



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**EFFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE
CATALIZADORES SOPORTADOS DE COBALTO EN LA REACCIÓN DE
REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR.**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,

MENCIÓN QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

IVANA SABAJ ABUMOHOR

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

PAULO ARAYA FIGUEROA

LUIS AMÉSTICA SALAZAR

RÓMEL JIMÉNEZ CONCEPCIÓN

SANTIAGO-CHILE

ENERO 2010

RESUMEN

Se realizó un estudio del desempeño de catalizadores en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (REV), con el fin de producir H_2 para ser utilizado en pilas de combustible y desarrollar así una alternativa en base a recursos renovables para producir energía y no contribuir al aumento de la concentración de gases efecto invernadero en la atmósfera. Se comparó el desempeño en la reacción REV de catalizadores de cobalto soportados en ZrO_2 de alta área superficial con catalizadores de cobalto soportados en Al_2O_3 y SiO_2 con la misma "densidad superficial de Co". Los catalizadores fueron caracterizados mediante BET, ICP-AES, TPR, XRD y TGA-DTA. Se analizó el efecto de la temperatura, la razón molar agua-etanol y el pre-tratamiento en el desempeño de los catalizadores.

Al comparar catalizadores con igual "densidad superficial de Co", se obtuvo que la producción de H_2 disminuyó en el orden $Co/SiO_2 > Co/ZrO_2 > Co/Al_2O_3$. Todos los catalizadores Co/SiO_2 y el catalizador Co/ZrO_2 de mayor carga de cobalto, mostraron un buen desempeño en la reacción REV, con una selectividad hacia hidrógeno mayor a 4.5 [mol/mol de etanol_{convertido}]. Se determinó que sobre los catalizadores calcinados se formó la especie Co_3O_4 y se corroboró que la especie activa en la reacción REV es el Co metálico. La interacción metal-soporte disminuyó en el orden $Co/Al_2O_3 > Co/ZrO_2 > Co/SiO_2$ y el tamaño de cristal de Co_3O_4 disminuyó en cada soporte en el orden $SiO_2 > Al_2O_3 > ZrO_2$. Grandes tamaños de partícula de Co_3O_4 (entre 5.9 y 17 nm) en los catalizadores Co/SiO_2 favorecieron la formación de nanofibras de coque cristalinas, lo que junto a la gran cantidad de Co_3O_4 formado sobre la superficie de estos catalizadores, el cual fue previamente reducido a Co metálico, explica su buena selectividad y estabilidad en la reacción REV, a pesar de producir la mayor cantidad de depósitos de carbón. Finalmente se observó que a mayores razones molares agua/etanol aumenta la selectividad hacia H_2 y CO_2 , que los catalizadores Co/SiO_2 son más estables en la reacción REV que los catalizadores Co/ZrO_2 ; y que la ZrO_2 como soporte favorece la reducción de la especie Co_3O_4 durante la reacción REV en mayor grado que la SiO_2 .

AGRADECIMIENTOS

Me alegra mucho estar escribiendo esta sección porque quiero agradecer a todas las personas que han estado conmigo en estos 8 años. Primero que nada a mis hermanas Valentina, Romina y Bárbara y en especial a mis papas Ana María y Yamil por su apoyo incondicional y porque han hecho que mi vida esté siempre llena de lindos momentos. A Javier por su cariño y compañía durante estos dos últimos años.

A todas las personas que trabajaron conmigo durante el desarrollo de esta tesis, agradecerles por ayudarme siempre en todo lo que necesité y por la linda amistad que tenemos hoy. En especial a Francisco Díaz, Sergio Quinteros, Gonzalo Águila, Marcelo Rodríguez, Julián Astudillo, Felipe Díaz, Daniela Salinas e Igor Guzmán. A Dr. Sichem Guerrero y a mis profesores Dr. Francisco Gracia, Dr. Paulo Araya y Dr. Luis Améstica por apoyarme y guiarme en este largo proceso.

También agradecer a mis amigas Catalina, Karla Jaramillo, Mónica, Karla Escobar y Paulina por estar conmigo desde hace mucho tiempo, por su cariño y su apoyo incondicional.

Finalmente agradecer a todas las personas que colaboraron en el desarrollo de esta tesis, en especial a Dr. Rómel Jiménez de la Universidad de Concepción, Dr. Patricio Baeza de la Universidad de Valparaíso, Dr. Fco. Javier Gil-Llambías y Sra. Mirza Villarroel de la Universidad de Santiago de Chile, Sr. Andrés Ibáñez del Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física, Sr. Jaime Martínez del Laboratorio Geoquímico del Departamento de Geología, Sr. Marco Licanqueo del Departamento de Ciencias de los Materiales y Sr. Jorge Buchert.

TABLA DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	MARCO TEÓRICO	1
1.1.1	<i>Cambio Climático y Desarrollo Sustentable</i>	<i>1</i>
1.1.2	<i>Pilas de Combustibles</i>	<i>4</i>
1.1.3	<i>Bioetanol como Materia Prima para Producir Hidrógeno</i>	<i>9</i>
1.1.4	<i>Consideraciones Termodinámicas del Reformado de Etanol con Vapor de Agua</i>	<i>11</i>
1.1.5	<i>Catalizadores Soportados</i>	<i>16</i>
1.1.6	<i>Soportes Catalíticos Utilizados en la Reacción REV</i>	<i>19</i>
1.1.7	<i>Catalizadores Soportados Utilizados en la Reacción REV</i>	<i>22</i>
1.2	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	30
1.2.1	<i>Hipótesis</i>	<i>30</i>
1.2.2	<i>Objetivo General</i>	<i>30</i>
1.2.3	<i>Objetivos Específicos</i>	<i>30</i>
2	TRABAJO EXPERIMENTAL	32
2.1	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	32
2.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	35
2.2.1	<i>Reducción por Temperatura Programada TPR</i>	<i>35</i>
2.2.2	<i>Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro</i>	<i>37</i>
2.2.3	<i>Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente ICP-AES</i>	<i>40</i>
2.2.4	<i>Difracción de Rayos X DRX</i>	<i>42</i>
2.2.5	<i>Análisis Térmico Diferencial TGA-DTA</i>	<i>45</i>
2.3	PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	47
2.3.1	<i>Unidad de Reacción</i>	<i>47</i>
2.3.2	<i>Reducción de los Catalizadores</i>	<i>51</i>
2.3.3	<i>Condiciones de Reacción Utilizadas en las Pruebas de Actividad</i>	<i>52</i>
3	RESULTADOS	54
3.1	ESPECTROMETRÍA ÓPTICA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE ICP-AES	54
3.2	ADSORCIÓN DE N ₂ PARA DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL BET Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PORO	55
3.3	REDUCCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA TPR	56

