensayos de permeación y reacción, se operó con un flujo de gas de arrastre (del lado del permeado) de 0-700 ml/min alimentado en contracorriente. En la práctica actual, se usa vapor recalentado para facilitar la separación de H_2 del gas de arrastre.

Los gases de salida del reactor pasaron a través de una trampa con hielo para remover el agua previo al análisis cromatográfico.

4.2.2.b) Descripción de los ensayos de reacción

A continuación se detalla el procedimiento para efectuar los ensayos catalíticos en el reactor de membrana:

1) Carga del catalizador en el reactor. Dilución del catalizador con cuarzo molido fin de generar un lecho catalítico de una altura de 133 mm.

2) Calentamiento en flujo de Ar (50 ml/min) hasta $400^\circ C$ (lado retenido). La rampa de calentamiento depende del sólido estudiado (1,5min). Por el lado del permeado se alimentó 50 ml/min de Ar.

3) Reducción en flujo de H_2 in situ a la misma temperatura durante 2 h.

4) Encendido del sistema de calefacción del equipo.

4) Preparación y estabilización de la mezcla reaccionante formada por CO y H_2O .

4) Alimentación del reactor con la mezcla reaccionante (comienzo de reacción).

5) Análisis cromatográfico de los gases de salida del reactor cada 30 min durante el transcurso de la reacción.

4.2.2.c) Condiciones de operación

En este apartado se detallan las condiciones de trabajo empleadas en las evaluaciones en reactor de membrana a elevadas presiones. En la Tabla 7 se presentan las condiciones experimentales empleadas para las mediciones catalíticas en el SISTEMA MEMBRANA 2.

Tabla 7. Condiciones experimentales empleadas en SISTEMA MEMBRANA 2

Parámetro	Valores
Masa de catalizador	1500 mg
Diámetro de partícula	20 -540 micrones
Condiciones de reducción con H ₂	2 h a 400°C
Composición mezcla reaccionante	H ₂ O/CO=2 ó H ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ =40: 40: 8: 12
Temperatura de reacción	400-450°C
Presión de operación	100-800 kPa
W/F _T ^o	3000-12000 h ⁻¹

Análisis de reactivos y productos de reacción

Los productos de la reacción y alimentación se analizaron en un cromatógrafo gaseoso en línea (Agilent 7820 A) con un detector de conductividad térmica (TCD) y un detector de ionización de llama (FID). El instrumento estaba equipado con una columna cromatográfica HP-MOLESIEVE (serial number USB676327H) y otra columna GS-CARBONPLOT (USB577416H) para lograr una separación completa de los componentes gaseosos.

Las condiciones de trabajo y las características de la columna utilizada se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases

Parámetros	
Columnas	HP-MOLESIEVE (USB676327H)
	GS-CARBONPLOT (USB577416H)
Detectores	TCD y FID
Tiempo de análisis	9,8 min

A partir de los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico se ha calculado la conversión de CO y la recuperación de hidrógeno como se ha detallado en la Sección 4.2.1.

CAPÍTULO III

ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

"Nunca desistas de un sueño. Sólo trata de ver las señales que te lleven a él"

Paulo Coelho. Escritor brasileño

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

Los catalizadores de metal noble soportados han sido investigados como una nueva generación de catalizadores promisorios para la reacción del gas de agua. Esto se debe principalmente a que presentan una gran actividad catalítica a alta temperatura, en comparación a los catalizadores comerciales convencionales basados en Fe-Cr [1,2]. Además los catalizadores de metal noble presentan la ventaja que no necesitan una activación previa a su uso en reacción, no se degradan al estar expuestos en aire ni por ciclos de temperatura, lo cual podría verse reflejado en una reducción del tamaño del reactor y demás costos relacionados.

En el grupo se han estudiado previamente catalizadores de Ru, Rh y Pt soportados en formulaciones conteniendo La_2O_3 , los cuales fueron evaluados en la reacción de reformado seco de metano en reactores de membrana [3,4,5]. El objetivo de dicho estudio era producir hidrógeno ultrapuro en una sola etapa. Las formulaciones de Pt no resultaron estables debido al sinterizado del metal noble [3] mientras que los catalizadores de Ru y Rh resultaron estables por más de 100 h en reacción continua en el reformado seco de metano [4,5] y más de 1800 h en uso discontinuo.

El objetivo de este capítulo es desarrollar un catalizador de alta temperatura más activo que los comerciales, selectivo hacia la reacción del gas de agua, estable y que no forme depósitos carbonosos. Una vez desarrollada dicha formulación, se plantea modelar su conducta en condiciones de reacción mediante la obtención de una ecuación cinética que refleje con precisión su comportamiento.

1. CATALIZADORES DE Rh SOPORTADOS SOBRE La_2O_3 Y $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$

Al inicio de la Tesis se desarrollaron catalizadores de Fe-Al (libres de Cr). Dichos catalizadores resultaron estables bajo las condiciones de la RGA pero al presentar muy baja actividad se decidió cambiar la línea de estudio. Por esto, seguidamente se estudiaron catalizadores de Ru sobre óxidos binarios conteniendo La_2O_3 los cuales presentaron además de baja actividad, una progresiva desactivación debido a la oxidación del Ru en las condiciones de reacción. Por dicho motivo, se descartó el empleo de Ru como metal activo para la reacción del gas de agua.

A continuación, se estudiaron catalizadores de Rh sobre dos soportes diferentes: La_2O_3 y sobre un óxido binario de $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ a fin de determinar el efecto del soporte sobre la actividad catalítica. En ambos catalizadores se empleó 0,6% de Rh, baja carga utilizada con éxito en la reacción de reformado seco de metano a 550°C [3,4]. Los soportes binarios de $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ utilizados, contienen 27% de La_2O_3 , valor que corresponde al teórico necesario para completar la monocapa de disilicato de lantano que se formará luego de la calcinación del soporte [6].

Antes de obtener una ecuación cinética es necesario cumplir con dos cuestiones fundamentales: i) verificar la estabilidad de la formulación y ii) garantizar condiciones de operación en ausencia de limitaciones difusivas internas y externas.

1.1. Estudios de estabilidad y actividad catalítica

Para iniciar el estudio de los catalizadores $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27)\cdot\text{SiO}_2$ se realizaron ensayos de estabilidad de dichos sólidos bajo condiciones de la RGA operando a 400°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=3$ y 1 atm.

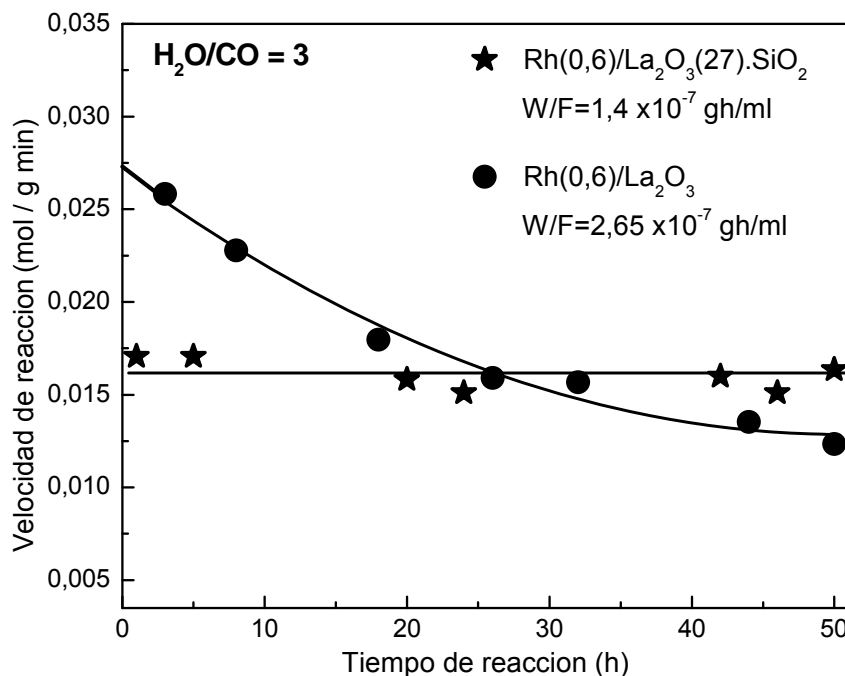


Figura 1. Ensayos de estabilidad en régimen diferencial para el Rh/La_2O_3 y $Rh/La_2O_3.SiO_2$ a $400^\circ C$, $H_2O/CO=3$ y 1 atm.

Como se observa en la Figura 1, para el catalizador sobre $La_2O_3.SiO_2$ ($r_{CO} = 0,0165$ mol/gmin), se obtuvo una actividad constante por al menos 50 h, mientras que el catalizador soportado sobre La_2O_3 sufrió una progresiva desactivación bajo condiciones de reacción. Luego de 50 h, la actividad inicial de dicho catalizador ($r_{CO} = 0,0265$ mol/gmin) decayó en aproximadamente 54%.

La estabilidad del $Rh(0,6)/La_2O_3(27).SiO_2$ también se verificó operando en régimen integral a $400^\circ C$, relación $H_2O/CO=3$ y a una velocidad espacial de $9,3 \times 10^{-7}$ gh/ml (Figura 2). En dichas condiciones se obtuvo una conversión aproximada del 35%.

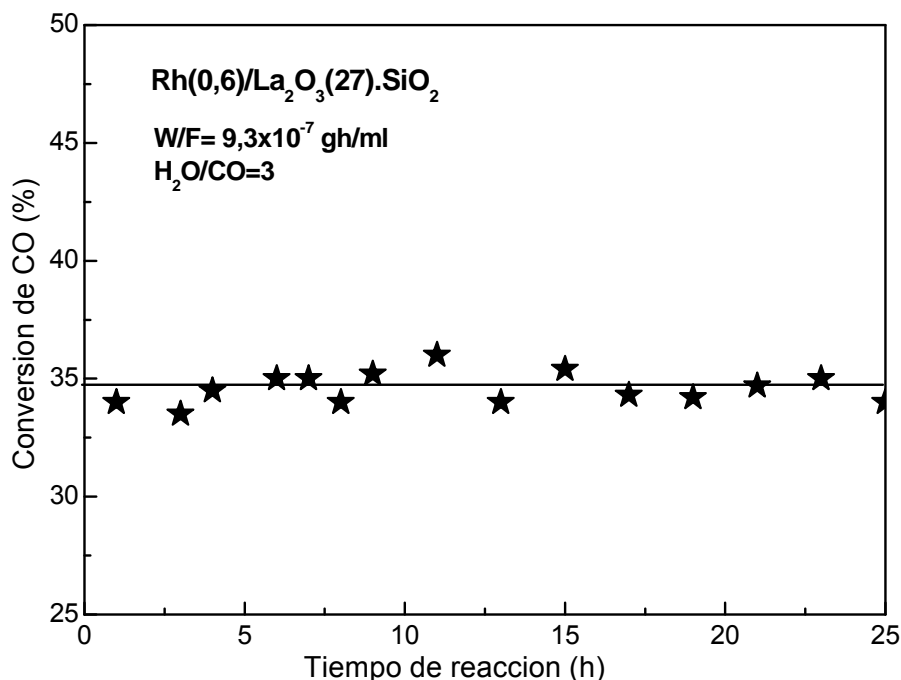


Figura 2. Ensayo de estabilidad en régimen integral para el Rh/La₂O₃.SiO₂ a 400°C, H₂O/CO=3 y 1 atm.

1.2. Evaluación de limitaciones difusivas internas y externas

Al realizar un estudio cinético, se debe asegurar previamente que se está trabajando en ausencia de limitaciones internas y externas de transferencia de masa. De este modo, las velocidades de reacción obtenidas bajo ciertas condiciones de reacción, serían las reales y no se encontrarían enmascaradas por efectos difusivos.

En esta Sección se presentan los diversos ensayos catalíticos y cálculos teóricos realizados a fin de determinar condiciones de operación apropiadas para garantizar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa internas y externas.

1.2.1 Efectos difusivos externos

A fin de evaluar el efecto de transferencia de masa externa, se realizaron ensayos variando el flujo total de alimentación manteniendo constante el tiempo de residencia, la relación H₂O/CO y la temperatura.

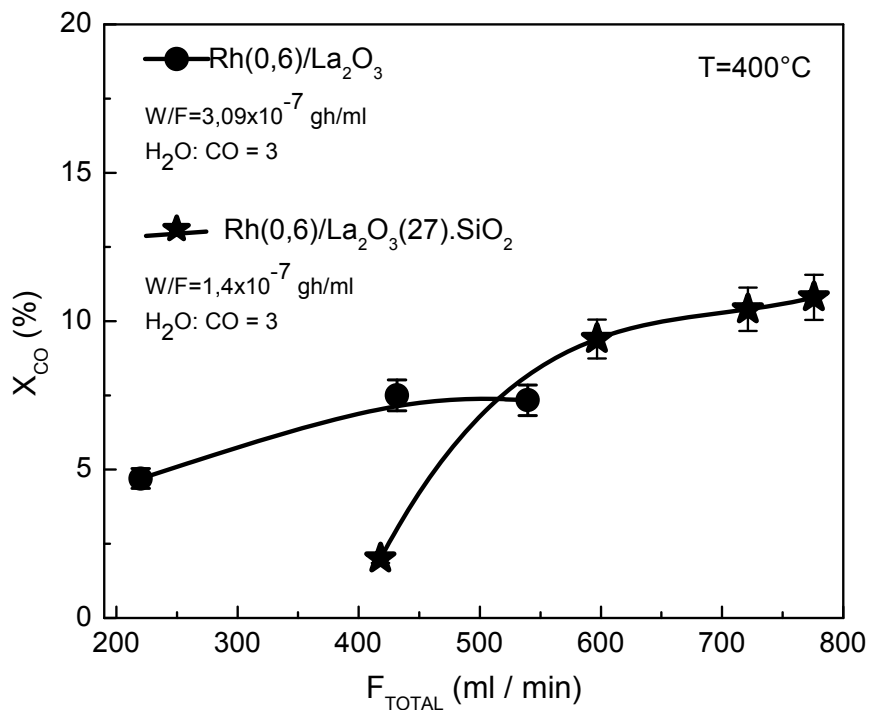


Figura 3. Efecto del flujo total volumétrico sobre la conversión de CO para la RGA a 400°C. Tiempo de residencia y relación H₂O/CO constante.

Como se muestra en la Figura.3, la conversión de CO resulta independiente del flujo total a 400°C cuando éste es igual o mayor a 420 ml/min y 780 ml/min para los catalizadores Rh(0,6)/La₂O₃ y Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂, respectivamente, indicando la ausencia de efectos difusivos externos.

Se estimaron barras de error de $\pm 7\%$ basadas en la propagación de errores en función del método analítico empleado.

Se realizó también dicho análisis de efectos difusivos externos a 450°C para el catalizador Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂, con lo cual se encontró que operando a dicha temperatura se precisan flujos totales mayores a 850 ml/min para que las limitaciones externas de transferencia de masa sean despreciables. Dicho comportamiento fue verificado teóricamente mediante el Criterio de Mears (Ec. 1) [7]:

$$\frac{-r_{Aobs} (1 - \phi) \rho_C R_C n}{k_C C_{Ab}} < 0,15 \quad \text{Ec. 1}$$

donde:

$r_{A,obs}$ es la velocidad de reacción observada,

R_C es el radio promedio del catalizador,

n es el orden de reacción,

C_{Ab} es la concentración del reactivo A en la fase gas,

k_C es el coeficiente de transferencia de masa,

ρ_C es la densidad del catalizador y ϕ es la porosidad del lecho.

Se determinó experimentalmente el valor de ρ_C de $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ y se estimó un valor de ϕ igual a 0,4. El orden de reacción fue considerado unitario (condición más desfavorable). Se calculó teóricamente el valor de k_C y para ello se consideró al CO debido que dicho gas es el reactivo limitante. Reemplazando en la Ec. 1, se obtuvo un valor de 0,03 para un flujo total de 850 ml/min y una temperatura de 450°C . Dicho valor al ser menor a 0,15 es consistente con la ausencia de limitaciones externas observada experimentalmente.

Dado que las limitaciones externas incrementan con la temperatura, operar la RGA a un flujo total mayor al determinado para 450°C asegura la ausencia de dichas limitaciones a menores valores de temperatura de operación.

1.2.2 Efectos difusivos internos

Se realizó además un estudio de los efectos difusivos intrapartícula previo a la selección del tamaño correcto del catalizador a fin de desprejar las limitaciones difusivas internas en las evaluaciones catalíticas.

La resistencia a la transferencia de masa en el interior del poro fue calculada mediante el Criterio de Weisz-Prater empleando la siguiente ecuación:

$$C_{wp} = \frac{-r_{A,obs} \rho_C R_C^2}{D_{eff} C_{As}}; \quad C_{wp} \ll 1 \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

C_{WP} es el parámetro Weisz-Prater para evaluar la difusión en el interior del poro,

r_{Aobs} es la velocidad de reacción observada,

ρ_C es la densidad del catalizador,

R_C es el radio promedio del catalizador,

D_{eff} es el coeficiente difusivo efectivo,

C_{AS} es la concentración del reactivo en la superficie del catalizador.

Para el cálculo del parámetro de Weisz-Prater se determinaron experimentalmente valores de ρ_C iguales a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$ (Aerosil 200) y $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$, respectivamente. Se estimó un valor de difusividad efectiva (D_{eff}) de $3,93 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [8] y con respecto al CO, se supuso que la concentración de dicho reactivo sobre la superficie del catalizador (C_{AS}) era igual a la concentración de la fase gaseosa. Se supuso esto, dado que el análisis se realizó en ausencia de limitaciones externas de transferencia de masa (flujo total $> 850 \text{ ml}/\text{min}$).

Las estimaciones sugieren que para evitar las limitaciones internas de transferencia de masa se debe moler el catalizador a tamaños de partículas menores a $150 \mu\text{m}$ (100 mesh).

Para 150 micrones, los valores de C_{WP} resultaron estar en el orden de 10^{-2} y 10^{-1} para los catalizadores $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$ y $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$, respectivamente. Dichos valores

son mucho menores a uno, lo cual indica que las limitaciones de transferencia de masa internas son despreciables.

1.3. Caracterización de las formulaciones de Rh

En esta Sección se detalla el estudio de caracterización llevado a cabo a fin de comprender el diferente comportamiento de los catalizadores de Rh en condiciones de reacción.

1.3.1. Rh/La₂O₃

Para comprender las causas de desactivación, se emplearon diferentes técnicas de caracterización tales como DRX, LRS, IR y XPS.

Mediante difracción de rayos X (Figura 4), se observó que el catalizador fresco de Rh/La₂O₃ presenta como fase principal el La(OH)₃ (ASTM N° 6-585). Luego de la exposición del catalizador bajo condiciones de reacción a 400°C durante 24 h, el difractograma obtenido revela la presencia de una fase de oxicarbonato de lantano hexagonal (La₂O₂CO₃ tipo II, ASTM n° 37-804).

Las reflexiones de mayor intensidad correspondientes al Rh aparecen a $2\theta=41,1; 47,8$ y $84,5^\circ$ (ASTM n° 5-685) (Tabla 1). Dichas reflexiones no se observaron en el sólido fresco y tampoco fueron detectadas en el catalizador usado (luego de la reacción). Esto podría deberse a la baja carga metálica del catalizador (0,6 %p/p) y/o al pequeño tamaño de los cristales de rodio. Por lo tanto, un posible crecimiento de cristales de Rh podría no ser fácilmente detectado mediante esta técnica.

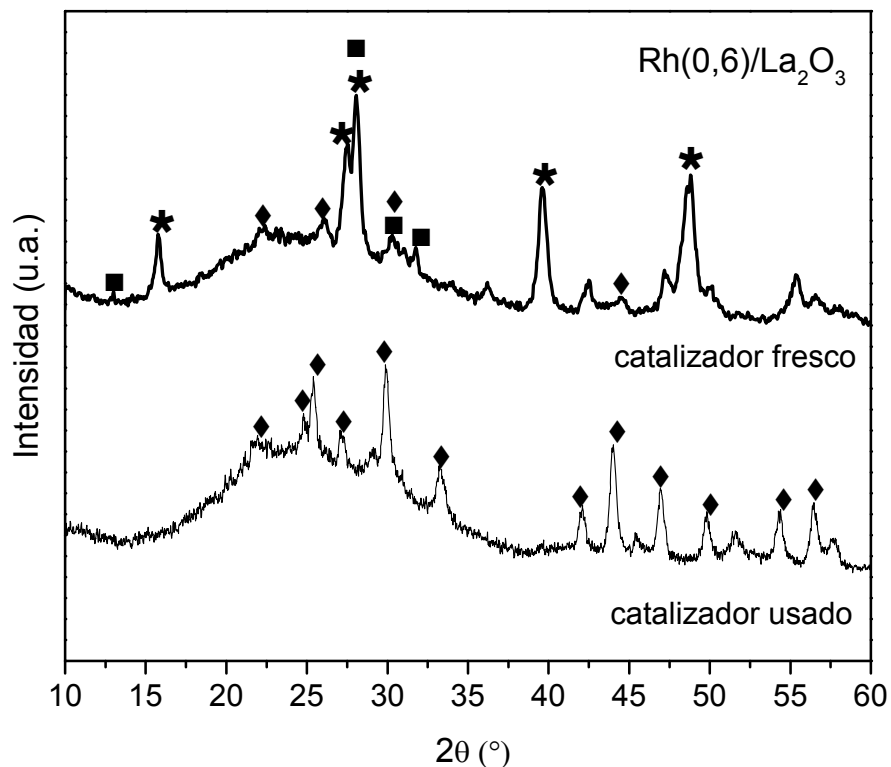


Figura 4. Difractogramas para los catalizadores de Rh(0,6)/La₂O₃ frescos y usados (luego de la reacción a 400°C, y H₂O/CO=3) - ■:Ia-La₂O₂CO₃, * :La(OH)₃, ◆: II-La₂O₂CO₃.

Los difractogramas revelan la presencia de sólo dos fases cristalinas que contienen lantano (Tabla 1). De cualquier modo, en sistemas basados en lantano, varias especies químicas podrían estar presentes, tales como La₂O₃, La(OH)₃, La₂(CO₃)₃ y La₂O₂CO₃. Los oxicarbonatos existen en tres formas cristalinas diferentes: I, Ia y II. Los tres tipos polimorfos tienen arreglos de capas de La₂O₂²⁺ separadas por iones de CO₃²⁻. Los oxicarbonatos tipo I tienen una estructura tetragonal, mientras los tipo Ia se caracterizan por una distorsión monoclinica de la forma I. Los oxicarbonatos tipo II presentan una estructura hexagonal.

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

Tabla 1. Fases observadas en ambos catalizadores, frescos y usados, mediante DRX y Laser Raman.

Sólidos	Reflexiones (2 θ) (*)	Región Raman 200-1600 cm ⁻¹
Rh(0,6)/La₂O₃ fresco		
La(OH) ₃ (principalmente)	15,7; 27,4; 28,0; 39,6; 48,7	274 339 447, 597
Ia-La ₂ O ₂ CO ₃ (trazas)	13,1; 22,8; 29,5; 30,8; 31,3	294, 315, 340, 356, 387, 437(sh), 450, 1057, 1089
II-La ₂ O ₂ CO ₃ (trazas)	22,2; 25,8; 30,4; 42,5; 44,4; 47,5	358, 384, 747, 1086
Rh(0,6)/La₂O₃ usado ^(a)		
II-La ₂ O ₂ CO ₃	22,2; 25,2; 25,8; 27,6; 30,4; 42,5; 44,4; 47,5; 50,3; 54,8; 56,9	358, 384, 747, 1086
Carbón grafitico	No detectado	1340, 1590 (sólo en el usado, débiles)
Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ fresco y usado ^(a)		
La ₂ Si ₂ O ₇	28, 45 (señales anchas)	Sin señales
Carbón grafitico	No detectado	1340, 1590 (sólo en el usado, muy débiles)

(*) Reflexiones más intensas.

^(a) Luego de la RGA, alimentando 9% CO, 27% H₂O, 64% Ar a 400°C durante 50 h.

La utilización de la técnica Láser Raman permite, debido a su alta sensibilidad, detectar las diferentes fases de lantano y la posible formación de carbón en el catalizador. Se muestra en la Figura 5 el espectro Raman de la región 200-1700 cm⁻¹ obtenido para los catalizadores frescos y usados de Rh/La₂O₃.

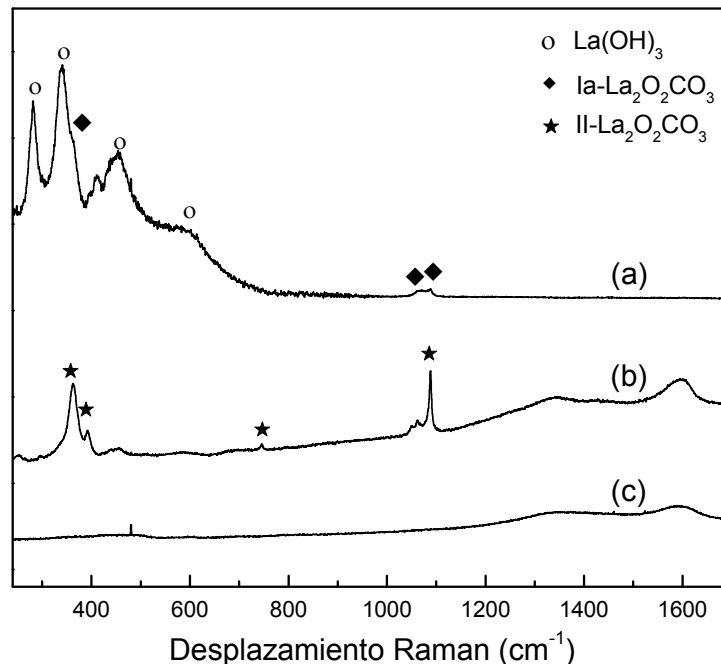


Figura 5. Espectro laser Raman de los catalizadores soportados de Rh: (a) catalizador fresco de Rh(0,6)/La₂O₃; (b) catalizador usado de Rh(0,6)/La₂O₃ y (c) catalizador usado de Rh(0,6)/La₂O₃(27)SiO₂.

El espectro del catalizador fresco de Rh/La₂O₃ presenta (a) cuatro señales a 274, 339, 447, y 597 cm⁻¹ correspondientes a la fase cristalina de La(OH)₃ [9]. Además, se observan varios picos superpuestos a 294, 315, 340, 356, 387, 437 (sh), 450, 1057 y 1089 cm⁻¹ lo cual confirma la presencia del oxicarbonato tipo Ia-La₂O₂CO₃ [10] (Tabla 1).

El espectro Raman del sólido Rh/La₂O₃ usado (b) muestra bandas a 358, 384, 747 cm⁻¹ y una fuerte banda a 1086 cm⁻¹, las cuales se asignaron a la forma hexagonal del oxicarbonato de lantano (II-La₂O₂CO₃). Las bandas en la región 300-400 cm⁻¹ son asignadas a los modos fundamentales La-O y las bandas en la región 700-1500 cm⁻¹ a la vibración de los grupos CO₃²⁻ en la fase de oxicarbonato tipo II. Además, la presencia de

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

bandas débiles a 437(sh), 450, 1057, 1089 cm^{-1} revelan la presencia de pequeñas cantidades de la forma tetragonal del oxicarbonato ($\text{Ia-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) (Tabla 1).

Además, mediante Raman se han observado para el $\text{Rh/La}_2\text{O}_3$ usado, bandas anchas y de muy baja intensidad a 1340 y 1590 cm^{-1} . Estos picos son asignados a la presencia de pequeñas cantidades de carbón grafitico. Las cantidades de carbón grafitico formado no pudieron ser detectadas mediante TGA debido a que se encontraban por debajo del límite de detección del instrumento (límite de detección= 1×10^{-4} g/g catalizador). De cualquier modo, no se puede descartar la posibilidad de que esos residuos puedan envenenar una pequeña porción de los centros metálicos disponibles en la superficie del sólido.

Para detectar posibles cambios que podrían haber ocurrido luego de la reacción a nivel superficial, se realizó un análisis empleando XPS al catalizador fresco y usado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. Dado que los picos de impurezas de carbón no están bien definidos, las energías de enlace (EE) están referenciadas a la señal de carbonato C1s (BE=289,3 eV) [11].

Si se analiza la energía de enlace del Rh $3d_{5/2}$ a 307,8 eV correspondiente a Rh^0 , se puede observar que ésta no se modifica luego de la exposición del catalizador bajo condiciones de reacción (400°C y $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=3$). Esto indica que el rodio no se estaría oxidando en la reacción. El espectro de O1s muestra dos picos: uno a 531,2 eV asignado a especies hidroxiladas y carbonatos, y otro a 529,0 eV correspondiente a oxígeno de red (tipo O^{2-}).

Tabla 2. Estado de oxidación y composición superficial del catalizador de Rh(0,6)/La₂O₃ fresco-reducido y del usado luego de la RGA.

Catalizador	Tratamiento	Energías de enlace (eV)			Concentración superficial (%)				
		Rh 3d _{5/2} ^(a)	O 1s ^(b)	La 3d _{5/2}	Rh	La	CO ₃ ²⁻	O ^(c)	O ²⁻ ^(d)
Rh(0,6)/La ₂ O ₃	Calcinado y reducido	307,8	531,4 (64,7)	834,6	1,1	17,1	9,4	46,8	25,5
			529,0 (35,3)	837,9					
	Usado	307,5	531,7 (76,9)	834,5	1,1	9,8	9,2	61,5	18,5
			529,3 (23,1)	837,9					

^(a) Energía de enlace de Rh^o

^(b) Entre paréntesis se reporta la intensidad relativa de las especies de oxígeno.

^(c) Oxígeno correspondiente a carbonatos y a especies hidroxiladas.

^(d) Oxígeno de red

Si se analizan ahora las concentraciones superficiales reportadas en la Tabla 2, calculadas en función de las intensidades de las diferentes especies, se observa que la concentración superficial de rodio permanece invariable luego de estar expuesto el catalizador a la reacción, sugiriendo que no se produjeron cambios en la dispersión del rodio. Además se observa que las especies de oxígeno superficiales se incrementan luego de permanecer en reacción, sugiriendo una mayor concentración de especies hidroxiladas debido a la alimentación de una corriente rica en agua. Notar que la concentración de especies superficiales de oxígeno correspondientes a las especies carbonato cambian ligeramente luego de la reacción (ver columna del CO_3^{2-}). La modificación más significativa en la concentración superficial es el incremento de los átomos de oxígeno pertenecientes a especies hidroxiladas.

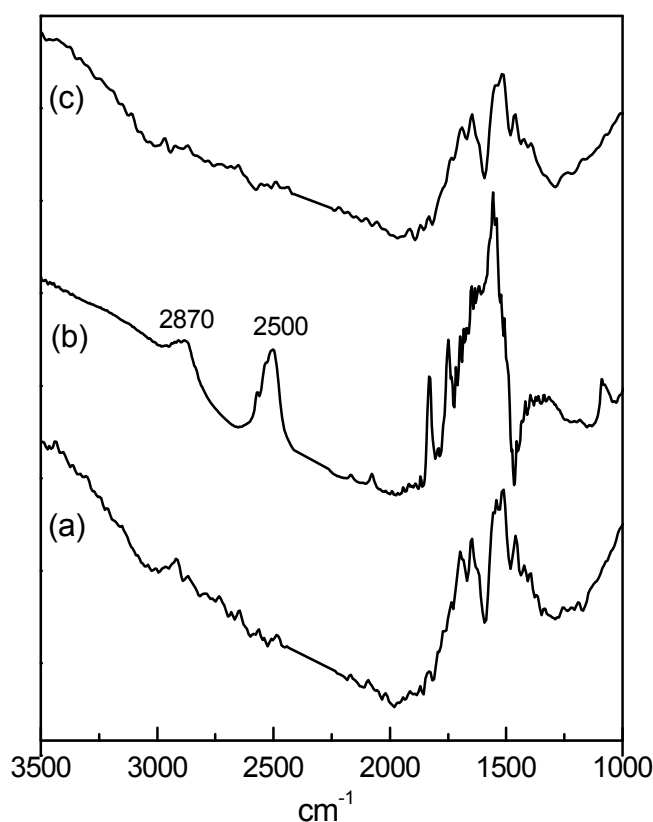


Figura 6. Espectros FTIR de las formulaciones de Rh soportados: (a) catalizador fresco Rh(0,6)/La₂O₃; (b) Rh(0,6)/La₂O₃ usado y (c) catalizador usado de Rh(0,6)/La₂O₃(27)SiO₂.

La Figura 6 muestra los espectros FTIR obtenidos para el catalizador Rh/La₂O₃ fresco y usado. Luego de la reacción a 400°C y H₂O/CO=3, se observa en el espectro IR la aparición de dos señales a 2870 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹. La banda a ca. 2870 cm⁻¹ podría ser atribuida a la vibración de estiramiento del enlace C-H en especies HCOO- pertenecientes al formiato y/o podría deberse a especies CH_x adsorbidas, mientras que la banda a ca. 2500 cm⁻¹ podría corresponder a la vibración -COO del formiato [12].

La presencia de estas especies parecería estar relacionada con la causa de la desactivación del catalizador de Rh/La₂O₃. Se debe notar que en el espectro FTIR del sólido Rh/La₂O₃.SiO₂ usado (Fig. 6-c) no se observan la presencia de las bandas a 2870 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹. Por lo tanto, es indudablemente necesaria la realización de un estudio más profundo a fin de dilucidar el proceso de desactivación del Rh/La₂O₃. Dicho estudio será presentado en el Capítulo IV.

1.3.2. Rh/La₂O₃.SiO₂

En esta Sección se pretende comprender el origen de la estabilidad y actividad catalítica del Rh/La-Si (Sección 1.1) mediante el empleo de diversas técnicas instrumentales de caracterización tales como DRX, Láser Raman y XPS.

Mediante DRX se observó que el catalizador fresco presenta señales anchas a $2\theta=28^\circ$ y 45° (Figura 7) las cuales son atribuidas a la fase de disilicato de lantano La₂Si₂O₇ de muy baja cristalinidad (Tabla 1). La formación de dicha fase ha sido previamente reportada por Vidal et al. [13] e Irusta et al. [7]. Con el catalizador fresco y el usado se obtuvieron difractogramas similares. Notar que para formar el disilicato cristalino a partir de La₂O₃ y SiO₂ se requieren temperaturas de ca. 2000 °C [14]. El patrón de la SiO₂ calcinada presenta una señal ancha a aproximadamente $2\theta=23^\circ$. Dicho pico se observa en los difractogramas del catalizador fresco y usado, por lo que el catalizador de Rh está formado por La₂Si₂O₇ y

SiO₂. Por otro lado, no se observaron picos de carbonatos de lantano, oxicarbonatos o hidróxidos antes y/o luego de la exposición a la corriente reaccionante. Podría atribuirse dicho comportamiento a la formación de la fase de disilicato de lantano, disminuyendo dramáticamente la presencia de La libre y consecuentemente no formando cantidades detectables de oxicarbonatos de lantano, aún luego de 50 h de reacción.

