



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS C/M QUÍMICA**

**REACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO SOBRE
ALÚMINA PURA Y MODIFICADA CON CERIA Y ZIRCONIA PARA LAS
REACCIONES DE FORMACIÓN Y REFORMADO DE METANO**

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencias con Mención en Química

YAYNÉ BELTRÁN GUILARTE

CONCEPCIÓN-CHILE

2017

Profesor Guía: Romel Jiménez Concepción
Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

Profesora co- tutora: Gina Pecchi Sánchez
Dpto. de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Concepción



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
PROGRAMA DE DOCTORADO EN
CIENCIAS C/M QUÍMICA



EXAMEN DE GRADO

El día del año 2017, la Srta. Yayne Beltrán Guilarte rindió su examen de grado, presentando su tesis titulada **“Reactividad de Catalizadores de Rh soportado sobre alúmina pura y modificada con ceria y zirconia, para las reacciones de formación y reformado de metano”**

La comisión de examen de grado, constituida de acuerdo al Art. 42 del Reglamento Normativo de la Escuela de Graduados, acordó este examen con calificación

Dr. Romel Jiménez Concepción

Dra. Gina Pecchi Sánchez

Profesor tutor

Profesora co-Tutora

Dra. Catherine Sepúlveda

Dr. Héctor Mansilla

Dr. Francisco Gracia

Miembro comisión

Miembro comisión

Miembro comisión

Concepción,..... del 2017

DEDICATORIA

A mis dos hijos:

Cristian Beltrán Guilarte y Claudia Bárbara Román Beltrán



A una gran mujer que siempre ha estado a mi lado apoyándome,

mi madre, María del Carmen Guilarte Moya

A Dios

“Somos arquitecto de nuestro propio destino”

AGRADECIMIENTOS

Pido disculpa si por mencionar algunos nombres me faltara alguien por citar, solo quiero decirles a todas las personas que de una forma u otra estuvieron involucradas a lo largo de esta larga carrera, desde que comencé los trámites en Cuba hasta el día de hoy, que le agradezco por su ayuda y por su apoyo.

En especial:

A mis tutores Romel Jiménez Concepción y Gina Pecchi Sánchez, por su dedicación y apoyo

Al profesor Patricio Reyes, por confiar en mí.

A mis compañeros de doctorado, por su apoyo en que entendiera y aprendiera la parte química de este doctorado.

A Serguei Alejandro, Verónica Sierra, personas que a lo largo de esta carrera, que penas comienza, me apoyaron y me apoyan.

A todas las personas que hicieron posible la terminación de este trabajo, profesores, técnicos de laboratorio, conserjes.

Y por supuesto sin la economía no hubiera sido posible, agradezco:

A la Beca doctoral y gastos de operación CONICYT 63130013

A los Proyectos FONDECYT 1101005, 1130005

A la Universidad de Concepción por la oportunidad y el apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

CONTENIDO	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Reformado seco de metano o reformado con CO ₂	1
1.1.1 Mecanismos propuestos para el RSM	3
1.2 Metanación o hidrogenación de CO	5
1.2.1 Mecanismos propuestos para la metanación de CO	7
1.3 Catalizadores para las reacciones de RSM y metanación	11
CAPÍTULO 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	15
2.1 Hipótesis	15
2.2 Objetivo general	15
2.3 Objetivos específicos	15
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
3.1 Método de preparación	16
3.1.1 Soportes	16
3.1.2 Catalizadores	19
3.2 Caracterización de los catalizadores	21
3.2.1 Superficie específica BET	21
3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	23
3.2.3 Quimisorción de H ₂ y CO	25
3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
3.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
3.2.6 Difracción de rayos X (DRX)	30
3.2.7 Espectroscopia Infrarrojo “ <i>in situ</i> ”	31
3.3 Ensayos catalíticos	33
3.3.1 Sistema de reacción	34

3.3.2	Procedimiento experimental	36
3.3.2.1	Reacción de reformado seco de metano	36
3.3.2.2	Reacción de metanación de CO	38
3.3.3	Test difusionales	39
3.3.4	Tratamiento de datos cinéticos	40
3.3.4.1	Reacción de reformado seco de metano	41
3.3.4.2	Reacción de metanación de CO. Estimación de parámetros cinéticos	43
CAPITULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA		45
4.1	Caracterización de materiales	45
4.1.1	Análisis textural (S_{BET})	45
4.1.2	Determinación de la dispersión y tamaño medio de partícula del Rh (Quimisorción de H_2 y CO, XPS y TEM)	51
4.1.3	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	54
4.1.4	Difracción de rayos X (DRX)	60
4.1.5	Reducción a temperatura programada (TPR)	65
4.2	Reacción de reformado seco de metano	72
4.2.1	Ensayos para descartar limitaciones difusionales	72
4.2.2	Actividad global. Efecto de la modificación del soporte sobre la conversión del metano	79
4.2.3	Efecto del método de preparación del soporte en la velocidad de reacción expresada por sitio activo	84
4.3	Reacción de metanación de CO	86
4.3.1	Actividad catalítica	87
4.3.1.1	Evaluación de la estabilidad de los catalizadores	87
4.3.1.2	Efecto de la presión parcial de CO, de H_2 y temperatura de reacción	90
4.3.1.3	Efecto del tamaño medio de las partículas de rodio en la reacción de metanación de CO	92
4.3.1.4	Efecto de la cobertura de alúmina con zirconia o ceria (o efecto de la naturaleza del soporte) sobre la reacción de metanación de CO	95
4.3.1.5	Mecanismo de reacción	97
4.3.1.6	Efecto de la presión parcial del H_2O sobre la cinética de	105

	metanación de CO	
4.3.1.7	Validación del mecanismo de reacción. Mediciones infrarrojo "in situ" en celda DRIFTS	109
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		124
BIBLIOGRAFÍA		127
ANEXOS		137
ANEXO A		137
A.1	Moles de H ₂ consumidos y cantidad de Rh reducido a partir de perfiles TPR	137
A.2	Velocidad de reacción. Reactor integral	140
A.3	Determinación de la constante de equilibrio (K_{eq}) para la reacción de reformado seco de metano	144
A.4	Procedimiento para derivar el modelo matemático a usar en los cálculos en la reacción de metanación o hidrogenación de CO	146
ANEXO B		151
B.0	Resultados de las isotermas de adsorción	151
B.1	Ajuste correspondientes a los ensayos cinéticos de metanación	153
B.2	Resultados de los ensayos catalíticos de la metanación de CO	156
ANEXO C		160
C.1	Calibración de los controladores de flujo máscos Brooks serie 5850E	160
C.2	Calibración del TCD y FID	161
ANEXO D		162
D.1	Fotografía del sistema de reacción	162
D.2	Foto del equipo de infrarrojo de transformada de Fourier	163

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO		Pág.
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN		1
Figura 1.1	Esquema general del proceso de metanación	5
Figura 1.2	Influencia de la adsorción disociativa de CO en la actividad catalítica de metales del Grupo VIII para la reacción de metanación de CO	8
Figura 1.3	Conversión de CO y selectividad hacia el CH ₄ sobre catalizadores de Rh en ausencia y en presencia de H ₂ O (30% v/v) en la alimentación. 0.5% p/p Rh/Al ₂ O ₃ , d _p de Rh 1.4 nm, 150 mg de catalizador, composición de alimentación 1 % CO, 50 % H ₂ (balance de He), flujo total: 200 cm ³ min ⁻¹	10
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		16
Figura 3.1	Etapas fundamentales de la preparación de catalizadores de Rh soportados	16
Figura 3.2	Esquema de preparación de los soportes modificados con ceria o zirconia	18
Figura 3.3	Esquema de incorporación de la fase activa	19
Figura 3.4	Esquema del procedimiento de los ensayos de TPR	25
Figura 3.5	Resumen de las reacciones y ensayos catalíticos a desarrollar	33
Figura 3.6	Esquema del sistema de reacción para los ensayos catalíticos	34
Figura 3.7	Esquema del sistema de reacción con las modificaciones necesarias para los ensayos catalíticos de metanación de CO con alimentación de agua	36
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		45
Figura 4.1	Isoterma de adsorción de nitrógeno para el soporte 100%CeO ₂	46
Figura 4.2	Volumen y tamaño de poro determinada por isotermas de N ₂ para los soportes y catalizadores con alúmina pura y modificada con ceria	47
Figura 4.3	Volumen y tamaño de poro determinada por isotermas de N ₂ para los soportes y catalizadores con alúmina pura y modificada con zirconia	49
Figura 4.4	Superficie específica para soportes y catalizadores sobre alúmina modificada con CeO ₂ o ZrO ₂ , normalizada por unidad de masa	50

	de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	
Figura 4.5	Ejemplos de las imagen obtenidas por TEM de catalizadores sobre CeO_2 y ZrO_2	54
Figura 4.6	Bandas XPS asociada a Ce 3d y sus componentes	55
Figura 4.7	Bandas XPS asociada a Rd 3d y sus componentes	59
Figura 4.8	Espectros de Rayos X para los soportes puros $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 y ZrO_2	60
Figura 4.9	Espectros de Rayos X para soportes (a) y catalizadores modificados (b) con ceria	62
Figura 4.10	Espectros de Rayos X para soportes (a) y catalizadores modificados (b) con zirconia	64
Figura 4.11	Perfiles de TPR de los catalizadores con soportes puros, Rh- ZrO_2 , Rh- CeO_2 y Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	66
Figura 4.12	Perfiles de TPR de los catalizadores con soportes modificados con ceria	68
Figura 4.13	Perfiles de TPR de los catalizadores con soportes modificados con zirconia	70
Figura 4.14	Test o Criterio experimental. Efecto del transporte interfacial (a), intraparticular (b) y criterio de Koros y Nowak (c)	73
Figura 4.15	Test de limitación difusional externa o extrapartícula. Relación W/F , g min mL^{-1} , o tiempo de reacción en el reactor constante. Masa de catalizador constante, masa total de la muestra 120 mg, $T = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$, $VE = 4.5 \cdot 10^5 \text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$	74
Figura 4.16	Test de limitación difusional interna o intrapartícula. Masa de catalizador constante (4 mg), masa total de la muestra 120 mg, $T = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$, $F_t = 300 \text{ mL}$, $VE = 4.5 \cdot 10^6 \text{ Lg}^{-1}\text{s}^{-1}$	75
Figura 4.17	Test de limitación difusional para el catalizador Rh- CeO_2 . Condiciones de trabajo: Diluciones (D_c): 1/60, 1/45, 1/30, 1/10 y 1/5. $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$, $T = 500^\circ\text{C}$ y $F_t = 300 \text{ mL min}^{-1}$	77
Figura 4.18	TOF versus tiempo de reacción para distintas diluciones. $T = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$ y $F_t = 300 \text{ mL min}^{-1}$	78
Figura 4.19	Gráficos tipo Arrhenius para el TOF en la reacción de RSM para catalizadores con soporte modificado con ceria (a), con soportes modificados con zirconia (b). $T = 500\text{-}700^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}/P_{\text{He}} = 10/20/70$; $VE = 1.2 \cdot 10^5 \text{ mL h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	82
Figura 4.20	Efecto del método de preparación de los soportes en la velocidad de reacción para el RSM. $T = 500\text{-}700^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}/P_{\text{He}} = 10/20/70$; $VE = 5 \cdot 10^5 \text{ mL h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	85

Figura 4.21	Ensayos realizados para analizar la disminución de la actividad catalítica	88
Figura 4.22	Estudio de la estabilización de los catalizadores en la reacción de metanación. (a) Todos los catalizadores a 250 °C, (b) catalizadores con soporte puro de alúmina. 300 mg de catalizador, 1 % de CO, 5 % de H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL h ⁻¹ g ⁻¹	89
Figura 4.23	Efecto de la presión parcial de CO, de H ₂ y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación de CO, para los catalizadores con soporte puro. 300 mg de catalizador, T: 300 – 200 °C, VE = 4·10 ⁴ mL h ⁻¹ g ⁻¹	91
Figura 4.24	Velocidad de formación de CH ₄ en función del tamaño medio de las partículas de Rh en la metanación de CO. 1 kPa de CO, 10 kPa H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL g ⁻¹ h ⁻¹	94
Figura 4.25	Efecto de la naturaleza del soporte y del grado de interacción Rh-soporte sobre la actividad para la metanación de CO. 300 mg de catalizador, 1 kPa de CO, 10 kPa de H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL h ⁻¹ g ⁻¹	97
Figura 4.26	Mecanismo de disociación del CO con hidrógeno	98
Figura 4.27	Comparación de las velocidades experimental con las calculadas (Ecuación 4.2) 270 °C (◇), 250 °C (□), 230 °C (●) y 200°C (Δ). 300 mg de catalizador, 1-5 kPa de CO, 5-15 kPa de H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL h ⁻¹ g ⁻¹	101
Figura 4.28	Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos determinados por la ecuación 4.2, k _{app} (□) y K _{CO} (Δ) para el catalizador Rh-γAl ₂ O ₃ . 300 mg de catalizador, 1-5 kPa de CO, 5-15 kPa de H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL·h ⁻¹ ·g ⁻¹	104
Figura 4.29	Actividad catalítica expresada en términos de TOF de formación de CH ₄ antes, durante y después de adicionar agua sobre catalizadores de Rh soportados sobre alúmina. 3 kPa de CO, 10 kPa de H ₂ , T = 250 °C, VE = 4·10 ⁴ mL g ⁻¹ h ⁻¹	106
Figura 4.30	Actividad catalítica en términos de TOF de formación de metano en función de la presión de alimentación del agua. 1 kPa de CO, 10 kPa de H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL g ⁻¹ h ⁻¹	107
Figura 4.31	Comparación de las TOF _{CH4} obtenidas experimentalmente con las calculadas a partir del modelo (ecuación 4.2) a 250°C (▲) y 280°C (●) para Rh-γAl ₂ O ₃ -3 nm (a) y Rh-γAl ₂ O ₃ -1 nm (b). P _{CO} : 1-3 kPa, P _{H2} = 10 kPa	111
Figura 4.32	Comparación de los valores de TOF de formación de metano obtenidos experimentalmente con las calculados con los modelos V1 (Tabla 4.20) y V2 (Tabla 4.21) a 250°C (▲) y 280°C (●) para Rh-γAl ₂ O ₃ -1nm. P _{CO} : 1-3 kPa, P _{H2} = 10 kPa	113
Figura 4.33	Relación tipo Arrhenius y Van't Hoff de los parámetros cinéticos	114

	del modelo V1. (◆) K_{CO} , (■) K_{H_2O} y (▲) α_1 en función de la temperatura	
Figura 4.34	Relación tipo Arrhenius y Van't Hoff de los parámetros cinéticos del modelo V2. (◆) K_{CO} , (●) β_2 y (▲) α_2 en función de la temperatura	115
Figura 4.35	Efecto de la presión parcial del H_2 sobre la banda de CO lineal en los ensayos de infrarrojo	117
Figura 4.36	Efecto de la presión parcial del H_2 en la cobertura y el TOF de formación de metano determinados por ensayos de operando DRIFTS	118
Figura 4.37	Mediciones DRIFTS "in situ". Efecto de la presión parcial del H_2O alimentada como reactante sobre la TOF de formación de metano para diferentes tamaños medios de partículas de Rh	119
Figura 4.38	Efecto de la presión parcial del hidrógeno y del agua alimentada como reactante en la cobertura de CO	120
Figura 4.39	Isotermas de adsorción de CO sobre el catalizador Rh- γ - Al_2O_3 -3nm usando los datos de las mediciones de IR "in situ" (10 kPa de H_2)	121
Figura 4.40	Modelo de Langmuir linealizado para las mediciones de IR "in situ" sobre el catalizador Rh- γ - Al_2O_3 -1nm. 10 kPa H_2	121
Figura 4.41	Gráfico K_{CO} versus $1000K/T$ para el cálculo del calor de adsorción promedio de la reacción de metanación de CO sobre el catalizador Rh- γ - Al_2O_3 -1nm. T = 200–360 °C, Datos obtenidos de las mediciones de infrarrojo "in situ" (10 kPa H_2)	122
ANEXOS		137
ANEXO A		137
Figura A.1.1	Perfil TPR de CuO. Muestra $m_{CuO} = 30$ mg. Gas <i>carrier</i> : Helio, F_{He} : 30 $ML\ min^{-1}$, Velocidad de calentamiento: 10 °C min^{-1} y gas para el TPR: H_2/Ar	138
Figura A.4.1	Mecanismo de disociación del CO con hidrógeno	146
ANEXO B		151
Figura B.2.1	Influencia de la presión parcial de CO, de H_2 y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación, para los catalizadores con soporte puro. 300 mg de catalizador, T:300–200 °C, VE = $4 \cdot 10^4\ mL\ h^{-1}\ g^{-1}$	156
Figura B.2.2	Influencia de la presión parcial de CO, de H_2 y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación, para los catalizadores Rh-100% ZrO_2 y Rh-50% ZrO_2 . 300 mg de catalizador, T: 300–200 °C, VE = $4 \cdot 10^4\ mLh^{-1}g^{-1}$	157

Figura B.2.3	Influencia de la presión parcial de CO, de H ₂ y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación, para los catalizadores Rh-100%CeO ₂ y Rh50%CeO ₂ . 300 mg de catalizador, T: 300–200 °C, VE = 4·10 ⁴ mL h ⁻¹ g ⁻¹	158
ANEXO C		160
Figura C.1.1	Calibración de los controladores utilizados en los experimentos de evaluación catalítica	160
Figura C.2.1	Calibración del CO y CH ₄ para mediciones en el TCD	161
Figura C.2.2	Calibración del CH ₄ para mediciones en el FID	161
ANEXO D		162
Figura D.1	Instalación experimental utilizada en los experimentos de evaluación catalítica de reformado seco de metano e hidrogenación de CO. (1). Bombona de gases, (2). Controladores máxicos de flujo, (3). Horno y reactor de cuarzo, (4). Cromatógrafo de gases	162
Figura D.2	Equipo de infrarrojo de transformada de Fourier:	163



ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
Tabla 1.1 Resultados de catalizadores de Rh/soporte	13
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
Tabla 3.1 Óxidos puros	17
Tabla 3.2 Alúmina modificada con ceria	17
Tabla 3.3 Alúmina modificada con zirconia	17
Tabla 3.4 Catalizadores de Rh soportados en óxidos puros	20
Tabla 3.5 Catalizadores de Rh soportados en alúmina modificada con ceria	20
Tabla 3.6 Catalizadores con soportes de alúmina modificados con zirconia	20
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA	45
Tabla 4.1 Dispersión y diámetro medio de partícula de Rh para los catalizadores con ceria por quimisorción de H ₂ , TEM y XPS	52
Tabla 4.2 Dispersión y diámetro medio de partícula de Rh para los catalizadores con zirconia por quimisorción de CO, TEM y XPS	53
Tabla 4.3 Energía de enlace (B.E) de los catalizadores modificados con ceria	56
Tabla 4.4 Razón atómica superficial y "bulk" de los catalizadores modificados con ceria	57
Tabla 4.5 Energía de enlace (B.E) de los catalizadores modificados con zirconia	58
Tabla 4.6 Razón atómica superficial y "bulk" de los catalizadores modificados con zirconia	59
Tabla 4.7 Diámetro de partícula de CeO ₂ determinado por la ecuación de Scherrer	63
Tabla 4.8 Dispersión de ZrO ₂ a partir del análisis de XPS	65
Tabla 4.9 Consumo de H ₂ y porcentaje de reducción de Rh determinados a partir de los análisis de TPR	67
Tabla 4.10 Consumo de H ₂ y porcentaje de reducción de Rh determinados a partir de los análisis de TPR de los catalizadores con soportes modificados con ceria	69
Tabla 4.11 Consumo de H ₂ y porcentaje de reducción de Rh determinados a partir de los análisis de TPR de los catalizadores con soportes	71

	modificados con zirconia	
Tabla 4.12	Velocidad espacial, tiempo de reacción (1/VE) y TOF para distintas diluciones intrapartículas. $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 5$ kPa, $T = 500$ °C, $F_t = 300$ mL min ⁻¹	77
Tabla 4.13	Actividad catalítica de catalizadores de Rh soportados en Al ₂ O ₃ modificada con CeO ₂ en el RSM. $T = 500-700$ °C; $P_{CH_4}/P_{CO_2}/P_{He} = 10/20/70$; $VE = 1.2 \cdot 10^5$ mLh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	79
Tabla 4.14	Actividad catalítica de catalizadores de Rh soportados en Al ₂ O ₃ modificada con ZrO ₂ en el RSM. $T = 500-700$ °C; $P_{CH_4}/P_{CO_2}/P_{He} = 10/20/70$; $VE = 1.2 \cdot 10^5$ mLh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	81
Tabla 4.15	Resultados de la dispersión y energía de activación para los catalizadores con soportes con 50 % de cobertura de ceria preparados por "grafting" e impregnación	86
Tabla 4.16	Nomenclatura especial para el análisis comparativo con respecto al efecto del tamaño medio de partículas de rodio	93
Tabla 4.17	Parámetros cinéticos calculados para el mecanismo de reacción representado en la Figura 4.26	100
Tabla 4.18	Parámetros termodinámicos y energía de activación determinados para la reacción de metanación de CO para los catalizadores modificados con zirconia (a) y los catalizadores modificados con ceria (b)	102
Tabla 4.19	Ajuste de parámetros cinéticos del modelo representado por la ecuación 4.2 para los catalizadores Rh- γ -Al ₂ O ₃ -3nm y Rh- γ -Al ₂ O ₃ -1nm	111
Tabla 4.20	Modelos obtenidos a partir de las variaciones propuestas para el mecanismo representado en la Figura 4.26 para la reacción de metanación de CO	112
Tabla 4.21	Ajuste de parámetros cinéticos para la V1 para el catalizador Rh- γ -Al ₂ O ₃ -1nm	112
Tabla 4.22	Ajuste de parámetros cinéticos para la V2 para el catalizador Rh- γ -Al ₂ O ₃ -1nm	113
Tabla 4.23	Resumen de parámetros termodinámicos y energía de activación para las dos variantes aplicadas al mecanismo de reacción para el catalizador Rh- γ -Al ₂ O ₃ -1nm	115
Tabla 4.24	Condiciones usadas para desarrollar los ensayos infrarrojo "in situ" o ensayos operando DRIFTS	117
Tabla 4.25	Parámetro cinéticos determinados para el ajuste del modelo V2	123
	ANEXOS	137
	ANEXO A	137

Tabla A.1.1	Resultados obtenidos a partir del perfil TPR de CuO	139
Tabla A.1.2	Resultados obtenidos a partir del perfil TPR de los catalizadores	139
Tabla A.3.1	Tabla de propiedades termodinámicas en condiciones estándar	144
Tabla A.3.2	Valores calculados de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas	146
ANEXO		151
Tabla B.0	Superficie específica, volumen y radio medio de poro del soporte de alúmina pura y el catalizador Rh- γ Al ₂ O ₃	151
Tabla B.0.1	Superficie específica, volumen y radio medio de poro de los soportes de alúmina modificados con ceria	151
Tabla B.0.2	Superficie específica, volumen y radio medio de poro de los catalizadores con soportes de alúmina modificados con ceria	152
Tabla B.0.3	Superficie específica, volumen y radio de medio de poro de los soportes de alúmina modificados con zirconia	152
Tabla B.0.4	Superficie específica, volumen y radio medio de poro de los catalizadores con soportes de alúmina modificados con zirconia	153
Tabla B.1.1	Resultados del ajuste de los datos cinéticos para los catalizadores con soporte puro	154
Tabla B.1.2	Resultados del ajuste de los datos cinéticos para los catalizadores con soporte modificado con zirconia y ceria	155
Tabla B.2.1	Resultados de los ensayos cinéticos. Efecto del tamaño medio de las partículas. T = 250 y 280 °C, 1 y 3 kPa de CO y 10 kPa de H ₂ , VE = 4·10 ⁴ mL h ⁻¹ g ⁻¹	159

RESUMEN

El reformado seco de metano (RSM) y la metanación de CO, son reacciones catalizadas muy estudiadas porque ofrecen alternativas energéticas con positivo impacto medioambiental a una logística como la de Chile, donde la biomasa representa la potencial materia prima de un proceso neutro en gases de efecto invernadero, y la red de gases operativa permitiría distribuir el CH₄ producido. El objetivo principal de esta investigación fue evaluar el efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad intrínseca de catalizadores de Rh soportado, en las reacciones de formación y reformado seco de CH₄, considerando que ambas reacciones, junto a la de desplazamiento de gas de agua (en inglés “*water gas shift*”, siglas WGS), están termodinámicamente relacionadas. Para ello se evaluaron 12 catalizadores de Rh, sobre diferentes soportes puros (γ -Al₂O₃, CeO₂ y ZrO₂) y sobre soportes de γ -Al₂O₃ modificada con Ce o Zr. Los materiales fueron caracterizados por adsorción de N₂ a 77 K, TPR, quimisorción de H₂ o CO, TEM, XPS, DRX y mediciones DRIFTS “*in situ*”.

Se estudió la cinética de la reacción de RSM entre 500 y 700°C (CH₄/CO₂/He = 10/20/70), confirmándose que la actividad catalítica expresada por sitio de Rh expuesto (TOF) depende del grado de coordinación de los átomos de Rh en la superficie del catalizador, determinado por la dispersión metálica, pero no depende del grado de interacción Rh- γ Al₂O₃. Se observó una mayor actividad de la superficie de Rh en partículas más pequeñas, donde la mayor proporción de átomos en bordes y esquinas explica el menor grado de coordinación promedio del Rh expuesto.

Los ensayos cinéticos para la metanación de CO (200-360°C, 1-5 kPa de CO y 5-25 kPa de H₂) demuestran que la TOF se ve afectada negativamente por la P_{CO} y positivamente por la P_{H₂}, con E_a aparente entre 56–108 kJ mol⁻¹. Se observó un efecto de la naturaleza del soporte y del tamaño medio de los clúster de Rh sobre la TOF, confirmando la sensibilidad estructural de esta reacción sobre el Rh. En las condiciones estudiadas, el CO adsorbido resultó ser la especie más abundante en superficie, no así las especies H* y H₂O*, lo que fue corroborado al combinar resultados de estudios cinéticos en reactor de lecho fijo con mediciones DRIFTS “*in situ*”. Se observó un efecto más significativo de la P_{H₂O} (un producto de la reacción) sobre la velocidad de formación de metano, para el catalizador con tamaño de partícula promedio de Rh de 1nm, que para el de 3nm, lo que sugiere que la sensibilidad de la cinética a la concentración de agua depende del grado de coordinación de los átomos de Rh en superficie. Un posible mecanismo que explicaría esta sensibilidad de la cinética a la P_{H₂O}, cuando el agua adsorbida no forma parte del balance de sitios en un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood, considera la reversibilidad del paso cinéticamente relevante, donde el CO se disocia mediante doble asistencia de hidrógeno.

ABSTRACT

Dry reforming of methane (DRM) and CO methanation are very studied catalytic reactions because they offer energy alternatives with a positive environmental impact to a logistics like Chile, where biomass represents the potential raw material of a neutral process in gases Greenhouse gas, and the operational gas network would allow the CH₄ produced to be distributed. The main objective of this research was to evaluate the effect of the nature of the support on the intrinsic activity of supported Rh catalysts in the formation reactions and dry reforming of CH₄, considering that both reactions, together with the water gas shift (WGS), are thermodynamically related. For this purpose, 12 Rh catalysts on different pure support (γ -Al₂O₃, CeO₂ and ZrO₂) and on Ce or Zr modified γ -Al₂O₃ supports were evaluated. The materials were characterized by adsorption of N₂ at 77 K, TPR, H₂ or CO chemisorption, TEM, XPS, DRX and DRIFTS measurements in situ.

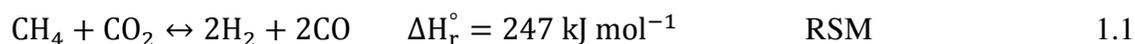
The kinetics of the DRM reaction between 500 and 700 ° C (CH₄/CO₂/He = 10/20/70) was studied, confirming that the catalytic activity expressed by exposed Rh site (TOF) is dependent on the coordination degree of the Rh atoms at the catalyst surface, determined by the dispersion metallic, but does not depend on in degree of Rh- γ -Al₂O₃ interaction. Higher Rh surface activity was observed in smaller particles, where the higher proportion of atoms at edges and corners explains the lower degree of average coordination of exposed Rh.

Kinetic test for the methanation of CO (200-360 ° C, 1-5 kPa CO and 5-25 kPa H₂) show that the TOF is negatively affected by P_{CO} and positively by P_{H₂}, with apparent E_a between 56-108 kJ mol⁻¹. An effect of the nature of the support and the average size of the Rh cluster on the TOF was observed, confirming the structural sensitivity of this reaction on Rh. In the studied conditions, CO adsorbed proved to be the most abundant species on the surface, but not H* and H₂O* species, which was corroborated by combining results from kinetic studies in a fixed-bed reactor with DRIFTS measurements in situ. A more significant effect of P_{H₂O} (a reaction product) on the rate of methane formation was observed for the catalyst with an average particle Rh size of 1nm, than for the catalyst of 3 nm, suggesting that the sensitivity of the kinetics at the water concentration depends of the degree of coordination of the surface Rh atoms. A possible mechanism that would explain this kinetic sensitivity to P_{H₂O}, when adsorbed water is not part the site balance in a Langmuir-Hinshelwood type model, considers the reversibility of the kinetically relevant step, where CO is dissociated by double assistance of hydrogen.

Hoy en día, disminuir la emisión de gases contaminantes al medio ambiente, como el CO, CH₄ y CO₂, es uno de los mayores desafíos para la industria y la sociedad. En la actualidad se realiza un gran esfuerzo para disminuir su producción y liberación a la atmósfera, por lo que los procesos que implican la producción y almacenamiento de estos gases son objeto de gran interés [1-3]. La transformación de estos gases a moléculas de alto valor agregado está llamado a ser un proceso de suma importancia para controlar sus emisiones a la atmósfera, y el CH₄ puede ser utilizado en las industrias químicas y petroquímicas para el ahorro del consumo de gas natural [1]. La posibilidad de transformar H₂ y CO₂ a CH₄ se convierte en una alternativa real desde un punto de vista medioambiental y ecológico. Entre los procesos que se estudian en la actualidad se encuentran el reformado seco de CH₄ y la metanación de CO.

1.1 Reformado seco de metano o reformado con CO₂

El reformado seco de metano (RSM) (Ecuación 1.1) es una reacción levemente más endotérmica que el reformado de metano con vapor, favorecida a altas temperaturas y bajas presiones; por lo que puede usarse como almacenamiento energético y como sistema de transmisión de energía química. La energía almacenada en forma de gas de síntesis puede transportarse por tuberías y liberarse en otro lugar por la reacción inversa, la metanación de CO [4-6].

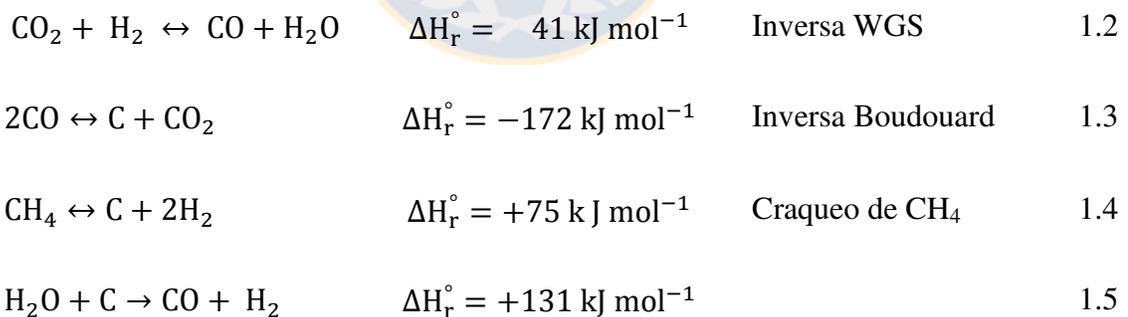


El proceso RSM es de interés tanto tecnológico como ambiental [7, 8] y produce un gas de síntesis con una relación H₂/CO ≈ 1 [9], útil para la síntesis de Fischer Tropsch [10-12], como para la producción de productos básicos como metanol y amoníaco [12]. El RSM también es una alternativa interesante en zonas donde la disponibilidad de agua es limitada [13] y podría resultar una opción económicamente atractiva en yacimientos petrolíferos donde actualmente el gas natural se considera un residuo, o en los

yacimientos remotos de gas natural, muchos de los cuales contienen grandes cantidades de CO₂, que debe ser separado y almacenado antes de transportar el gas natural hasta otro lugar. Por medio de este proceso, el CO₂ no tendría que ser eliminado [13-16] y se estaría usando como materia prima para un producto de mayor valor agregado.

De forma general, el RSM puede resultar viable siempre que haya una fuente de CO₂ disponible, tal como en la industria petroquímica o metalúrgica, al procesar efluentes de gases ligeros con corrientes de CO₂ residuales, o en el tratamiento de biogás, resultante de la digestión anaerobia de residuos de vertederos e industriales [17]. Además, resulta ser una ruta más conveniente, en cuanto a costo, ya que el CH₄ y CO₂ se encuentran disponibles a bajo costo, como por ejemplo en el biogás (50 – 75 % de CH₄, 25 – 45 % de CO₂, < 1 % de H₂S, < 2 % H₂, < 2 % O₂ y < 2 % N₂) [18-21]. Esta es una gran ventaja medioambiental, ya que se estarían consumiendo dos gases de efecto invernadero: CO₂ y CH₄, lo que conduciría a una disminución de la tasa de calentamiento global, reducción del cambio climático y logrando un balance neutro del carbono [7, 12, 22]. Otra ventaja es que la materia prima proviene de recursos renovables, ya que el biogás se puede obtener a partir de la digestión anaeróbica de biomasa [12].

Esta reacción está acompañada de otras reacciones secundarias [9, 12]



A temperaturas inferiores a 800 °C es posible que ocurra la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (Ecuación 1.2) inversa de la reacción de “*water gas shift, WGS*”; responsable de un costo adicional en el reformado con vapor [18-20, 23], y produce un gas de síntesis con una relación H₂/CO igual o menor a la unidad, favorable para la producción de aldehídos y alcoholes a través de la hidroformilación y

responsable de la mayor conversión de CO_2 frente a CH_4 , observada en muchos estudios en rango de temperatura de 600–800 °C.

En condiciones estequiométricas y temperaturas inferiores a 700 °C la formación de coque es debido a la reacción inversa de Boudouard (ecuación 1.3). Sin embargo, a temperaturas altas pierde importancia por su carácter exotérmico, teniendo lugar la gasificación de carbono con CO_2 (reacción de Boudouard).

A elevada temperatura se produce la formación de coque debido al craqueo de CH_4 (Ecuación 1.4), la más favorecida y principal causante de formación del coque [18-20, 24, 25]. Se espera que el carbón sea eliminado por reacción con el CO_2 y con H_2O producto de la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua según la ecuación 1.5.

Si la descomposición del CH_4 (Ecuación 1.4) ocurre mucho más rápido que la eliminación del carbón formado (Ecuaciones 1.3 y 1.5) se producirá la desactivación del catalizador, el principal problema que dificulta el desarrollo del RSM. Los catalizadores pueden ser desactivados debido a la formación de carbono [12, 26, 27], sinterización a alta temperatura [12, 28] u oxidación de los sitios metálicos [12, 29]. Los metales nobles soportados pueden proporcionar un buen rendimiento catalítico en términos de actividad, selectividad y resistencia a la deposición de carbono [12].

1.1.1 Mecanismos propuestos para el RSM

Es amplia la información existente en cuanto al mecanismo del RSM. Los estudios coinciden en que la activación de CH_4 ocurre vía adsorción disociativa en la superficie metálica, para formar H_2 y especies CH_x adsorbidas, comprobada como la única etapa cinéticamente relevante (tanto para el RSM como para el reformado con vapor de agua) [29, 30].

Otros estudios también reportan diferencia de actividad del Rh debido a la naturaleza del soporte [31] sin hacer referencia a la dispersión del Rh [8, 30]. Al co-reactivo (CO_2) no se le atribuye ningún efecto cinético; sin embargo, estudios del RSM indican que para

razones CO_2/CH_4 menores a 1, el CO_2 puede afectar la cinética debido a la competencia por los sitios activos [30, 32], sin acuerdo respecto del mecanismo de activación del CO_2 . Wei e Iglesia [30] y Rostrupnielsen y Hansen [27] plantean que el CO_2 se disocia en CO y O adsorbido, el cual reacciona con las especies CH_x para formar CO e H_2 . Mientras Mark y Maier [33] y Erdöhelyi *et al* [31] sugieren un mecanismo tipo Eley Rideal, en el cual las especies que resultan de la disociación de CH_4 reaccionan directamente con el CO_2 en fase gas para formar CO.

Estas diferencias aparecen cuando no se consideran importantes aspectos como el efecto de la dispersión de la fase activa, la eliminación de efectos de transporte e incorporación de una corrección por aproximación al equilibrio, o bien el uso de velocidades espaciales lo suficientemente altas para evitar conversiones cercanas a las controladas por el equilibrio.

Por las razones anteriormente presentadas, el mecanismo más aceptado en la actualidad es el planteado por Wei e Iglesia [8, 30] que considera que la dispersión del Rh juega un papel decisivo en la actividad del RSM y que la actividad catalítica es independiente del tipo de soporte. Estos investigadores reportan que la actividad depende del tamaño de las partículas del Rh, y que el soporte podría afectar la actividad catalítica solo de forma indirecta incidiendo sobre la dispersión del metal. Wei e Iglesia [8, 30], teniendo en cuenta que la adsorción disociativa del CH_4 (activación del enlace C-H) sobre el Rh es la única etapa limitante, proponen y comprueban que este mecanismo responde a una ley de velocidad de reacción de primer orden con respecto al CH_4 (ecuación 1.6).

$$r_f = k \cdot P_{\text{CH}_4} \quad 1.6$$

Donde:

r_f : Velocidad de reacción en sentido de los productos

k : Constante de velocidad

P_{CH_4} : Presión parcial de CH_4

En el Capítulo 3 y los Apéndices se detalla el procedimiento para realizar los cálculos de la actividad de los catalizadores en términos de velocidad específica por átomos de Rh (TOF) teniendo en consideración las ecuaciones 1.6.

1.2 Metanación o hidrogenación de CO

En la reacción de metanación se produce la conversión de CO en una molécula de alto valor agregado, además de convertir el H₂ en una fuente de energía más fácilmente explotable, como es CH₄ [1]. Se propone que el H₂ requerido puede obtenerse en industrias que producen un exceso de H₂ o por electrólisis del agua y la energía eléctrica suministrada por medio de procesos verdes (paneles solares, eólica, biomasa, etc.) (Figura 1.1).

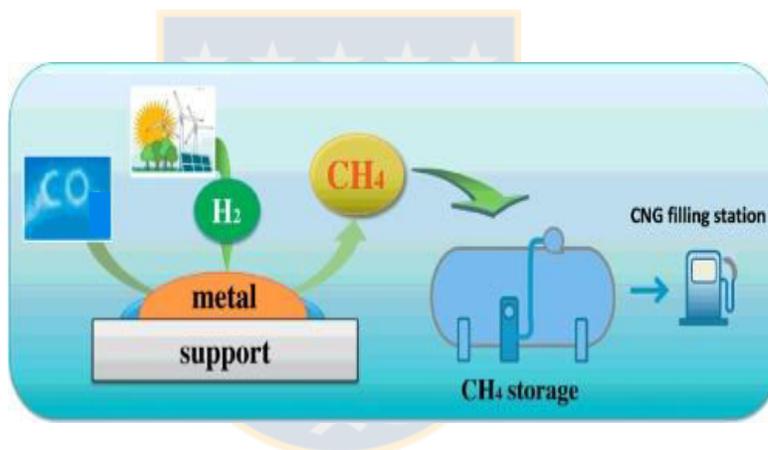
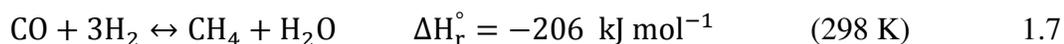


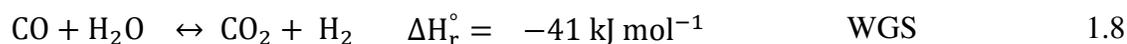
Figura 1.1 Esquema general del proceso de metanación. Fuente: internet

La hidrogenación de CO o CO₂ no son muy diferentes entre sí, la diferencia está en la disociación de uno u otro gas y luego se plantea el mismo mecanismo de reacción. La metanación de CO (Ecuación 1.7) fue descrita por Sabatier hace más de 100 años, usando catalizadores de Ni [23, 25, 34-36].



Esta reacción es altamente exotérmica, favorecida a baja temperatura (menor que 565 °C) y alta presión [34, 36, 37]. Además, lleva asociada otras reacciones paralelas

indeseadas, como lo es la reacción inversa de Boudouard (ecuación 1.3) que produce depósitos de carbono que puede desactivar los catalizadores, sin embargo, esta reacción toma importancia a temperaturas superiores a 430 °C [38]. Otra reacción paralela que puede ocurrir es la reacción de "Water Gas Shift" (por sus siglas en inglés, WGS), ecuación 1.8 (inversa de la Ecuación 1.2).



La reacción de metanación de CO tiene múltiple aplicaciones en distintos procesos industriales, como etapa de purificación, reacción secundaria o una etapa más de un proceso industrial [25, 34]. Muchas investigaciones dan indicios de que esta reacción a baja temperatura será una solución para el control de las emisiones crecientes de CO, sin embargo, debe conseguirse óptimas condiciones de reacción catalítica (temperatura, presión, naturaleza del catalizador, promotor de catalizadores) [6].

La metanación ocurre como reacción secundaria no deseada en los procesos de Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol. En ambos procesos se obtienen productos importantes como la gasolina, alcanos, alquenos y compuestos oxigenados entre otros y a partir del metanol: ácidos tereftálico (en este caso el metanol es una de las materias primas que se usan en algunos de los procesos de producción de este ácido), ácido acético, alcoholes, formaldehídos, metil metacrilato, eteno y propeno entre otros [34, 39].

La metanación a partir de CO ha sido estudiada utilizando una amplia variedad de catalizadores [40], con un marcado efecto en las propiedades de los catalizadores sobre la conversión de los reactantes y la selectividad hacia la producción del CH₄ [41]. Algunos de los catalizadores que se han investigado están basados en Ru, Rh, Ni, Pt, Co y Pd y entre los soportes más estudiados se encuentran la Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, TiO₂ y SiO₂ [37, 42-45]. En general la reacción de metanación es catalizada por los metales del grupo 8-10 de la tabla periódica [37]. Los metales soportados han mostrado la mayor actividad para la reacción de metanación, donde el efecto del tamaño medio de partícula del metal y la naturaleza del soporte sobre la actividad, selectividad y estabilidad catalítica siguen siendo un aspecto fundamental con resultados contradictorios [46].

La actividad de estos catalizadores se ha relacionado con la entalpía de adsorción de los reactantes, como con la energía de disociación del enlace de la molécula adsorbida de CO en la superficie [40, 47-49]. Entre los metales nobles, el Rh es uno de los que muestra mayor actividad, con un calor de adsorción óptimo de CO de alrededor de 120 kJ mol⁻¹. La barrera para la disociación de CO y la estabilidad de los intermediarios principales sobre la superficie, son propiedades importantes de la superficie catalítica, las cuales determinan la actividad en la metanación [41, 47]. La energía de disociación de los reactantes puede cambiar con el tamaño medio de las partículas metálicas, con el grado de cobertura de la superficie [50] y también con la naturaleza del soporte [40, 51, 52]. Por otro parte, la reactividad de los intermediarios en la superficie depende de la fuerza con la cual estas especies son adsorbidas en la superficie del metal, que varía con el grado de coordinación de los átomos del metal en la superficie del catalizador.

Esta reacción tienen cada vez más importancia debido a que es una de las etapas de obtención de gas natural sintético a partir de carbón, ya que las reservas de petróleo y gas natural son limitadas y menos cuantiosas que las del carbón. Debido a esto, hay gran interés en definir los parámetros y condiciones de operación adecuadas para obtener una elevada conversión y selectividad, sin reacciones secundarias en paralelo.

Esta reacción puede ser utilizada para remover las trazas de CO en las plantas de amoníaco o en las celdas de pilas de combustible de electrolito de polímero donde el CO es un veneno [53-55]. Además, se hace necesaria la comprensión detallada de este proceso puramente científico, siendo una de las reacciones catalíticas más simples y sirviendo como banco de pruebas para la comprensión fundamental de la catálisis heterogénea [56].

1.2.1 Mecanismos propuestos para la metanación de CO

En la actualidad no hay claridad sobre la naturaleza de los compuestos intermedios que intervienen en el proceso de reacción y en el esquema de la formación de CH₄ [36]. La diversidad entre los mecanismos se basa principalmente en las diferentes condiciones de operación o en los catalizadores [36].

Sobre el mecanismo involucrado en esta reacción sobre metales del Grupo VIII soportados, existe consenso sobre la existencia de dos características intrínsecas a los sitios activos metálicos que definen el mecanismo de reacción: (1) la barrera energética a vencer para disociar la molécula de C-O y (2) la estabilidad de los intermediarios reactivos en la superficie.

En estudios DFT (*Density Functional Theory*), Andersson *et al.* [47] lograron avances en la materia al analizar diversos metales del grupo VIII soportados en alúmina estabilizada con MgO. Ellos analizaron el efecto que genera en la actividad catalítica la adsorción disociativa de CO para cada superficie metálica (Figura 1.2).

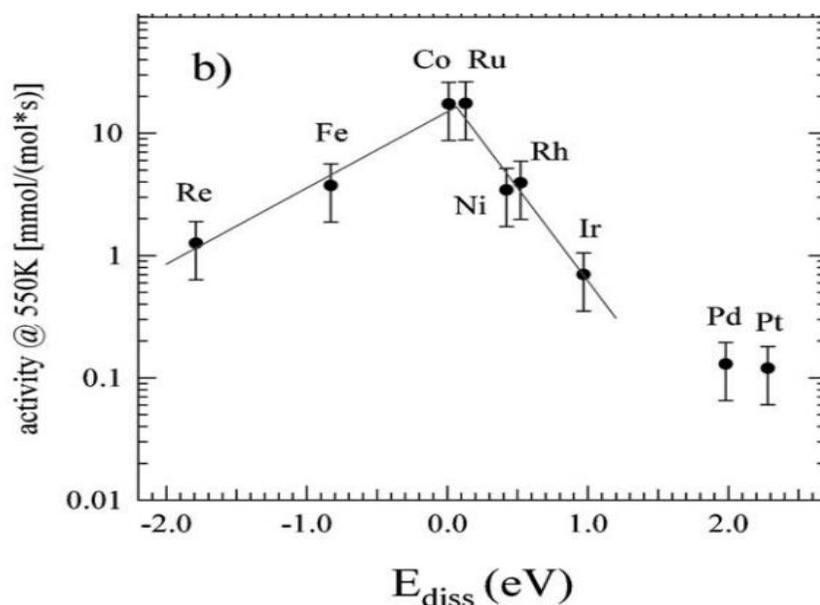


Figura 1.2 Influencia de la adsorción disociativa de CO en la actividad catalítica de metales del Grupo VIII para la reacción de metanación de CO [47]

En la Figura 1.2 se observa que el rodio es uno de los metales más activos en la reacción de metanación. Además, la forma de volcán tiene estrecha relación con la barrera energética a vencer para lograr la ruptura del enlace C-O. Los metales ubicados a la derecha del gráfico presentan mayores energías de activación para la disociación de CO, siendo este factor una limitante de la actividad catalítica, mientras que los catalizadores

ubicados a la izquierda, tienen como factor limitante su gran estabilidad de las especies atómicas C* y O* adsorbidas, formadas de la disociación del enlace C-O.

Las propiedades físicas de los catalizadores también juegan un papel importante en el desarrollo de esta reacción. Muchas investigaciones señalan que la metanación de CO es una reacción sensible a la estructura [57-61], es decir, que su actividad varía de acuerdo al tamaño de los cristales metálicos dispersos en el soporte, o lo que es lo mismo, respecto al grado de coordinación de los átomos metálicos superficiales. Además, algunas investigaciones afirman que la actividad catalítica para la metanación de CO se ve afectada por la naturaleza del soporte [38, 59, 62].

Se han propuesto mecanismos de reacción para la metanación donde el paso controlante de la velocidad de formación del CH₄ es la disociación de HCO*, producido en la hidrogenación de la adsorción de CO [5, 40]. Algunos investigadores sugieren que el rompimiento del enlace C-O asistido por H₂ es el paso relevante en la metanación sobre el catalizador Rh/Al₂O₃; sin embargo no especifican si la primera o segunda adición de hidrógeno al CO adsorbido es el paso cinéticamente relevante.

En general en las investigaciones se consideran dos vías fundamentales: la disociación directa de CO adsorbido y la disociación del CO adsorbido asistido por H adsorbido. El primer mecanismo se produce sobre catalizadores basados en metales del grupo VIII [36]. Ojeda *et al.* [63] Proponen que la disociación de CO asistida por hidrógeno es la ruta predominante en el caso de la hidrogenación CO sobre catalizadores de Co y Fe. Solymosi *et al.* [64] reportan que la disociación de CO en Rh puede ser promovida por hidrógeno adsorbido, y Karelovic *et al.* [61], proponen un proceso de disociación asistida H-CO a través de la formación de especies hidruocarbonilo de Rh.

Otro punto importante es la influencia del agua en la formación y selectividad de CH₄. Sinkevitch *et al* [65] informaron que el agua tenía un efecto insignificante sobre esta reacción para un catalizador de Rh/Al₂O₃. Panagiotopoulou *et al.* [66] analizaron el efecto de la alimentación de agua, un 30%(v/v), a catalizadores soportados en alúmina, observando que la adición de agua en la alimentación para el catalizador de Rh desplazaba la curva de conversión de CO hacia temperaturas más altas en 30-50 °C con

respecto a dicha curva con alimentación seca (Figura 1.3). Además, se observa una disminución sustancial de la selectividad hacia CH_4 a bajas temperaturas con la alimentación de agua, lo cual se atribuyen a la formación de CO_2 a través de la reacción WGS.