3.3.1	<i>Determinación del Consumo de H₂</i>	57
3.3.2	<i>Deconvolución de los Perfiles TPR</i>	59
3.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X DRX.....	62
3.4.1	<i>Determinación del Tamaño de Partícula de Co₃O₄ y Dispersión de los Catalizadores</i>	63
3.5	DESEMPEÑO DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE COBALTO EN LA REACCIÓN REV	66
3.5.1	<i>Efecto del Soporte en el Desempeño de Catalizadores de Co en la Reacción REV</i>	66
3.5.2	<i>Efecto de la Carga de Co en el Desempeño de Catalizadores en la Reacción REV</i>	70
3.6	DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL TGA-DTA	76
3.7	EFFECTO DE LA RAZÓN MOLAR AGUA-ETANOL EN LA REACCIÓN REV	82
3.8	VÍAS DE REACCIÓN	84
3.9	EFFECTO DEL PRE-TRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCIÓN REV.....	89
3.10	ESTABILIDAD EN LA REACCIÓN REV.....	95
4	DISCUSIÓN.....	97
5	CONCLUSIONES.....	105
6	BIBLIOGRAFÍA	107
7	APÉNDICES.....	114
A.	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	114
B.	DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	116
C.	DETERMINACIÓN DEL CONSUMO DE H ₂ DURANTE LOS TPR	119
D.	DECONVOLUCIÓN DE LOS PERFILES TPR	121
E.	IDENTIFICACIÓN DE LA ESPECIE CO ₃ O ₄	122
F.	DETERMINACIÓN DEL DIÁMETRO DE PARTÍCULA DE CO ₃ O ₄ A PARTIR DE LA ECUACIÓN DE SCHERRER	123
G.	DETERMINACIÓN DE LA DISPERSIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA ESPECIE CO METÁLICO	125
H.	DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE ETANOL Y DE LOS FLUJOS MOLARES DE ENTRADA DE AGUA Y ETANOL	126
I.	DETERMINACIÓN DE LAS SELECTIVIDADES.....	128
J.	RESUMEN TPR DE CATALIZADORES Co/Al ₂ O ₃ , Co/SiO ₂ , Co/ZrO ₂ Y DE LA ESPECIE CO ₃ O ₄ EN LITERATURA.	130
K.	DETERMINACIÓN DE LA MASA DE COQUE DEPOSITADA SOBRE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS DE CO DURANTE LA REACCIÓN REV	138
L.	UNIDAD DE REACCIÓN CONSTRUIDA Y UTILIZADA EN LA REACCIÓN REV.	139
M.	EFFECTO DE LA RAZÓN MOLAR AGUA /ETANOL ENTRE 300 °C Y 600 °C	140
N.	COMPARACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES CON ESTUDIOS TERMODINÁMICOS.....	142

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un gran interés en la alternativa de utilizar hidrógeno como combustible, principalmente por razones medioambientales. Los alcoholes pueden ser un buen suministro para obtener este combustible, ya que poseen una alta cantidad de H_2 y evitan los problemas asociados a su distribución. En este contexto, se han realizado numerosos esfuerzos en producir H_2 a partir del reformado de etanol con vapor (REV) para su posterior aplicación en pilas de combustible. Sin embargo, aún no se ha encontrado un catalizador que pueda ser utilizado en la reacción REV que cumpla con los requisitos de alta producción de H_2 , baja selectividad hacia CO para evitar la contaminación de la pila de combustible, y baja deposición de coque para evitar la desactivación del catalizador. Por esta razón, este estudio pretende ser un aporte para el desarrollo de catalizadores adecuados para la reacción REV utilizando cobalto como fase activa y sílice, alúmina y circonia como soportes.

1.1 Marco Teórico

A continuación se describen los aspectos más importantes relacionados con la producción de hidrógeno a partir de la reacción REV necesarios para una mejor comprensión de este estudio.

1.1.1 *Cambio Climático y Desarrollo Sustentable*

Actualmente la generación mundial de calor y electricidad se basa en la combustión de hidrocarburos fósiles, petróleo, gas natural y carbón y en menor medida en la energía nuclear e hidroeléctrica. Esto ha tenido consecuencias negativas tanto en el medio ambiente debido a las emisiones de gases efecto invernadero (principalmente CO_2), como en la generación de grandes conflictos internacionales debido a la disminución de reservas naturales de gas y petróleo. Hoy, el 66% de estas reservas se encuentran en el Medio

Oriente, el 9% en América del Sur y solamente el 5% en Estados Unidos^[1], lo que podría llevar a conflictos aún mayores para controlar estas reservas.

El calentamiento global del sistema climático es inequívoco, lo que se ha hecho evidente en las observaciones del incremento de las temperaturas del aire y los océanos, el derretimiento extendido de hielos y nieves, y el alza en el nivel promedio del mar (ver figura 1.a^[2]).