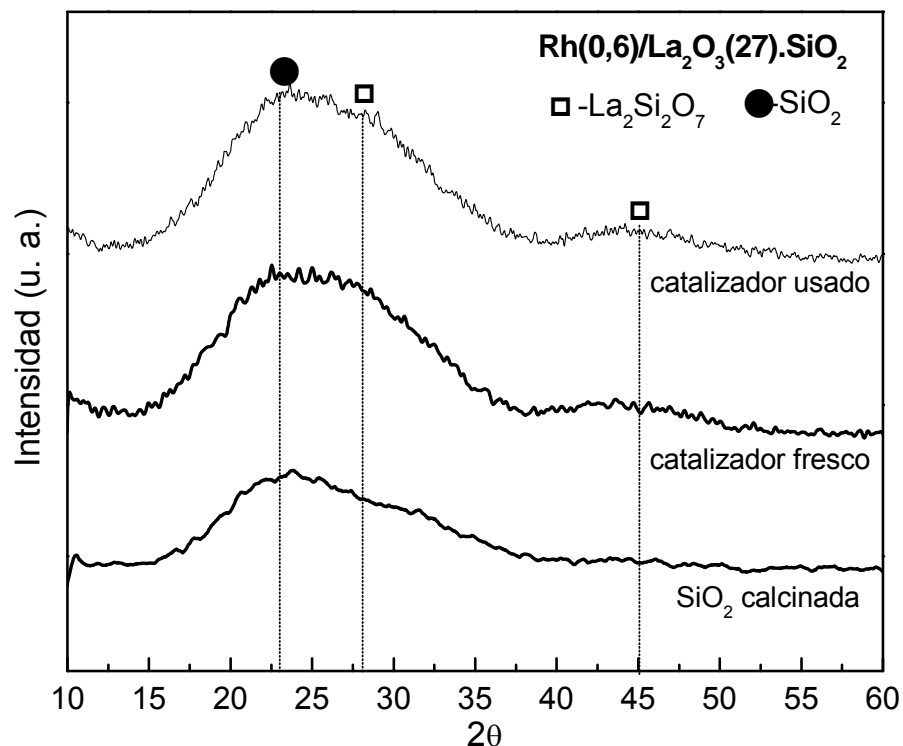


Figura 7. Diffractogramas para el catalizador Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂.

Si se analiza el espectro Raman del catalizador Rh/La₂O₃.SiO₂ usado (Fig. 5), se pueden observar bandas de muy baja intensidad a 1340 y 1590 cm⁻¹, las cuales corresponden a la presencia de aún menores cantidades de carbón gráfico comparado con la formulación de Rh/La₂O₃. La deposición de carbón gráfico en la superficie del catalizador no pudo ser detectada mediante TGA debido a que se encontraba por debajo del límite de detección del instrumento (límite de detección= 1 x10⁻⁴ g/g catalizador). Por lo reportado en la Sección 1.1, la baja formación de dichos residuos carbonosos no estarían

afectando la estabilidad del catalizador Rh/La-Si. Notar que la fase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ presenta muy baja cristalinidad (Fig. 7) y no se observaron señales activas Raman.

2. ESTUDIO CINÉTICO DE Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂

Por lo visto en la sección anterior, el catalizador Rh/La₂O₃.SiO₂ se presenta como un catalizador activo, estable y selectivo bajo condiciones de la reacción del gas de agua, a diferencia del Rh/La₂O₃ el cual se desactiva a iguales condiciones de reacción. Debido a esto, se procedió a realizar el estudio cinético con la formulación de Rh soportada sobre La₂O₃.SiO₂.

Uno de los principales objetivos de esta Tesis es obtener un catalizador con elevada actividad catalítica. Por ello y a fin de comparar con otros catalizadores, se seleccionaron datos reportados en la literatura de un típico catalizador comercial y de otras formulaciones más activas, entre las cuales se incluye la formulación de Rh ya presentada (Fig. 1).

2.1. Comparación catalítica

Diferentes valores de velocidades de reacción del sólido Rh/La₂O₃.SiO₂ fueron obtenidos operando a temperaturas entre 325 y 450°C, 1 bar y con un flujo de alimentación de 9%CO, 9%H₂O y Ar (Balance). Todas las medidas cinéticas se realizaron operando bajo control químico. A fin de trabajar en ausencia de limitaciones difusivas, se tuvo en cuenta el estudio realizado en la Sección 1.2.

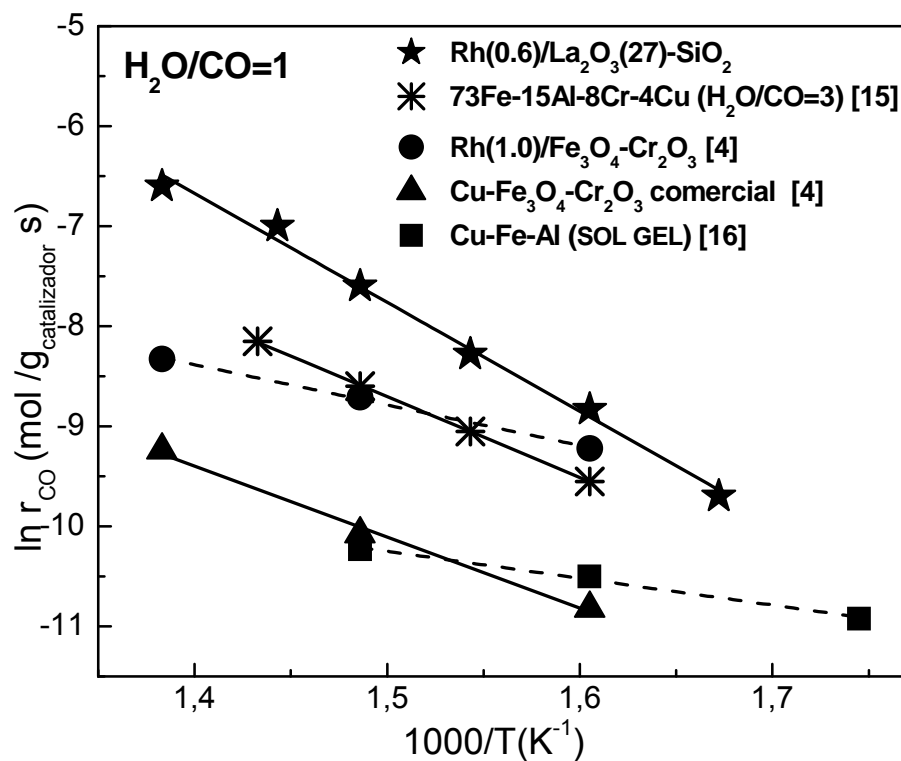


Figura 8. Comparación de actividades catalíticas de diferentes formulaciones bajo condiciones de la reacción del gas de agua. Todos trabajaron con $H_2O/CO=1$ salvo Popa et al [15].

Se observa en la Figura 8, que el Rh(0,6)/La₂O₃.SiO₂ presenta la mayor actividad catalítica. La mayoría de los catalizadores han sido evaluados por los diferentes grupos de investigación bajo similares condiciones de operación, alimentando sólo CO y agua como reactivos, y empleando una relación $H_2O/CO=1$. Las condiciones de evaluación del 73Fe-15Al-8Cr-4Cu difiere del resto ya que dicho sólido fue evaluado con una relación H_2O/CO igual a 3, y el Cu-Fe-Al preparado por sol-gel fue evaluado alimentando una corriente reactiva compuesta por 10% CO, 10% H₂O, 7.5% H₂, 5% CO₂ y 67.5% N₂. Si bien las condiciones de reacción no son iguales a las nuestras, dichos estudios fueron realizados bajo las condiciones más próximas a las nuestras entre las reportadas en la literatura.

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

A partir de los datos de velocidad de reacción, se calcula el valor de energía de activación aparente (E_{app}) del catalizador de Rh(0,6)/La₂O₃.SiO₂, empleando para el ajuste una ecuación del tipo Arrhenius:

$$r_{CO} \cong k_{CO} = k_o \cdot e^{\left(\frac{-E_{app}}{RT}\right)} \quad \text{Ec. 3}$$

donde:

r_{CO} es la velocidad de reacción observada,

k_o es el factor pre-exponencial,

E_{app} es la energía de activación aparente correspondiente al catalizador.

Tabla 3. Valores de energía de activación aparente.

Catalizadores	H ₂ O:CO	Energías de activación		Ref.
		E_{app} (kJ/mol) ^(a)		
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	1	103,7	(598-723 K)	Este trabajo [17]
Rh(0,5)/CeO ₂	3,3	100,4	(527-588 K)	[18]
Rh(0,5)/Al ₂ O ₃	3,3	116,8	(527-625 K)	[18]
Rh(1,0)/ Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	1	33,5	(623-773 K)	[4]
	1	31	(≥ 673 K)	[19]
	1	68	(≤ 573 K)	[19]
Cu/Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (comercial)	1	58,9	(623-773 K)	[4]
Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	1	68,5	(623-773 K)	[4]
Pt(1,0)/ Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	1	50,0	(625-769 K)	[19]
Cu-Fe-Al (SOL GEL)	1	22,3	(523-673 K)	[16]
73Fe-15Al-8Cr-4Cu	3	68,6	(623-698 K)	[15]

^(a) Velocidades de reacción medidas en el intervalo de temperaturas indicado.

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

En la Tabla 3 se reporta la energía de activación aparente (E_{app}) calculada para nuestro catalizador $Rh(0,6)/La_2O_3.SiO_2$, la cual es comparada con datos reportados en la literatura en similares condiciones. En la Fig. 8 se muestra que el $Rh/La_2O_3.SiO_2$ resultó mucho más activo que el catalizador comercial de alta temperatura. Además, esta formulación presentó una actividad superior a demás catalizadores reportados en la última década [4,15-16,18-19].

La energía de activación aparente del sólido $Rh/La_2O_3.SiO_2$ se encuentra entre las más altas reportadas en la literatura, similar a las de los sólidos $Rh(0,5)/CeO_2$ y $Rh(0,5)/Al_2O_3$. El elevado valor de la E_{app} obtenido para nuestro catalizador sería consistente con la ausencia de limitaciones internas de transferencia de masa, las cuales fueron previamente analizadas a través del criterio de Weisz y Prater.

Si se compara la actividad catalítica del catalizador comercial de Fe-Cr con el $Rh(1,0)/Fe_2O_3.Cr_2O_3$ desarrollado por Lei et al., se observa un notable incremento en la velocidad de reacción debido al uso de metal noble. Lei et al. [20] reportaron también que para dicho catalizador se considera imposible disminuir el tamaño de partícula a valores tales que los efectos de transferencia internos se vuelvan despreciables. En relación a esto, en un trabajo previo dichos autores reportaron dos valores diferentes de E_{app} , sugiriendo que debajo de $300^\circ C$ predomina el control químico (Tabla 3). Si las mismas experiencias se hubiesen realizado bajo control químico a elevada temperatura, la actividad de dicha formulación podría aproximarse a la nuestra. De cualquier modo, se debe notar que dicho catalizador contiene ca. 70% más de Rh que nuestro catalizador y que los autores no reportan estudios de estabilidad para el catalizador de $Rh(1,0)/Fe_2O_3.Cr_2O_3$.

Las bajas energías de activación aparente reportadas para el $Pt(0,1)/Fe_2O_3.Cr_2O_3$ [19], Cu-Fe-Al (SOL GEL) [16] y 73Fe-15Al-8Cr-4Cu [15] podría deberse al hecho de que dichos catalizadores se encuentran afectados por limitaciones internas de transferencia de

masa. De cualquier modo, con la falta de datos pertinentes en las referencias citadas no podemos analizar si los datos fueron obtenidos o no en régimen químico.

Zhang et al. [16] reportaron velocidades de conversión de CO para el sólido Cu-Fe-Al (Fig. 8) a 250-400°C, llevadas a cabo alimentando una corriente con 10% CO, 10% H₂O, 7,5% H₂, 5% CO₂, balanceada con 67,5% N₂. Se debe aclarar que no sería correcto realizar una comparación directa con los demás catalizadores, ya que las velocidades de reacción medidas para el catalizador de Cu-Fe-Al podría estar afectada por la presencia en la alimentación de los productos de reacción (CO₂ e H₂) además de CO y agua. En relación a esto, el estudio cinético incluye el efecto de los productos de reacción sobre la velocidad de reacción.

Como conclusión de esta sección, se puede decir que el Rh(0,6)/La₂O₃.SiO₂ presentó una actividad catalítica muy superior a la del catalizador comercial de Fe-Cr y otras formulaciones reportadas en literatura. Notar que a 400°C y relación H₂O/CO=1 (Figura 8), nuestro catalizador resultó ser 11 veces más activo que la formulación comercial de Fe-Cr.

2.2. Posibles caminos de reacción para el Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂

En la literatura predominan dos mecanismos alternativos para la RGA. Uno de ellos es el mecanismo regenerativo (redox) el cual se basa en la disociación del agua en la superficie del catalizador para producir hidrógeno y una superficie oxidada, la cual luego es reducida por monóxido de carbono a fin de completar el ciclo. El otro es el mecanismo asociativo el cual se basa en la interacción de monóxido de carbono adsorbido y agua para formar un intermediario que luego deriva hacia la formación de los productos. Asumiendo cualquiera de los dos mecanismos, una gran variedad de expresiones de velocidad de

reacción pueden ser desarrolladas, basadas en modelos Langmuir Hinshelwood, Eley-Rideal, tipo redox, etc.

A fin de encontrar la expresión cinética más apropiada de la reacción del gas de agua para el catalizador Rh/La-Si, varios modelos con diferentes etapas de reacción fueron seleccionados para ajustar los datos experimentales [21-24]. Para discriminar entre los diferentes modelos, se calcularon las velocidades de reacción de datos experimentales obtenidos en el reactor de lecho fijo operando en régimen diferencial. Dichos estudios fueron llevados a cabo manteniendo la presión parcial de unos de los reactivos constante mientras se variaba la presión parcial del otro reactivo.

Teniendo en cuenta la aproximación al equilibrio de la reacción del gas de agua, la velocidad de reacción se define con una fracción de aproximación (η) usando la siguiente ecuación:

$$r_{CO} = r_{CO}^* (1 - \eta) \quad \text{donde} \quad \eta = \frac{1}{K_{eq}} \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

r_{CO} es la velocidad de reacción observada,

r_{CO}^* es la velocidad de reacción sin efecto del equilibrio,

P_i es la presión parcial de los reactivos y productos y

K_{eq} es la constante de equilibrio calculada a la correspondiente temperatura de reacción.

En todas las evaluaciones cinéticas correspondientes a este estudio, la conversión (X_{CO}) fue limitada a valores menores al 10% a fin de minimizar el efecto de reacciones reversas, y valores de η menores a 0,001 fueron calculados para todos los datos

experimentales reportados. De esta manera se despreció para el análisis cinético la corrección de aproximación al equilibrio.

Para el ajuste de los datos experimentales con las diferentes ecuaciones de los modelos, se utilizó el Programa Micromath Scientist. En todos los análisis, se realizó un ajuste no-lineal por mínimos cuadrados. Para los parámetros del modelo se estimaron límites de confianza de 95% teniendo en cuenta el error de nuestras medidas analíticas.

2.3. Expresión cinética apropiada

Inicialmente, se probaron modelos del tipo Redox, los cuales fueron descartados dado que no realizaban un buen ajuste de los resultados experimentales. Luego se realizó una extensa prueba con diferentes modelos Langmuir-Hinshelwood. Debido que los valores de los parámetros cinéticos hallados deben tener significado físico, los modelos cinéticos con los cuales se obtuvieron valores de entalpías de adsorción positivas fueron excluidos de la discriminación adicional de modelos.

Finalmente, se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales empleando una expresión cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood, la cual se detalla a continuación:

$$r_{CO} = \frac{k K_{H_2O} K_{CO} P_{CO} P_{H_2O}}{\left[1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}\right]^2} (1 - \eta) \quad \text{Ec. 5}$$

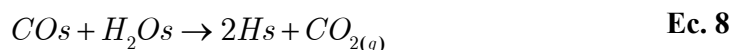
donde:

η es la aproximación al equilibrio $\eta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}}$

k es la constante de velocidad de reacción superficial y

K_i es la constante de adsorción de equilibrio de la especie i .

Esta expresión de velocidad de reacción ha derivado de suponer: i) que el monóxido de carbono y el agua adsorbidos reaccionan superficialmente para formar los productos, los cuales luego son desorbidos muy rápidamente, ii) la reacción superficial de los reactivos molecularmente adsorbidos como la etapa limitante (RDS), reacción (Ec. 8), y iii) la adsorción disociativa del hidrógeno.



Notar que ecuaciones L-H similares a la Ecuación 5 han sido empleadas con éxito para el ajuste de datos experimentales obtenidos con otros catalizadores para la RGA tales como Ni-Cu/CeO₂-ZrO₂ [23] a 400-600°C, para una formulación de baja temperatura CuO/ZnO/Al₂O₃ operando a 180-217°C [21], y para un catalizador nano-estructurado de Fe/Cu/La/Si en un rango de temperatura desde 270 a 320°C [22].

2.4. Análisis del ajuste y de los parámetros cinéticos hallados

En esta Sección se analizan los parámetros hallados mediante el ajuste de los datos experimentales con la expresión cinética propuesta de tipo L-H (Ecuación 5) alimentando CO y H₂O como reactivos. La energía de activación de la reacción superficial fue calculada haciendo un ajuste tipo Arrhenius. De manera similar, para las constantes de adsorción se usó una representación del tipo van't Hoff a fin de calcular las entalpías de adsorción. Los parámetros térmicos del modelo de reacción obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Notar que para las entalpías de adsorción del monóxido de carbono y del agua se obtuvieron valores negativos, lo cual le da una adicional credibilidad a la ecuación cinética propuesta (Ec. 5).

Tabla 4. Parámetros del modelo hallados empleando la ecuación cinética (Ec. 5) a presión atmosférica entre 325-450°C, H₂O/CO=2-4.

Parametros ^a	Valores
E _{act} ^b	147 ± 8,3
ΔH _{CO} ^c	-129,2 ± 18,7
ΔH _{H2O} ^d	-90,2 ± 7,3
ln A _O	21,8 ± 1,5
ln A _{CO}	-25,7 ± 3,4
ln A _{H2O}	-20,1 ± 1,3

^a Valores con un 95% intervalo de confianza (datos > 11).

^b Energía de activación de la etapa limitante [kJ / mol].

^c Entalpía de adsorción de monóxido de carbono [kJ / mol].

^d Entalpía de adsorción de agua [kJ / mol].

En la Figura 9 se observan los puntos experimentales y las líneas de ajuste empleando la Ec. 5 a las temperaturas de estudio extremas, 325 y 450°C. Además, en dicha Figura se muestra la dependencia de la velocidad de reacción (mol/g.s) con la presión parcial de CO mientras se mantiene constante la presión parcial de H₂O. De igual manera, se ilustra el efecto de la presión parcial del agua sobre la velocidad de reacción a presión parcial de CO constante.

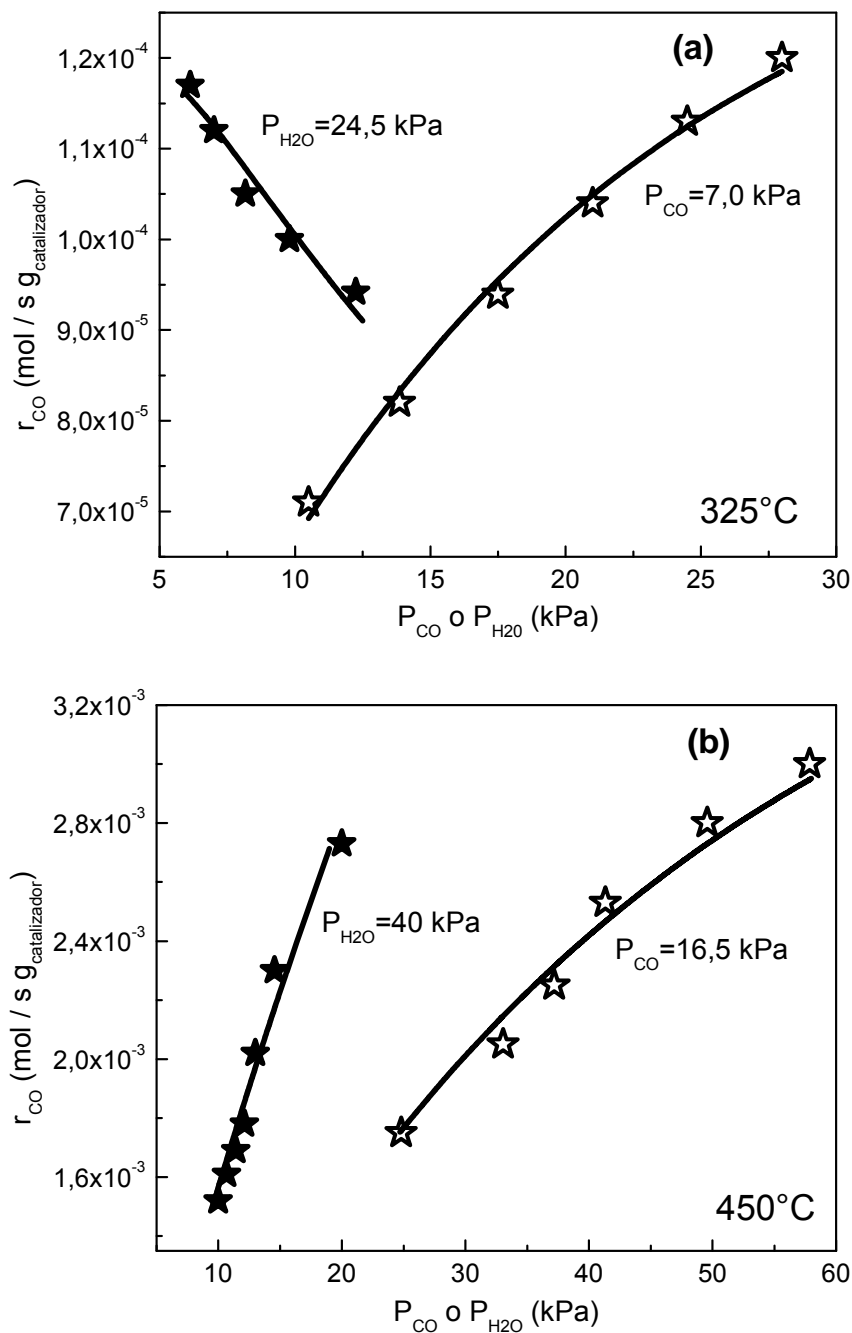


Figura 9. Ajuste del modelo cinético propuesto para la RGA (Ec. 5) a 325 y 450°C .

Valores experimentales: \star Presión parcial de H_2O constante y \star Presión parcial de CO constante, — Valores calculados con el modelo.

Notar que al incrementar la presión parcial de CO, la velocidad de reacción decrece a $T=325^{\circ}\text{C}$ (Fig. 9a), mientras que la velocidad de reacción aumenta con la presión parcial de agua a ambas temperaturas (Fig. 9). Este comportamiento se debe al elevado valor del calor de adsorción de CO ya que, a baja temperatura domina el término en el denominador $K_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}$ e incrementos en la P_{CO} disminuye la velocidad de reacción. Por otro lado, al operar a la mayor temperatura (450°C), el valor de K_{CO} es mucho menor por lo que domina el efecto de la P_{CO} en el numerador. En la Fig. 9b se observa que a dicha temperatura (450°C) la velocidad de reacción crece al incrementar la presión parcial de CO.

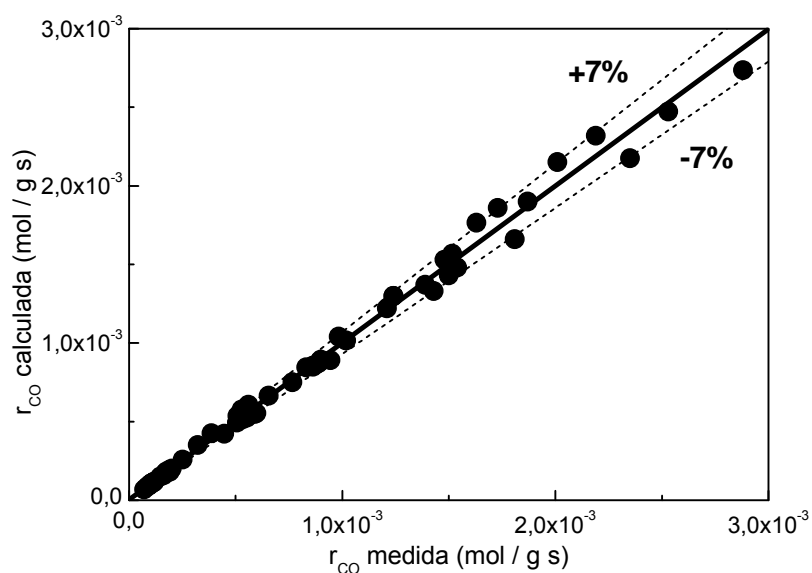


Figura 10. Gráfico de paridad para las velocidades de reacción de CO, con un intervalo de error de $\pm 7\%$. Rango de temperaturas de las medidas: $325 - 450^{\circ}\text{C}$.

A través del gráfico de paridad mostrado en la Fig. 10 se demuestra la calidad del ajuste de los datos experimentales con el modelo adoptado. Notar que todos los puntos caen dentro de líneas correspondientes a un error estimado del $\pm 7\%$. Con lo analizado previamente se puede concluir que empleando una expresión cinética del tipo L-H (Ec. 5) se pueden ajustar con gran precisión los datos experimentales

Notar que al estar alimentando sólo CO y H₂O como reactivos (Ar como diluyente), con bajas conversiones (<10%) y bajas presiones parciales de CO, en la ecuación cinética (Ec. 5) se despreciaron los términos correspondientes al hidrógeno y dióxido de carbono ($P_{H_2} = P_{CO_2} < 0,1P_{CO}$).

2.5. Estudio del efecto del CO₂ y el H₂

En esta sección se analiza la influencia del CO₂ y del H₂ en la expresión cinética que modela el comportamiento del catalizador de Rh/La₂O₃.SiO₂ bajo condiciones de la RGA. Este análisis es muy útil dado que dichos gases corresponden a los productos de la reacción del gas de agua, los cuales podrían influir si se opera a elevadas conversiones de CO y también si se alimenta al reactor una mezcla compuesta por CO, H₂O, CO₂ e H₂, simulando una corriente de salida de un reformador.

Como se ha mencionado anteriormente, la Ecuación 5 se obtuvo alimentando sólo CO y H₂O como reactivos y operando a $X_{CO} < 10\%$ bajo control químico. Para este estudio se plantea analizar el efecto de la presión parcial de CO₂ e H₂ al ser adicionados a la corriente de alimentación en conjunto a los reactivos (CO y agua) operando de modo diferencial ($X_{CO} < 10\%$) bajo control químico. Se estudió dicho efecto analizando posibles variaciones en la velocidad de desaparición de los reactivos. Las medidas se realizaron manteniendo constantes las presiones parciales de CO y agua (10 y 30 kPa, respectivamente) y variando la presión parcial de cada uno de los productos, ya sea (H₂ o CO₂, entre valores desde 0 a 10 kPa).

El estudio del efecto del CO₂ sobre la velocidad de reacción fue llevado a cabo a 325°C, es decir, a la menor temperatura de estudio, a fin de permitir una posible competición de CO₂ en los sitios de adsorción de la superficie del catalizador. La Fig. 11

claramente muestra que la velocidad del CO no es afectada por la presencia de CO₂ a 325°C y, consecuentemente, no se esperan efectos a mayores temperaturas.

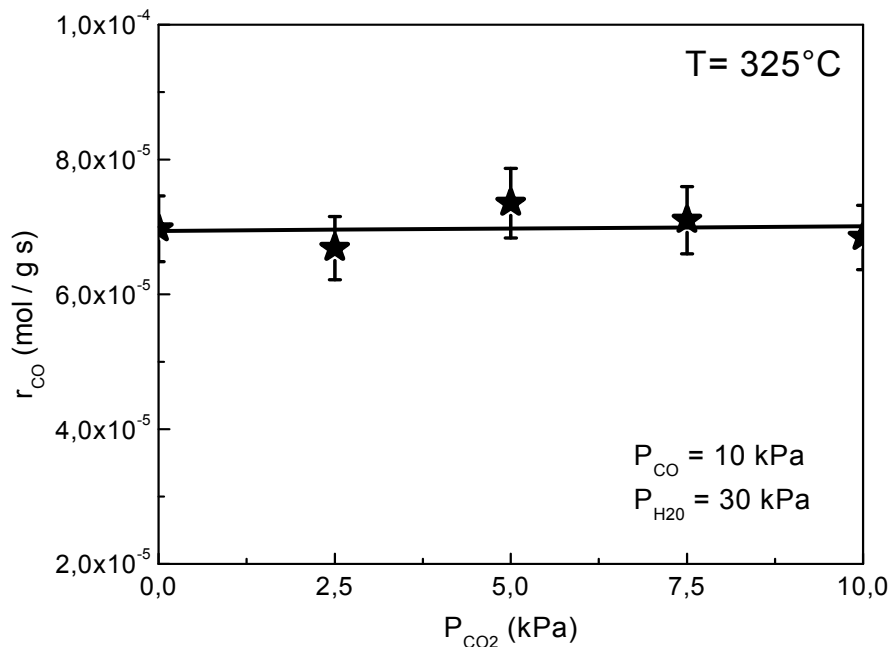


Figura 11. Efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de desaparición de CO a 325°C, H₂O/CO=3.

Cuando se estudió el efecto del H₂ sobre la velocidad de desaparición de los reactivos, la presión parcial de hidrógeno mostró un efecto negativo sobre la velocidad de reacción (Figura 12). Dichos ensayos fueron conducidos en el rango de temperatura de 325-450°C a fin de calcular los parámetros de adsorción del hidrógeno. Como se mencionó previamente, se propuso para el estudio la adsorción disociativa del hidrógeno (Ec. 8 y 9) lográndose con la Ec. 5 un buen ajuste de los resultados experimentales.

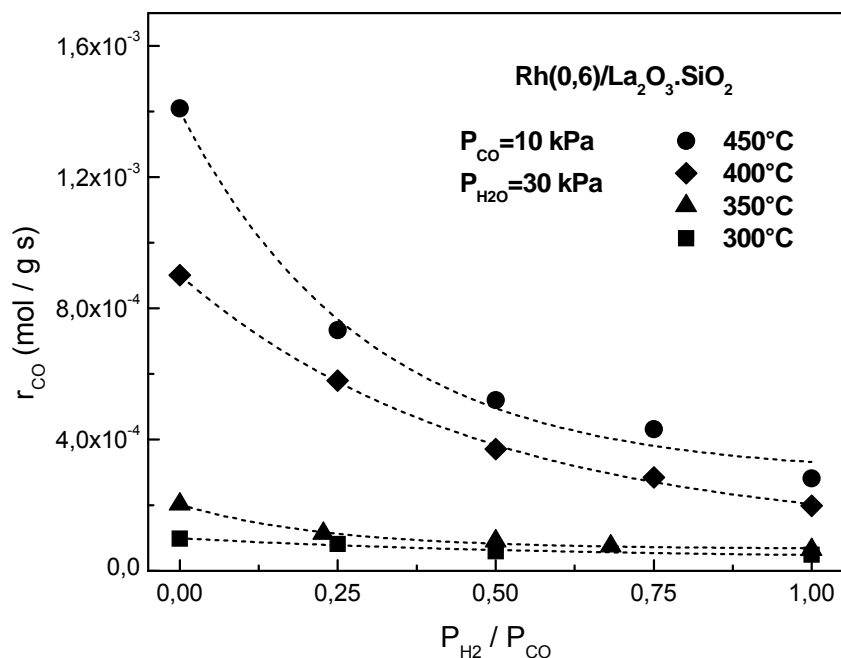


Figura 12. Efecto de la presión parcial de H₂ sobre la velocidad de desaparición de CO entre 325-450°C, H₂O/CO=3.

En la Figura 13 se presentan los valores de las constantes de adsorción del hidrógeno calculadas a las diferentes temperaturas (325-450°C). Cada uno de estos valores se obtuvo ajustando el modelo para cada temperatura con los valores de las constantes de adsorción de CO y H₂O hallados previamente.

En la Tabla 5 se muestra la entalpía de adsorción del hidrógeno calculado a partir de los datos obtenidos (Fig. 13). Notar que las medidas cinéticas (modo diferencial) alimentando sólo CO y H₂O, fueron llevadas a cabo de modo tal que la presión parcial del hidrógeno producido era 10 veces menor que la presión parcial de hidrógeno empleada en el estudio del efecto del hidrógeno en la velocidad de reacción. Esto verificaría que los datos cinéticos previamente hallados no estarían afectados por la presencia del H₂ como producto de la reacción.

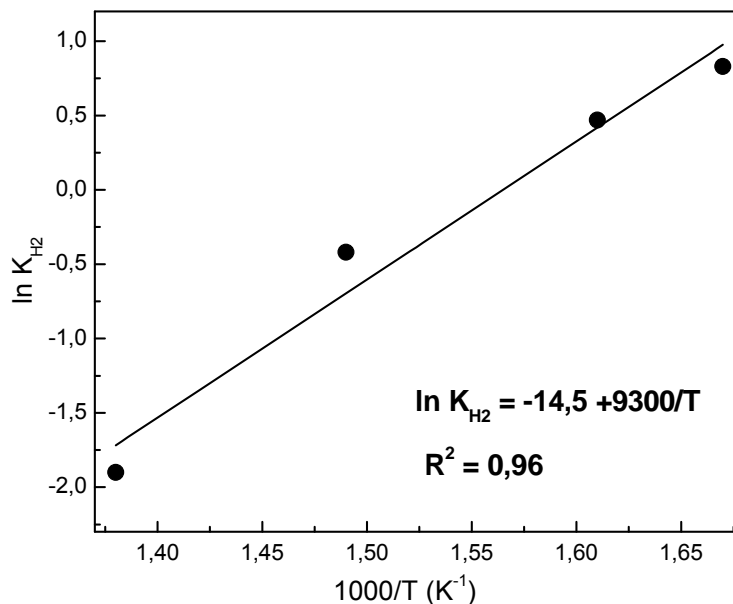


Figura 13. Ajuste de la constante de adsorción del H_2 entre 325-450°C a valores constantes de CO y H_2O , $H_2O/CO=3$.

2.6. Comparación con la bibliografía

En esta sección se verifica la relevancia física de los parámetros de adsorción calculados mediante el ajuste de los datos experimentales con el modelo cinético adoptado. Para esto, se realizó una comparación con datos pertinentes reportados en la literatura (Tabla 5).

Se puede observar en los datos reportados en la Tabla 5, que el valor de la entalpía de adsorción del CO (ΔH_{CO}) hallado al ajustar con la ecuación cinética adoptada (Ec. 5) es similar a los demás valores reportados en la literatura. Por otro lado, se observa que el valor de ΔH_{H_2O} obtenido sobre $Rh/La_2O_3.SiO_2$ es superior a los demás valores reportados en la Tabla 5. Se debe aclarar que sólo uno de los datos de ΔH_{H_2O} mostrados en dicha tabla fue obtenido experimentalmente sobre Rh policristalino, por lo que dicho valor no es directamente comparable con el valor de ΔH_{H_2O} obtenido a través de nuestro ajuste. Para el

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

hidrógeno se obtuvo un valor de calor de adsorción (ΔH_{H_2}) igual a $-77,6$ kJ/mol, similar a los demás valores reportados en la literatura (Tabla 5).

Tabla 5. Comparación de los valores de las constantes de adsorción halladas a través del modelo adoptado con los valores reportados en la bibliografía.