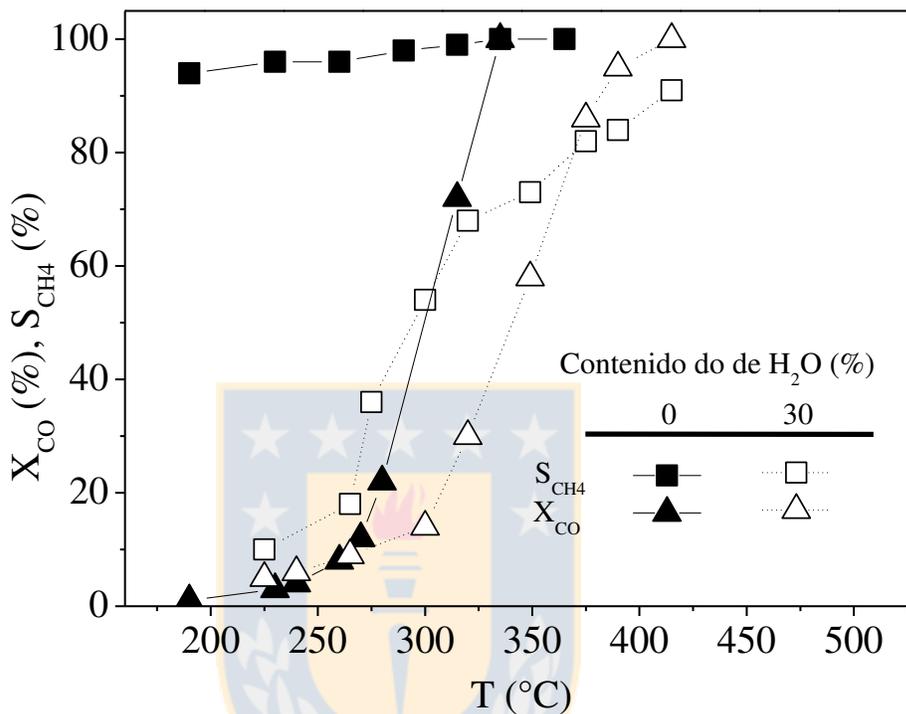


Figura 1.3 Conversión de CO y selectividad hacia el CH_4 sobre catalizadores de Rh en ausencia y en presencia de H_2O (30% v/v) en la alimentación [66]. 0.5% p/p Rh/ Al_2O_3 , d_p de Rh 1.4 nm, 150 mg de catalizador, composición de alimentación 1 % CO, 50 % H_2 (balance de He), flujo total: $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Escobar *et al.* [3] demostraron, mediante un estudio cinético y espectroscopia IR “*in situ*” (con celda de transmisión), que el agua no tiene efecto sobre la cobertura de CO^* para un catalizador de 1%Rh/ Al_2O_3 con diámetro de partícula de Rh de 3 nm. Donde se demostró que la cobertura de CO^* es independiente de la presión parcial del H_2 y del H_2O bajo las condiciones de reacción que estudiaron ($P_{\text{CO}} = 1.5$ y 5 kPa, P_{H_2} (0-40 kPa), $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (0-1.6 kPa), velocidad espacial (VE) $83.3 \text{ mL s}^{-1} \text{ g}^{-1}$), es decir, que las especies más abundantes en la superficie del catalizador (MASI, por su sigla en inglés), son los sitios

vacíos y CO^* . Estos autores proponen un mecanismo de reacción donde se considera la asistencia de hidrógeno a la disociación del enlace C-O, proponiendo la segunda adición de H^* como paso cinéticamente relevante (RDS por sus sigla en inglés), y los restantes pasos anteriores quasi-equilibrados.

1.3 Catalizadores para las reacciones de RSM y metanación

Los catalizadores basados en Ni son los más estudiados para fines industriales debido a su bajo costo y fácil disponibilidad. Sin embargo, este catalizador se desactiva incluso a baja temperatura debido a la sinterización de partículas de Ni, formación de carbonilos de níquel, o la formación de depósitos de carbono [36]. También se han informado otros metales activos, tales como Rh [1, 36, 67], Co, Fe, Ru, Ni, soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 [1, 36]. Entre los soportes más estudiados se encuentran los óxidos de Al_3O_2 , CeO_2 y ZrO_2 [12, 26, 28].

En el catalizador Ni/ CeO_2 , la interacción metal soporte produce una disminución de la actividad catalítica junto al depósito de coque. Sin embargo, la adición de CeO_2 al sistema Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no solo incrementa la actividad catalítica y estabilidad, sino que también contribuye a eliminar el carbono depositado, debido a las propiedades oxidantes del CeO_2 [12].

El CeO_2 tiene una amplia gama de aplicaciones debido a su notable capacidad de almacenamiento de oxígeno [12] y se ha utilizado ampliamente como promotor textural y estructural en catalizadores de metales nobles. Su efecto se atribuye a la contribución de mejorar la resistencia térmica y mecánica y la capacidad de almacenamiento de oxígeno, debido a las vacancias de oxígeno en la interfase metal-óxido de ceria reducido [68], componente importante en la industria automotriz [69], como catalizador de control de emisiones, oxidación selectiva y aplicaciones en células de combustible [70]. El CeO_2 ha sido también utilizado como soporte para catalizadores de metales nobles para la reacción CO/NO, la metanación de CO y CO_2 , la oxidación de CO y el RSM.

Aunque aún hay dudas con respecto al mecanismo para la metanación, el papel del CeO₂ en la promoción de estas reacciones reside en su capacidad para crear vacantes en el "bulk" y en la eficacia de su par redox Ce³⁺/Ce⁴⁺. A la presencia de vacantes de oxígeno en CeO₂ situados en la superficie se le atribuye el fuerte aumento de la actividad en la hidrogenación de CO₂ sobre Rh/CeO₂ comparado con Rh/TiO₂ o Rh/Nb₂O₅ [24]. El CeO₂ ha presentado diferencias entre sus propiedades dependiendo si se usa como soporte o como promotor [71].

Con respecto al ZrO₂ también presenta propiedades de adecuada estabilidad térmica, conductividad eléctrica y vacantes de oxígeno, y sus propiedades pueden ser mejoradas por la introducción de cationes lantánidos y alcalinotérreos tales como Y³⁺, La³⁺, Ca²⁺ o Mg²⁺ en su red cristalina. Estas modificaciones en el soporte de ZrO₂ pueden activar la producción de oxígeno gaseoso O₂ o especies O* que faciliten la oxidación de hidrocarburos [72].

El ZrO₂ se presenta en tres estructuras cristalinas monoclinica, tetragonal y cúbica. Rhodes y Bell [73, 74] al estudiar la síntesis de metanol, demostraron que la actividad de Cu soportado sobre zirconia monoclinica es considerablemente mayor que la actividad de Cu soportado sobre zirconia tetragonal. La diferencia en la actividad se atribuye a la diferente capacidad de adsorber especies reactivas y por lo tanto diferentes grados de interacción. En particular, la adsorción de CO y CO₂ es mucho mayor en ZrO₂ monoclinica que en ZrO₂ tetragonal [73, 74].

La metanación de CO ha sido estudiada por varios investigadores en una gran variedad de catalizadores soportados entre los que se incluyen Ni [47], Ru [47, 75, 76], Pt [47, 76], Rh [3, 47, 60, 76, 77]. Los catalizadores de Ni presentan una alta actividad para esta reacción [78], la cual también se ve afectada por la naturaleza del soporte.

Con respecto a los metales nobles (Pt, Rh, Pd) [26, 79], en la reacción de metanación a partir de CO₂ se ha estudiado el Rh soportado en γ -Al₂O₃ [1, 6, 80-82], donde se compara este catalizador con los de Ni y bimetalicos Rh-Ni. Se encuentra que los catalizadores de Rh son muy selectivos al CH₄, y que si se modifica el soporte con ceria se mejora la actividad catalítica y resistencia al depósito de coque [18, 83]. Los resultados de

conductividad eléctrica indican que los agentes reductores (CH_4 , H_2) en el sistema de reacción pueden ser activados y disociados en el sitio metálico (Rh^0) liberando electrones al CeO_2 en estrecho contacto con Rh^0 y generar el par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Medidas de XPS indican que la transferencia de electrones de Rh^0 a CeO_2 permite la formación del par $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{\delta+}$. La coexistencia de los pares redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ y $\text{Rh}^0/\text{Rh}^{\delta+}$ facilita la activación de CH_4 y CO_2 , mejora la actividad catalítica y la resistencia al depósito de coque [83, 84]. Se reporta una mayor área superficial y volumen de poro de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ al modificarlo con ceria, tal como se muestra en la Tabla 1.1 [85].

Tabla 1.1 Resultados de catalizadores de Rh/suporte [85]

Catalizador	T calcinación	S_{BET}	V poros
	$^{\circ}\text{C}$	m^2g^{-1}	cm^3g^{-1}
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4	0.01
$\text{Ce}(5\%)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	10	0.04
$\text{Ce}(5\%)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	650	10	0.03
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	137	0.23
$\text{Ce}(5\%)\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	156	0.21

Teniendo en cuenta la similitud entre ambas reacciones (metanación de CO y CO_2) es importante el desarrollo de catalizadores para la metanación selectiva de CH_4 con alta actividad a temperaturas lo suficientemente bajas, capaces de retardar tanto la metanación de CO_2 como la reacción inversa de WGS (por su siglas en inglés).

El efecto de la naturaleza del soporte; zeolita: NaY , óxidos: $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, Nb_2O_5 y TiO_5 [86], CeO_2 y ZrO_2 [87] se ha reportado para diferentes catalizadores de Rh, encontrándose que sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con zirconia [19, 20], se mejora la actividad atribuido a una disminución de la interacción metal-soporte ($\text{Rh}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Considerando los antecedentes previamente presentados, en esta tesis de doctorado se van a estudiar catalizadores de Rh soportados sobre $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ modificada con ceria o zirconia para ser utilizados como catalizadores en la reacción de RSM y en la reacción de metanación de CO. Se plantea determinar el efecto que tiene la modificación del soporte sobre la interacción metal-soporte, la dispersión del metal. Con esta investigación se obtendrá información valiosa para el diseño de catalizadores más reactivos y estables, pudiendo ser sustitutos de los actualmente usados en la industria para ayudar en la disminución de los costos de producción por concepto de selectividad, rendimiento global y vida útil del catalizador. Se espera aportar al conocimiento en disminuir la contaminación ambiental, a través de un control más eficiente de emisiones de los gases causantes del conocido efecto invernadero. Además se pretende aportar en cuanto al mecanismo de la reacción de metanación de CO y la influencia o no del agua en dicho mecanismo.



2.1 Hipótesis

- La modificación del soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ con CeO_2 o ZrO_2 disminuirá la interacción Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, favoreciendo la reducibilidad del Rh y su actividad para las reacciones de formación y reformado seco de metano.
- La disminución del tamaño medio de las partículas de Rh afectará positiva o negativamente la actividad catalítica expresada por sitio expuesto (TOF) de Rh soportado y producirá catalizadores más selectivos en las reacciones de formación y reformado seco de metano.
- La modificación del soporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ con CeO_2 o ZrO_2 disminuirá el depósito de coque en las reacciones de formación y reformado seco de metano.

2.2 Objetivo general

Evaluar el efecto de la naturaleza del soporte sobre la actividad intrínseca de catalizadores de Rh soportado, en las reacciones de formación y reformado seco de metano.

2.3 Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar los catalizadores de Rh soportados en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ pura y modificada.
- Definir el efecto del grado de modificación (25, 50, 75, 100% de cobertura) de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ injertada con CeO_2 y ZrO_2 , sobre la dispersión de Rh soportado y sobre los calores de adsorción de los compuestos involucrados cinéticamente en las reacciones de formación y reformado seco de metano.
- Evaluar la actividad de catalizadores de Rh soportado sobre soportes puros ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , ZrO_2) y modificados en las reacciones de metanación y reformado seco de metano.

3.1 Método de preparación

El método de preparación de los catalizadores de Rh soportados considera cuatro etapas fundamentales, que se indican en la Figura 3.1. Los soportes utilizados fueron preparados por la técnica de "grafting" y la fase activa, rodio (1 % en masa) fue incorporado por el método de impregnación húmeda.

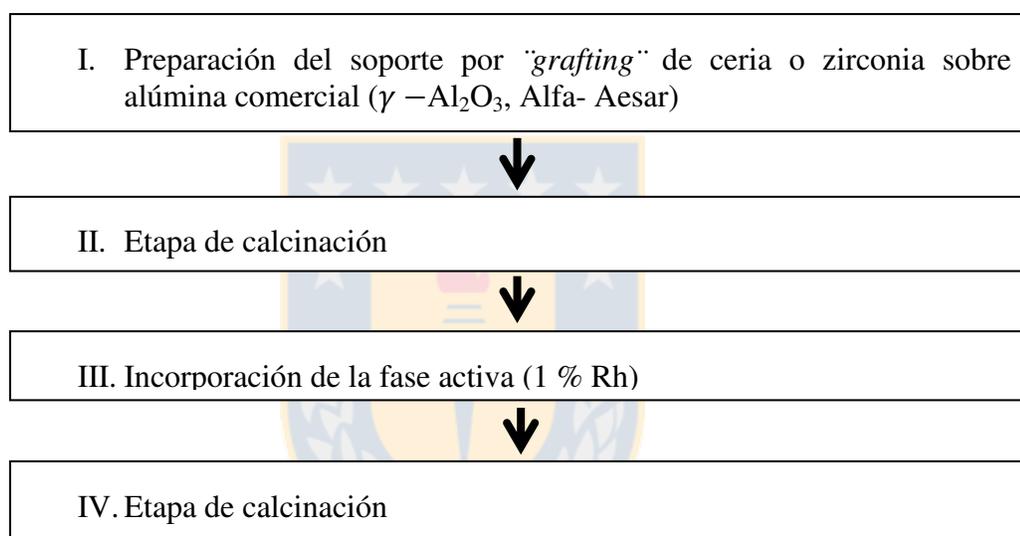


Figura 3.1 Etapas fundamentales de la preparación de catalizadores de Rh soportados.
Fuente: Elaboración propia

3.1.1 Soportes

Se utilizaron tres (3) óxidos puros que se muestran en la Tabla 3.1, alúmina comercial, (γ -Al₂O₃, Alfa Aesar, $S_{\text{BET}} = 72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ceria (CeO₂, $S_{\text{BET}} = 98 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [88]) y zirconia (ZrO₂, Alfa Aesar, $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Los dos últimos (ceria y zirconia) preparados por calcinación a 500 °C por 2 h de los precursores Ce(NO₃)₃*6H₂O (Sigma-Aldrich, purity > 99%) y n-propóxido de zirconio ((C₃H₇O)₄Zr; Merck, 99,8 % respectivamente).

Tabla 3.1 Óxidos puros

Soportes puros	Nomenclatura a usar
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
CeO_2	CeO_2
ZrO_2	ZrO_2

Fuente: Elaboración propia

Los soportes preparados a partir de un proceso de "grafting", con porcentajes de recubrimiento (y) de 25, 50, 75 y 100 % se muestran en las Tablas 3.2 y 3.3. Para una mejor comparación, en ambas tablas se ha incluido el soporte puro de Al_2O_3 comercial.

Tabla 3.2 Alúmina modificada con ceria

Soporte modificado	Nomenclatura a usar
$0\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
$25\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$25\%\text{CeO}_2$
$50\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$50\%\text{CeO}_2$
$75\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$75\%\text{CeO}_2$
$100\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$100\%\text{CeO}_2$

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.3 Alúmina modificada con zirconia

Soporte modificado	Nomenclatura a usar
$0\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
$25\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$25\%\text{ZrO}_2$
$50\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$50\%\text{ZrO}_2$
$75\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$75\%\text{ZrO}_2$
$100\%\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$100\%\text{ZrO}_2$

Fuente: Elaboración propia

Para la preparación de los soportes modificados (Tablas 3.2 y 3.3) se han utilizado como precursores el hidrato de acetilacetato de cerio III ($\text{Ce}(\text{AcAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Strem Chemicals; 99.9 % con masa molar de $437.44 \text{ g mol}^{-1}$) y n-propóxido de zirconio ($(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Zr}$; Merck, 99.8 % con masa molar de $327.57 \text{ g mol}^{-1}$) siguiendo el esquema de la Figura 3.2.

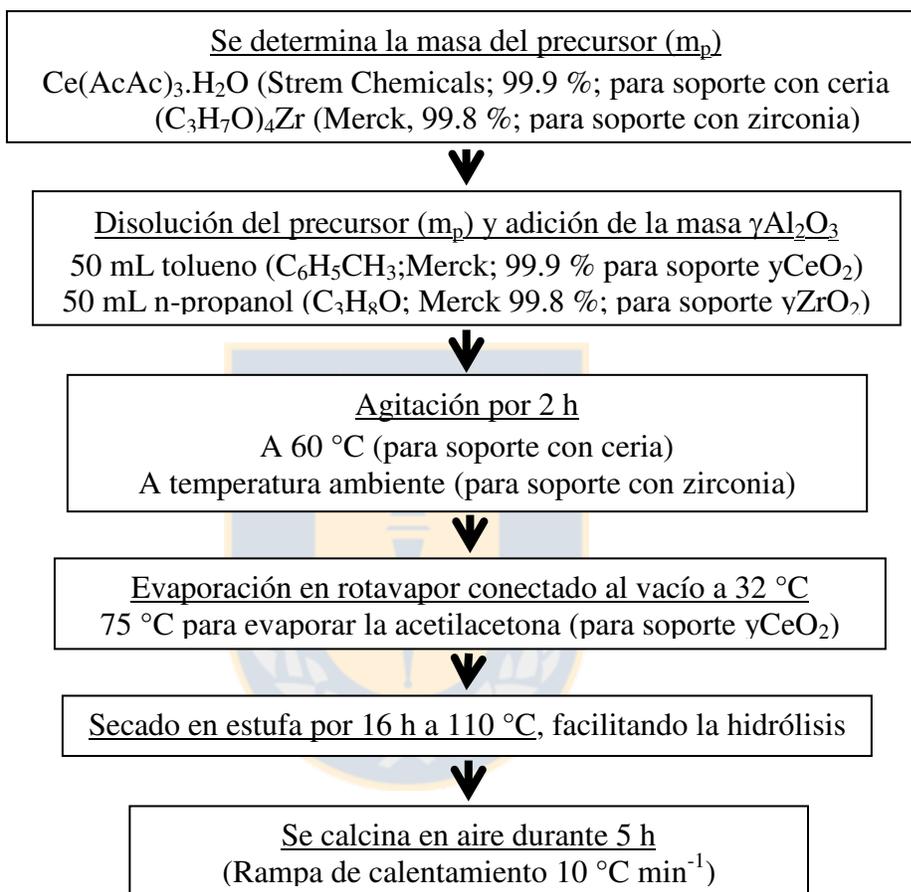


Figura 3.2 Esquema de preparación de los soportes modificados con ceria o zirconia
Fuente: Elaboración propia

La masa del precursor (m_p) se determina a partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2 para los soportes modificados con ceria y zirconia respectivamente.

$$m_p = \frac{y \cdot m_s \cdot k \cdot M_p}{M_{\text{CeO}_2}} \quad 3.1$$

$$m_p = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot S_{\text{BET,Al}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{ZrO}_2}}{\sigma_{\text{ZrO}_2} \cdot N_0} \quad 3.2$$

Donde:

m_p, m_s : Masa de precursor y del soporte a preparar respectivamente, g

k: Fracción másica del cubrimiento teórico de la monocapa de CeO_2 , $(0.19 \frac{g_{CeO_2}}{g_{CeAl}})$ [89]

M_x : Masa molar del precursor ($x = p$), del óxido de cerio ($x = CeO_2$) y del óxido de zirconio ($x = ZrO_2$), $g\ mol^{-1}$

S_{BET, Al_2O_3} : Superficie BET, determinada experimentalmente, $m^2\ g^{-1}$

σ_{ZrO_2} : Área circular proyectada por una molécula ZrO_2 de radio 0.226 nm

N_o : Número de Avogadro, $6.022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$

y: Porcentaje de recubrimiento de la alúmina con ceria o zirconia (25, 50, 75 y 100%)

3.1.2 Catalizadores

En el proceso de incorporación de la fase activa se utilizan componentes activos con aniones térmicamente inestables (p.e., nitratos, acetatos, carbonatos, hidróxidos). La fase metálica se incorpora al soporte utilizando el método de impregnación húmeda con una disolución acuosa de la sal precursora de Rh (hexaclorodato de amonio, $(NH_4)_3RhCl_6$; Acros; 28 % de peso de Rh). El proceso de incorporación de la fase activa se explica, se resumen y representa en la Figura 3.3.

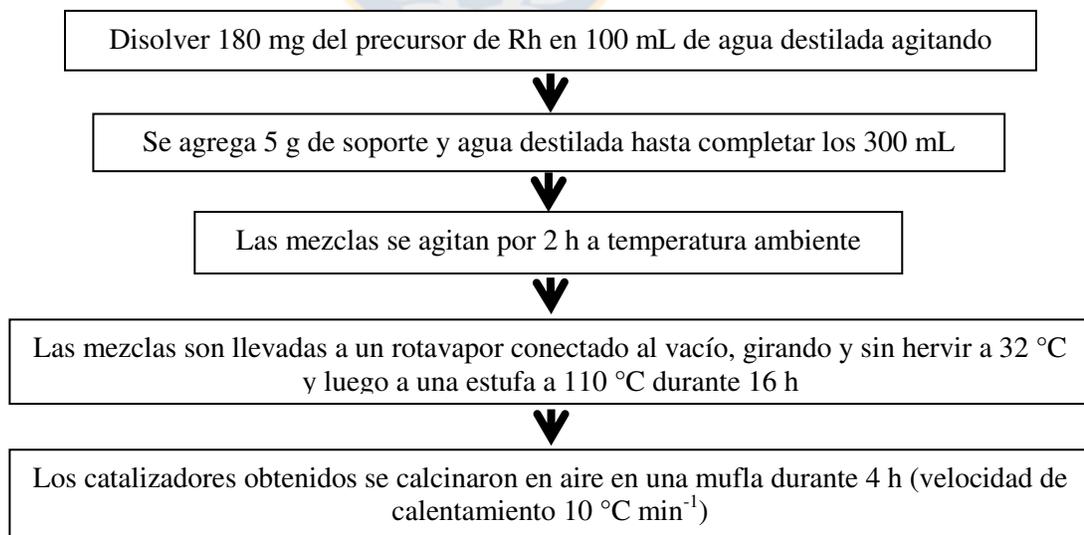


Figura 3.3 Esquema de incorporación de la fase activa. Fuente: Elaboración propia

Siguiendo el esquema anterior (Figura 3.3) se obtienen los catalizadores que se muestran en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6, con la nomenclatura que se utilizará durante el análisis de los resultados en el Capítulo 4.

Tabla 3.4 Catalizadores de Rh soportados en óxidos puros

Catalizador	Nomenclatura a usar
1%Rh- γ Al ₂ O ₃	Rh- γ Al ₂ O ₃
1%Rh-CeO ₂	Rh-CeO ₂
1%Rh-ZrO ₂	Rh-ZrO ₂

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.5 Catalizadores de Rh soportados en alúmina modificada con ceria

Catalizador	Nomenclatura a usar
1%Rh-25%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-25%CeO ₂
1%Rh-50%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-50%CeO ₂
1%Rh-75%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-75%CeO ₂
1%Rh-100%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-100%CeO ₂

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.6 Catalizadores con soportes de alúmina modificados con zirconia

Muestra preparada	Nomenclatura a usar
1%Rh-25%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-25%ZrO ₂
1%Rh-50%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-50%ZrO ₂
1%Rh-75%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-75%ZrO ₂
1%Rh-100%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Rh-100%ZrO ₂

Fuente: Elaboración propia

3.2 Caracterización de los catalizadores

3.2.1 Superficie específica BET

La superficie y el volumen de los poros de los catalizadores (características texturales) fueron determinados por medio de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para conocer información de la porosidad de los catalizadores (microporos: < 2 nm, mesoporos: 2 – 50 nm y macroporos: > 50 nm, [90]). Estos ensayos fueron realizados en un equipo Micromeritics Gemini en el Laboratorio de Carbono y Catálisis (CARBOCAT) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Las muestras fueron previamente purgadas a presión de 0.4 mbar y temperatura de 300 °C, durante 24 h. Para tratar los datos obtenidos en la isoterma de adsorción se utiliza la teoría propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (BET), la que se basa en el modelo cinético de Langmuir donde en la superficie del sólido microporoso se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo la isoterma de Langmuir no considera la adsorción en multicapas, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas [91-94]. La Teoría BET introduce una serie de premisas que simplifican el modelo planteado por Lagmuir, obteniendo la conocida ecuación BET (ecuación 3.3) que admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas y es aplicable a sólidos meso y macroporosos correspondientes a isothermas tipo II y IV, proporcionando una buena aproximación en el rango $0,05 < P/P^\circ < 0,3$ [91, 92, 94, 95]. La condición principal del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación del gas son también responsables de la energía de enlace en la formación de multicapas, traduciéndose en tres premisas [91, 92, 94, 95]:

- i) Cuando se iguala la presión a la que se mide la adsorción de nitrógeno (P) a la presión atmosférica (P°), el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, haciendo indefinido el número de capas.
- ii) Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.

iii) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes, e igual al calor de licuefacción, excepto para la primera capa, es decir, en todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

$$\frac{P/P^\circ}{V \cdot (1-P/P^\circ)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^\circ} \quad 3.3$$

Donde:

V : Volumen adsorbido a la presión P , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP

V_m : Volumen adsorbido de nitrógeno en una monocapa, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP

C : Parámetro relacionado con el calor de adsorción

P/P° : Presión relativa de equilibrio (P , presión a la que se mide la adsorción de nitrógeno, mmHg; P° , presión atmosférica, mmHg)

La obtención de la data experimental de la isoterma de adsorción de N_2 , volumen adsorbido como función de la presión relativa, permite construir el gráfico $\frac{P/P^\circ}{V \cdot (1-P/P^\circ)}$ versus $\frac{P}{P^\circ}$. El cálculo del volumen de monocapa, V_m , es inmediato a partir del intercepto $\frac{1}{V_m \cdot C}$ y la pendiente $\frac{(C-1)}{V_m \cdot C}$. La capacidad de monocapa (n_m) se obtiene del V_m , para finalmente calcular la superficie específica BET (S_{BET}) mediante la ecuación 3.4 [91, 92, 95].

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} \cdot N_0 \cdot a_m \cdot 10^{-16} \quad 3.4$$

Donde:

a_m : Área supuesta circular de una molécula de N_2 proyectada sobre una superficie, 1.62 nm^2

No existe en la literatura unanimidad científica sobre la superficie que ocupa una molécula adsorbida, principalmente porque el área depende de la estructura del sólido. Además del N_2 , se pueden ocupar otros gases para realizar la isoterma de adsorción:

Krypton con un área de la molécula de 0.21 nm^2 , Argón con 0.142 nm^2 o CO_2 con 0.17 nm^2 . Considerando ausencia de microporosidad y la accesibilidad de las moléculas del gas a adsorberse en todos los poros, se puede hacer la aproximación que el volumen adsorbido correspondiente a la máxima presión relativa ($\frac{P}{P_0} \approx 1$) es el volumen total de poros, V_P [91, 92]. Suponiendo poros con geometría cilíndrica se puede obtener el radio medio de poros, R_m , a partir de la ecuación 3.5 [91, 92]

$$R_m = \frac{2 \cdot V_P}{S_{BET}} \quad 3.5$$

3.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) se basa en el seguimiento de la reducción del catalizador al exponerlo a un flujo de una mezcla reductora con un incremento lineal de la temperatura con el tiempo [90]. Esto permite estudiar las fases presentes en el catalizador, su grado de reducción y la fuerza de interacción entre el metal y el soporte.

Los análisis de TPR fueron realizados en un equipo de adsorción química ChemBET 3000 Pulsar TPR/TPD (Quantachrome Instruments), equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), en el Laboratorio de Carbones y Catálisis (CARBOCAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. El procedimiento a seguir se describe a continuación.

◆ Procedimiento para realizar los análisis de TPR (Figura 3.4)

1. Cargar en el reactor la masa de catalizador (0.1 g aproximado).
2. Previo al experimento de TPR, para garantizar que todo el rodio presente en la muestra esta oxidado, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico bajo un flujo de aire de 50 mL min^{-1} , con las siguientes condiciones, Etapa 1.

- 2.1 Se lleva de temperatura ambiente hasta 400 °C en 1 h (velocidad de calentamiento de 6.7 °C min⁻¹)
- 2.2 Una vez alcanzados los 400 °C se mantiene esta temperatura por 2 h en las condiciones de oxidación.
- 3 Pasadas las 2 h a la temperatura de 400 °C se cambia el flujo de aire por un flujo de He puro (50 mL min⁻¹) durante 30 min, para luego enfriar hasta temperatura ambiente bajo el mismo flujo de gas (He), Etapa 2.
- 4 Al alcanzar la temperatura ambiente, se cambia el flujo de He por un flujo de H₂/Ar (5% (v/v)) de 30 mL min⁻¹ y se procede a la estabilización de la línea base y condiciones para realizar el análisis de TPR (atenuación 16, detector 150), Etapa 3.
- 5 Se comienza el análisis de TPR para lo cual se tienen las siguientes condiciones, Etapa 4:
 - 5.1 Se lleva de temperatura ambiente hasta 700 °C a 10 °C min⁻¹ en H₂ (5% (v/v) H₂/Ar de 30 mL min⁻¹).
 - 5.2 Una vez alcanzado los 700 °C se mantienen las condiciones reductoras por 2 h, con el objetivo de simular las condiciones reales en que son sometidos los catalizadores en los ensayos cinéticos.

Una vez terminado el ensayo se enfría el catalizador en un flujo de He puro de 30 mLmin⁻¹ y se recupera, Etapa 5.

Antes de realizar los análisis de TPR se procede a la calibración del equipo con CuO y así poder determinar la cantidad de hidrógeno adsorbido en cada ensayo. El procedimiento de calibración se describe en el Apéndice A, sección A.1.

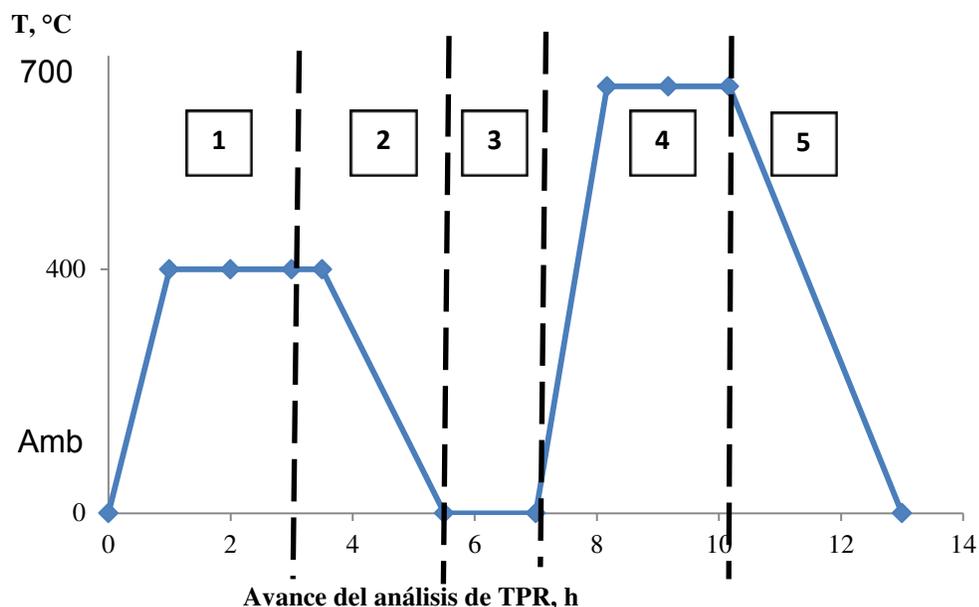


Figura 3.4 Esquema del procedimiento de los ensayos de TPR. Fuente: Elaboración propia

3.2.3 Quimisorción de H₂ y CO

A partir de la quimisorción selectiva es posible conocer el área superficial de la fase metálica, estimar la dispersión y el tamaño medio de las partículas metálicas depositadas sobre óxidos inorgánicos. Esta técnica consiste en la formación de una monocapa adsorbida en forma irreversible, de gases como H₂, O₂, CO, NO y N₂O.

Todos los catalizadores fueron sometidos a un pretratamiento reductivo, antes los ensayos de quimisorción, haciendo pasar un flujo de H₂ puro (80 mL min⁻¹), calentando hasta 700 °C (velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹) y manteniendo esta temperatura por 1 h para garantizar la reducción de todo el Rh presente en la muestra y simular las condiciones de reacción. Luego, la muestra es purgada y enfriada hasta temperatura ambiente para comenzar las inyecciones con el gas sonda.

Los ensayos con los catalizadores con soportes modificados con zirconia fueron realizados con CO mediante la técnica de pulsos (método dinámico), en el equipo de adsorción química ChemBET 3000 Pulsar TPR/TPD (Quantachrome Instruments),

equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) ubicado en el laboratorio de Carbones y Catálisis (CARBOCAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. La muestra de catalizador fue introducida en un tubo en forma de U de cuarzo para proceder al pretratamiento y luego los ensayos de quimisorción, una vez alcanzado el estado estacionario en 30 °C, se inyectaban pulsos (134 µL) de CO en He (9.7 % v/v) hasta alcanzar la saturación de CO en la superficie. Con el fin de verificar y cuantificar el volumen de CO reversiblemente adsorbido, la muestra fue sometida a una purga con He por 30 min. Luego de lo cual se realizaron inyecciones adicionales de CO hasta alcanzar nuevamente la saturación.

En los ensayos con los catalizadores con soportes modificados con ceria se descarta la posibilidad de uso de CO en la quimisorción por la formación de carbonatos que enmascaran la medición de datos. En presencia de CeO₂ y condiciones ambientales, el hidrógeno migra desde sitios activos (Rh) al soporte, por lo que mediciones volumétricas no reflejan la cantidad real quimisorbida, sino el consumo de hidrógeno tanto en el rodio como en el CeO₂ superficial. Para evitar este fenómeno “*spillover*” los ensayos de quimisorción se realizan con hidrógeno a temperatura de hielo seco en un equipo de adsorción Micromeritics ASAP ubicado en el laboratorio (CARBOCAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, siguiendo el procedimiento anteriormente descrito previo a los ensayos de quimisorción.

La dispersión (D_{Rh}) de la fase metálica es determinada como la razón entre el número de átomos de Rh en la superficie (se relaciona con la cantidad de gas sonda adsorbido) y el número total de átomos de Rh impregnado en el catalizador (se relaciona con el porcentaje de Rh, 1 %, y la masa total de la muestra a usar en el ensayo) considerando una estequiometría H:Rh = 1 y CO:Rh = 1.

Además, a partir de la dispersión, se determina el tamaño medio (d_{Rh}) de las partículas metálicas (ecuación 3.6) suponiendo partículas esféricas y el área de superficie metálica expuesta (ecuación 3.7).

$$d_{Rh} = \frac{6 \cdot PM \cdot \sigma}{D_{Rh} \cdot \rho_{Rh} \cdot N_0} \quad 3.6$$

$$S_M = D_{Rh} \cdot \frac{\%Rh}{100 \cdot PM \cdot \sigma} \cdot N_0 \quad 3.7$$

Donde:

PM: Masa molar del Rh, 102.91 g mol⁻¹

σ : Átomos del metal (Rh) por área, 1.33 · 10¹⁹ m⁻²

ρ : Densidad del Rh, 12.4 g cm⁻³

3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se puede determinar el tamaño de partícula del metal presente, y su distribución en la superficie [90]. De esta forma, se compara con resultados de dispersión obtenidos con otras técnicas, como quimisorción volumétrica con H₂ o CO de forma independiente, y quimisorción por pulsos con CO.

Los análisis fueron realizados en un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo JEM-1200 EX II perteneciente a la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción.

El equipo es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar una muestra, lo que permite una mayor potencia amplificadora que la de un microscopio óptico, la cual está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda respectivamente menor en la microscopía electrónica, con esta técnica se pueden observar estructuras mucho más pequeñas.

La técnica TEM permite el estudio a nivel molecular ($\leq 0,5$ nm) y la estimación del tamaño medio de las partículas se hace mediante la ecuación. 3.8 [96], para lo cual se midieron alrededor de 250 partículas.

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i} \quad 3.8$$

Donde:

\bar{d}_n : Diámetro promedio de partículas en una muestra, nm

d_i : Diámetro de una partícula, nm

n_i : Número de partículas de diámetro d_i

Con el diámetro promedio de partículas y suponiendo una geometría hemisférica de las partículas, es posible calcular la dispersión del rodio, a partir de la ecuación. 3.9:

$$D_{Rh} = 6 \cdot \frac{V_m}{A_m \cdot \bar{d}_n} \quad 3.9$$

Donde:

V_m : Volumen de una molécula de Rh, 13.78 \AA^3 [78]

A_m : Superficie de la molécula de Rh, 7.58 \AA^2 [78]

Las muestras de catalizadores usados para este análisis fueron reducidas en un flujo de H_2 y posteriormente purgadas con gas inerte, He. Algunas de las muestras para poder ser observadas en el microscopio fueron preparadas por la técnica de réplica extractiva (excepto para el catalizador Rh-ZrO₂).

La técnica de Réplica Extractiva consiste en depositar en una lámina de carbono una muestra reducida del catalizador a analizar. Esta lámina es depositada en una mezcla de 40 % de ácido perclórico (Merck, 72 %) y de 60 % de fluorhídrico (Merck 48 %) por un tiempo prudente, ente 5 a 10 días antes de su observación en el TEM.

3.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Mediante la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se obtiene información de la composición superficial y el estado de oxidación en la superficie. Adicionalmente permite comprobar los valores obtenidos de dispersión de la fase metálica por quimisorción, utilizando la relación atómica superficial, fase activa/soporte. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico, que consiste en la emisión de electrones de los niveles internos de los átomos de la muestra cuando se le irradia con fotones de rayos X de alta energía. Un detector hemisférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura ("*binding energy*", BE) a

través de la ecuación 3.10 y es característica de los elementos presentes en la muestra y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos [90].

$$E_k = hv - E_k - \Phi \quad 3.10$$

Donde:

E_k : Energía cinética del electrón emitido

E_k : Energía de ligadura del electrón

hv : Energía del fotón

Φ : Función trabajo del espectrómetro

Los análisis XPS de las muestras fueron realizados en la Unidad de Catálisis del IMCN/MOST - Facultad de Ingeniería Biológica, Agrícola y Ambiental, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Bélgica. Se utilizó un espectrómetro fotoelectrónico SSX-100 modelo 206, Surface Science Instrument (USA), equipado con una fuente monocromática de rayos X Al K α ($h\nu = 1486$ eV, [90]) y un analizador hemisférico.

La muestra fue depositada en pequeñas bandejas de acero inoxidable de 4 mm de diámetro, la presión residual en la cámara durante el análisis fue de aproximadamente 10^{-6} Pa y la energía del haz de electrones fue ajustada en 8 eV con una fina malla de Ni ubicada 3 mm sobre la superficie de la muestra. El área elíptica de análisis fue de aproximadamente 1.4 mm^2 y el ángulo entre la normal a la superficie y la dirección de recolección de electrones fue 55° . La escala de energía de enlace del espectrómetro fue calibrada respecto del peak Au $_{4f7/2}$ del oro, fijado en 83,98 eV. Las energías de enlace de O $_{1s}$, Al $_{2p}$, Zr $_{3d}$ y Rh $_{3d}$ fueron calibradas respecto de las componentes C - (C,H) del "peak" C1s, fijado en 284,8 eV, que aparece debido a la contaminación por hidrocarburos, casi siempre presente.

A partir de las fracciones atómicas superficiales obtenidas se usan para determinar la dispersión y el diámetro medio de las partículas de rodio según la ecuación 3.11.

$$d_{Rh} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{L}{A \cdot \rho_{Rh} \cdot S_{BET}} \right) \quad 3.11$$

Donde:

L: Fracción másica del metal en la muestra (0,01 p/p para todos los catalizadores preparados)

A: Fracción de área de soporte cubierto por el Rh

3.2.6 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite verificar la estructura cristalina de los materiales preparados, identificar las fases metálicas soportadas y estimar el tamaño medio del cristal de la fase metálica [90].

Los perfiles de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Geigerflex (Dmax II), disponible en el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), Universidad de Concepción. El equipo opera a 40 kV y 20 mA, y se encuentra equipado con una fuente de radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y un filtro k β de Ni.

En esta técnica, los rayos X generados a partir del bombardeo de un determinado material con electrones de alta energía se hacen incidir sobre la muestra. Los rayos reflejados por los átomos de la red cristalina con una interferencia constructiva abandonan el cristal con un ángulo 2θ [90, 97]. La identificación de las fases se realiza comparando las posiciones de línea, y las distribuciones de intensidad de un conjunto de reflexiones de la muestra analizada, con la fuente de datos Powder Diffraction File (PDF) [98]. Los catalizadores son generalmente policristalinos y contienen fases ricas en defectos, lo cual origina un ensanchamiento de las líneas en la difracción de rayos X que podría complicar el análisis, aunque también permite determinar el tamaño de los cristales. Para determinar el tamaño de los cristales, teniendo en cuenta que los distintos espectros se pueden diferenciar por la presencia de compuestos en las muestras en que cada pico corresponde a un plano del cristal denominado índice de Miller (h,k,l) y además la ecuación de Scherrer, ecuación 3.12 [90].

$$d_p = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad 3.12$$

Donde:

K: Factor de forma (fue usado como 0.89)

λ : Longitud de onda del Cu, 1.54506 Å

β : Ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), llamada $\beta_{1/2}$

θ : Ángulo de Bragg al cual ocurre la medición de reflejo

3.2.7 Espectroscopía Infrarrojo "in situ"

Las mediciones de infrarrojo (IR) con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) para los catalizadores de Rh soportado, se desarrolla en una celda DRIFTS, Smart Collector dual sample chamber, acoplada a un FTIR Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (Figura D.2, Apéndice D), disponible en el laboratorio de Carbones y Catálisis (CARBOCAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción con el propósito de estudiar el comportamiento catalítico en la superficie en condiciones de reacción.

La tecnología FTIR promueve la absorción de la luz por compuestos orgánicos e inorgánicos para generar un espectro de absorción. Esta tecnología utiliza infrarrojo (IR) para realizar el análisis cuantitativo, el cual hace que los componentes de una muestra emitan una energía (longitud de onda) que es representada en un espectro. El espectro representa el movimiento de un compuesto, que en realidad es una vibración que da lugar a la emisión de energía medida en longitud de onda o números de onda. Así, el espectro de absorción es una gráfica de longitud de onda frente a un haz de radiación [90]

Esta técnica usa la ecuación de la transformada de Fourier para convertir la señal espectral desde un dominio de tiempo a un dominio de frecuencia. Su mecanismo de acción se basa en la modulación del interferómetro de Michelson. El dominio del tiempo es un método espectroscópico que utiliza variación de potencia alta. El interferómetro de Michelson modula las frecuencias altas del dominio del tiempo para producir frecuencias bajas y medibles [90]

Para el análisis de cada muestra se tuvo en cuenta el siguiente procedimiento:

- I. Montaje de la muestra en la celda: Se descubre la celda, agregándole un volumen de peso conocido de la muestra. Luego se vuelve a cubrir la celda y se verifica que el espejo de la celda, para la toma blanco, esté en su sitio.

En este paso hay que tener especial cuidado tanto en el montaje de la muestra como del espejo, debido a que en las orillas de las celdas se encuentran unas termocuplas muy delicadas (del grosor de un cabello) que pueden dañarse.

- II. Montaje del set de celdas y conexión de líneas: Una vez montada la muestra y el espejo, se incorporan todas las piezas necesarias para garantizar que las conexiones del agua de refrigeración y del ingreso de los gases queden en perfecto funcionamiento.
- III. Encendido de la bomba de agua de refrigeración: Antes de comenzar cualquier operación con el FTIR se debe encender la bomba de circulación de agua hacia las celdas, para evitar la fatiga de los materiales del alrededor.
- IV. Carga del nitrógeno líquido: Es de vital importancia para garantizar la toma de los espectros.

Este paso se realiza diariamente siempre y cuando se vaya a usar el equipo.

- V. Test de fuga: Cuando el sistema se encuentra listo para ser operado, se abre la válvula de H_2 (por general un flujo de 100 mL min^{-1}) para verificar el valor en el medidor de flujo y descartar fugas en la línea. De existir fugas se procede a revisar y apretar las conexiones existentes en el sistema y repetir el procedimiento para detectar fugas.

El flujo de H_2 se mantiene ya que serán usados en los pasos posteriores.

- VI. Encendido del programa OMNIC: El software asociado al equipo FTIR, se denomina OMNIC y es desde donde se realizaron los ensayos, se controló la temperatura, se vislumbraron los espectros capturados y se analizaron, calculando por ejemplo el área de los picos.

VII. Operación del programa OMNIC: la primera etapa del proceso consistió en aumentar la temperatura del sistema, la cual se llevó a cabo en H_2 (100 ml min^{-1}), para reducir completamente la muestra, luego de su exposición al ambiente.

Tener especial cuidado, un aumento brusco de temperatura puede perjudicar la caracterización del catalizador, por lo que se suben $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ aproximadamente.

VIII. Toma de muestra blanco: Para tener una referencia para los ensayos con el catalizador se tomaron muestras blanco, lo cual consiste en obtener espectros en una segunda celda por donde pasan los gases que se abrieron en pasos anteriores, sin pasar por la muestra, para lo cual se ubicó esta segunda celda en el sector de toma de muestra al interior del denominado hogar de las celdas.

IX. Toma de muestra de catalizador: Consta de dos pasos principales:

- i) Introducir completamente el set de celdas en el hogar,
- ii) Seleccionar el blanco capturado anteriormente y se guarda el espectro obtenido.

3.3 Ensayos catalíticos

Se realizaron ensayos catalíticos en dos reacciones: reformado seco de metano (RSM) y metanación de CO (Figura 3.5).

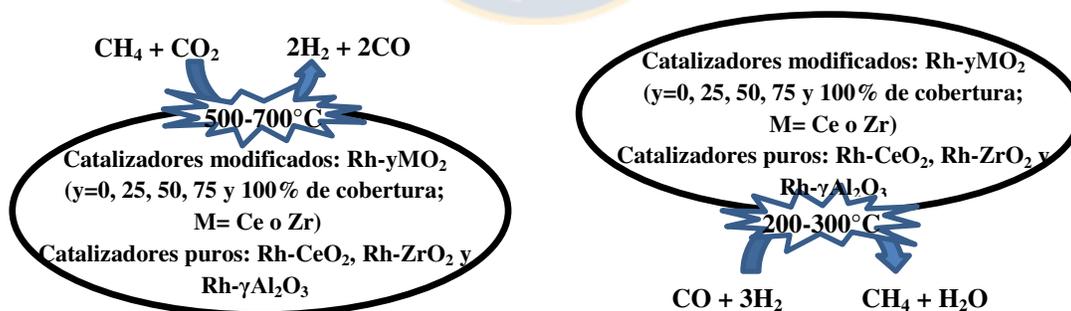


Figura 3.5 Resumen de las reacciones y ensayos catalíticos a desarrollar. Fuente:

Elaboración propia

En los siguientes acápites se detalla el sistema de reacción, así como las condiciones en que se realizaron los ensayos catalíticos.

3.3.1 Sistema de reacción

Las pruebas y ensayos catalíticos se llevaron a cabo en el sistema que se muestra en las Figuras 3.6 y 3.7, instalado y puesto en marcha en el Laboratorio de Carbones y Catálisis (CARBOCAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Concepción. En el Anexo D, Figura D.1 se encuentra una foto real de la instalación.

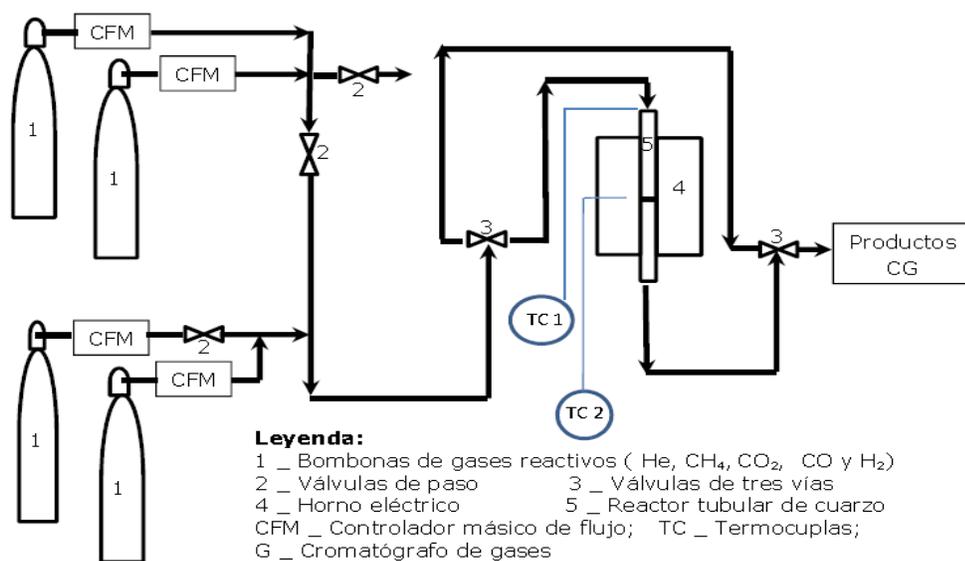


Figura 3.6 Esquema del sistema de reacción para los ensayos catalíticos. Fuente: Elaboración propia

El sistema utilizado consta de tres partes fundamentales:

1. Sección de alimentación: Los gases de alimentación (He, H₂, CO, CO₂ y CH₄/He (25/75 v/v)) son suministrados en bombonas por Indura o AIR LIQUIDE con pureza igual o mayor de 99.9 %. Las bombonas de CO y CO₂ se intercambian al controlador de flujo dependiendo de la reacción a estudiar. Los flujos de gases se controlan y monitorean con controladores de flujo másicos Brooks serie 5850E calibrados en el laboratorio con un medidor de flujo digital Fischer Scientific

modelo 520 La calibración de los controladores se encuentra en el Anexo C, Figura C.1.

2. Sección de reacción: Los gases alimentados llegan a la sección de reacción que consiste en un reactor tubular de cuarzo, lecho fijo, flujo descendiente, diámetro interno 4,5 mm ubicado en posición vertical, al interior de un horno eléctrico. El catalizador es peletizado y tamizado para obtener el rango de tamaños de partícula que aseguren la ausencia de limitación difusional interna, externas y de calor. El lecho catalítico es colocado dentro del reactor sobre una frita de cuarzo. El sistema cuenta con dos termocuplas tipo K: una para monitorear la temperatura en el lecho y la otra para medir la temperatura en las cercanías de la pared externa del reactor (en el horno), señal transmitida al controlador de temperatura del horno.
3. Sección de análisis de productos: La corriente de productos (gas efluente) se envía a un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER 8700, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), un detector de ionización de flama (FID) y columna de adsorción carboxen 80/60 (Supelco).