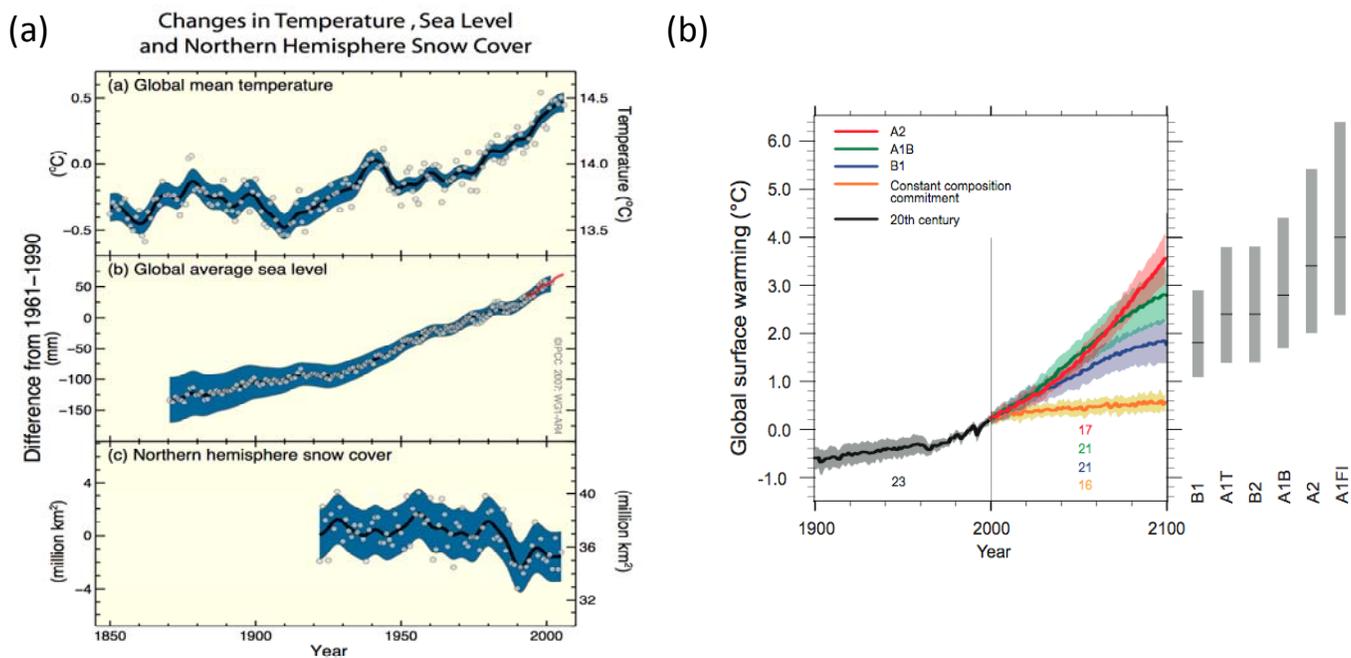


Figura 1: (a) Aumento de la temperatura de la atmósfera, aumento del nivel del mar y disminución en el cubrimiento de hielo en el hemisferio norte entre los años 1850 y 2000 y, (b) Distintos escenarios de calentamiento global estimados bajo diferentes metas de disminución de emisiones de CO₂₁^{[2][3]}.

La figura 1.b muestra varias proyecciones del calentamiento global para el año 2100, observándose que el escenario más suave indica un aumento de la temperatura de la atmósfera de 1.9 °C acompañado de un aumento a 600 ppm de la concentración de CO₂ en la atmósfera (escenario B1), mientras que el más pesimista pronostica un aumento de 4 °C y 1250 ppm de CO₂ (escenario A2)^[3].

El transporte también es responsable de una parte importante de las emisiones de gases efecto invernadero, debido principalmente al marcado y sostenido aumento de la industria automotriz. Este sector genera mundialmente el 20% de las emisiones de CO₂, el 80% de CO, el 50% de NO_x y el 5% de SO_x^[1].

Para fomentar un desarrollo sustentable en la generación mundial de energía, en 1997 se creó el Protocolo de Kyoto, un convenio internacional firmado por los países industrializados, que tiene por objetivo reducir en al menos un 5% las emisiones de gases de efecto invernadero globales en comparación a las emisiones de 1990, para el periodo 2008-2012.

Una manera de combatir el problema en el origen es el consumo más eficiente del petróleo y del carbón, la adopción de formas renovables de energía, como la energía solar y eólica, y la introducción de nuevas tecnologías para la industria y el transporte. Una de las opciones que se quiere implementar en reemplazo de los motores de combustión interna son las pilas de combustible. Estos dispositivos producen solamente agua, electricidad y calor, y además para su funcionamiento se pueden utilizar materias primas renovables como el hidrógeno obtenido a partir de bioetanol.

1.1.2 Pilas de Combustibles

Las pilas o celdas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química del H₂ directamente en energía eléctrica a través de una reacción electroquímica. El rendimiento teórico de las pilas de combustibles está limitado solamente por el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción global que se produce sobre el ánodo y el cátodo. Es decir, las pilas de combustible son sistemas electroquímicos que no están sujetos a las limitaciones impuestas por el ciclo de Carnot, como es el caso de las centrales térmicas o motores de combustión interna. Por este motivo, la eficiencia en la conversión de la energía química en energía eléctrica y calor es mucho mayor (hasta un 83% teórico frente a un máximo de 40% en las plantas generadoras convencionales).

La eficiencia de conversión de energía química en energía eléctrica se define como el cociente entre el voltaje real entregado por la pila y el máximo voltaje capaz de entregar a circuito abierto (condición llamada “corriente cero”, ΔE). Este último valor se calcula a partir del cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) para la reacción global, según:

$$\Delta E = \frac{\Delta G}{nF}$$

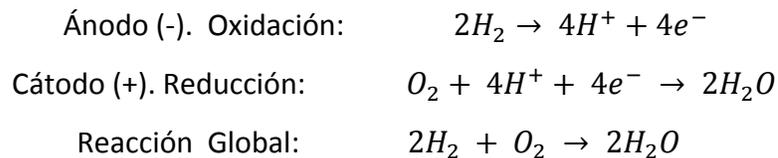
donde n es el número de moles de electrones involucrados en la reacción global y F es la constante de Faraday ($F=96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). El resto de la energía química contenida en los reactivos aparecerá en forma de calor.

Otras ventajas importantes de las pilas de combustible frente a la combustión interna son el bajo requerimiento de mantenimiento, debido principalmente a la ausencia de partes móviles, y que responden en buena forma a los constantes cambios de requerimiento energético de los automóviles, debido a que pueden trabajar a una capacidad mucho menor a la de diseño, manteniendo una alta eficiencia en la utilización del combustible.