Catalizadores	$\frac{-\Delta H_{CO}}{\text{kJ/mol}}$	Referencia
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	$129,2 \pm 18,7$	Este trabajo [17]
Pt(2,9)/Rh(0,6)/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	100-145 ^a	25
Rh (metal puro)	138,1 ^a	26
Rh (1 1 1)	116,3 ^b	27
	163,2 ^b	28
Pt/TiO ₂	130 ^a	29
Pt/CeO ₂	90 ^c	30

Catalizador	$\frac{-\Delta H_{H_2O}}{\text{kJ/mol}}$	Referencia
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	$90,2 \pm 7,3$	Este trabajo [17]
Rh (1 0 0)	42,3 ^b	31
Rodio policristalino	46,0 ^a	30
Pt/CeO ₂	55 ^c	32

Catalizador	$\frac{-\Delta H_{H_2}}{\text{kJ/mol}}$	Referencia
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	$77,6 \pm 1,6$	Este trabajo [17]
Rh/ZrO ₂	82,1 ^c	33
Rodio cristalino	79,5 ^a	34
Pt(1,2)/SiO ₂	71-99 ^a	35
Pt en polvo	82,8 ^a	35

^aExperimentales. ^bTeóricos. ^cCalculados de datos cinéticos.

3. CONCLUSIONES PARCIALES

Como se ha mencionado previamente y dada la elevada actividad (Figura 8) estabilidad, y no formación de carbón del catalizador Rh/La-Si; se llevó a cabo un minucioso estudio cinético a fin de analizar el comportamiento de dicho catalizador.

Empleando una cinética de tipo L-H (Ec. 5) se obtiene un muy buen ajuste de los datos cinéticos obtenidos a temperaturas entre 325 y 450°C, con la cual se obtienen parámetros con significado físico comparables con valores reportados en bibliografía.

El valor de la energía de activación aparente de reacción (Tabla 3) está entre los mayores valores reportados en la literatura, consistente con el hecho de que nuestras medidas no están afectadas por efectos de transferencia de masa. La entalpía de adsorción de CO (-129,2 kJ/mol) compara bien con datos reportados en la literatura (Tabla 5) pero la energía de adsorción del agua sobre Rh soportado en nuestro estudio (-90,2 kJ/mol) podría no compararse con datos de la literatura debido que no se encontraron valores experimentales, excepto uno para Rh policristalino ($\Delta H_{H_2O} = -55$ kJ/mol).

REFERENCIAS

- [1] Lei, Y., Cant N. W., Trimm D. L. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 227.
- [2] Ratnasamy, C., Wagner, J. P. *Catalysis Review* 51 (2009) 325.
- [3] Múnera, J., Irusta, S., Cornaglia, L.M., Lombardo, E. *Applied Catalysis A* 245 (2003) 383.
- [4] Irusta, S., Múnera, J., Carrara, C., Lombardo, E. A., Cornaglia, L. M. *Applied Catalysis A* 287 (2005) 147.
- [5] Faroldi, B.M., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. *Applied Catalysis. A* 369 (2009) 15.
- [6] Vidal, H., Bernal, S., Baker, R., Finol, D., Pérez Omil, J. A., Pintado, J. M., Rodríguez-Izquierdo, J. M. *Journal of Catalysis* 183 (1999) 53.
- [7] Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall: EEUU, 2008.
- [8] Froment, G. F., Bischoff, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley: USA, 1979.
- [9] Chan, S., Bell, A. *Journal of Catalysis* 89 (1984) 433.
- [10] Cornaglia, L. M., Múnera, J., Irusta, S., Lombardo, E. A. *Applied Catalysis A*. 263 (2004) 91.
- [11] Faroldi, B., Carrara, C., Lombardo, E. A., Cornaglia, L. M. *Applied Catalysis A* 319 (2007) 38.
- [12] Verykios, X. E. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1045.
- [13] Vidal, H., Bernal, S., Baker, R., Finol, D., Pérez Omil, J. A., Pintado, J. M., Rodríguez-Izquierdo, J. M. *Journal of Catalysis* 183 (1999) 53.
- [14] Leszek Kepinski, Włodzimierz Mista, Janina Okal, Marek Drozd, Mirosław Maczka. *Solid State Sciences* 7 (2005) 1300.
- [15] Popa, T., Xu, G., Barton, T. F., Argyle, M. D. *Applied Catalysis A* 379 (2010) 15.

- [16] Zhang, L., Wang, X., Millet, J.-M. M., Matter, P., H. Ozkan, U. S. Applied Catalysis A 351 (2008) 1.
- [17] Cornaglia, C.A., Múnera, J. F., Lombardo, E. A. Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011) 4381.
- [18] Panagiotopolou, P., Kondarides, D. I. Catalysis Today 112 (2006) 49.
- [19] Lei, Y., Cant, N. W., Trimm, D. L. Catalysis Letters 103 (2005) 133.
- [20] Lei, Y., Cant, N. W., Trimm, D. L. Chemical Engineering Journal 114 (2005) 81.
- [21] Ayastuy, J. L., Gutiérrez-Ortiz, M. A., González-Marcos, J. A., Aranzabal, A., González-Velasco, J. R. Industrial & Engineering Chemistry Research 44 (2005) 41.
- [22] Nakhaei Pour, A., Housaindokht, M. R., Zarkesh, J., Tayyari, S. F. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2 (2010) 79.
- [23] Kumar, P., Akpan, E., Ibrahim, H., Aboudheir, A., Idem, R. Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) 4086.
- [24] van der Laan, G. P., Beenackers, A. C. M. Applied Catalysis A 193 (2000) 39.
- [25] Chafik, T., Dulaurent, O., Gass, J. L., Bianchi, D. Journal of Catalysis 179 (1998) 503.
- [26] Grenoble, D. C., Estadt, M. M., Ollis, D. F. Journal of Catalysis 67 (1981) 90.
- [27] Gonzalez, S., Sousa, C., Illas, F. Surface Science 531 (2003) 39.
- [28] Wei, D. H., Skelton, D. C., Kevan, S. D. Surface Science 381 (1997) 49.
- [29] Spiewak, B. E.; Dumesic, J.A. Thermochemica Acta 312 (1998) 95.
- [30] Rar, A. A., Ivanov, V. P. Reaction Kinetics Catalysis Letters 34 (1987) 445.
- [31] Zeinalipour-Yazdi, C. D., Efstathiou, A. M. Journal of Physical Chemistry 112 (2008) 19030.
- [32] Thinon, O., Rachedi, K., Diehl, F., Avenier, P., Schuurman, Y. Topic in Catalysis 52 (2009) 1940.

CAPÍTULO III: ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO

[33] Jakobsen, J. G., Jakobsen, M., Chorkendorff, I., Sehested, J. *Catalysis Letters* 140 (2010) 90.

[34] Gorodetskii, V. V., Nieuwenhuys, B. E., Sachtler, W. M. H., Boreskov, G. H. *Surface Science* 108 (1981) 225.

[35] Sen, B., Vannice, M. A. *Journal of Catalysis* 130 (1991) 9.

CAPÍTULO IV

EFFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh

*"En todas las actividades es saludable, de vez en cuando, poner un signo de interrogación
sobre aquellas cosas que por mucho tiempo se han dado como seguras"*

Bertrand Russell. Filósofo, matemático y escritor británico

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**CAPÍTULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

En el capítulo III se evaluaron en la RGA formulaciones en base al Rh sobre dos soportes (La_2O_3 y $\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$) a 400°C resultando el catalizador de $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$ estable por al menos 50 h mientras que el $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$ se desactivó progresivamente. Debido a que la velocidad inicial del catalizador soportado sobre La_2O_3 fue 60% mayor que la del $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$, esto constituyó una fuerza impulsora para investigar la naturaleza del proceso de desactivación del catalizador de $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$. Entender la causa de desactivación podría contribuir al diseño de mejores catalizadores para la reacción del gas de agua.

A través de métodos cualitativos y semi-cuantitativos, varios autores han reportado que las causas de la desactivación de las formulaciones de la RGA podrían ser por: i) pérdida de área superficial (por sinterizado) [1], ii) transformación química de los soportes y/o catalizadores [2], iii) deposición de carbón (por reacciones secundarias) [3], iv) formación de especies carbonatos/formiatos [4,5].

En este capítulo se reporta un análisis comparativo del comportamiento del $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ a fin de investigar el rol de los agentes desactivantes que provocarían la caída de actividad en el catalizador de $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$, los cuales no estarían presentes cuando se utiliza el $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$. Con este objetivo en mente se llevaron a cabo ensayos en reactor de lecho fijo convencional junto a experiencias DRIFTS operando. El uso de esta técnica es particularmente importante debido que permite el estudio en tiempo real de las diferentes especies adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores, haciendo posible investigar la influencia de dichas especies adsorbidas en el proceso de desactivación. En este capítulo también se estudia el efecto del agua, CO y O_2 sobre la

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

actividad del sólido Rh/La₂O₃. En adición, se emplearon técnicas DRX, FTIR y Láser Raman a fin de caracterizar los sólidos frescos y usados en reacción.

1. ESTABILIDAD CATALÍTICA DEL Rh/La₂O₃ Y Rh/La₂O₃.SiO₂

La estabilidad de ambos catalizadores fue estudiada en el capítulo anterior (Sección 1.2) a 400°C y una relación de H₂O/CO igual a 3.

La formulación Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ presentó una velocidad de reacción constante de $1,65 \times 10^{-4}$ mol/gs durante al menos 50 h en reacción. En el mismo período, el catalizador Rh(0,6)/La₂O₃ perdió el 50% de su actividad inicial (ver Figura 1, Capítulo III). Además, dicho catalizador fue estable también por más de 100 h cuando se operó el reactor en régimen integral.

Los valores TOF (Tabla 1) para ambos catalizadores se calcularon utilizando las dispersiones obtenidas a partir de la quimisorción de H₂. Notar que el Rh/La₂O₃ presenta un valor de dispersión significativamente menor que el catalizador Rh/La₂O₃.SiO₂. La baja dispersión podría indicar un tamaño diferente de la partícula de Rh y afectar la reducción de dicho metal. Sin embargo, Duprez et al [6] reportaron que la reducción del Rh no es muy dependiente del tamaño de partícula y además, Irusta et al [7] observaron (para el catalizador Rh/La₂O₃) una reducción completa del rodio a temperaturas menores a 250°C.

La alta dispersión de los catalizadores de Rh/La₂O₃.SiO₂ ha sido previamente reportada por Vidal et al [8] e Irusta et al [7]. Dichos autores observaron un incremento de la dispersión del metal noble al incorporar La₂O₃ al soporte de sílica. El Rh/La₂O₃ presentó mediante TPR una fuerte interacción metal-soporte mientras que los sólidos de La₂O₃.SiO₂ mostraron una menor interacción rodio-lantano. Por este motivo, los autores concluyeron que la baja dispersión de Rh sobre La₂O₃ podría estar relacionada con la fuerte interacción

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

metal-soporte [7] y un posible cubrimiento parcial de partículas del metal noble por el La_2O_3 .

Tabla 1. Valores de TOF para la RGA en catalizadores de metal noble soportados.

	Dispersión de Rh (%) ⁽¹⁾	Velocidad inicial a 400°C ($\times 10^4$ mol/ g s)	TOF a 400°C (s^{-1})	Ref
Rh(0,6)/ La_2O_3	14	2,65	53,1	Este trabajo [9]
Rh(0,6)/ $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	79	1,65	6,0	Este trabajo [9]
Pt(0,5)/ SiO_2			0,1	[10] ⁽²⁾
Pt(0,5)/MgO			0,4	[10] ⁽²⁾
Pd(0,5)/ CeO_2			1,0	[10] ⁽²⁾
Pd(0,5)/ Al_2O_3			0,2	[10] ⁽²⁾

⁽¹⁾ Calculados a partir de la quimisorción de H_2 .

⁽²⁾ Calculados utilizando una alimentación de 3% CO, 10% H_2O , Ar (balance).

En la Tabla 1 se han reportado valores TOF de varios catalizadores. Dichos catalizadores han sido evaluados por Panagiotopoulou y Kondarides [10] bajo condiciones de operación similares a las nuestras, alimentando 3% CO, 10% H_2O , Ar (balance). Notar que el TOF de los catalizadores de Rh desarrollados en esta Tesis son 1-2 órdenes de magnitud mayores que los demás sólidos presentados en la Tabla 1. No se han encontrado datos de TOF de otro autores usando Rh que sean más comparables debido que la mayoría de los datos reportados para sólidos con metales nobles, generalmente en soportes reducibles (TiO_2 , ZrO_2), han sido obtenidos a menores temperaturas.

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN MEDIANTE DRIFTS OPERANDO

De modo de iniciar el análisis mediante DRIFTS operando, se estudió el comportamiento de ambos catalizadores al ser expuestos a una atmósfera reaccionante a diferentes temperaturas.

2.1. Catalizador Rh/La₂O₃.SiO₂

Diferentes espectros DRIFT del catalizador de Rh/La₂O₃.SiO₂ (Figura 1) han sido obtenidos al exponer el catalizador a una atmósfera reaccionante (1,1% H₂O, 1,1% CO, 98,8% He), operando a diferentes temperaturas. Dichos espectros se muestran en la Figura 1a, mientras que la Fig. 1b reporta la evolución de las señales del espectrómetro de masas durante la reacción del gas de agua. En la Figura 1b, se pueden observar a 277°C cambios simultáneos en las pendientes de las señales del H₂ y el CO₂, lo cual indica que la reacción estaría iniciando aproximadamente a dicha temperatura.

Analicemos ahora los espectros de la Figura 1a. La banda de adsorción presente a 3750 cm⁻¹ estaría ligada a la existencia de grupos silanoles aislados [11]. Esta banda presenta un hombro a menores longitudes de onda, lo cual se debe probablemente a la presencia de hidrógeno interactuando con hidroxilos adyacentes. La pequeña banda a 2350 cm⁻¹ corresponde a la contribución del CO₂ en la fase gaseosa. Se puede observar además que, al aumentar la temperatura, incrementan las intensidades de las señales pequeñas a 1950, 1850 y 1630 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de la estructura de la sílica.

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

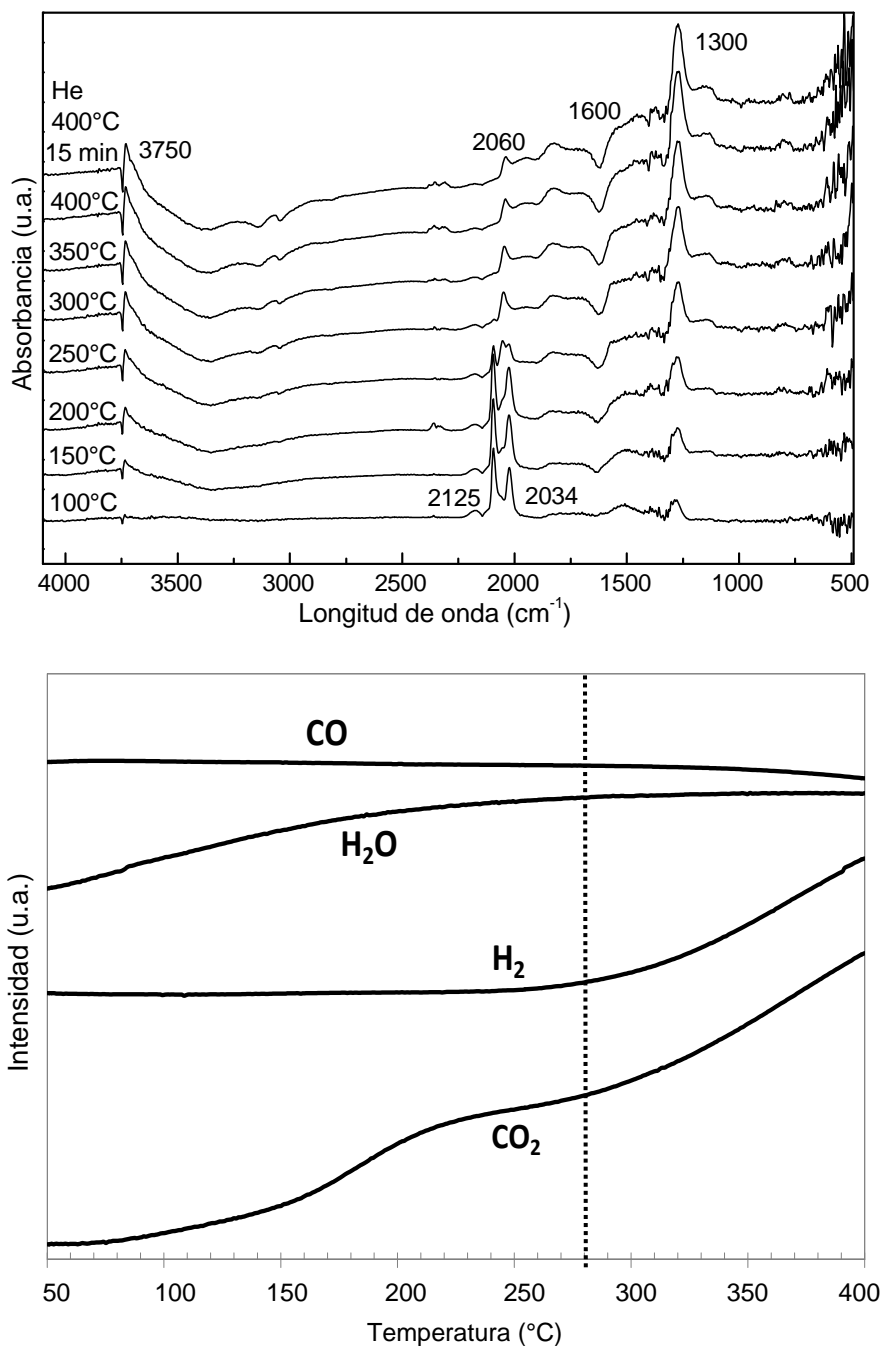


Figura 1. (a): Espectros DRIFTS obtenidos durante la RGA con 1,1% H₂O + 1,1%CO + 98,8%He en Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ a diferentes temperaturas y 1 atm, referidas al espectro del catalizador reducido previo a la admisión de los gases de reacción. **(b):** Evolución de las señales de reactivos y productos (obtenidas con el espectrómetro de masas).

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

A bajas temperaturas, el espectro presenta un doblete a 2125 y 2034 cm^{-1} pertenecientes a dicarbonilos (gem). Se puede observar que esas bandas desaparecen por encima de 300°C y aparece una nueva banda a 2060 cm^{-1} asignada al CO linealmente adsorbido sobre Rh. Notar que dicha banda permanece inalterada a una temperatura de 400°C, y aún luego de la exposición en He durante 15 minutos a la misma temperatura.

Para el catalizador Rh/La₂O₃.SiO₂ (Fig. 1) y el soporte de La-Si (no mostrado) se observa una banda bien definida a 1300 cm^{-1} . Esta señal evoluciona de manera similar en ambas formulaciones y podría ser asignada a una característica particular de estos sólidos. Claramente, estas bandas no pertenecen a especies formadas durante la reacción del gas de agua. La presencia de una banda negativa a 1600 cm^{-1} corresponde a agua adsorbida presente en el espectro de referencia que decrece con el incremento de la temperatura.

En la siguiente Sección se presenta el análisis mediante DRIFTS de la formulación Rh/La₂O₃ a fin de comparar con los resultados obtenidos para el Rh/La₂O₃.SiO₂ y lograr comprender el diferente comportamiento catalítico de ambos.

2.2. Catalizador Rh(0,6)/La₂O₃

En la Figura 2 se muestra la evolución de los espectros DRIFTS del catalizador Rh(0,6)/La₂O₃ con el tiempo de reacción a 400°C. Las bandas observadas a 720, 842, 864, 1060, 1363 y 1550 cm^{-1} son asignadas a diferentes tipos de oxicarbonatos [7]. Dichas bandas no se observaron en el catalizador Rh(0,6)/La₂O₃.SiO₂ (Fig. 1).

En el espectro de referencia (Fig. 2) se pueden observar dos bandas a 2870 y 2500 cm^{-1} , las cuales se encuentran presentes en el catalizador fresco. La banda a 2870 cm^{-1} ha sido atribuida a oscilaciones armónicas de formiatos u oxicarbonatos [16]. Similarmente, la señal a 2500 cm^{-1} podría ser atribuida a armónicas del carbonato [12].

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

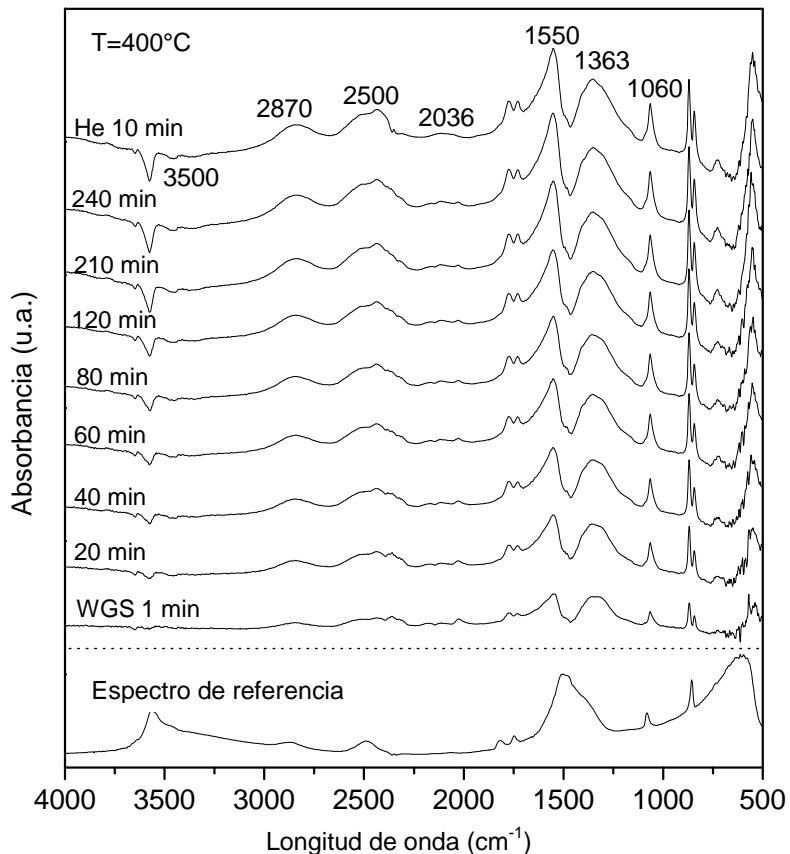


Figura 2. Evolución en el tiempo del espectro DRIFT obtenido durante la RGA con 1,1% H₂O, 1,1% CO, 98,8% He sobre Rh(0,6)/La₂O₃ a 400°C y 1 atm, referido al espectro del catalizador reducido previo a la admisión de los gases de reacción.

Las bandas a 1363 y 1550 cm⁻¹ podrían deberse a la presencia de oxicarbonatos monoclínicos (tipo Ia) o especies formiato, o debido a la presencia de ambas [7]. Se observa en la Figura 2 que al aumentar el tiempo de reacción, la intensidad de dichas señales aumenta levemente. En simultáneo, la señal presente a 2870 cm⁻¹ incrementa rápidamente. Además, se puede observar que la banda a 2500 cm⁻¹ crece junto a la señal a 2870 cm⁻¹ al aumentar el tiempo de reacción (Fig. 2). Notar que esas señales no desaparecen cuando se barre con He a 400°C luego de la reacción, por lo que dichas bandas podrían estar relacionadas con la desactivación del catalizador Rh/La₂O₃. La

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

especie formiato podría formarse sobre la superficie del catalizador debido a la interacción de CO adsorbido con los oxidrilos superficiales. Shido e Iwasawa [13] propusieron esta reacción sobre Rh/CeO₂ siguiendo una caracterización espectroscópica de los intermediarios superficiales involucrados en la RGA. Davis y colaboradores, [14, 15] recientemente obtuvieron un mecanismo similar con formación de especies formiato sobre Pt/CeO₂, Pt/ZnO y Pt/ZrO₂.

La banda de adsorción presente a aproximadamente 3550 cm⁻¹, aparece también en el espectro de referencia, con lo cual ha sido asignada a la interacción entre sí de los grupos hidroxilos superficiales del lantano [16]. Esta banda decrece con el tiempo de reacción (Fig. 2) y con el aumento de la temperatura (Fig. 3a), mientras que la banda a 2870 cm⁻¹ aumenta. Esto además concuerda con la formación de formiatos sobre el sólido Rh/La a través de la reacción de CO adsorbido y la interacción de hidroxilos superficiales. Se observa una señal de muy baja intensidad a 2036 cm⁻¹, la cual es asignada a especies CO linealmente adsorbido en rodio metálico. No se observaron bandas correspondientes a dicarbonilos (gem) a 2125-2034 cm⁻¹. Recordar que dicho catalizador presenta una menor dispersión del Rh y área superficial (Tabla 2) que el Rh/La-Si.

La Figura 3 muestra el espectro DRIFTS obtenido durante la reacción del gas de agua y las señales del espectrómetro de masas a diferentes temperaturas sobre el Rh/La₂O₃. Notar que las bandas características asignadas a especies carbonatos (860, 1060, 1363 y 1550 cm⁻¹) aumentan con la temperatura. Este efecto podría deberse a la aparición de CO₂ como producto de la reacción (Fig. 3b) y su consecuente reacción con el soporte, la cual se incrementa a mayores temperaturas y presión parcial de CO₂. En el rango de altas frecuencias, la banda a 3560 cm⁻¹ disminuye con la temperatura.

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

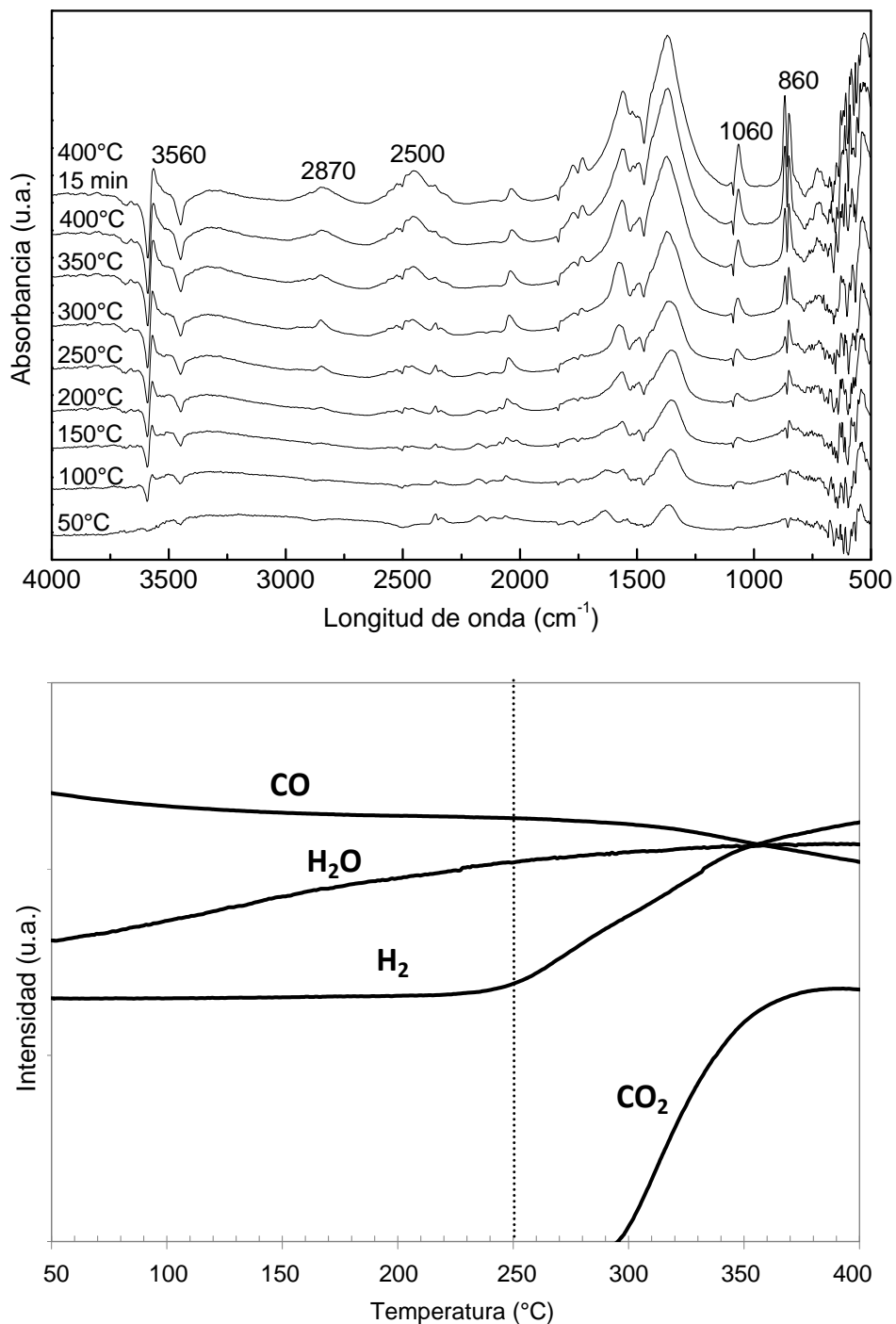


Figura 3. (a): Espectros DRIFT obtenidos durante la RGA con 1,1% H₂O, 1,1%CO, 98,8%He (H₂O/CO=1) sobre Rh(0,6)/La₂O₃ a diferentes temperaturas (50-400°C) y presión atmosférica, referidos al espectro del catalizador reducido previo a la admisión de los gases de reacción. **(b):** Evolución de las señales de reactivos y productos (obtenidas con el espectrómetro de masas).

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

En la Fig. 3b se puede observar que la RGA comienza aproximadamente a 247°C, que corresponde a la temperatura en la cual el hidrógeno aparece como un producto de reacción. Al mismo tiempo, se desarrollan dos bandas a 2870 y 2500 cm^{-1} , lo cual sugiere nuevamente que estas especies fuertemente adsorbidas estarían involucradas en la desactivación del catalizador.

Si se comparan las Figuras 1b y 3b, se observa que el comienzo de la reacción ocurre a menores temperaturas sobre el Rh/La que sobre el Rh/La.Si, lo cual permite concluir que el Rh(0,6)/La₂O₃ es inicialmente más activo, y verifica lo reportado previamente en los ensayos de estabilidad para ambos catalizadores (ver Figura 1, Capítulo III).

En la siguiente sección se presenta el estudio de diferentes gases de alimentación (H₂O, CO, inerte y O₂) sobre la actividad catalítica del Rh/La₂O₃.

2.3. Efecto del H₂O, CO, inerte y O₂ sobre el comportamiento catalítico del Rh/La₂O₃.

2.3.1. Estudio del efecto del agua

Alimentando una corriente rica en agua, permite estudiar si la desactivación ocurre por oxidación del metal noble. Para esto, se expuso una muestra reducida de Rh/La₂O₃ en una corriente de reacción (9% CO, 27% H₂O, 64% Ar) a 400°C durante 3 h. Luego se cerró el paso del CO y se alimentó solamente agua y Ar durante 24 h. Finalmente, se restableció la alimentación de monóxido de carbono a fin de verificar posibles cambios en la actividad catalítica.

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

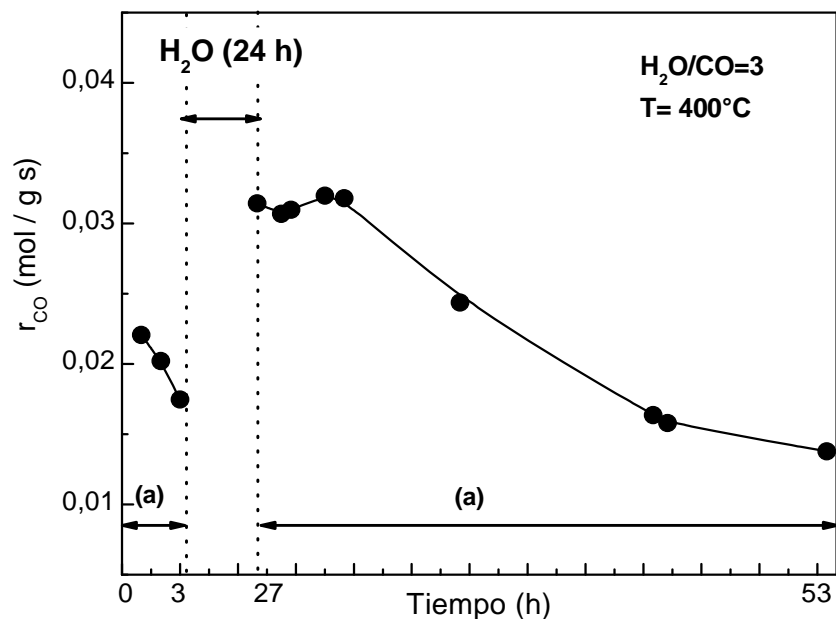


Figura 4. Efecto del tratamiento con vapor sobre la actividad del Rh(0,6)/La₂O₃. (a): reacción a 400°C, 9%CO, 27% H₂O, 64% Ar, W/F=2,65 x 10⁻⁷ g h / ml.

En la Figura 4 se observa la desactivación del catalizador (en las primeras 3 horas, en reacción) y la evolución de la actividad luego de alimentar el reactor durante 24 h con vapor de agua y Ar. Notar que cuando las condiciones de reacción se restablecieron, la actividad catalítica resultó al menos 2 veces mayor que antes. Para analizar el origen del efecto reactivante del agua, la Fig. 5 muestra el espectro IR obtenido luego de diferentes tratamientos: (a) catalizador fresco, (b) luego de la RGA durante 24 h, (c) luego de tratamiento en agua.

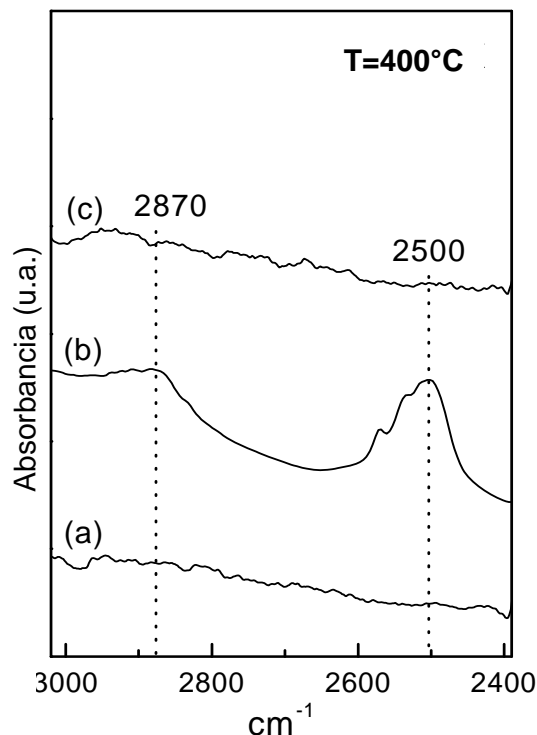


Figura 5. Espectro IR del catalizador de Rh(0,6)/La₂O₃: (a) catalizador fresco. (b) luego de la RGA durante 24 h a 400°C. (c) luego de la RGA durante 1h seguido a la exposición de 27 % H₂O/Ar por 24 h.

El catalizador luego de las 24 h en reacción muestra bandas a 2500 y 2870 cm⁻¹, mientras que el sólido fresco y luego del tratamiento con agua no presenta dichas señales. Como se ha mencionado anteriormente, esas bandas pertenecen a formiatos o overtone de carbonatos, o ambos. Los formiatos de lantano y oxicarbonatos son compuestos muy estables a $T > 400^{\circ}\text{C}$ [17,18]. Esto podría indicar que los compuestos oxigenados formados durante la calcinación podrían ya estar presentes en el catalizador fresco pero en cantidades no detectables por el instrumento de IR utilizado en este ensayo. El agua adsorbida remanente luego de las 24 horas de tratamiento puede favorecer la descomposición de los formiatos que están siendo formados (vide Infra), esto estaría explicando el porqué el

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

sistema presentó una actividad constante durante 3 horas luego del tratamiento con agua (Fig. 4).