Para realizar los ensayos de metanación de CO con alimentación de agua fue necesario hacer algunas modificaciones al sistema representado en la Figura 3.6. Estas modificaciones consistieron en adicionar al sistema una bomba de jeringa, hacer cambios de tuberías plásticas por tuberías de acero y el uso de manta calefactora: Estos cambios al sistema se representa en la Figura 3.7.

Para alimentar agua al sistema y poder analizar la influencia de la misma en la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de metanación de CO se usó una bomba de jeringa (Syringe Pump) marca Cole Parmer, con la cual se alimenta agua líquida con una velocidad conocida y controlada, para luego vaporizarla mediante una cinta calefactora que se mantiene a 130 °C y se mezcla con la corriente de gas procedente de los controladores de flujo. Luego, la mezcla de gas resultante se alimenta al reactor a través de tubos de acero inoxidable. Toda línea que pueda contener agua está calefaccionada mediante cinta calefactora para evitar la condensación y posterior acumulación de ésta.

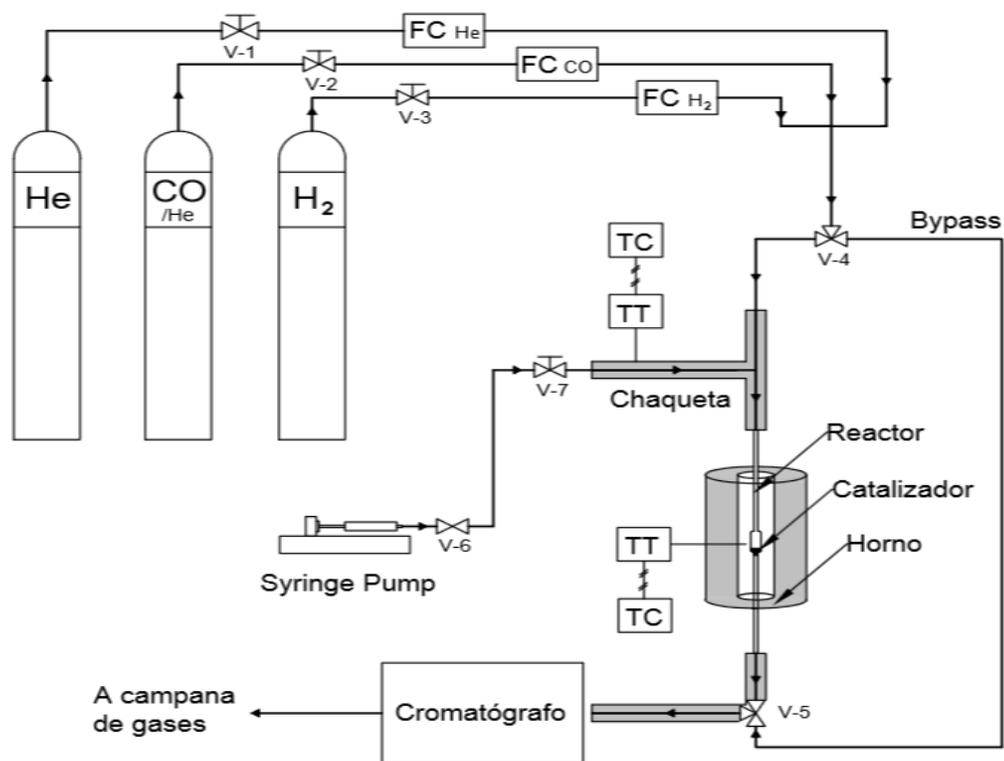


Figura 3.7 Esquema del sistema de reacción con las modificaciones necesarias para los ensayos catalíticos de metanación de CO con alimentación de agua [99]

3.3.2 Procedimiento experimental

En esta sección se explicará detalladamente los pasos y condiciones usadas para llevar a cabo los ensayos cinéticos realizados durante toda la investigación.

3.3.2.1 Reacción de reformado seco de metano

Los ensayos cinéticos para la reacción de RSM se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: flujo total de la mezcla de reactivo de 100 mL min^{-1} ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{He} = 10:20:70$), masa de catalizador de 50 mg, velocidad espacial igual a $1.2 \cdot 10^5 \text{ mL h}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, temperatura de trabajo de 500–700 °C, aumentando la temperatura en 50 °C y el protocolo que se detalla a continuación:

- I. Sobre la frita interior en el reactor tubular de cuarzo se depositan 50 mg de catalizador (dp 104–180 μm). El reactor es colocado en el horno eléctrico.
- II. Se purga el sistema por 20 min con He y se comprueban la ausencia de fugas de gases.
- III. Se reduce “*in situ*” en H_2 puro (80 mL min^{-1}) calentando a 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta 700 $^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura se mantiene la misma por 2 h.
- IV. Se purga en He por 30 min a la temperatura de reducción (700 $^\circ\text{C}$) y luego se enfría hasta la temperatura de trabajo (500 $^\circ\text{C}$) y garantizar una condiciones isotérmicas.
- V. Se hace pasar el flujo de mezcla reactiva, 100 mL min^{-1} , se espera el tiempo suficiente para garantizar el estado estacionario. En cada temperatura se tomaron como mínimo 3 puntos (intervalos de 15 min) para comprobar que los ensayos catalíticos realmente se realizan en condiciones de estado estacionario, para un tiempo de reacción mínimo total de 9 h por cada catalizador.
- VI. Terminada las mediciones con todas las temperaturas se procede a llevar el sistema a la temperatura inicial (500 $^\circ\text{C}$) para repetir y verificar los resultados y descartar la posibilidad o no de una desactivación del catalizador.
- VII. Terminado el ensayo por completo se deja el catalizador enfriando en un flujo bajo de He durante toda la noche. Se repiten los ensayos cinéticos para comprobar la reproducibilidad de los resultados (repetir los puntos V y VI).

Con el objetivo de comparar de forma cinética el efecto de la técnica de preparación del soporte, se realizaron ensayos catalíticos con dos catalizadores, denominados Rh-50%CeO₂-i (impregnado) y Rh-50%CeO₂-g (grafeado), preparados por Miranda [88]. Para el primer catalizador el soporte fue preparado por el método de impregnación y para el segundo catalizador el soporte fue preparado por el método de “*grafting*”. Para

los ensayos catalíticos se usó el mismo procedimiento descrito anteriormente solo que se usó una masa de 12 mg de catalizador y una velocidad espacial igual a $5 \cdot 10^5 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$.

3.3.2.2 Reacción de metanación de CO

Para los ensayos cinéticos en la reacción de metanación de CO se usaron las siguientes condiciones: flujo total de la mezcla de reactivo de 200 mL min^{-1} , donde se varió la concentración de H_2 (5, 10 y 15 %) y CO (1, 3, 5 %), masa de catalizador de 300 mg, velocidad espacial igual a $4 \cdot 10^4 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{cat}}$, temperatura de trabajo entre 200–300 °C, y el protocolo que se detalla a continuación:

- I. Sobre la frita interior en el reactor tubular de cuarzo se depositan 300 mg de catalizador (diámetro de partículas entre 104–180 μm). El reactor es colocado en el horno eléctrico.
- II. Se purga el sistema por 20 min con un flujo bajo de He y se comprueban la ausencia de fugas de gases.
- III. Se reduce “*in situ*” en H_2 puro (80 mL min^{-1}) calentando a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta 500 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se mantiene por 2 h.
- IV. Se purga en He por 30 min a la temperatura de reducción y luego se enfría hasta la temperatura de trabajo y se garantiza condiciones isotérmicas.
- V. Se hace pasar el flujo de mezcla reactiva, 200 mL min^{-1} , se espera como mínimo 34 h para garantizar estado estacionario, comenzar los ensayos catalíticos y la toma de muestras. En cada temperatura se tomaron como mínimo 3 puntos (intervalos de 15 min) para comprobar que los ensayos catalíticos realmente se realizan en condiciones de estado estacionario. El catalizador debe mantenerse en la mezcla reactiva durante que no se termine los ensayos catalíticos.

3.3.3 Test difusionales

Para encontrar las condiciones de operación en los ensayos catalíticos que permitan descartar limitaciones difusionales de transferencia de masa interna, externas y de calor, garantizando que la velocidad de reacción sea obtenida en estricto régimen cinético, se realizaron tres test.

◆ Limitación externa [100]:

Se realizaron ensayos catalíticos diferentes flujos (50, 75, 100, 150, 200, 225 y 300 mL min⁻¹) manteniendo constante el tiempo de residencia (W/F), para lo cual se varia tanto la masa del catalizador (W) como el flujo de la mezcla (F) y se determina la conversión (%X) en el cromatógrafo de gases por análisis del contenido de los gases en la mezcla producto. Los datos calculados de conversión se grafican versus el flujo de alimentación, para determinar el rango de flujo que garantice la ausencia de problema difusional externo.

◆ Limitación interna:

Una vez determinado el rango de flujo de alimentación a trabajar, donde no hay problema de limitación difusional externa, se procede a realizar nuevos ensayos catalíticos para garantizar ausencia de limitación interna. Para estos ensayos se fija el flujo teniendo en cuenta los resultados de los ensayos de limitación difusional externa y se prepararon muestras del catalizador con diferentes diámetros de partículas, manteniendo la masa de la muestra (120 mL) y la temperatura constantes.

Se realizaron los cálculos del % X con los resultados obtenidos en el cromatógrafo de gases (contenido de gases en la mezcla reactiva y en la mezcla producto). Los datos calculados de conversión fueron graficados versus el diámetro promedio de partícula en el rango definido para determinar el rango de diámetro promedio de partícula necesarios para realizar los ensayos catalíticos garantizando ausencia de problema difusional interno.

◆ Limitación difusional de transferencia de masa, test de Koros y Nowak [101]:

Una vez obtenidos los resultados de los ensayos anteriores se procede a realizar nuevos ensayos con diferentes diluciones de catalizador, teniendo en cuenta las condiciones donde no se tengan problemas de difusión interna como externa, con el objetivo de determinar la conversión y los valores correspondiente de la actividad específica en términos de TOF (“*Turn Over Number frequency*”) de metano, teniendo en cuenta los datos obtenidos en el cromatógrafo de gases. Se grafica el TOF versus las diluciones a temperatura constante y se verifica el resultado obtenido por los test anteriores.

3.3.4 Tratamiento de datos cinéticos

La actividad catalítica es medida en términos de velocidad de reacción expresada por sitio de metal expuesto (TOF, ecuación 3.13) que representa la actividad por sitio activo del catalizador y permite comparar la actividad catalítica de catalizadores.

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{r_{\text{neta}} \cdot M_{\text{Rh}}}{\varphi \cdot D_{\text{Rh}}} \left(\frac{\text{mol CH}_4}{\text{mol Rh}_{\text{sup}} \cdot \text{s}} \right) \quad 3.13$$

Donde:

r_{neta} : Velocidad neta de reacción ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$)

φ : Fracción másica de Rh en el catalizador (1 %)

La velocidad neta de reacción se calcula por la ecuación de diseño de un reactor de flujo pistón (RFP) (ecuación 3.14) [102]:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{1}{r_{\text{neta}}(X)} dX \quad 3.14$$

Donde:

W: Masa del catalizador, g

X: Conversión, la que se explicará más adelante cómo se determina

Para evaluar la actividad catalítica se realizaron ensayos en el sistema de reacción representado en la Figura 3.6 y 3.7. Se determinó la conversión (X_i), necesaria para determinar la actividad de los catalizadores [103] usando la siguiente ecuación:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} * 100 \quad 3.15$$

Donde:

F_A, F_{A0} : Flujo del reactivo "A" a la salida y entrada del reactor respectivamente, mLmin^{-1}

Los valores de conversión (X) se obtienen a partir de la data experimental obtenida en el cromatógrafo de gases según como se describe en el procedimiento experimental.

3.3.4.1 Reacción de reformado seco de metano

Para medir la actividad catalítica se trabaja en un rango de temperatura entre 500–700 °C, aumentando 50 °C y tomando como mínimo 3 muestras en cada punto para comprobar la reproducibilidad y estar en condiciones de estado estacionario, para un tiempo mínimo de retención total de 9 h aproximadamente. Al finalizar los ensayos para cada catalizador se repite el punto inicial (a temperatura de 500 °C) para verificar la reproducibilidad de los datos y que no exista desactivación del catalizador.

Antes de comenzar los ensayos catalíticos, se realiza la reducción "in situ" del catalizador en 80 mL min^{-1} de H_2 puro desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de 10 °C min^{-1} por 2 h y luego se enfría en un flujo bajo de He hasta la temperatura de trabajo (500 °C). El proceso de reducción se realiza al comenzar la evaluación catalítica, y al finalizar se deja el catalizador usado en un flujo bajo de He durante toda la noche para repetir la medida catalítica y comprobar la reproducibilidad de todos los datos.

La ecuación 3.14 se desarrolla para dos casos: i) reactor integral y ii) reactor diferencial, teniendo en cuenta los valores de la conversión obtenida a partir de los datos tomados en el cromatógrafo de gases.

◆ Reactor diferencial:

Se considera que se trabaja en condiciones iniciales del reactor, al comienzo del lecho. Se supone que la velocidad es única, como en un reactor continuo perfectamente agitado, e invariante con respecto a la posición en el lecho. Esta suposición se hace cuando las conversiones (% X) de salida en el reactor son menores o igual del 15 %. Considerando lo anterior la ecuación 3.14 de diseño queda tal como se representa en la ecuación 3.16:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{1}{r_{\text{neto}}(X)} dX \xrightarrow{X \leq 15\%} r_{\text{neto}} = \frac{X \cdot F_{A0}}{W} \quad 3.16$$

◆ Reactor integral:

En ocasiones es imposible garantizar trabajar en régimen diferencial, cuando la conversión a la salida del reactor es mayor del 15 %, y se hace necesario resolver la ecuación 3.14 de forma integral.

Solo para el caso de los ensayos cinéticos para la reacción de reformado seco de metano (RSM) se obtuvieron valores de conversión sobre el 15 %. Considerando que la velocidad de reacción para el RSM es de primer orden respecto a la presión parcial de metano (ecuación 3.17) [30] e incorporando la corrección por aproximación al equilibrio (ecuación 3.18) la ecuación de diseño toma la forma representada por la ecuación 3.19:

$$r_f = k \cdot P_{\text{CH}_4} \quad 3.17$$

$$\eta = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{1}{K_{\text{eq}}} \quad 3.18$$

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{1}{r_f \cdot (1-\eta)} dX \quad 3.19$$

Donde:

k: Constante de velocidad, $\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}\text{kPa}^{-1}$

K_{eq} : Constante de equilibrio

η : Es definido en términos de presiones parciales de reactivos y productos [30]

Trabajando con las ecuaciones 3.17 a la 3.19 se llega a la expresión representada por la ecuación 3.20 para calcular la constante de velocidad y con ella la actividad de los catalizadores. El procedimiento para obtener la ecuación 3.19 se detalla en el Anexo A, Sección A.2.

$$k = \frac{F_{CH_4,0}}{W \cdot P_{CH_4,0}} \int_0^X \left[\frac{1-X}{1-0,2 \cdot X} - 16 \cdot P_{CH_4,0}^2 \frac{X^4}{(2-X) \cdot (1+0,2 \cdot X)^3} \cdot \frac{1}{K_{eq}} \right]^{-1} dX \quad 3.20$$

La ecuación 3.20 se resuelve de forma numérica utilizando el software Matlab y los datos de conversión que se obtienen a partir de los ensayos cinéticos en condiciones de régimen integral. La determinación de la constante de equilibrio se detalla en el Anexo A, Sección A.3.

3.3.4.2 Reacción de metanación de CO. Estimación de parámetros cinéticos

Para evaluar un determinado mecanismo se puede utilizar la herramienta SOLVER de Excel, para lo cual se hace variar los parámetros de un modelo determinado y se minimiza la función objetivo (ecuación 3.22).

$$F_{obj} = \sum_1^N \left(TOF_{CH_4_{exp}} - TOF_{CH_4_{mod}} \right)^2 \quad 3.21$$

Donde:

$TOF_{CH_4_{exp}}$ y $TOF_{CH_4_{mod}}$ son las TOF de formación de metano experimentales y calculadas para el modelo propuesto, respectivamente.

Para analizar los resultados se utilizó la suma de los errores relativos (SER).

$$SER = \sum_1^N \left[\left(TOF_{CH_4_{exp}} - TOF_{CH_4_{mod}} \right)^2 \right] \quad 3.22$$

Para comprobar el significado físico de los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste, se determinan los calores de adsorción mediante la aplicación de la ecuación de Van't Hoff (ecuación 3.23) mientras que la energía de activación aparente se determina a través la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.24).

$$K_i = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta H_i + T\Delta S_i}{RT}\right) \quad 3.23$$

$$k = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad 3.24$$

Además se usaron las condiciones propuesta por Boudart [96, 104, 105] basadas en los parámetros termodinámicos contenidos en las constantes, los cuales deben ser físicamente consistentes. Estas condiciones son las siguientes:

- 1) La adsorción es invariablemente exotérmica, por lo tanto, la entalpía de adsorción debe ser un valor negativo,

$$-\Delta H^0_{\text{ads}} > 0 \quad 3.25$$

- 2) Debe existir una disminución de la entropía luego de la adsorción,

$$\Delta S^0_{\text{ads}} = S^0_{\text{ads}} - S^0_{\text{g}} < 0 \quad 3.26$$

Donde: S^0_{g} , entropía total estándar del reactivo en fase gaseosa.

- 3) La molécula o átomo no puede perder más entropía que la que posee antes de la adsorción,

$$|-\Delta S^0_{\text{ads}}| < S^0_{\text{g}} \quad 3.27$$

CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

4.1 Caracterización de materiales

Considerando que la reacción de RSM se lleva a cabo a temperaturas entre 400 y 700 °C [88, 106], se estableció la temperatura de 500 °C para la calcinación de los soportes puros y de alúmina modificada con zirconia y ceria, mientras que para los catalizadores de Rh soportados sobre alúmina modificada con zirconia y ceria se utilizó 700 °C.

En esta investigación se estudian dos series de materiales: catalizadores de Rh soportados sobre alúmina modificada con ceria (Tablas 3.2 y 3.5, Capítulo 3, Secciones 3.1.1 y 3.1.2) y catalizadores de Rh soportados sobre alúmina modificada con zirconia (Tabla 3.3 y 3.6, Capítulo 3, Secciones 3.1.1 y 3.1.2) con diferentes contenidos de ceria o zirconia (en adelante denominada cobertura), con el objetivo de analizar el efecto del grado de cobertura de la alúmina con zirconia o con ceria, sobre las propiedades estructurales y la actividad catalítica del Rh soportado. Para una mejor comparación, también se incluye en este estudio los catalizadores de Rh soportados en alúmina, ceria y zirconia puros (Tablas 3.1 y 3.4, Capítulo 3, Secciones 3.1.1 y 3.1.2). La constante de la velocidad directa de reacción se determina a partir de mediciones en un reactor en operación diferencial, o a partir de la integración de aquella data con conversiones características de un reactor integral, asumiendo una cinética de primer orden respecto a la presión parcial de metano en caso de la reacción de RSM.

4.1.1 Análisis textural (S_{BET})

Las isotermas de adsorción de los soportes y catalizadores fueron obtenidas en trabajos previos [88, 106] desarrollado en el grupo de investigación CARBOCAT y se muestra en la Figura 4.1 un ejemplo de isoterma para el caso del soporte de alúmina con 100% de cobertura de ceria (100%CeO₂). Para todas las muestras se observan isotermas tipo II o pudiera ser tipo IV (considerando que el equipo utilizado para los análisis solo realiza

la adsorción), por lo que se puede justificar la aplicación del modelo BET, en el rango de $0.05 < P/P_0 < 0.3$ [94].

La superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_p) y radio medio (R_p) se determinan usando la ecuación BET, (ecuación 3.3, Sección 3.2.1 del Capítulo 3) y se muestran en las Figuras 4.2 y 4.3 y en las Tablas B.0.1,- B.0.4 del Anexo B.

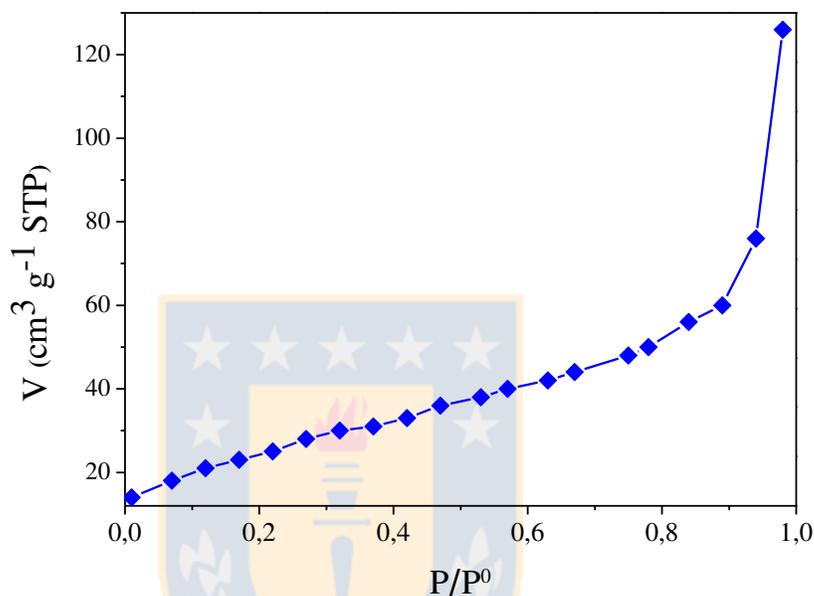


Figura 4.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno para el soporte 100%CeO₂ [88]

◆ Soportes y catalizadores modificados con ceria:

Al modificar el soporte puro de alúmina ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), la superficie BET aumenta significativamente a medida que aumenta el contenido de ceria (Figura 4.4). Este aumento varía desde un 7 % hasta 51 %, para los soportes 25%CeO₂ y 100%CeO₂, respectivamente, lo que indica que la adición de la ceria tiene un efecto positivo en la porosidad del material.

De forma general, el volumen y radio medio de poro (Figura 4.2) disminuyen, no mostrando una tendencia definida. Para el soporte 50%CeO₂, estos valores (V_p y R_p) disminuyen para mantenerse prácticamente constante para contenidos de 75%CeO₂ y

100%CeO₂, atribuida a obstrucción parcial o totalmente de los poros de la alúmina, aspecto que se detallará más adelante.

Luego de la impregnación del 1%Rh, fase activa, los valores de área superficial, para todos los catalizadores disminuye a valores entre los 60 y 75 m² g⁻¹ (Figura 4.4). Esta disminución varía entre 18 y 32 % para el caso de Rh-25%CeO₂ y Rh-100%CeO₂ respectivamente (18 %, Rh-γAl₂O₃, catalizador puro de alúmina; 22 %, Rh-50%CeO₂ y 26 %, Rh-75%CeO₂). Esta disminución de área superficial puede ser atribuible al proceso de sinterización en el proceso de calcinación a 700 °C, que puede ser atribuido a dos efectos:

1. Destrucción de la porosidad del soporte debido a un proceso de sinterización, produciendo poros de mayor diámetro;
2. Aumento en el tamaño de los cristales de CeO₂ pudiendo cubrir por completo o parcialmente la entrada de poros de la alúmina.

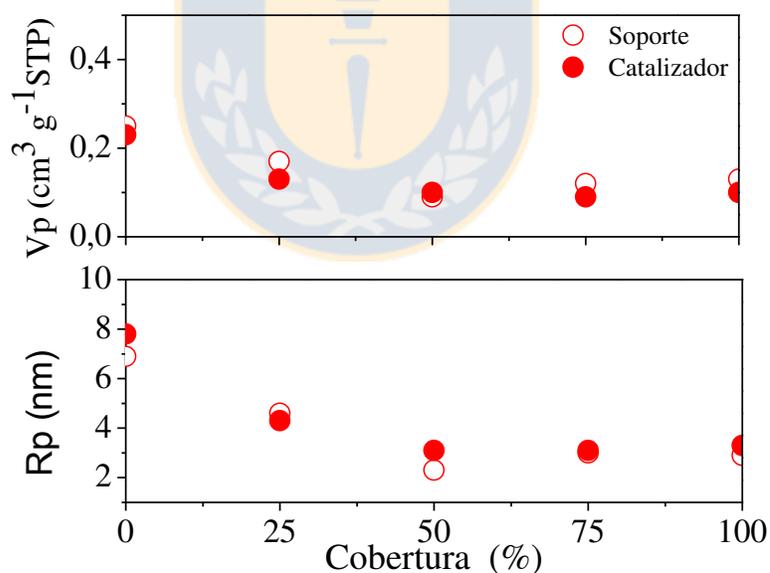


Figura 4.2 Volumen y tamaño de poro determinada por isotermas de N₂ para los soportes y catalizadores con alúmina pura y modificada con ceria. Fuente: Elaboración propia

Al analizar y comparar los resultados obtenidos para volumen y diámetro de poro para los soportes y para los catalizadores (Figura 4.2) se evidencia que no hay cambios

drásticos entre estos valores por lo que se descarta la opción 1, anteriormente mencionada para justificar la disminución de la superficie específica de los catalizadores respecto a los soportes, y se asume la opción 2, que podrá ser comprobada mediante el análisis de los ensayos de difracción de rayos X que se mostrará en la sección 4.1.4.

Al centrar la atención en los catalizadores se observa igual tendencia que en sus respectivos soportes. La superficie específica de los catalizadores modificados respecto al catalizador sobre soporte puro de alúmina (Figura 4.4) aumenta hasta un 25 %, con el incremento de la cobertura de alúmina con ceria, disminuyendo inicialmente el volumen y diámetro medio de poros para 25 % de cobertura, permaneciendo constante para coberturas superiores (50 , 75 y 100 %) de ceria sobre alúmina (Figura 4.2).

◆ Soporte y catalizadores modificados con zirconia:

Al modificar el soporte puro de alúmina la superficie BET aumenta ligeramente a medida que aumenta la cobertura de zirconia (Figura 4.4). Este aumento varía desde un 4 % hasta 18 %, para los soportes 25%ZrO₂ y 100%ZrO₂, respectivamente, lo que indica que la adición de la zirconia contribuye al aumento del área superficial.

De forma general el volumen y radio medio de los poros (Figura 4.3) disminuyen, al modificar el soporte con zirconia, manteniéndose prácticamente constante para todos los soportes modificados, indicando que el contenido de ZrO₂ no influye en las características texturales.

Al impregnar 1%Rh como fase activa, los valores de área superficial, para todos los catalizadores disminuye a valores cercanos a 60 m² g⁻¹ (Figura 4.4). Esta disminución varía entre 17 y 30 % para el caso de Rh-25%ZrO₂ y Rh-100%ZrO₂ respectivamente (18 %, Rh-γAl₂O₃, 22 %, Rh-50%ZrO₂ y 25 %, Rh-75%ZrO₂). Esta disminución de área superficial puede ser atribuida al proceso de sinterización de los soportes durante la calcinación a 700 °C. A mayor contenido de zirconia mayor es la pérdida de área por lo que se induce inestabilidad térmica de la zirconia.

Al analizar y comparar los resultados obtenidos para el volumen y diámetro de poro para los soportes y para los catalizadores (Figura 4.3) se evidencia que no hay cambios drásticos en cuanto a los valores de los volúmenes de poros mientras que el tamaño medio de los poros aumenta una vez impregnado la fase activa.

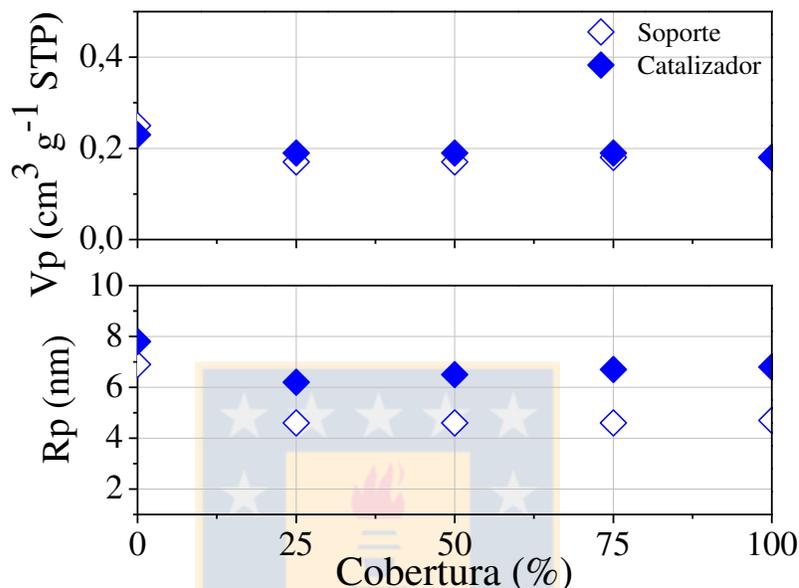


Figura 4.3 Volumen y tamaño de poro determinada por isotermas de N₂ para los soportes y catalizadores con alúmina pura y modificada con zirconia. Fuente: Elaboración propia

Con respecto a los valores de volumen de poro (Vp), no se evidencia un efecto del contenido de ZrO₂ para los catalizadores modificados, y para el radio medio de poro (Rp), disminuye respecto al catalizador sobre alúmina puro (Rh- γ Al₂O₃), y luego aumentan con el contenido de ZrO₂.

Al centrar la atención en los catalizadores (Figura 4.4) se observa una tendencia contraria a sus respectivos soportes ya que la superficie específica de los catalizadores modificados respecto al catalizador en soporte puro de alúmina (Rh- γ Al₂O₃) (Figura 4.4), disminuye a medida que aumenta el contenido de ZrO₂, lo que se evidencia en los valores de porcentajes de incremento, los cuales varían desde 5 hasta 0 %, para los catalizadores Rh-25%ZrO₂ y Rh-100%ZrO₂ respectivamente (Tabla B.0.4, Anexo B).

Esta tendencia contraria a los soportes (Figura 4.4) evidencian una inestabilidad térmica para la ZrO_2 , sin embargo, las menores S_{BET} de los catalizadores comparados con sus respectivos soportes, coincide con lo reportado en la bibliografía [107].

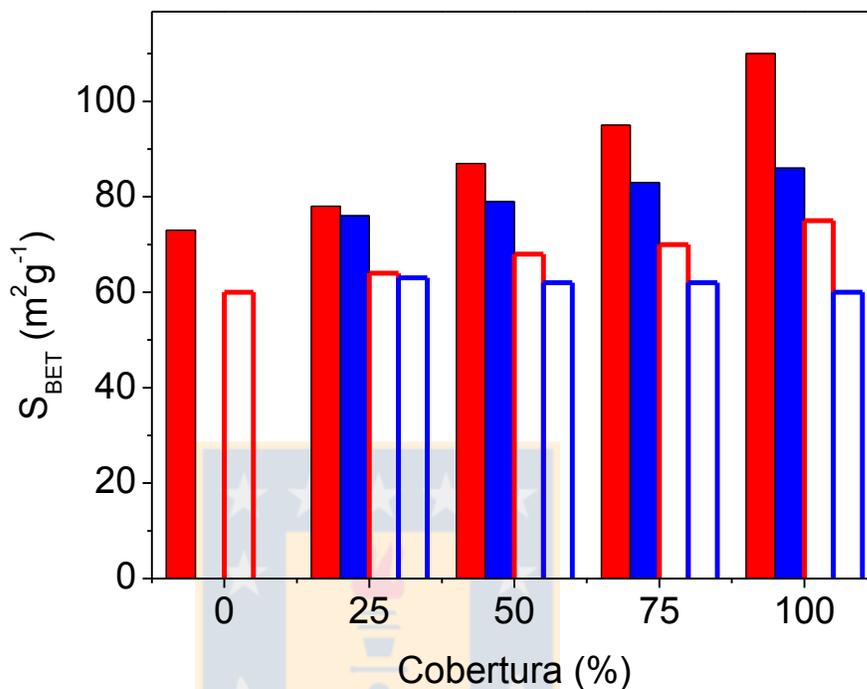


Figura 4.4 Superficie específica para soportes y catalizadores sobre alúmina modificada con CeO_2 o ZrO_2 , normalizada por unidad de masa de γAl_2O_3 . Códigos: Barras rellenas: soportes; Barras sin relleno: catalizadores; Rojo: CeO_2 ; Azul: ZrO_2 y la representación en 0 % de cobertura corresponden a el catalizador $Rh-\gamma Al_2O_3$ y soporte puro γAl_2O_3 . Fuente: Elaboración propia

De forma general, al ser modificado los soportes la superficie específica (Figura 4.4) aumenta con respecto al catalizador sobre alúmina pura ($Rh-\gamma Al_2O_3$) con tendencias contrarias, a medida que aumenta el porcentaje teórico de ceria la S_{BET} aumenta, mientras que a medida que aumenta la cobertura con zirconia la S_{BET} disminuye. Al impregnar el 1% Rh (fase activa) y calcinar a 700 °C, disminuye la superficie específica de todos los catalizadores respecto a los soportes. Los catalizadores con soporte modificados con zirconia presentan menor superficie específica.

El radio medio de poro de todas las muestras se encuentra entre 2.3 a 7.8 nm, correspondiente al rango de tamaño de partícula de sólidos mesoporosos (2 – 50 nm).

4.1.2 Determinación de la dispersión y el tamaño medio de partícula del Rh (Quimisorción de H₂ y CO, XPS y TEM)

La dispersión (D), diámetro medio de partícula (d_p) y área superficial metálica (S_M) para los diferentes catalizadores fue determinada por quimisorción de H₂ para el caso de los catalizadores con soportes modificados con ceria a temperatura de hielo seco y quimisorción de CO para los catalizadores con soportes modificados con zirconia. En la Tabla 4.1 se muestran los resultados para los catalizadores con soporte modificados con ceria, y en la Tabla 4.2 para los catalizadores con soportes modificados con zirconia. El tamaño de partícula para algunos catalizadores también fue medido mediante microscopía electrónica de transmisión y por análisis de XPS, para corroborar los valores estimados por quimisorción (Tablas 4.1 y 4.2).

◆ Catalizadores modificados con ceria:

En la Tabla 4.1 se observa una disminución en la dispersión del Rh con el contenido de ceria. A medida que aumenta la cobertura de ceria, excepto para el catalizador con cobertura del 25 % (Rh-25%CeO₂), hay un aumento en el tamaño de partícula y disminución en los valores de área metálica expuesta. El aumento de la dispersión para el catalizador Rh-25%CeO₂ no es significativo.

El diámetro medio de partícula metálica de Rh para los catalizadores modificados con ceria (Tabla 4.1) se encuentra en un reducido rango entre 3.4 – 4.6 nm, diferencias poco significativas, la cuales podrían relacionarse con procesos de sinterización de la ceria provocando que al formarse partículas más grandes, cubran los poros de la alúmina limitando el acceso al Rh.

Los resultados anteriores confirman la opción 2, mencionada en la sección anterior (Sección 4.1.1). La ausencia de cambios importantes en el diámetro medio de partícula

de Rh indica que el grado de modificación de la alúmina con ceria no afecta la dispersión de las partículas de Rh.

Tabla 4.1 Dispersión y diámetro medio de partícula de Rh para los catalizadores con ceria por quimisorción de H₂, TEM y XPS

Catalizador	Quimisorción de H ₂			TEM	XPS
	D*, %	d _p *, nm	S _M , m ² g ⁻¹	d _p , nm	d _p *, nm
Rh-γAl ₂ O ₃	31	3.5	1.40	3.1	3.8
Rh-25%CeO ₂	32	3.4	1.44	3.4	3.2
Rh-50%CeO ₂	28	3.9	1.26	---	3.3
Rh-75%CeO ₂	24	4.6	1.08	---	3.6
Rh-100%CeO ₂	25	4.4	1.13	---	3.4
Rh- CeO ₂	-	-		5.4	-

*Estos datos fueron obtenidos de los ensayos previamente realizados por Gonzáles [88] en el grupo de investigación CARBOCAT. Los resultados de los cálculos fueron debidamente rectificadas.

Fuente: Elaboración propia

◆ Catalizadores modificados con zirconia:

En la Tabla 4.2 se observa una disminución cercana al 29 % en la dispersión del Rh para el catalizador Rh-25%ZrO₂ comparado con Rh-γAl₂O₃. Sin embargo, también se observa que a medida que aumenta el contenido de zirconia la dispersión aumenta, hasta un 13 % mayor que la del catalizador con alúmina pura, con un menor tamaño de partícula y mayor valor de área metálica expuesta.

El diámetro de partícula metálica para los catalizadores modificados con zirconia (Tabla 4.2) se encuentra en un reducido rango entre 3.1–5.1 nm, diferencias poco significativas, la cuales podrían relacionarse con procesos de sinterización de los soportes durante la calcinación del catalizador a 700 °C. Para el catalizador con mayor contenido de zirconia se obtiene mayor dispersión, mayor área metálica expuesta y menor tamaño medio de

partícula comparado con el catalizador sobre Al_2O_3 pura. Estas diferencias no son significativas por lo que al igual que la modificación con Ce, la modificación de la Al_2O_3 con zirconia tampoco afecta de forma importante la dispersión de las partículas de Rh.

Tabla 4.2. Dispersión y diámetro medio de partícula de Rh para los catalizadores con zirconia por quimisorción de CO, TEM y XPS

Catalizador	Quimisorción de H_2			TEM	XPS
	D^* , %	d_p^* , nm	S_M , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	d_p , nm	d_p^* , nm
Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	31	3.5	1.40	3.1	3.8
Rh-25% ZrO_2	22	5.1	0.99	---	3.5
Rh-50% ZrO_2	25	4.4	1.13	---	2.9
Rh-75% ZrO_2	28	3.9	1.26	---	2.5
Rh-100% ZrO_2	35	3.1	1.58	4.1	3.2
Rh- ZrO_2	6	18.3	0.27	20.0	16.3

*Estos datos fueron obtenidos de los ensayos previamente realizados por Rojas [106] en el grupo de investigación CARBOCAT. Los resultados de los cálculos fueron debidamente rectificados

Fuente: Elaboración propia

Con el objetivo de complementar los resultados de los ensayos de quimisorción se realizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la observación directa de las partículas metálicas.

En las Tablas 4.1 y 4.2 se muestran los resultados de TEM para los catalizadores de Rh sobre la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 y ZrO_2 pura y para los catalizadores Rh-25% CeO_2 y Rh-100% ZrO_2 . Lamentablemente no fue posible tomar micrografías para el resto de los catalizadores preparados. Ejemplos de algunas de las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 4.5, en las que para determinar el diámetro medio de partícula se utilizó la ecuación 3.8, Capítulo 3, el programa ImageJ para realizar el conteo de las partículas y

el Origin 8 para el procesamiento y su correspondiente análisis. Para realizar los análisis de TEM al catalizador Rh-CeO₂ fue necesario aplicar el método extractivo explicado en detalle en la Sección 3.2.4 del Capítulo 3.

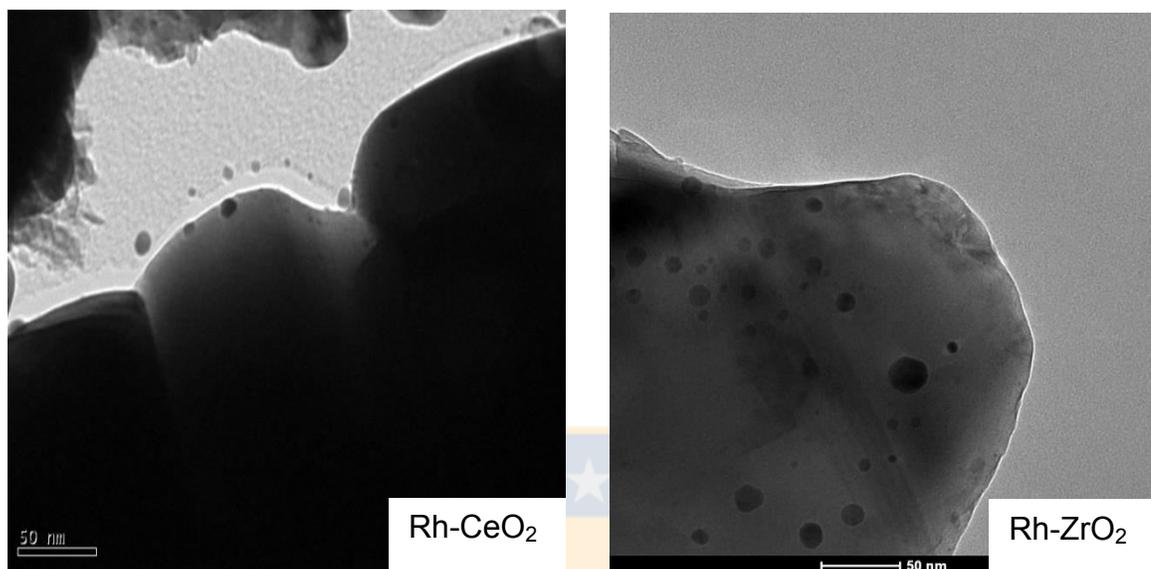


Figura 4.5 Ejemplos de las imagen obtenidas por TEM de catalizadores sobre CeO₂ y ZrO₂

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el diámetro medio de partícula entre quimisorción de H₂ o CO (según corresponda) y TEM (para los catalizadores que fue posible realizarle TEM) mostrados en las Tablas 4.1 y 4.2 se evidencia que no hay diferencias significativas.

4.1.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Estos análisis fueron realizados previamente en trabajos de investigación desarrollados en el grupo CARBOCAT por las investigadoras González [88] para el caso de los catalizadores con soportes modificados con ceria y Rojas [106] en el caso de los catalizadores con soportes modificados con zirconia. Espectros XPS se utilizaron para determinar los niveles energéticos de los elementos Rh 3d, Ce 3d, O 1s, Al 2p y Zr 3d de los catalizadores, resultados que se muestran en las Tablas 4.7 y 4.9, y las relaciones

atómicas superficiales a partir de las intensidades de los picos XPS en las Tablas 4.8 y 4.10.

◆ Catalizadores modificados con ceria:

La Figura 4.6 muestra la deconvolución del pico del electrón Ce 3d_{3/2} a la energía de enlace 916.39 eV para cuantificar el Ce⁺³ [108]. Todos los catalizadores con soportes con cobertura de ceria (Tabla 4.3) presentan energía de enlace entre 916.4 y 916.7 eV, superior que la energía de enlace correspondiente al CeO₂ puro que es de 916.2 ± 1.0 eV [88, 109], lo cual puede explicar el cambio de coordinación del Ce (menor intensidad electrónica alrededor del núcleo) por nuevas interacciones con átomos de mayor electronegatividad como el Al y O.

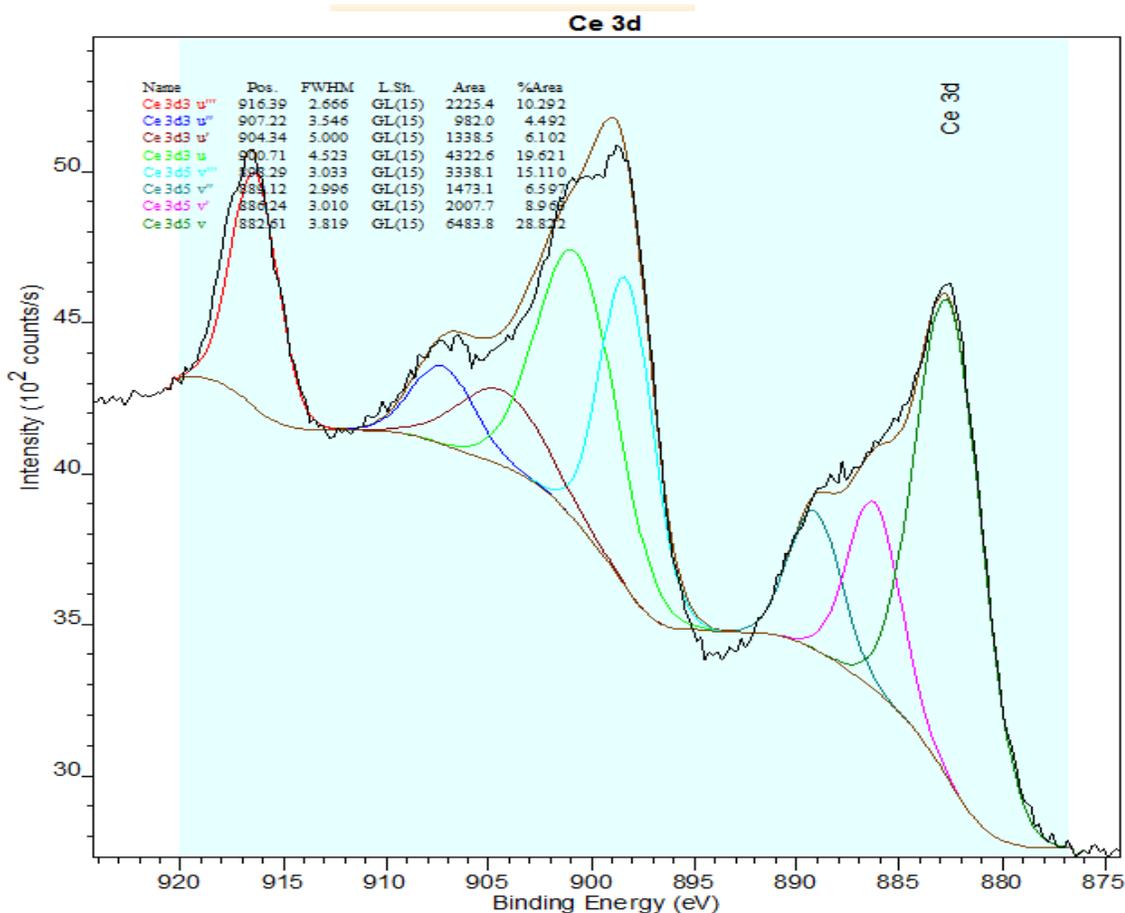


Figura 4.6 Bandas XPS asociada a Ce 3d y sus componentes [88]

Las energías de enlace del Al 2p (Tabla 4.3 y 4.5) para todos los catalizadores con soporte con cobertura de ceria o zirconia es menor comparado con la energía de enlace de Al₂O₃ pura (BE = 74.7 ± 1.0 eV [109]), la diferencia varía entre 0.1 a 0.6, indicando una redistribución debido a la formación de enlaces en la preparación del soporte por el método de "grafting", corroborado con las energía de enlace para los electrones O 1s y Ce 3d que participan en el enlace Ce-O-Al.

Tabla 4.3* Energía de enlace (B.E) de los catalizadores modificados con ceria [88]

Catalizador	Energía de enlace, B.E, eV				
	Ce 3d	O 1s	Rh 3d _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	Al 2p
Rh-γAl ₂ O ₃	---	531.2	314.7	309.9	74.6
Rh-25%CeO ₂	916.7	531.1	314.5	309.8	74.2
Rh-50%CeO ₂	916.6	531.2	314.5	309.8	74.6
Rh-75%CeO ₂	916.4	531.1	314.4	309.6	74.1
Rh-100%CeO ₂	916.4	530.9	314.4	309.6	74.3

*Estos datos fueron tomados de los ensayos de XPS realizados para el trabajo de investigación referido en el subtítulo de la tabla correspondiente
Fuente: Elaboración propia

Las energías de enlace de los electrones O 1s para todos los catalizadores con soportes con cobertura de ceria no varían mucho, tal como se observa en la Tabla 4.3. En comparación con la energía de enlace de los óxidos puros, el electrón O 1s tiene una energía de enlace hasta 1.9 veces mayor que el CeO₂ puro (529.3 ± 1.0 eV) [109] y 0.7 veces menor que para la Al₂O₃ pura (531.6 ± 0.1 eV) [109]. La energía de enlace del electrón O 1s también puede ser atribuido a la presencia de Rh₂O₃ (531.0 ± 1.0 eV) [88, 109].

La energía de enlace para el electrón Rh 3d_{5/2} en todos los catalizadores están en el orden de 309.6 a 309.8 eV, característico del estado Rh⁺³ [88]

Por otro lado en la Tabla 4.4 se observa que la razón atómica superficial $Ce/(Ce+Al)$ es siempre mayor a la del "bulk" indicando una buena dispersión de la ceria, que se le atribuye al efecto del método de preparación de los soportes "grafting", y aumenta con el contenido de ceria.

La razón atómica $Rh/(Ce+Al)$ en la Tabla 4.4, se mantiene prácticamente constante, con valores aproximadamente iguales a los del "bulk", evidenciando una buena resistencia a la sinterización del Rh en presencia de ceria, tanto en fase cerinita CeO_2 (Ce^{+4}) como de la ceria (Ce^{+3}).

Tabla 4.4* Razón atómica superficial y "bulk" de los catalizadores modificados con ceria [88]

Catalizador	Rh/(Ce+Al)		O/(Ce+Al)	Ce/(Ce+Al)		Al/(Ce+Al)
	XPS	Bulk	XPS	XPS	Bulk	XPS
Rh- γ Al ₂ O ₃	0.006	0.005	1.709	----	----	0.990
Rh-25%CeO ₂	0.006	0.005	1.712	0.021	0.015	0.979
Rh-50%CeO ₂	0.006	0.005	1.728	0.033	0.030	0.967
Rh-75%CeO ₂	0.006	0.006	1.740	0.053	0.047	0.947
Rh-100%CeO ₂	0.006	0.006	1.800	0.071	0.065	0.929

*Estos datos fueron tomados de los ensayos de XPS realizados para el trabajo de investigación referido en el subtítulo de la tabla correspondiente

Fuente: Elaboración propia

◆ Catalizadores modificados con zirconia:

En la Tabla 4.5 se observa la energía de enlace de los electrones Al 2p muy cercanas entre sí (0.4 como máxima de diferencia), correspondientes a la Al₂O₃ pura (74.7 ± 1.0 eV [109]), y la energía de enlace de Zr 3d levemente superior (hasta 0.6 eV) al valor de la energía de enlace correspondiente a la zirconia pura (182.3 ± 1.0 eV [109]). Este resultado se puede relacionar con el cambio del número de coordinación de los átomos

de Zr por la interacción entre los átomos Zr y Al con formación del enlace Zr-O-Al [106].