Principio de Operación

Una pila de combustible está formada por dos electrodos de platino porosos separados por un electrolito. Este dispositivo es capaz de entregar energía en forma continua mientras se le suministran los reactivos (H_2 y O_2). El oxígeno, que proviene del aire, pasa sobre un electrodo (cátodo) y el combustible, es decir el hidrógeno, sobre el otro electrodo (ánodo). Cuando el hidrógeno atómico es ionizado en el ánodo, pierde un electrón transformándose en protones de carga positiva (H^+). A continuación ambos (protón y electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. El protón migra hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que el electrón lo hace a través de un circuito eléctrico externo, generando una corriente eléctrica. Al combinarse el protón con el oxígeno disociado, se produce agua pura y calor útil (además se libera el nitrógeno proveniente del aire alimentado en el cátodo), por lo tanto, la emisión de contaminantes es nula.

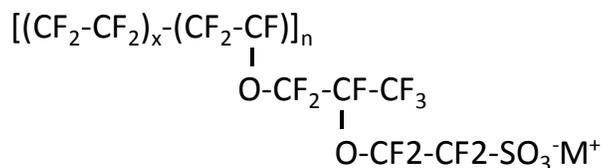
Las hemi-reacciones que tienen lugar en una celda combustible son^[1]:



Pilas de Combustible de Intercambio Protónico

Existen diversos tipos de pilas de combustible, clasificadas de acuerdo con el electrolito empleado y su temperatura de trabajo. Las más adecuadas para aplicación en vehículos motorizados son pilas de electrolito polimérico sólido o membrana de intercambio protónico (PEM según sus siglas en inglés), debido a su capacidad de satisfacer cambios bruscos en la demanda de potencia, rápido arranque y a su baja temperatura de

operación (80 °C-100 °C). El electrolito de este tipo de pilas está constituido por una membrana de un polímero especial conductor de protones (H⁺). El polímero más utilizado actualmente en pilas de combustibles es el Nafion[®] (marca registrada de DuPont de Nemours Co), un polímero iónico perfluorosulfonado con alta estabilidad mecánica, térmica y química (el esqueleto fluorocarbonado es idéntico al Teflón). Posee cadenas laterales alquil-etersulfónicas con carga negativa y esto les permite intercambiar protones y otros cationes con el medio acuoso que los rodea. El Nafion debe permanecer húmedo durante la operación para permitir el transporte de los protones^[1]. Su estructura es la siguiente:



El Nafion es efectivo en la separación de los gases alimentados (H₂ y O₂) y debido a su naturaleza orgánica no permite la circulación de electrones; estas dos últimas propiedades son esenciales para la operación de la pila combustible. Los gases deben ser cuidadosamente humidificados antes de ser alimentados a la pila, ya que una deficiente humedad de los mismos provoca la caída de la conductividad de los H⁺ a través de la membrana y, una excesiva humedad puede causar inundaciones en la zona del cátodo. El hecho de trabajar con un electrolito sólido facilita su manejo y evita problemas asociados a la corrosión^[1].

Las principales desventajas de esta tecnología son el alto costo de la membrana de intercambio protónico y la contaminación del electrodo de platino con monóxido de carbono a la temperatura de operación de la pila. Para evitar que el CO se adsorba irreversiblemente sobre el platino, impidiendo así la electro-oxidación del hidrógeno, la corriente de H₂ que alimenta el ánodo de la pila debe contener menos de 10 ppm de CO^[1].

La figura 2 muestra el esquema de funcionamiento de una pila de combustible de intercambio protónico PEM.

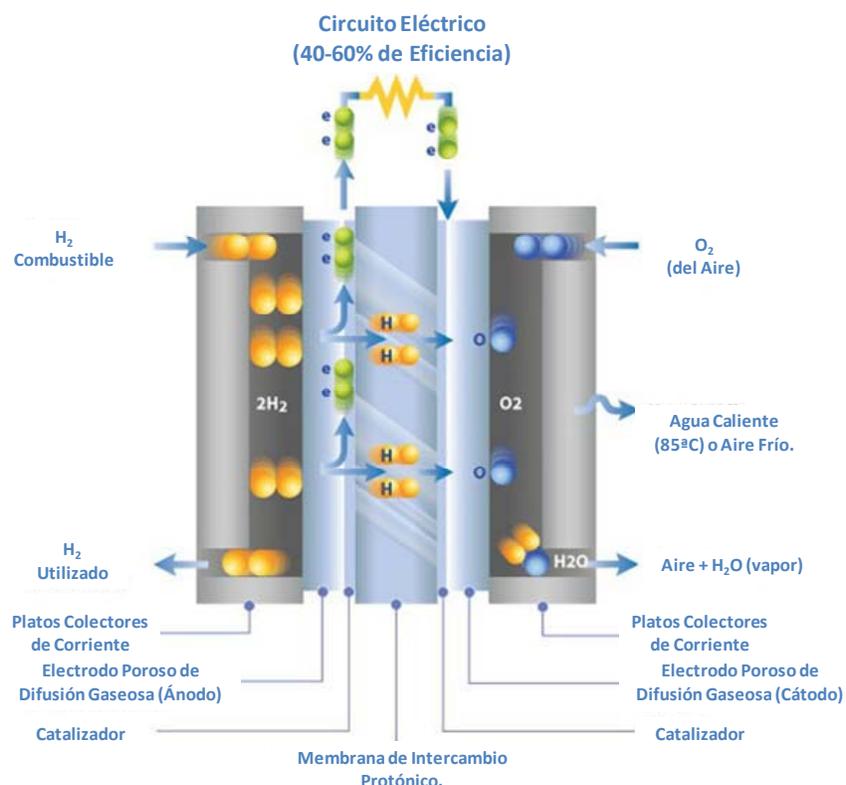


Figura 2: Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de intercambio protónico PEM^[4].

Para que las pilas de combustible puedan ser utilizadas en reemplazo de motores a combustión de vehículos, se debe implementar un sistema portátil de varias etapas, de forma tal de alimentar etanol líquido al vehículo y convertirlo en H₂ al momento de ser utilizado por la pila de combustible. Este sistema se muestra en la figura 3 e incluye^[1]:

- Un reformador, que convierte químicamente al etanol en hidrógeno.
- 3 reactores para la eliminación de CO de la corriente de H₂ (reactor de water gas shift de baja temperatura (WGS I), reactor de water gas shift de alta temperatura (WGS II) y reactor de oxidación preferencial de CO (COPROX)).
- Pila PEM que convierte la energía electroquímica contenida en el hidrógeno en potencia eléctrica.