Se diseñó una experiencia mediante DRIFTS operando, a fin de corroborar lo encontrado en la experiencia anterior (Fig. 6). Para esto, se introdujo una muestra fresca de catalizador en el sistema y se calentó en He hasta 400°C.

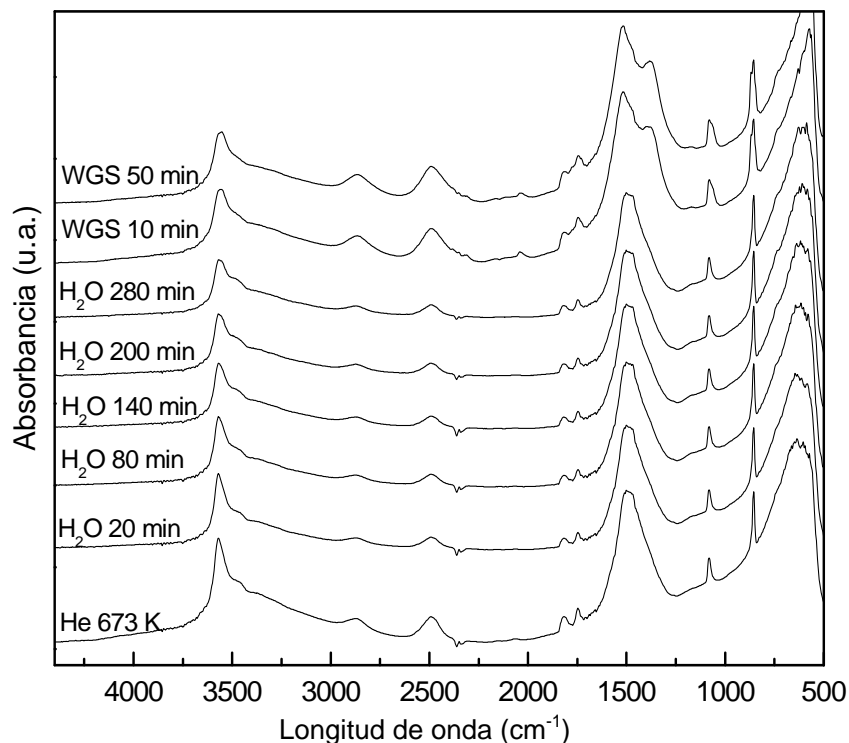


Figura 6. Rh(0,6)/La₂O₃. El tratamiento con agua (1,1 % H₂O en He) disminuye las bandas de oxigenados y produce un incremento en la RGA a 400°C. Composición de alimentación en la RGA: 1,1% H₂O, 1,1% CO, 98,8% He.

Notar que el espectro correspondiente ya muestra la presencia de las bandas a 2870 y 2500 cm⁻¹ (ver además el espectro de referencia en la Fig. 2). El tratamiento del agua a la misma temperatura muestra una reducción progresiva en la intensidad de dichas bandas. Cuando se alimenta la mezcla reaccionante (Fig. 6), las intensidades de las bandas aumentan significativamente y también lo hace la banda a 1363 cm⁻¹. Dichos resultados

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

son muy importantes ya que confirman: i) la presencia de las bandas a 2870 y 2500 cm^{-1} en el catalizador fresco, ii) el crecimiento en simultáneo de la banda de oxicarbonatos/formiato a 1363 cm^{-1} con las bandas a 2870 y 2500 cm^{-1} bajo condiciones de la RGA. Se debe aclarar que el aire empleado para la calcinación (en la preparación del catalizador) contiene trazas de CO_2 las cuales pueden reaccionar con el soporte para formar los oxigenados detectados en los catalizadores frescos.

2.3.2. Estudio del efecto del monóxido de carbono

A fin de realizar este estudio, una muestra reducida de $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$ fue expuesta a un flujo reaccionante (9% CO , 27% H_2O , 64% Ar) a 400°C durante 3 h. Posteriormente, se cerró la corriente de agua alimentando sólo CO y Ar (9% CO , Ar) durante 24 horas. Cuando se volvió a alimentar agua luego de las 24 horas, se observó una disminución en la actividad catalítica de 90%. Luego de este ensayo, el sólido usado fue caracterizado usando espectroscopía laser Raman, a través del cual se observaron intensas bandas a 1590 y 1340 cm^{-1} correspondientes a carbón grafitico. Esto se debe a que alimentando sólo CO/Ar a 400°C se favorece la reacción de Boudouard, de desdoblamiento de CO en dióxido de carbono y carbón. Dicha reacción es exotérmica y consecuentemente favorecida a bajas temperaturas en ausencia de agua.

2.3.3. Estudio del efecto de inerte y oxígeno

Si las especies tipo formiatos y/o carbonatos formadas durante la reacción, bloquean los sitios activos provocando una desactivación progresiva del catalizador, la eliminación de dichos compuestos debería restaurar la actividad catalítica. A fin de verificar esto, se expuso una muestra del catalizador fresco-reducido en una corriente de reacción compuesta por 9% CO , 27% H_2O , 64% Ar ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=3$) a 400°C durante 20 horas.

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

Posteriormente se alimentó aire por un período de 60 minutos a la misma temperatura y luego, se redujo el catalizador y se alimentó nuevamente la corriente de reacción a fin de observar el efecto del tratamiento con aire sobre la velocidad de reacción.

En la primera parte de la Figura 7, se observa que la actividad catalítica no varió cuando se retornó al flujo de reactivos luego de pasar Ar durante 24 h a 400°C. Dicho comportamiento indica que las especies desactivantes formadas durante la reacción no son removidas por el gas inerte (vide Infra).

La última parte de la Figura 7 muestra que luego de pasar aire a 400°C y posteriormente H₂, se recuperó aproximadamente un 90% de la velocidad de reacción inicial. Luego, el catalizador de Rh(0,6)/La₂O₃ se desactivó progresivamente en reacción siguiendo una tendencia similar a la observada en las primeras 3 horas de reacción.

Un experimento similar fue llevado a cabo empleando la técnica DRIFTS. Dicho experimento fue diseñado para investigar el comportamiento de los compuestos oxigenados luego de tratar al catalizador usado con inerte (He) u O₂ diluido. Los dos espectros IR ubicados en el sector inferior de la Fig. 8 muestran que el paso de He a 400°C no afecta las bandas a 2500 y 2870 cm⁻¹. Sin embargo, dichas bandas desaparecen luego de 10 minutos de exposición a una corriente de O₂ diluido.

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

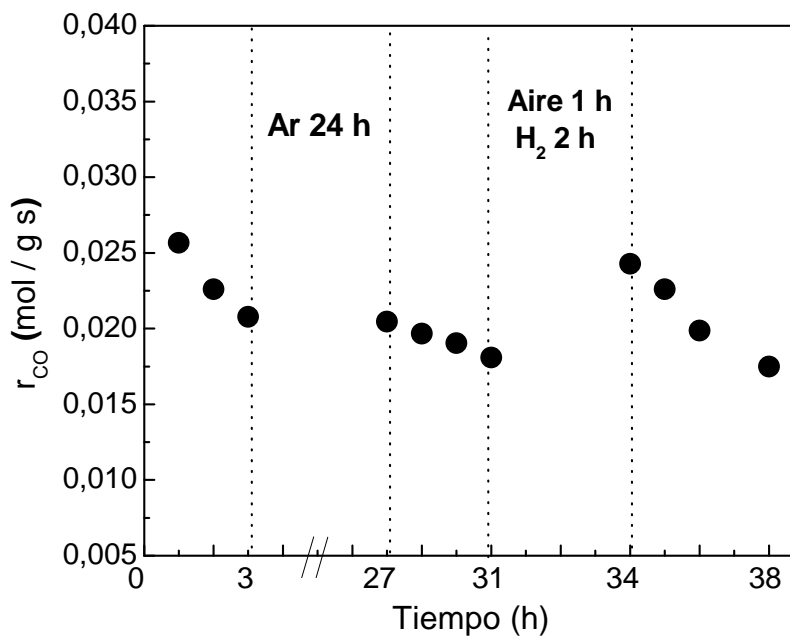


Figura 7. Efecto del inerte (Ar) y aire + reducción en H_2 sobre la actividad catalítica del $Rh(0,6)/La_2O_3$. Toda la experiencia se llevó a cabo a $400^\circ C$ y la reacción se condujo alimentando 9% CO, 27% H_2O , 64% Ar.

Combinando los resultados obtenidos en la Figura 7 y 8, se puede concluir que el tratamiento con oxígeno elimina las especies carbonatos y/o formiatos que estarían bloqueando los sitios activos y las cuales serían las responsables de la desactivación progresiva del catalizador $Rh(0,6)/La_2O_3$.

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

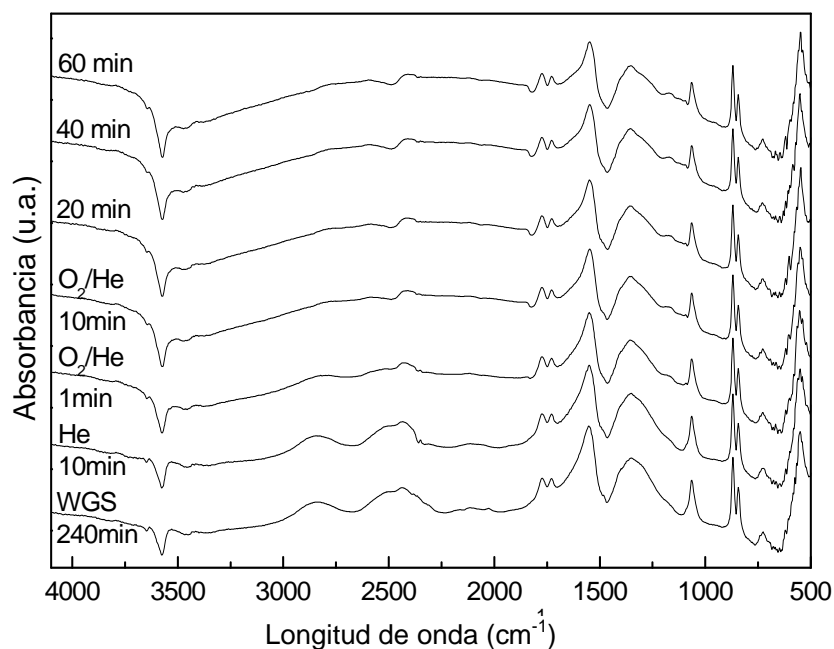


Figura 8. Evolución de los espectros obtenidos (Rh/La₂O₃) luego del tratamiento con oxígeno a 400°C (O₂(5%)/He). Composición de alimentación de la RGA: 1,1% H₂O, 1,1% CO, 98,8% He. Espectros referidos al catalizador reducido previo a la admisión de los gases de reacción.

3. CONCLUSIONES PARCIALES

Como se ha demostrado en el capítulo previo, el catalizador de Rh sobre La₂O₃.SiO₂ es muy estable mientras que el sólido de Rh sobre La₂O₃ se desactiva progresivamente en 50 h de reacción. La principal diferencia entre los espectros IR de ambos catalizadores, es la presencia de especies oxigenadas en el Rh(0,6)/La₂O₃, las cuales no son observadas en el Rh soportado sobre La₂O₃.SiO₂.

Los resultados reportados aquí muestran que sobre el Rh/La₂O₃:

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

i) El monóxido de carbono adsorbido reacciona con hidroxilos superficiales para producir formiatos y oxicarbonatos adsorbidos.

ii) Dichos compuestos oxigenados son estables y no se desorben en atmósfera inerte a la temperatura de reacción (400°C).

iii) Las bandas a 2870 y 2500 cm^{-1} desaparecen alimentando 5% O_2/He a 400°C con lo cual se recupera la actividad catalítica.

iv) El tratamiento con agua elimina también los compuestos oxigenados e incrementa la actividad catalítica (Fig. 4).

Esos resultados son ahora analizados en términos de datos bibliográficos pertinentes. Shido e Iwasawa [12] concluyen que la descomposición de formiatos es la etapa limitante sobre Rh/CeO₂. Jacobs y colaboradores [14] llegaron a la misma conclusión sobre catalizadores de Pt/CeO₂. Vignatti et al [19] estudiaron la RGA sobre Pt/Ce-Zr con cantidades variables de Ce-Zr. Estos autores reportaron una disminución de la actividad catalítica con el aumento de la estabilidad de intermediarios tipo formiatos. Además mostraron que la vibración C-H de los formiatos aumentaba de 2841 a 2868 cm^{-1} cuando la carga de ZrO₂ variaba de 0 a 100%, a causa de la formación de formiatos más estables. Luego de barrer con Ar a 250°C, los autores observaron que las bandas correspondientes a especies formiato desaparecían en la mayoría de los catalizadores más activos mientras éstas permanecían invariantes en los menos activos.

Tabakova y colaboradores [20] observaron mediante FTIR que la formación y evolución de las bandas típicas de las especies formiato al incrementar la temperatura (>300°C) bajo condiciones de RGA sobre nanocatalizadores del grupo 1B/Ceria confirmarían su rol como intermediarios. Dichos autores sugirieron como etapa limitante a la descomposición de los formiatos, debido a la correlación entre la estabilidad de los formiatos y la actividad de la RGA.

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

Liu y colaboradores [4] reportaron que la desactivación del catalizador Pt/CeO₂ (250-350°C) ocurre debido a la formación de carbonatos sobre la superficie del catalizador, los cuales cubren la superficie de CeO₂ bloqueando los sitios metálicos de Pt superficial.

Masuda [17] estudió la estabilidad de formiatos de lantano en flujo de nitrógeno al incrementar la temperatura hasta 827°C e informó que la señal de estiramiento del C-H no se detectó a 600°C. La secuencia de los productos de descomposición serían monoxiformiato y luego oxicarbonatos los cuales descomponen a La₂O₃ + CO₂ entre 600°C y 770°C. Otra información consistente con el incremento de la actividad catalítica luego del pretratamiento con agua (Fig. 1) es el aumento de la inestabilidad de los formiatos en un ambiente húmedo [13]. Este panorama general es además consistente con el hecho que los formiatos y carbonatos están presentes sobre Rh(0,6)/La₂O₃ mientras que están ausentes en la formulación muy estable y más ácida de Rh(0,6)/La₂O₃.SiO₂ formada por La₂Si₂O₇.SiO₂.

En vista a los resultados de otros autores [4,17-19] y los reportados aquí, la desactivación del Rh(0,6)/La₂O₃ podría deberse a la gran estabilidad de los compuestos oxigenados, los cuales se retienen fuertemente sobre los sitios activos. Sólo los tratamientos con O₂ diluido o agua son efectivos para quemarlos o descomponerlos, y de esta manera recuperar la actividad catalítica.

Los experimentos “DRIFTS operando” muestran que bajo condiciones de la RGA a 400°C, se detectan especies superficiales completamente diferentes en ambos catalizadores, Rh(0,6)/La₂O₃ y Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂. Sobre el catalizador de La₂O₃ se observan señales estables y fuertes de oxicarbonatos mientras que en el otro catalizador estas señales no se registran.

De manera similar, en los difractogramas reportados en el Capítulo previo (Figuras 4 y 7) se observó que el soporte de La₂O₃.SiO₂ está formado de La₂Si₂O₇ y SiO₂, y no

CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA

presenta La_2O_3 libre. Desde el punto de vista catalítico, se observa una gran diferencia debido a la presencia de bandas de compuestos oxigenados que aumentan con la temperatura y con el tiempo de reacción sobre el catalizador de $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$. Tanto los formiatos, carbonatos o ambos, lentamente cubrirían los sitios activos y de este modo progresivamente desactivarían la formulación de $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$.

La diferente estabilidad de los sólidos $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh}/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{SiO}_2$ se debe a la diferente basicidad de los soportes. Cuando el soporte es demasiado básico, como lo es el La_2O_3 , la estabilidad de los formiatos y carbonatos aumenta significativamente. Este proceso produce una lenta pero constante desactivación de dicho sólido y las actividad se recupera cuando tanto los formiatos como los carbonatos formados durante la reacción se descomponen por el tratamiento con agua a 400°C o son eliminados al hacer pasar 5% O_2/He a la misma temperatura.

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

REFERENCIAS

- [1] Wang, X., Gorte, R.J., Wagner, J.P. *Journal of Catalysis* 212 (2002) 225-230.
- [2] Goguet, A., Burch, R., Chen, Y., Hardacre, C., Hu, P., Joyner, R.W., Meunier, F.C., Mun, B.S., Thompsett, D., Tibiletti, D. *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 16927.
- [3]. Goguet, A , Meunier, F., Breen, J.P., Burch, R., Petch, M.I., Faur Ghenciu, A. *Journal of Catalysis* 226 (2004) 382.
- [4] Liu, X., Reuttinger, W., Xu, X., Farrauto, R. *Applied Catalysis B* 56 (2005) 69.
- [5] Hilaire, S., Wang, X., Luo, T., Gorte, R. T., Wagner, J.P. *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 271.
- [6] Martin, D., Duprez, D. *Applied Catalysis A: General* 131 (1995) 297.
- [7] Irusta, S., Múnera, J., Carrara, C., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. *Applied Catalysis A* 287 (2005) 147.
- [8] Vidal, H., Bernal, S., Baker, R., Cifredo, G.A., Finol, D., Rodríguez-Izquierdo, J.M. *Applied Catalysis A* 208 (2001) 111.
- [9] Cornaglia, C. A., Múnera, J., Cornaglia, L., Lombardo, E., Ruiz, P., Karelovic, A. *Applied Catalysis A: General* 435–436 (2012) 99.
- [10] Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I. *Catalysis Today* 112 (2006) 49.
- [11] Blanco, G., Calvino, M.A., Cauqui, M.A., Cifredo, G.A., Pérez, J.A. *Journal of Alloys and Compounds*. 207 (1994) 201.
- [12] Mihaylov, M., Ivanova, E., Hao, Y., Havjiivanov, K., Knozinger, H., Gates, B.C., *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 18973.
- [13] Shido, T., Iwasawa, Y. *Journal of Catalysis* 141 (1993) 71.
- [14] Jacobs, G., Graham, U.M., Chenu, E., Patterson, P.M., Dozier, A., Davis, B.H., *Journal of Catalysis* 229 (2005) 499.

**CAPITULO IV: EFECTOS DEL SOPORTE SOBRE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA DE
FORMULACIONES DE Rh EN LA RGA**

- [15] Chenu, E., Jacobs, G., Crawford, A.C., Keogh, R.A., Patterson, P.M., Sparks, D.E., Davis, B.H., Applied Catalysis B: Environmental 59 (2005) 45.
- [16] Lacombe, S., Geantet, C., Mirodatos, C. Journal of Catalysis 151 (1994) 439.
- [17] Masuda, Y., Thermochímica. Acta 67 (1983) 271.
- [18] Shirsat, A.N., Ali, M., Kaimal, K.N., Bharadwaj, S.R., Das, D. Thermochímica Acta 399 (2003) 167.
- [19] Vignatti, C.I., Avila, M.S., Apesteguía, C.R., Garetto, T.F. Catalysis Today 171 (2011) 297.
- [20] Tabakova, T., Boccuzzi, F., Manzoli, M., Sobczak, J.W., Idakiev, V., Andreeva, D. Applied Catalysis A: General 298 (2006) 127.

CAPÍTULO V

CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO

"Tengo una pregunta que a veces me tortura: estoy loco yo o los locos son los demás"

Albert Einstein. Científico alemán nacionalizado estadounidense

CAPÍTULO V: CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO

Como se ha mencionado previamente, las formulaciones de metal noble soportado están siendo investigadas como la nueva generación de catalizadores promisorios para la RGA debido a que presentan una actividad muy superior a las formulaciones de Fe-Cr. En relación a esto, se encontró que empleando el catalizador comercial de Fe-Cr en reactores de membrana [1], el proceso estaba limitado cinéticamente. Por este motivo, en los últimos años se ha publicado un número significativo de trabajos basados en el desarrollo de catalizadores más activos. En este sentido, se publicaron varios trabajos utilizando catalizadores de Pt [2-4] pero sólo algunos de ellos reportan datos de estabilidad [2]. En relación a esto, Babita et al. en una reciente revisión [3] remarcan la necesidad de datos de estabilidad-desactivación.

En este Capítulo, se estudia el platino soportado en $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ y se lo compara con el $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Se caracteriza el sistema en base a Pt y se estudia su comportamiento catalítico en la RGA. Además se comparan ambos catalizadores en régimen integral ya que el objetivo principal es desarrollar un catalizador que presente gran actividad, estabilidad y selectividad hacia la RGA en un reactor de membrana.

1. COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR DE Pt**1.1. Evaluación catalítica en régimen diferencial**

En el Capítulo III se mostró que la formulación de Rh (0,6% p/p) sobre el $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ es muy activa y estable. En esta sección, se compara con un catalizador de Pt con idéntica carga soportado también sobre $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.

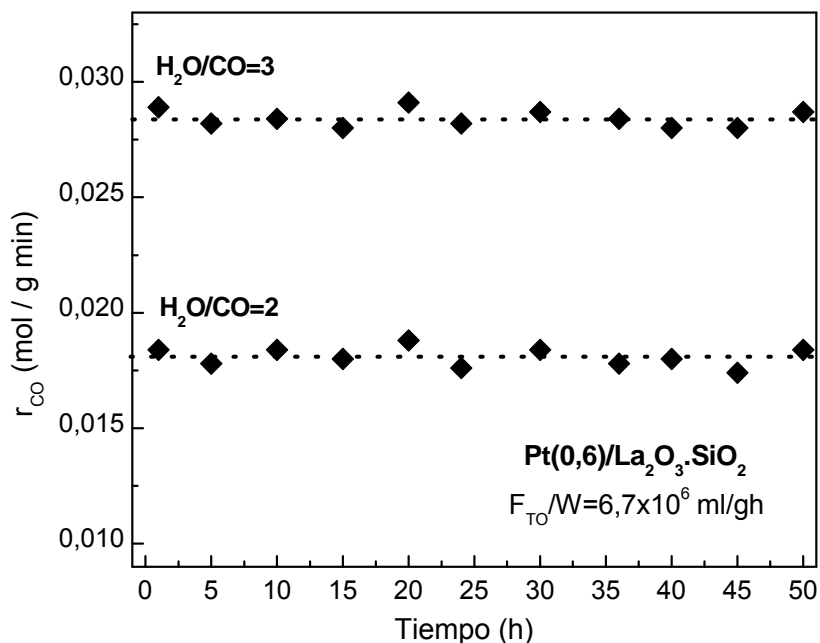


Figura 1. Estabilidad del $Pt(0,6)/La_2O_3(27).SiO_2$ ($dp=20 \mu m$) a $400^\circ C$ a diferentes relaciones H_2O/CO , $F_{TO}/W=6,7 \times 10^6$ ml/g h, $P=1$ atm.

En la Figura 1 se presenta la evolución del catalizador $Pt(0,6)/La_2O_3(27).SiO_2$, el cual resultó estable por al menos 50 h en flujo de reacción. Notar que dicho estudio se realizó a elevada velocidad espacial a fin de poder despreciar las limitaciones externas de transferencia de masa (Capítulo III). Los valores de velocidad de reacción obtenidos fueron: $0,028$ mol/g min para una relación $H_2O/CO=3$; y $0,018$ mol/g min para $H_2O/CO=2$.

La evaluación del catalizador $Rh(0,6)/La_2O_3(27).SiO_2$ se llevó a cabo en similares condiciones, y ha sido reportada en el Capítulo III. Dicho catalizador presentó una velocidad de reacción constante con un valor de $0,0165$ mol/g min al utilizar una relación $H_2O/CO=3$ durante 50 h en reacción. En consecuencia, a relación $H_2O/CO=3$, el $Pt(0,6)/La_2O_3(27).SiO_2$ resulta aproximadamente un 70% más activo que el catalizador de Rh.

1.2. Estabilidad catalítica en régimen integral: ciclos de encendido-apagado

Se realizó además para el catalizador de Pt/La-Si un ensayo de estabilidad con varias etapas de encendido-apagado de la RGA. Este ensayo es importante para evaluar el comportamiento del catalizador, el cual podría ser utilizado en un procesador de combustible o en un reactor de membrana.

La experiencia se llevó a cabo en reactor convencional de lecho fijo. En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos para el catalizador de Pt bajo diferentes condiciones de la RGA ($H_2O/CO=1-3$, velocidad espacial (GHSV) entre $1,2$ y $1,5 \times 10^6 h^{-1}$) a $400^\circ C$ y 1 atm. Notar que el catalizador resultó estable bajo las diferentes composiciones de alimentación de H_2O/CO . Entre cada ciclo de encendido y apagado de la alimentación de reacción, se expuso el catalizador a una corriente de Ar, en algunos casos a $400^\circ C$ y en otros a $25^\circ C$. Los resultados mostraron que la estabilidad del catalizador de Pt no fue afectada por dichos ciclos. Muy importante: No se observó formación de metano durante la experiencia.

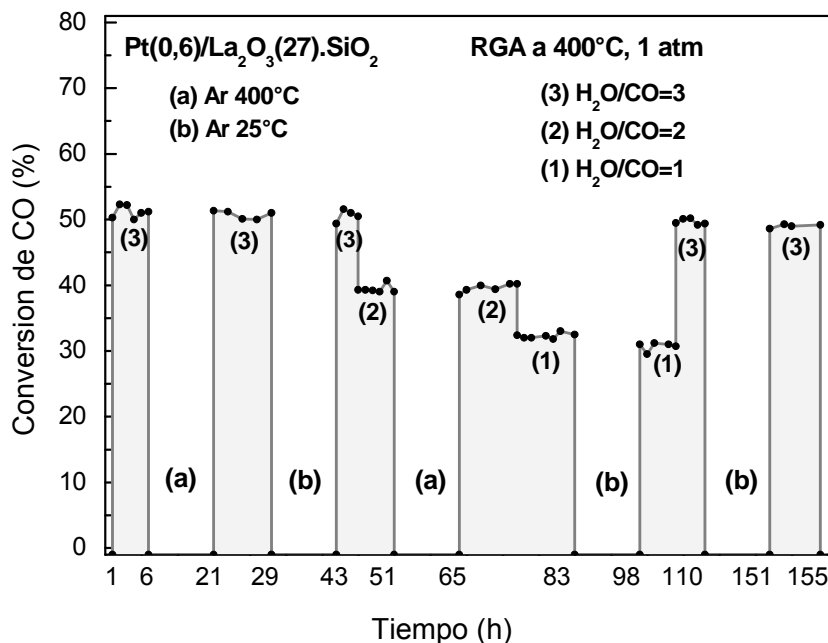


Figura 2. Estabilidad. Incluyendo ciclos de encendido-apagado a $400^\circ C$, 1 atm, $GHSV=1,5 \times 10^6 h^{-1}$ para $H_2O/CO=3$, $1,3 \times 10^6 h^{-1}$ para $H_2O/CO=2$ y $1,2 \times 10^6 h^{-1}$ para $H_2O/CO=1$.

1.3. Comparación con la literatura

Primeramente, a fin de comparar la actividad catalítica del de Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ con la formulación comercial de Fe-Cr, se evaluaron ambos sólidos a 400°C, 1 atm, H₂O/CO=1-3, y GHSV=2,8 x10⁶ h⁻¹ en régimen diferencial (X_{CO} < 10%). En la Tabla 1 se puede observar que los valores de velocidad de reacción del catalizador de Pt son 9,4 y 4,1 veces mayores que los del catalizador comercial de Fe-Cr con una alimentación de H₂O/CO de 3 y 1, respectivamente.

Siguiendo con la Tabla 1 se presentan además otros catalizadores en base a metales nobles para la mayoría de los cuales se han reportado datos de estabilidad. Los mismos están ubicados en la Tabla en orden descendiente de actividad por gramo de Pt. El Pt(0,5)/TiO₂ se presenta como uno de los mejores, pero aún menos activo que el Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂. De cualquier modo, la diferencia entre la formulación incluida en Tabla de Pt(0,5)/TiO₂ la cual es estable por 50 h; con otras similares de Pt/Ti que se desactivan rápidamente [13] no es clara. Podría ser que los diferentes precursores empleados para la preparación y las etapas de secado-calcinación sean los responsables de las diferentes estabilidades. Cabe mencionar por otra parte que el ensayo de estabilidad reportado por Gupta et al. [9] no es convincente ya que dichos autores muestran resultados obtenidos con ciclos de encendido-apagado para conversiones cercanas al 100%. A fin de observar posibles desactivaciones, los estudios de estabilidad se deberían realizar a valores intermedios (50-70%) de conversión.

Las tres siguientes formulaciones de Pt reportadas, no brindan información de estabilidad. Si el catalizador Pt(0,5)/Yb-CeO₂ mantuviese su estabilidad al realizar un estudio similar al nuestro (de más de 150 h), dicho sólido podría superar al Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂.

Tabla 1. Comparación catalítica: Catalizadores para la RGA de alta temperatura.

Catalizador ^a	D ^b (%)	Estabilidad (400°C)		r _{CO} ^e 400°C	r _{CO} ^f 400°C	H ₂ O/CO	Referencia
		TOS (h)	Caída (%)				
Pt(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	29 ^c	155 ^g	0	170	28,3	1	Esta Tesis
	29 ^c	155 ^g	0	482	80,6	3	Esta Tesis
Fe-Cr comercial		^h	-	40	-	1	Esta Tesis
		^h	-	51,7	-	3	Esta Tesis
		-	-	42	-	1	[6]
Pt(0,5)/TiO ₂	67 ^c	60	0	290	58,0	3,33	[7]
Pt(0,92)Re(1,79)/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	69 ^d	60	20 ⁱ	310	33,5	4,5	[8]
Pt(1,05)/Ce _{0,46} Zr _{0,54} O ₂	60 ^d	60	50 ⁱ	150	14,3	4,5	[8]
Pt _{0,02} (2,3)Ce _{0,78} Sn _{0,2} O _{2,5}		90 ^j	0	149 ^k	6,48	6,6	[9]
Pt(0,5)/Yb-CeO ₂	40 ^d	-	-	738 ^l	147 ^l	3,3	[10]
Pt(0,5)/CeO ₂	46 ^d	-	-	323 ^l	64,6 ^l	3,3	[10]
Pt(1,0)/Cr ₂ O ₃ ^m	-	-	-	105 ⁿ	10,5 ⁿ	1	[11]
Rh(0,6)/La ₂ O ₃ (27).SiO ₂	79 ^c	50	0	270	45,0	3	[12]
Rh(1,0)/Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	-	-	-	165	16,5	1	[6]

^a El porcentaje en peso de los metales nobles, Re y La₂O₃ se indican entre paréntesis.

^b Dispersión: ^c Quimisorción de H₂ y ^d Quimisorción de CO.

^e μmol CO convertido. g_{cat}⁻¹ s⁻¹

^f mmol CO convertido. g_{NM}⁻¹ s⁻¹ (MN = Pt or Rh)

^g Además, no se observó desactivación durante los ciclos de encendido-apagado (Fig. 2).

^h Estabilidad de al menos un año reportada industrialmente.

ⁱ Ensayo realizado a 250°C

^j Estabilidad de 90 h reportada en la Ref [9] con valores de conversión del 100% (dudoso).

^k Extrapolado utilizando un valor de E_{act}= 20 kcal/mol promedio de la Ref. [10]

^l Calculado a partir de velocidades de reacción a 250°C y valores de energía de activación brindados por los autores.

^m Dichos autores también usaron como soporte: Cr₂O₃-Fe₃O₄, CeO₂-ZrO₂, CeO₂, MgO V₂O₅, ZrO₂, Fe₃O₄, MoO₃, MnO₂, Al₂O₃, Bi₂MoO₆, con 1 %p/p Pt. Ninguna de esas formulaciones fue más activa que el 1 % Pt/Cr₂O₃.

ⁿ Calculado de datos a 450°C utilizando energías de activación brindada por los autores.

En la Tabla 1, se presentan también las actividades catalíticas de diversas formulaciones de Rh. Los sólidos Rh(1,0)/Fe₂O₃-Cr₂O₃ [6] y Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ presentan similar actividad catalítica por gramo de catalizador a una relación H₂O/CO=1. De cualquier modo, la velocidad de reacción de la formulación de Pt por gramo de metal noble es 4,9 más alta que la del Rh(1,0)/Fe₂O₃-Cr₂O₃. Por otro lado, los catalizadores de Fe-Cr requieren un control cuidadoso de las variables de operación sino, dichos sólidos podrían ser desestabilizados con consecuencias severas tales como, oxidación de la fase activa Fe₃O₄ y/o reducción a Fe metálico, baja velocidad de reacción, formación de metano y depósitos carbonosos. A pesar que el Rh(0,6%p/p)/La₂O₃(27%p/p).SiO₂ es una formulación estable por al menos 50 h en reacción, dicho sólido produce más de un 15% de CH₄ a conversiones de CO mayores de 90% (vide Infra)

En resumen, a una relación H₂O/CO=3, el catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ es más activo que casi todos (menos uno) los catalizadores reportados en la Tabla 1, y es el más estable de la serie de los Pt. Se debe mencionar que largas evaluaciones de varios meses son necesarias para comprobar una estabilidad similar a la de las formulaciones comerciales de Cr₂O₃.Fe₃O₄.

2. CARACTERIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN DE Pt

Se presentan aquí los resultados de caracterización del catalizador de Pt mediante DRX, laser Raman y XPS.

El difractograma del catalizador fresco (Figura 3) muestra señales anchas a $2\theta = 28^\circ$ y 45° (extremadamente débil) y a $2\theta=23^\circ$, las cuales corresponden a la fase de La₂Si₂O₇ de muy baja cristalinidad y SiO₂, respectivamente. Dichas fases ya fueron observadas en la Figura 7 del Capítulo III. Notar también aquí que los difractogramas de los catalizadores frescos y usados en reacción son muy similares.

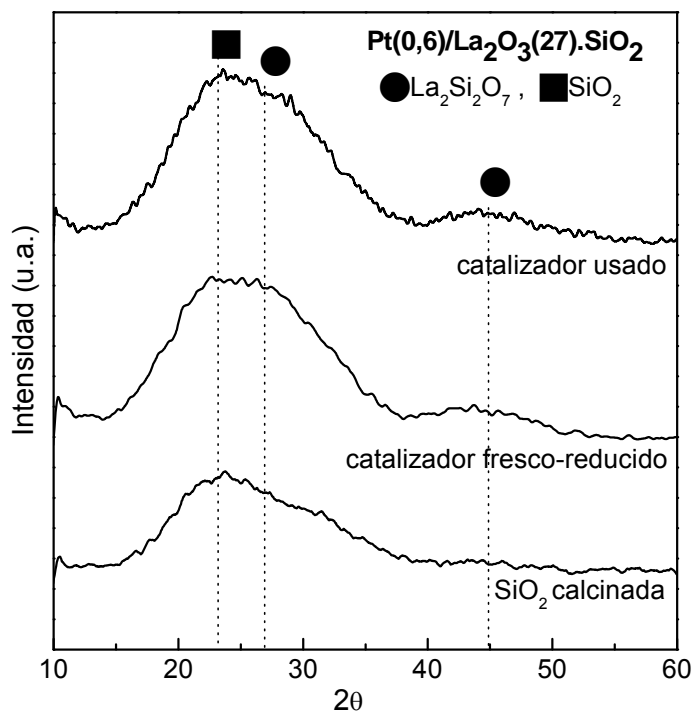


Figura 3. Difractogramas del Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ fresco y usado (luego de ser expuestos en reacción a 400°C, 1 atm y H₂O/CO=3).

El espectro Raman del catalizador usado de Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ (Figura 4) no presenta bandas reveladoras de la presencia de residuos gráficos, carbonatos o formiatos. La fase de La₂Si₂O₇ no presenta bandas activas Raman debido a su muy baja cristalinidad.