En la Tabla 4.5 se puede observar que las energías de enlace de los electrones O 1s para los catalizadores modificados con zirconia no varían mucho, ya que en comparación con la energía de enlace de los óxidos puros, el electrón O 1s tiene una energía de enlace hasta 1.3 veces mayor que la de ZrO₂ puro (530.3 ± 1.0 eV) [109] y 0.7 veces menor que para Al₂O₃ puro (531.6 ± 0.1 eV) [109]. Aunque el valor de la energía de enlace del electrón O 1s también puede ser atribuido a la presencia de Rh₂O₃ (531.0 ± 1.0 eV) [88, 109], tal como se ha discutido previamente para los catalizadores modificados con ceria.

Tabla 4.5* Energía de enlace (B.E) de los catalizadores modificados con zirconia [106]

Catalizador	Energía de enlace, B.E, eV				
	Zr 3d	O 1s	Rh 3d _{3/2}	Rh 3d _{5/2}	Al 2p
Rh- γ Al ₂ O ₃	---	531.2	314.7	309.9	74.6
Rh-25%ZrO ₂	182.7	531.0	314.5	309.8	74.2
Rh-50%ZrO ₂	182.7	531.1	314.6	309.9	74.3
Rh-75%ZrO ₂	182.9	531.3	314.5	309.8	74.4
Rh-100%ZrO ₂	182.4	531.0	314.6	309.8	74.4

*Estos datos fueron tomados de los ensayos de XPS realizados para el trabajo de investigación referido en el subtítulo de la tabla correspondiente

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.7 se observa que el pico de Rh 3d de los catalizadores modificados con zirconia corresponde a un solo doblete con su componente 3d_{5/2} con energía de enlace alrededor de 309.5 eV, indicando que la única especie presente en la superficie es RhO₂.

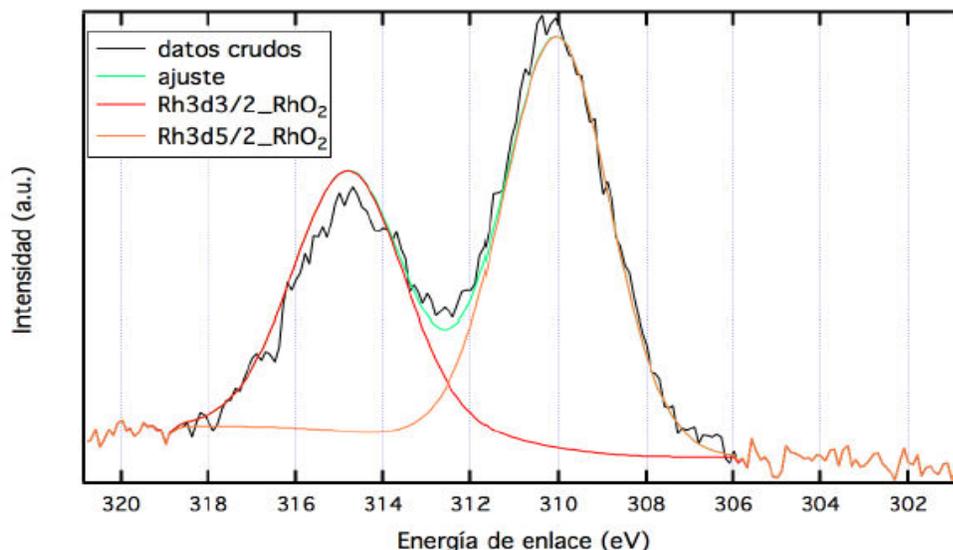


Figura 4.7 Bandas XPS asociada a Rh 3d y sus componentes [106]

La razón superficial de Rh/(Al+Zr) con respecto a la del "bulk" (Tabla 4.6) no experimenta cambios significativos, por lo que se induce que la incorporación de la zirconia produce una resistencia a la sinterización del Rh en los catalizadores con soporte modificado.

Tabla 4.6* Razón atómica superficial y "bulk" de los catalizadores modificados con zirconia [106]

Catalizador	Rh/(Zr + Al)		O/(Zr + Al)	Zr/(Zr + Al)		Al/(Zr + Al)
	XPS	Bulk	XPS	XPS	Bulk	XPS
Rh- γ Al ₂ O ₃	0.006	0.005	1.6	----	----	1.0
Rh-25%ZrO ₂	0.006	0.005	1.6	0.03	0.01	1.0
Rh-50%ZrO ₂	0.007	0.005	1.5	0.06	0.02	0.9
Rh-75%ZrO ₂	0.008	0.005	1.6	0.11	0.03	0.9
Rh-100%ZrO ₂	0.006	0.005	1.5	0.06	0.04	0.9

*Estos datos fueron tomados de los ensayos de XPS realizados para el trabajo de investigación referido en el subtítulo de la tabla correspondiente. Fuente: Elaboración propia

La razón atómica de la zirconia respecto al soporte siempre es mayor que en el *'bulk'*; evidenciando una buena dispersión de la zirconia mediante el método de *'grafting'* para preparar soportes modificados.

4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Estos análisis fueron realizados previamente en trabajos de investigación desarrollados en el grupo CARBOCAT por las investigadoras González [88] para el caso de los catalizadores con soportes modificados con ceria y Rojas [106] en el caso de los catalizadores con catalizadores modificados con zirconia.

En la Figura 4.8 se presentan los espectros de Rayos X para los soportes puros de alúmina ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), ceria (CeO_2) y zirconia (ZrO_2).

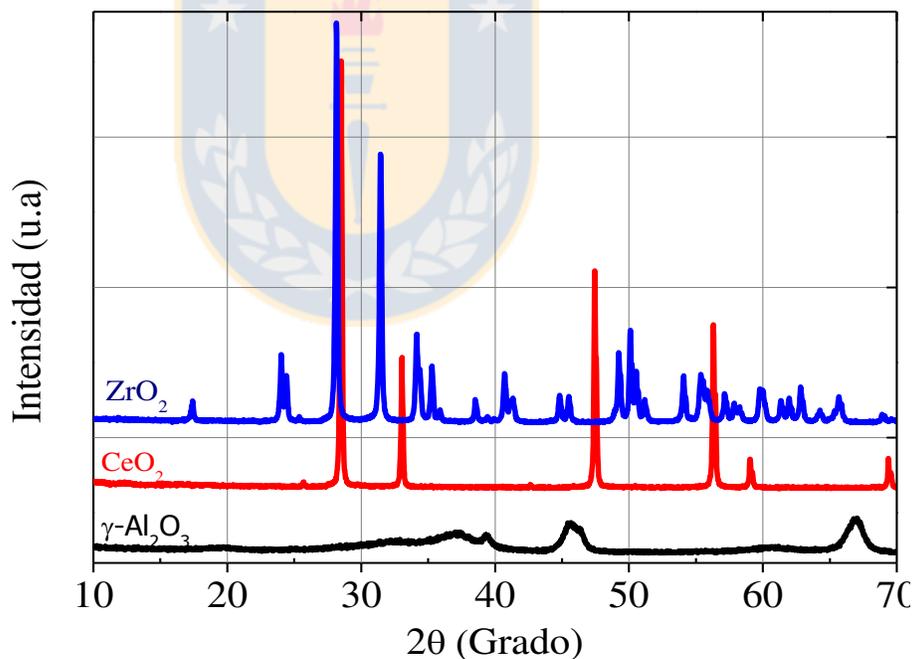


Figura 4.8 Espectros de Rayos X para los soportes puros $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 y ZrO_2 . Fuente: Elaboración propia

Se observan los picos de difracción característicos que coinciden con lo reportado en la bibliografía [12, 106, 110, 111]. Para la ceria se identifica la fase atribuida a la cerinita correspondientes a los picos con ángulos de Bragg alrededor de 28.5°, 33.0°, 47.5°, 57.0°, 59.0° y 69.0°, para índices de Miller (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente [88, 112, 113]. Para la alúmina, se identifica la alúmina monofásica en dos picos con máximos alrededor de 37.0° y 39.0° (ángulos de Bragg), al igual que dos picos característicos de la $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ a 46.0° y 67.0°, correspondientes a las reflexiones de las caras (220)/(311), (400) y (440) respectivamente [88, 110]. Para la zirconia, se observan los picos correspondientes a ángulos de Bragg en 24.0°, 28.2°, 30.2°, 31.5°, 35.0°, 41.0°, 50.5° y 59.5°, indicando la formación de una mezcla de fases cristalinas, monoclinica, tetragonal y cúbica [106]. Los picos con máximos a 24.0°, 28.2°, 31.5° y 41.0° corresponden a la fase monoclinica y los picos a 30.2°, 35.0°, 50.5° y 59.5° fase tetragonal [106, 110].

◆ Soportes y catalizadores modificados con ceria:

En la Figura 4.9 se muestran los espectros de difracción de rayos X para los soportes (a) y los catalizadores (b) modificados con ceria. En el soporte puro de ceria (Figura 4.8) se identificó la cerinita (fase cúbica centrada en las caras) y no son detectadas las fases hexagonal o cúbica, a los valores de ángulo de Bragg de 30° y 49° respectivamente. Se puede identificar los picos correspondientes a la Al_2O_3 y $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.8) para valores de ángulos de difracción 32°, 37.5°, 46° y 67° para los soportes y los catalizadores.

Al observar la Figura 4.9, se evidencia que la cantidad de ceria no interfiere sobre las fases identificadas, y que a medida que aumenta la cobertura de ceria, los picos correspondientes a la fase cerinita aumentan y disminuyen los de la alúmina.

En la Figura 4.9 se observa que el pico de difracción a 28.5° característico del plano (111) del CeO_2 (Figura 4.8) disminuye el ancho y aumenta la intensidad con la cobertura de ceria, indicando que el tamaño de partícula del CeO_2 aumenta posterior a la impregnación del Rh.

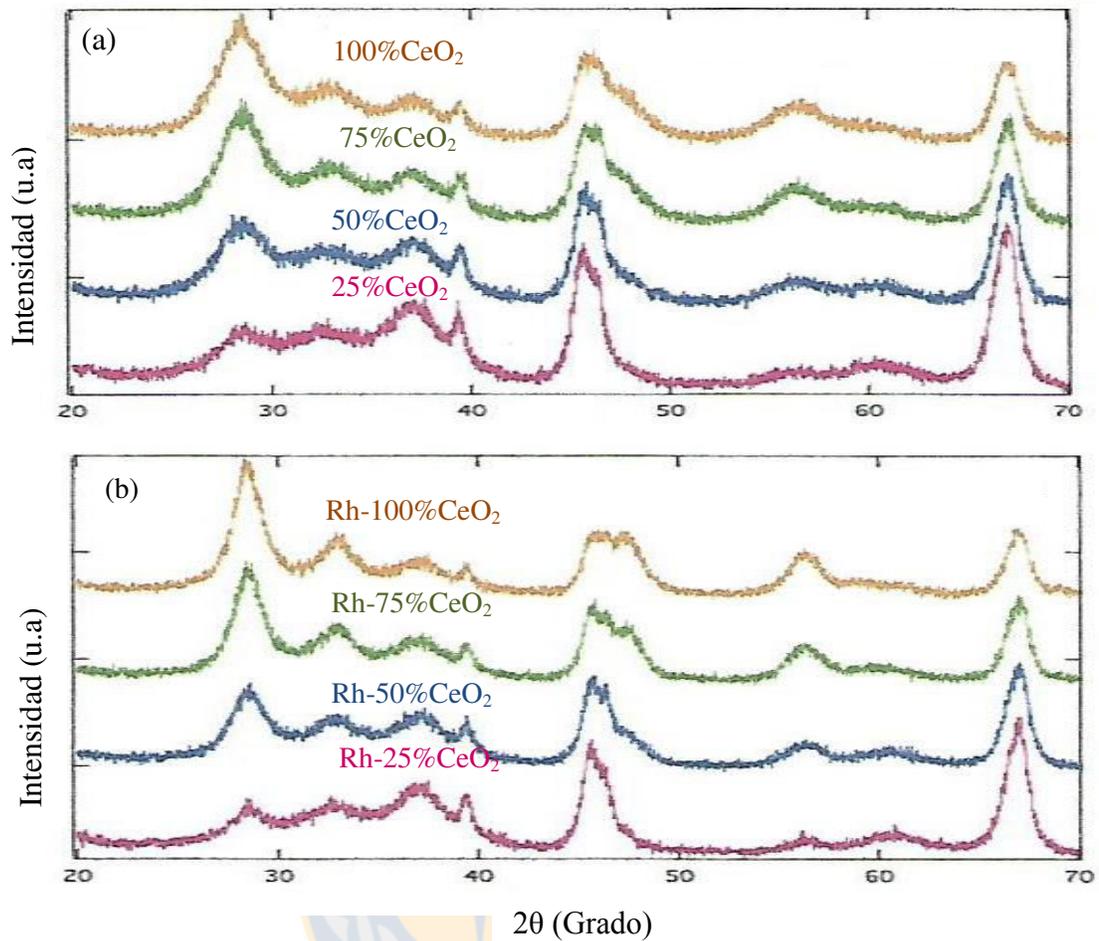


Figura 4.9 Espectro de Rayos X para soportes (a); catalizadores modificados con ceria (b) Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 4.7 se muestra el diámetro de partícula de CeO_2 calculado utilizando el pico a 28.7° . El diámetro de partícula de CeO_2 calculado es mayor luego de la impregnación del Rh, lo que indica que se produce una sinterización de las partículas de ceria asociada a la temperatura de calcinación (700°C). Este proceso de sinterización es mayor a medida que aumenta la cantidad de ceria sobre la alúmina.

Tabla 4.7 Diámetro de partícula de CeO₂ determinado por la ecuación de Scherrer

Soporte	d _{CeO₂} , nm	Catalizador	d _{CeO₂} , nm
γAl ₂ O ₃	---	Rh- γAl ₂ O ₃	---
25%CeO ₂	4.7	Rh-25%CeO ₂	6.2
50%CeO ₂	5.1	Rh-50%CeO ₂	6.8
75%CeO ₂	6.2	Rh-75%CeO ₂	8.8
100%CeO ₂	5.6	Rh-100%CeO ₂	10.3

Fuente: Elaboración propia

◆ Soportes y catalizadores modificados con zirconia:

En la Figura 4.10 se muestran los espectros de rayos X para los soportes (a) y catalizadores (b) modificados con zirconia. Se observa picos correspondientes a la alúmina monofásica y la γ-Al₂O₃, identificados claramente en la alúmina pura (Figura 4.8).

En la Figura 4.10 los picos correspondientes a la fase de la zirconia tetragonal (2θ~ 30.2°, 35.0°, 50.5° y 59.5°) se hacen más intensos y más anchos a medida que aumenta la cobertura de zirconia graftado sobre la alúmina, indicando que aumenta la formación de la fase tetragonal de la zirconia y que su dispersión disminuye y por lo tanto aumenta el tamaño de partícula con el contenido de ZrO₂.

Debido a la baja intensidad de los picos asignados a las fases de la zirconia no es posible realizar los cálculos con la ecuación de Scherrer, ya que se cometerían muchos errores a la hora de estimar el ancho del pico (β). La dispersión de la zirconia se discute solamente mediante XPS (Tabla 4.8).

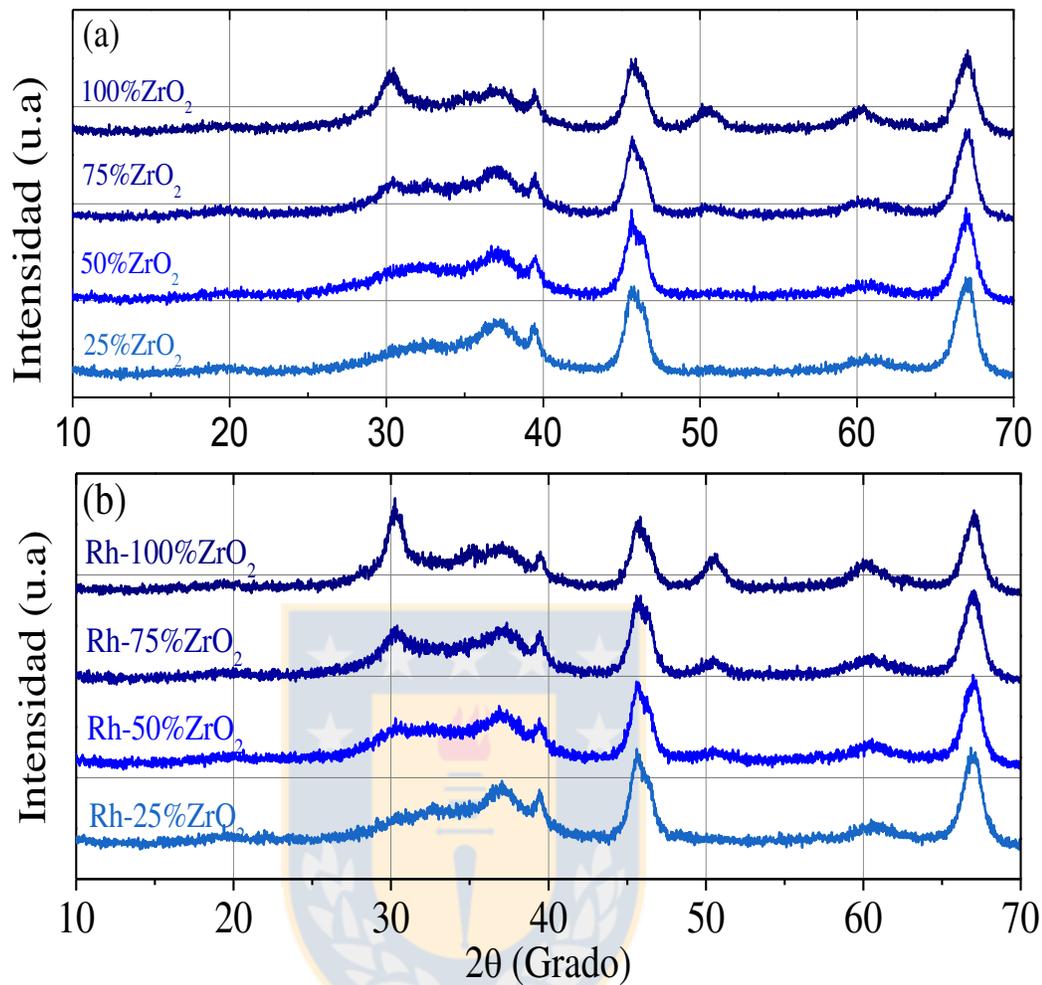


Figura 4.10 Espectros de Rayos X para soportes (a) y catalizadores modificados (b) con zirconia. Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 4.8 se resumen los diámetros de partículas determinados a partir del análisis de XPS para los soportes y catalizadores con zirconia. Analizando dichos resultados (Tabla 4.8), se evidencia el proceso de sinterización de las partículas de zirconia para todos los catalizadores lo que se relaciona con el proceso de calcinación a 700 °C. De la misma forma, se observa que la dispersión aumenta, y disminuye el tamaño de partícula con la cobertura de zirconia alcanzando su máximo valor para el 75 %, ya que para el catalizador Rh/100%ZrO₂ (cobertura 100 % de zirconia sobre la alúmina) baja la dispersión de la zirconia. Al observar los resultados para el tamaño de partículas de Rh

(Tabla 4.2) y dispersión de la zirconia (Tabla 4.8) se concluye que el tamaño de partícula de Rh no se ve afectado por la dispersión de la zirconia. La baja concentración de Rh (1%) no permite su identificación por DRX en fases como Rh₂O₃, RhO₂ o posibles compuestos mixtos con el Ce o Zr.

Tabla 4.8 Dispersión de ZrO₂ a partir del análisis de XPS

Soporte	d _{ZrO₂} , nm	Catalizador	d _{ZrO₂} , nm
γAl ₂ O ₃	---	Rh-γAl ₂ O ₃	---
25%ZrO ₂	17.7	Rh-25%ZrO ₂	17.0
50%ZrO ₂	14.5	Rh-50%ZrO ₂	20.3
75%ZrO ₂	29.1	Rh-75%ZrO ₂	26.7
100%ZrO ₂	12.3	Rh-100%ZrO ₂	10.7

Fuente: Elaboración propia

4.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 4.11 se muestran los perfiles de TPR para los catalizadores puros, Rh-γAl₂O₃, Rh-CeO₂ y Rh-ZrO₂. Para los tres catalizadores se observa un pico con máximo entre los 100 y 200 °C, correspondiente a la reducción completa del rodio oxidado (Rh₂O₃) según la ecuación 4.1 [83, 114-116]. Para el catalizador Rh-CeO₂ aparece un segundo pico con un máximo a menor temperatura, entre 50 y 150 °C; el comienzo de un pico amplio de consumo de H₂ a partir de 500 °C para este catalizador se atribuye a la reducción del CeO₂ "bulk" [83, 115, 116].



Considerando la estequiometría según la ecuación 4.1, 1.5 μmol_{H₂} μmol_{Rh}⁻¹, y la cantidad de Rh impregnada, 1%, la cantidad teórica de consumo de hidrógeno corresponde a 146 μmol_{H₂}·g_{cat}⁻¹. Al cuantificar el consumo de hidrógeno

correspondiente a los picos identificados para el Rh-CeO₂ (Figura 4.11) se encuentra mayor consumo de hidrógeno que el necesario para la reducción total de Rh₂O₃ (Tabla 4.9), indicando que la reducción del CeO₂ superficial puede ocurrir a temperaturas más bajas. Este resultado indica que el Rh⁰ activa y disocia al hidrógeno, que se propaga sobre la superficie del CeO₂, promoviendo su reducción [83].

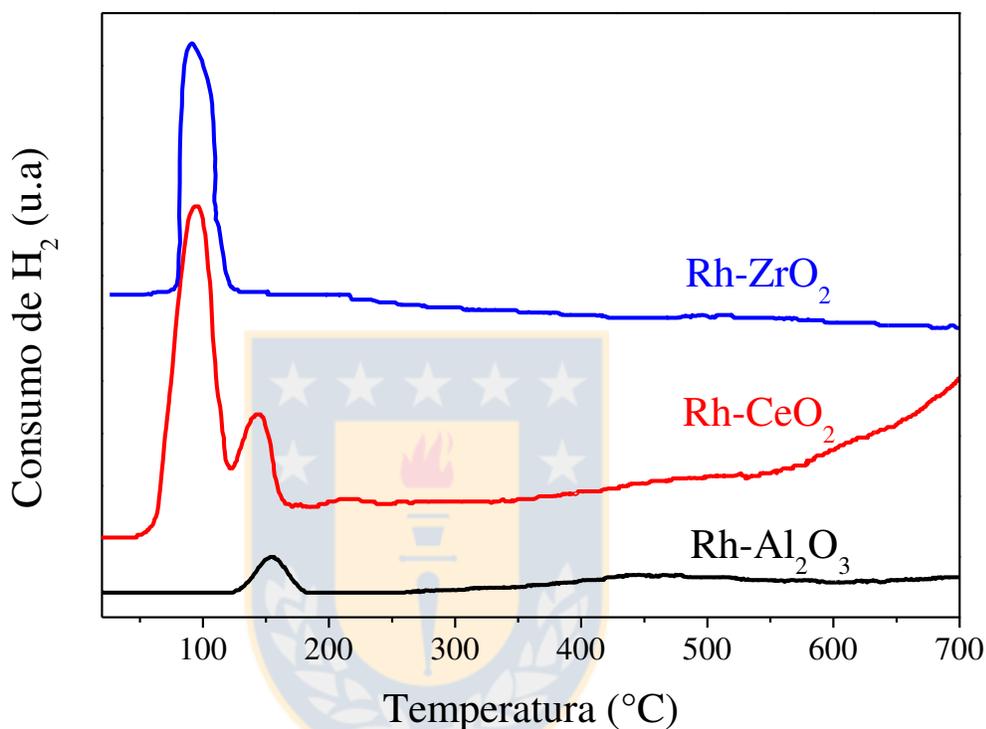


Figura 4.11 Perfiles de TPR de los catalizadores con soportes puros, Rh-ZrO₂, Rh-CeO₂ y Rh- γ Al₂O₃. Fuente: Elaboración propia

Para el catalizador de Rh- γ Al₂O₃ se consume 45 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ alrededor de los 150 °C (Tabla 4.9 y Figura 4.11) lo que se atribuye a especies aisladas de RhO_x que interactúan débilmente con la alúmina [115], y sobre los 250 °C aparece lo que indica ser un amplio pico correspondientes a especies RhO_x bien dispersas con fuertes interacciones con el soporte [115]. El bajo porcentaje estimado de reducción de Rh, ratifica evidencias de las fuertes interacciones Rh-alúmina (interacciones metal-soporte) posterior a la calcinación a altas temperaturas, formándose aluminatos del tipo RhO_x-Al₂O₃ que pueden reducirse

parcialmente a partir de 300 °C. Para el catalizador Rh-ZrO₂ se consume 189 μmol_{H₂} g_{cat}⁻¹ (representando un 97 % de reducción del Rh) (Tabla 4.9).

Tabla 4.9 Consumo de H₂ y porcentaje de reducción de Rh determinados a partir de los análisis de TPR

Catalizador	Consumo de H ₂ , μmol _{H₂} g _{cat} ⁻¹	Reducción de Rh*, %
Rh-γAl ₂ O ₃	45	23
Rh-CeO ₂	248	128
Rh-ZrO ₂	180	97

*Respecto a la cantidad de Rh teórica esperada según cada catalizador

Fuente: Elaboración propia

En cuanto al catalizador Rh-ZrO₂ se observa un consumo de hidrógeno mayor que el teórico esperado (Tabla 4.9) cercano al 100%, de lo que se puede inducir que en este catalizador el rodio tiene poca interacción con el soporte reduciéndose a baja temperatura.

◆ Catalizadores modificados con ceria:

Al modificar el soporte de alúmina con ceria se observa un pico de reducción a bajas temperaturas que se desplaza a menor temperatura (entre 250 y 200 °C) a medida que aumenta la cobertura de ceria (Figura 4.12), lo que se atribuye a la reducción de CeO₂ superficial a través de "spillover" de hidrógeno adsorbido y activado en los sitios metálicos (Rh⁰) [88, 117].

El desplazamiento del primer pico de reducción hacia temperaturas más bajas con el aumento de la cobertura de ceria (Figura 4.12) y su acercamiento a la temperatura de reducción de las especies de RhO_x alrededor de 150 °C, sugiere que una mayor presencia de ceria aumenta el contacto entre el rodio y la ceria, es decir, hay una mayor cantidad

de Rh que se encuentra sobre ceria, disminuyendo así la fuerte interacción rodio-alúmina.

Para los catalizadores de menor recubrimiento Rh-25%CeO₂ y Rh-50%CeO₂ se observa un pico a la temperatura máxima entre 550 y 600 °C (Figura 4.12), que se asocia a la reducción de ceria superficial [83]. Esta reducción indica que no toda la ceria está en contacto con el rodio sino que también existen partículas de ceria aisladas, con una mejor dispersión de la ceria sobre la alúmina a menor grado de cobertura (estos resultados fueron verificados por DRX (Tabla 4.7 sección 4.1.4)), así como también existen partículas de CeO₂ que conservan su temperatura de reducción.

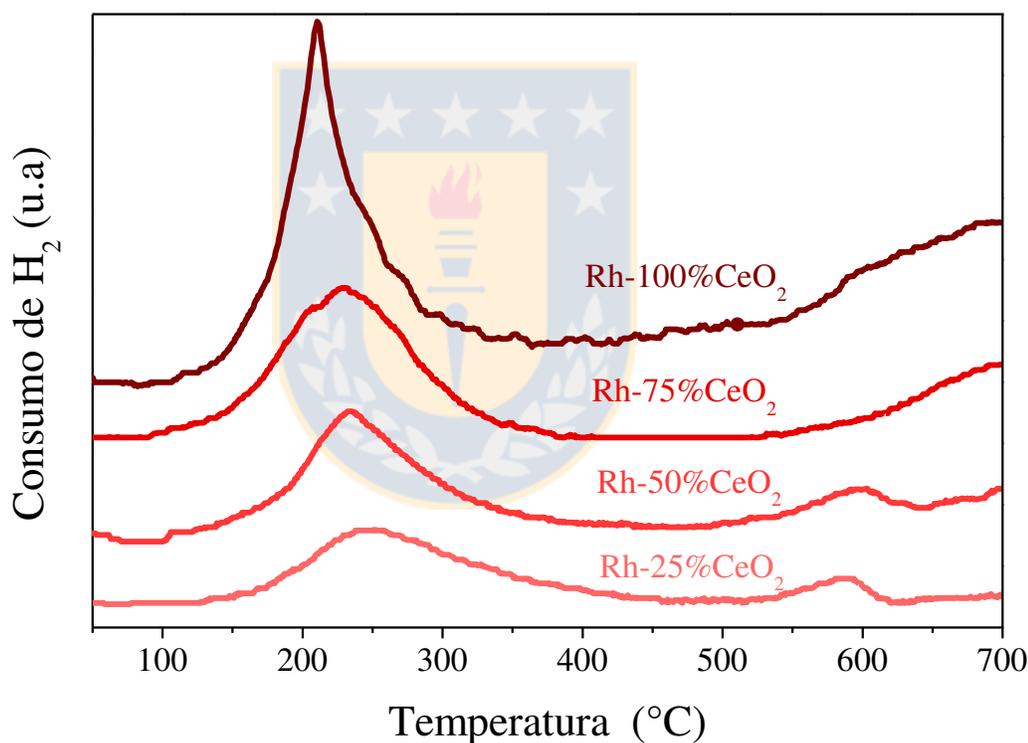


Figura 4.12 Perfiles de TPR de los catalizadores con soportes modificados con ceria. Fuente: Elaboración propia

Se observa el comienzo de un extenso pico de reducción a mayor temperatura, más amplio para los catalizadores con mayor contenido de ceria y temperatura de reducción superior a los 700 °C, asociado a la reducción de CeO₂ "bulk".

El consumo de hidrógeno, excepto para Rh-25%CeO₂ de la Tabla 4.10, supera la cantidad necesaria para reducir todo el rodio presente en el catalizador, evidenciando la reducción de la ceria, por lo que el porcentaje de reducción no sólo incluye el hidrógeno consumido para la reducción del Rh, sino también el consumido para la reducción de la ceria, ya que existe migración del hidrógeno adsorbido sobre el rodio, hacia la ceria superficial en contacto con los sitios metálicos. Estos resultados permiten concluir que a mayor contenido de ceria hay menor cantidad de rodio impregnado directamente sobre la alúmina, disminuyendo las fuertes interacciones Rh–alúmina que limitan la reducibilidad del rodio.

Tabla 4.10 Consumo de H₂ y porcentaje de reducción de Rh determinados a partir de los análisis de TPR de los catalizadores con soportes modificados con ceria

Catalizador	Consumo de H ₂ , $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Reducción de Rh [*] , %
Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	35	18
Rh-25%CeO ₂	132	68
Rh-50%CeO ₂	187	96
Rh-75%CeO ₂	221	114
Rh-100%CeO ₂	647	333

*Respecto a la cantidad de Rh teórica esperada según cada catalizador

Fuente: Elaboración propia

◆ Catalizadores modificados con zirconia:

En la Figura 4.13 se observa que al modificar la alúmina con zirconia, aparece un pico a baja temperatura, entre los 100 y 150 °C, indicando que para estos catalizadores se facilita aún más la reducción del rodio.

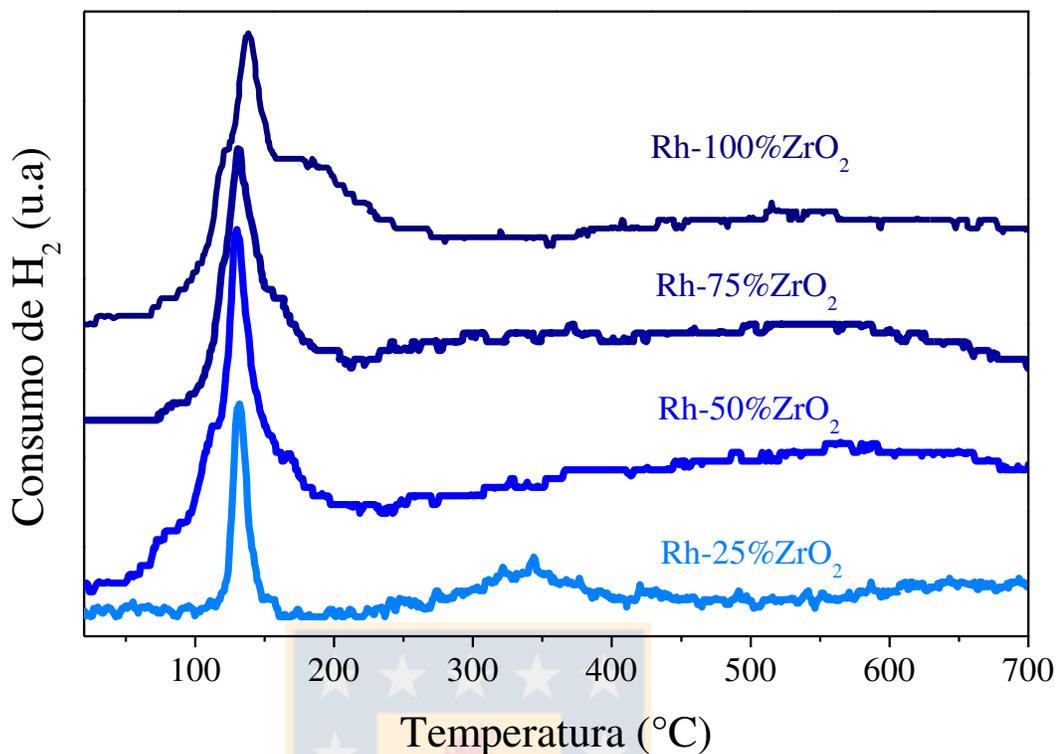


Figura 4.13 Perfiles de TPR de los catalizadores con soportes modificados con zirconia.

Fuente: Elaboración propia

Todos los porcentajes de reducción del Rh resultaron menores a 100% (Tabla 4.11), lo que descarta la reducción de la ZrO_2 en este rango de temperatura. El consumo de hidrógeno a mayor temperatura, indica aun presencia de compuestos rodio-alúmina ($Rh(AlO)_2$) difíciles de reducir. Al determinar la cantidad de hidrógeno consumido (Tabla 4.11) se observa que a medida que aumenta el contenido de zirconia, también aumenta la cantidad de rodio reducido, corroborando la disminución de las fuertes interacciones Rh-alúmina. Por lo tanto, la incorporación de zirconia para modificar la alúmina aumenta la cantidad de partículas aisladas de RhO_x [60] con menos contacto con la alúmina, siendo estas las únicas especies que se forman sobre la zirconia pura, y que los resultados de XPS indican que se trata fundamentalmente de RhO_2 .

Tabla 4.11 Consumo de H₂ y porcentaje de reducción de Rh determinados a partir de los análisis de TPR de los catalizadores con soportes modificados con zirconia

Catalizador	Consumo de H ₂ , $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	Reducción de Rh*, %
Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	35	18
Rh-25%ZrO ₂	46	23
Rh-50%ZrO ₂	130	67
Rh-75%ZrO ₂	150	77
Rh-100%ZrO ₂	179	92

*Respecto a la cantidad de Rh teórica esperada según cada catalizador

Fuente: Elaboración propia

La diferente naturaleza de las fases de la zirconia en contacto con el Rh soportado puede desempeñar un papel importante en la interacción Rh-soporte. Como se analizó en la sección 4.1.4, por los resultados de los análisis de DRX se demuestra que durante el procedimiento de "grafting" se forman la fase tetragonal de la zirconia y que la cantidad y tamaño de los cristales de ZrO₂ aumenta con el contenido de zirconia y la temperatura de calcinación de los catalizadores. Por lo que, efectivamente, en los catalizadores con soportes modificados hay mayor cantidad de rodio en contacto con la fase tetragonal de la zirconia, lo cual es mayor mientras mayor es el contenido de zirconia, sin embargo en el catalizador Rh-ZrO₂ el rodio está en mayor contacto con la fase monoclinica de la zirconia.

Considerando el análisis de TPR (Figura 4.13) se obtiene el siguiente orden para la interacción Rh-soporte: Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ > Rh-100%ZrO₂ > Rh-75%ZrO₂ > Rh-50%ZrO₂ > Rh-ZrO₂. Por otra parte, la dispersión de ZrO₂ sobre los soportes injertados no sigue la misma tendencia (Tabla 4.8): Rh-75%ZrO₂ > Rh-50%ZrO₂ ~ Rh-100%ZrO₂. Es importante señalar que este orden observado para la dispersión de ZrO₂ no significa necesariamente que la cobertura de alúmina con zirconia es similar en los catalizadores Rh-50%ZrO₂ y Rh-100%ZrO₂, de hecho, se espera que un mayor contenido de zirconia

esté disponible en el soporte con 100 % de cobertura, por lo tanto, habrá más Rh sobre zirconia en el catalizador correspondiente comparado con el catalizador Rh-50%ZrO₂.

Estos resultados sugieren que tanto la cobertura de la alúmina con zirconia como la naturaleza de la fase de la zirconia que se forma en los soportes, influyen en el grado de interacción Rh-soporte en los diferentes catalizadores con soportes modificados con zirconia. Es decir, una mayor cobertura de la alúmina con zirconia conduce a catalizadores con más rodio en contacto con la zirconia y no con la alúmina, disminuyendo las interacciones metal-soporte. Sin embargo al aumentar el contenido de zirconia aumenta la fase tetragonal de la misma y los resultados sugieren que las interacciones del Rh con la fase monoclinica son más débiles que con la fase tetragonal de la zirconia, por lo que las interacciones metal-soporte aumentan a medida que aumenta el contenido de zirconia en el catalizador.

En general, estos resultados demuestran que el uso de soportes modificados con ceria o zirconia genera catalizadores de Rh con diferentes grados de interacción Rh-alúmina, lo que permitirá evaluar el efecto de estas interacciones, sobre la actividad de estos materiales en la reacción de reformado seco de metano (RSM) y en la reacción de formación de metano. El procedimiento para determinar el consumo de hidrógeno y el porcentaje de reducción (Tabla 4.10 – 4.11) se encuentra detallado en el Apéndice A, Sección A.1

4.2 Reacción de reformado seco de metano

En esta sección se presentarán y analizarán los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos realizados para el reformado seco de metano.

4.2.1. Ensayos para descartar limitaciones difusionales

Para garantizar régimen cinético en todos los ensayos catalíticos, se realizaron tres test o criterios experimentales para descartar limitaciones difusionales externas, internas y de

transferencia de calor, lo cual se explica en detalle en Capítulo 3, Sección 3.3.2. Estos ensayos se ilustran en la Figura 4.14 [91, 101, 118].

Para realizar los test se utiliza el catalizador con soporte puro de ceria, Rh/CeO₂, una masa total de 120 mg (catalizador más diluyente) y tres diluciones intrapartícula, 1/5, 1/10 y 1/30 (para la dilución 1/5 masa catalizador 24 mg, para la dilución 1/10 masa catalizador 12 mg y para la dilución 1/30 la masa del catalizador es 4 mg) para garantizar régimen diferencial.

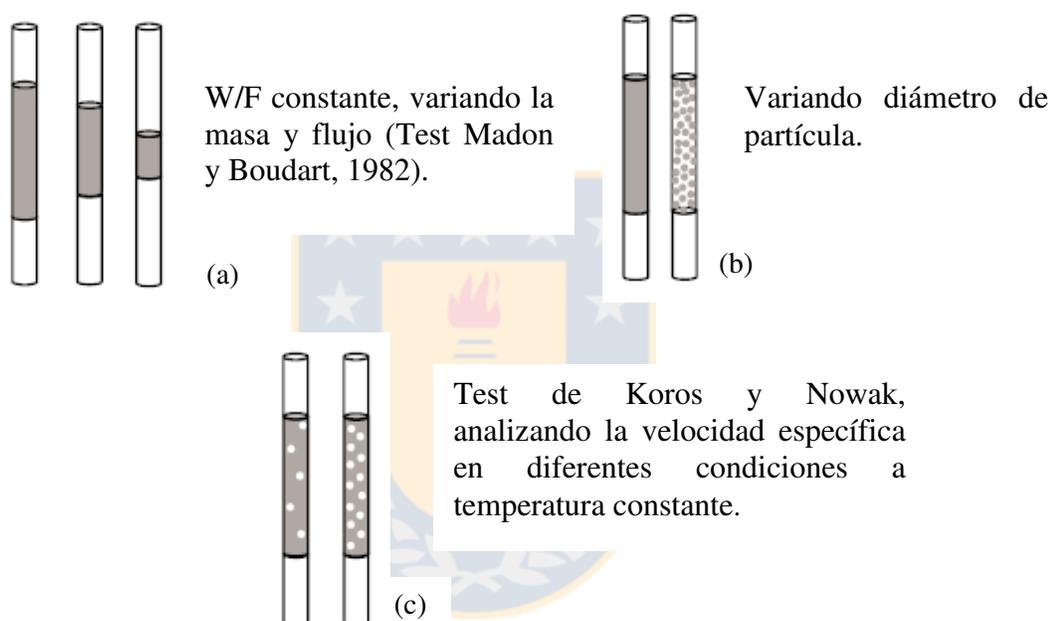


Figura 4.14 Test o Criterio experimental. Efecto del transporte interfacial (a), intraparticular (b) y criterio de Koros y Nowak (c). Fuente: Elaboración propia

◆ Limitación difusional externa o extrapartícula

Los ensayos catalíticos se realizaron a diferentes flujos (50, 75, 100, 150, 200, 225 y 300 mL min⁻¹) manteniendo constante la relación entre la masa del catalizador y el flujo de alimentación (W/F) o tiempo de reacción en el reactor (Figura 4.15).

Al analizar los resultados obtenidos y representados en la Figura 4.15, se evidencia que se puede trabajar en ausencia de control difusional externo en un rango de flujo entre

100 y 300 mL min⁻¹, colocando 120 mg o menos de catalizador en el lecho, para todas las muestras o ensayos realizados.

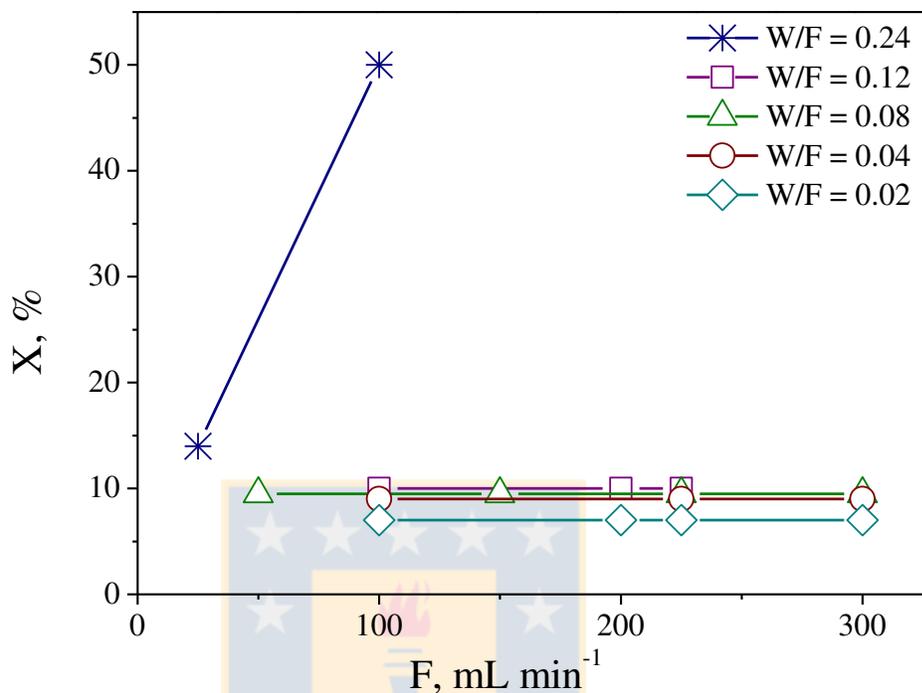


Figura 4.15 Test de limitación difusional externa o extrapartícula. Relación W/F, g min mL⁻¹, o tiempo de reacción en el reactor constante. Masa de catalizador constante, masa total de la muestra 120 mg, T = 500 °C, P_{CH₄} = P_{CO₂} = 5 kPa, VE = 4.5 · 10⁵ L g⁻¹ s⁻¹. Fuente: Elaboración propia

◆ Limitación difusional interna o intrapartícula

Una vez establecido el flujo de trabajo se realizan ensayos con diferente rango de diámetro de partícula del catalizador (73-104, 104-180, 180-230, 230-380 y mayores de 380 μm) manteniendo la temperatura del reactor constante en 500 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.16.

En la Figura 4.16 se observa que el rango de diámetro para garantizar ausencia de limitación difusional para las condiciones experimentales utilizadas es 104-180 μm , donde la conversión se mantiene constante.

Por lo tanto, para garantizar que se trabaja en régimen cinético en todos los ensayos a realizar se utilizarán las siguientes condiciones, flujo de $100 - 300 \text{ mL min}^{-1}$ y diámetro de partícula entre $104 - 180 \mu\text{m}$. Valores que coinciden con los reportados en la literatura [96].

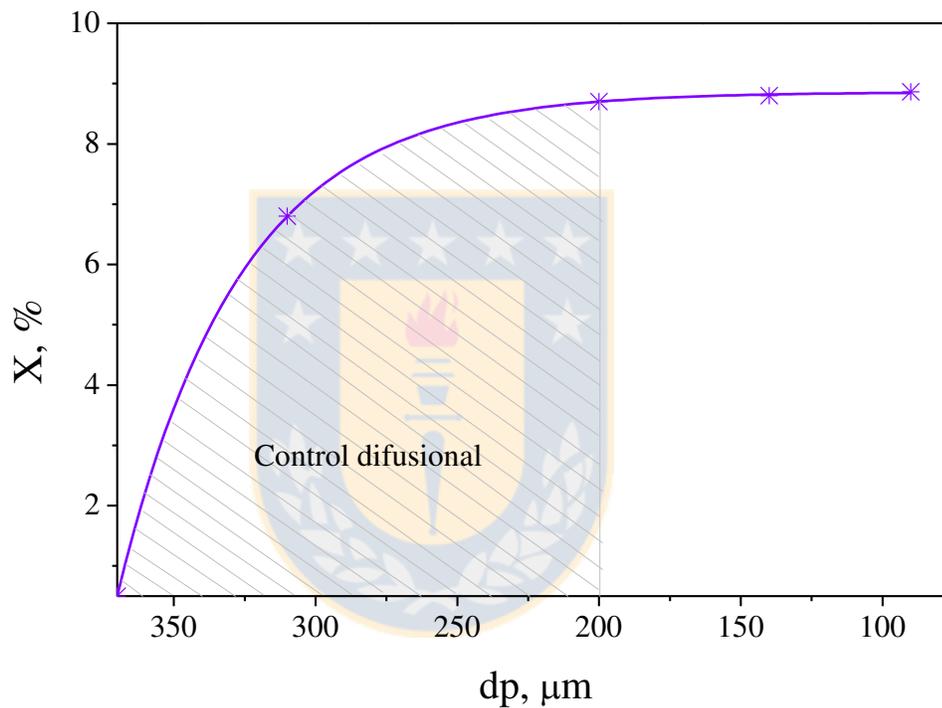


Figura 4.16 Test de limitación difusional interna o intrapartícula. Masa de catalizador constante (4 mg), masa total de la muestra 120 mg, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_4} = P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$, $F_t = 300 \text{ mL min}^{-1}$, $VE = 4.5 \cdot 10^6 \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Fuente: Elaboración propia

◆ Limitación difusional, Test de Koros y Nowak

Los ensayos anteriores permiten comprobar que si la conversión no cambia cuando se varía el tamaño de las partículas (Figura 4.16) la difusión dentro y fuera de los poros de las mismas no es un factor limitante. Si la conversión se mantiene igual cuando la

velocidad del flujo a través del reactor se cambia a velocidad espacial constante (Figura 4.15) la difusión hacia y desde la superficie externa de las partículas no influye en la velocidad del proceso químico.

Sin embargo, estos ensayos experimentales para determinar régimen cinético tienen sus limitaciones, ya que al modificar el tamaño de las partículas puede distorsionarse el campo de flujo en el reactor, y el cambio en la conversión asociado a una variación del flujo a velocidad espacial constante puede ser difícil de detectar [101, 119]. Además, el transporte de calor para reacciones significativamente endotérmicas o exotérmicas, puede estar más limitado que el de masa, lo que provocaría un error en el verdadero valor de temperatura al que se reporta la velocidad de reacción medida en el seno del fluido, en comparación a la temperatura en la superficie catalítica donde ocurre la reacción.

Debido a esto, se hace necesario comprobar los resultados anteriores utilizando el método de Koros y Nowak [101], analizando el comportamiento de la actividad catalítica (TOF) para diferentes diluciones de los pellets de catalizador (diluciones intrapartículas).

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos catalíticos para la velocidad espacial (VE), tiempo de reacción ($1/VE$) y actividad catalítica en términos de sitios activos (TOF) para distintas diluciones intrapartículas para el catalizador con soporte puro de ceria.

En los resultados mostrados en la Tabla 4.12, se observa que al variar la dilución (D_c : $1/30$ y $1/60$, $1/30$ y $1/45$) manteniendo la masa del catalizador, no hay cambios en la velocidad espacial y por lo tanto tampoco en el tiempo de reacción, obteniendo la misma actividad en términos de los sitios activos (TOF) con diferencias menores al 5%. Al analizar los resultados para diferentes diluciones en las que se aumenta la masa del catalizador, se encuentra que al disminuir la dilución ($1/60$, $1/45$, $1/30$, $1/10$ y $1/5$) aumenta el tiempo de reacción y también disminuye el TOF (Figura 4.17).