- Equipos asociados a la transferencia de calor y al manejo de agua y aire.
- Equipos auxiliares como bombas y sopladores.

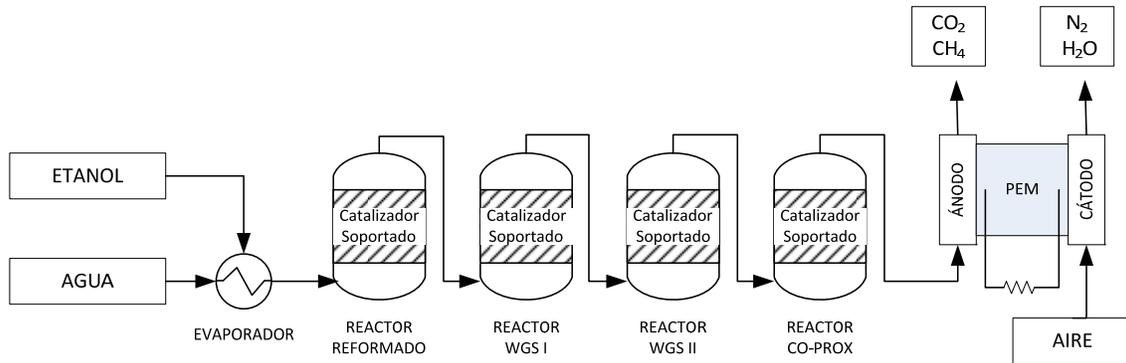


Figura 3: Sistema capaz de utilizar etanol como combustible para la generación de energía eléctrica en una pila de combustible PEM que se propone para reemplazar al motor a combustión en sistemas móviles.

1.1.3 Bioetanol como Materia Prima para Producir Hidrógeno

Se espera que en el futuro el hidrógeno desempeñe un papel importante en la producción de energía debido, entre otras cosas, a su posible uso en pilas de combustible para vehículos terrestres. Ya que en su combustión no se emite ningún contaminante se le puede considerar como una fuente de energía limpia. Sin embargo, en la actualidad el 96% de la producción anual de hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles (48% de gas natural, 30% del petróleo y 18% del carbón), los que no son una fuente sostenible de energía y además no solucionan el problema de la contaminación ambiental y el efecto invernadero^[1]. Por esta razón, para que el hidrógeno pueda llegar a ser a una importante fuente de energía del futuro, debe ser obtenido a partir de fuentes renovables. Una posibilidad para la producción de hidrógeno es el reformado de bioetanol, el cual a su vez, puede obtenerse a través de la fermentación de biomasa.

La producción de hidrógeno a partir de biomasa o líquidos derivados de la biomasa, tiene la ventaja de ser neutro en emisiones de dióxido de carbono, ya que el CO₂ producido es consumido por la biomasa en crecimiento, generando prácticamente un ciclo cerrado de carbono, por lo que no causaría impacto ambiental sobre emisiones de gases con efecto invernadero. Además, el bioetanol se encuentra libre de venenos de catalizadores como el azufre y contiene un alto nivel de hidrógeno. Otra ventaja de utilizar el reformado de bioetanol es que se resuelven muchos de los temas relacionados con el almacenamiento y distribución del hidrógeno, ya que los estudios están enfocados en instalar celdas de combustibles en los distintos artefactos que requieran energía (principalmente vehículos terrestres) y almacenar el bioetanol para producir el hidrógeno en el momento que será utilizado.

El bioetanol se puede obtener de materias primas diferentes, principalmente materiales portadores de azúcares simples como la melaza y la caña de azúcar, almidones como la yuca, el maíz, y la papa, y también de celulosas de la madera y residuos agrícolas. De estas

tres fuentes, actualmente se utilizan en mayor cantidad la caña de azúcar en Brasil y el maíz en Estados Unidos^[1]. En la siguiente tabla se muestra un resumen de los rendimientos y eficiencias obtenidas al utilizar estas dos fuentes de etanol, donde se puede ver que es más conveniente utilizar caña de azúcar ya que se requiere una menor superficie terrestre para generar etanol y además su tiempo y eficiencia de fermentación son mayores que en el caso del maíz.

Tabla 1: Propiedades del maíz y de la caña de azúcar como materia prima para producir H₂.

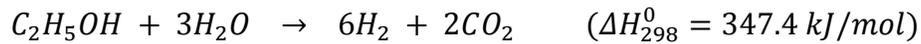
Materia Prima	Caña de Azúcar	Maiz
Rendimiento del Cultivo (Ton/ha)	80-100	12
Rendimiento del Etanol (L/ha)	7750	2750
Eficiencia de la Fermentación (%)	92	89
Tiempo de la Fermentación (h)	6-10	40

Además, el problema más importante del maíz y de los almidones en general, es que su uso como fuente energética compite con el uso como alimento para hombres y animales, lo que lo convierte en una alternativa poco sustentable. La caña de azúcar también se utiliza como fuente para obtener alimento, pero nuevos estudios han logrado diseñar procesos de forma tal que la producción de etanol no afecte la producción de azúcar, ya que el etanol se obtiene a partir del residuo de la cosecha de caña de azúcar^[5].

Sin embargo, la alternativa más atractiva es la utilización de celulosas, ya que no se compite en lo absoluto con la utilización como alimento. El interés por el uso de materiales lignocelulósicos como materia prima en procesos de transformación por microorganismos es importante en Sudamérica, debido a que la materia lignocelulósica es el subproducto agroindustrial de mayor abundancia, constituye la parte estructural en el reino vegetal lo que lo hace una materia prima renovable y sus tres mayores constituyentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) encuentran aplicaciones prácticas relevantes. Así, la celulosa y hemicelulosa se utilizan como fuentes de etanol y/o biomasa y la lignina como combustible y como fuente de adhesivos o inmunoadyuvantes.