A diferencia, el espectro Raman del catalizador Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ (Figura 5, Capítulo III) presenta pequeñas cantidades de carbón gráfico, que son indetectables mediante TGA, pero que no afectan su estabilidad catalítica.

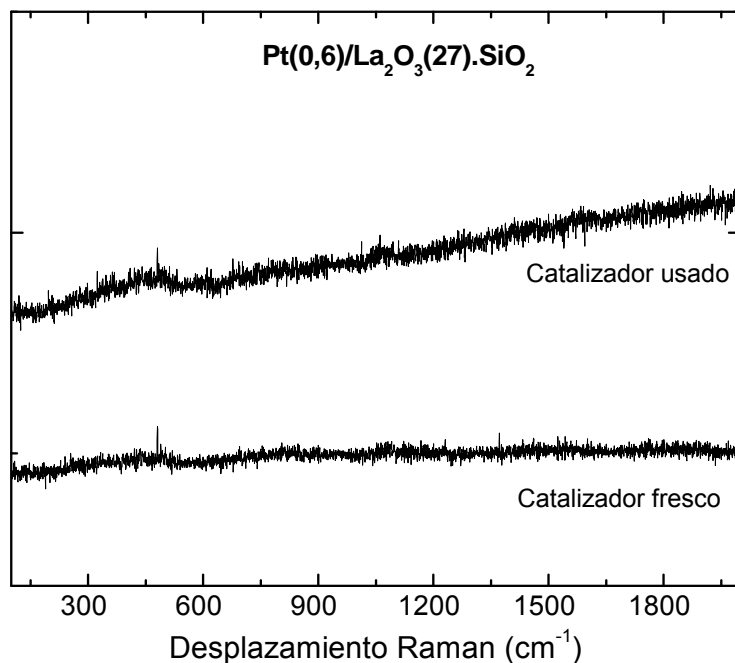


Figura 4. Espectro Raman para el catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ fresco y usado (luego de ser expuesto en reacción a 400°C, 1 atm y H₂O/CO=3).

En la Tabla 2 se encuentran detalladas las energías de enlace del catalizador de Pt(0,6) fresco-reducido y usado (luego de estar en reacción por 50 h a 400°C y relación H₂O/CO=3).

Las energías de enlace del Pt 4f_{7/2} para ambas muestras de 70,8 ± 01 eV indican que el Pt está presente como Pt⁰. Además, un segundo componente de Pt se observa a mayores energías de enlace (71,6 ± 0,1 eV) correspondiendo a especies oxidadas de Pt. Esta señal podría ser asignada a especies Pt²⁺ [15-17] originadas en una descomposición incompleta del precursor.

Se observa que en el catalizador reducido, sólo el 38% del Pt expuesto está presente como Pt⁰. Luego de la exposición a la atmósfera reaccionante, dicho valor aumenta a 52%, lo cual podría deberse a una mayor descomposición del precursor.

CAPÍTULO V: CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO

Tabla 2. Energías de enlace (eV) y relaciones atómicas superficiales del catalizador Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ fresco-reducido y usado en la RGA.

Sólido	Tratamiento	Energías de enlace (eV) ^a				Relaciones atómicas superficiales		
		La 3d _{5/2}	O 1s	Si 2s	Pt 4f _{7/2}	La 3d _{5/2} / Si 2s	Pt 4f _{7/2} / Si 2s	O 1s / Si 2s
Pt(0,6)/ La ₂ O ₃ .SiO ₂	Reducido	835,4	532,5	154,3	70,8 (38) ^b	0,07	0,03	1,7
					71,6 (62) ^b			
	Usado en RGA	835,3	532,3	154,3	70,9 (52) ^b	0,06	0,04	1,8
					71,7 (48) ^b			

^a Referencia a la señal de Si 2s a 154,3 eV.

^b El porcentaje relativo de las especies de platino está dado entre paréntesis.

Para los catalizadores reducidos y usados en reacción, las relaciones de intensidades tales como, La 3d_{5/2} / Si 2s, Pt 4f_{7/2} / Si 2s and O 1s / Si 2s, permanecen prácticamente invariantes (Tabla 2). Como la relación superficial Pt 4f_{7/2} / Si 2s fue prácticamente la misma antes y luego de la RGA, esto podría estar indicando que la concentración del platino superficial permanece constante en el catalizador después de estar expuesto en reacción durante 50 h. Esto sería consistente con la elevada estabilidad reportada para dicho catalizador en las Secciones 1.2 y 1.3.

3. ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD A METANO: CATALIZADORES DE Pt Y Rh

Los dos catalizadores de Pt y Rh fueron evaluados en un reactor convencional de lecho fijo en régimen integral y a velocidades espaciales similares a las que se utilizarán en el reactor de membrana ($F_{TO}/W = 6-24 \times 10^3$ ml/g_h). Este estudio es muy importante para evaluar la formación de metano (producto indeseable) en condiciones similares a las impuestas por el reactor de membrana. La reacción se llevó a cabo a 400°C con una mezcla de alimentación compuesta por CO y H₂O (H₂O/CO=3), a diferentes velocidades espaciales (Figura 5).

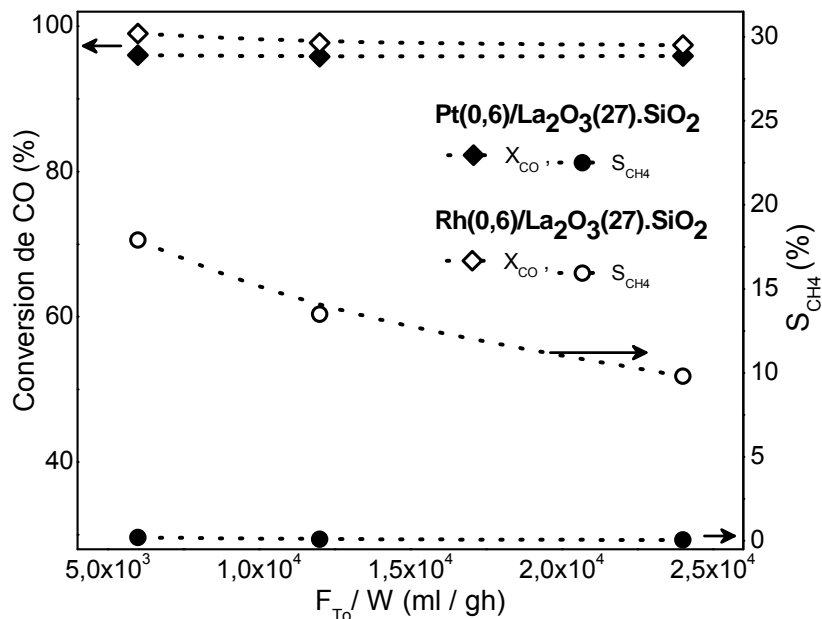


Figura 5. Efecto de la velocidad espacial sobre la conversión de CO y selectividad a CH₄ (S_{CH4}) en un reactor de flujo convencional (condiciones similares a un reactor de membrana). T=400°C, P=100 kPa y H₂O/CO=3 (Conversión de CO de equilibrio=96,2%).

En la Figura 5 se observa que bajo condiciones similares a las de un reactor de membrana, el catalizador de Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ es altamente selectivo hacia la RGA mientras que el Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ presenta una selectividad significativa hacia la metanación. Notar que la selectividad del catalizador de Pt hacia la metanación es despreciable. Particularmente, a bajos valores de velocidad espacial, el Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ reporta una elevada selectividad hacia la RGA (S_{RGA}=99,8%), mientras que para el Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ la selectividad hacia la RGA es relativamente baja (S_{WGS} = 82,1%). Dada la alta actividad del catalizador de Pt, la conversión de CO es cercana al valor de equilibrio para todo el rango de las velocidades espaciales. Dicho comportamiento estaría de acuerdo con los resultados reportados por Bi et al. [4] los cuales trabajando en similares condiciones reportaron para el catalizador de Pt/CeZr conversiones

cercanas al equilibrio termodinámico. Cabe mencionar que cuando se utiliza la formulación de Rh, la conversión de CO calculada está por encima del valor teórico de equilibrio de la RGA, lo cual se debe a que está ocurriendo en simultáneo la reacción indeseada de metanación. La conversión calculada en dicho caso representa un valor global, donde se considera el consumo de CO por la reacción del gas de agua y la metanación.

4. CONCLUSIONES PARCIALES

El catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ resultó ser estable en condiciones de reacción a 400°C (Fig. 1), aún en evaluaciones con varios ciclos de encendido-apagado (Fig. 2). Dicho sólido presentó además una muy elevada actividad catalítica en comparación con otros sólidos reportados en la literatura (Tabla 1).

Mediante DRX, se observó que los catalizadores fresco y usado, están formados por La₂Si₂O₇ de muy baja cristalinidad y SiO₂. El espectro Raman del usado no presentó bandas correspondientes a la formación de carbón grafitico.

Del análisis de selectividad realizado en la Sección 3 en condiciones similares a un reactor de membrana, se observó que, a diferencia del catalizador de Rh, el Pt/La₂O₃.SiO₂ resultó altamente selectivo hacia la RGA. Particularmente, a bajos valores de velocidad espacial, el Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ alcanzó una selectividad (S_{RGA}) del 99,8%, mientras que para el Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ la selectividad hacia la RGA es baja ($S_{RGA} = 82,1\%$).

En resumen, dado que el Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ es muy activo, estable, selectivo y no forma carbón en condiciones de la RGA, se seleccionó dicho catalizador para su evaluación en un reactor de membrana (Capítulo VI).

REFERENCIAS

- [1] Ma, D., Lund, C.R.F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 342 (2007) 711.
- [2] Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 738.
- [3] Babita, K., Sridhar, S., Raghavan, K.V. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6671.
- [4] Bi, Y., Xu H., Li, W., Goldbach, A. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2965.
- [5] Cornaglia, C.A., Múnera, J.F., Lombardo, E.A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 4381.
- [6] Lei, Y., Cant, N. W., Trimm, D. L. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 227.
- [7] Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I. *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 738.
- [8] Choung, S. Y., Ferrandon, M., Krause, T. *Catalysis Today* 99 (2005) 257.
- [9] Gupta, A., Hegde, M.S. *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 279.
- [10] Panagiotopoulou, P., Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Kondarides, D.I. *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 16.
- [11] Lei, Y., Cant, N., Trimm, D. *Catalysis Letters* 103 (2005) 133.
- [12] Cornaglia, C.A., Múnera, J.F., Lombardo, E.A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 4381.
- [13] Azzam, K.G., Babich, I.V., Seshan, K., Lefferts, L. *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 66.
- [14] Vidal, H.; Bernal, S.; Baker, R.; Finol, D.; Pérez Omil, J.A.; Pintado, J.M.; Rodríguez-Izquierdo, J.M. *Journal of Catalysis* 183 (1999) 53.

[15] Baidya, T., A. Gayen, M.S. Hedge, N. Ravishankar, L. Dupont, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 5262.

[16] Mi-Young Kim, Se Bi Jung, Min Gyu Kim, Young San You, Jung-Hyun Park, Chae-Ho Shin, Gon Seo. *Catal Lett* 129 (2009) 194.

[17] Sung Su Kim, Hyun Hee Lee, Sung Chang Hong. *Appl. Catal. A: General* 423–424 (2012) 100.

CAPÍTULO VI

EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

"Duda siempre de ti mismo, hasta que los datos no dejen lugar a dudas"

Louis Pasteur. Químico y microbiólogo francés

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

Se presentan aquí los resultados obtenidos al evaluar el catalizador desarrollado de Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ en reactores de membrana. El empleo de un reactor de membrana permite obtener hidrógeno puro (<10 ppm) alcanzando además valores de conversión por encima del equilibrio termodinámico.

Este Capítulo se encuentra dividido en dos partes: i) Evaluación y modelado del sistema catalizador-membrana a presión atmosférica. ii) Efecto de la presión sobre el sistema en estudio.

1. EVALUACIÓN Y MODELADO DEL SISTEMA CATALIZADOR-MEMBRANA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

El esquema y las condiciones de operación del reactor se han detallado previamente en el Capítulo II, Sección 4.2.1 (SISTEMA MEMBRANA 1).

Se presenta aquí el análisis de la influencia de las principales variables de operación y diseño (velocidad espacial, flujo de gas de arrastre, diámetro de partícula de catalizador) sobre la conversión de CO y recuperación de hidrógeno en el reactor de membrana. Luego se adopta un modelo heterogéneo para poder simular el comportamiento del reactor a escala laboratorio. Para el aspecto modelístico se obtuvo la colaboración del grupo de PLAPIQUI, encabezado por los profesores D. Borio y M. Pedernera, reconocidos especialistas en este tema.

1.1. Permeación del hidrógeno

Para comenzar con las evaluaciones en el reactor de membrana, se realizó la caracterización de la membrana de Pd-Ag de 50 µm de espesor cuyas especificaciones

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

están detalladas en el Capítulo II, Sección 4.2.1. Para el cálculo de la permeabilidad, se alimentó hidrógeno puro en el lado retenido mientras que del lado permeado, se utilizó un flujo de gas de arrastre de N₂ de 100 Nml/min.

El flujo de hidrógeno permeado a través de la membrana fue determinado aplicando la Ley de Sieverts, con lo cual se obtuvo un valor de permeabilidad de $5,89 \times 10^{-4} \text{ mol/s m}^2 \text{ Pa}^{0,5}$ a 400°C, con un ajuste de $R^2=0,99$. Dicho análisis se realizó midiendo flujos de hidrógeno permeado a diferentes valores de fuerza impulsora $(\sqrt{p_{H_2,R}} - \sqrt{p_{H_2,P}})$.

$$J_{H_2} = 5,89 \cdot 10^{-4} \left(\sqrt{p_{H_2,R}} - \sqrt{p_{H_2,P}} \right) \quad \text{Ec. 1}$$

1.2. Evaluación catalítica de la formulación de Pt

En primera instancia, fue verificada la estabilidad catalítica en el reactor de membrana ya que, bajo las condiciones de reacción que impone este tipo de reactores, el sólido está siendo evaluado a menores presiones parciales de hidrógeno que en el reactor convencional de lecho fijo en régimen integral (Figura 2, Capítulo V). La evaluación se realizó durante 100 h no observándose variación en la actividad catalítica. La selectividad hacia la RGA permaneció constante y con un valor superior a 99,8%.

Durante el estudio de estabilidad se cuantificó además el efecto de la relación de alimentación H₂O/CO y del caudal del gas de arrastre (F_{SG}) sobre el comportamiento del sistema catalizador-membrana.

1.2.1. Efecto de la relación H₂O/CO

Se evaluó el efecto de la relación de H₂O/CO a 400°C utilizando un flujo de gas de arrastre de 100 Nml/min y una velocidad espacial $F_{TO}/W=6,0 \times 10^3 \text{ ml/g h}$. En la Figura 1 se reportan los resultados obtenidos.

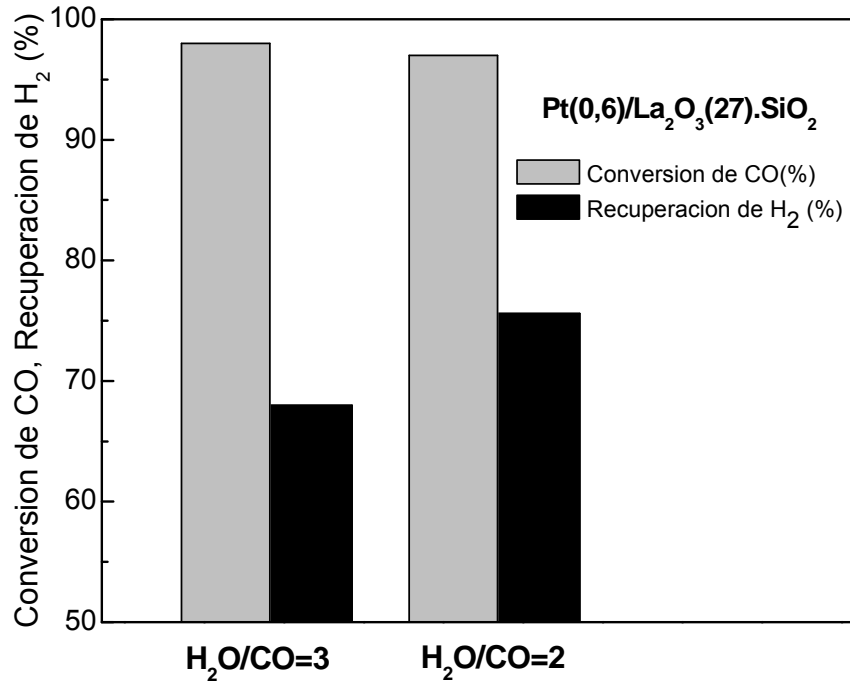


Figura 1. Reactor de membrana: Efecto de la relación H₂O/CO sobre la conversión de CO y la recuperación de H₂ para el catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ (dp=20 μm), T=400°C, P=100 kPa, F_{T₀}/W=6,0 x10³ ml/g h, F_{SG}=100 Nml/min.

Se puede observar que la recuperación de hidrógeno presenta un incremento relativo del 11% cuando la relación H₂O/CO disminuye de 3 a 2. Dicho comportamiento se debe a que el gradiente de las presiones parciales de H₂ aumenta aproximadamente un 9%. Este cálculo se realizó como un promedio del gradiente de las presiones parciales de hidrógeno entre la entrada y la salida de la membrana. No obstante, la conversión de CO muestra una leve caída cuando disminuye el exceso de agua debido a que se desplaza el equilibrio hacia los reactivos. Con el propósito de operar en las condiciones donde se ve favorecida la recuperación de H₂, de aquí en adelante, las evaluaciones se realizarán con una relación H₂O/CO de alimentación igual a 2 (Fig. 1).

1.2.2. Efecto del flujo de gas de arrastre

Se presentan ahora los resultados obtenidos al variar el flujo de gas de arrastre en el reactor de membrana operado a 400°C, 100 kPa, con una velocidad espacial de $F_{T_0}/W=1,8 \times 10^4$ ml/g h y una relación $H_2O/CO=2$. La Figura 2 muestra que para un flujo de gas de arrastre cercano a los 150 ml/min, la conversión de CO y la recuperación de hidrógeno alcanzan valores aproximadamente constantes. Se observa además, que cuando se opera sin flujo de gas de arrastre, la conversión alcanza valores cercanos a los de equilibrio termodinámico (93,1%). Esto se debe a que en estas condiciones, el sistema opera prácticamente como un reactor convencional de lecho fijo.

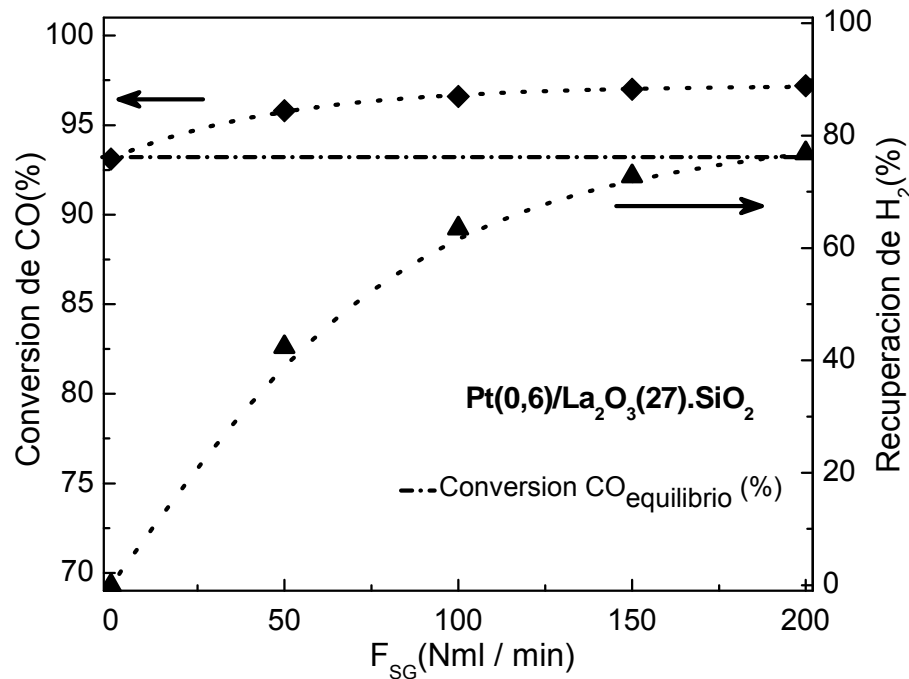


Figura 2. Efecto del F_{SG} sobre el comportamiento del $Pt(0,6)/La_2O_3(27).SiO_2$. $T=400^\circ C$, $P=1$ atm, $H_2O/CO=2$ y $F_{T_0}/W=1,8 \times 10^4$ ml /g h.

El aumento del F_{SG} disminuye la presión parcial de hidrógeno del lado permeado permitiendo un mayor flujo de hidrógeno a través de la membrana. Notar que la conversión de CO sólo ha mejorado levemente ya que en esta reacción y en las condiciones de

operación, la conversión de equilibrio es elevada. En otras condiciones de operación tales como, mayores velocidades espaciales o corrientes de alimentación ricas en H_2 [1-4], la influencia del caudal de gas de arrastre sobre la conversión podría ser más importante.

1.3. Modelo matemático aplicado para el Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂

La mayoría de los estudios teóricos de reactores de membrana para la RGA, han propuesto modelos matemáticos isotérmicos [5-7]. De cualquier modo, a mayor escala del reactor, se deberían tener en cuenta los efectos térmicos [8-10]. Dichos modelos isotérmicos y no isotérmicos suponen resistencias a la transferencia de masa despreciables en la interfase gas-sólido. Ciertamente, es apropiado el uso de modelos matemáticos pseudo-homogéneos para reproducir resultados experimentales cuando la etapa controlante es la reacción catalítica. Sin embargo, los modelos heterogéneos deberían ser considerados cuando cobran importancia las limitaciones de transferencia de masa, por ejemplo, en presencia de elevada actividad catalítica y/o bajos flujos de alimentación (escala laboratorio).

Para representar el comportamiento de nuestro reactor de membrana a escala laboratorio, se adoptó un modelo heterogéneo 1D en estado estacionario. Bajo esas condiciones, el modelado del reactor de membrana presenta interesantes desafíos debido a que se debe considerar simultáneamente: la difusión del hidrógeno a través de la membrana, la reacción química y la transferencia de masa en la interfase gas-sólido.

1.3.1 Descripción del modelo heterogéneo 1D adoptado.

Para el modelado, se realizan las siguientes hipótesis: condiciones isotérmicas e isobáricas, fenómenos de dispersión axial despreciables, gradientes de composición y temperatura despreciables en la coordenada radial. A diferencia de estudios previos de

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

modelado analizados en el trabajo de revisión de Babita y Raghavan [11], aquí se incluyen las resistencias de transferencia de masa gas-sólido. Las resistencias a la transferencia de masa interna se consideran despreciables, dada la naturaleza no-porosa del soporte del catalizador (Aerosil 200). Además, se supone que sólo H₂ permea a través de la membrana, es decir, se considera una membrana 100% selectiva al hidrógeno.

Consistente con dichas consideraciones, a continuación se detallan las ecuaciones que modelan los lados retenido y permeado del reactor de membrana:

Balances de masa del sistema

Lado retenido (lado anular externo):

Fase gaseosa

$$\frac{dX_{CO}}{dz} = \frac{A_T}{F_{CO,o}} k_{g,CO} a_v (p_{CO} - p_{CO}^S) \quad \text{Ec. 2}$$

donde:

$$A_T = \frac{\pi}{4} (d_s^2 - d_{te}^2) \quad \text{Ec. 3}$$

Fase sólida

$$\rho_b r_{CO} (p_i^S) = k_{g,CO} a_v (p_{CO} - p_{CO}^S) \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

$$a_v = \frac{S_g W}{V_r} \quad \text{Ec. 5}$$

La velocidad de reacción en la Ecuación 4 fue evaluada a las presiones parciales de los compuestos gaseosos sobre la superficie del catalizador. Considerando la estequiometría de la reacción y el flujo de hidrógeno permeado, las composiciones de todos los componentes presentes en la fase fluida involucradas en la reacción están dadas por las siguientes ecuaciones:

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

$$y_{H_2} = \frac{F_{H_2,o} + F_{CO,o} X_{CO} - F_{H_2,P}}{F_{T_o} - F_{H_2,P}} \quad \text{Ec. 6}$$

$$y_{H_2O} = \frac{F_{H_2O,o} - F_{CO,o} X_{CO}}{F_{T_o} - F_{H_2,P}} \quad \text{Ec. 7}$$

$$y_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,o} + F_{CO,o} X_{CO}}{F_{T_o} - F_{H_2,P}} \quad \text{Ec. 8}$$

$$y_{CO} = \frac{F_{CO,o} (1 - X_{CO})}{F_{T_o} - F_{H_2,P}} \quad \text{Ec.9}$$

Una vez que se estiman las fracciones molares para la fase fluida, las presiones parciales superficiales para todos los componentes están dadas por:

$$p_{H_2O}^S = p_{H_2O} - \frac{k_{g,CO}}{k_{g,H_2O}} (p_{CO} - p_{CO}^S) \quad \text{Ec. 10}$$

$$p_{CO_2}^S = p_{CO_2} + \frac{k_{g,CO}}{k_{g,CO_2}} (p_{CO} - p_{CO}^S) \quad \text{Ec. 11}$$

$$p_{H_2}^S = p_{H_2} + \frac{k_{g,CO}}{k_{g,H_2}} (p_{CO} - p_{CO}^S) \quad \text{Ec. 12}$$

Los coeficientes de transferencia de masa se calcularon empleando una correlación obtenida de la literatura [12]:

$$k_{g,i} = \frac{0.357 \text{Re}_p^{-0.359} G}{\varepsilon PM Sc_i^{2/3} P} \quad 3 < \text{Re}_p < 2000 \quad \text{Ec. 13}$$

Balance de masa del lado permeado (lado interno):

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

$$\frac{dF_{H_2,P}}{dz} = \pi d_{te} J_{H_2} \quad \text{Ec. 14}$$

Condiciones de contorno:

$$\text{A } z=0 \quad \left\{ \begin{array}{l} F_i = F_{i0} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N \\ T = T_o = T_p \\ F_{H_2,P} = 0; F_{SG} \neq 0 \end{array} \right. \quad \text{Ec. 15}$$

Las presiones parciales superficiales se obtuvieron a través de la resolución iterativa de una serie de ecuaciones algebraicas utilizando el método Broyden [13]. Al mismo tiempo, la conversión de CO y el flujo de hidrógeno permeado se obtuvieron al integrar las ecuaciones diferenciales (Ec. 2 y 14) por medio del algoritmo de Gear [14].

Los parámetros de diseño y las condiciones de operación utilizados en las simulaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de diseño y condiciones de operación del reactor de membrana

<i>Parámetros de diseño</i>			<i>Condiciones de operación</i>		
L	73 mm ^(a)	W_{cat}	150 mg	H ₂ O/CO	2-3
L_m	70 mm ^(a)	W_{inerte}	5000 mg	F _{SG}	0 - 200 Nml/min
d_{te}	3,2 mm	d_p	20 o 230 μm	Presión	100 kPa
d_s	9,5 mm	Área de membrana	7,0 cm ²	Temperatura	400°C

^(a) Ver Figura 2, Capítulo II.

1.3.2. Ecuación cinética utilizada

Para modelar el reactor de membrana con el catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂, se utilizó una expresión de velocidad de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood. La expresión

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

cinética fue adaptada de la ecuación obtenida operando en condiciones diferenciales para el catalizador de Rh (Capítulo III):

$$-r_{CO} = \frac{kK_{CO}K_{H_2O}P_{CO}^sP_{H_2O}^s}{\left(1 + K_{CO}P_{CO}^s + K_{H_2O}P_{H_2O}^s + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}^s}\right)^2} \left(1 - \frac{P_{H_2}^sP_{CO_2}^s}{P_{H_2O}^sP_{CO}^sK}\right) \quad \text{Ec. 16}$$

Este enfoque se puede justificar debido a que el Pt y el Rh son metales nobles con similar comportamiento catalítico. Además, ambos catalizadores fueron preparados con el mismo soporte ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{SiO}_2$) y empleando la misma carga de metal noble (0,6 %p/p). En la Ecuación 16 se agregó un término correctivo para tener en cuenta el efecto de la reacción reversa de la RGA.

Tabla 2. Parámetros utilizados en el modelado del reactor

k	$=$	$1,39 \times 10^{13} e^{(-18600/T)}$	$mol_{CO} / kg_{cat} s$
K_{CO}	$=$	$6,85 \times 10^{-12} e^{(15540/T)}$	kPa^{-1}
K_{H_2O}	$=$	$1,83 \times 10^{-9} e^{(10850/T)}$	kPa^{-1}
K_{H_2}	$=$	$4,25 \times 10^{-7} e^{(9334/T)}$	kPa^{-1}
$K [15]$	$=$	$e^{[(4577,8/T)-4,33]}$	

La constante cinética para el catalizador de Pt fue calculada a través de un procedimiento de ajuste basado en datos experimentales. Los parámetros utilizados en el modelado del reactor se muestran en la Tabla 2. En la Tabla 4 del Capítulo III se observa que las entalpías de adsorción reportados en la literatura para el Rh y el Pt son muy

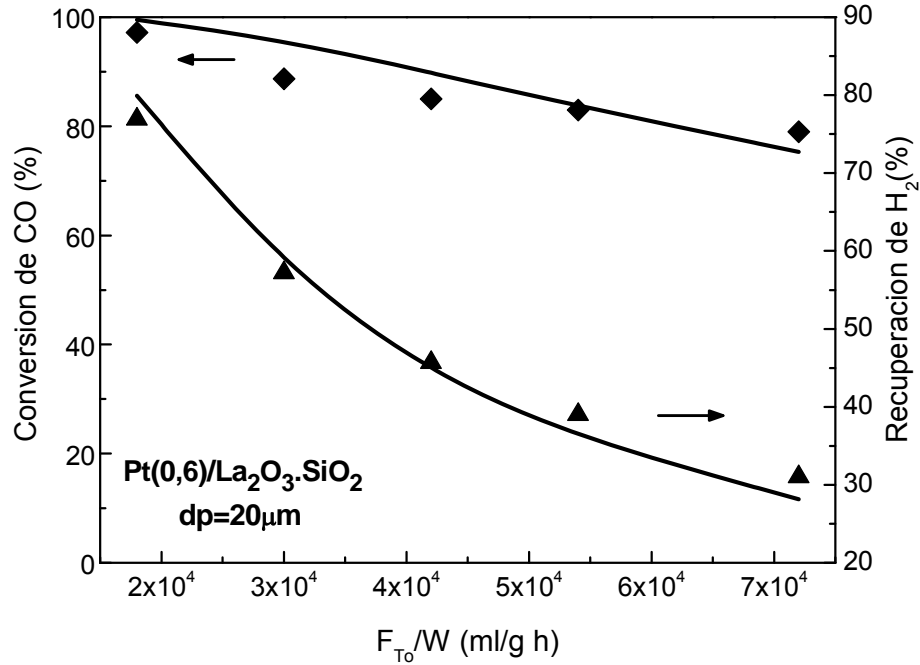
similares, lo cual valida el uso de la expresión cinética obtenida previamente para el catalizador de Rh.

1.4. Ajuste del modelo con datos experimentales

Con este fin se realizaron evaluaciones variando la velocidad espacial y el diámetro de partícula.

1.4.1. Efecto de la velocidad espacial.

La Figura 3 presenta los resultados obtenidos de conversión de CO y recuperación de hidrógeno, al variar la velocidad espacial. Los datos experimentales están indicados con símbolos, y las predicciones del modelo heterogéneo (Sección 1.2) están indicadas con líneas. Como era de esperar, la recuperación de hidrógeno experimental muestra una disminución significativa con el aumento de la velocidad espacial. Con dicho aumento (por ejemplo, mayor flujo total), disminuye el tiempo de contacto entre el gas retenido y la membrana. El menor tiempo de contacto provoca una caída en la recuperación de hidrógeno de 77% a 31%, para un incremento de 4 veces en el flujo total de reactivos. En línea con la disminución del hidrógeno recuperado, la conversión de CO disminuye por dos motivos: el corrimiento del equilibrio causado por la membrana de Pd se vuelve menos importante ya que se obtienen menores valores de recuperación de hidrógeno; y además, porque disminuye el tiempo de residencia de los reactivos. Sin embargo, dada la elevada actividad del catalizador de Pt, la caída en la conversión no es tan brusca como lo es la correspondiente a la recuperación de hidrógeno. En la Figura 3, se puede observar que el modelo reproduce satisfactoriamente las medidas experimentales.



F

figura 3. Efecto de la velocidad espacial (F_{TO}/W) sobre la conversión de CO y recuperación de H_2 . $T=400^\circ\text{C}$, $P=100$ kPa, $H_2O/CO=2$ y $F_{SG}=200$ Nml/min. Los símbolos representan datos experimentales mientras las curvas provienen de las simulaciones.

1.4.2. Análisis de la influencia del diámetro de partícula sobre el comportamiento del reactor de membrana.

A fin de probar la validez del modelo, en esta Sección se analiza la influencia del diámetro de partícula sobre el comportamiento del reactor de membrana. Los parámetros de diseño y las condiciones experimentales son los mismos de la Tabla 1, excepto que se utilizaron tamaños de partícula de $230 \mu\text{m}$ en lugar de los $20 \mu\text{m}$ utilizados previamente.

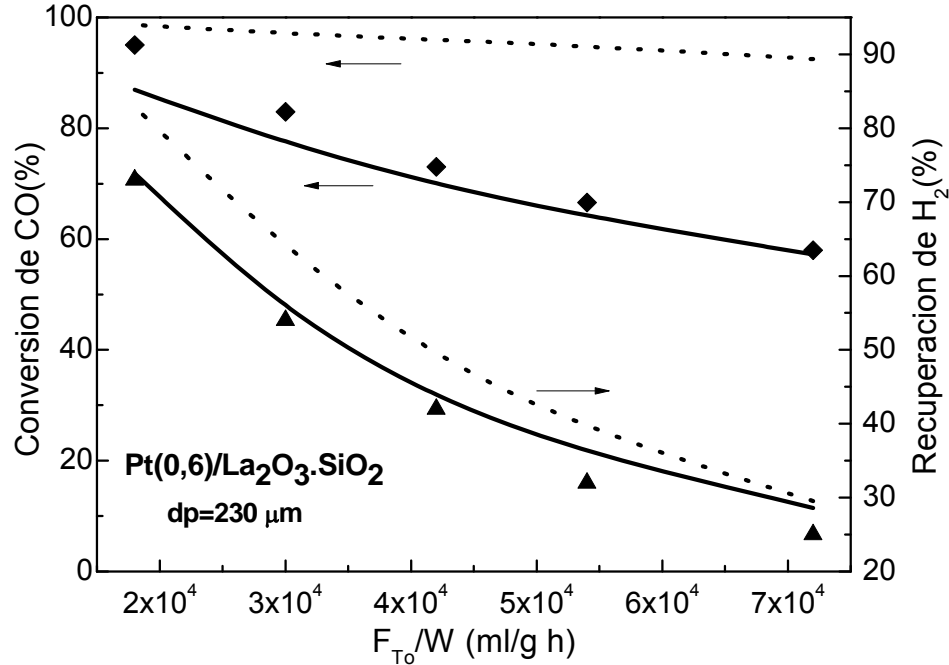


Figura 4. Efecto de la velocidad espacial (F_{T_0}/W) sobre la conversión de CO y la recuperación de H₂ con Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ ($d_p = 230 \mu\text{m}$). T=400°C, P=100 kPa, H₂O/CO=2 and $F_{SG}=200 \text{ Nml/min}$. Símbolos: datos experimentales, Líneas continuas: modelo heterogéneo, líneas punteadas: modelo pseudo-homogéneo.