Tabla 4.12 Velocidad espacial, tiempo de reacción (1/VE) y TOF para distintas diluciones intrapartículas. $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 5$ kPa, $T = 500$ °C y $F_t = 300$ mL min^{-1}

Dc	masa _{cat}	$VE \cdot 10^{-6}$	$t \cdot 10^7$	TOF
	mg	mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	(1/VE)	s ⁻¹
1/30	2	9.0	1.1	49.7
1/60	2	9.0	1.1	48.5
1/30	4	4.5	2.2	33.9
1/45	4	4.5	2.2	32.6
1/30	8	2.3	4.4	24.1
1/10	12	1.5	6.7	13.1
1/5	24	0.75	13.3	7.9

Fuente: Elaboración propia

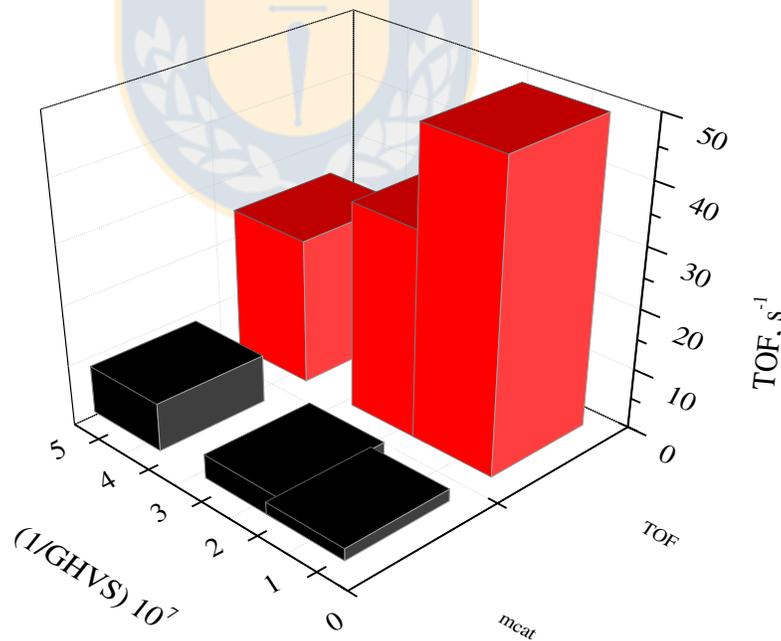


Figura 4.17 Test de limitación difusional para el catalizador Rh-CeO₂. Dc: 1/60, 1/45, 1/30, 1/10 y 1/5. $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 5$ kPa, $T = 500$ °C y $F_t = 300$ mL min^{-1} . Fuente: Elaboración propia

Por otro lado, al analizar los resultados manteniendo la dilución constante (1/30) (Tabla 4.12) ratifica los resultados anteriormente discutidos representados en la Figura 4.17, ya que al aumentar el tiempo de reacción (1/VE) el valor del TOF disminuye, como consecuencia de la disminución en la concentración de los reactantes y del acercamiento al equilibrio, como ha sido reportado previamente [8]

Al graficar los valores del TOF versus el tiempo de reacción (1/VE) para todas las diluciones (Figura 4.18) se observa que para el catalizador de Rh-CeO₂ a 500 °C el valor de TOF inicial a tiempo de reacción cero es 47.37 s⁻¹.

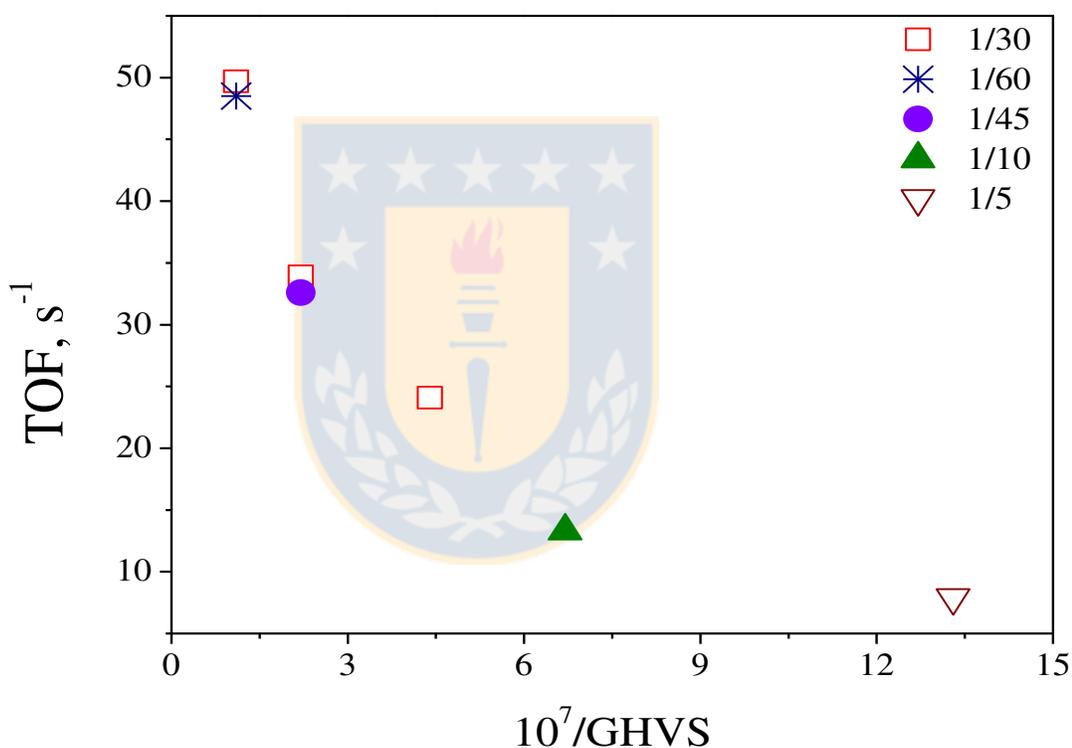


Figura 4.18 TOF versus tiempo de reacción para distintas diluciones. T = 500 °C, P_{CH₄} = P_{CO₂} = 5 kPa y F_t = 300 mL min⁻¹. Fuente: Elaboración propia

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con estos análisis se fijaron las condiciones de trabajo para realizar los ensayos catalíticos que se detallan en la metodología, Capítulo 3, Sección 3.3.3.1.

4.2.2 Actividad global. Efecto de la modificación del soporte sobre la conversión del metano

En las Tablas 4.13 y 4.14 se muestra la conversión de metano durante la reacción de RSM en catalizadores soportados de Rh a diferentes temperaturas (500–700 °C) y condiciones de reacción en estado estacionario. En todos los ensayos catalíticos se comprobó la conversión al final de cada ensayo (alrededor de 9 horas continuas de trabajo desde 500 °C hasta 700 °C), encontrándose que no hubo diferencias significativas entre las mediciones iniciales y finales, por lo que se infiere que no hay desactivación de los catalizadores en las condiciones de reacción usadas. Además, se confirmó una excelente reproducibilidad de los datos, al repetir los ensayos luego de dejar el lecho catalítico limpiando en un flujo de He bajo durante toda la noche a temperatura ambiente. La reproducibilidad obtenida para la conversión de CH₄ no muestra diferencia superiores al 2 % entre los datos obtenidos para una misma condición catalítica de trabajo.

Tabla 4.13 Actividad catalítica de catalizadores de Rh soportados en Al₂O₃ modificada con CeO₂ en el RSM. T=500–700 °C; P_{CH₄}/P_{CO₂}/P_{He}=10/20/70; VE =1.2·10⁵ mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹

Catalizador	Conversión de CH ₄ , %					E _{ap} kJ mol ⁻¹	
	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C		
Rh-γAl ₂ O ₃	17	31	51	74	92	17	89
Rh-50%CeO ₂	6	14	24	43	78	7	77
Rh-75%CeO ₂	4	10	19	33	59	6	71
Rh-100%CeO ₂	4	9	18	32	60	5	95
Rh-CeO ₂	2	3	6	10	15	2	73

Fuente: Elaboración propia

Se observa que para los catalizadores de Rh con soporte puro (Rh- γ -Al₂O₃, Rh-CeO₂ y Rh-ZrO₂ (Tablas 4.13 y 4.14) hay un cambio significativo en la conversión de metano de aproximadamente un orden de magnitud con respecto al catalizador con alúmina pura (Rh- γ -Al₂O₃), con una tendencia Rh-Al₂O₃>Rh-CeO₂>Rh-ZrO₂. La menor actividad para los catalizadores con soportes puros de ceria y zirconia se atribuye a el área superficial (Figura 4.4) relacionada con la sinterización de las partículas de ceria o zirconia en el proceso de calcinación a 700 °C, lo que fue detectado por DRX, conllevando a la aglomeración de la fase activa de Rh soportado, lo que se traduce en partículas de rodio más grandes y por lo tanto menos activas para el caso de la reacción de RSM.

Al modificar la alúmina con ceria (Tabla 4.13) para todas las temperaturas la conversión de metano disminuye, manteniéndose prácticamente constante para las mayores coberturas (75 y 100 %) y en todo el rango de temperatura de reacción estudiada. Esta disminución de la velocidad de reacción se relaciona de forma directa con la disminución de la dispersión, evidenciando el carácter demandante de la estructura que tiene la reacción de RSM.

Por otro lado, al modificar la alúmina con zirconia (Tabla 4.14) se observa una disminución de la conversión hasta 75% de cobertura con ZrO₂ (correspondiente al catalizador Rh-75%ZrO₂) y luego comienza a aumentar superando los resultados obtenidos para el catalizador puro sobre alúmina (Rh- γ -Al₂O₃). Este efecto puede explicarse con los resultados de los análisis de DRX, ya que a medida que aumenta la cobertura de zirconia aumenta la sinterización de estas partículas, siendo máxima para la cobertura del 75 % (Tabla 4.8). Por lo tanto, para estos catalizadores, la sinterización de las partículas de ZrO₂ forma aglomerados que dificultan el acceso del reactante a la fase metálica. Además, también evidencia la sensibilidad estructural de la reacción de RSM, al ser la velocidad proporcional a la dispersión del rodio o inversamente proporcional al tamaño de partícula de la fase activa.

Tabla 4.14 Actividad catalítica de catalizadores de Rh soportados en Al_2O_3 modificada con ZrO_2 en el RSM. $T=500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}/P_{\text{He}}=10/20/70$; $VE=1.2 \cdot 10^5\text{ mL h}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$

Catalizador	Conversión de CH_4 , %					E_{ap}	
	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	500 °C	kJ mol^{-1}
Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	17	31	51	74	92	17	89
Rh-50% ZrO_2	19	35	55	75	91	20	83
Rh-75% ZrO_2	17	32	50	67	85	19	75
Rh-100% ZrO_2	20	34	56	78	94	20	89
Rh- ZrO_2	3	4	7	14	24	2	89

Fuente: Elaboración propia

La menor variación de conversión para los catalizadores con soportes modificados con ceria y zirconia con respecto a la alúmina pura se observa a 500 °C (Tablas 4.13 y 4.14) y la mayor conversión a 500 °C se obtiene para el catalizador con mayor cobertura de zirconia (Rh-100% ZrO_2), el que tiene la menor sinterización de las partículas de ZrO_2 (Tabla 4.8).

Con el objetivo de comparar de forma rigurosa los resultados resumidos en las Tablas 4.13 y 4.14 y teniendo en consideración la dependencia de los mismos de la superficie expuesta del rodio (fase activa), la actividad catalítica se informa normalizada por los átomos expuestos de Rh, en términos de TOF. Esta corrección se realiza teniendo en cuenta los resultados de la conversión (si es mayor o menor de 15 %) según el procedimiento detallado en el Capítulo 3, sección 3.3.3 utilizando los datos de dispersión determinada por químisorción (Tabla 4.1 y 4.2) con excepción del catalizador Rh- CeO_2 que fue determinada solamente por TEM.

En la Figura 4.19 se muestran los gráficos tipo-Arrhenius de las TOF para la reacción de RSM. Se observa claramente el efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad

de reacción permitiendo el cálculo de la energía de activación aparente (Tablas 4.13 y 4.14) para cada catalizador.

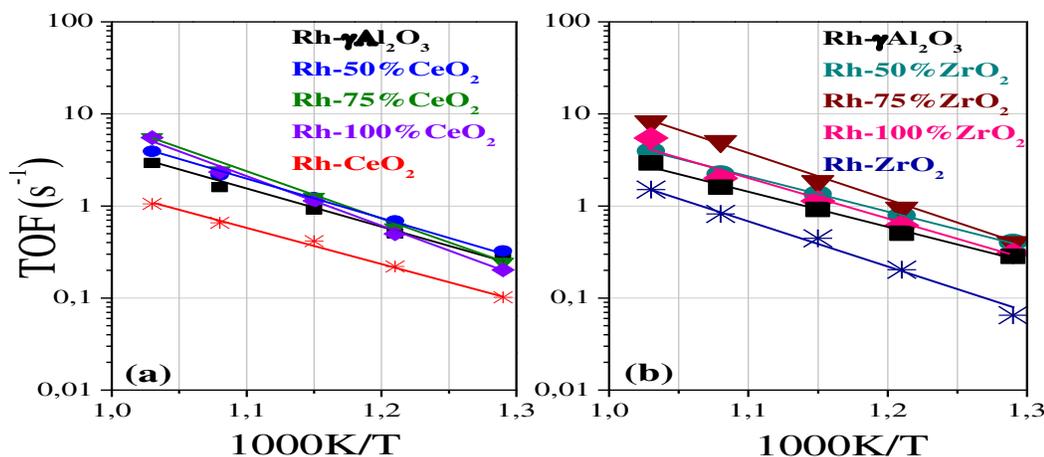


Figura 4.19 Gráficos tipo Arrhenius para el TOF en la reacción de RSM para catalizadores con soporte modificado con ceria (a), con soportes modificados con zirconia (b). $T = 500\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}/P_{\text{He}} = 10/20/70$; $VE = 1.2 \cdot 10^5\text{ mL h}^{-1}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. Fuente: Elaboración propia

Todos los catalizadores con soportes de alúmina modificada ya sea con ceria (Figura 4.19 a), o zirconia (Figura 4.19 b), muestran valores de TOF absolutos muy similares, sin aparente influencia del grado de cobertura de la alúmina con CeO_2 o ZrO_2 .

Los catalizadores con soportes puros Rh-CeO_2 y Rh-ZrO_2 son los menos activos (menores valores de TOF), a pesar que el catalizador Rh-CeO_2 presenta dispersión cercana a los catalizadores de Rh soportados sobre alúmina grafeada con ceria y zirconia (Tabla 4.1). Los valores de energía de activación aparente similares indican que la naturaleza del soporte no tiene influencia cinéticamente significativa en la reacción de RSM. El catalizador Rh-ZrO_2 presenta el mayor tamaño de partículas de Rh, lo que se relaciona con la mayor sinterización durante la preparación de los soportes modificados, confirmado por análisis de DRX.

Los catalizadores con mayor dispersión presentan mayor actividad catalítica, lo que confirma la sensibilidad estructural informada por otros autores para la reacción de RSM [30, 96, 120]. Mientras mayor es el tamaño medio de las partículas de Rh (20.0 nm para el catalizador Rh-ZrO₂), menor es el TOF, lo que explica la diferencia notable entre la actividad de este catalizador y los catalizadores con soportes puro de alúmina y modificado con zirconia. Un efecto similar ocurre para los catalizadores con ceria, siendo el Rh-CeO₂ el de mayor tamaño medio de partícula de Rh (donde ocurre la mayor sinterización de ceria) comparado con los catalizadores con alúmina pura y modificada con ceria.

Existen evidencias experimentales y cálculos teóricos [30, 96, 120] que indican que el paso controlante de la velocidad del RSM es la activación de la molécula de CH₄, etapa favorecida en las partículas más pequeñas, donde el porcentaje de átomos de Rh que ocupa posiciones de esquinas y bordes (baja coordinación de los átomos) es mayor que en las partículas grandes. Por lo tanto, la actividad para los catalizadores con mayor tamaño de partícula es atribuida a átomos de Rh altamente coordinados que activan muy lentamente las moléculas de metano, produciendo menores valores de velocidad de reacción.

Por otro lado, los resultados de TPR, sección 4.1.5, indican una disminución en las interacciones Rh-alúmina con la modificación de la alúmina con ceria o zirconia. Estos catalizadores modificados presentan una interacción Rh-alúmina media entre el catalizador con soporte puro de alúmina (Rh- γ -Al₂O₃) y el puro en ceria (Rh-CeO₂) o zirconia (Rh-ZrO₂), lo que indica que la superficie de la alúmina no queda completamente cubierta con ceria o zirconia, lo cual se confirmó con los análisis de XPS (Tabla 4.4 y 4.6).

Al analizar los resultados de la actividad se puede concluir que sin efecto en las diferencias detectadas en la interacción del Rh con la alúmina, no se observa un efecto significativo sobre la sensibilidad estructural de la reacción de RSM, ya que la velocidad de reacción expresada como TOF es similar para los catalizadores de Rh soportados en alúmina grafeada con ceria y zirconia y con tamaño de partícula similar. Los catalizadores Rh-CeO₂ y Rh-ZrO₂ que presentan la interacción más débil (Figura 4.11) también presentan la actividad más baja, atribuida al tamaño de las partículas de Rh, por

la sinterización de las partículas de ceria o zirconia en el soporte. Por lo tanto, la actividad catalítica en la reacción de RSM depende del grado de coordinación de los átomos de Rh en la superficie del catalizador, que a su vez dependen de la dispersión y no depende de las interacciones Rh-alúmina.

4.2.3 Efecto del método de preparación del soporte en la velocidad de reacción expresada por sitio activo

En investigaciones anteriores en el grupo, se compararon dos métodos de preparación de soportes de catalizadores [88], uno usando grafting (g) y el otro por impregnación (i), llegando a concluir que: i) Ni la temperatura de calcinación, ni el método de preparación de los soportes afectan la naturaleza de las fases en el *'bulk'*; ii) El método de preparación no tuvo efecto significativo sobre el tamaño de los poros, todas las muestras fueron materiales mesoporosos; iii) Los soportes preparados por grafting presentan mayor área S_{BET} (del orden de 20% mayor) que los soportes impregnados. La mayor S_{BET} se atribuye a una mejor dispersión de la ceria sobre la alúmina de los catalizadores grafteados, y por lo tanto menos bloqueo de entrada de los poros. En términos catalíticos, permitiría una mejor dispersión de la fase activa, lo que favorecería la actividad catalítica.

Según las principales conclusiones obtenidas en la investigación desarrollada por Miranda [88], el catalizador con soporte preparado por el método de grafting (Rh/50%CeO₂-g) posee una dispersión de la fase activa (Rh) relativamente superior al catalizador con soporte preparado por el método de impregnación (Rh/50%CeO₂-i). Los resultados de la dispersión fueron obtenidos por análisis de quimisorción de H₂, obteniéndose que para el catalizador Rh/50%CeO₂-g la dispersión de Rh es de 28 %, mientras que para Rh/50%CeO₂-i es de 22 %, también se realizaron los cálculos por XPS pero solo fue posible para el caso del catalizador Rh/50%CeO₂-g, obteniéndose un 33 % de dispersión de la fase metálica. De estos resultados se deduce que el método de preparación por *"grafting"* promueve soportes de mejores propiedades texturales para su uso en la catálisis heterogénea.

Estos resultados no son suficientes para tomar una decisión definitiva por lo que se realizan ensayos catalíticos para comprobar el efecto de la preparación del soporte sobre la actividad catalítica expresada por sitio activo (TOF). En la Figura 4.20 se compara la actividad expresada por Rh expuesto de los catalizadores con soportes preparados por el método de impregnación y "grafting" (Rh/50%CeO₂-i y Rh/50%CeO₂-g, respectivamente) en la reacción de RSM.

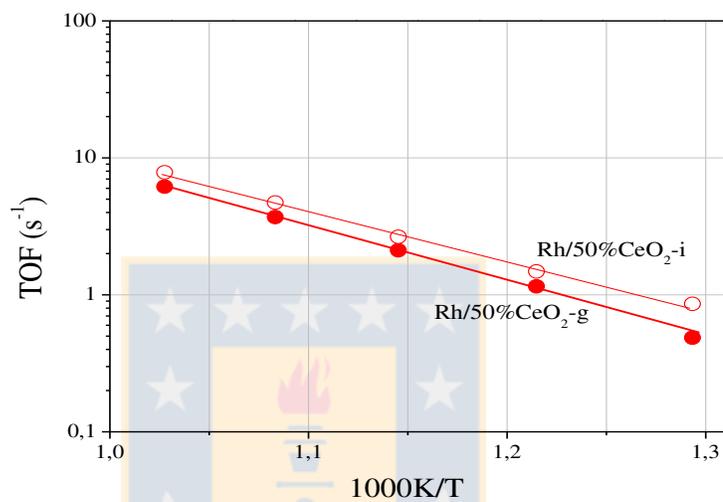


Figura 4.20 Efecto del método de preparación de los soportes de los catalizadores en la velocidad de reacción para el RSM. T=500–700 °C, P_{CH₄}/P_{CO₂}/P_{He}= 10/20/70; VE = 5·10⁵ mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Fuente: Elaboración propia

Los valores de la energía de activación determinados a partir de los resultados anteriores resumidos en la Tabla 4.15, tampoco muestran diferencias significativas. Considerando la similitud de tamaño de clúster de Rh entre los catalizadores se puede concluir que el efecto del método de preparación del soporte no conduce a cambios significativos en la dispersión de la fase activa, lo que trae como consecuencia resultados similares en la actividad de ambos catalizadores (TOF). En general para estas condiciones de trabajo el método de preparación de los soportes no juega un papel cinéticamente significativo en la reacción del RSM, lo que es consistente con reportes previos de otros autores [30].

Confirmando, además, la mayor relevancia del grado de coordinación del Rh en superficie (dispersión o tamaño de clúster) sobre la actividad para la reacción de RSM.

Tabla 4.15 Resultados de la dispersión y energía de activación para los catalizadores con soportes con 50 % de cobertura de ceria preparados por "grafting" e impregnación

Catalizador	D*	Ea
	%	kJ mol ⁻¹
Rh-50%CeO ₂ -i	22	76
Rh-50%CeO ₂ -g	28	79

* Estos datos fueron tomados de los ensayos de quimisorción de H₂ realizados por González [88]

Fuente: Elaboración propia

4.3 Reacción de metanación de CO

Para medir la actividad catalítica en la reacción de metanación de CO se trabajó en un rango de temperatura entre 200 °C y 300 °C, tomando como mínimo 3 mediciones en cada condición de reacción, para comprobar la reproducibilidad y asegurar estado estacionario, para un tiempo mínimo de reacción de 9 h.

Antes de comenzar la evaluación catalítica se realizó una reducción "in situ" del catalizador en H₂ puro con un flujo de 80 mL min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹ por 2 h y luego se enfrió en He hasta la temperatura de reacción, para luego fijar las condiciones de reacción y dejar el catalizador en la mezcla reactiva y condiciones experimentales de estabilización, un tiempo mínimo de 34 h previo a la evaluación catalítica. El proceso de reducción solo se realiza una vez al comenzar los ensayos con un mismo catalizador, considerando que la mezcla de reactantes (CO+H₂) es altamente reductora.

4.3.1 Actividad catalítica

A partir de esta sección se explican los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos de la metanación de CO, donde se discutirán los siguientes aspectos: estabilidad de los catalizadores usados en estos ensayos, catalizadores puros (Rh-CeO₂, Rh-ZrO₂ y Rh-Al₂O₃); catalizadores con 50 y 100 % de cobertura de ceria (Rh-50%CeO₂, Rh-100%CeO₂) y con 50 y 100 % de cobertura de zirconia (Rh-50%ZrO₂, Rh-100%ZrO₂); el efecto de la presión parcial de CO, de H₂ y la temperatura sobre la velocidad de reacción (estudio cinético); el efecto del tamaño medio de partícula mediante ensayos cinéticos sobre catalizadores de Rh-γAl₂O₃ con distintas dispersiones de Rh; el efecto de la cobertura del soporte. Además, se propone un mecanismo de reacción, consistente con las evidencias experimentales derivadas de los estudios mencionados anteriormente y soportado por ensayos infrarrojo (DRIFTS) "in situ".

4.3.1.1 Evaluación de la estabilidad de los catalizadores

La estabilidad de los catalizadores fue evaluada para las siguientes condiciones 1% de CO, 5% de H₂, VE = 4·10⁴ mL h⁻¹ g⁻¹. La reacción de metanación fue llevada a cabo a 300 °C para el catalizador Rh-γAl₂O₃ y a 250 °C para los catalizadores restantes (incluyendo al catalizador Rh-γAl₂O₃): Rh-CeO₂, Rh-ZrO₂, Rh-50%CeO₂, Rh-50%ZrO₂, Rh-100%CeO₂ y Rh-100%ZrO₂. Los cambios de velocidad específica por sitios expuestos (TOF) se presentan en función del tiempo en la Figura 4.21.

Al comenzar los ensayos cinéticos de metanación a 300 °C se observó una disminución gradual de la velocidad intrínseca (TOF) en el tiempo hasta llegar a una estabilización (Figura 4.21) por lo que se decidió bajar la temperatura hasta 250 °C. A esta temperatura se observó el mismo comportamiento, realizándose ensayos adicionales para profundizar e intentar explicar dicho comportamiento.

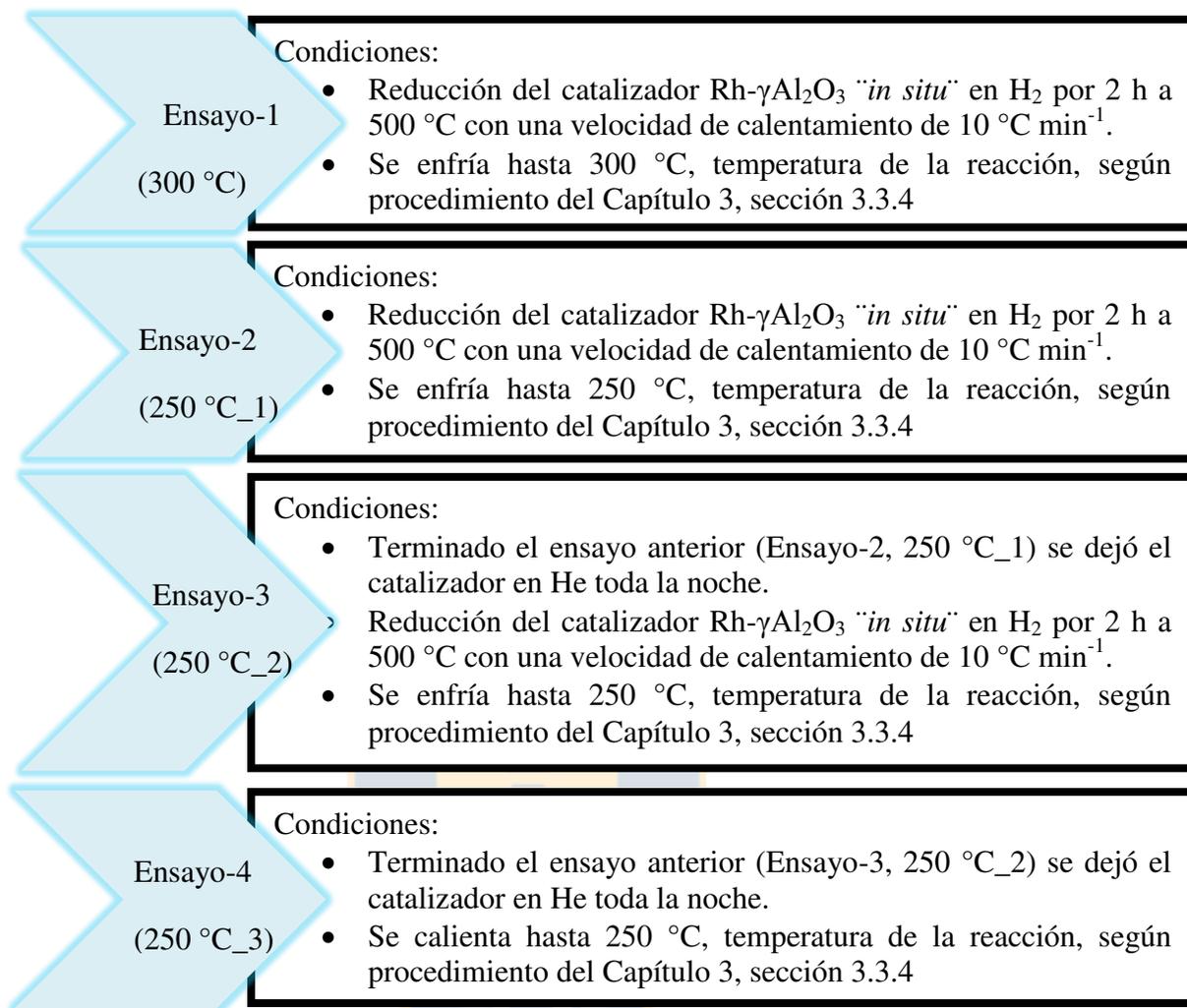


Figura 4.21 Ensayos realizados para analizar la disminución de la actividad catalítica.

Fuente: Elaboración propia

Los ensayos realizados y las condiciones usadas se resumen en el esquema representado en la Figura 4.21. Estos ensayos cinéticos se encuentran resumidos en la Figura 4.22.

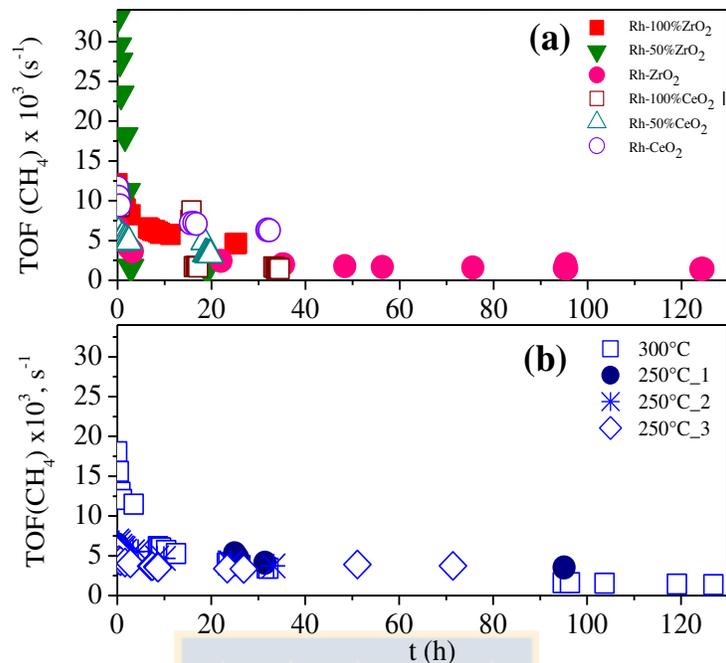


Figura 4.22 Estudio de la estabilización de los catalizadores en la reacción de metanación. a) Todos los catalizadores a 250 °C b) catalizadores con soporte puro de alúmina. 300 mg de catalizador, 1 % de CO, 5 % de H₂, VE = $4 \cdot 10^4 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.22 a) se observa que todos los catalizadores (a 250 °C) alcanzan el estado estacionario a partir de las 20 horas, siendo este el punto a partir del cual se puede comenzar a hacer las mediciones de los ensayos catalíticos a las diferentes condiciones de reacción y temperatura para determinar la actividad catalítica. De estos resultados se puede sugerir que en las condiciones estudiadas no hay una influencia o efecto de la naturaleza del soporte sobre el tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario y poder tomar datos representativos para calcular la actividad del catalizador.

Analizando los resultados obtenidos para el catalizador Rh- γ -Al₂O₃ (Figura 4.22 b), se observa una influencia positiva de la temperatura sobre el tiempo que se necesita para alcanzar el estado estacionario. Al comparar los 4 ensayos realizados con este catalizador (Rh- γ -Al₂O₃) representados en la Figura 4.22 b, se observa notablemente una disminución de la actividad, mucho más acentuada a la temperatura de reacción de 300

°C, alcanzándose el estado estacionario a un mayor tiempo, sobre las 90 horas de reacción ininterrumpidas. Este efecto podría atribuirse a la formación de compuestos de hidrocarburos que ensucian el catalizador y en caso de mayor temperatura (300 °C) su formación es mayor, conduciendo a una menor actividad, por lo que se necesitaría un mayor tiempo para la estabilización del catalizador. La formación de estos compuestos, específicamente sobre soportes de alúmina, ha sido reportado por Solymosi *et al.* [62] al observar una disminución de la selectividad a metano de catalizadores de Rh soportado sobre alúmina a 275 °C.

De forma general, la disminución de la actividad sugiere que podría estar relacionado con la formación de compuestos de hidrocarburos que ensucian el catalizador y pueden ser eliminados con un simple tratamiento a los catalizadores, como por ejemplo: limpiar el catalizador con un gas inerte (He, Ar) luego de los ensayos catalíticos, conllevando a que el catalizador vuelva a su actividad inicial (Figura 4.22).

4.3.1.2 Efecto de la presión parcial de CO, de H₂ y temperatura de reacción

El efecto de la presión parcial de CO, de H₂ y de la temperatura sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO fue evaluada para los catalizadores Rh-CeO₂, Rh-ZrO₂, Rh-γAl₂O₃, Rh-50%CeO₂, Rh-50%ZrO₂, Rh-100%CeO₂ y Rh-100%ZrO₂.

En la Figura 4.23 se muestran los resultados de actividad catalítica informada como velocidad de formación de metano expresada por sitio de Rh expuesto para los catalizadores puros (Rh-CeO₂, Rh-ZrO₂, Rh-γAl₂O₃) a la temperatura de reacción de 250 °C en función de la presión parcial de CO y de H₂. Para evaluar el efecto de la temperatura solo se muestran los resultados obtenidos para 1 kPa de CO. Los restantes resultados: actividad catalítica para los catalizadores puros a las restantes temperaturas evaluadas y para los demás catalizadores modificados con ceria y zirconia, siguen la misma tendencia y se muestran en el Anexo B.2 (Figuras B.2.1 a la B.2.3). Esto indica que la naturaleza del soporte no afecta el tipo de mecanismo a través del cual se desarrolla la reacción de metanación de CO sobre Rh soportado.

En la Figura 4.23 se observa que el aumento de la presión parcial de CO tiene un efecto inhibitorio en la formación de CH₄, lo que se traduce en menores valores de TOF a medida que aumenta la presión parcial de CO. Mientras que al aumentar la presión parcial de hidrógeno se observa un incremento de la velocidad formación de CH₄.

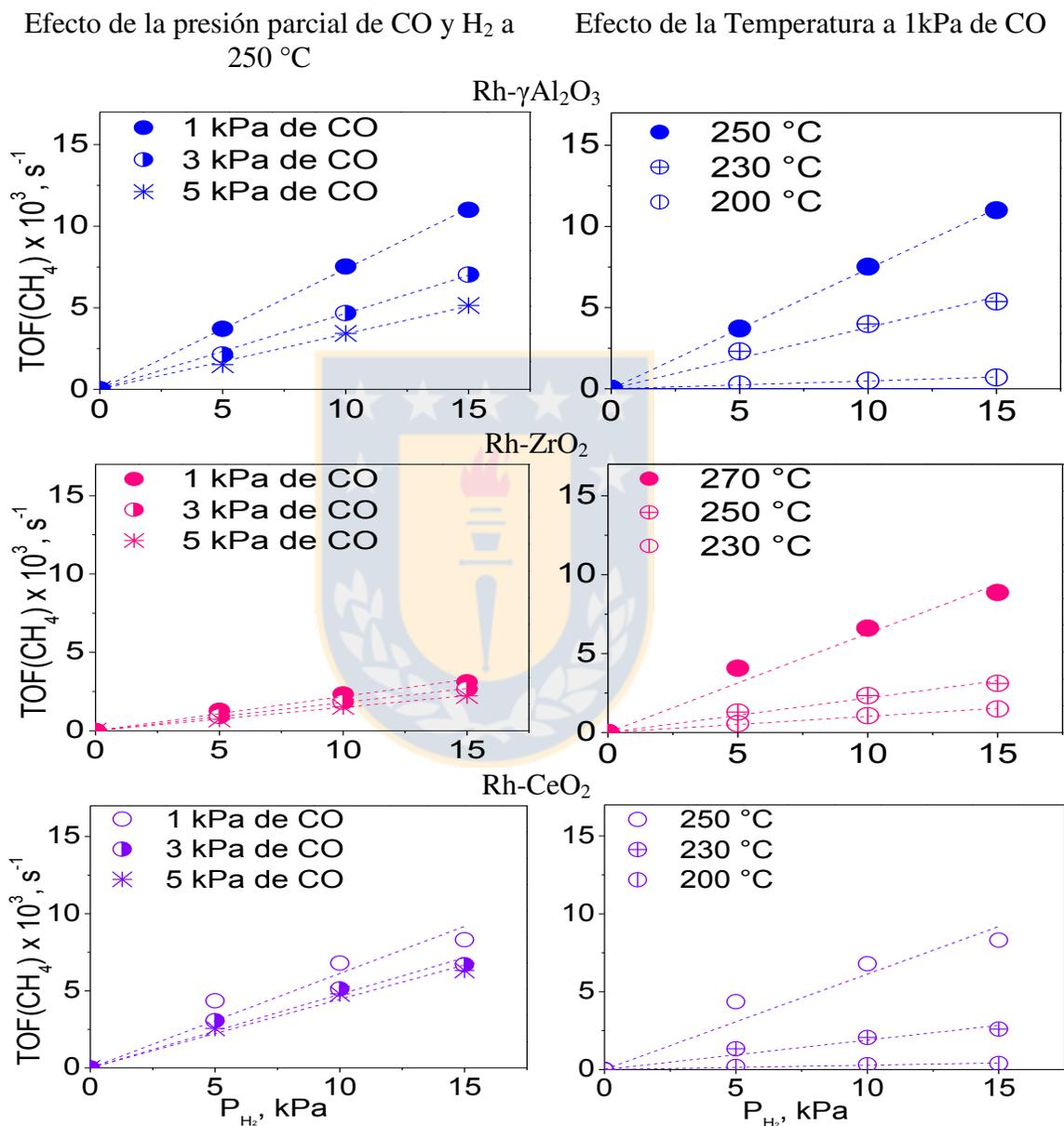


Figura 4.23 Efecto de la presión parcial de CO, de H₂ y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación de CO, para los catalizadores con soporte puro. 300 mg de catalizador, T: 300–200 °C, VE = 4 · 10⁴ mL h⁻¹g⁻¹. Fuente: Elaboración propia

La actividad más baja fue observada a 200 °C para todos los catalizadores estudiados. Estos bajos valores se hicieron muchos menores con el aumento de la presión parcial de CO tanto para los catalizadores con soporte puros (Figura 4.23, Figura B.2.2 y Tabla B.1.1 Anexo B) como para los catalizadores con soportes modificados (Tabla B.1.2 del Anexo B). Se obtuvieron mayores valores de velocidad para los catalizadores con soporte modificados con zirconia (Figura B.2.2 del Anexo B).

En todos los catalizadores se observó la influencia negativa de la presión parcial de CO y positiva para la presión parcial de H₂ y la temperatura (Figura 4.23 y Figuras B.2.1–B.2.2 del Anexo B) lo que ha sido reportado por otros investigadores [3]. La tendencia observada se comportó de forma lineal con la presión parcial de H₂, es decir, el aumento de la velocidad de producción de metano a las diferentes temperaturas y a las diferentes condiciones de presión parcial de CO (Figura 4.22) mostró un comportamiento lineal con respecto a la presión parcial de H₂, lo que se puede verificar en las Tablas B.1.1 y B.1.2 del Anexo B y coincide con lo reportado en la literatura [3].

El efecto negativo de la presión parcial de CO en la velocidad de formación del metano sugiere que la concentración del CO adsorbido (CO^{*}) es uno de los compuesto más abundante en la superficie del catalizador (MASI) y que el CO habría que tenerlo en cuenta en el balance de sitio, por lo que debería aparecer en el denominador de dicho modelo, siendo la adsorción del CO un paso equilibrado en el mecanismo de reacción. Mientras que el efecto positivo de la presión parcial de hidrógeno sugiere que el mismo debería estar presente en el modelo que describe el mecanismo de reacción al menos en el numerador. Además se conoce que el hidrógeno adsorbido (H^{*}) debe asistir la disociación del CO. Estos resultados se tendrán en consideración en la sección 4.3.1.6 para el análisis del mecanismo de reacción y la propuesta de un modelo cinético.

4.3.1.3 Efecto del tamaño medio de las partículas de rodio en la reacción de metanación de CO

Para evaluar este efecto, se toman 2 catalizadores (entre todos lo disponibles para esta investigación, Tabla 4.1 y 4.2) con tamaño de partícula significativamente diferentes,

correspondientes a los catalizadores con soportes puros Rh- γ Al₂O₃ con $d_p = 3.1$ nm y Rh-ZrO₂ con $d_p = 20.0$ nm. Sin embargo, considerando que en la comparación de la actividad de estos dos catalizadores podría influir el efecto del soporte, se procede a preparar dos catalizadores, uno sobre alúmina y otro sobre zirconia pura, con diámetro medio de partículas diferentes a los ya disponibles, y así poder evaluar adecuadamente el efecto del tamaño medio de partícula, a partir de experimentos catalíticos.

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por quimisorción volumétrica de H₂ y TPR y Microscopía TEM, obteniéndose como resultados un tamaño de partícula medio de 1 nm para el nuevo catalizador de Rh- γ Al₂O₃ y de 3 nm para el nuevo catalizador de Rh-ZrO₂.

Para facilitar el análisis en esta sección se usará una nomenclatura especial que se resume en la Tabla 4.16 para nombrar los catalizadores tanto los nuevos como los anteriormente sintetizados. Con estos catalizadores se realizaron ensayos catalíticos a dos temperaturas en el rango de trabajo, 250 y 280 °C, a dos presiones parciales de CO con una concentración del 10 % de H₂, observándose el mismo efecto negativo de la presión parcial del CO sobre la velocidad de formación de metano expresada por sitios activo para los nuevos catalizadores (Tabla B.2.1 del Anexo B)

Tabla 4.16 Nomenclatura especial para el análisis comparativo con respecto al efecto del tamaño medio de partículas de rodio

Catalizador	d_p (nm)	Nomenclatura
Rh-ZrO ₂	3.1	Rh-ZrO ₂ -3 nm
Rh-ZrO ₂	20.0	Rh-ZrO ₂ -20 nm
Rh- γ Al ₂ O ₃	1.0	Rh- γ Al ₂ O ₃ -1nm
Rh- γ Al ₂ O ₃	3.0	Rh- γ Al ₂ O ₃ -3nm

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.24 se presenta la velocidad de formación del metano en función del tamaño medio de las partículas de Rh para los catalizadores de Rh soportados sobre alúmina y zirconia puros relacionados en la Tabla 4.16.

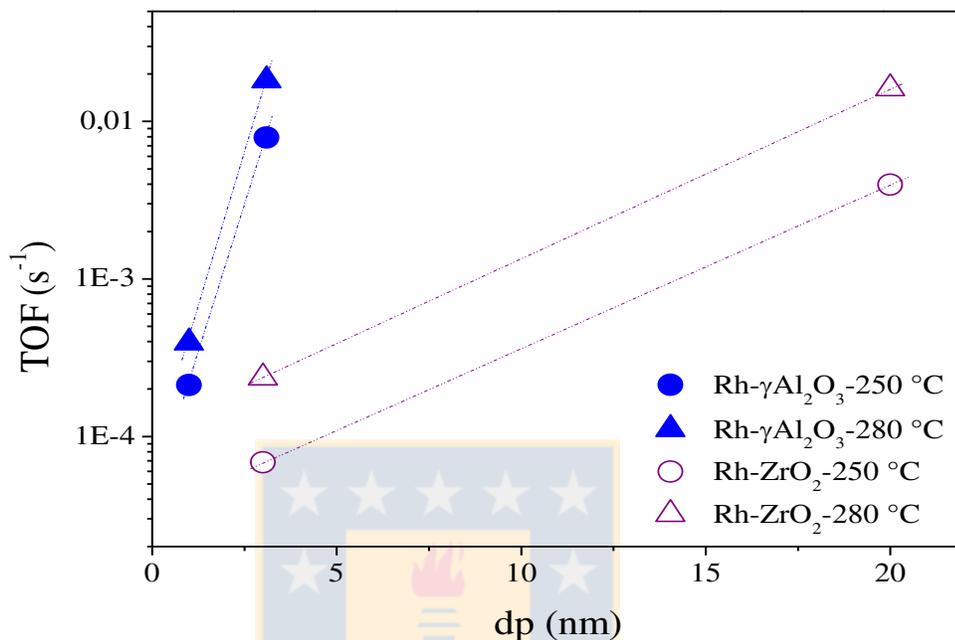


Figura 4.24 Velocidad de formación de CH₄ en función del tamaño medio de las partículas de Rh en la metanación de CO. 1 kPa CO, 10 kPa H₂, VE = 4 · 10⁴ mL g⁻¹h⁻¹. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.24 se evidencia el efecto positivo del tamaño medio de las partículas de rodio sobre la actividad catalítica en términos de TOF, tanto para los catalizadores Rh- γ Al₂O₃ como para los Rh-ZrO₂. De forma general a mayor tamaño medio de partícula, mayor es la actividad catalítica en la metanación de CO, tendencia observada por diferentes investigadores [61, 62, 121].

Los átomos de Rh soportados sobre alúmina con tamaño medio de 3.1 nm (catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm) son más activos que los correspondientes al catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm, habiendo un orden de magnitud de diferencia, corroborando el efecto positivo del tamaño medio de las partículas de Rh sobre la actividad catalítica. Efecto similar se observa en caso de los catalizadores sobre zirconia, donde los átomos de Rh presentes en

el catalizador Rh-ZrO₂-20nm son muchos más activos que los presentes en el catalizador Rh-ZrO₂-3nm. Este comportamiento ratifica resultados obtenidos por otros los investigadores [60, 62, 122, 123] donde se confirma la sensibilidad estructural de la metanación de CO y el aumento de la actividad por sitios expuesto a medida que aumenta el grado de coordinación de los átomos de Rh en superficie. Esta tendencia es parcialmente contradictoria con un reciente reporte de Lighthart, *et al* [124], quienes reportaron una tendencia tipo-volcán: aumento de la actividad catalítica en término de TOF hasta un tamaño medio de partículas alrededor de los 4 nm y luego una disminución de la TOF a medida que continuaba el aumento del tamaño medio de las partículas (el rango de tamaño medio de partícula estudiado en dicha investigación fue entre 1-9 nm). Sin embargo, esta tendencia no se corresponde con lo observado en este estudio, especialmente considerando los resultados para el catalizador Rh-ZrO₂-20nm, de un tamaño medio de partícula bastante mayor a los usados por Lighthart, *et al* [124].

Los resultados obtenidos confirman la sensibilidad estructural, explicada desde el punto de vista geométrico por Van Hardeveld *et al* [50]. Para tamaños de partículas menores de 3nm, predominan los átomos ubicados en bordes y esquinas en la superficie, los cuales poseen un bajo número de coordinación, mientras que a partir de los 4 nm comienzan a predominar las terrazas en la superficie, cuyo número de coordinación es mayor. Este cambio en el grado de coordinación de los átomos en la superficie activa ejerce un efecto significativo sobre la actividad catalítica en términos de TOF de formación del metano en catalizadores de rodio, siendo este efecto superior para el Rh soportado sobre alúmina que sobre la zirconia, lo que se evidencia claramente en la mayor pendiente observada para los catalizadores con alúmina comparada con los catalizadores con zirconia (Figura 4.24).

4.3.1.4 Efecto de la cobertura de alúmina con zirconia o ceria (o efecto de la naturaleza del soporte) sobre la reacción de metanación de CO

Tomando como base la información mostrada en la Figura 4.24 de la sección anterior (Sección 4.3.1.2) se puede analizar el efecto de la naturaleza del soporte al comparan los

resultados obtenidos para los catalizadores de Rh soportados sobre alúmina (Rh- γ -Al₂O₃-3nm) y zirconia (RhZrO₂-3nm) con igual tamaño de partícula, es decir, con igual grado de coordinación donde se evidencia un efecto más positivo sobre la actividad catalítica en términos de TOF para Rh- γ -Al₂O₃, efecto contrario al visto por Lizuka, *et al* [122], donde observaron un efecto más positivo del soporte ZrO₂ en el TOF que la alúmina como soporte de Rh.

Considerando los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores (Tablas 4.1 y 4.2) en cuanto a diámetro de partícula, se analizarán o compararán los resultados obtenido para los catalizadores con soportes modificados (Rh-50%CeO₂, Rh-100%CeO₂, Rh-50%ZrO₂ y Rh-100%ZrO₂) y el catalizador soportado en alúmina (Rh- γ -Al₂O₃) que no tienen diferencias significativas en el diámetro de partícula (d_p entre 3.1 y 4.4 nm), para lo cual se usarán los resultados de los ensayos cinéticos obtenidos para 1 kPa de CO (presión parcial más baja de CO) y 10 kPa de H₂ (presión parcial intermedia de H₂) usada en esta investigación (Figura 4.25).

En la Figura 4.25 al comparar los catalizadores con los soportes modificados con ceria (todos con tamaño de partícula sin diferencias significativas) con la actividad catalítica expresada en términos de TOF de formación del metano por sitios expuestos de rodio disminuye al modificar el soporte. Esta disminución para el caso de los catalizadores con soporte modificado con ceria no es evidente a no ser a la mayor temperatura. Mientras que para los catalizadores con soportes modificados con zirconia ocurre un efecto contrario, la adición de zirconia favorece ligeramente la actividad catalítica en las condiciones estudiadas, lo cual corrobora el efecto más positivo encontrado para la zirconia como soporte por algunos investigadores [122].

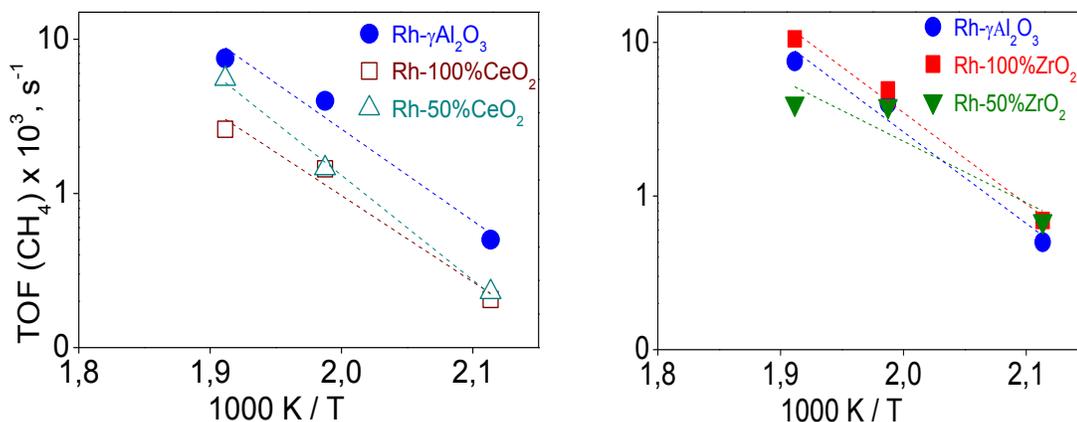


Figura 4.25 Efecto de la naturaleza del soporte y del grado de interacción Rh-soporte sobre la actividad para la metanación de CO. 300 mg de catalizador, 1 kPa CO, 10 kPa H₂, VE = 4 · 10⁴ mLh⁻¹g⁻¹. Fuente: Elaboración propia

Es válido destacar que estos resultados para estas condiciones de trabajo no son concluyentes debido a la poca diferencia entre los resultados obtenidos de TOF para cada catalizador, pero tienen tendencia a corroborar que efectivamente existe un efecto de la naturaleza del soporte en la reacción de metanación selectiva de CO.