1.1.4 Consideraciones Termodinámicas del Reformado de Etanol con Vapor de Agua

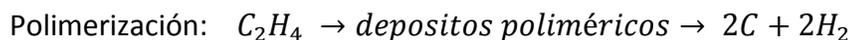
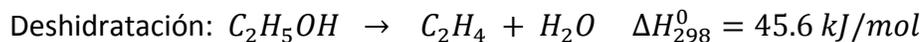
La reacción de reformado de etanol con vapor de agua



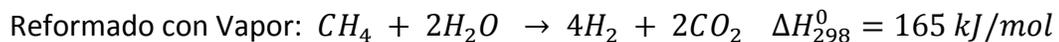
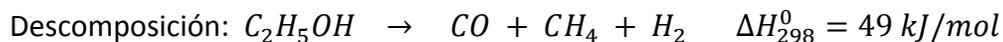
es endotérmica y causa un aumento del número total de moles en el sistema de reacción. Por ello a altas temperaturas y bajas presiones se favorece el reformado de etanol. A 227 °C el reformado de etanol no ocurre ($\Delta G > 0$). Sin embargo, la descomposición de etanol hacia CO_2 y CH_4 fácilmente puede ocurrir a esta temperatura, ya que el valor de ΔG es suficientemente negativo ($C_2H_5OH \rightarrow \frac{1}{2} CO_2 + \frac{3}{2} CH_4 \quad \Delta H_{298}^0 = -74 \text{ kJ/mol}$)^[6].

Estudios previos sobre el reformado de etanol con vapor han demostrado que esta reacción va acompañada de reacciones paralelas, las que producen subproductos no deseados como el monóxido de carbono y el metano. Estas reacciones son^[7]:

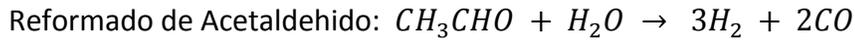
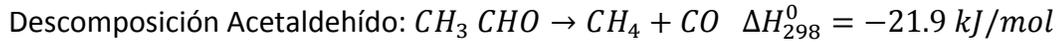
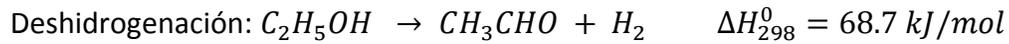
- a) Deshidratación de etanol a etileno con posterior polimerización del etileno a coque:



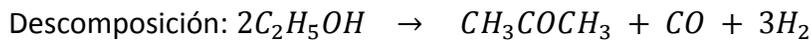
- b) Descomposición de etanol o cracking hacia CH_4 seguido de su reformado con vapor de H_2O :



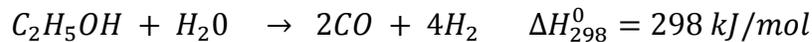
- c) Deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído seguido de descomposición de acetaldehído a metano o de reformado de acetaldehído con vapor de agua:



- d) Descomposición de etanol en acetona seguido de reformado de acetona con vapor de agua:



- e) Reformado de etanol con vapor de agua hacia gas de síntesis:



- f) Reacción Water-gas shift: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $\Delta H_{298}^0 = -41.1 \text{ kJ/mol}$

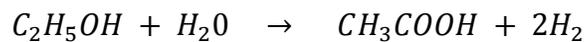
- g) Metanación:



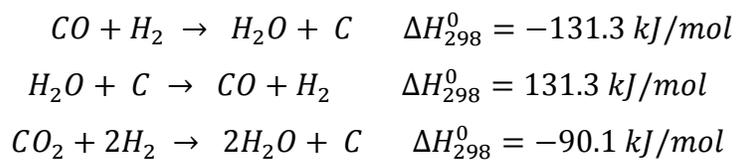
- h) Descomposición de metano a coke: $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ $\Delta H_{298}^0 = 74 \text{ kJ/mol}$

- i) Reacción de Boudouard: $2CO \rightarrow CO_2 + C$ $\Delta H_{298}^0 = -171.5 \text{ kJ/mol}$

- j) Adsorción disociativa de H₂O para formar ácido acético, seguido de reformado con vapor de H₂O de ácido acético.:



k) Otras reacciones involucradas con la producción o eliminación de coque^[8]:



La figura 4 muestra un esquema de los caminos de reacción que pueden ocurrir durante el reformado de etanol con vapor sobre catalizadores metálicos.

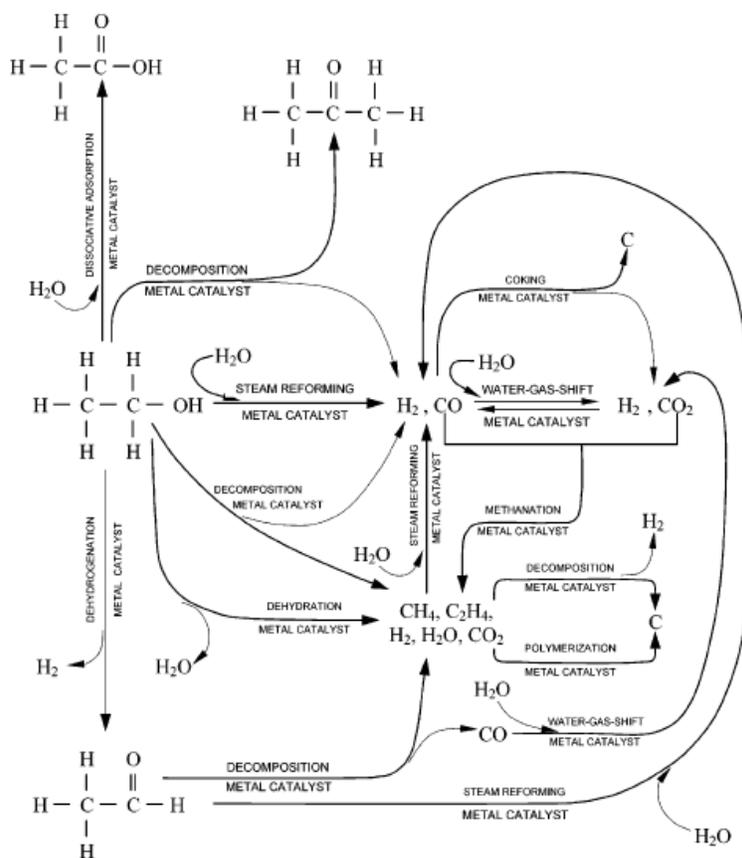


Figura 4: Caminos de reacción que pueden ocurrir durante el reformado de etanol con vapor de agua sobre catalizadores metálicos^[7].