En la Figura 4 se puede observar los resultados de conversión de CO y recuperación de H₂ obtenidos al variar la velocidad espacial con un diámetro de catalizador de 230 μm . Los datos experimentales están indicados con símbolos y las predicciones del modelo heterogéneo están indicadas con líneas continuas. Notar que el modelo matemático heterogéneo reproduce satisfactoriamente las tendencias experimentales. La comparación entre las Figuras 4 y 3 refleja que, cuando el d_p aumenta, el área superficial de la partícula por unidad de volumen del reactor (a_v , Ec. 5) disminuye y las limitaciones a la transferencia de masa externas se vuelven más importantes; consecuentemente, disminuyen significativamente los niveles de conversión. Este hecho confirma que las limitaciones externas a la transferencia de masa no pueden ser despreciadas. Se consideró además el

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

modelo pseudo-homogéneo a fin de ajustar los datos experimentales, fijando muy elevados valores de coeficientes de transferencia de masa en el presente modelo. En dicho caso, las conversiones de CO y las recuperaciones de H₂ (líneas punteadas en la Figura 4) fueron sobreestimadas y no es posible reproducir el efecto del tamaño de partícula sobre el comportamiento del reactor.

En relación a la recuperación de H₂, ésta disminuye a mayor tamaño de partícula. Dicho comportamiento se observa al comparar las Figuras 4 y 3. El fenómeno está asociado a que la fuerza impulsora a través de la membrana para el $d_p = 230 \mu\text{m}$ es menor, debido a las menores conversiones de CO (ya que se genera menos H₂) y también por los mayores gradientes interfaciales.

1.4.3. Modelado de los perfiles de presión de cada componente dentro del reactor

Para completar el estudio del modelado en el reactor de membrana, se realizó una simulación de perfiles axiales de las presiones parciales (superficiales y en el seno de la fase gaseosa) de cada componente involucrado en la reacción.

Se puede observar que en toda la longitud del reactor las presiones parciales superficiales son mayores que las del seno del gas para los productos de reacción. Los perfiles de las presiones parciales de los reactivos presentan el comportamiento contrario. Dichas diferencias están más acentuadas cerca de la entrada del reactor debido a las elevadas velocidades de reacción. Notar también que los resultados del modelado incluidos en la Figura 5 se obtuvieron trabajando con el mayor valor de velocidad espacial mostrado en la Figura 3 ($F_{T_0}/W = 7,2 \times 10^4 \text{ ml/g h}$). Para menores velocidades espaciales los coeficientes de transferencia de masa (Ec. 13) son menores y los gradientes interfaciales se vuelven aún más significativos. Este comportamiento confirma la necesidad de utilizar un modelo heterogéneo.

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

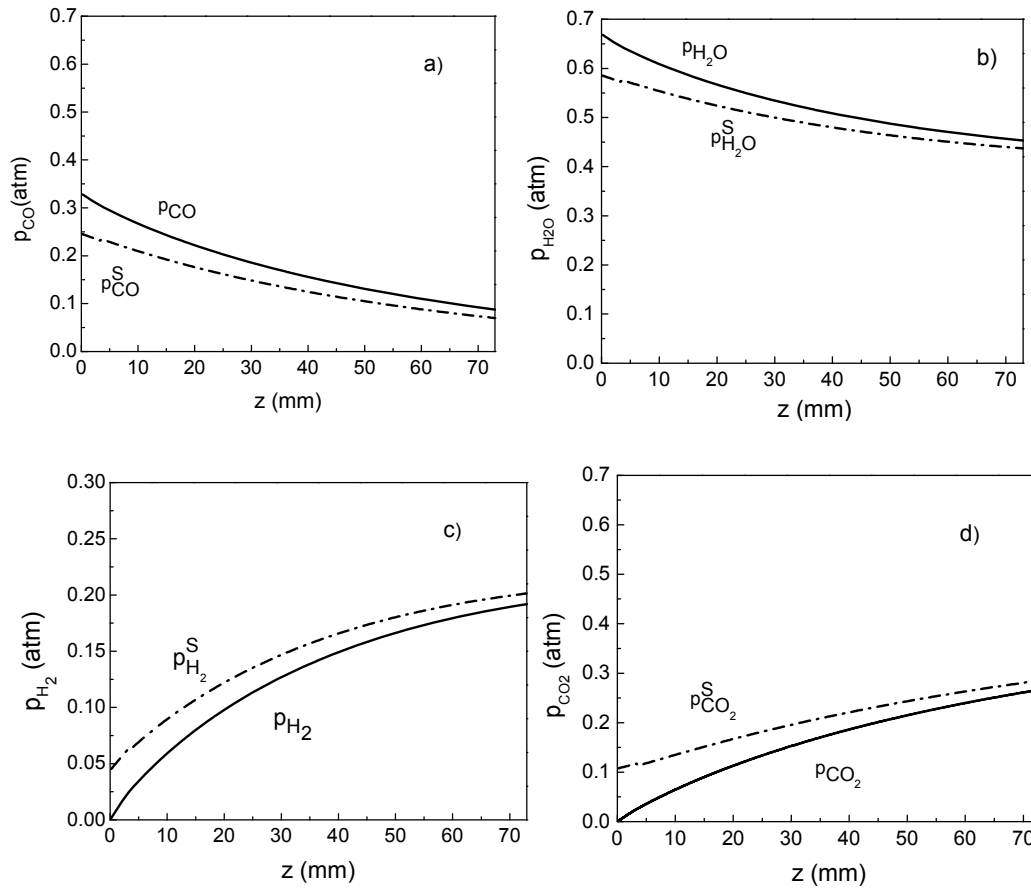


Figura 5. Simulación de los perfiles axiales de presiones parciales superficiales (líneas de trazos) y de los perfiles axiales del seno de la fase gaseosa (línea continua) en el lado retenido del reactor de membrana; siendo: (a) H_2O , (b) CO , (c) H_2 y (d) CO_2 . Dichos perfiles corresponden a $F_{T_0}/W = 7,2 \times 10^4$ ml/g h.

En la Figura 6 se presenta la presión parcial de hidrógeno en el seno de la fase gaseosa del lado retenido (líneas continuas) y del lado permeado (línea punteada) para una velocidad espacial de $F_{T_0}/W = 1,8 \times 10^4$ ml/g h. Debido a que dicho valor de velocidad es bajo, se alcanza un alto valor de recuperación de H_2 (aproximadamente 77 %, Fig. 3) y las curvas de presiones parciales en el lado retenido (del seno del gas y la superficie del catalizador) presentan un máximo. Luego del máximo, las velocidades de permeación de hidrógeno a través de la membrana son mayores que las velocidades de generación de H_2

por la RGA. La Figura 5c, no presenta máximos en las curvas de p_{H_2} y $p_{H_2}^s$ debido a que en dicho caso, con valores de recuperación de H_2 del 30%, el efecto de la membrana sobre el comportamiento catalítico es menos importante.

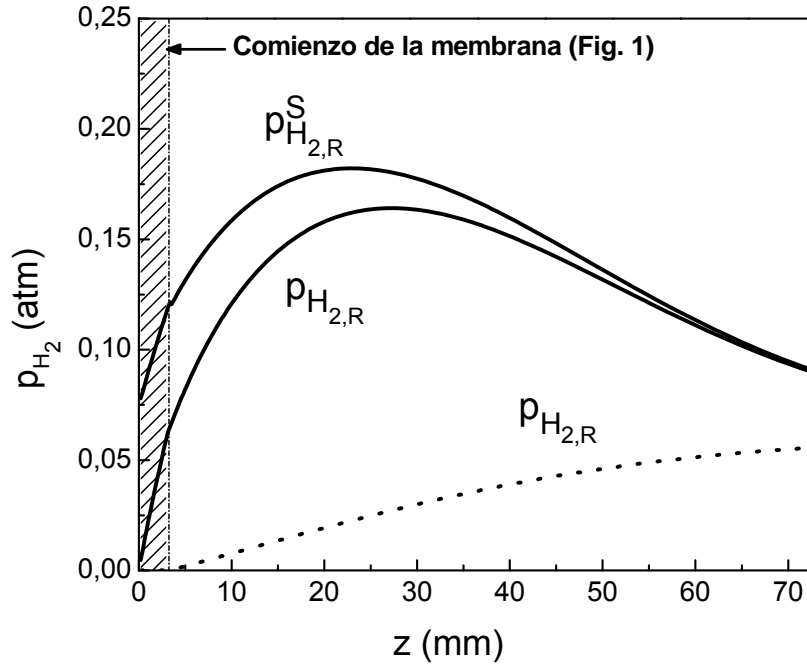


Figura 6. Simulación de las presiones parciales del hidrógeno superficiales y del seno del gas del lado retenido del reactor de membrana (líneas continuas) y del seno de la fase gaseosa del lado permeado (línea punteada), $F_{T_0}/W = 1,8 \times 10^4$ ml/g h.

Si se analiza el lado permeado de la membrana, la corriente de permeado resultante se enriquece continuamente en hidrógeno. Para $z < 3$ mm, la presión parcial de hidrógeno en el lado permeado ($p_{H_2,P}$) es nula. Esto se debe a que la membrana comienza 3 mm por debajo de iniciado el reactor (ver Figura 2 del Capítulo II). Si se dispondría de mayor área de membrana, los valores de $p_{H_2,R}$ y $p_{H_2,P}$ tenderían a coincidir a la salida del reactor, la fuerza impulsora (Ec. 1) desaparecería y la recuperación de H_2 convergería a su máximo valor en las condiciones de operación elegidas.

Nomenclatura utilizada

a_v = Área externa de partícula por unidad de volumen de reactor, $m_p^2 m_r^{-3}$

A_p = Área externa de partícula, m_p^2

A_T = Sección transversal de paso por los tubos, m^2

d_s = Diámetro de la carcasa, m

d_{ie} = Diámetro externo del tubo, m

d_p = Diámetro de partícula, m

F_{T0} = Flujo total alimentado, $mol s^{-1}$

J_{H_2} = Flujo de hidrógeno permeado, $mol s^{-1} m^{-2}$

k = Constante de la velocidad de reacción superficial, $mol_{CO} kg_{cat}^{-1} s^{-1}$

K = Constante de equilibrio

$k_{g,i}$ = Coeficiente de transferencia de masa para cada componente i, $kmol m_i^{-2} s^{-1} atm^{-1}$

K_i = Constante de equilibrio de adsorción para cada componente i, kPa^{-1}

L = Longitud del tubo, m

L_m = Longitud de la membrana, m

N = Número de componentes (del lado reaccionante)

p_i = Presión parcial de cada componente i, atm

r_{CO} = Velocidad de reacción, $mol_{CO} kg_{cat}^{-1} s^{-1}$

S = Selectividad

S_g = Superficie BET, $m_p^2 g^{-1}$

T = Temperatura, K

V_r = Volumen del reactor, m_r^3

W = Masa del catalizador, g

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

y = Fracción molar

z = Coordenada axial, m

ε = Porosidad, $m_f^3 m_r^{-3}$

ρ_B = Densidad del lecho, $kg_{cat} m_r^{-3}$

Sub-indices

CO = monóxido de carbono

H_2 = hidrógeno

i = componente i

o = en la coordenada axial, $z = 0$

L = en la coordenada axial, $z = L$

P = permeado SG = gas de arrastre

Supra-indices

S = superficial

Acrónimos

WGS = *Reacción del gas de agua*

MR = *Reactor de membrana*

2. EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE EL SISTEMA EN ESTUDIO

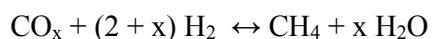
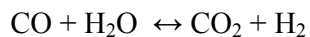
En esta segunda parte del Capítulo se presentan estudios realizados en un reactor de membrana en las instalaciones pertenecientes a la ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile), en Italia, en el marco del proyecto ARCOIRIS correspondiente a una Beca Erasmus que me fue otorgada por un período de 6 meses.

En esta Sección se informa el efecto del caudal de gas de arrastre, la velocidad espacial (a presiones mayores a la atmosférica) y la temperatura sobre la conversión de CO y la recuperación del hidrógeno permeado a través de la membrana. Se analiza además, la influencia de la presión sobre la selectividad hacia la reacción de metanación (indeseada) y se realiza un estudio comparativo con datos reportados en la literatura.

2.1. Análisis termodinámico

Previo a la evaluación del catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ en un reactor de membrana se propuso la realización de un estudio termodinámico. Si bien en el reactor de membrana se operará en forma dinámica (no en condiciones de equilibrio), un análisis termodinámico permite obtener información valiosa sobre el límite máximo de reacciones secundarias o indeseables. La Figura 7 muestra los valores calculados de conversión de CO en el equilibrio y de la selectividad a metano, a diferentes presiones y a temperaturas de 400 y 450°C con una relación H₂O/CO=2. Como las evaluaciones realizadas previamente demostraron que el catalizador de Pt no forma residuos carbonosos, el análisis termodinámico se realizó sin tener en cuenta dicha formación.

Para los cálculos, se consideraron las siguientes reacciones:



La selectividad a CH_4 (Se_{CH_4}) se calculó empleando la siguiente expresión:

$$\text{Se}_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{\text{CH}_{4,\text{OUT}}}{\text{CH}_{4,\text{OUT}} + \text{CO}_{\text{OUT}} + \text{CO}_{2,\text{OUT}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 17}$$

donde CO , CH_4 y CO_2 corresponden a la concentración molar de dichos componentes.

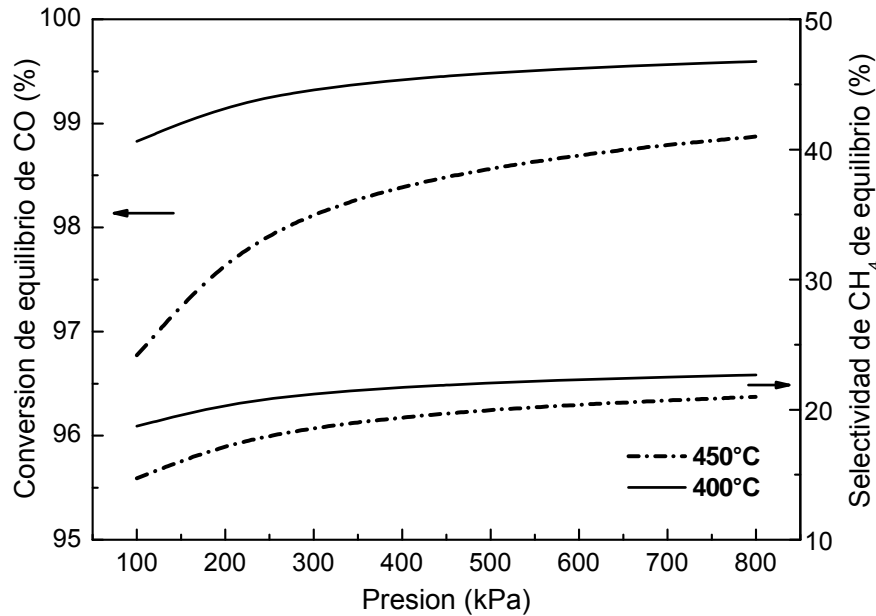


Figura 7. Valores de equilibrio de la conversión de CO y la selectividad a CH_4 a diferentes presiones y temperaturas, y $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=2$.

En la Figura 7 se puede observar que el valor de equilibrio de la selectividad de CH_4 es elevado (15 a 20%) y que aumenta al incrementar la presión del sistema. Esta fuerza impulsora hacia la metanación debería ser neutralizada utilizando un catalizador apropiado que no promueva dicha reacción bajo las condiciones de operación dadas, y que favorezca la reacción del gas de agua.

En un reactor de membrana, los valores de selectividad a CH_4 deberían ser menores que los termodinámicos debido a dos factores: el catalizador utilizado y la permeación de H_2 a través de la membrana.

2.2. Caracterización de la membrana

A fin de comenzar con el estudio del comportamiento del catalizador Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ en el reactor de membrana a alta presión, se caracterizó la membrana a utilizar y posteriormente, se llevaron a cabo las evaluaciones catalíticas bajo diferentes condiciones de reacción. Para este estudio se utilizó una membrana de Pd-Ag de 150 µm de espesor cuyas especificaciones están detalladas en el Capítulo II, Sección 4.2.2 (SISTEMA MEMBRANA 2).

La membrana de Pd fue caracterizada en términos de la permeabilidad de hidrógeno. El flujo de permeación de hidrógeno a través de una membrana densa de paladio puede ser expresado mediante la Ley de Sieverts [16] al considerar como etapa controlante, la difusión de hidrógeno atómico a través de la membrana. Para el cálculo de la permeabilidad, se alimentó hidrógeno puro dentro del módulo de la membrana y del lado permeado, se utilizó un flujo de gas de arrastre de N₂ de 500 Nml/min para coleccionar el hidrógeno permeado a través de la membrana. El reactor fue operado en modo contracorriente para maximizar el perfil de la fuerza impulsora de permeación.

Al alimentar hidrógeno puro dentro de la membrana, se puede despreciar la caída de presión en el lado retenido y considerar dicha presión constante e igual a la presión de alimentación. Por el contrario, del lado permeado, la presión parcial de H₂ aumenta a lo largo del reactor como consecuencia del hidrógeno permeado. Realizando una analogía entre la transferencia de masa y calor, la fuerza impulsora de la permeación de hidrógeno podría ser expresada de manera similar a la fuerza impulsora de la temperatura (diferencia logarítmica) de un intercambiador de calor. En dicho caso, el flujo de permeación de hidrógeno J_{H_2} estaría dado por la Ecuación 18:

$$J_{H_2} = \frac{P_E}{d} \cdot \Delta P_{HL}^{0.5} = \frac{P_E}{d} \cdot \frac{P_{H_2,P}^{0.5}}{\ln \left[\frac{P_{H_2,R}^{0.5}}{(P_{H_2,R}^{0.5} - P_{H_2,P}^{0.5})} \right]} \quad \text{Ec. 18}$$

donde $\Delta P_{HL}^{0.5}$ (Pa^{0.5}) indica la diferencia de presión media logarítmica. Los valores de $P_{H_2,P}$ se calcularon considerando el flujo de H₂ permeado y el flujo de gas de arrastre utilizado.

Los datos experimentales del flujo de H₂ permeado se ajustaron con precisión ($R^2=0,999$) utilizando la Ec. 18: se obtuvo un valor de P_E de $1,38 \times 10^{-8}$ mol/m s Pa^{0.5} a 400°C.

Para calcular la dependencia de la permeabilidad con la temperatura, se obtuvieron datos experimentales entre 400°C y 450°C a 100kPa (utilizando la Ec. 18). Mediante el ajuste con una ecuación del tipo Arrhenius, se obtuvo un valor de P_E° de $3,46 \times 10^{-8}$ mol/ m s Pa^{0.5}, una $E_A = 5100 \pm 130$ J/ mol con un factor de correlación de $R^2=0,974$. Dichos valores son consistentes con datos reportados en la literatura para membranas similares de Pd-Ag [17].

2.3. Evaluación en reactor de membrana

Para evaluar el comportamiento del catalizador de Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ en el reactor de membrana, se llevaron a cabo medidas entre 400°C y 450°C, en el rango de presiones de 100 kPa a 800 kPa, relación molar de alimentación de H₂O/CO=2, caudales de arrastre de 0 a 700 Nml/min y velocidades espaciales (GHSV) de 3120, 6240 y 9360 h⁻¹.

2.3.1. Efecto del caudal del gas de arrastre

Se determinó primeramente el caudal de gas de arrastre requerido para maximizar la conversión de CO y la recuperación de H₂. Dicho estudio se realizó con una velocidad espacial de 6240 h⁻¹. En la Figura 8 se muestran las evoluciones de la conversión de CO y

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

la recuperación de H₂ en función de la velocidad de gas de arrastre a GHSV=6240 h⁻¹, 100-400 kPa y 400-450°C. Como es de preveer, se observa que la conversión de CO y la recuperación de H₂ se incrementan con el flujo de gas de arrastre. A velocidades de flujo de gas de arrastre mayores de 500 Nml/min, tanto la conversión de CO como la recuperación de hidrógeno permanecen prácticamente constante.

En la Figura 8a, cuando la evaluación se realizó sin flujo de gas de arrastre y a 100 kPa, se obtuvieron valores de conversión de CO de 49,7 y 59% a 400 y 450°C, respectivamente. En dichas condiciones, el comportamiento del reactor de membrana se aproxima al del reactor convencional de lecho fijo. Por el contrario, cuando la reacción se realizó a 100 kPa con un flujo de gas de arrastre de 500 Nml/min, se alcanzan valores de conversión de CO 36 y 26% mayores que en las evaluaciones sin flujo de gas de arrastre, a 400 y 450°C, respectivamente. Sin flujo de gas de arrastre a 400 kPa, los valores de conversión de CO obtenidos a 400°C y 450°C fueron similares a los valores a 100 kPa (Figura 8a).

La Figura 8b presenta la recuperación de H₂ como función del caudal de gas de arrastre. Notar que el efecto de la presión es más importante que la temperatura ya que el flujo de H₂ a través de la membrana presenta una baja energía de activación (5100 J/mol). Los valores de recuperación de H₂ a 400 y 450°C permanecen aproximadamente constantes cuando el flujo de gas de arrastre es mayor que 500 Nml/min. La misma conclusión fue alcanzada cuando se analizó el comportamiento de la conversión de CO (Figura 8a). Consecuentemente, para maximizar la conversión de CO y la recuperación de H₂, en las evaluaciones posteriores se empleará un flujo de gas de arrastre de 500 Nml/min a diferentes valores de GHSV.

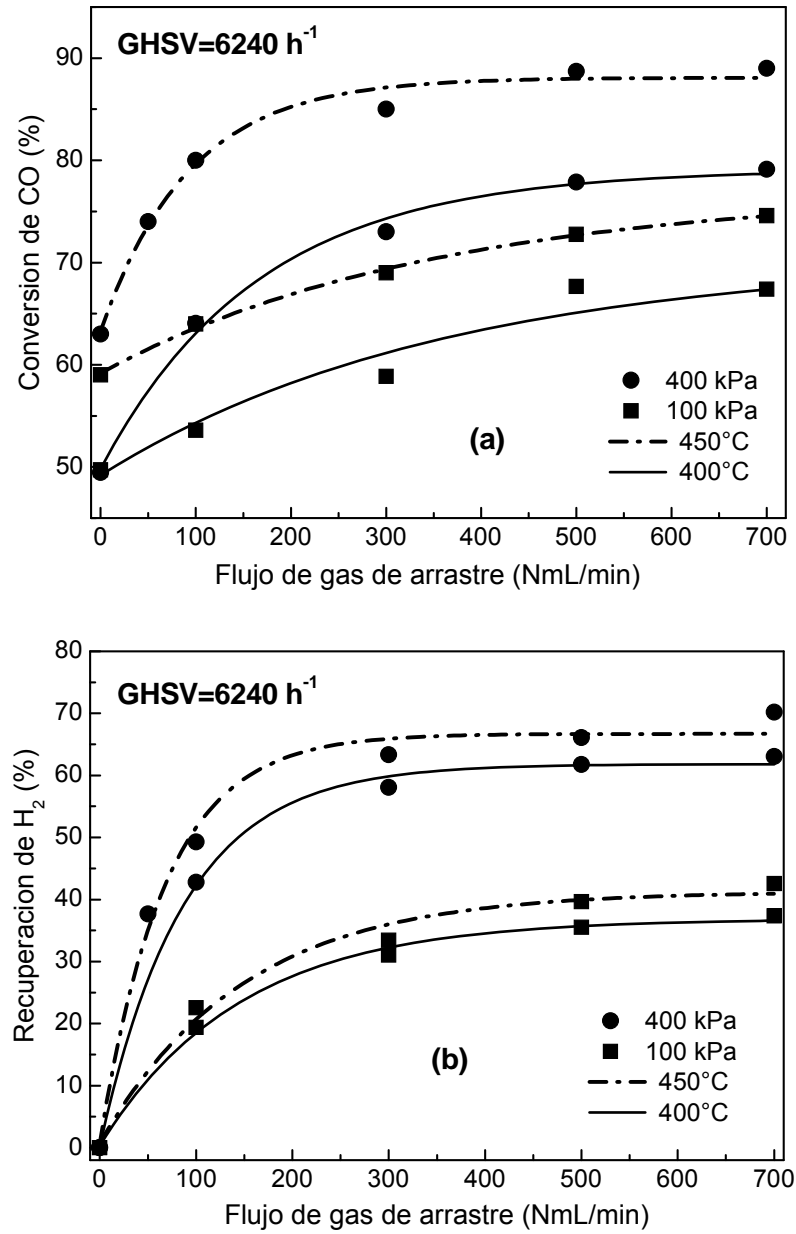


Figura 8. Efecto del flujo de gas de arrastre sobre la (a) conversión de CO y (b) recuperación de H₂, a H₂O/CO=2 ($W_{\text{catalizador}}=1,5$ g).

2.3.2. Efecto de la velocidad espacial (GHSV)

La Figura 9 compara la conversión de CO y la recuperación de H₂ en función de la presión de alimentación (retenido) para tres velocidades espaciales diferentes (3120, 6240 y 9360 h⁻¹). La presión aumenta la permeación de hidrógeno a través de la membrana siguiendo la Ec. 18. Además, el hidrógeno permeado a través de la membrana promueve la conversión de CO de acuerdo al “Principio de Le Chatelier”.

La caída significativa en la recuperación de hidrógeno se debe a una disminución del tiempo de residencia de los reactivos dentro del reactor. Se observa que al aumentar la presión del lado retenido a valores mayores a 800 kPa, se produce un leve incremento en la recuperación de H₂ mientras que la conversión de CO permanece prácticamente constante. Por lo tanto, se concluye que con este sistema no resulta efectivo operar a presiones mayores a 800 kPa.

Las Figuras 8 y 9 presentan un efecto positivo de la temperatura. Esto se debe principalmente a que a mayor temperatura, aumenta la velocidad de reacción de la RGA y además, también incrementa aunque en menor medida la permeación de hidrógeno a través de la membrana.

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

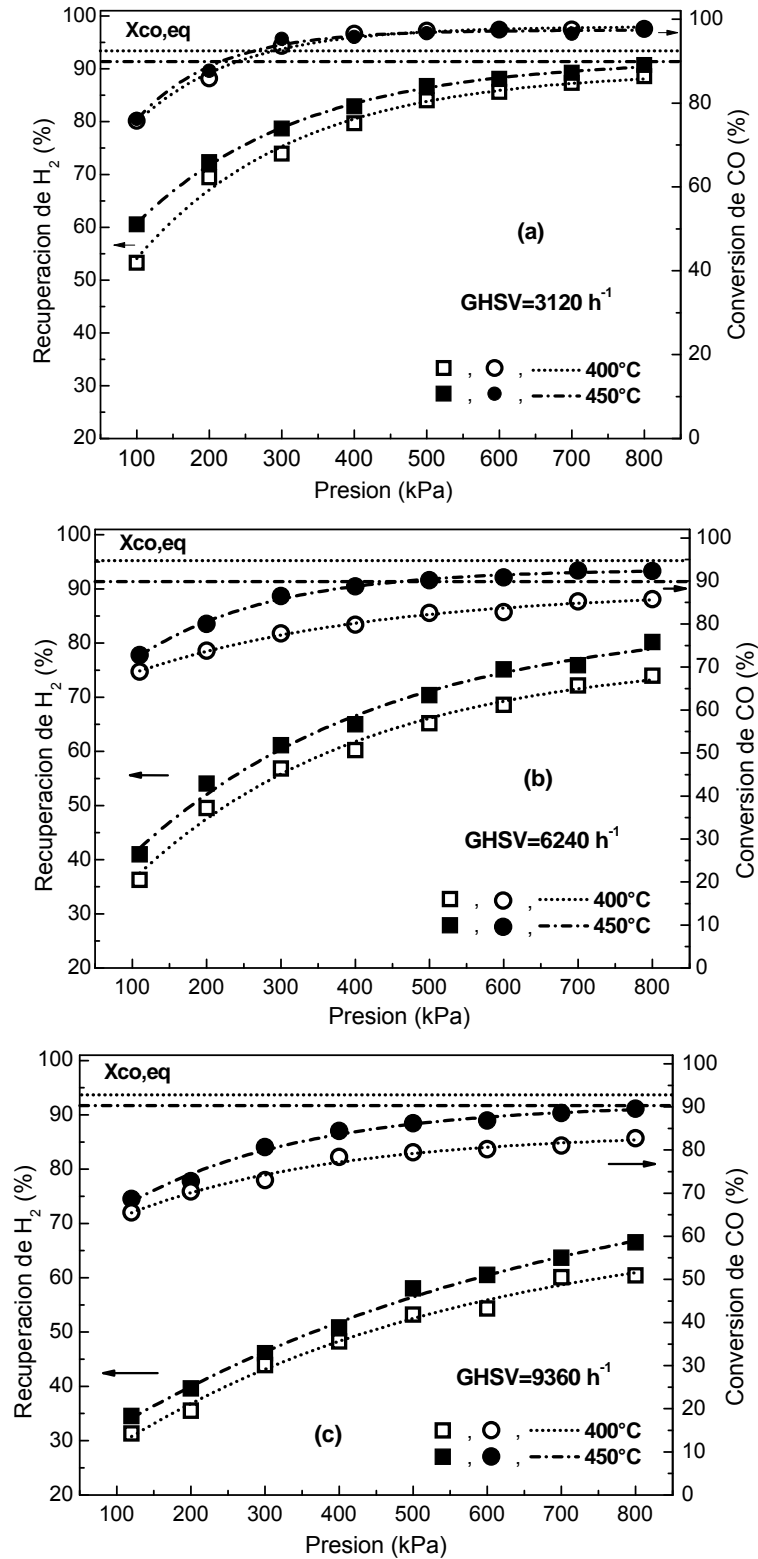


Figura 9. Efecto de la presión y temperatura sobre la conversión de CO y la recuperación de H₂ (H₂O/CO=2), a diferentes velocidades espaciales (a,b y c), $F_{SG} = 500 \text{ NmL/ min}$ ($W_{\text{catalizador}} = 1,5 \text{ g}$).

2.3.3. Selectividad a metano

En la Figura 10, se presentan los valores de selectividad a CH_4 obtenidos en el reactor de membrana a 6240 h^{-1} con un flujo de gas de arrastre de 500 NmL/min . Notar que dichos valores son 100 veces menores que los valores teóricos calculados bajo condiciones de equilibrio termodinámico (Figura 7). Por lo tanto, las evaluaciones en reactor de membrana verifican además que el catalizador $\text{Pt}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$ no promueve la formación de metano. La selectividad máxima de CH_4 ($0,22\%$) fue obtenida sin flujo de gas de arrastre a 450°C , 400 kPa y operando con una velocidad espacial de 6240 h^{-1} .

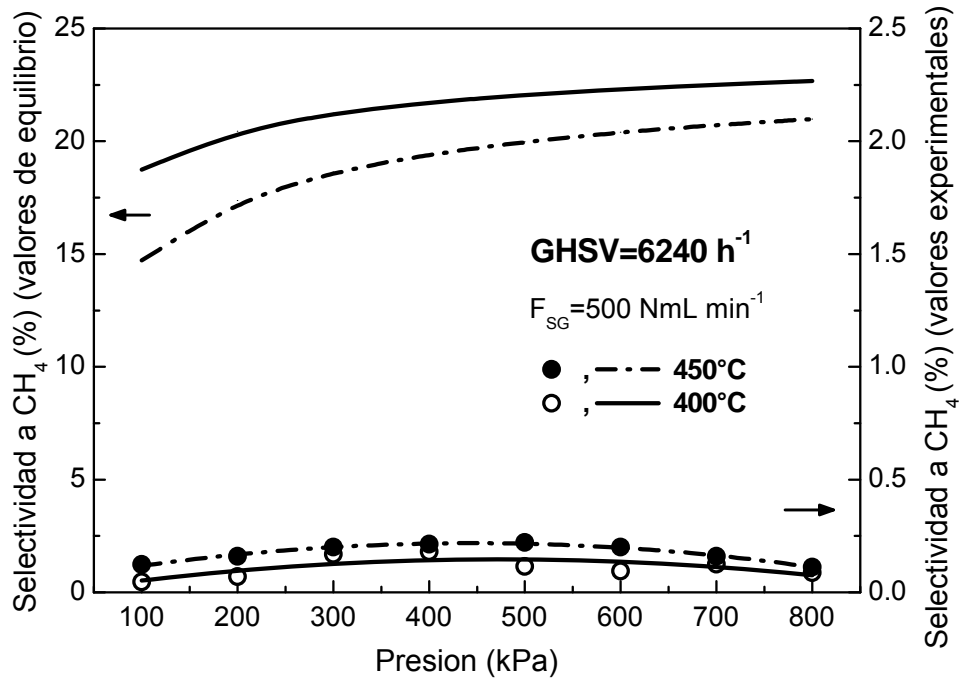


Figura 10. Selectividad a CH_4 para el catalizador $\text{Pt}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$ en el reactor de membrana ($W_{\text{catalizador}} = 1,5 \text{ g}$). Comparación con valores de equilibrio.

Se observa en las curvas experimentales de la Figura 10 un máximo suave entre 400 y 500 kPa, el cual puede ser interpretado considerando que al aumentar la presión, se incrementa la P_{H_2} y se favorece la reacción de metanación; pero a medida que la presión

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

aumenta, también lo hace el flujo permeado con lo cual se reduce la presión parcial de hidrógeno del lado retenido y disminuye la actividad de metanación.

La explicación del efecto opuesto con la temperatura al relacionar los valores de selectividad a metano en equilibrio y los experimentales, podría explicarse teniendo en cuenta que la energía de activación de la reacción de metanación es mayor que la de la permeación a través de la membrana.

2.4. Análisis comparativo con la bibliografía

Varios factores deberían ser tenidos en cuenta cuando se compara el comportamiento de los sistemas catalizador-membrana bajo las condiciones de la reacción del gas de agua. Los más importantes son la conversión de CO, la recuperación de hidrógeno, la pureza del hidrógeno, la producción de H₂ (kg/h m²) y la estabilidad del sistema. La membrana utilizada en nuestro trabajo es más estable que las membranas compuestas, pero la permeabilidad de estas últimas es superior a la nuestra. Otro factor importante a tener en cuenta es la promoción de la indeseada reacción de metanación, reacción que es ignorada en la mayoría de las publicaciones.

Se debe tener precaución al analizar datos de la literatura ya que las evaluaciones llevadas a cabo a temperaturas inferiores a 400°C podrían incluir el efecto negativo de la adsorción de CO en la membrana. sobre la permeación de H₂

En la Tabla 4 se presenta una selección de los mejores datos reportados en artículos de reactores de membrana, publicados entre 2003 y 2013. La temperatura de reacción varía entre 300°C y 450°C mientras que la presión entre 100 kPa y 1440 kPa. Los reactores se construyeron con membranas auto-soportadas y compuestas, de Pd o Pd-Ag. En la mayoría de los estudios se ha empleado el catalizador comercial de Fe-Cr.