4.3.1.5 Mecanismo de reacción

En la Figura 4.26 muestra el mecanismo de formación de metano mediante la disociación directa de la absorción del CO en vacancias o sitios de Rh desocupados. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el efecto positivo de la presión parcial de H₂ y el efecto negativo para la presión parcial del CO, se deduce que el modelo correspondiente al cálculo de la velocidad de formación de metano debe tener al menos en el denominador a la presión parcial del CO y en el numerador la presión parcial de H₂.

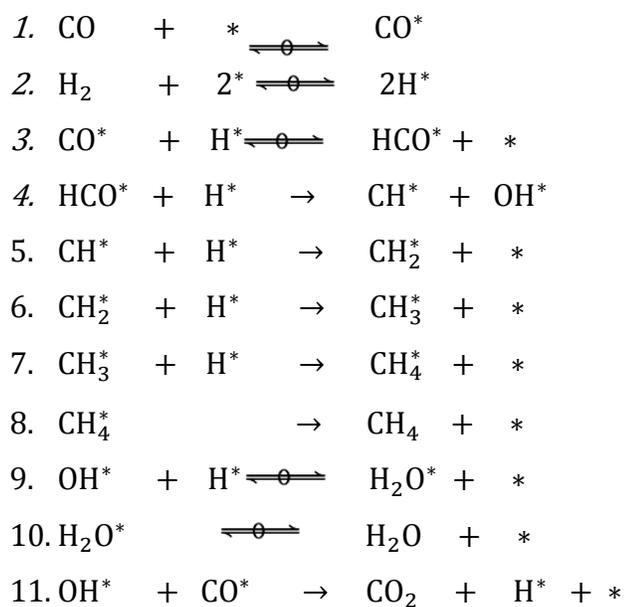


Figura 4.26 Mecanismo de disociación del CO con hidrógeno

Teniendo en cuenta la Figura 4.26, se deduce un modelo matemático representado por ecuación 4.2, para determinar y comparar la velocidad de formación de metano. Todo el procedimiento para derivar el modelo matemático se encuentra detallado en el Anexo A, Sección A.4.

El mecanismo representado en la Figura 4.26 describe los paso elementales de la formación del metano, un mecanismo similar es propuestos por Escobar *et al* [3] para el caso de catalizadores de Rh sobre alúmina de 3 nm de diámetro medio de las partícula metálicas, solo que en ese estudio se asumió la segunda adición como paso cinéticamente relevante (RSD) y no se considera la formación de agua adsorbida en la superficie, por lo que en el paso 9 se obtiene directamente el agua (no se considera el paso 10).

El mecanismo propuesto describe en los 3 primeros pasos la adsorción y disociación del CO y del H₂ y la formación de HCO adsorbidos (HCO^{*}) en pasos cuasi-equilibrados (\rightleftharpoons) seguidos de 5 pasos irreversibles (\rightarrow) donde el primero de ellos da lugar a la formación de CH y OH adsorbidos para luego seguir el proceso de adición de hidrógeno hasta

llegar a la formación del CH₄. Es válido destacar que en todos estos pasos mencionados se ocupan y liberan vacancias (*) según y haga falta. Seguido de dos pasos cuasi-equilibrados para la formación del agua, terminando con un paso irreversible para la formación del CO₂.

La derivación del modelo a comprobar para todos los catalizadores usados en este estudio se determina considerando como paso cinéticamente relevante la formación de metano (paso 8) del mecanismo representado en la Figura 4.26. Además solo se consideró en el balance de sitios las vacancias o sitios vacíos de Rh y CO adsorbido, es decir se asume que el CO es el más abundante en la superficie (MASI) al igual que los sitios vacíos, obteniéndose el modelo matemático representado por la ecuación 4.2, modelo que coincide con el derivado a partir del mecanismo propuesto por Escobar *et al* [3]

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{ap}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}})^2} \quad 4.2$$

Donde:

r_{CH_4} : Velocidad de formación del metano, mol g⁻¹s⁻¹

k_{ap} : Constante cinética aparente, relación de la constante de velocidad del paso cinéticamente relevante (paso 8) y las constantes de equilibrio de los tres primeros pasos, molg⁻¹s⁻¹kPa⁻²

K_{CO} : Constante de equilibrio de la formación de HCO* (paso 3), kPa⁻¹

$P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2}$: Presión parcial de CO y H₂ respectivamente, kPa

El ajuste de los datos cinéticos obtenidos experimentalmente al modelo cinético (ecuación 4.2) permitió obtener los parámetros cinéticos que minimizaron la suma de los errores relativos (SER) entre la TOF obtenida con los datos experimentales y la obtenida usando el modelo cinético predicho por la ecuación 4.2, para lo cual se aplicó la herramienta *SOLVER* del programa Excel. Para todos los catalizadores dichos resultados de los parámetros cinéticos y el SER se resumen en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17 Parámetros cinéticos calculados para el mecanismo de reacción representado en la Figura 4.26

Catalizador	T (°C)											
	270			250			230			200		
	K _{co}	kapp	SER									
Rh-Al ₂ O ₃	-	-	-	2.21	2.30E ⁻⁷	8.6E ⁻⁶	4.92	4.10E ⁻⁷	6.0E ⁻⁷	7.74	1.20E ⁻⁷	3.7E ⁻⁸
Rh-100%ZrO ₂	-	-	-	1.52	2.38E ⁻⁷	5.3E ⁻⁶	2.26	1.82E ⁻⁷	4.7E ⁻⁷	3.56	5.22E ⁻⁸	3.2E ⁻⁸
Rh-50%ZrO ₂	-	-	-	0.62	2.83E ⁻⁸	2.9E ⁻⁶	0.70	2.76E ⁻⁸	7.1E ⁻⁷	0.97	7.66E ⁻⁹	1.7E ⁻⁷
Rh-ZrO ₂	1.04	1.49E ⁻⁸	1.8E ⁻⁶	1.16	6.56E ⁻⁹	5.9E ⁻⁷	1.16	6.56E ⁻⁹	3.3E ⁻⁸	-	-	-
Rh-100%CeO ₂	-	-	-	0.70	1.77E ⁻⁸	2.6E ⁻⁷	1.04	1.51E ⁻⁸	8.4E ⁻⁸	1.52	3.35E ⁻⁹	1.5E ⁻⁸
Rh-50%ZrO ₂	-	-	-	1.04	5.79E ⁻⁸	1.1E ⁻⁶	1.16	1.85E ⁻⁸	1.1E ⁻⁷	1.76	4.85E ⁻⁹	1.5E ⁻⁸
Rh-CeO ₂	-	-	-	0.79	3.78E ⁻⁸	5.3E ⁻⁶	0.93	1.41E ⁻⁸	4.3E ⁻⁷	1.16	2.79E ⁻⁹	1.8E ⁻⁸

Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.27 se presenta la comparación entre la TOF teórica y experimental.

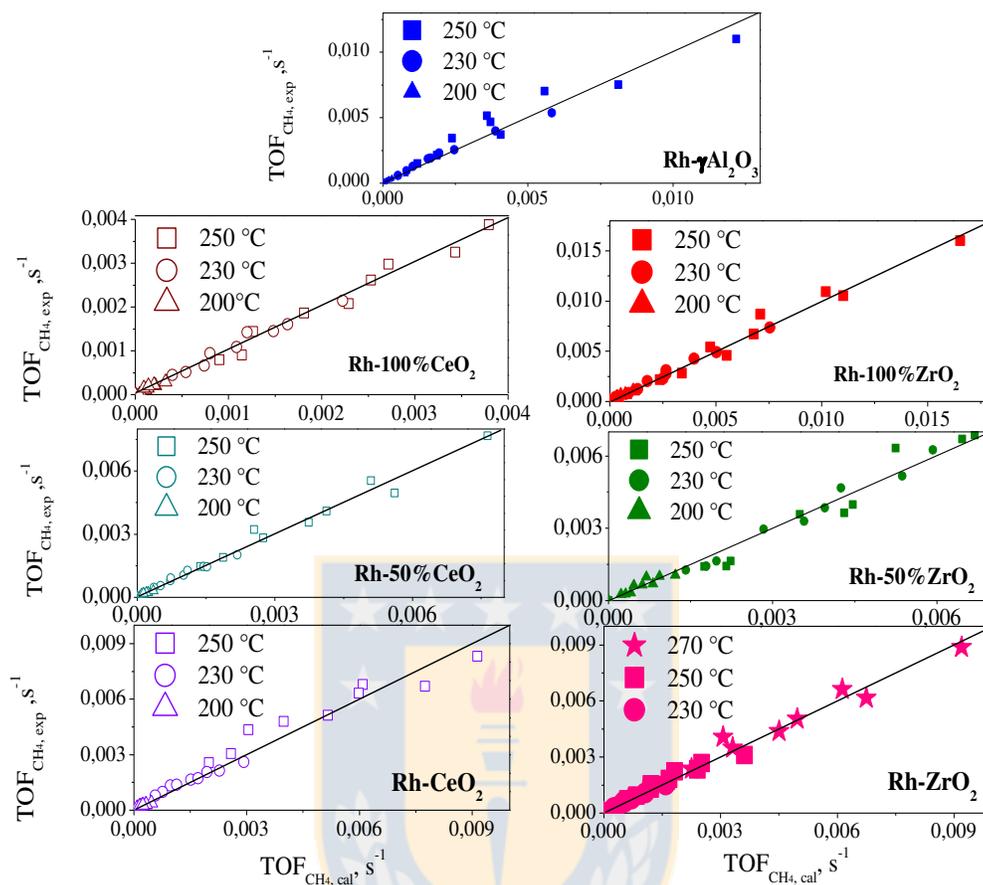


Figura 4.27 Comparación de las velocidades experimental con las calculadas (Ecuación 4.2) 270 °C (\diamond), 250 °C (\square), 230 °C (\bullet) y 200 °C (Δ). 300 mg de catalizador, 1-5 kPa de CO, 5-15 kPa de H₂, VE = 4 · 10⁴ mL h⁻¹g⁻¹. Fuente: Elaboración propia

El ajuste de los datos obtenidos experimentalmente al modelo cinético, (ecuación 4.2) también se evidencia claramente en la Figura 4.27, al comparar los valores del TOF de formación de metano experimentales con los obtenidos por el modelo. Al observar los ajustes representados en la Figura 4.27 se muestra que el modelo obtenido se ajusta a los datos cinéticos experimentales en el cual no se tuvo en cuenta el efecto del agua. Resultados similares a los obtenidos por Escobar *et al* [3] donde descarta el efecto del agua en caso del catalizador Rh- γ Al₂O₃ con diámetro medio de partícula de Rh de 3 nm.

Con el objetivo de comprobar el significado físico de los parámetros cinéticos obtenidos, se determinó el calor de adsorción del CO (ΔH_{CO}) aplicando la ecuación de Van't Hoff, ecuación 3.23 (detallado en el Capítulo 3, Sección 3.2.4.2), además del cambio entrópico y la energía de activación aparente de la reacción a partir de los datos obtenidos para la constante de velocidad aparente, usando la ecuación de Arrhenius, ecuación 3.25 (detallado en el Capítulo 3, Sección 3.2.4.2). Estos resultados para todos los catalizadores usados en esta investigación se encuentran resumidos en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18 Parámetros termodinámicos y energía de activación determinados para la reacción de metanación de CO para los catalizadores modificados con zirconia (a) y los catalizadores modificados con ceria (b)

(a)	Ea	Qad (- ΔH)	ΔS
Catalizador	kJ mol ⁻¹		kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
Rh-Al ₂ O ₃	60.4	31.7	-50.0
Rh-50%ZrO ₂	56.9	18.9	-40.3
Rh-100%ZrO ₂	64.5	34.6	-62.3
Rh-ZrO ₂	87.3	11.3	-20.4

Fuente: Elaboración propia

(b)	Ea	Qad (- ΔH)	ΔS
Catalizador	kJ mol ⁻¹		kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
Rh-Al ₂ O ₃	60.4	31.7	-50.0
Rh-50%CeO ₂	100.6	22.2	-42.3
Rh-100%CeO ₂	71.6	31.4	-62.6
Rh-CeO ₂	107.2	15.8	-32.2

Fuente: Elaboración propia

Al observar los datos obtenidos y comprobar el ajuste del modelo representado por la ecuación 4.2 (Tabla 4.17) para todos los catalizadores usados en esta investigación la constante de equilibrio de CO (K_{CO}) disminuye con el aumento de la temperatura, corroborando el carácter exotérmico de las reacciones de adsorción en superficie, cuyos calores de adsorción se encuentran entre -31 y -11 kJ mol^{-1} (Tabla 4.18).

Los valores de los calores de adsorción para los catalizadores son significativamente menores a lo reportado por algunos investigadores (-175 kJ mol^{-1}) para el caso del catalizador 1% Rh/ Al_2O_3 [125]. Sin embargo, Escobar *et al.* [3] reportaron un calor de adsorción de -14 kJ mol^{-1} sobre Rh/ Al_2O_3 , cuyo bajo valor fue atribuido al efecto de la cobertura del Rh con CO, mientras mayor sea la cobertura de CO, menores valores de entalpía de adsorción se obtienen, y al dominio de la actividad observada por parte de los átomos de Rh expuestos en caras planas (mayor grado de coordinación), los que se caracterizan por un menor calor de adsorción. Maroto-Valiente *et al* [125] reportaron valores entre 30 y 120 kJ mol^{-1} para un catalizador de Rh soportado en alúmina con un contenido en peso del metal de 1 %.

Al modificar la alúmina pura con ceria o zirconia se afecta la cobertura de CO, lo que se evidencia en los resultados de los calores de adsorción (Tabla 4.18). Teniendo en cuenta estos resultados y lo planteado por Escobar *et.al* [3] a medida que aumenta la cantidad de ceria o zirconia disminuye la cobertura de CO, conllevando a un aumento de los calores de adsorción (Tabla 4.18), siendo mayor el efecto en caso de los catalizadores modificados con zirconia. Además, estos resultados estarían indicando que para los catalizadores modificados con 50 % de ceria o zirconia los átomos de Rh se encuentran con mayor grado de coordinación que en el caso de los catalizadores modificado con 100% de ceria o zirconia lo que se condice con los resultados obtenidos en los valores de TOF, siendo más bajos para estos catalizadores (Figura 4.25). Por lo que se puede inducir que a medida que aumenta la cobertura de la alúmina con ceria o zirconia disminuye la cobertura de CO en la superficie del catalizador conllevando a un aumento de la actividad.

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio permite determinar el cambio entrópico de la adsorción de CO sobre la superficie del Rh (Tabla 4.18). La constante de velocidad aparente (k_{app}) aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual se relaciona de forma coherente con los valores positivos de la energía de activación aparente (Tabla 4.18), que contiene la información energética de todas las constantes involucradas en la constante de velocidad aparente. El efecto de la temperatura tanto para la constante de equilibrio como para la constante aparente de velocidad para todos los catalizadores tienen la misma tendencia, la cual se evidencia en la Tabla 4.18 y además se graficó y representó en la Figura 4.28 para el caso del catalizador en alúmina pura.

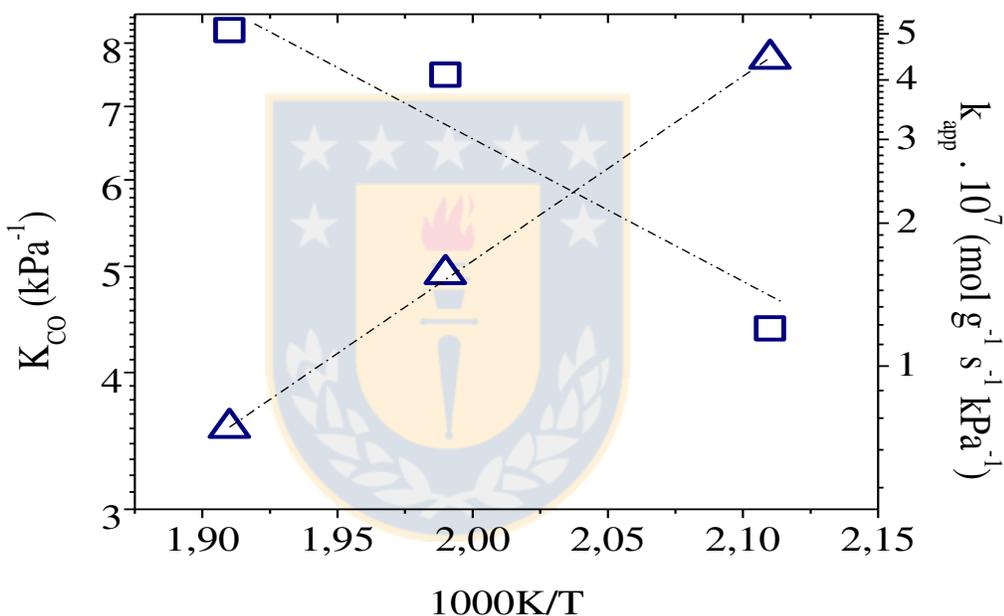


Figura 4.28 Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos determinados por la ecuación 4.2, k_{app} (\square) y K_{CO} (Δ) para el catalizador Rh- γ Al₂O₃. 300 mg de catalizador, 1-5 kPa de CO, 5-15 kPa de H₂, VE = $4 \cdot 10^4$ mL h⁻¹ g⁻¹. Fuente: Elaboración propia

Para terminar con la validación del modelo cinético se comprobó el significado físico de los parámetros, según los criterios propuestos por Boudart [96, 105], explicados en el Capítulo 3 Sección 3.2.4.2 ecuaciones 3.25-3.26. La naturaleza exotérmica comprobada por los valores negativos obtenidos de los calores de adsorción (entre -11 a -32 kJmol⁻¹)

son consistente con el primer criterio de Boudart, donde dice que el valor del calor de adsorción debe ser menor que cero ($-\Delta H_{ads} > 0$). La entropía estándar del CO a 1 atm corresponde a $S_g^0 = 197.6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, por lo que al comparar los resultados obtenidos para la pérdida de entropía durante la adsorción, se cumple el segundo y tercer criterio donde se plantea que este cambio entrópico debe ser menor que el valor de la entropía estándar para el CO, es decir, debe existir una disminución de la entropía luego de la adsorción y la molécula o átomo no puede perder más entropía que la que posee. Cumpliéndose los tres criterios propuestos por Boudart, por lo que los parámetros cinéticos tienen significados físicos y el modelo se ajusta a los resultados experimentales obtenidos en esta investigación.

4.3.1.6 Efecto de la presión parcial del H₂O sobre la cinética de metanación de CO

Teniendo en consideración los resultados obtenidos en la sección anterior (sección 4.2.2.1.5), lo reportado por Ecobar *et al* [3] (la no influencia del agua en la cobertura de CO) y el desacuerdo actual del efecto del agua se realizaron ensayos con alimentación de agua como se detalla en el Capítulo 3, Sección 3.3.1.

Para estos ensayos catalíticos se usaron los catalizadores sobre Al₂O₃ pura con 1 y 3 nm de diámetro medio de partícula de Rh y sus nomenclaturas especiales (Tabla 4.16). Luego de esperar el tiempo necesario para establecer el estado estacionario, se adicionó agua para verificar si la presión parcial de la misma tiene un efecto en la cinética de la formación de metano sobre los catalizadores de Rh en estudio.

En la Figura 4.29 se muestra la actividad catalítica en términos de TOF de formación de metano antes, durante y después de la adición de 1.78 kPa de H₂O a 250 °C (3 kPa de CO y 10 kPa de H₂) sobre los catalizadores Rh- γ -Al₂O₃-3nm y Rh- γ -Al₂O₃-1nm.

Al observar la Figura 4.29 se evidencia claramente que la adición del H₂O afectó la actividad del catalizador de 1nm (la TOF_{CH₄} de $0.22 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ disminuyó a $0.17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Mientras que para el catalizador Rh- γ -Al₂O₃-3nm no hay cambios significativos en la

TOF de formación de metano con la adición de 1.78 kPa de H₂O al mantenerse prácticamente invariable los valores de la TOF de formación de metano.

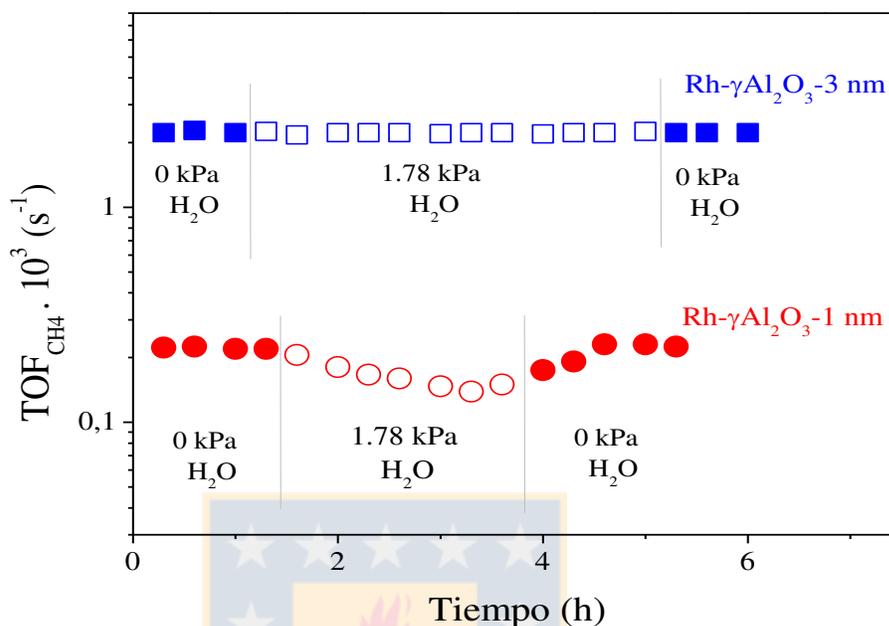


Figura 4.29 Actividad catalítica expresada en términos de TOF de formación de CH₄ antes, durante y después de adicionar agua sobre catalizadores de Rh soportados sobre alúmina. 3 kPa CO, 10 kPa H₂, T = 250 °C, VE = 4·10⁴ mL g⁻¹h⁻¹. Fuente: Elaboración propia

El catalizador Rh-γAl₂O₃-1nm tiene una actividad estable de 0.22·10⁻³ s⁻¹ antes de la adición del 1,78 % de H₂O al sistema. Al alimentar agua el TOF de formación de metano disminuyó su valor de forma inmediata (Figura 4.29). Tras 1 h de alimentación de agua la velocidad alcanzó un valor estable de 0.15·10⁻³ s⁻¹, lo que equivale a una disminución del 22 % de la actividad inicial del catalizador. Al detener la alimentación de H₂O la TOF de formación de metano vuelve a las cercanías de su valor inicial sin alimentación de agua (0.22·10⁻³ s⁻¹) y se mantiene prácticamente estable. Resultado que sugiere un efecto cinético del agua para este catalizador.

Teniendo en consideración los resultados obtenidos para el catalizador Rh-γAl₂O₃-1nm, con la alimentación de agua durante la reacción hay un efecto cinético, el cual

desaparece al suspender la alimentación del agua, lo que indicaría que el agua no afecta a la estabilidad del catalizador. Estos resultados son similares a los publicados en literatura: Wenping Ma *et al.*[126] determinaron que al co-alimentar 30 % de agua no se vio afectada la estabilidad del catalizador 0.27%Ru-25%Co/Al₂O₃. De modo similar, Jacobs *et al.* [127] reportan que a bajas adiciones de agua (0-25%) esta no tiene efecto sobre la actividad del catalizador 25%Co/Al₂O₃, sin embargo sobre 25% (hasta 30% que realizó el estudio) el agua tiene un efecto negativo en la conversión de CO. La actividad catalítica del catalizador es significativamente recuperada luego de la adición del agua.

Para tener una mayor cantidad de información y llegar a certeras conclusiones se realiza un estudio en un rango de presión de agua en la alimentación entre 0 y 10 kPa para ambos catalizadores a 250 °C y 280 °C, presión de 10 kPa de H₂ y presiones de CO de 1 y 3 kPa. Para ambas presiones de CO se obtuvo un comportamiento similar por lo que solo se presentarán los resultados correspondientes a 1 kPa de CO en la Figura 4.30.

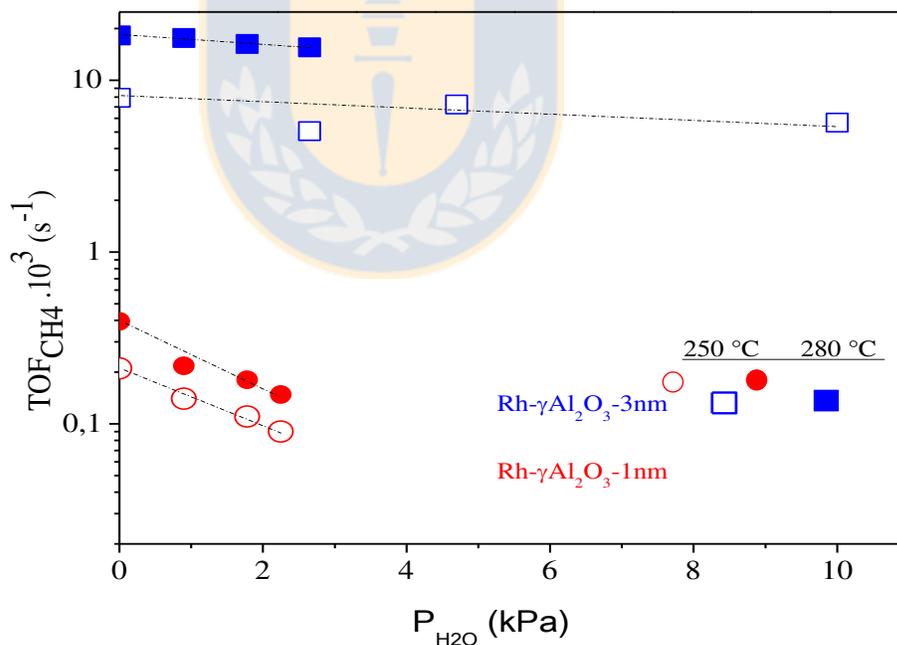


Figura 4.30 Actividad catalítica en términos de TOF de formación de metano en función de la presión de alimentación del agua. 1 kPa CO, 10 kPa H₂, VE = 4 · 10⁴ mL g⁻¹ h⁻¹.

Fuente: Elaboración propia

Para similares condiciones de reacción en la Figura 4.30 se observa que el catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm (mayor tamaño de partícula) muestra valores de TOF de formación de metano cerca de dos órdenes de magnitud mayores que las mostradas por el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm (menor tamaño de partícula), tendencia que se mantuvo para las dos temperaturas y las dos presiones parciales de CO evaluadas. Estos resultados confirman el efecto de tamaño de partícula en la reacción de metanación de CO discutido en secciones anteriores, corroborando la sensibilidad estructural de esta reacción sobre catalizadores de Rh [121, 123].

El catalizador de Rh- γ Al₂O₃-3nm no mostró cambio significativo en la velocidad de formación de metano al variar la alimentación de agua en el sistema. Cuando se adiciona agua desde 0 kPa a 2.25 kPa la actividad catalítica en término de TOF de formación metano disminuye desde $7.91 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ hasta $5.67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, correspondiendo a una disminución del 28 % para este catalizador (Rh- γ Al₂O₃-3nm). Mientras que para el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm, la TOF de formación de metano disminuye desde $2.12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ hasta $9.46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, correspondiendo a una disminución del 56 % para las mismas condiciones de reacción. La misma tendencia se observó cuando la reacción se desarrolló a 3 kPa de CO, con una disminución máxima del 9 % para el catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm (TOF de formación de metano disminuyó desde $6.06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ hasta $5.49 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) y del 53 % para el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm (TOF de formación de metano disminuyó desde $1.90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ hasta $0.90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

El catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm resultó significativamente menos sensible a la presión parcial de agua en la alimentación que el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm, lo que sugiere que un menor tamaño medio de partícula de Rh resulta en un mayor efecto de la presión de agua sobre la velocidad de formación de metano.

Aun cuando la disminución de la velocidad de formación de metano en el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm no resultó de un orden de magnitud debido a los bajos valores de la TOF, sí se aprecia una significativa disminución de la velocidad, lo que es consistente con lo observado por Panagiotopoulou *et al.* [76] quienes observaron similar efecto negativo del agua en la actividad en catalizadores 0.5%Rh/Al₂O₃. Por otra parte, otros

investigadores (Hibbitts *et al.*) [128] reportan un efecto positivo del agua sobre la velocidad de metanación de CO a metano, pero sobre catalizadores de 5%Ru/SiO₂.

La pérdida de actividad observada en la reacción de metanación de CO debido a la presencia de agua, pudiera explicarse de dos formas: (i) la oxidación causada por la presencia de agua superficial, como ha sido previamente informado y discutido en investigaciones sobre la síntesis de Fischer-Tropsch [129, 130]. (ii) la adsorción competitiva de H₂O y CO por los sitios activos, lo que disminuye el número total de sitios en la superficie disponibles para la adsorción y activación de CO y H₂ [131], lo cual conduce a una menor actividad para la metanación de CO. En este caso, la oxidación de los sitios metálicos (más activos) provocaría la pérdida de actividad del catalizador como consecuencia de una disminución en el número de sitios activos expuestos. Para los catalizadores de Rh soportados, sin embargo, no se ha informado hasta el momento la desactivación debido a la oxidación de la superficie por el agua.

Para las condiciones estudiadas, el catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm no muestra cambios significativos en su actividad, mientras que para el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm sí se evidencia un efecto negativo de la presión de agua en la alimentación sobre la actividad catalítica en términos de TOF de formación de metano, lo cual sugiere que el catalizador posee una sensibilidad al agua que depende del tamaño medio de las partículas de Rh. Estos resultados serán verificados con ensayos de infrarrojo que se detallan en la siguiente sección.

4.3.1.7 Validación del mecanismo de reacción. Mediciones Infrarrojo "in situ" en celda DRIFTS

En los análisis de resultados en las secciones anteriores quedaron conclusiones o sugerencias que pueden ser corroboradas por los ensayos en infrarrojos "in situ" en celda DRIFTS (Figura D.2 Anexo D). En la sección 4.3.1.2, los resultados sugieren que la concentración de CO adsorbido (CO^{*}) pudiera ser uno de los componentes abundantes en la superficie (MASI) de los catalizadores y que la concentración de CO habría que tenerlo

en consideración en el balance de sitio. Además que el hidrógeno estaría presente en el mecanismo de reacción. En la sección 4.3.1.6, la adición de agua en la alimentación tiene un efecto negativo en la TOF de formación de metano en el catalizador soportado en alúmina pura de menor tamaño medio de partícula (1 nm) de Rh y no tiene efecto significativo sobre el catalizador con mayor tamaño medio de partícula (3 nm).

Teniendo en consideración los resultados de las secciones anteriores en esta sección se analizaron los resultados de los ensayos DRIFTS. Estos ensayos tienen como objetivos:

- i) Demostrar el comportamiento tipo Langmuir de la superficie;
- ii) Identificar las especies más abundantes en superficie (MASI), para ayudar a definir el balance de sitios en el modelo cinético;
- iii) Evaluar si el agua es un MASI para el catalizador, y poderle dar explicación al efecto inhibitorio o no significativo del agua en la velocidad de formación de metano sobre los catalizadores con diferente grado de coordinación promedio del Rh, es decir, diferentes tamaño medio de partículas de Rh.

Pero: ¿qué pasaría para estos dos catalizadores ($\text{Rh-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -3nm y $\text{Rh-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -1nm) si se verificara el modelo propuesto en la sección 4.3.1.5, representado por la ecuación 4.2?, pues con los resultados de la sección anterior (4.3.1.6) se comprobó que al menos para el catalizador $\text{Rh-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -1nm (menor tamaño de partícula de Rh) el agua tiene un efecto negativo en la velocidad de formación del metano y antes de pasar a los ensayos de infrarrojo se hace necesario verificar si los datos cinéticos se ajustan al modelo representado por la ecuación 4.2.

En la Tabla 4.19 se resumen los parámetros cinéticos del modelo representado por la ecuación 4.2 obtenidos para los ensayos cinéticos realizados para los catalizadores de Rh en alúmina pura de 1 y 3 nm. Los ajustes se representan en la Figura 4.31.

Tabla 4.19 Ajuste de parámetros cinéticos del modelo representado por la ecuación 4.2 para los catalizadores Rh- γ Al₂O₃ -3nm y Rh- γ Al₂O₃ -1nm

Catalizador	T (°C)	α (s ⁻¹)	K_{CO} (kPa ⁻¹)	\overline{ER} (%)
Rh- γ Al ₂ O ₃ -3nm	250	2.30E ⁻⁷	2.21	22.0
	280	4.05E ⁻⁷	1.72	
Rh- γ Al ₂ O ₃ -1nm	250	7.64E ⁻⁴	5.53	69.0
	280	5.53E ⁻³	4.84	

Fuente: Elaboración propia

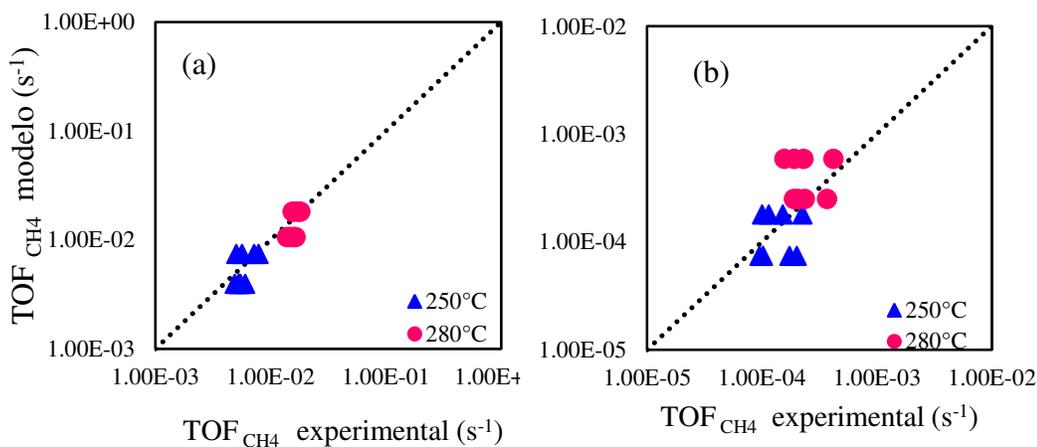


Figura 4.31 Comparación de las TOF_{CH₄} obtenidas experimentalmente con las calculadas a partir del modelo (ecuación 4.2) a 250°C (▲) y 280°C (●) para Rh- γ Al₂O₃ -3nm (a) y Rh- γ Al₂O₃ -1nm (b). P_{CO}: 1-3 kPa, P_{H₂}=10 kPa. Fuente: Elaboración propia

Al comparar los errores relativos (Tabla 4.19) el catalizador Rh- γ Al₂O₃ -3nm presenta significativamente menor valor que Rh- γ Al₂O₃ -1nm, confirmando el mayor efecto del agua sobre la cinética de este último catalizador, el cual posee menor tamaño de partícula, menor grado de coordinación. Por lo que para el catalizador Rh- γ Al₂O₃ -3nm se ratifica que el modelo representado en la ecuación 4.2 puede ser aceptado, mientras que para el catalizador Rh- γ Al₂O₃ -1nm es imposible no considerar el efecto del agua por lo que se proponen 2 variaciones en el mecanismo propuesto (Figura 4.26).

Variante 1 (V1): El agua constituye uno de los compuestos más abundantes en superficie (MASI), por lo que se considera en el balance de sitios.

Variante 2 (V2): El agua afecta la cinética de la formación de metano a causa del OH adsorbido (OH^*) siendo el paso 4 del mecanismo (Figura 4.26) reversible y no se considera el agua como MASI, por lo que no se considera en el balance de sitio. En la Tabla 4.20 se resume el modelo obtenido para ambas variaciones.

Tabla 4.20 Modelos obtenidos a partir de las variaciones propuestas para el mecanismo representado en la Figura 4.26 para la reacción de metanación de CO

Variante	Modelo obtenido	Modelo simplificado
V1: $r_{\text{CH}_4} =$	$\frac{(k_4 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2} K_{\text{HCO}}) P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})^2}$	$\frac{a_1 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})^2}$
V2: $r_{\text{CH}_4} =$	$\frac{\left(\frac{k_{+4} k_5 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{HCO}}}{k_{-2.4} K_9 K_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \cdot \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}}{\left(1 + \left(\frac{k_5 K_{\text{H}_2}}{k_{-2.4} K_9 K_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^2}$	$\frac{a_2 \cdot \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}}{\left(1 + \beta_2 \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}\right) (1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^2}$

Fuente: Elaboración propia

A partir del ajuste de los datos cinéticos para ambos modelos, V1 y V2, se obtienen los parámetros que se resumen en la Tabla 4.21 y 4.22 respectivamente para cada temperatura y en la Figura 4.32 se muestra el ajuste entre los valores de TOF de formación de metano del modelo y los experimentales.

Tabla 4.21 Ajuste de parámetros cinéticos para la V1 para el catalizador Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -1nm

T (°C)	$\alpha_1 (\cdot 10^4) (\text{s}^{-1})$	$K_{\text{CO}} (\text{kPa}^{-1})$	$K_{\text{H}_2\text{O}} (\text{kPa}^{-1})$	$\overline{ER} (\%)$
250	4.81	3.34	1.11	20.5
280	6.67	2.85	1.07	

Fuente: Elaboración propia

Tabla 4.22 Ajuste de parámetros cinéticos para la V2 para el catalizador Rh- γ Al₂O₃ -1nm

T (°C)	$\alpha_2 (\cdot 10^5) (s^{-1})$	$\square\square (kPa^{-1})$	$K_{CO} (kPa^{-1})$	$\overline{ER} (\%)$
250	1.09	0.20	0.62	7.1
280	1.21	0.14	0.53	

Fuente: Elaboración propia

Al observar los resultados de la Tablas 4.20 y 4.21 los datos experimentales se ajustan a ambos modelos siendo el mejor ajuste para el caso del modelo V2 (menor error relativo) lo cual se evidencia aún más en el ajuste de la comparación de los valores de TOF de formación del metano representado en la Figura 4.32.

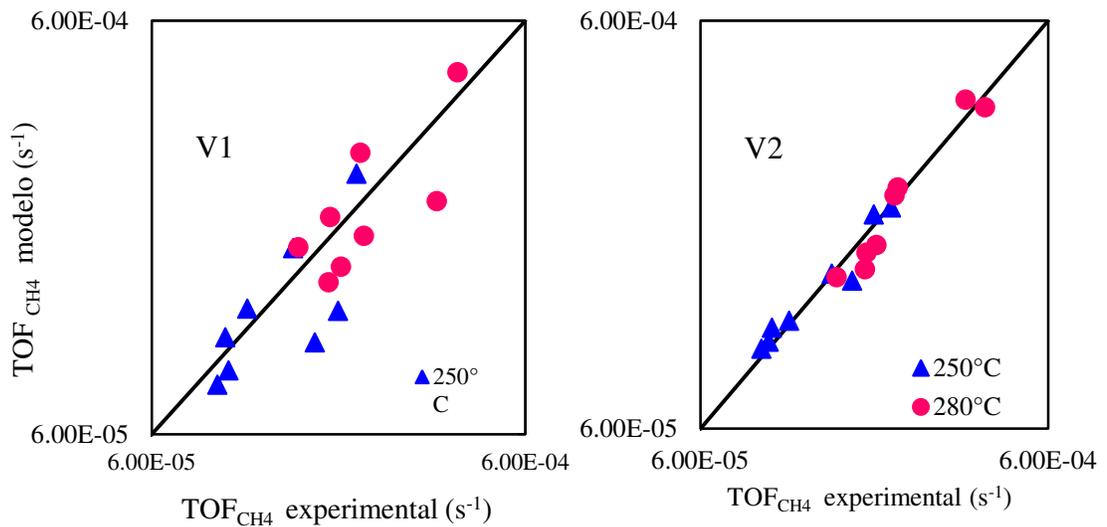


Figura 4.32 Comparación de los valores de TOF de formación de metano obtenidos experimentalmente con las calculados con los modelos V1 (Tabla 4.20) y V2 (Tabla 4.21) a 250°C (▲) y 280°C (●) para Rh- γ Al₂O₃ -1nm. P_{CO}: 1-3 kPa, P_{H2}=10 kPa.

Fuente: Elaboración propia

Para comprobar el significado físico de los parámetros cinéticos obtenidos, se determinó el calor de adsorción de CO ($-\Delta H_{CO}$) y el calor de adsorción del agua ($-\Delta H_{H_2O}$) al aplicar la forma diferencial de la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 3.23, Capítulo 3, Sección 3.2.4.2) a las constantes de equilibrio de CO y H₂O, K_{CO} y K_{H_2O} , respectivamente. También se determinó la energía de activación aparente (E_{ap}) a través de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 3.24, Capítulo 3, Sección 3.2.4.2). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.33 y 4.34 y resumen en la Tabla 4.23.

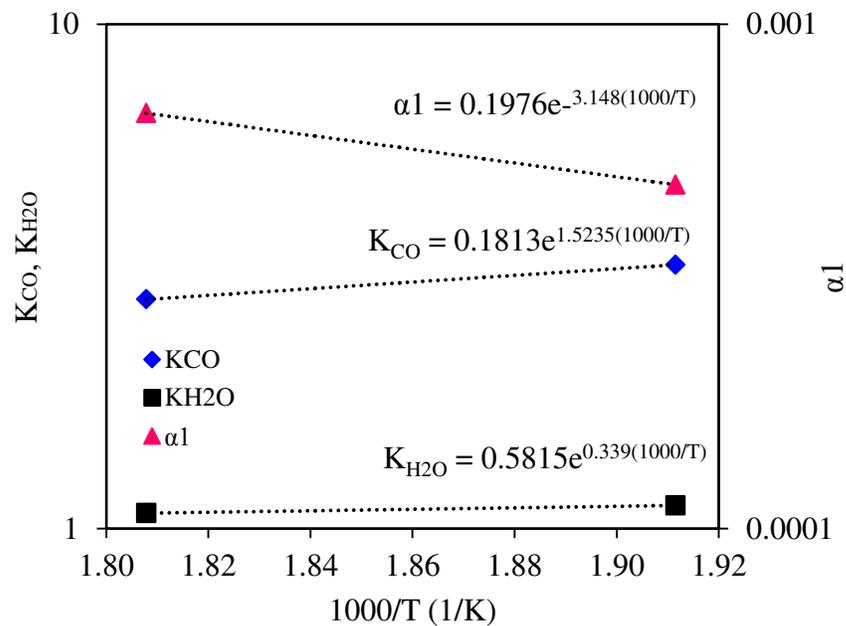


Figura 4.33 Relación tipo Arrhenius y Van't Hoff de los parámetros cinéticos del modelo V1. (\blacklozenge) K_{CO} , (\blacksquare) K_{H_2O} y (\blacktriangle) α_1 en función de la temperatura. Fuente: Elaboración propia

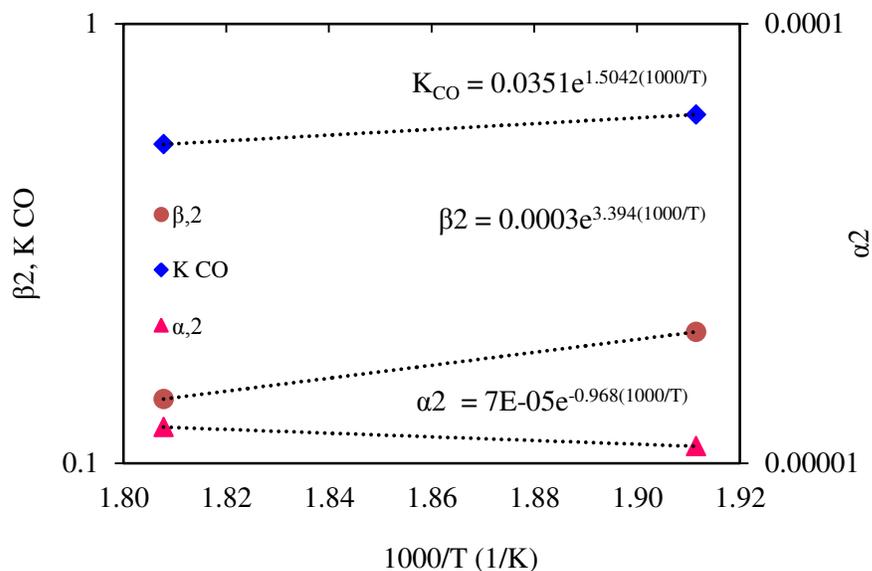


Figura 4.34 Relación tipo Arrhenius y Van't Hoff de los parámetros cinéticos del modelo V2. (◆) K_{CO} , (●) β_2 y (▲) α_2 en función de la temperatura. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.33 y 4.34 se observa que las constantes de equilibrio K_{CO} y H_{H_2O} según corresponda) disminuyen con la temperatura, lo cual ratifica el carácter exotérmico de las reacciones de adsorción en superficie.

Tabla 4.23 Resumen de parámetros termodinámicos y energía de activación para las dos variantes aplicadas al mecanismo de reacción para el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm

		E_{ap}	$-\Delta H_{CO}$	$-\Delta H_{H_2O}$	$-\Delta S_{CO}$	$-\Delta S_{H_2O}$	β
Modelo		(kJ mol⁻¹)			(J mol⁻¹ K⁻¹)		
V1	H ₂ O en MASI	28.6	12.67	2.86	14.2	4.5	-
V2	RDS reversible	8.0*	12.51	-	27.9	-	28.22

*Tienen otra implicancia cinética con respecto a la de la V1

Fuente: Elaboración propia

Para terminar con la validación del modelo cinético al igual que se hizo en la sección 4.3.1.5 se comprobó el significado físico de los parámetros, según los criterios propuestos por Boudart [96, 105], detallados en el Capítulo 3 Sección 3.2.4.2. Para ambos modelos se comprueba la naturaleza exotérmica de la adsorción por los valores negativos obtenidos de los calores de adsorción (Tabla 4.22) en consistente con el primer criterio, ($-\Delta H_{ads} > 0$). El cambio de entropía asociado a la adsorción es menor que el valor de la entropía estándar para el CO (a 1 atm, $S_g^0 = 197.6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Tabla 4.22), es decir, debe existir una disminución de la entropía luego de la adsorción y la molécula o átomo no puede perder más entropía que la que posee, por lo que al comparar los resultados obtenidos para la pérdida de entropía durante la adsorción, se cumple el segundo y tercer criterio. Al cumplirse los tres criterios propuestos por Boudart, los parámetros cinéticos tienen significados físicos.

El valor de la E_a aparente determinada a partir del modelo V1 se determina partir del efecto de la temperatura sobre el parámetro α_1 , dicho conceptualmente es igual al α del modelo representado por la Ecuación 4.6, en consecuencia se pueden comparar sus valores para un mismo catalizador. Este parámetro fue calculado para Rh- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -1nm para similares condiciones de reacción pero sin co-alimentar agua durante la reacción, obteniendo una energía de activación aparente de 71.6 kJ mol^{-1} , por lo que el adicionar agua a la reacción causó una disminución de 2.5 veces en la energía de activación aparente α . Para el caso del modelo V2 el parámetro α_2 aumenta con el incremento de la temperatura, lo que concuerda con la E_a aparente positiva. Es válido aclarar que la información energética es conceptualmente diferente al parámetro α_1 , lo cual se relaciona en las ecuaciones 4.3 y 4.4 obtenidas teniendo en cuenta los modelos resumidos en la Tabla 4.24.

$$E_{\alpha,1} = E_{RDS} + \Delta H_{H_2} + \Delta H_{HCO} + \Delta H_{CO} \quad 4.3$$

$$E_{\alpha,2} = E_{\alpha,3} = E_{+RDS} + E_5 + 2\Delta H_{H_2} + \Delta H_{HCO} + \Delta H_{CO} - (E_{-RDS} + \Delta H_9 + \Delta H_{H_2O}) \quad 4.4$$

En la Tabla 4.24 se resumen las condiciones usadas para desarrollar los ensayos infrarrojo *in situ* o ensayos operando DRIFTS

Tabla 4.24 Condiciones usadas para desarrollar los ensayos infrarrojo "in situ" o ensayos operando DRIFTS

Presión parcial (kPa)		
H ₂	CO	T (°C)
10	3	200 - 360
10-25	3	280

Fuente: Elaboración propia

Con los ensayos realizados se obtuvieron las coberturas de CO en la superficie a cada condición, a partir de las áreas bajo los picos de CO adsorbidos linealmente (Figura 4.35). Se determinó un factor de TOF usando las áreas bajo los picos de metano y el grado de recubrimiento total se observó a la más baja temperatura, entre los 200-210 °C, ya que no hubo variación considerable del área bajo los picos.

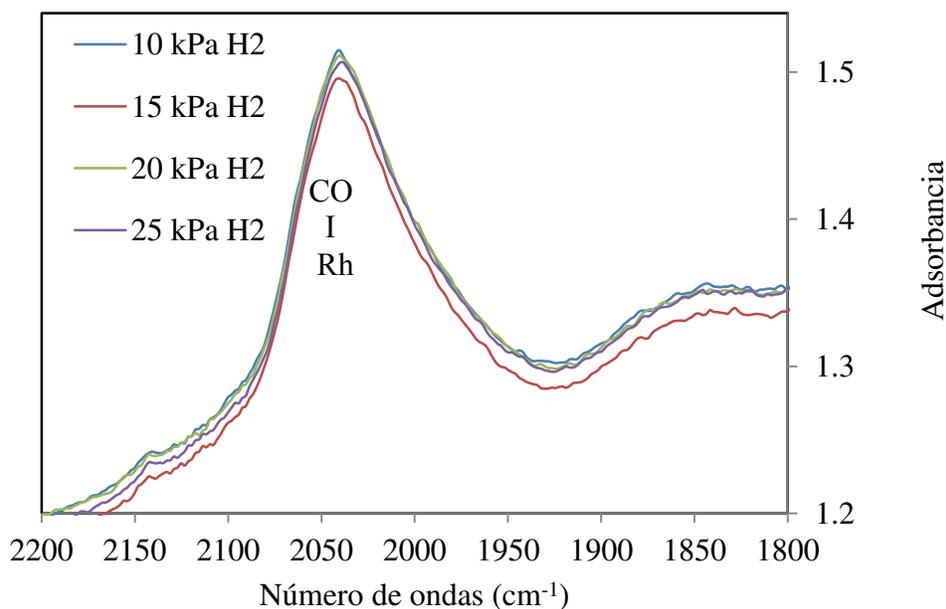


Figura 4.35 Efecto de la presión parcial del H₂ sobre la banda de CO lineal en los ensayos de infrarrojo. Fuente: Elaboración propia

En la Figura 4.35 se evidencia que no hay variación notable de la cobertura de CO en la superficie del catalizador al variar la presión parcial hidrógeno en la alimentación en las condiciones de reacción, este efecto fue similar en ambos catalizadores, además estos resultados se corroboran con los cálculos realizados de la cobertura y TOF de formación de metano, representados en la Figura 4.36.