V. Mas *et al*^[9] determinaron que entre 127 °C y 927 °C y entre razones molares de agua/etanol de 0 a 10, la deshidratación de etanol a etileno está favorecida termodinámicamente por sobre la deshidrogenación de etanol a acetaldehído.

H. Song *et al*^[10], estudiaron la termodinámica de la reacción de reformado de etanol entre 100 °C y 900 °C, con razón molar de alimentación agua/etanol = 10, con una concentración de etanol en fase gaseosa de 2.8% y a presión atmosférica. Obtuvieron los resultados mostrados en la figura 5.

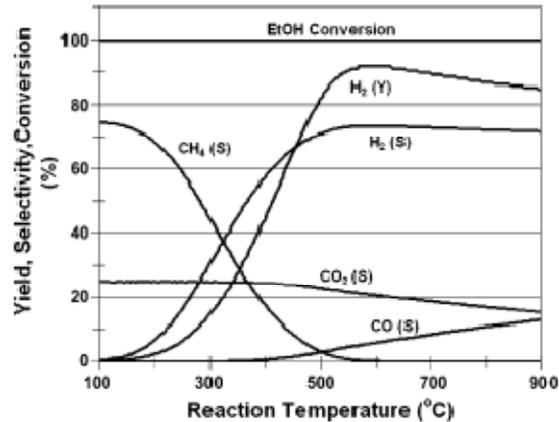


Figura 5: Distribución de productos de la reacción de reformado de etanol con vapor de agua en equilibrio termodinámico utilizando razón molar agua:etanol = 10:1 , $C_{\text{Etanol}} = 2.8\%$, presión atmosférica,

$$H_2 \text{ Yield}\% = \frac{\text{mol } H_2 \text{ producido}}{6 \times \text{mol etanol alimentado}} \times 100, \text{ Selectivity } Pi\% = \frac{\text{mol } Pi \text{ producido}}{\text{moles totales de productos}} \times 100 \text{ y}$$

$$EtOH \text{ Conv}\% = \frac{\text{mol etanol convertido}}{\text{mol etanol alimentado}} \times 100^{[10]}.$$

Se observa que la conversión de etanol no está limitada termodinámica a ninguna de las temperaturas estudiadas. La reacción exotérmica de metanación se favorece a temperaturas menores a 400 °C. Sobre los 500 °C la reacción inversa, es decir el reformado de metano, se favorece. De esto se puede concluir que para favorecer termodinámica la disminución de la producción de metano se debe trabajar a la mayor temperatura posible. Sin embargo, sobre los 550 °C se favorece la reacción WGS inversa, lo que aumenta la producción de CO y disminuye la producción de H₂. Utilizando razón molar agua/etanol = 10 no observaron formación de coque^[10].

G. Rabenstein y V. Hacker^[11] realizaron un análisis termodinámico de la reacción de reformado de etanol con vapor basado en la minimización de la energía libre de Gibbs de reactivos y productos presentes en la reacción. Estudiaron el efecto de la razón molar agua/etanol y de la temperatura de reacción (200 °C a 1000 °C) en la distribución de

productos gaseosos y en la formación de coque, a presión atmosférica constante. En todo el rango estudiado la conversión de etanol fue siempre 100% y a bajas temperaturas los principales componentes de la corriente de salida fueron el metano y el dióxido de carbono. Por sobre los 400°C la producción de metano y CO₂ disminuyó y la producción de hidrógeno y CO aumentó. Se observó que a bajas temperaturas y bajas razones molares agua/etanol se produce la deposición de coque. Se concluyó que las condiciones más favorables para el reformado de etanol son temperaturas entre los 550 °C y 650 °C y razones molares agua/etanol mayores a 4. Con estas condiciones se puede obtener un rendimiento de hidrógeno mayor a 4 [$mol H_2/mol etanol_{convertido}$] y de monóxido de carbono menor a 0.1 [$mol CO/mol etanol_{convertido}$] sin el peligro de la formación de coque.

Además se ha determinado^[11] que el alcohol isopropílico, el n-butanol, el n-propanol, el etileno, el dietil-eter y el ácido acético tienen concentraciones muy cercanas a cero por sobre los 250 °C. El acetaldehído, el etileno y la acetona son productos conocidos de la reacción de reformado de etanol, pero termodinámicamente no se vieron favorecidos en ninguna de las condiciones de reacción estudiadas. Esto se puede explicar, porque en las pruebas experimentales la reacción de reformado de etanol está cinéticamente controlada. Por ello, el acetaldehído, el etileno y la acetona pueden ser considerados como productos intermediarios de la reacción de reformado de etanol, debido a que son termodinámicamente inestables en el rango práctico de temperaturas de reacción^[11].

1.1.5 Catalizadores Soportados

Un catalizador es una sustancia que reduce la barrera de energía potencial que los reactantes requieren para formar productos. Ésta disminución de energía está reflejada en la correspondiente disminución de la energía de activación para la reacción, y en consecuencia, en un aumento de la velocidad de reacción. Aunque un catalizador puede aumentar la velocidad de una reacción, nunca modifica el equilibrio o punto final de una reacción, que está regido solamente por la termodinámica. Es decir, con o sin catalizador, la constante de equilibrio para la reacción es siempre la misma, si es que la temperatura y la presión permanecen constantes^[12].

Una de las propiedades más importantes de un catalizador es su actividad, es decir la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. En el caso de sistemas donde se produzcan varias reacciones en forma simultánea, dando lugar a una serie de productos, unos deseables y otros no, ya no es importante solamente la actividad del catalizador, sino que además se debe considerar su selectividad. Se entiende por selectividad la propiedad del catalizador que permite modificar solamente la velocidad de ciertas reacciones, muchas veces la de una reacción determinada, no afectando a las demás. De este modo, en presencia de un catalizador adecuado pueden obtenerse productos que contengan predominantemente las sustancias deseadas a partir de una alimentación determinada.

Los catalizadores soportados son materiales sólidos que están conformados principalmente por un soporte, que corresponde a un material poroso de gran superficie y por una especie activa, generalmente un metal, la cual se dispersa sobre la superficie del soporte. Las reacciones catalizadas por éstos sólidos generalmente implican rupturas o uniones de alta energía y juegan un papel importante en muchos procesos industriales,

como, por ejemplo, en la producción de metanol, amoníaco, ácido sulfúrico, y varios productos petroquímicos.