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

Es sabido que con membranas auto-soportadas de Pd-Ag [18-20] el hidrógeno producido alcanza una pureza muy superior a la alcanzada con membranas compuestas [21-26]. Debido a esto, las membranas compuestas presentan como desventaja la necesidad de una etapa posterior de purificación del H₂ para su aplicabilidad en celdas PEM, con un incremento del costo del proceso. Además, la selectividad al hidrógeno de dichas membranas podría presentar un decaimiento, mientras que en las auto-soportadas es poco probable. En relación a esto, Catalano et al. [24] observaron un decaimiento del 79% de la selectividad al H₂ de la membrana de Pd/PSS, luego de ser expuesta a la RGA a 420°C durante 450 h. Por otro lado, Tsotsis et al [26] reportaron un decaimiento mucho menor de la selectividad al H₂ (6%) al trabajar con una membrana de Pd/Al₂O₃ a 300°C durante 5 semanas. Los demás trabajos citados en la Tabla 4 para membranas compuestas no brindan información sobre la durabilidad de las membranas utilizadas.

Con respecto a las membranas auto-soportadas, Tosti et al. [20] reportó estabilidad con una membrana de Pd-Ag a 325°C por 1000 h mientras que la membrana de Pd-Ag utilizada en nuestro trabajo [18] fue previamente utilizada en reformado seco de metano a 550°C, verificando una durabilidad de por lo menos 1800 h [27]. Se debe resaltar que para aplicación industrial concreta, se necesita de una membrana estable en al menos 20000 h en condiciones de la RGA.

Notar en la Tabla 4 que se alcanzan altas conversiones de CO con ambos tipos de membranas. En relación a las recuperaciones de hidrógeno, se observa que para las membranas compuestas [21-26] los valores son generalmente mayores en comparación con las membranas auto-soportadas, agravado con el hecho de la menor pureza alcanzada por dichas membranas.

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

Tabla 4. Comparación del comportamiento de la RGA en reactores de membrana (2003-2013)

Membrana	δ^a (μm)	Catalizador	$T_{\text{reacción}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$P_{\text{reacción}}$ (kPa)	$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ (molar)	GHSV (h^{-1})	H_2 prod. flujo ($\text{Nm}^3/\text{m}^2 \text{ h}$)	X_{CO}^b (%)	H_2 Rec ^c (%)	Pureza H_2 (%)	Ref. #
Pd-Ag ^d	150	Pt/La ₂ O ₃ .SiO ₂	400	800	2	3120	0,55	97,5	88	99,999	Esta Tesis [18]
			450	800	2	3120	0,62	97,7	90	99,999	
			400	800	2	6240	0,96	85,8	75,1	99,999	
			450	800	2	6240	1,2	92,3	85,4	99,999	
Pd-Ag ^d	60	CuO/CeO ₂	300	600	1	3180	-	90	75	99,999	[19]
Pd-Ag ^d	50	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ ^e	325	100	1,5	1307 ^f	0,25	98,9	71	99,999	[20]
Pd/PSS	29	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ ^e	410	600	3,6	1003	2,97	85,0	82,0	97,0	[21]
Pd/PSS	20	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ ^e	390	1100	3	3450	-	85	66	95	[22]
Pd-Ag/PInconel	8,8	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ ^e	450	1440	1,6	5502	9,74	93,6	78,1	99,9 ^g	[23]
Pd/PSS	8,3	Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃ ^e	440	2000	2,5	5650	11,67	84,9	42,8	99,5	[24]
Pd/CS ^h	1,4	Pt/Ce _{0,6} Zr _{0,4} O ₂	350	1200	2,9	14100	27,95	94,9	48,7	99,7	[25]
Pd/Al ₂ O ₃	5	Cu-Zr/Al ₂ O ₃	300	450			42,70	99,7	88	99,9	[26]

^a Espesor de Pd or Pd-Ag; ^b Conversión de CO; ^c Recuperación de H₂; ^d Autosoportadas; ^e Formulaciones comerciales (Fe-Cr con promotores)

^f Valores estimados de datos brindados por uno de los autores

^g Estimados de datos de selectividad ideal (Referencia [23])

^h Soporte cerámico (CS)

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

El flujo de hidrógeno producido es otro parámetro importante a tener en cuenta y como es de esperar, éste incrementa significativamente para las membranas compuestas [23-26] no sólo debido a las finas capas de metal sino además, por la existencia o desarrollo de poros y/o roturas en la película de la aleación, afectando directamente la pureza del hidrógeno. Notar que el flujo de hidrógeno reportado por Tsotsis et al [26] para la membrana de Pd/Al₂O₃ es elevado (42,7 Nm³/m² h), y muy superior a los demás valores reportados en la Tabla. Esto, sumado a los elevados valores de conversión de CO y recuperación de H₂ obtenidos (99,7 y 88%, respectivamente), hacen de dicho sistema catalizador-membrana uno de los mejores reportados en los últimos años. Su aspecto negativo es la relativamente baja pureza del hidrógeno obtenida (99,9 %) en comparación con las membranas auto-soportadas. Cabe destacar, que en el grupo Físicoquímica-INCAPE la Prof. Laura Cornaglia lidera la actividad orientada a la síntesis de nuevas membranas compuestas [28-29] con selectividades comparables a las membranas auto-soportadas y con mayores flujos de permeación.

3. CONCLUSIONES PARCIALES

La primera parte del Capítulo (Sección 1) se inició con la evaluación en reactor de membrana, empleando una membrana de Pd-Ag de 50 µm (SISTEMA MEMBRANA 1). En dicho estudio se observó un incremento relativo del 11% en la recuperación de hidrógeno, cuando se varió la relación H₂O/CO de 3 a 2. Se encontró que trabajando con un flujo de gas de arrastre cercano a los 150 ml/min, la conversión de CO y la recuperación de hidrógeno alcanzan valores aproximadamente constantes. Además, en esta parte del Capítulo se verificó la necesidad de emplear un modelo heterogéneo 1D para simular el comportamiento del sistema catalizador-membrana utilizado para producir hidrógeno 100% puro. Dicho modelo permite predecir la evolución de la

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

conversión de CO y la recuperación de hidrógeno con la velocidad espacial. Además, predice correctamente el efecto del tamaño de catalizador al variar el diámetro promedio un orden de magnitud (20 a 230 μm). Se ha verificado también que, como es de esperar, empleando un modelo 1D homogéneo no se logra reproducir el comportamiento del reactor de membrana cuando se utiliza un catalizador con alta actividad. El modelo heterogéneo adoptado resulta muy útil para una mejor comprensión de la cinética y los fenómenos de transporte involucrados en los reactores de membrana, y además, para aplicaciones en procedimientos de escalado y estudios de optimización.

En la segunda parte del Capítulo se evaluó el catalizador de Pt empleando una membrana de Pd-Ag DE 150 μm (SISTEMA MEMBRANA 2). Dado que previamente se observó que a presión atmosférica dicho catalizador no promueve la metanación, se decidió realizar en esta segunda parte un estudio a mayores presiones.

El catalizador probado en el reactor con una membrana de Pd-Ag auto-soportada y 100% selectiva a hidrógeno, permitió obtener hidrógeno puro al 99,999% y altas conversiones de CO (por encima del 98%); consistente con el efecto de desplazamiento de la RGA debido al efecto de la membrana. A 450°C y GHSV=6240 h^{-1} , las conversiones de CO alcanzan y/o sobrepasan los valores de equilibrio al trabajar el reactor de membrana a 800 kPa. Bajo estas condiciones de operación, la recuperación de hidrógeno obtenida fue del 80%, la conversión de CO fue del 92% y la producción de H_2 de 1,18 $\text{Nm}^3/\text{h m}^2$. Con dichas evaluaciones en reactor de membrana se verificó también que el Pt(0,6)/ $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ no promueve la formación de metano (selectividad máxima de CH_4 de 0,22%).

REFERENCIAS

- [1] Basile A., Criscuoli A., Santella F., Drioli E. *Gas Sep.Purif.* 10 (1996) 243.
- [2] Tosti S., Violante V., Basile A., Chiappetta G., Castelli S., De Francesco M., Scaglione S., Sarto F. *Fusion Eng & Des.* 49-50 (2000) 953.
- [3] Adrover M.E., López E., Borio D.O., Pedernera M.N. *AIChE Journal* 55 (2009) 3206.
- [4] Mendes D., Mendes A., Madeira L.M., Iulianelli A., Sousa J.M., Basile A. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 5 (2010) 111.
- [5] Augustine A.S., Ma Y.H., Kazantzis N.K. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 5350.
- [6] Criscuoli A., Basile A., Drioli E. *Catalysis Today* 56 (2000) 53.
- [7] Uemiya S., Sato N., Ando H., Kikuchi E. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 585.
- [8] Markatos N.C., Vogiatzis E., Koukou M.K., Papayannakos N. *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) (10A) 1171.
- [9] Brunetti A., Caravella A., Barbieri G., Drioli E. *Journal of Membrane Science* 306 (2007) 329.
- [10] Adrover, M.E., López, E., Borio, D.O. Pedernera, M.N. *Chem. Eng. J.* 154 (2009) (1-3) 196.
- [11] Babita K., Sridhar S., Raghavan K.V. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6671.
- [12] Hill C.G. Jr., *An introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor design.* New York; John Wiley & Sons; 1977.
- [13] Pozrikidis C., *Numerical Computation in Science and Engineering,* New York, Oxford University Press, 1998.

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

- [14] Gear C.W., Numerical Initial-Value Problems in Ordinary Differential Equations, New York, Prentice-Hall, 1971.
- [15] Newsome D.S., Kellog P. Catal. Rev.-Sci. Eng. 1980; 21(2): 275.
- [16] Collins, J.P., Way, J.D. Industrial & Engineering Chemistry Research 12 (1993) 3006.
- [17] Tosti, S., Fabbicino, M., Moriani, A., Agatiello, G., Scudieri, C., Borgognoni, F., Santucci, A. Journal of Membrane Science 377 (2011) 65.
- [18] Cornaglia, C.A., Tosti, S., Sansovini, M., Munera, J., Lombardo, E. Applied Catalysis A: General 462-463 (2013) 278.
- [19] Barbieri, G., Brunetti, A., Tricoli, G., Drioli, E. Journal of Power Sources 182 (2008) 160.
- [20] Tosti, S., Basile, A., Chiappetta, G., Rizzello, C., Violante, V. Chemical Engineering Journal 93 (2003) 23.
- [21] Pinacci, P., Broglia, M., Valli, C., Capannelli, G., Comite, A. Catalysis Today 156 (2010) 165.
- [22] Liguori, S., Pinacci, P., Seelam, P.K., Keiski, R., Drago, F., Calabrò, V., Basile, A., Iulianelli, A. Catalysis Today 193 (2012) 87.
- [23] Augustine, A.S., Ma, Y.H., Kazantzis, N.K. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 5350.
- [24] Catalano, J., Guazzone, F., Mardilovich, I., Kazantzis, N., Ma, Y.H. Industrial & Engineering Chemistry Research 52 (2013) 1042.
- [25] Bi, Y., Xu, H., Li, W., Goldbach, A. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 2965.
- [26] Abdollahi, M., Yu, J., Liu, P.K.T., Ciora, R., Sahimi, M., Tsotsis, T.T. Journal of Membrane Science 390-391 (2012) 32.

CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN EN REACTORES DE MEMBRANA

[27] Múnera, J.F., Carrara, C., Cornaglia, L.M., Lombardo, E.A. Chemical Engineering Journal 161 (2010) 204.

[28] Tarditi, A.M., Cornaglia, L.M. Surface Science 605 (2011) 62.

[29] Tarditi, A.M., Bosko, M.L., Cornaglia, L.M. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 6020.

CAPÍTULO VII

OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN RM CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

"La imaginación es más importante que el conocimiento"

Albert Einstein. Científico alemán nacionalizado estadounidense

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR**CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR**

Dado que se consiguió un catalizador con 0,6%p/p de Pt con un muy buen comportamiento catalítico, el próximo paso que se dio fue la búsqueda de un óptimo de carga del metal noble. En este Capítulo, se presentan además los resultados de la evaluación del catalizador optimizado en el reactor de membrana a presiones mayores a la atmosférica. Recordando que el reactor de membrana donde se produce la RGA se encuentra a la salida del reformador (Figura 4, Capítulo I), los gases de ingreso al reactor de membrana contienen H₂, CO₂ y CH₄, además de CO y H₂O; y la composición de dicha corriente depende directamente del combustible utilizado en el reformador (metano, alcoholes, etc.). Las evaluaciones presentadas en este Capítulo se realizaron simulando una alimentación con composición similar a la salida de un reformador de etanol.

1. EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE CATALIZADORES CON DIFERENTE CARGA DE Pt

En esta primera Sección, se presentan las evaluaciones de los catalizadores con diferentes porcentajes de Pt, realizadas en un reactor convencional de lecho fijo a 400°C operando en modo diferencial ($X_{CO} < 10\%$). Para evitar limitaciones de transferencia externa e interna, las medidas cinéticas se realizaron a elevado caudal de alimentación (780 ml/min) (Capítulo III) y con pequeños tamaños de partícula ($d_p < 20 \mu m$).

En la Figura 1 se observa que los catalizadores evaluados resultaron ser estables por al menos 50 h en reacción. Además, en dichas condiciones todos los sólidos fueron 100%

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

selectivos a la RGA. Notar que, los catalizadores con un contenido de Pt de 0,1 a 0,6 %p/p presentaron una actividad superior al catalizador comercial de Fe-Cr (Fig. 1).

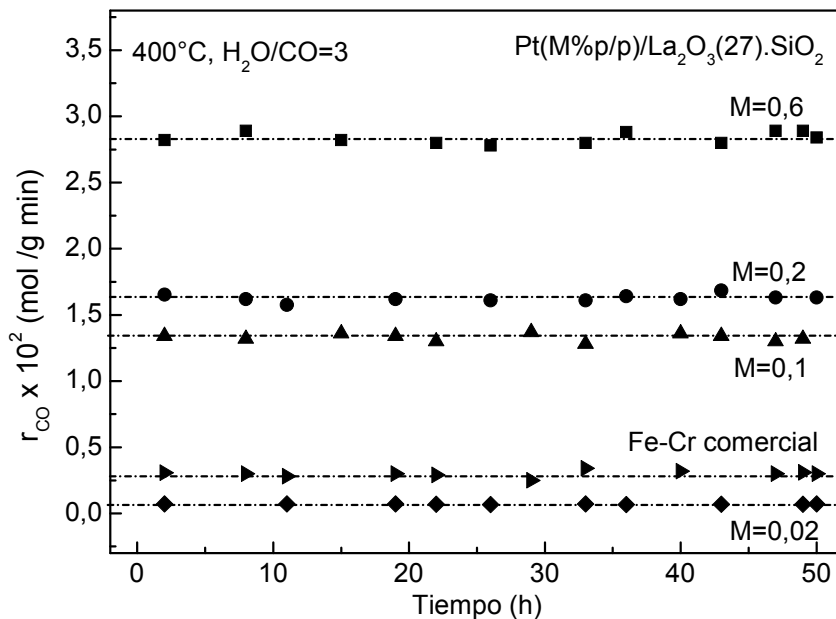


Figura 1. Prueba de estabilidad de sólidos de Pt(M %p/p)/La₂O₃.SiO₂ a 400°C, 100 kPa, F_T/W=5,6 x10⁶ ml/gh. Sólo se alimentó CO y H₂O (H₂O/CO=3).

En la Figura 2 se grafican los valores de actividad por gramo de Pt. Aquí se agregó el sólido con 1,2 %p/p para ratificar la tendencia decreciente con la carga de Pt. A dicho catalizador se le realizó un test de estabilidad de 5 horas (no mostrado), no observándose desactivación durante dicho período de tiempo. En la Figura 2 se observa un máximo de velocidad de reacción por gramo de Pt para el catalizador con 0,1% p/p de metal noble.

A fin de verificar si estas formulaciones mantienen una estructura y comportamiento similar a la del catalizador con 0,6 %p/p de Pt (estudiado en el Capítulo V), todos los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, espectroscopía laser Raman y adsorción de N₂ (Área BET).

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

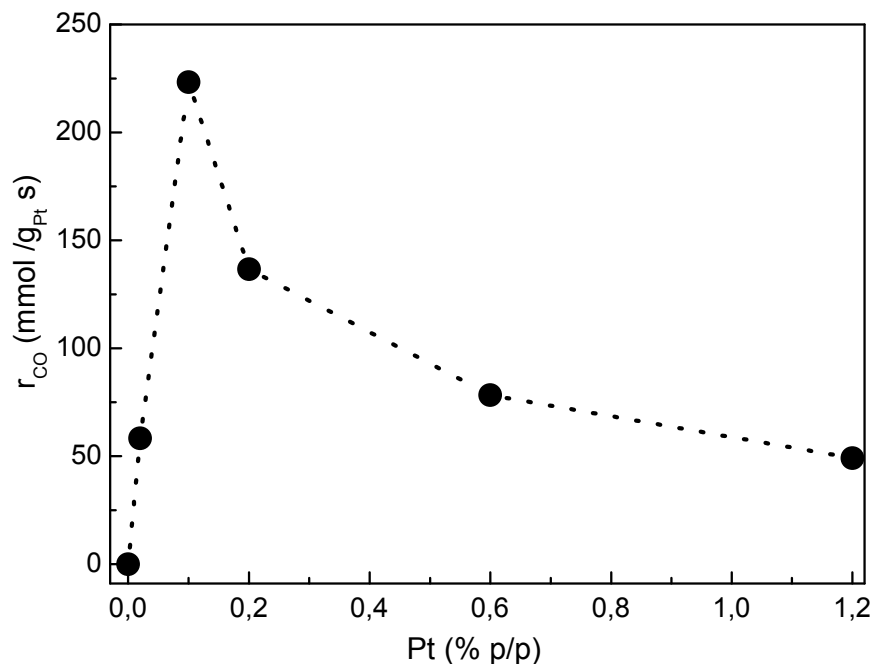


Figura 2. Efecto del porcentaje en peso de Pt sobre la actividad de sólidos de Pt/La₂O₃.SiO₂ a 400°C, 100 kPa, H₂O/CO=3 y F_T/W= 5,6 x10⁶ ml/g h.

En la Tabla 1 se reportan las reflexiones observadas mediante DRX, observándose que todos los sólidos están compuestos por disilicato de lantano de baja cristalinidad (La₂Si₂O₇) y SiO₂ [1,2]. Dichas fases ya fueron analizadas en capítulos anteriores (III y V). Ninguno de los difractogramas presentó señales a $2\theta = 40,7$ y $46,3$ correspondientes a Pt metálico, lo que puede deberse a la baja carga de metal noble en los catalizadores.

Al igual que el catalizador de Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ presentado en el Capítulo V, en los catalizadores Pt(M)/La₂O₃.SiO₂ no se observaron señales Raman activas. Tampoco presentaron bandas correspondientes a la presencia de carbonatos y/o residuos gráfiticos. En referencia a la superficie específica, todos los catalizadores Pt(M)/La₂O₃.SiO₂, tienen un área de aproximadamente 180 m²/g y una densidad de 0,41 g/ml. En resumen, mediante la caracterización anterior no se observaron diferencias entre los catalizadores Pt(M)/La₂O₃.SiO₂ estudiados.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

Tabla 1. Caracterización de los catalizadores Pt(M)/La₂O₃.SiO₂^(a).

Fases	Reflexiones (2θ)	Región Raman 200-1600 cm ⁻¹
La ₂ Si ₂ O ₇ ^(b,c)	28, 45	Sin señales
SiO ₂ ^(b,c)	23	Sin señales
Grafito ^(c)	No detectado	No detectado

^(a) Pt(M %p/p)/La₂O₃(27).SiO₂ con M= 0,02, 0,1, 0,2 y 0,6 %p/p

^(b) Catalizador fresco-reducido

^(c) Catalizador usado en la RGA (400°C, H₂O/CO=3)

2. CARACTERIZACIONES ADICIONALES

A raíz del sorpresivo efecto sobre la actividad catalítica de la carga de Pt, se emplearon técnicas de caracterización tales como, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y quimisorción de H₂, para intentar dilucidar la razón de dicho comportamiento.

Una causa posible podría ser por variación de la dispersión. Por ello se realizaron medidas de quimisorción de H₂ para los catalizadores con 0,1, 0,6 y 1,2 %p/p y se obtuvieron valores de dispersión de 20, 29 y 32 %, respectivamente. Lefferts y colaboradores [3] reportaron dispersiones del orden del 13-22 % empleando un precursor metálico similar (Pt(NH₄)₂Cl₄) en catalizadores de Pt/SiO₂ con 1%p/p del metal noble. Cabe mencionar que los valores de dispersión para cargas de Pt menores a 0,6% están cercanos al límite de detección de nuestro sistema y el error en la medida puede ser significativo.

Otra posible causa del diferente comportamiento de los catalizadores de Pt, podría deberse a variaciones del estado redox de la superficie. Por lo tanto, para determinar los estados de oxidación del platino en la superficie del catalizador, se caracterizaron mediante XPS los sólidos de Pt(0,1), Pt(0,6) y Pt(1,2) frescos y usados (luego de ser expuestos a la reacción a 400°C y relación H₂O/CO=3).

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

2.1. Análisis mediante XPS

En la Tabla 2, se reportan las energías de enlace y relaciones atómicas superficiales para los catalizadores frescos y usados conteniendo 0,1, 0,6 y 1,2 %p/p de Pt.

Tabla 2. Energías de enlace (eV) y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores frescos-reducidos y usados en la RGA.

Sólidos	Tratamiento	Energías de enlace (eV) ^a				Relaciones atómicas superficiales		
		La 3d _{5/2}	O 1s	Si 2s	Pt 4f _{7/2}	La 3d _{5/2} / Si 2s	Pt 4f _{7/2} / La 3d	O 1s / Si 2s
Pt(0,1)/ La ₂ O ₃ .SiO ₂	Reducido ^c	836,3	532,8	154,3	70,6	0,08	0,007	1,7
	Usado en RGA ^d	836,6	533,1	154,3	70,6	0,07	0,008	1,7
Pt(0,6)/ La ₂ O ₃ .SiO ₂	Reducido ^c	835,4	532,5	154,3	70,8 (38) ^b 71,6 (62) ^b	0,07	0,03	1,7
	Usado en RGA ^d	835,3	532,3	154,3	70,9 (52) ^b 71,7 (48) ^b	0,06	0,04	1,8
Pt(1,2)/ La ₂ O ₃ .SiO ₂	Reducido ^c	835,4	532,6	154,3	70,9 (34) ^b 71,5 (66) ^b	0,06	0,11	1,6
	Usado en RGA ^d	835,3	532,5	154,3	70,8 (68) ^b 71,8 (32) ^b	0,07	0,09	1,7

^a Referencia a la señal de Si 2s a 154,3 eV.

^b El porcentaje relativo de las especies de platino está dado entre paréntesis.

^c Reducido a 400°C en flujo de H₂ durante 2 h.

^d Luego de 50 h en reacción a 400°C, H₂O/CO=3.

Para el Pt(0,1)/La₂O₃.SiO₂, la energía de enlace de Pt 4f_{7/2} (70,6 eV) indica que en dicho catalizador, todo el Pt está presente como Pt⁰ permaneciendo invariante luego de la exposición a la atmósfera reaccionante (Tabla 2, Figura 3a y 3b). Las relaciones de intensidades XPS tales como, La 3d_{5/2} / Si 2s, Pt 4f_{7/2} / La 3d_{5/2} y O 1s / Si 2s, tampoco se

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

modifican significativamente. Esto es consistente con la elevada estabilidad de dicha formulación.

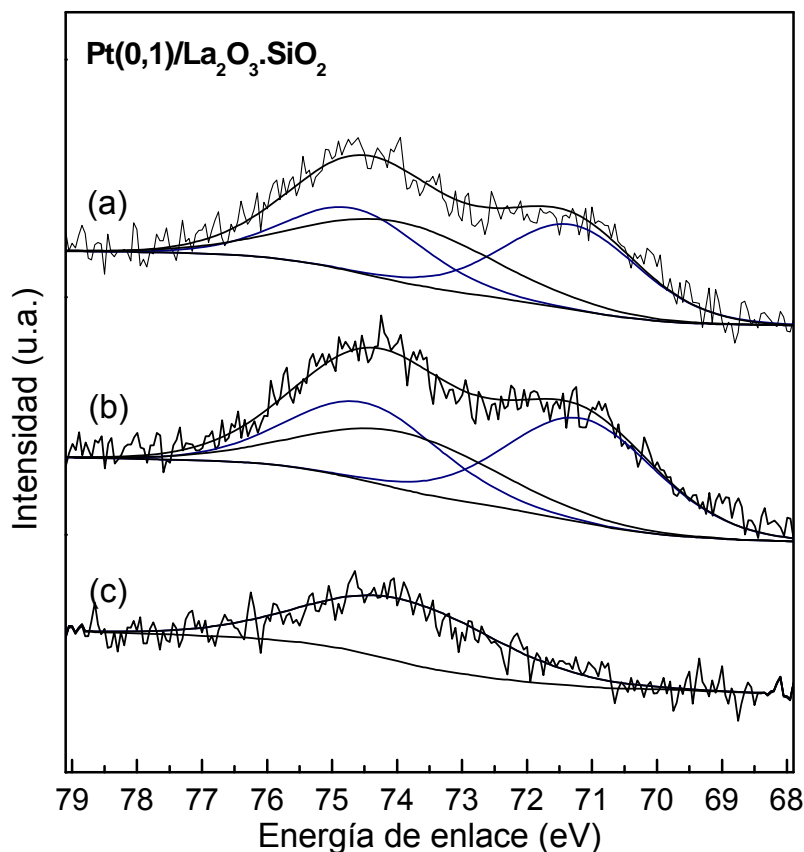


Figura 3. Espectros XPS de las señales del Pt 4f en a) Pt(0,1)/La₂O₃(27).SiO₂ usado en reacción y b) Pt(0,1)/La₂O₃(27).SiO₂ fresco-reducido. c) Señal del soporte La₂O₃(27).SiO₂.

Por otro lado, el Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ fresco-reducido, además de la energía de enlace del Pt 4f_{7/2} correspondiente a Pt⁰ (70,8 eV), presenta un segundo componente a 71,6 eV (Figura 4a y 4b). Dicha señal estaría indicando la presencia de especies oxidadas de Pt y podría ser asignada a especies Pt²⁺ [4-6] debido a una descomposición incompleta del precursor. Dichas señales, se observan además en el catalizador Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ usado. Notar que en el catalizador usado el porcentaje de Pt metálico aumentó de 38 a 52%, lo

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

cual estaría indicando que ciertas especies de Pt estarían reduciéndose bajo las condiciones de la RGA ($H_2O/CO=3$).

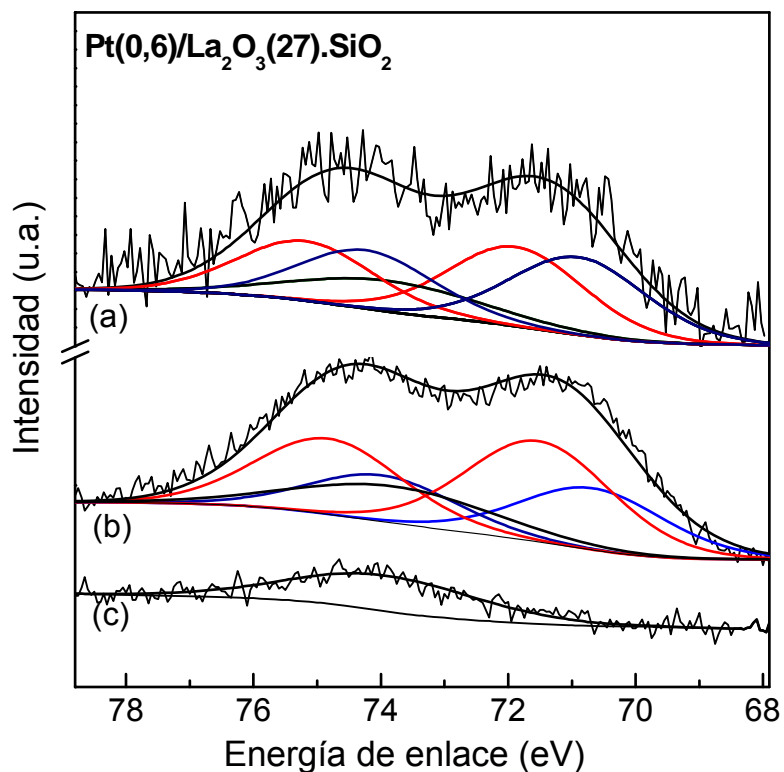


Figura 4. Espectros XPS de las señales del Pt 4f en a) Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ usado en reacción y b) Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ fresco-reducido. c) Señal del soporte La₂O₃(27).SiO₂.

Mediante XPS, el sólido Pt(1,2)/La₂O₃.SiO₂ fresco y usado (Figura 5a y 5b) presenta señales a energías de enlace correspondientes a especies Pt⁰ y Pt²⁺ similares a las observadas para el Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂. Además, el comportamiento del catalizador con 1,2 %p/p de Pt en condiciones de reacción es similar al de 0,6%p/p, debido que se observó reducción de una fracción de Pt²⁺ a Pt metálico cuando se lo expuso a la atmósfera reaccionante.

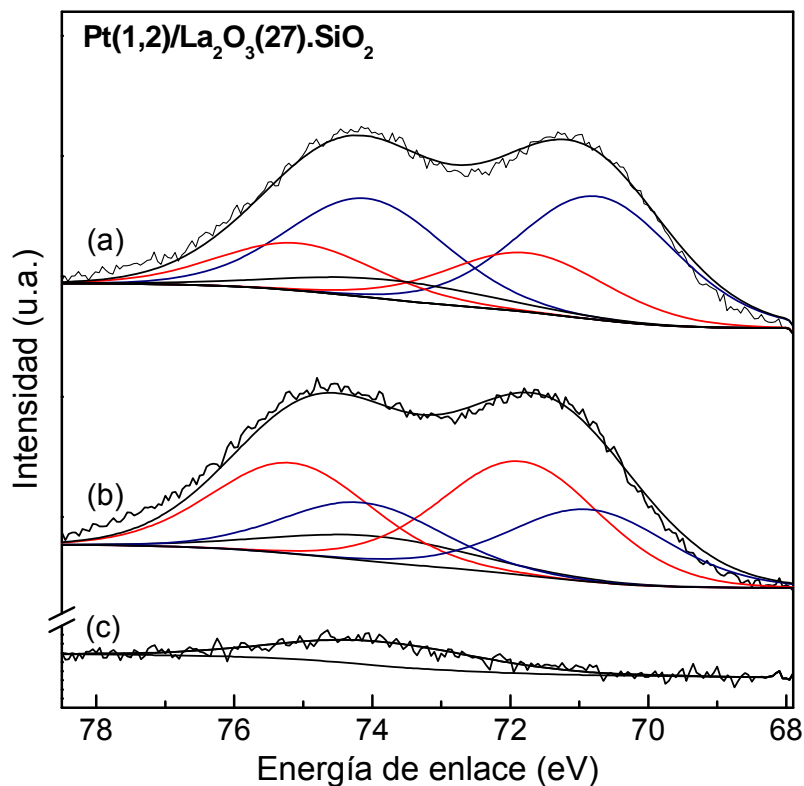


Figura 5. Espectros XPS de las señales del Pt 4f en a) Pt(1,2)/La₂O₃(27).SiO₂ usado en reacción y b) Pt(1,2)/La₂O₃(27).SiO₂ fresco-reducido. c) Señal del soporte La₂O₃(27).SiO₂.

Al igual que para el Pt(0,1), para los sólidos con 0,6 y 1,2 %p/p de Pt, tampoco se observaron variaciones significativas en las relaciones de intensidades XPS: La 3d_{5/2} / Si 2s, O 1s / Si 2s y Pt 4f_{7/2} / La 3d_{5/2} en los catalizadores frescos y usados (Tabla 2).

Para el caso de los catalizadores con 0,6 y 1,2 %p/p de Pt donde están presentes especies Pt⁰ y Pt²⁺ podría decirse que la concentración de platino superficial se mantuvo prácticamente constante antes y después de la reacción. Los cambios de estados de oxidación de dichas especies probablemente se producirían durante la primera media hora de reacción y antes de la primera toma de muestra del sistema, consistente con la alta estabilidad reportada para dichos sistemas catalíticos (Sección 1).

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

Se ha reportado en la literatura [3] que las temperaturas finales de descomposición de similares precursores de Pt tales como $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_4)_2]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_4)_2]\text{Cl}_6$, $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, están entre 250 y 350°C, dependiendo si la descomposición se realiza en aire o hidrógeno. Además, bajo una atmósfera inerte, Goguet et al. [7] reportaron para el catalizador Pt/SiO₂ una temperatura máxima de descomposición de 340°C con la consecuente formación de especies PtO (fase mayoritaria) y Pt^o, empleando el precursor $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Por otro lado, dado que la interacción metal-soporte del metal noble (Rh) sobre La₂Si₂O₇.SiO₂ es más fuerte que en catalizadores soportados sobre SiO₂ [2], es de esperar que el catalizador Pt/La₂Si₂O₇.SiO₂ estudiado en este Capítulo, precise una temperatura mayor a la reportada por Goguet et al. (350°C, sobre SiO₂) para la descomposición total del precursor de Pt. Por lo que la formación de especies PtO y Pt^o como producto de descomposición sería consistente con lo observado mediante XPS, donde para los catalizadores con 0,6 y 1,2 % de Pt se observa la presencia de especies Pt²⁺ y Pt^o. Cabe destacar que los sólidos Pt(0,6) y Pt(1,2) (a diferencia del Pt/SiO₂ reportado por Goguet et al. [7]) fueron tratados bajo flujo de H₂ a 400°C previo a la reacción; la no reducción de las especies PtO podría deberse a la elevada interacción del metal con el soporte. En el catalizador con 0,1 % de Pt sólo se observó Pt^o, lo cual podría estar relacionado al muy bajo contenido de platino en el catalizador.

En resumen, debido a las diferencias superficiales observadas mediante XPS sobre los estados de oxidación del platino, la elevada actividad (por gramo de metal noble) del catalizador con 0,1%p/p de Pt estaría relacionada al hecho de que en dicho catalizador todo el platino se encuentra como Pt^o.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

Teniendo en cuenta las medidas de XPS, es pertinente hacer un análisis más globalizador de las medidas de dispersión ya que dichos valores podrían estar falseados por no estar el platino completamente reducido.

2.2. Análisis de la temperatura de reducción

Como se mencionó previamente, los catalizadores con 0,1, 0,6 y 1,2 %p/p de Pt, fueron reducidos a 400°C. Para verificar la dependencia de las especies oxidadas de platino con la actividad catalítica, se realizó un nuevo ensayo de actividad pero esta vez reduciendo a mayor temperatura (500°C). La evaluación luego fue realizada a 400°C, alimentando H₂O/CO con relación 3, y a una velocidad espacial de $F_T/W=5,6 \times 10^6$ ml/gh (Figura 6).