Los resultados mostrados en la Figura 4.36 verifican los resultados obtenidos en los ensayos cinéticos en el reactor en cuanto al efecto positivo de la presión parcial de H₂ sobre la actividad catalítica en términos de TOF de formación de metano para los catalizadores. Además, la cobertura no presenta variaciones significativas corroborando los resultados reportado por Escobar *et al* [3]. Estos resultados aseguran que efectivamente los ensayos de infrarrojo se realizaron en condiciones de reacción.

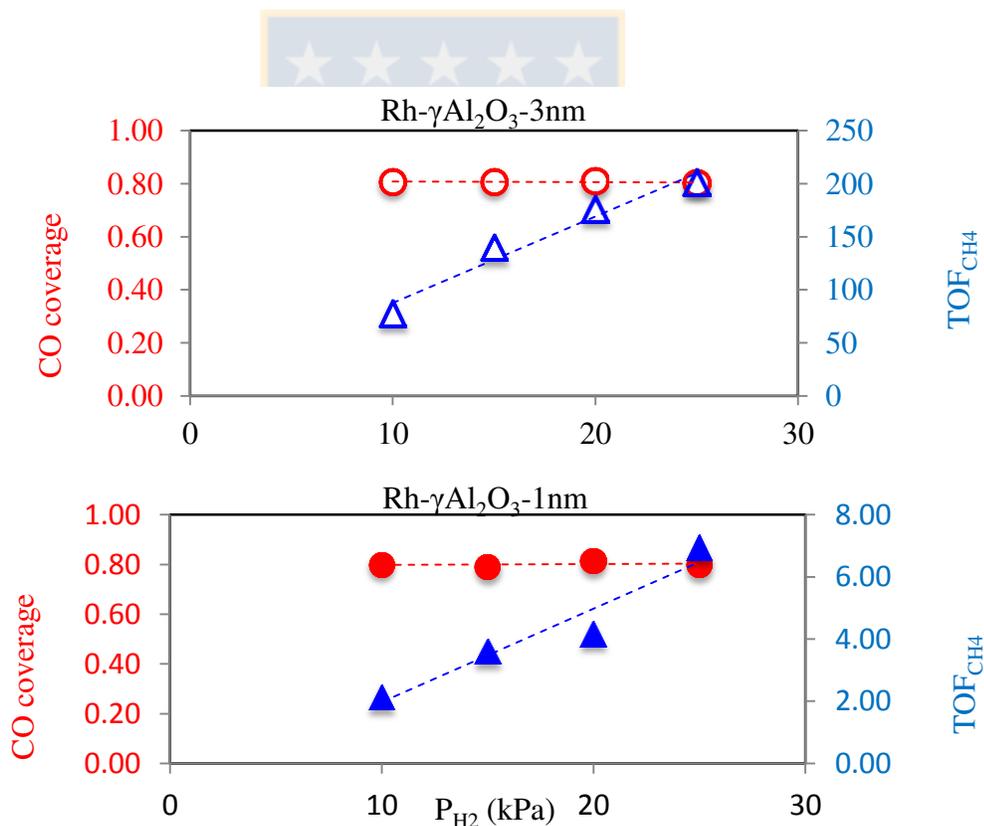


Figura 4.36 Efecto de la presión parcial del H₂ en la cobertura y el TOF de formación de metano determinados por ensayos de operando DRIFTS. Fuente: Elaboración propia

Al analizar los resultados obtenidos en el infrarrojo con alimentación de agua representado en la Figura 4.37 se corrobora que la reacción de metanación de CO es sensible a la estructura, obteniéndose los mismo resultados que en los ensayos cinéticos efectuados en el reactor en las secciones anteriores donde se ratificó que a medida que aumenta el tamaño medio de partícula de Rh aumenta la actividad expresada en término de TOF de formación de metano. Además se evidencia el efecto negativo marcado de la alimentación de agua para el caso del catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm (menor tamaño de partícula), mientras que para el catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm (mayor tamaño de partícula) el efecto no es significativo, corroborando la relación entre el efecto del agua y el grado de coordinación de los átomos de Rh (el mismo efecto observado al realizar los ensayos con alimentación de agua en el reactor, sección 4.3.1.6).

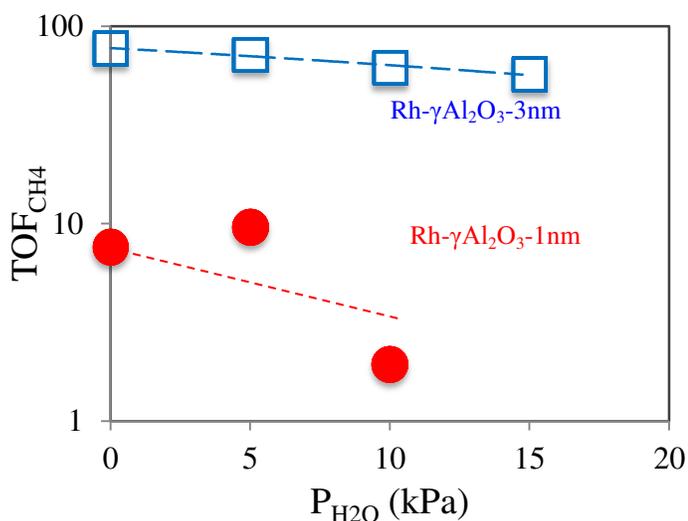


Figura 4.37 Mediciones DRIFTS "in situ": Efecto de la presión parcial del H₂O alimentada como reactante sobre la TOF de formación de metano para diferentes tamaños medios de partículas de Rh. Fuente: Elaboración propia

Con los ensayos realizados se comprobó el efecto tanto de la presión parcial de hidrógeno como la del agua sobre la cobertura de CO en la superficie. Resultados que se resumen en la Figura 4.38.

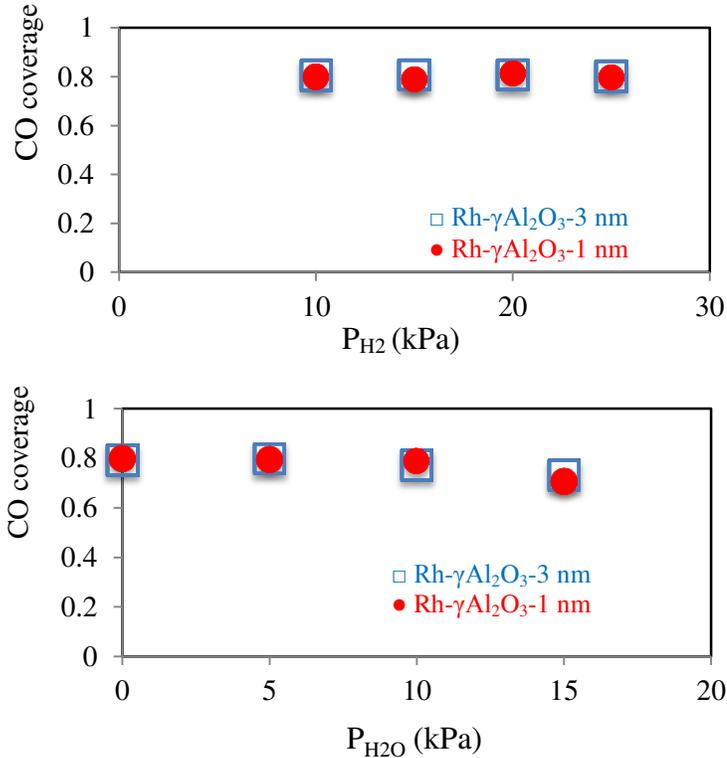


Figura 4.38 Efecto de la presión parcial del hidrógeno y del agua alimentada como reactante en la cobertura de CO. Fuente: Elaboración propia

Es evidente que no hay una variación significativa en la cobertura de CO con respecto a la presión parcial del hidrógeno y del agua alimentada como reactante lo que indica que en el balance de sitio no está presente ninguno de estos componente, solo estaría el CO y los sitios vacíos lo que corrobora los resultados obtenido para el modelo representado en la ecuación 4.2 y el obtenido para la V2.

Las constantes de equilibrio de CO fueron determinadas aplicando el modelo de Langmuir (Ecuación 4.5), representado en la Figura 4.39.

$$K_{CO} = \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{\theta_{CO}}{1-\theta_{CO}} \quad 4.5$$

Donde:

P_0 ,: Presión estándar (1atm), P, Presión del reactivo, θ_{CO} , cobertura de CO en la superficie

La disminución de la cobertura de CO adsorbido con el aumento de la temperatura (Figura 4.39) es consistente con la naturaleza exotérmica de la adsorción de CO. Al linealizar el modelo de Langmuir (Figura 4.40) y trabajar con los datos obtenidos de los ensayos de IR se obtienen los valores correspondientes a las constantes de adsorción de CO (inverso de la pendiente de la ecuación) a las diferentes temperaturas (Figura 4.41).

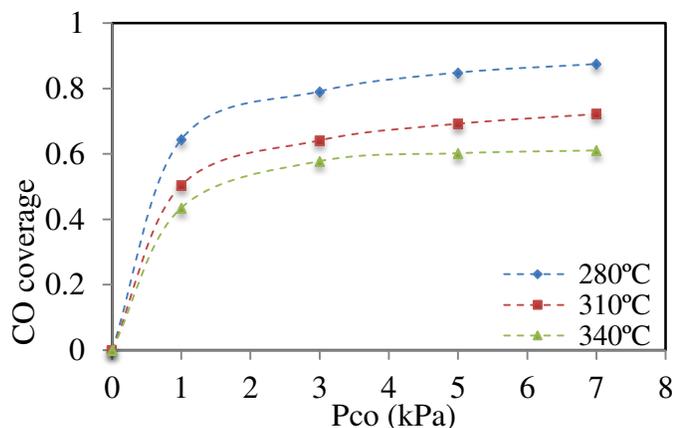


Figura 4.39 Isotermas de adsorción de CO sobre el catalizador Rh- γ Al₂O₃-3nm usando los datos de las mediciones de IR "in situ" (10 kPa H₂). Fuente: Elaboración propia

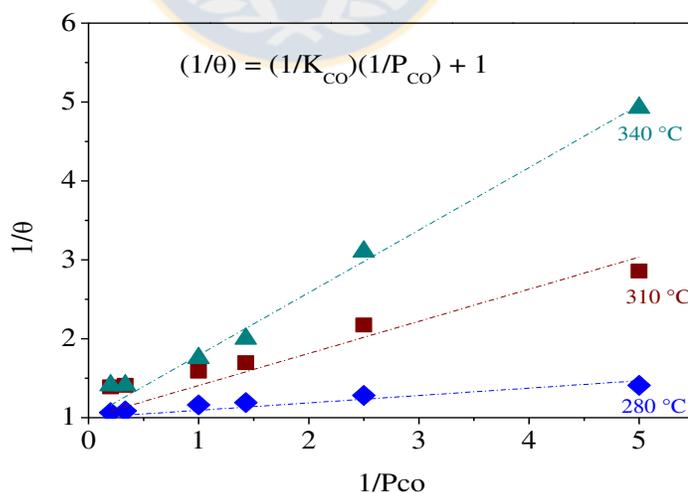


Figura 4.40 Modelo de Langmuir linealizado para las mediciones de IR "in situ" sobre el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm. 10 kPa H₂. Fuente: Elaboración propia

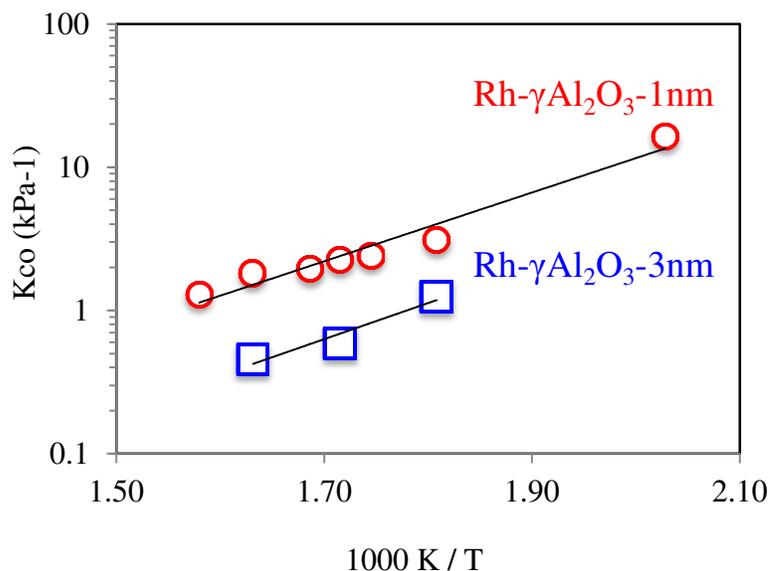


Figura 4.41 Gráfico K_{CO} versus $1000K/T$ para el cálculo del calor de adsorción promedio de la reacción de metanación de CO sobre el catalizador Rh- γ Al₂O₃-1nm. T = 200–360 °C, Datos obtenidos de las mediciones de infrarrojo “*in situ*” (10 kPa H₂). Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 4.25 se resumen los valores del calor de adsorción (ΔH_{CO}) aplicando la ecuación de Van't Hoff, ecuación 3.23 (según lo explicado en el Capitulo 3, Sección 3.2.4.2), además del cambio entrópico y la energía de activación aparente de la reacción a partir de los datos obtenidos para la constante de velocidad aparente, usando la ecuación de Arrhenius, ecuación 3.24 (según lo explicado en el Capitulo 3, sección 3.2.4.2). Estos parámetros cumplen con los tres criterios propuestos por Boudart [96, 105], detallados en el Capítulo 3 Sección 3.2.4.2.

Los valores de calores de adsorción se encuentran en el rango reportado por investigadores. Maroto-Valiente *et al* [125] reportaron valores entre 30 y 120 kJ mol⁻¹ para un catalizador de Rh soportado en alúmina con un contenido en peso del metal de 1%.

Tabla 4.25 Parámetros cinéticos determinados para el ajuste del modelo V2

	Qad (- ΔH)	ΔS
Catalizador	kJ mol ⁻¹	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Rh-γAl ₂ O ₃ -3nm	48	86
Rh-γAl ₂ O ₃ -1nm	46	72

Fuente: Elaboración propia



Para el desarrollo de esta investigación se estudiaron dos reacciones: reformado seco de metano (RSM) y la metanación de CO, sobre catalizadores de Rh soportado en alúmina pura y modificada con ceria y zirconia (25, 50, 75 y 100 % de cobertura), además de los catalizadores de Rh soportados en ceria y zirconia pura.

❖ Reformado seco de metano (RSM)

- El método de preparación de los soportes ("*grafting*" e impregnación) no juega un papel cinéticamente significativo en la reacción del RSM para las condiciones estudiadas
- Aun cuando hay diferencias en la interacción del Rh con la alúmina teniendo en cuenta el grado de cobertura de ceria o zirconia, no se observa un efecto significativo de esta interacción Rh-soporte sobre la sensibilidad estructural de la reacción de RSM, ya que la velocidad de reacción expresada como TOF de formación de metano es similar para los catalizadores de Rh soportados en alúmina modificada con ceria y zirconia y con similar tamaño medio de partículas de Rh.
- Los catalizadores Rh-CeO₂ y Rh-ZrO₂ presentan la interacción más débil Rh-soporte y la actividad más baja para el RSM, lo que se atribuye al mayor tamaño medio de las partículas de Rh, resultado del proceso de sinterización de las partículas de ceria o zirconia, según corresponda.
- En los catalizadores con soportes alúmina modificada con zirconia la cobertura de alúmina con zirconia y la naturaleza de la fase de ZrO₂ formada en los soportes modificados determinan el grado de interacción Rh-soporte en los catalizadores. Además, la interacción de Rh con las fases de ZrO₂ tetragonal es más fuerte que con la fase monoclinica.

- La actividad catalítica en la reacción de RSM depende del grado de coordinación de los átomos de Rh en la superficie del catalizador, que a su vez dependen de la dispersión y no depende de las interacciones Rh-alúmina.

◆ Metanación de CO

- La actividad catalítica de la reacción de metanación CO se ve afectada negativamente por la presión parcial de CO y positivamente por la presión parcial de H₂ y la temperatura. Además es afectada por la naturaleza del soporte y el tamaño medio de los clúster, confirmando la sensibilidad estructural de la misma.
- Al aumentar la cobertura de ceria o zirconia de la alúmina disminuye la cobertura de CO, conllevando a un aumento de los calores de adsorción, y de la actividad catalítica, siendo mayor el efecto en los catalizadores modificados con zirconia.
- Todos los datos cinéticos obtenidos para todos los catalizadores (excepto para el catalizador Rh-γAl₂O₃-1nm), se ajustan al modelo cinético tipo langmuir $r_{CH_4} = \frac{k_{ap} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{CO} \cdot P_{CO})^2}$, que se deriva del mecanismo propuesto donde la adsorción molecular del CO, la disociativa del H₂ y la formación de HCO adsorbidos (HCO*) son pasos cuasi-equilibrados, seguidos de 5 pasos irreversibles donde el primero de ellos da lugar a la formación de CH y OH adsorbidos para luego seguir el proceso de adición de hidrógeno hasta llegar a la formación del CH₄. Seguido de dos pasos cuasi-equilibrados para la formación del agua, terminando con un paso irreversible para la formación del CO₂.
- El CO adsorbido es el más abundante en superficie, no así el hidrógeno y el agua, en las condiciones estudiadas, comprobado por los resultados cinéticos obtenidos y por IR.

Además se realizaron ensayos para verificar la influencia de la coalimentación del agua como reactante de donde se concluyó que:

- La co-alimentación del agua provoca una disminución de la velocidad de formación del metano en término de TOF, expresado por sitio activo principalmente en el catalizador de menor tamaño de partícula el cual posee menor grado de coordinación de los átomos de Rh. Y los datos cinéticos se

ajustan mejor al modelo $\frac{\alpha_2 \frac{P_{CO} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}}}{\left(1 + \beta_2 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) (1 + K_{CO} P_{CO})^2}$, obtenido del mismo mecanismo,

pero que considera reversible el paso de la disociación del HCOH, generando el OH adsorbido (OH^*), cuya concentración en superficie es determinada por la concentración de agua, que es un producto de la reacción de metanación de CO. Las mediciones DRIFTS in-situ sugieren que el agua no es un MASI, por lo que no se considera en el balance de sitio del modelo cinético propuesto.



BIBLIOGRAFÍA

1. Swalus, C., et al., CO₂ methanation on Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **125**: p. 41-50.
2. Yang, H., et al., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 2008. **20**(1): p. 14-27.
3. Mauricio Escobar, F.G., Alejandro Karelavica and Romel Jiménez, Kinetic and in situ FTIR study of CO methanation on a Rh/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Science and Technology*, 2015. **5**(9): p. 4532-4541.
4. Gangadharan, P., K.C. Kanchi, and H.H. Lou, Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012. **90**(11): p. 1956-1968.
5. Fisher, I.A. and A.T. Bell, A Comparative Study of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/SiO₂. *Journal of Catalysis*, 1996. **162**(1): p. 54-65.
6. Beuls, A., et al., Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **113–114**: p. 2-10.
7. Damyanova, S. and J.M.C. Bueno, Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2003. **253**(1): p. 135-150.
8. Wei, J. and E. Iglesia, Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 2004. **224**(2): p. 370-383.
9. Chein, R.Y., et al., Thermodynamic analysis of dry reforming of CH₄ with CO₂ at high pressures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015. **26**: p. 617-629.
10. Wang, S. and G.Q.M. Lu, CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. **16**(3): p. 269-277.
11. M. Gaddalla, A. and M. E. Sommer, Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts. *Chemical Engineering Science*, 1989. **44**(12): p. 2825-2829.
12. Ay, H. and D. Üner, Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. **179**: p. 128-138.
13. Swaan, H.M., et al., Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide. *Catalysis Today*, 1994. **21**(2–3): p. 571-578.

14. Fung, S.C., C.A. Querini, and C.J. McCoy, Coke and Product Profiles Along Catalyst Bed in Reforming Reactions, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, H.B. Calvin and B.B. John, Editors. 1991, Elsevier. p. 135-142.
15. Strohm, J.J., J. Zheng, and C. Song, Low-temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulfur over Rh and Rh–Ni catalysts for fuel cells. *Journal of Catalysis*, 2006. **238**(2): p. 309-320.
16. Parera, J.M., N.S. Figoli, and E.M. Traffano, Catalytic action of platinum on coke burning. *Journal of Catalysis*, 1983. **79**(2): p. 481-484.
17. Trovarelli, A., et al., The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catalysis Today*, 1999. **50**(2): p. 353-367.
18. González, N.D.M., Preparación y evaluación de catalizadores de Rh/Al₂O₃ injertados con CeO₂ para la conversión de biogás a gas de síntesis., in *Departamento de Ingeniería Química 2011*, Universidad de Concepción: Concepción. p. 1- 110.
19. Rojas, C.A.F., Aspectos cinéticos del reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores de Rh soportado en alúmina modificada con injertos de ZrO₂, in *Departamento de Ingeniería Química 2011*, Universidad de oncepción: Concepción. p. 1-82.
20. Rojas, C.A.F., Estudio experimental de la conversión de biogas a gas de síntesis, utilizando catalizadores de rodio soportado en alúmina pura y modificada con circonio, in *Departamento de Ingeniería Química 2009*, Concepción: Concepción. p. 1-70.
21. http://antiguo.minenergia.cl/minwww/opencms/09_Medio_Ambiente/Archivos_Generacion_Electrica/generacion_termica_convencional2.html.
22. Pichas, C., et al., Kinetic study of the catalytic dry reforming of CH₄ with CO₂ over La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-type oxides. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **386**(1–2): p. 116-123.
23. Wender, I., Reactions of synthesis gas. *Fuel Processing Technology*, 1996. **48**(3): p. 189-297.
24. Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested, and J.K. Nørskov, Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming, in *Advances in Catalysis*. 2002, Academic Press. p. 65-139.
25. Rostrup-Nielsen, J.R., K. Pedersen, and J. Sehested, High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity, in *Applied Catalysis A: General* 2007. p. 134-138.
26. Bradford, M.C.J. and M. Albert Vannice, The role of metal–support interactions in CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Today*, 1999. **50**(1): p. 87-96.
27. Rostrupnielsen, J.R. and J.H.B. Hansen, CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. *Journal of Catalysis*, 1993. **144**(1): p. 38-49.

28. Guo, J., et al., Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **273**(1–2): p. 75-82.
29. Ruckenstein, E. and H.Y. Wang, Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co/ γ -Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 2002. **205**(2): p. 289-293.
30. Wei, J. and E. Iglesia, Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. *Journal of Catalysis*, 2004. **225**(1): p. 116-127.
31. Erdohelyi, A., J. Cserenyi, and F. Solymosi, Activation of CH₄ and Its Reaction with CO₂ over Supported Rh Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1993. **141**(1): p. 287-299.
32. Donazzi, A., et al., Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/ α -Al₂O₃ catalyst: Part I: Kinetic study in annular reactor. *Journal of Catalysis*, 2008. **255**(2): p. 241-258.
33. Mark, M.F. and W.F. Maier, CO₂-Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1996. **164**(1): p. 122-130.
34. Burillo, L.M., La Reacción de Metanación, in *Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial 2010*, Zaragoza: Zaragoza. p. 1-137.
35. Richardson, J.T. and S.A. Paripatyadar, Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis*, 1990. **61**(1): p. 293-309.
36. Su, X., et al., Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*.
37. Rönsch, S., et al., Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*, 2016. **166**: p. 276-296.
38. Erdöhelyi, A. and F. Solymosi, Effects of the support on the adsorption and dissociation of CO and on the reactivity of surface carbon on Rh catalysts. *Journal of Catalysis*, 1983. **84**(2): p. 446-460.
39. Fecheté, I., Y. Wang, and J.C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 2012. **189**(1): p. 2-27.
40. Vannice, M.A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the Group VIII metals: V. The catalytic behavior of silica-supported metals. *Journal of Catalysis*, 1977. **50**(2): p. 228-236.
41. Bligaard, T., et al., The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 2004. **224**(1): p. 206-217.
42. Araki, M. and V. Ponc, Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys. *Journal of Catalysis*, 1976. **44**(3): p. 439-448.

43. Sexton, B.A. and G.A. Somorjai, The hydrogenation of CO and CO₂ over polycrystalline rhodium: Correlation of surface composition, kinetics and product distributions. *Journal of Catalysis*, 1977. **46**(2): p. 167-189.
44. Dwyer, D.J. and G.A. Somorjai, Hydrogenation of CO and CO₂ over iron foils: Correlations of rate, product distribution, and surface composition. *Journal of Catalysis*, 1978. **52**(2): p. 291-301.
45. Solymosi, F., A. Erdöhelyi, and T. Bánsági, Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst. *Journal of Catalysis*, 1981. **68**(2): p. 371-382.
46. Jiang, X.-z., S.A. Stevenson, and J.A. Dumesic, Mössbauer spectroscopy and methanation kinetics studies of nickel-iron alloy particles supported on titania and alumina. *Journal of Catalysis*, 1985. **91**(1): p. 11-24.
47. Andersson, M.P., et al., Toward computational screening in heterogeneous catalysis: Pareto-optimal methanation catalysts. *Journal of Catalysis*, 2006. **239**(2): p. 501-506.
48. Nørskov, J.K., et al., Universality in Heterogeneous Catalysis. *Journal of Catalysis*, 2002. **209**(2): p. 275-278.
49. Kustov, A.L., et al., CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **320**(0): p. 98-104.
50. Van Hardeveld, R. and F. Hartog, The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. *Surface Science*, 1969. **15**(2): p. 189-230.
51. Vannice, M.A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: III. Metal-support effects with Pt and Pd catalysts. *Journal of Catalysis*, 1975. **40**(1): p. 129-134.
52. Vannice, M.A., The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: IV. The kinetic behavior of CO hydrogenation over Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, 1976. **44**(1): p. 152-162.
53. Yu, Y., et al., Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni-Co bimetallic catalysts. *Catalysis Communications*, 2013. **31**: p. 5-10.
54. Panagiotopoulou, P., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **88**(3-4): p. 470-478.
55. Liu, Z., et al., Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel*, 2012. **95**: p. 599-605.
56. Andersson, M., et al., Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 2008. **255**(1): p. 6-19.

57. Ojeda, M., et al., Synthesis of Rh nano-particles by the microemulsion technology: particle size effect on the CO+ H₂ reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **274**(1): p. 33-41.
58. Baeza, J., et al., Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **240**: p. 271-280.
59. Fuentes, K., Sensibilidad estructural del Rh soportado en la metanación de monóxido de carbono. Memoria de título Universidad de Concepción, Chile, 2016.
60. Ojeda, M., et al., Inhibition of oxygenated compounds formation during CO hydrogenation over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined at high temperature. *Catalysis Communications*, 2004. **5**(11): p. 703-707.
61. Karelovic, A. and P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2013. **301**: p. 141-153.
62. Solymosi, F., I. Tombácz, and M. Kocsis, Hydrogenation of CO on supported Rh catalysts. *Journal of Catalysis*, 1982. **75**(1): p. 78-93.
63. Ojeda, M., et al., CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 2010. **272**(2): p. 287-297.
64. Solymosi, F. and M. Pásztor, Analysis of the IR-spectral behavior of adsorbed CO formed in H₂ + CO₂ surface interaction over supported rhodium. *Journal of Catalysis*, 1987. **104**(2): p. 312-322.
65. Oh, S.H. and R.M. Sinkevitch, Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation. *Journal of Catalysis*, 1993. **142**(1): p. 254-262.
66. Panagiotopoulou, P., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **344**(1): p. 45-54.
67. Verykios, X.E., Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003. **28**(10): p. 1045-1063.
68. Holmgren, A. and B. Andersson, Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998. **178**(1): p. 14-25.
69. Farrauto, R.J. and R.M. Heck, Catalytic converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today*, 1999. **51**(3–4): p. 351-360.
70. Craciun, R., W. Daniell, and H. Knözinger, The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **230**(1–2): p. 153-168.

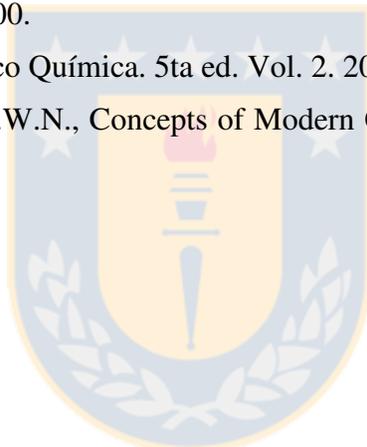
71. Wang, S. and G.Q. Lu, Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. **19**(3-4): p. 267-277.
72. Bellido, J.D.A. and E.M. Assaf, Nickel catalysts supported on ZrO₂, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ and CaO-stabilized ZrO₂ for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. *Journal of Power Sources*, 2008. **177**(1): p. 24-32.
73. Rhodes, M.D. and A.T. Bell, The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and over catalysts: Part I. Steady-state studies. *Journal of Catalysis*, 2005. **233**(1): p. 198-209.
74. Rhodes, M.D., K.A. Pokrovski, and A.T. Bell, The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part II. Transient-response infrared studies. *Journal of Catalysis*, 2005. **233**(1): p. 210-220.
75. Panagiotopoulou, P., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst. *Catalysis Today*, 2012. **181**(1): p. 138-147.
76. Panagiotopoulou, P., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **344**(1-2): p. 45-54.
77. Ojeda, M., et al., Manganese-promoted Rh/Al₂O₃ for C₂-oxygenates synthesis from syngas: Effect of manganese loading. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **261**(1): p. 47-55.
78. G. Ertl, H.K., F. Schüth, and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. second ed. ed. 2008.
79. Stagg-Williams, S.M., et al., CO² Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides. *Journal of Catalysis*, 2000. **194**(2): p. 240-249.
80. Bakar, W.A.W.A., R. Ali, and S. Toemen, Catalytic methanation reaction over supported nickel-rhodium oxide for purification of simulated natural gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011. **20**(6): p. 585-594.
81. McCabe, R.W., et al., The Effect of Alumina Phase-Structure on the Dispersion of Rhodium/Alumina Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1995. **151**(2): p. 385-393.
82. Karelovic, A. and P. Ruiz, CO² hydrogenation at low temperature over Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **113-114**(0): p. 237-249.
83. Wang, R., et al., Role of redox couples of Rh⁰/Rh ^{δ +} and Ce⁴⁺/Ce³⁺ in CH₄/CO² reforming over Rh-CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **305**(2): p. 204-210.

84. Nagai, M., et al., CO₂ reforming of methane on Rh/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Science*, 2007. **62**(18–20): p. 4998-5000.
85. Antonio, O.M., Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis., in Departamento de Química 2012, Universidad Nacional de la Plata: Buenos Aires. p. 191.
86. Portugal, U.L., et al., CO₂ reforming of CH₄ over Rh-containing catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. **184**(1–2): p. 311-322.
87. Halabi, M.H., et al., Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria–zirconia supported rhodium. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **389**(1–2): p. 68-79.
88. González, N.D.M., Preparación y evaluación de catalizadores de Rh/Al₂O₃ injertados con CeO₂ para la conversión de biogás a gas de síntesis., in Departamento de Ingeniería Química 2011, Universidad de Concepción.
89. Monteiro, R.S., L.d.C. Dieguez, and M. Schmal, The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 2001. **65**(1): p. 77-89.
90. I. Chorkendorff, J.W.N., *Concepts of Modern Catalysis*. Second ed. 2007: Wiley-VCH.
91. Pecchi, P.R.y.G., Apuntes del Curso "Catalisis Heterogénea" 2011, Universidad de Concepción: Programa de Doctorado en Ciencias con mención en Químicas.
92. García, X., Apuntes del Curso "Análisis de Reactores", 2011, Universidad de Concepción: Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química.
93. Reyes, P., Apuntes del curso "Técnicas de Caracterización", in Físico Química 2012, Universidad de Concepción.
94. K.S.W.Sing, S.J.G., *Adsorción, Surface Area and Porosity*. Second Edition ed. 1982, London. New York: Academic Press Inc.
95. Stephen Brunauer, P.H.E.a.E.T., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers* 1938.
96. Vannice, M.A., *Kinetics of Catalytic Reactions*. 2005, United States of America.: Springer Science & Business Media, Inc. .
97. Zavalij., V.K.P.a.P.Y., *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2003: Springer.
98. International Centre for Diffraction Data.
99. Muñoz, M.P.A.M., Incidencia del agua en la cinética de la reacción CO/H₂ sobre catalizadores de Rh, Departamento de Ingeniería Química 2016, Universidad de Concepción

100. Charles G. Hill, J., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Desing*. 1977: John Wiley & Sons.
101. Koros, R.M. and E.J. Nowak, A diagnostic test of the kinetic regime in a packed bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 1967. **22**(3): p. 470.
102. Fogler, H.S., *Elementos de Ingenieria de las Reacciones Químicas*. 3ra ed. 2001: Prentice-Hall.
103. Ronald W. Missen, C.A.M., Bradley A. Saville, *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. 1999, Singapore | Toronto: John Wiley & Sons, Inc.
104. Boudart, M., Two- step catalytic reactions. *AIChE Journal*, 1972. **18**(3): p. 465-478.
105. Vannice, M.A., et al., Entropies of adsorption in heterogeneous catalytic reactions. *Journal of Catalysis*, 1979. **56**(3): p. 358-362.
106. Rojas, C.A.F., Aspectos cinéticos del reformado de metano con CO₂ sobre catalizadores de Rh soportado en alúmina modificada con injertos de ZrO₂, in *Ingeniería Química 2011*, Universidad de Concepción.
107. Burch, R. and P.K. Loader, An investigation of the use of zirconia as a support for rhodium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1996. **143**(2): p. 317-335.
108. Noronha, F.B., et al., Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/CexZr1-xO₂ catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2001. **82**(1-3): p. 21-31.
109. Alexander V. Naumkin, A.K.-V., Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, in *NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 2012*: ©2012 copyright by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. All rights reserved.
110. Dominguez, J.M., J.L. Hernandez, and G. Sandoval, Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods. *Applied Catalysis A: General*, 2000. **197**(1): p. 119-130.
111. Khalil, K.M.S., Synthesis and characterization of mesoporous ceria/alumina nanocomposite materials via mixing of the corresponding ceria and alumina gel precursors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **307**(1): p. 172-180.
112. Aboukais, A., et al., EPR study of ceria-silica and ceria-alumina catalysts: Localization of superoxide radical anions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005. **260**(1-3): p. 199-207.
113. Villegas, W.O.R., Preparación y caracterización de sistemas Pt/ZrO₂ y Pt/CeO₂ para la oxidación de glicerina, in *Departamento de Química 2012*, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá D.C., Colombia.

114. Karelavic, A., Catalizadores de Rh soportado en Sílice modificada con Ti y Zr para la oxidación parcial de metano a gas de síntesis. Tesis de magíster, 2009.
115. Wang, R., et al., Effect of Metal–Support Interaction on Coking Resistance of Rh-Based Catalysts in CH₄/CO₂ Reforming. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007. **28**(10): p. 865-869.
116. Leitenburg, C.d., A. Trovarelli, and J. Kašpar, A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *Journal of Catalysis*, 1997. **166**(1): p. 98-107.
117. Trovarelli, A., et al., CO₂ Methanation Under Transient and Steady-State Conditions over Rh/CeO₂ and CeO₂-Promoted Rh/SiO₂: The Role of Surface and Bulk Ceria. *Journal of Catalysis*, 1995. **151**(1): p. 111-124.
118. Linarte, J.B.y.R., Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales. 1976, México: Editorial Trillas.
119. Chambers, R.P. and M. Boudart, Lack of dependence of conversion on flow rate in catalytic studies. *Journal of Catalysis*, 1966. **6**(1): p. 141-145.
120. Ligthart, D.A.J.M., R.A. van Santen, and E.J.M. Hensen, Influence of particle size on the activity and stability in steam methane reforming of supported Rh nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 2011. **280**(2): p. 206-220.
121. Ojeda, M., et al., Synthesis of Rh nano-particles by the microemulsion technology: Particle size effect on the CO+H₂ reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **274**(1–2): p. 33-41.
122. Iizuka, T., Y. Tanaka, and K. Tanabe, Hydrogenation of CO and CO₂ over rhodium catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis*, 1982. **76**(1): p. 1-8.
123. Baeza, J.A., et al., Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **240**: p. 271-280.
124. Ligthart, D.A.J.M., et al., Identification of step-edge sites on Rh nanoparticles for facile CO dissociation. *Catalysis Communications*, 2016. **77**: p. 5-8.
125. Maroto-Valiente, A., I. Rodríguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, Surface study of rhodium nanoparticles supported on alumina. *Catalysis Today*, 2004. **93–95**: p. 567-574.
126. Wenping Ma, G.J., Tapan K. Das, Cornelius Mduduzi Masuku, Jungshik Kang, Venkat Ramana Rao Pendyala, and Burtron H. Davis, Fischer–Tropsch Synthesis: Kinetics and Water Effect on Methane Formation over 25%Co/γ-Al₂O₃ Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014. **53**(6): p. 2157–2166.
127. Jacobs, G., et al., Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on Co/Al₂O₃ catalysts and XAFS characterization of reoxidation phenomena. *Applied Catalysis A: General*, 2004. **270**(1–2): p. 65-76.

128. David D. Hibbitts, B.T.L., Matthew Neurock,* and Enrique Iglesia*, Mechanistic Role of Water on the Rate and Selectivity of Fischer–Tropsch Synthesis on Ruthenium Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013. **52**(47): p. 12273-12278.
129. Li, J., et al., Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **228**(1–2): p. 203-212.
130. Tavasoli, A., et al., Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **345**(2): p. 134-142.
131. Henderson, M.A., The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, 2002. **46**(1–8): p. 1-308.
132. David R. Lide, e., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide, Editor 2005: CRC Press, Boca Raton, FL.
133. Fogler, H.S., *Elementos de Ingenieria de Las Reacciones Quimicas*. 3ra ed. 2001: Prentice-Hall. 1000.
134. Levine, I.N., *Fisico Química*. 5ta ed. Vol. 2. 2004: Mc Graw Hill. 701.
135. I. Chokendorff, J.W.N., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Second ed. 2007. 457.



ANEXOS

ANEXO A

A.1 Moles de H₂ consumidos y cantidad de Rh reducido a partir de perfiles TPR

Los moles de H₂ consumidos se determinan mediante una calibración que consiste en un ensayo previo en las mismas condiciones experimentales: atenuación de la señal del TCD, flujo de gas, velocidad de calentamiento de la muestra de CuO y se considera la siguiente estequiometría de reacción:



La masa correspondiente de CuO para la calibración se determinó considerando la masa correspondiente a los catalizadores de Rh, suponiendo que todo el Rh se encuentra en forma oxidada (Tratamiento previo por 2 h a 400 °C en aire, descrito en la sección 2.2.2, Capítulo 2), reacción representada por la ecuación A.1.2.



De la ecuación A.1.2 se tiene que por cada átomo de Rh hay dos moléculas de hidrógeno y conocida la masa de catalizador (100 mg) utilizada en cada ensayo de TPR se determina los moles de Rh y los moles de hidrógeno consumido. Considerando la estequiometría (Ecuación A.1.1) entre el H₂ y el CuO se determina la masa necesaria de CuO para el análisis de TPR para la calibración.

$$m_{\text{total,cat}} = 100 \text{ mg, } 1\% \text{ de Rh}$$

$$m_{\text{Rh}} = 0,01 \cdot m_{\text{total,cat}} = 0,01 \cdot 100 = 1 \text{ mg de Rh}$$

$$n_{\text{Rh}} = \frac{m_{\text{Rh}}}{PM_{\text{Rh}}} = \frac{0,001}{102,905} = 9,718 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$2 \cdot n_{\text{Rh}} = n_{\text{H}_2} = 19,435 \cdot 10^{-6} \text{ mol} = n_{\text{CuO}}$$

$$m_{\text{CuO}} = n_{\text{CuO}} \cdot PM_{\text{CuO}} = 1,9435 \cdot 10^{-6} \cdot 79,545 = 1,546 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$m_{\text{CuO}} = 1,5 \text{ mg}$, masa utilizada para la calibración del TPR

Donde:

n_{Rh} ; n_{H_2} moles de rodio e hidrógeno, respectivamente

PM_{Rh} ; PM_{CuO} Masa molar de Rh y CuO, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [132]

Los datos obtenidos en el ensayo con CuO se muestran en la Figura A.1.1. Considerando el perfil de TPR (Figura A.1.1) se determina el área bajo la curva de la señal del TCD (mV) en función de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) a partir de la integración de los datos experimentales en el software ORIGIN 8 (área igual $27653.643 \text{ mV } ^{\circ}\text{C}$) y conocida la cantidad de H_2 consumido, se obtiene la cantidad de H_2 correspondiente a 1 unidad (U) de área (Tabla A.1.1). Con este factor se corrigen los datos experimentales de todos los catalizadores.

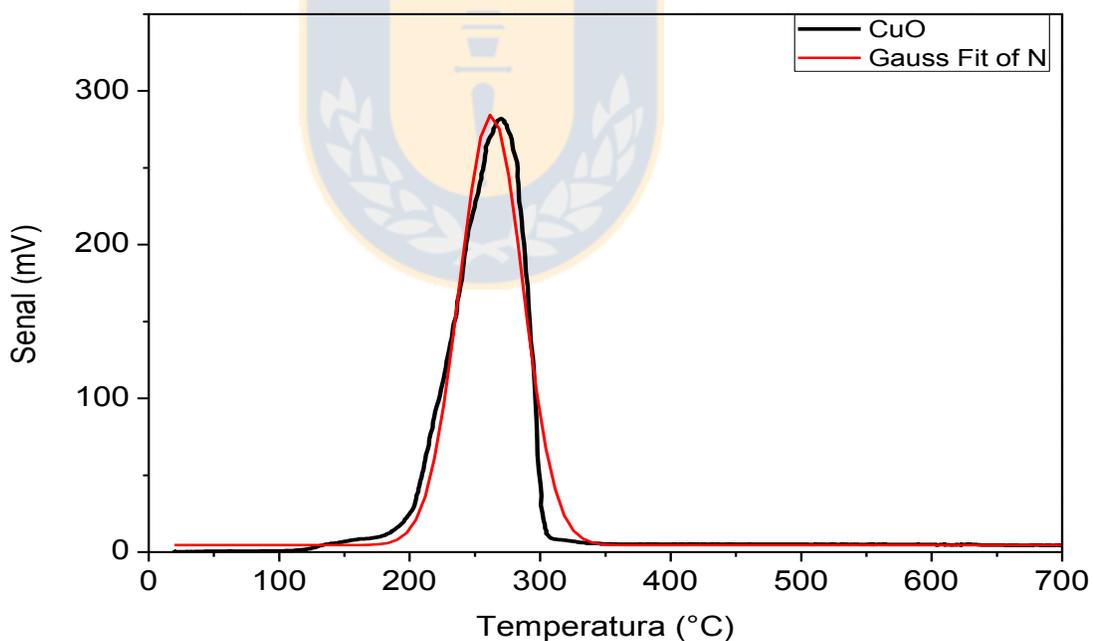


Figura A.1.1 Perfil TPR de CuO. Muestra $m_{\text{CuO}} = 30 \text{ mg}$. Gas "carrier": Helio, $F_{\text{He}}: 30 \text{ mL min}^{-1}$, Velocidad de calentamiento: $10 \text{ } ^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y gas para el TPR: H_2/Ar . Fuente: Elaboración propia

Tabla A.1.1 Resultados obtenidos a partir del perfil TPR de CuO

M_{CuO} (g/mol)	m_{CuO} (g)	n_{CuO} (μ mol)	n_{H_2} (μ mol)	U (μ mol H_2 / unidad de \acute{a} rea/)
79.548	0.030	251.420	251.420	9.092 E-03

Fuente: Elaboración propia

Tabla A.1.2 Resultados obtenidos a partir del perfil TPR de los catalizadores

Catalizador	Experimental			Teórico		
	A	Mol H_2	Mol Rh	m_{cat}	m_{Rh}	Mol Rh
	$mV \cdot ^\circ C$	μ mol	μ mol	g	g	μ mol
Rh- γ Al ₂ O ₃	745.9	6.78	3.4	0.150	0.00150	14.6
Rh-CeO ₂	2727.4	24.80	12.4	0.100	0.00100	9.7
Rh-100%CeO ₂	3859.2	97.06	48.5	0.150	0.00150	14.6
Rh-75%CeO ₂	1316.1	33.10	16.6	0.150	0.00150	14.6
Rh-50%CeO ₂	1122,8	28.24	14.1	0.151	0.00151	14.7
Rh-25%CeO ₂	782.8	19.69	9.8	0.149	0.00149	14.5
Rh-ZrO ₂	2388.4	21.71	10.9	0.115	0.00115	11.2
Rh-100%ZrO ₂	2005.7	18.24	9.1	0.102	0.00102	9.9
Rh-75%ZrO ₂	1682.4	15.30	7.6	0.102	0.00102	9.9
Rh-50%ZrO ₂	1431.9	13.02	6.5	0.100	0.00100	9.7
Rh-25%ZrO ₂	563.1	5.12	2.6	0.152	0.00152	14.8

Fuente: Elaboración propia

Considerando la estequiometría de reducción del Rh (Ecuación A.1.2) se relaciona la cantidad de H₂ consumido con la cantidad de metal reducido, y conocida la cantidad de Rh reducido, se compara con el 1% de metal en la masa total del catalizador, los resultados se resumen en la Tabla A.1.2 para los todos los catalizadores.

A.2 Velocidad de reacción. Reactor integral

Por lo general, cuando se realiza un estudio cinético se trabaja en régimen diferencial ($X \leq 15\%$), para lo cual se ocupa la ecuación de diseño de reactor continuo perfectamente agitado [102] para determinar la velocidad de reacción. En ocasiones es imposible mantener estas condiciones por lo que se hace necesario analizar datos obtenidos en un régimen integral ($X > 15\%$) de operación del reactor. Para este caso, la velocidad de la reacción directa debe ser determinada mediante el cálculo de la constante de velocidad directa a partir de la integración condicionada por la ecuación de diseño de un reactor empacado isotérmico con comportamiento flujo-pistón, ecuación A.2.1, asumiendo despreciable la dispersión axial en el reactor.

Para realizar esta integración, es imprescindible conocer o suponer la expresión cinética de la reacción. Considerando que para la reacción de RSM se ha demostrado que la velocidad es de primer orden respecto a la presión parcial de metano [30] e incorporando la corrección por aproximación al equilibrio, mediante el factor η , la ecuación de diseño toma la siguiente forma:

$$\int_0^W \frac{dW}{F} = \int_0^X \frac{dX}{r_d(1-\eta)}$$

$$W = F_{CH_4,0} \int_0^X \frac{dX}{r_d(1-\eta)} \quad A.2.1$$

Donde

r_d : Velocidad directa de conversión de metano

El factor η está definido en término de las presiones parciales de los reactivos y productos [30] (Ecuación A.2.2) por lo que se hace necesario determinar las expresiones correspondientes a las presiones y ponerlas en función de la presión parcial inicial del metano, que es la conocida

$$\eta = \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CO_2} P_{CH_4}} \frac{1}{K_{eq}} \quad A.2.2$$

Además, es necesario determinar las expresiones que relaciona la presión parcial (concentración) de cada componente con la conversión en el reactor del CH_4 (reactivo limitante). A continuación se definen las expresiones para la concentración en un sistema gaseoso como el que se analiza [133]:

$$C_A = C_{A_0} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \quad A.2.3$$

$$C_B = C_{A_0} \frac{[\theta_B - (b/a)X]}{(1+\varepsilon X)} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \quad A.2.4$$

$$C_C = C_{A_0} \frac{[\theta_C - (c/a)X]}{(1+\varepsilon X)} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \quad A.2.5$$

$$C_D = C_{A_0} \frac{[\theta_D - (d/a)X]}{(1+\varepsilon X)} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \quad A.2.6$$

Donde:

a, b, c y d, Coeficientes estequiométricos de reactivos y productos (ecuación A.2.12)

θ_i , Relación entre moles de reactivos y productos respecto a uno fijo

ε , Incremento de moles totales por moles alimentados (factor de expansión, para 100% de conversión), que se obtiene como el producto entre la fracción molar del metano en la alimentación y la expansión por mol de metano (δ).

Considerando que el sistema es isobárico e isotérmico $\frac{T_0}{T} = 1$, $\frac{P}{P_0} = 1$, y que $\theta_i = \frac{N_{i,0}}{N_{A,0}} = \frac{C_{i,0}}{C_{A,0}} = \frac{y_{i,0}}{y_{A,0}} = \frac{P_{i,0}}{P_{A,0}}$, para las condiciones de trabajo ($P_{CH_4,0} = 10 \text{ kPa}$, $P_{CO_2,0} = 20 \text{ kPa}$) $\theta_B = 2$ y $\theta_C = \theta_D = 0$, sustituyendo en las ecuaciones A.2.3 – A.2.6 se tiene:

$$C_A = C_{A_0} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \quad A.2.7$$

$$C_B = C_{A_0} \frac{[2-X]}{(1+\varepsilon X)} \quad \text{A.2.8}$$

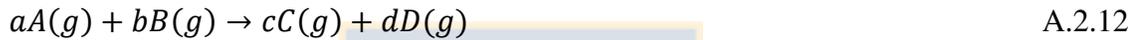
$$C_C = C_{A_0} \frac{[2X]}{(1+\varepsilon X)} \quad \text{A.2.9}$$

$$C_D = C_{A_0} \frac{[2X]}{(1+\varepsilon X)} \quad \text{A.2.10}$$

Expresando las concentraciones en términos de presiones usando la ley de gases ideales:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow C = \frac{P}{RT} \Rightarrow C_0 = \frac{P_0}{RT_0} \quad \text{A.2.11}$$

Sustituyendo la ecuación A.2.11 en las ecuaciones A.2.7 – A.2.10 y considerando que de forma general, la reacción de RSM se representa por la ecuación A.2.12



Se tiene:

$$P_{CH_4} = P_{CH_{4,0}} \frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \quad \text{A.2.13}$$

$$P_{CO_2} = P_{CH_{4,0}} \frac{[2-X]}{(1+\varepsilon X)} \quad \text{A.2.14}$$

$$P_{CO} = P_{H_2} = P_{CH_{4,0}} \frac{[2X]}{(1+\varepsilon X)} \quad \text{A.2.15}$$

Considerando que existe cambio de volumen, lo cual se evidencia por el cambio en el número de moles totales respecto a los moles de CH_4 (δ).