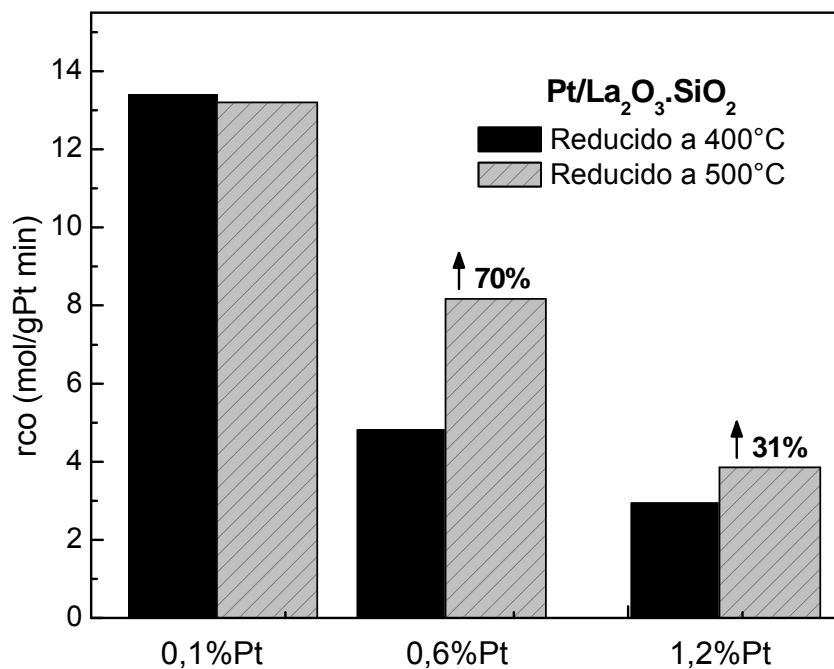


Figura 6. Efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad de los catalizadores de Pt(M)/La₂O₃.SiO₂ con M=0,1, 0,6 y 1,2 %p/p Pt.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

En la Figura 6 se observa que la actividad por gramo de metal noble del catalizador con 0,1%Pt prácticamente no se modifica con el incremento de la temperatura de reacción. Esto es consistente con lo obtenido mediante XPS, ya que en dicho catalizador (reducido a 400°C), todo el platino se encuentra estabilizado y reducido a Pt metálico.

Para el catalizador con 0,6 y 1,2 % Pt, se observó un incremento del 70 y 31% respectivamente. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de reducción, se favorece la reducción de las especies de Pt^{2+} a Pt metálico. De cualquier modo, se puede observar que si bien el aumento de la temperatura de reducción permitió incrementar notoriamente la actividad por gramo de metal noble de los sólidos con 0,6 y 1,2 % de Pt, dichos valores no lograron igualar a la actividad del Pt(0,1) ($r_{CO}=13,4$ mol/gPt min). Este comportamiento estaría relacionado con la sinterización del metal noble, ya que se verificó para el catalizador con 1,2 % de Pt una disminución de la dispersión del Pt del 40% (de 35 a 21 %) cuando se lo redujo a 500°C. De similar modo, para el catalizador con 0,6% de Pt también se observó una disminución de la dispersión de 29 a 18 % al calentar y reducir a 500°C. No se estudió posible cambio de dispersión en el catalizador con 0,1 % por encontrarse cerca del límite de detección. En concordancia con lo anterior, Goguet et al. [7] reportaron una tendencia similar para el sólido Pt/SiO₂ al incrementar la temperatura de 300 a 500°C en Ar, donde la dispersión disminuyó de 62 a 50 %. Para catalizadores de Pt soportado sobre Ce-Al, se reportó una disminución en el valor de la dispersión de 61 a 19% al aumentar la temperatura de reducción de 350 a 500°C [8].

En resumen, mediante el incremento de la temperatura de reducción se produce un aumento de la actividad catalítica en los sólidos con 0,6 y 1,2% de Pt ya que se favorece la formación de la fase activa (Pt⁰). Sin embargo, al reducir a mayores temperaturas se

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

favorece la sinterización del metal noble no lográndose alcanzar la elevada actividad del catalizador con 0,1% de Pt.

Por lo tanto, el sólido de Pt/La₂O₃.SiO₂ con 0,1 %p/p de Pt resultó ser el catalizador más eficiente, estable, selectivo, no formador de residuos carbonosos; motivo por el cual, dicha formulación fue seleccionada para ser usada en el reactor de membrana con alimentación simulando la salida de un reformador.

3. REACTOR DE MEMBRANA

Previo a la evaluación del catalizador Pt(0,1)/La₂O₃(27).SiO₂ en el reactor de membrana, se realizó un ensayo de estabilidad en condiciones más severas además de un análisis termodinámico del sistema en las condiciones de reacción.

3.1. Estabilidad con ciclos de encendido-apagado

Para verificar la aplicabilidad del catalizador Pt(0,1)/La₂O₃(27).SiO₂ en el reactor de membrana, se estudió la estabilidad de dicho sólido en condiciones más severas, ya que se ha reportado la necesidad de un catalizador con elevada estabilidad, rápida respuesta en operaciones transientes e insensibilidad a la exposición al aire [9,10]. Dicho ensayo de estabilidad fue realizado en reactor convencional de lecho fijo con varios ciclos de encendido-apagado a 400°C y con relaciones H₂O/CO=1-3 (condiciones similares a la utilizada en la Figura 2 del Capítulo V).

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

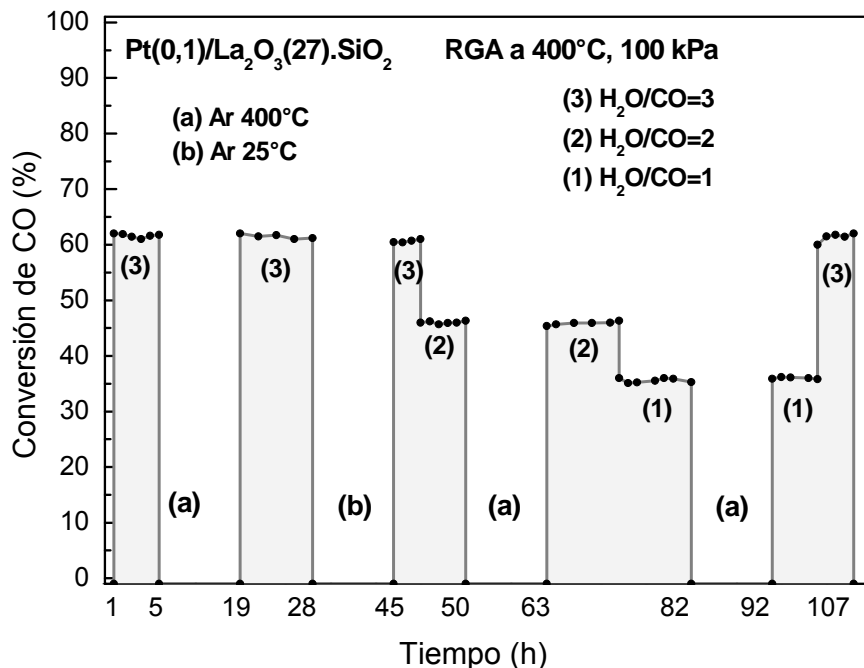


Figura 7. Estabilidad. Incluyendo ciclos de encendido-apagado a 400°C, 100 kPa, H₂O/CO=1-3 y velocidad espacial de $1,45 \times 10^6$ ml/gh (Similar a la Fig. 2 del Cap. V).

En la Figura 7 se observa que el catalizador resultó estable bajo las diferentes composiciones de alimentación de H₂O/CO, no siendo afectada por los ciclos de encendido-apagado. Muy importante: al igual que para el catalizador de Pt (0,6) (Capítulo V, Sección 1.2) no se observó formación de metano durante la experiencia.

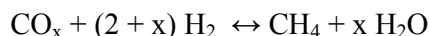
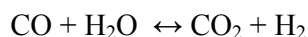
3.2. Análisis termodinámico

Una vez verificada la estabilidad de la formulación Pt(0,1)/La₂O₃(27).SiO₂ y previo a su evaluación en el reactor de membrana, se llevó a cabo un estudio termodinámico. Para el estudio se adoptaron composiciones iniciales de 40% H₂, 40% H₂O, 8% CO, 12% CO₂. Dichos valores corresponden a las composiciones que se emplearán en el reactor de membrana, con el objetivo de simular una corriente de salida de un reformador de etanol [11-12].

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, si bien en el reactor de membrana se operará en forma dinámica (no en condiciones de equilibrio), un análisis termodinámico permite obtener información valiosa de la posibilidad de ocurrencia de reacciones secundarias o indeseables. Dado que el catalizador de Pt no forma residuos carbonosos, el análisis termodinámico se realizó sin tener en cuenta dicha formación.

Para los cálculos, se consideraron las siguientes reacciones:



La Figura 8 muestra las composiciones molares de equilibrio a diferentes presiones cuando la reacción se lleva a cabo a 400 y 450°C. Notar que las composiciones de CH₄ de equilibrio se incrementan con la presión alcanzando un valor estable a presiones mayores a 250 kPa.

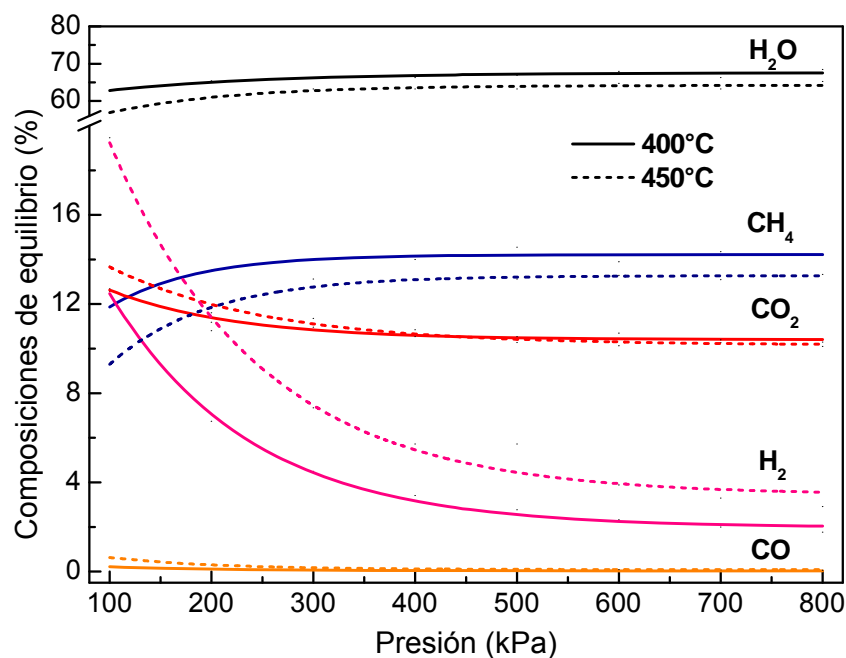


Figura 8. Composiciones de equilibrio de los diferentes compuestos: H₂O, CH₄, CO₂, H₂ y CO, a presiones entre 100-800 kPa y temperaturas de 400-450°C.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

Para el cálculo de la selectividad a CH₄ (S_{CH₄}) y la conversión global de CO se emplearon las siguientes expresiones:

$$S_{e_{CH_4}} (\%) = \frac{CH_{4,OUT}}{CH_{4,OUT} + CO_{OUT} + CO_{2,OUT}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$X_{CO} (\%) = \frac{CO_{IN} - CO_{OUT}}{CO_{IN}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2}$$

donde CO, CH₄ y CO₂ corresponden a la concentración molar de dichos componentes.

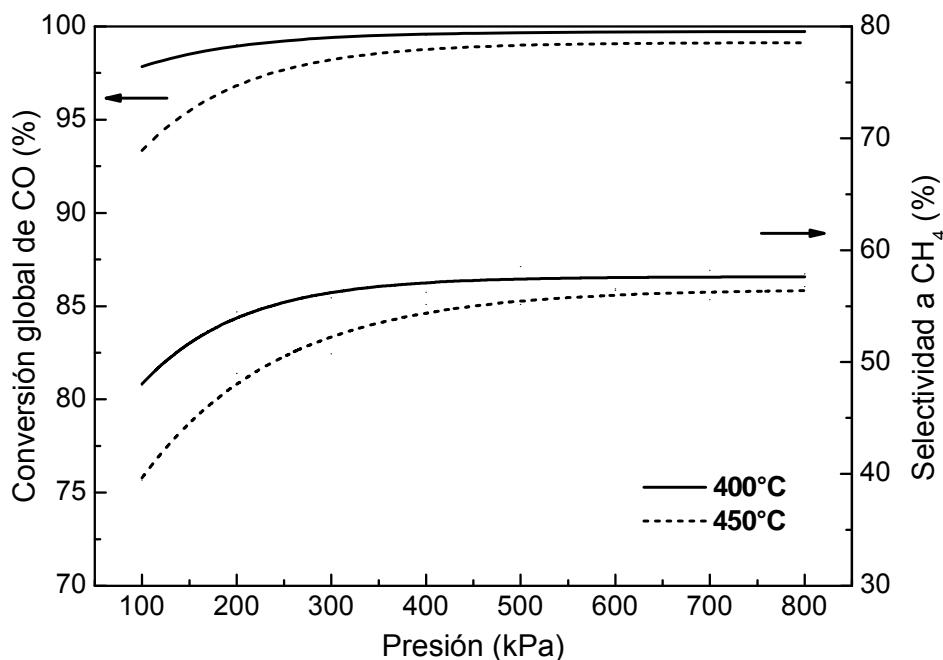


Figura 9. Análisis termodinámico de la X_{CO} y selectividad a CH₄ a diferentes presiones, 400-450°C y alimentando 40 % H₂, 40 % H₂O, 12 % CO₂ y 8 % CO.

En la Figura 9 se presenta la conversión global de CO y la selectividad a metano, a diferentes presiones, entre 400 y 450 °C. Notar que los valores de selectividad hacia la metanación son elevados y están en el orden del 40-57%. En el estudio termodinámico realizado en el Capítulo VI, con H₂O y CO como reactivos, se obtuvieron menores valores

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

de S_{CH_4} ($S_{CH_4}=15-23\%$) (Capítulo VI, Fig. 7). En cualquier caso, el catalizador empleado debería neutralizar la fuerza impulsora hacia la metanación y no promover dicha reacción bajo las condiciones de operación dadas, favoreciendo de ese modo la reacción del gas de agua. Caso contrario, catalizadores tales como, Rh/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, Ru/La₂O₃, Ru/CeO₂, entre otros [13] han mostrado baja eficiencia a la RGA por ser promotores de la reacción de metanación (con valores de selectividad a CH₄ entre 40 y 70%) a 350-400°C y alimentando una corriente con composición similar a la salida de un reformador de metanol (1,3% CO, 12,5% CO₂, 37,5% H₂, 25 % H₂O y N₂ (balance)).

3.3. Evaluación de la RGA en reactor de membrana

Para el estudio del comportamiento del catalizador de Pt en el reactor de membrana, se llevaron a cabo medidas a 400°C y 450°C, en el rango de presiones de 130 kPa a 800 kPa, relación molar de alimentación conteniendo 40 % H₂O, 40 % H₂, 12 % CO₂, 8 % CO, y velocidades espaciales (GHSV) de 5100, 7650 y 10200 h⁻¹. Se utilizó 500 ml/min de N₂ como gas de arrastre para facilitar la permeación del hidrógeno.

La Figura 10 presenta la conversión de CO y la recuperación de H₂ en función de la presión de alimentación (retenido) y de la velocidad espacial, a 400°C y 450°C. Se observa en dicha Figura, que cuando aumenta la presión de alimentación, tanto la recuperación de H₂ como la conversión de CO se incrementan. Esto se debe a que la presión aumenta la permeación de hidrógeno a través de la membrana y a su vez el hidrógeno permeado promueve la conversión de CO hasta valores por encima del equilibrio termodinámico en reactor convencional.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

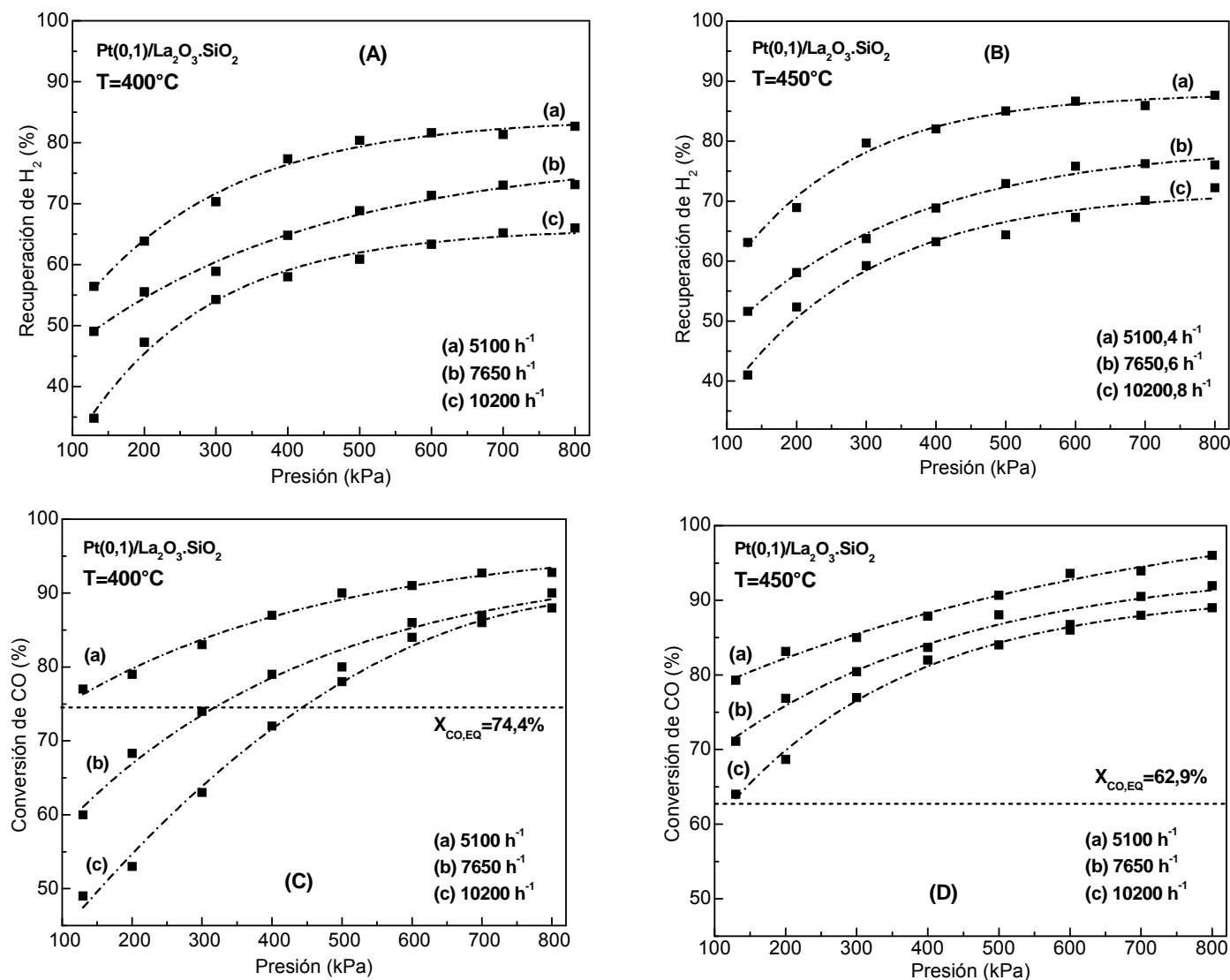


Figura 10. Efecto de la presión y de la velocidad espacial sobre la conversión de CO y la recuperación de H₂ a 400°C (A y C) y 450°C (B y D). Composición de alimentación: 40 % H₂, 40 % H₂O, 12 % CO₂, 8 % CO; F_{SG}=500 NmL/min.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

La caída significativa en la recuperación de hidrógeno a medida que se incrementa la velocidad espacial observada en las Figuras 10A y 10B, se debe a una disminución del tiempo de residencia de los reactivos dentro del reactor. Se observa que a presiones del lado retenido entre 600 y 800 kPa, la recuperación de H₂ varía levemente mientras que el efecto es más significativo sobre la conversión de CO (especialmente a 450°C). Por lo tanto, podría incrementarse aún más la conversión de CO trabajando a presiones mayores a 800 kPa. De cualquier modo, los valores de conversión obtenidos a 800 kPa fueron superiores al 88% a 400°C y a 89% a 450°C. El mejor comportamiento se obtuvo a 800 kPa, 450°C, trabajando a una velocidad espacial de 5100 h⁻¹, donde se logró una conversión de CO de 96% y una recuperación de H₂ de 88%.

Comparando las gráficas a 400°C (A y C) con las de 450°C (B y D), se observa un efecto positivo de la temperatura. Esto se debe principalmente a que a mayor temperatura, aumenta la velocidad de reacción de la RGA y además, incrementa en menor medida la permeación de hidrógeno a través de la membrana. Cabe aclarar y resaltar que en las evaluaciones realizadas alimentando 40 % H₂, 40 % H₂O, 12 % CO₂, 8 % CO, la selectividad hacia la formación de CH₄ observada, fue menor al 0,1%.

4. CONCLUSIONES PARCIALES

El catalizador con 0,1 %p/p de Pt resultó ser el catalizador más activo por gramo de Pt, por lo que fue evaluado en el reactor de membrana alimentando 40 % H₂, 40 % H₂O, 12 % CO₂ y 8 % CO. De las evaluaciones se observó que a 450°C para todas las velocidades espaciales (GHSV=5100, 7651 y 10200 h⁻¹), las conversiones de CO alcanzan y/o sobrepasan los valores de equilibrio al trabajar a presiones mayores a 150 kPa. La evaluación del catalizador alimentando una corriente de composición similar a la salida de

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

un reformador nos permite tener una idea más real de su comportamiento en el proceso de purificación del H₂.

A 450°C, 800 kPa se obtuvieron producciones de H₂ del 1,3 al 1,8 Nm³/h m², en el rango de las velocidades espaciales estudiadas, valores de acuerdo a datos similares reportados en la literatura (Tabla 8, Capítulo VI). Mediante las evaluaciones en reactor de membrana se verifica que el Pt(0,1)/La₂O₃.SiO₂ no promueve la formación de metano, ya que la selectividad máxima de CH₄ observada fue del 0,1%.

CAPÍTULO VII: OPTIMIZACIÓN DE CARGA DE Pt Y EVALUACIÓN EN REACTOR DE MEMBRANA CON ALIMENTACIÓN TIPO SALIDA DE REFORMADOR

REFERENCIAS

- [1] Vidal, H.; Bernal, S.; Baker, R.; Finol, D.; Pérez Omil, J. A.; Pintado, J. M.; Rodríguez-Izquierdo, J. M. *Journal of Catalysis* 183 (1999) 53.
- [2] Irusta, S.; Múnera, J.; Carrara, C.; Lombardo, E. A.; Cornaglia, L. M.. *Applied Catalysis A* 287 (2005) 147.
- [3] Radivojevic, D., Seshan, K., Lefferts, L. *Applied Catalysis A: General* 301 (2006) 51-58.
- [4] Baidya, T., Gayen, A., Hedge, M.S., Ravishankar, N., Dupont, L. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 5262.
- [5] Mi-Young Kim, Se Bi Jung, Min Gyu Kim, Young San You, Jung-Hyun Park, Chae-Ho Shin, Gon Seo. *Catalysis Letters* 129 (2009) 194.
- [6] Sung Su Kim, Hyun Hee Lee, Sung Chang Hong. *Applied Catalysis A: General* 423-424 (2012) 100.
- [7] Goguet, A., Schweich, D., Candy, J-P. *Journal of Catalysis* 220 (2003) 280.
- [8] Rogemond, E., Essayem, N., Fréty, R., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M., Gauthier, C., Mathis, F. *Catalysis Today* 29 (1996) 83.
- [9] Farrauto, R.J. *Chemical Engineering Journal* 238 (2014) 172.
- [10] Azzam, K., Babich, I., Seshan, K.I., Lefferts, L. Development of active, and stable water-gas-shift reaction catalysts for fuel cell applications (Conference Paper) ACS National Meeting, Volume 231 (2006).
- [11] Giunta, P., Amadeo, N., Laborde, M. *Journal of Power Sources* 156 (2006) 489.
- [12] Bi, Y., Xu, H., Li, W., Goldbach, A. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2965.
- [13] Utaka, T., Okanishi, T., Takeguchi, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. *Applied Catalysis A: general* 245 (2003) 343.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

"Es de importancia para quien desee alcanzar una certeza en su investigación,

el saber dudar a tiempo"

Aristóteles. Filósofo griego

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS**1. CONCLUSIONES GENERALES**

Basado en una exhaustiva búsqueda bibliográfica y en experiencias preliminares se decidió encaminar la búsqueda de nuevos catalizadores para la RGA utilizando Rh y Pt como elementos activos. En lo que respecta a soportes para catalizadores de alta temperatura basados en la experiencia del grupo y en lo disponible en la literatura, se optó por utilizar La_2O_3 y un óxido combinado de La_2O_3 y SiO_2 (aerosil) no porosa. Tener presente que la búsqueda se orientó a un catalizador que además de ser activo, selectivo y estable no debía generar metano y tampoco carbón gráfico que tiene una gran afinidad por el Pd deteriorando la aleación de este metal utilizado como base de la membrana permeable al H_2 .

Utilizando la misma carga de metal noble que en trabajos previos de reformado seco de metano, se sintetizó el catalizador $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3(27).\text{SiO}_2$, el cual presentó una elevada actividad (Capítulo III, Figura 8), estabilidad, y no formación de carbón en condiciones de la RGA. A fin de simular su comportamiento en un reactor de membrana se llevó a cabo un minucioso estudio cinético. Empleando una cinética de tipo L-H (Capítulo III, Ec. 5) se obtuvo un muy buen ajuste de los datos cinéticos obtenidos a temperaturas entre 325 y 450°C, con la cual se obtuvieron parámetros con significado físico y con valores comparables a los reportados en bibliografía para sistemas similares.

A diferencia del catalizador de Rh sobre $\text{La}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$, la formulación de Rh sobre La_2O_3 inicialmente más activa, perdió un 54% de actividad en 50 h de reacción. Los experimentos “DRIFTS operando” bajo condiciones de la RGA a 400°C, detectaron especies superficiales completamente diferentes en ambos catalizadores. Sobre el $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$ se observaron señales estables y fuertes de oxicarbonatos mientras que en el otro

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

catalizador estas señales no fueron observadas. De manera similar, en los difractogramas reportados en el Capítulo III (Figs 3 y 4) se observó que el soporte de $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ estaba formado de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de baja cristalinidad y SiO_2 , no presentando reflexiones características de La_2O_3 libre.

Desde el punto de vista catalítico, mediante DRIFTS se observó una gran diferencia debido a la presencia de bandas de compuestos oxigenados que aumentaban con la temperatura y con el tiempo de reacción sobre el catalizador de $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$. Estas señales corresponderían a especies muy estables de formiatos, carbonatos o ambos. La correlación entre la formación y estabilidad de los formiatos y la actividad de la RGA ha sido reportada por varios autores (Capítulo IV, Refs 11, 13, 18 y 19) sugiriendo a la descomposición de los formiatos como la etapa limitante de la RGA. Esto es consistente con el hecho que los formiatos y carbonatos estaban presentes sobre $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$ mientras que estaban ausentes en la formulación muy estable y más ácida de $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{SiO}_2$. En resumen, la desactivación del $\text{Rh}(0,6)/\text{La}_2\text{O}_3$ podría deberse a la gran estabilidad de los compuestos oxigenados, los cuales se retienen fuertemente sobre los sitios activos. Sólo los tratamientos con O_2 diluido o agua son efectivos para quemarlos o descomponerlos, y de esta manera recuperar la actividad catalítica.

En el Capítulo V se estudió el platino como metal noble soportado en $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ y se obtuvo un catalizador con elevada estabilidad para la RGA a 400°C , aún en evaluaciones con varios ciclos de encendido-apagado (Cap V, Fig. 2). Dicho sólido presentó además una muy elevada actividad catalítica en comparación con otros sólidos reportados en la literatura (Cap. V, Tabla 1) y no formó carbón en condiciones de la RGA.

Del análisis de selectividad realizado en condiciones similares a un reactor de membrana, se observó que, a diferencia del catalizador de Rh, el $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ resultó altamente selectivo hacia la RGA. Particularmente, a bajos valores de velocidad espacial,

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

el Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ presentó una selectividad (S_{RGA}) del 99,8%, mientras que para el Rh(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ la selectividad hacia la RGA fue baja ($S_{WGS} = 82,1\%$). Por este motivo, fue seleccionado el catalizador de Pt para ser evaluado en reactor de membrana (Capítulo VI).

Con dicho catalizador de Pt(0,6)/La₂O₃(27).SiO₂ se verificó la necesidad de desarrollar un modelo heterogéneo 1D para simular el comportamiento del sistema catalizador-membrana utilizado para producir hidrógeno 100% puro, variando las condiciones operativas. Dicho modelo permitió predecir la evolución de la conversión de CO y la recuperación de hidrógeno con la velocidad espacial (Cap. VI, Fig. 3), además del efecto del tamaño de catalizador al variar el diámetro promedio un orden de magnitud (20 a 230 μm) (Cap. VI, Fig. 4). Se ha verificado también que al emplear un modelo 1D homogéneo no se logró reproducir el comportamiento del reactor de membrana cuando se utiliza un catalizador con alta actividad. El modelo heterogéneo propuesto resultó muy útil para una mejor comprensión de la cinética y los fenómenos de transporte involucrados en los reactores de membrana, y además, para aplicaciones en procedimientos de escalado y optimización.

Dado que previamente se observó que a presión atmosférica este catalizador no promueve la metanación, se decidió realizar un estudio a mayores presiones.

El catalizador probado en el reactor con una membrana de Pd-Ag auto-soportada y 100% selectiva a hidrógeno, permitió obtener hidrógeno puro y altas conversiones de CO (por encima del 98%). A 450°C y GHSV=6240 h⁻¹, las conversiones de CO alcanzan y/o sobrepasan los valores de equilibrio obtenidos en reactor de flujo convencional, al trabajar el reactor de membrana a 800 kPa (Cap. VI, Fig. 9). Bajo estas condiciones de operación, la recuperación de hidrógeno obtenida fue del 80%, la conversión de CO fue del 92% y la producción de H₂ de 1,18 Nm³/h m². Con dichas evaluaciones en reactor de membrana se

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

verificó que el Pt(0,6)/La₂O₃.SiO₂ no promueve la formación de metano (selectividad máxima de CH₄ de 0,22%) y se obtuvieron resultados comparables a los mejores reactores de membrana reportados en la literatura (Tabla 4, Cap. VI). Además, a diferencia de la mayoría de los datos reportados en bibliografía, nuestro catalizador fue notablemente estable.

Dado que se consiguió un catalizador de Pt con un muy buen comportamiento catalítico, se disminuyó sistemáticamente el contenido de Pt buscando optimizar la carga de metal noble y consecuentemente, disminuir costos. El catalizador con 0,1 %p/p de Pt resultó ser el más activo por gramo de Pt, por lo que fue evaluado en el reactor de membrana, pero entonces con alimentación similar a la salida de un reformador de etanol (40 % H₂, 40 % H₂O, 12 % CO₂, 8 % CO). De las evaluaciones se observó que a 450°C para todas las velocidades espaciales (GHSV=5100, 7650 y 10200 h⁻¹), las conversiones de CO alcanzaron y/o sobrepasaron los valores de equilibrio al trabajar a presiones mayores a 150 kPa. A 450°C, 800 kPa se obtuvieron recuperaciones de hidrógeno del 72 al 88%, conversiones de CO del 87 al 96 % y producciones de H₂ de 1,3 a 1,8 Nm³/h m², valores similares a los reportados en la literatura para membranas autosoportadas (Tabla 4, Capítulo VI). Además, mediante las evaluaciones en reactor de membrana se verificó que el Pt(0,1)/La₂O₃.SiO₂ (al igual que la formulación con 0,6 %p/p de Pt) no promueve la formación de metano, siendo la selectividad máxima de CH₄ observada del 0,1%. Por lo tanto, se logró obtener un catalizador con 0,1%p/p de Pt soportado sobre La₂O₃(27).SiO₂ con elevada actividad, estabilidad, selectividad y con un muy buen comportamiento en reactor de membrana.

En síntesis, durante esta Tesis se logró desarrollar un catalizador que reúne las características de actividad, selectividad, durabilidad y sin formación de carbón, muy perjudicial para las membranas en base a Pd. En este devenir, se logró además contribuir a

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

la dilucidación del mecanismo de desactivación del catalizador de Rh soportado sobre óxido de lantano utilizado en la RGA; además de simular adecuadamente el reactor de membrana utilizado, mediante la selección de un modelo heterogéneo 1D.

2. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir de los resultados mostrados en la tesis se ha propuesto como actividad futura la optimización de la formulación con 0,1%p/p de Pt, planteándose los siguientes objetivos específicos:

- 1) Estudio de diversas variables con el objetivo de incrementar la actividad catalítica de la formulación de Pt por gramo de metal noble, tales como: temperatura de reducción, modificación del pH de la solución de impregnación del precursor, pretratamiento en hidrógeno diluido en inerte (atmósfera menos agresiva que al tratar en H₂ puro) [1, 2].
- 2) Desarrollo de catalizadores bi-metálicos con adición de Co, Re, Ni a las formulaciones de Pt buscando incrementar la dispersión del Pt con un probable incremento de actividad catalítica [3, 4].
- 3) Desarrollo de una técnica de adsorción de CO₂ extremadamente sensible para cuantificar la concentración de sitios básicos superficiales. Estudios preliminares indican que su concentración es muy baja y se requiere incrementar la sensibilidad del sistema utilizado para otros catalizadores [5] en 1 o 2 órdenes de magnitud.
- 4) Construcción y puesta a punto de un sistema de reacción que permita cuantificar los sitios metálicos expuestos en un sistema con carga de 0,1% de Pt o menos. Se utilizará para tal fin la reacción no sensible a la estructura de hidrogenación de ciclohexeno [6]. Esta técnica puede aplicarse tanto a catalizadores frescos reducidos como a usados en reacción.

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5) Optimización del contenido de La_2O_3 del sistema óxido binario con el objetivo de aumentar la actividad y disminuir al mínimo posible la metanación. En el grupo se realizó un estudio similar para el sistema $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ que fue utilizado para el reformado seco de metano [7].

6) Diseño y construcción de un reactor utilizando membranas compuestas sintetizadas por otros integrantes del grupo, para el ensayo final de las mejores formulaciones desarrolladas y caracterizadas en las etapas previas.

7) Estudio del envejecimiento de la membrana compuesta en condiciones de reacción trabajando hasta presiones de 10-14 atmósferas alcanzables con el sistema reaccionante que se utiliza habitualmente. Este es el talón de Aquiles de las membranas reportadas en la bibliografía abierta.

REFERENCIAS

[1] Vidal, H., Bernal, S., Baker, R.T., Cifredo, G.A., Finol, D., Rodriguez-Izquierdo, J.M. Catalytic behavior of lanthana promoted Rh/SiO_2 catalysts: influence of the preparation procedure. *Applied Catalysis A: General* 208 (2001) 111.

[2] Miller, J.T., Schreier, M., Kropf, A.J., Regalbuto, J.R. A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica: 2. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size. *Journal of Catalysis* 225 (2004) 203.

[3] Wang, T., Porosoff, M.D., Chen, J.G. Effects of oxide supports on the water-gas shift reaction over Pt-Ni bimetallic catalysts: Activity and methanation inhibition. *Catalysis Today* (2013). En prensa.

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

- [4] Chayakul, K., Srithanratana, T., Hengrasmee, S. Catalytic activities of Re–Ni/CeO₂ bimetallic catalysts for water gas shift reaction. *Catalysis Today* 175 (2011) 420.
- [5] Díez, V.K., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I. Acid–base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts. *Catalysis Today* 63 (2000) 53.
- [6] Silva, P.P., Silva, F.A., Souza, H.P., Lobo, A.G., Mattos, L.V., Noronha, F.B., Hori, C.E. Partial oxidation of methane using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts – effect of preparation methods. *Catalysis Today* 101 (2005) 31.
- [7] Faroldi, B.M., Lombardo, E.A., Cornaglia, L.M. Ru/La₂O₃–SiO₂ catalysts for hydrogen production in membrane reactors. *Catalysis Today* 172 (2011) 209.