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$$

$$\epsilon = \delta y_{CH_{4,0}} = 2y_{CH_{4,0}} = 0.2 \quad \text{A.2.16}$$

Se tiene que sustituyendo las ecuaciones A.2.13 – A.2.15 en la expresión del factor de aproximación al equilibrio (Ecuación A.2.2):

$$\eta = \frac{P_{CH_4,0}^2 \frac{4X^2}{(1+\varepsilon X)^2} P_{CH_4,0}^2 \frac{4X^2}{(1+\varepsilon X)^2} \frac{1}{K_{eq}}}{P_{CH_4,0} \frac{1-X}{1+\varepsilon X} P_{CH_4,0} \frac{2-X}{1+\varepsilon X}}$$

$$\eta = 16P_{CH_4,0}^2 \frac{X^4}{(1+\varepsilon X)^4} \frac{(1+\varepsilon X)^2}{(2-X)(1-X)} \frac{1}{K_{eq}}$$

$$\eta = 16P_{CH_4,0}^2 \frac{X^4}{(2-X)(1-X)(1+\varepsilon X)^2} \frac{1}{K_{eq}} \quad A.2.17$$

Luego sustituyendo la ecuación A.1.13 en la expresión correspondiente a la ley de velocidad para el reformado seco de metano ($r_d = kP_{CH_4}$) [30] se tiene:

$$r_d = kP_{CH_4,0} \left(\frac{1-X}{1-\varepsilon X} \right) \quad A.2.18$$

Posteriormente, sustituyendo en la expresión A.2.1 las ecuaciones A.2.17 y A.2.18 se llega a:

$$W = F_{CH_4,0} \int_0^X \frac{dX}{kP_{CH_4,0} \left(\frac{1-X}{1-0.2X} \right) \left[1 - 16P_{CH_4,0}^2 \frac{X^4}{(2-X)(1-X)(1+0.2X)^2} \frac{1}{K_{eq}} \right]}$$

$$W = \frac{F_{CH_4,0}}{kP_{CH_4,0}} \int_0^X \frac{dX}{\left[\frac{1-X}{1-0.2X} - 16P_{CH_4,0}^2 \frac{X^4}{(2-X)(1+0.2X)^3} \frac{1}{K_{eq}} \right]}$$

$$k = \frac{F_{CH_4,0}}{WP_{CH_4,0}} \int_0^X \left[\frac{1-X}{1-0.2X} - 16P_{CH_4,0}^2 \frac{X^4}{(2-X)(1+0.2X)^3} \frac{1}{K_{eq}} \right]^{-1} dX \quad A.2.19$$

Para el caso en que el factor de aproximación al equilibrio sea insignificante ($\eta \ll \ll 1$) se puede despreciar y sustituyendo en la ecuación A.2.1 se obtiene:

$$W = \frac{F_{CH_4,0}}{kP_{CH_4,0}} \int_0^X \frac{1-0.2X}{1-X} dX$$

$$k = \frac{F_{CH_4,0}}{WP_{CH_4,0}} \left[(1-0.2X) - \ln \frac{1}{(1-X)} - 0.2X \right] \quad A.2.20$$

Las ecuaciones A.1.19 y A.1.20 permiten calcular la constante de velocidad y el TOF o velocidad específica expresada por sitios activos para los catalizadores.

A.3 Determinación de la constante de equilibrio (K_{eq}) para la reacción de reformado seco de metano

Se conoce que:

$$\Delta G_{reac}^0 = -RT \ln K_{eq} \quad A.3.1$$

De donde se obtiene:

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{reac}^0}{RT}\right)} \quad A.3.2$$

Donde ΔG_{reac}^0 es la energía de Gibbs, la cual hay que determinar para la reacción del RSM (Ecuación A.2.12).

$$\begin{aligned} \Delta G_{reac}^0 &= \sum \Delta G_f^0 = \sum n * \Delta G_{f,P}^0 - \sum n * \Delta G_{f,R}^0 \\ \Delta G_{reac}^0 &= 2 * \Delta G_{f,CO}^0 + \Delta G_{f,H_2}^0 - \Delta G_{f,CH_4}^0 - \Delta G_{f,CO_2}^0 \end{aligned} \quad A.3.3$$

De tablas termodinámicas se obtienen los valores necesarios para realizar los cálculos (Tabla A.3.1) [134].

Tabla A.3.1 Tabla de propiedades termodinámicas en condiciones estándar

Compuesto	ΔG_f^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)
CH ₄	-50.72	-74.81
CO ₂	-394.359	-393.509
CO	-137.168	-110.525

Fuente: Elaboración propia

Sustituyendo en la ecuación A.3.3, $\Delta G_{reac}^0 = 170.743 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Sustituyendo en la ecuación B.2.2 y usando $R = 8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$,

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-20.536 \times 10^3}{T}\right)} \quad \text{A.3.4}$$

Donde la temperatura debe estar en unidades K para realizar los cálculos. La ecuación A.3.4 se utiliza para determinar el valor de la constante de equilibrio en condiciones estándar ($K_{eq,298} = 1.222 \times 10^{-30}$, 25°C o 298K) y poder determinar los valores a diferentes temperaturas, a partir de la ecuación de Van't Hoft integrada y suponiendo que ΔH_f^0 es independiente de la temperatura [135]:

$$\ln \frac{K_{eq2}}{K_{eq,298}} = \frac{\Delta H_f^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{A.3.5}$$

Para determinar la variación de entalpía para la reacción del RSM se usa el mismo procedimiento que para la energía de Gibbs.

$$\Delta H_f^0 = 2 * \Delta H_{f,CO}^0 + \Delta H_{f,H_2}^0 - \Delta H_{f,CH_4}^0 - \Delta H_{f,CO_2}^0 \quad \text{A.3.6}$$

Considerando la información de la Tabla A.3.1, $\Delta H_f^0 = 247.269 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$. Despejando la constante de equilibrio a diferentes temperaturas,

$$K_{eq2} = e^{\left[\frac{\Delta H_f^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]} K_{eq1}$$

$$K_{eq2} = e^{\left[\frac{247.269 \times 10^3}{8.3145} \left(\frac{1}{297.15} - \frac{1}{T_2}\right)\right]} * 1.222 \times 10^{-30}$$

$$K_{eq2} = 1.222 \times 10^{-30} * e^{\left[2.9739 \times 10^4 \left(3.354 \times 10^{-3} - \frac{1}{T_2}\right)\right]} \quad \text{A.3.7}$$

Los ensayos catalíticos se realizaron en un rango de temperatura de $500 - 700^\circ\text{C}$, aumentando 50°C para obtener 5 puntos y repetir el punto inicial (500°C), para cada punto fue determinada la constante de equilibrio (Ecuación A.3.7), las cuales se relacionan en la Tabla A.3.2

Tabla A.3.2 Valores calculados de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas

Puntos	T (°C)	Keq
1	500	5,02E ⁻⁴
2	550	5,19E ⁻³
3	600	4,11E ⁻²
4	650	2,60E ⁻¹
5	700	1,36

Fuente: Elaboración propia

A.4 Procedimiento para derivar el modelo matemático a usar en los cálculos en la reacción de metanación o hidrogenación de CO

Para derivar el modelo matemático usado en la reacción de metanación de CO se usó el modelo representado en la Figura A.4.1.

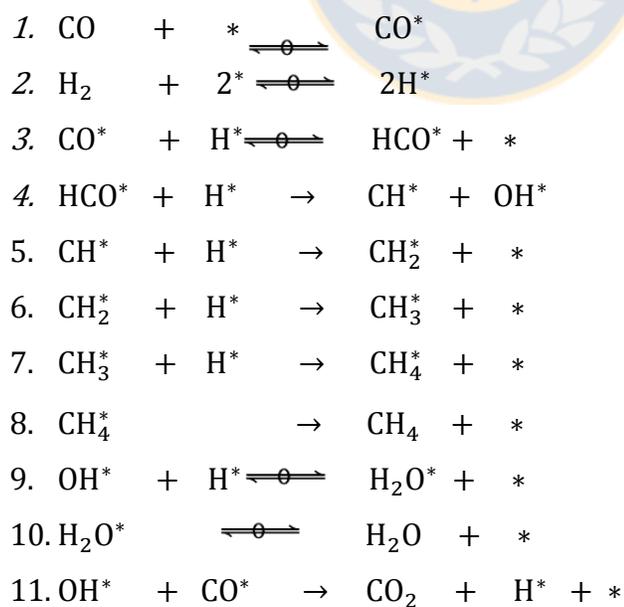


Figura A.4.1 Mecanismo de disociación del CO con hidrógeno

Considerando la formación del metano (paso 8 del mecanismo de reacción, representado en la figura A.4.1) el paso cinéticamente relevante se tiene que:

$$r_{\text{CH}_4} = k_8 \cdot \theta_{\text{CH}_4} \quad \text{A.4.1}$$

Aplicando concepto de Estado Estacionario (EE) para los 7 y 8:

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_4}}{dt} = k_7 \cdot \theta_{\text{CH}_3} \cdot \theta_{\text{H}} - k_8 \cdot \theta_{\text{CH}_4} = 0$$

$$k_7 \cdot \theta_{\text{CH}_3} \cdot \theta_{\text{H}} = k_8 \cdot \theta_{\text{CH}_4}$$

$$\theta_{\text{CH}_4} = \frac{k_7 \cdot \theta_{\text{CH}_3} \cdot \theta_{\text{H}}}{k_8} \quad \text{A.4.2}$$

Aplicando concepto de E.E para los pasos 7 y 6:

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_3}}{dt} = -k_7 \cdot \theta_{\text{CH}_3} \cdot \theta_{\text{H}} + k_6 \cdot \theta_{\text{CH}_2} \cdot \theta_{\text{H}} = 0$$

$$k_7 \cdot \theta_{\text{CH}_3} \cdot \theta_{\text{H}} = k_6 \cdot \theta_{\text{CH}_2} \cdot \theta_{\text{H}}$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = \frac{k_6}{k_7} \theta_{\text{CH}_2} \quad \text{A.4.3}$$

Aplicando concepto de E.E para los 6 y 5:

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_2}}{dt} = -k_6 \cdot \theta_{\text{CH}_2} \cdot \theta_{\text{H}} + k_5 \cdot \theta_{\text{CH}} \cdot \theta_{\text{H}} = 0$$

$$k_6 \cdot \theta_{\text{CH}_2} \cdot \theta_{\text{H}} = k_5 \cdot \theta_{\text{CH}} \cdot \theta_{\text{H}}$$

$$\theta_{\text{CH}_2} = \frac{k_5}{k_6} \theta_{\text{CH}} \quad \text{A.4.4}$$

Aplicando concepto de E.E para los pasos 5 y 4:

$$\frac{d\theta_{\text{CH}}}{dt} = -k_5 \cdot \theta_{\text{CH}} \cdot \theta_{\text{H}} + k_4 \cdot \theta_{\text{HCO}} \cdot \theta_{\text{H}} = 0$$

$$k_5 \cdot \theta_{\text{CH}} \cdot \theta_{\text{H}} = k_4 \cdot \theta_{\text{HCO}} \cdot \theta_{\text{H}}$$

$$\theta_{\text{CH}} = \frac{k_4}{k_5} \theta_{\text{HCO}} \quad \text{A.4.5}$$

Del paso 3 del mecanismo de reacción se obtiene:

$$K_{\text{eq3}} = \frac{\theta_{\text{HCO}} \cdot \theta_*$$

$$\theta_{\text{HCO}} = K_{\text{eq3}} \frac{\theta_{\text{CO}} \cdot \theta_{\text{H}}}{\theta_*} \quad \text{A.4.6}$$

Del paso 2 del mecanismo de reacción se obtiene:

$$K_{\text{eq2}} = \frac{\theta_{\text{H}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot \theta_*^2}$$

$$\theta_{\text{H}} = K_{\text{eq2}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_* \quad \text{A.4.7}$$

Del paso 1 del mecanismo de reacción se obtiene:

$$K_{\text{eq1}} = \frac{\theta_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} \cdot \theta_*}$$

$$\theta_{\text{CO}} = K_{\text{eq1}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot \theta_* \quad \text{A.4.8}$$

Sustituyendo las ecuaciones A.4.8 y A.4.7 en A.4.6

$$\theta_{\text{HCO}} = K_{\text{eq3}} \frac{K_{\text{eq1}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot \theta_* \cdot K_{\text{eq2}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_*}{\theta_*}$$

$$\theta_{\text{HCO}} = K_{\text{eq3}} \cdot K_{\text{eq1}} \cdot K_{\text{eq2}}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_* \quad \text{A.4.9}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.9 en A.4.5

$$\theta_{\text{CH}} = \frac{k_4}{k_5} \cdot K_{\text{eq3}} \cdot K_{\text{eq1}} \cdot K_{\text{eq2}}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_* \quad \text{A.4.10}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.10 en A.4.4

$$\theta_{\text{CH}_2} = \frac{k_5}{k_6} \frac{k_4}{k_5} \cdot K_{\text{eq3}} \cdot K_{\text{eq1}} \cdot K_{\text{eq2}}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_*$$

$$\theta_{\text{CH}_2} = \frac{k_4}{k_6} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_* \quad \text{A.4.11}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.11 en A.4.3

$$\theta_{\text{CH}_3} = \frac{k_6 \cdot k_4}{k_7 \cdot k_6} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_*$$

$$\theta_{\text{CH}_3} = \frac{k_4}{k_7} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_* \quad \text{A.4.12}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.12 y A.4.7 en A.4.2

$$\theta_{\text{CH}_4} = \frac{k_7 \cdot \frac{k_4}{k_7} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_* \cdot K_{\text{eq}2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot \theta_*}{k_8}$$

$$\theta_{\text{CH}_4} = \frac{k_4}{k_8} \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_*^2 \quad \text{A.4.13}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.13 en A.4.1

$$r_{\text{CH}_4} = k_8 \cdot \frac{k_4}{k_8} \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_*^2$$

$$r_{\text{CH}_4} = k_4 \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \theta_*^2 \quad \text{A.4.14}$$

Realizando el balance de sitios y considerando que predominan los sitios ocupados por CO

$$1 = \theta_* + \theta_{\text{CO}}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.8

$$1 = \theta_* + K_{\text{eq}1} \cdot P_{\text{CO}} \cdot \theta_*$$

$$1 = (1 + K_{\text{eq}1} \cdot P_{\text{CO}}) \cdot \theta_*$$

$$\theta_* = \frac{1}{(1 + K_{\text{eq}1} \cdot P_{\text{CO}})} \quad \text{A.4.15}$$

Sustituyendo la ecuación A.4.15 en la ecuación A.4.14

$$r_{\text{CH}_4} = k_4 \cdot K_{\text{eq}1} \cdot K_{\text{eq}2} \cdot K_{\text{eq}3} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \left[\frac{1}{(1 + K_{\text{eq}1} \cdot P_{\text{CO}})} \right]^2$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_4 \cdot K_{eq1} \cdot K_{eq2} \cdot K_{eq3} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{eq1} \cdot P_{CO})^2}$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_{app} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{CO} \cdot P_{CO})^2}$$

Donde:

r_{CH_4} : Velocidad de formación del metano, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

k_{ap} : Constante cinética aparente, relación de la constante de velocidad del paso cinéticamente relevante (paso 8) y las constantes de equilibrio de los tres primeros pasos, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-2}$

K_{CO} : Constante de equilibrio correspondiente a la formación de HCO^* (paso 3), kPa^{-1}

P_{CO}/P_{H_2} : Presión parcial de CO y H_2 respectivamente, kPa

La constante cinética aparente y la constante de equilibrio se determinan con los datos experimentales usando el Solver.



ANEXO B

B.0 Resultados de las isotermas de adsorción

Tabla B.0 Superficie específica, volumen y radio medio de poro del soporte de alúmina pura y el catalizador Rh- γ Al₂O₃ [88]

Muestra	*S _{BET}	Incremento	Vp	Rp
	m ² g ⁻¹	%	cm ³ g ⁻¹	nm
Al ₂ O ₃	73	0	0.25	6.9
Rh- γ Al ₂ O ₃	60	0	0.23	7.8

*Normalizada por unidad de masa de alúmina

Fuente: Elaboración propia

Tabla B.0.1 Superficie específica, volumen y radio medio de poro de los soportes de alúmina modificados con ceria [88]

Soporte	*S _{BET}	Incremento	Vp	Rp
	m ² g ⁻¹	%	cm ³ g ⁻¹	nm
25%CeO ₂	78	7	0.17	4.6
50%CeO ₂	87	19	0.09	2.3
75%CeO ₂	95	30	0.12	3.0
100%CeO ₂	110	51	0.13	2.9

*Normalizada por unidad de masa de alúmina

Fuente: Elaboración propia

Tabla B.0.2 Superficie específica, volumen y radio medio de poro de los catalizadores con soportes de alúmina modificados con ceria [88]

Catalizador	*S _{BET}	Incremento	V _p	R _p
	m ² g ⁻¹	%	cm ³ g ⁻¹	nm
Rh-25%CeO ₂	64	8	0.13	4.3
Rh-50%CeO ₂	68	13	0.10	3.1
Rh-75%CeO ₂	70	17	0.09	3.1
Rh-100%CeO ₂	75	25	0.10	3.3

*Normalizada por unidad de masa de alúmina

Fuente: Elaboración propia

Tabla B.0.3 Superficie específica, volumen y radio de medio de poro de los soportes de alúmina modificados con zirconia [106]

Soporte	*S _{BET}	Incremento	V _p	R _p
	m ² g ⁻¹	%	cm ³ g ⁻¹	nm
25%ZrO ₂	76	4	0.17	4.6
50%ZrO ₂	79	8	0.17	4.6
75%ZrO ₂	83	14	0.18	4.6
100%ZrO ₂	86	18	0.18	4.7

*Normalizada por unidad de masa de alúmina

Fuente: Elaboración propia

Tabla B.0.4 Superficie específica, volumen y radio medio de poro de los catalizadores con soportes de alúmina modificados con zirconia [106]

Catalizador	*S _{BET}	Incremento	V _p	R _p
	m ² g ⁻¹	%	cm ³ g ⁻¹	nm
Rh-25%ZrO ₂	63	5	0.19	6.2
Rh-50%ZrO ₂	62	3	0.19	6.5
Rh-75%ZrO ₂	62	3	0.19	6.7
Rh-100%ZrO ₂	60	0	0.18	6.8

*Normalizada por unidad de masa de alúmina

Fuente: Elaboración propia

B.1 Ajuste correspondientes a los ensayos cinéticos de metanación

Los ajustes corresponden a los resultados de la velocidad intrínseca en términos de TOF, expresadas por sitios activos para todos los catalizadores usados en la reacción de metanación (Figura 4.22 del Capítulo 4) y en las Figuras B.2 de este apéndice. Estos ajuste responden a una ecuación lineal del tipo: $y = m * x$.

Donde:

y.... Velocidad de formación del metano (expresada en TOF), s⁻¹

x,... Presión parcial de H₂, kPa

m... Pendiente

Todos los resultados se muestran se obtuvieron al procesar los datos con Oringing 8 y se resumen en dos tablas, Tabla B.1.1 para los catalizadores con soportes puros (Rh-CeO₂, Rh-ZrO₂, Rh-0%CeO₂ o Rh-0%ZrO₂ (Rh-Al₂O₃) y Tabla B.1.2 para los catalizadores

con soportes modificado ya sea con cerio o zirconia para todos los valores de temperatura y presión parcial de CO.

Tabla B.1.1 Resultados del ajuste de los datos cinéticos para los catalizadores con soporte puro

Catalizador	Ensayo	R ²	Pendiente (m)
Rh- γ Al ₂ O ₃	250 °C, 1% CO	0,99982	0,73951
	250 °C, 3% CO	0,99927	0,46545
	250 °C, 5% CO	0,99868	0,33968
	230 °C, 1% CO	0,99191	0,37744
	230 °C, 3% CO	0,99543	0,17705
	230 °C, 5% CO	0,99942	0,12514
	200 °C, 1% CO	0,99685	0,04796
	200 °C, 3% CO	0,99939	0,02659
	200 °C, 5% CO	0,99971	0,01927
Rh-ZrO ₂	270 °C, 1% CO	0,98765	0,62749
	270 °C, 3% CO	0,99755	0,42298
	270 °C, 5% CO	0,99945	0,34106
	250 °C, 1% CO	0,99275	0,21843
	250 °C, 3% CO	0,99972	0,17974
	250 °C, 5% CO	0,99972	0,14941
	230 °C, 1% CO	0,99781	0,10219
	230 °C, 3% CO	0,99965	0,07227
	230 °C, 5% CO	0,99747	0,05800
Rh-CeO ₂	250 °C, 1% CO	0,97145	0,61258
	250 °C, 3% CO	0,98698	0,47690
	250 °C, 5% CO	0,99318	0,44479
	230 °C, 1% CO	0,97528	0,18895
	230 °C, 3% CO	0,98657	0,15183
	230 °C, 5% CO	0,98342	0,12415
	200 °C, 1% CO	0,97436	0,02788
	200 °C, 3% CO	0,98608	0,02238
	200 °C, 5% CO	0,99096	0,01989

Fuente: Elaboración propia

Tabla B.1.2 Resultados del ajuste de los datos cinéticos para los catalizadores con soporte modificado con zirconia y ceria

Catalizador	Ensayo	R ²	Pendiente (m)
Rh-100%ZrO ₂	250 °C, 1% CO	0,99831	1,05284
	250 °C, 3% CO	0,99442	0,70104
	250 °C, 5% CO	0,99369	0,55878
	230 °C, 1% CO	0,99957	0,48843
	230 °C, 3% CO	0,99825	0,27784
	230 °C, 5% CO	0,99641	0,20292
	200 °C, 1% CO	0,99976	0,06931
	200 °C, 3% CO	0,99786	0,04009
	200 °C, 5% CO	0,99681	0,02673
Rh-50%ZrO ₂	250 °C, 1% CO	0,98963	0,43133
	250 °C, 3% CO	0,98004	0,41097
	250 °C, 5% CO	0,98489	0,39347
	230 °C, 1% CO	0,99488	0,40132
	230 °C, 3% CO	0,99718	0,33562
	230 °C, 5% CO	0,99642	0,30288
	200 °C, 1% CO	0,99940	0,06895
	200 °C, 3% CO	0,99701	0,06550
	200 °C, 5% CO	0,99609	0,06347
Rh-100%CeO ₂	250 °C, 1% CO	0,99894	0,26105
	250 °C, 3% CO	0,99727	0,21133
	250 °C, 5% CO	0,99582	0,19205
	230 °C, 1% CO	0,99951	0,14257
	230 °C, 3% CO	0,99974	0,10678
	230 °C, 5% CO	0,99458	0,09397
	200 °C, 1% CO	0,99979	0,01988
	200 °C, 3% CO	0,90476	0,01396
	200 °C, 5% CO	0,90268	0,01271
Rh-50%CeO ₂	250 °C, 1% CO	0,99391	0,53272
	250 °C, 3% CO	0,99722	0,34123
	250 °C, 5% CO	0,99944	0,27733
	230 °C, 1% CO	0,99647	0,13921
	230 °C, 3% CO	0,99701	0,10022
	230 °C, 5% CO	0,99818	0,08706
	200 °C, 1% CO	0,99141	0,02172
	200 °C, 3% CO	0,90353	0,01435
	200 °C, 5% CO	0,90229	0,01229

Fuente: Elaboración propia

B.2 Resultados de los ensayos catalíticos de la metanación de CO

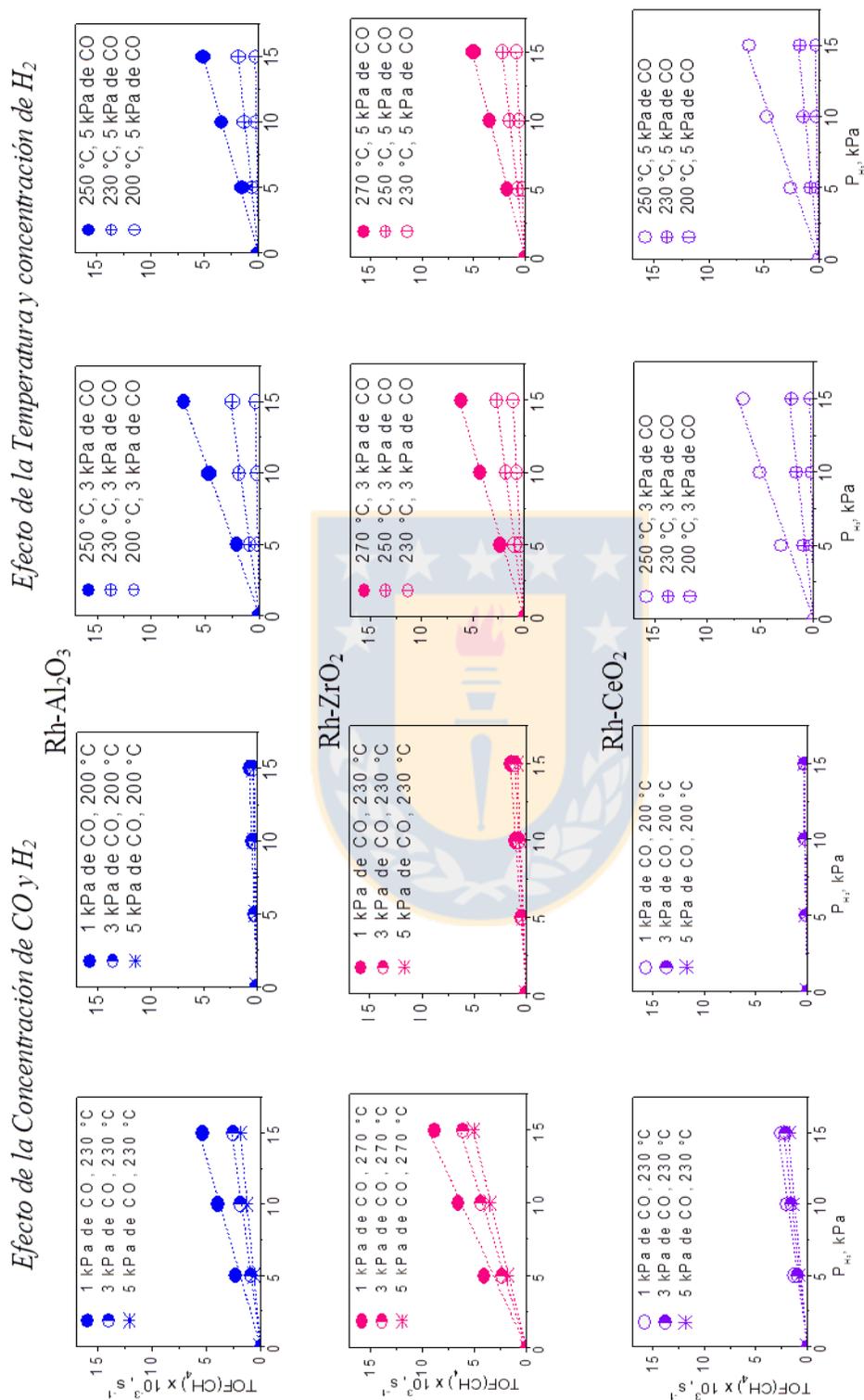


Figura B.2.1 Influencia de la presión parcial de CO, de H₂ y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación, para los catalizadores con soporte puro. 300 mg de catalizador, T = 300–200 °C, VE = $4 \cdot 10^4$ mLh⁻¹g⁻¹

Fuente: Elaboración propia

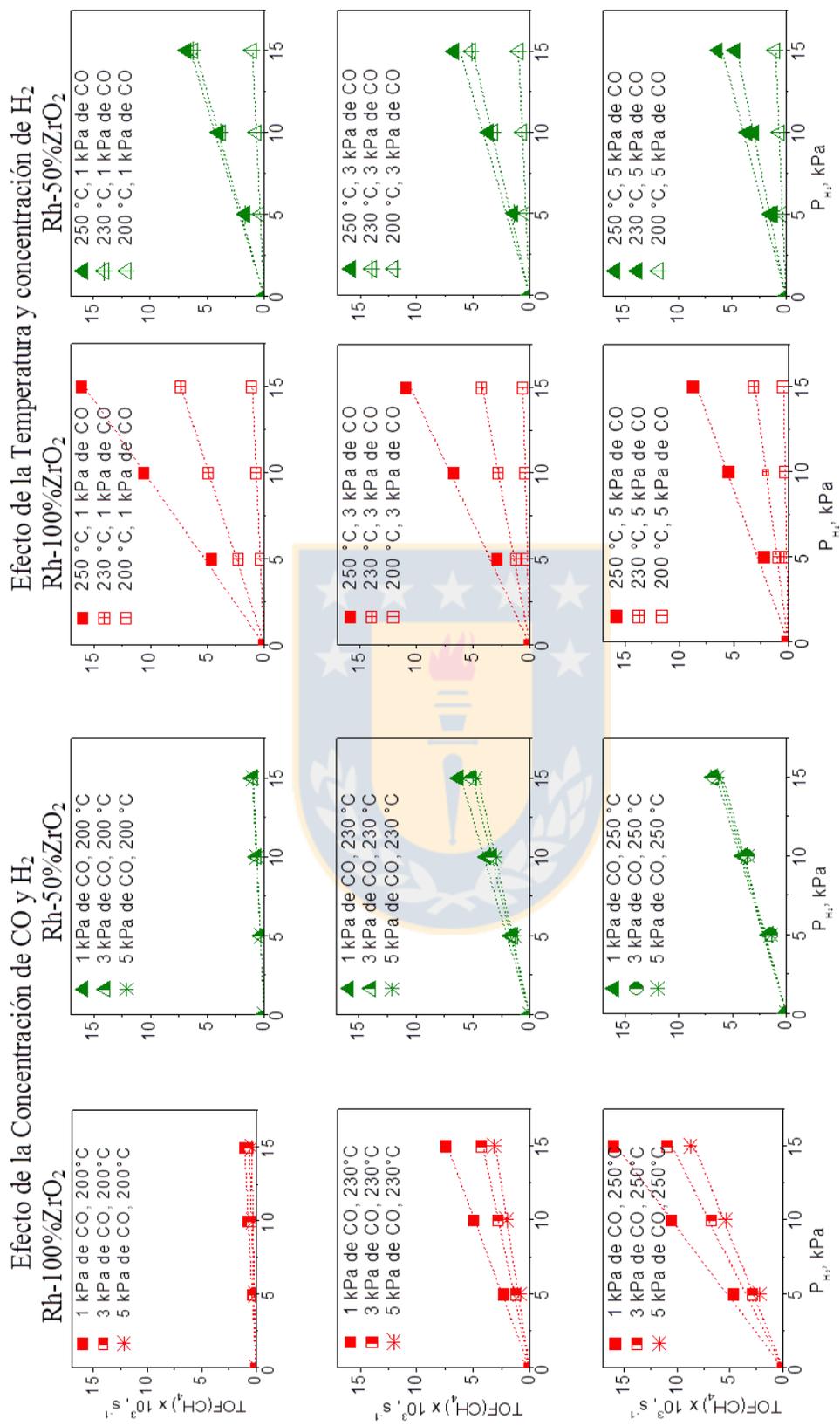


Figura B.2.2 Influencia de la presión parcial de CO, de H₂ y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación, para los catalizadores Rh-100%ZrO₂ y Rh-50%ZrO₂, 300 mg de catalizador, T = 300–200 °C, VE = 4 · 10⁴ mLh⁻¹g⁻¹

Fuente: Elaboración propia

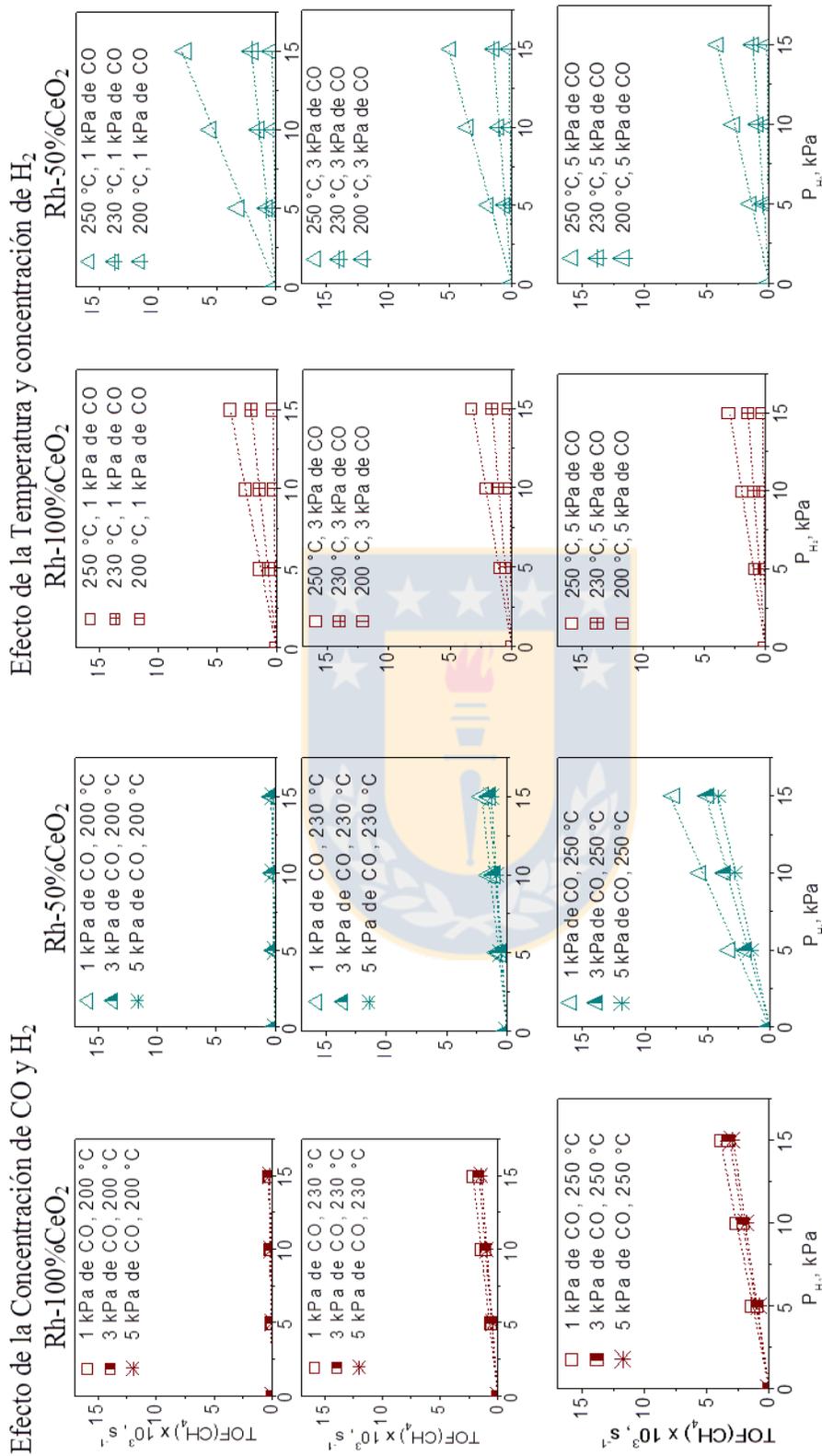


Figura B.2.3 Influencia de la presión parcial de CO, de H₂ y la temperatura en la velocidad de reacción de la metanación, para los catalizadores Rh-100%CeO₂ y Rh50%CeO₂. 300 mg de catalizador, T = 300–200 °C, VE = 4 · 10⁴ mLh⁻¹g⁻¹

Fuente: Elaboración propia

Tabla B.2.1 Resultados de los ensayos cinéticos. Efecto del tamaño medio de las partículas. T = 250 y 280 °C, 1 y 3 kPa de CO y 10 kPa de H₂, VE = 4·10⁴ mL h⁻¹g⁻¹

	T	P_{CO}	Conversión CH₄	S_{CH₄/CO}	TOF_{CH₄}	TOF_{CO}
Catalizador	(°C)	kPa	(%)	(%)	s ⁻¹	s ⁻¹
Rh-γAl ₂ O ₃ -3nm	250	1	42.16	11.46	7.91E ⁻³	0.069
Rh- γAl ₂ O ₃ -1nm			16.00	1.76	2.12E ⁻⁴	0.012
Rh-γAl ₂ O ₃ -3nm	250	3	13.72	9.67	6.06E ⁻³	0.067
Rh- γAl ₂ O ₃ -1nm			8.67	1.26	1.90E ⁻⁴	0.014
Rh-γAl ₂ O ₃ -3nm	280	1	100	11.14	1.82E ⁻²	0.164
Rh- γAl ₂ O ₃ -1nm			19.55	2.66	3.95E ⁻⁴	0.015
Rh-γAl ₂ O ₃ -3nm	280	3	31.28	11.29	1.65E ⁻²	0.146
Rh- γAl ₂ O ₃ -1nm		3	11.45	1.75	3.49E ⁻⁴	0.020

Fuente: Elaboración propia

ANEXO C

C.1 Calibración de los controladores de flujo máscicos Brooks serie 5850E

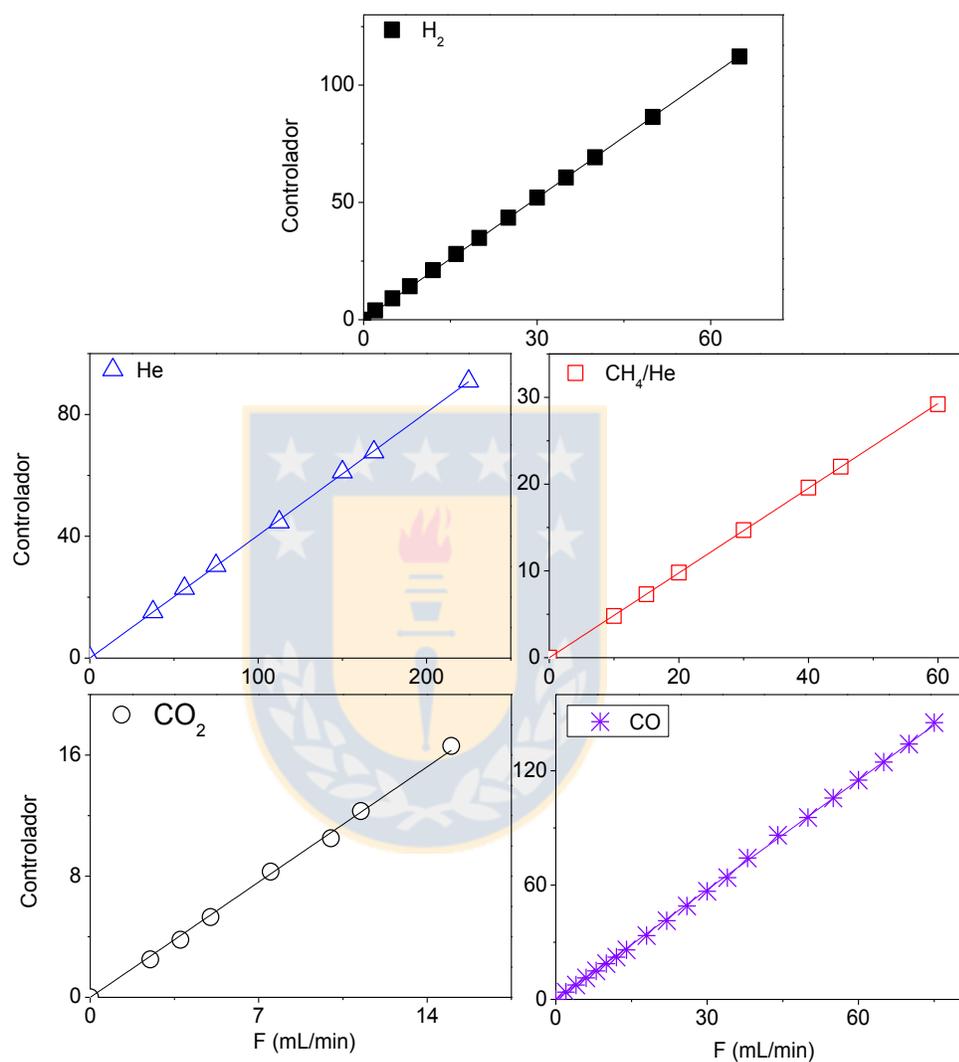


Figura C.1.1 Calibración de los controladores utilizados en los experimentos de evaluación catalítica. Fuente: Elaboración propia

C.2 Calibración del TCD y FID

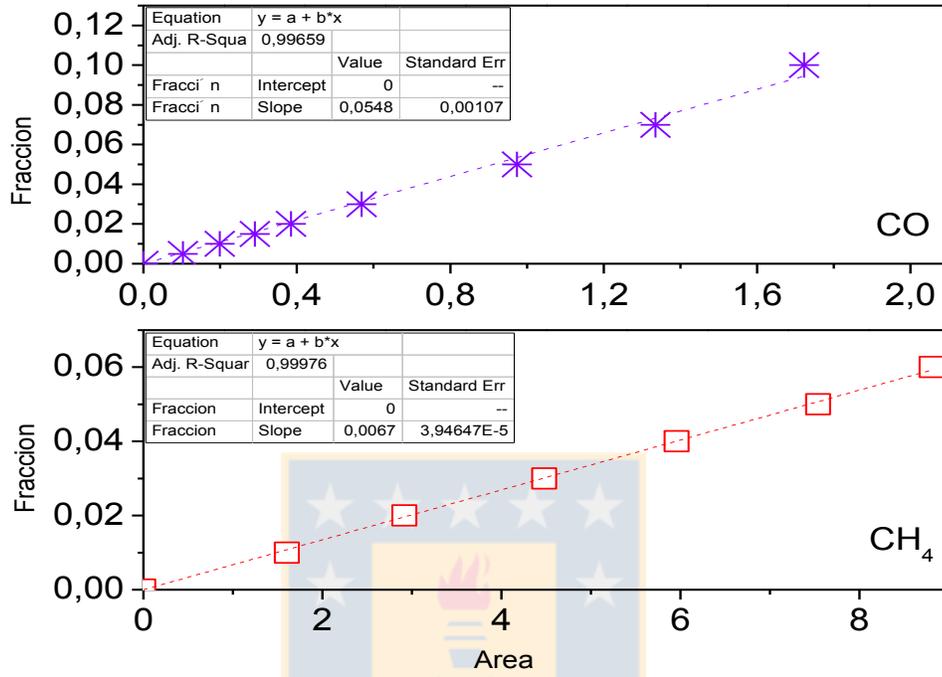


Figura C.2.1 Calibración del CO y CH₄ para mediciones en el TCD. Fuente: Elaboración propia

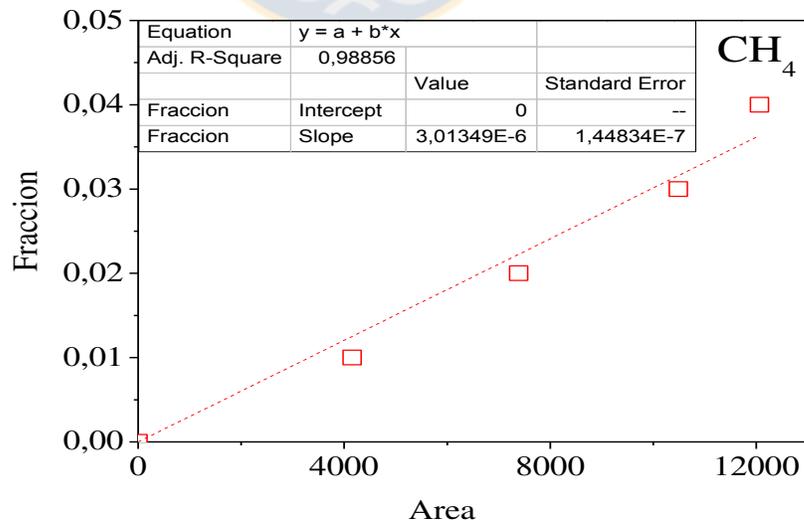


Figura C.2.2 Calibración del CH₄ para mediciones en el FID. Fuente: Elaboración propia

ANEXO D

D.1 Fotografía del sistema de reacción

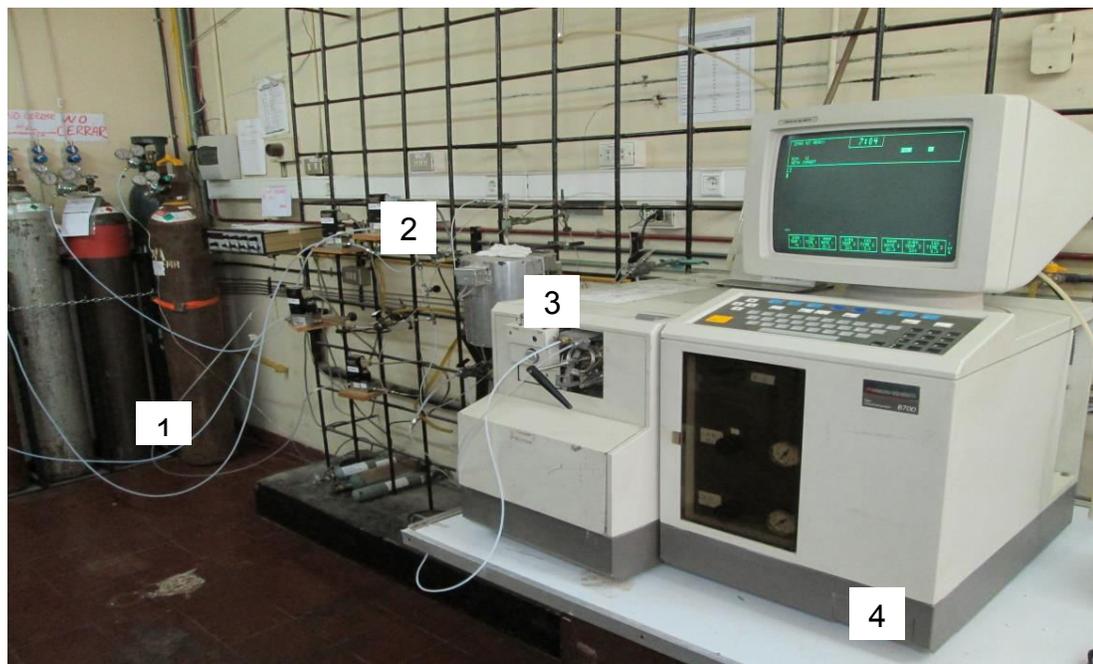


Figura D.1 Instalación experimental utilizada en los experimentos de evaluación catalítica de reformado seco de metano e hidrogenación de CO. (1). Bombona de gases, (2). Controladores máxicos de flujo, (3). Horno y reactor de cuarzo, (4). Cromatógrafo de gases. Fuente: Elaboración propia

D.2. Foto del equipo de infrarrojo de transformada de Fourier

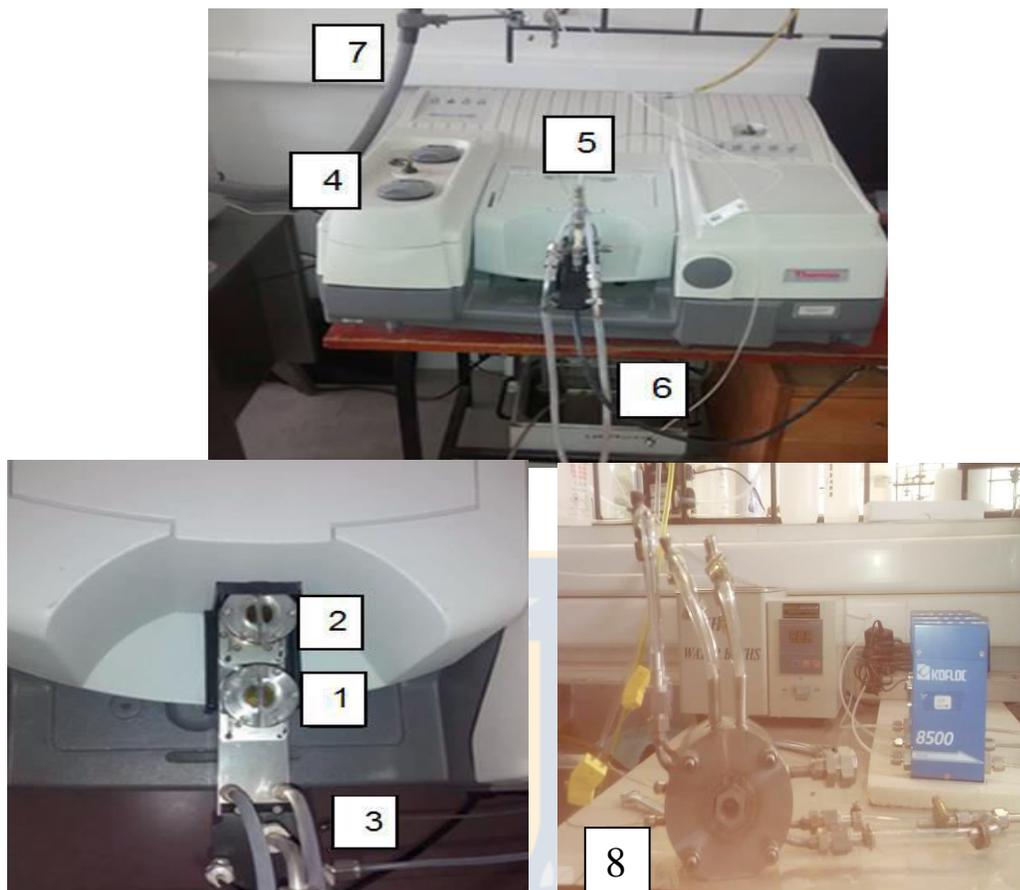


Figura D.2 Equipo de infrarrojo de transformada de Fourier. Fuente: Elaboración propia

1. Celda DRIFTS para montaje de muestra en estudio y 8. Celda de trasmisión
2. Celda DRIFTS de referencia, contiene un espejo para realizar la muestra blanco
3. Entrada y salida de agua de refrigeración, evita el sobrecalentamiento de las celdas
4. Entrada de Nitrógeno líquido
5. Hogar de las celdas
6. Recipiente con agua de enfriamiento
7. Salida de gases desde FTIR hacia equipo espectrómetro de masa