Como la superficie sólida es la responsable de la actividad catalítica, se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie fácilmente accesible en materiales de manejo sencillo. Por diferentes métodos de preparación se pueden obtener áreas de superficie activa del orden de cientos de m^2 por gramo de catalizador.

Una propiedad muy importante de un catalizador es su estabilidad, es decir la capacidad del catalizador de mantener sus propiedades, especialmente su actividad y selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlos industrialmente. En general, un catalizador se puede desactivar por los siguientes mecanismos^[12]:

- a) Bloqueo de la entrada de los poros por algún sólido depositado (generalmente coque).
- b) Envenenamiento de los sitios activos por alguna sustancia presente en el sistema de reacción.
- c) Migración de los sitios activos sobre la superficie para formar especies de mayor tamaño (sinterización).
- d) Destrucción de la estructura del soporte, provocando el bloqueo de los poros.

En la figura 6 se muestra un esquema de los mecanismos de desactivación de un catalizador soportado.

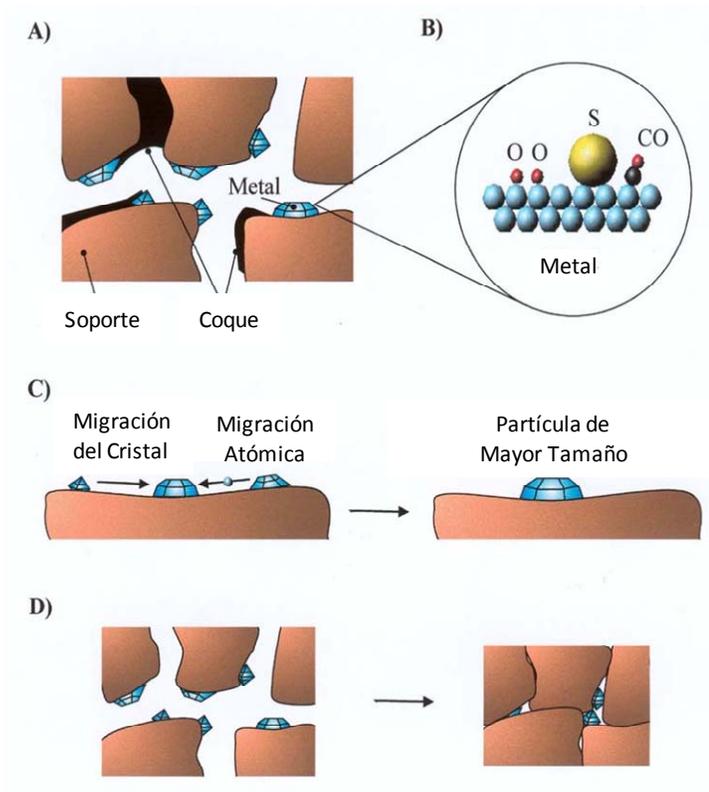


Figura 6: Mecanismos de desactivación de un catalizador soportado^[12].

1.1.6 Soportes Catalíticos Utilizados en la Reacción REV

En la reacción de reformado de etanol con vapor de agua se han utilizado una amplia variedad de soportes, entre ellos MgO, γ -Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃, TiO₂ y ZrO₂^{[10][13]} los cuales tienen un amplio rango de propiedades redox, básicas y ácidas. En este trabajo se utilizarán γ -Al₂O₃, ZrO₂ y SiO₂ los cuales se describen a continuación.

a) Alúmina Al₂O₃

El óxido de aluminio Al₂O₃ se puede obtener mediante la calcinación de bohemita AlO(OH) o gibbsita Al(OH)₃. Dependiendo de la temperatura de calcinación, la alúmina tiene la particularidad de existir en distintas estructuras metaestables, llamadas alúminas de transición (χ , κ , γ , δ , η , θ) y en una fase estable llamada α -alúmina. Este polimorfismo puede ser clasificado en términos de la estructura de la red cristalina formada por los iones de oxígeno y a la ubicación de los iones de aluminio en esta red cristalina, tanto en sitios intersticiales tetraédricos como octaédricos^[14]. La fase γ -Al₂O₃ es de gran interés como catalizador y como soporte porque posee una alta área superficial específica (del orden de 200-250 g/m²), un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie. La estabilidad de la γ -Al₂O₃ se ve fuertemente afectada por el vapor de agua, ya que acelera su transformación a α -Al₂O₃, lo que genera una pérdida de área superficial y con ello la sinterización del catalizador^[14].

La γ -Al₂O₃ tiene estructura de espinela, los átomos de oxígeno forman una red cristalina cúbica centrada en la cara (fcc), iones Al⁺³ ordenados en sitios octaédricos e iones Al⁺² desordenados en sitios tetraédricos, lo que genera la distorsión del tetraedro formándose un material anisotrópico. Los grupos OH⁻ que son removidos durante la calcinación a alta temperatura de la gibbsita o bohemita, crean coordinaciones de cationes superficiales insaturados, siendo las coordinaciones de aluminio más aceptadas los cationes tetraédrico Al^{IV}, octaédrico Al^{VI} y pentaédrico Al^V. La presencia de altas cantidades de Al^V en la

superficie se relaciona con baja cristalinidad y alta área superficial. Estos cationes y los aniones presentes en la superficie pueden actuar como ácidos o bases de Lewis respectivamente. Los sitios ácidos más fuertes son los cationes superficiales Al^{IV} ubicados preferentemente en configuraciones cristalográficas defectuosas y son los responsables de la alta actividad catalítica de la $\gamma-Al_2O_3$ ^[14].

b) Zirconia ZrO_2

El óxido de circonio ZrO_2 puede poseer propiedades superficiales ácidas, básicas, oxidantes y reductoras. Estas propiedades cambian en forma independiente una de la otra con la temperatura de pretratamiento y el método de preparación. Este material es conocido por ser un catalizador muy activo en el rompimiento de enlaces C-H de grupos metilos y es ampliamente utilizado como soporte de catalizadores^[15].

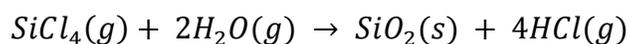
Dependiendo de factores como el método de preparación, pH, temperatura y mecanismo cinético, la circonia puede formar tres fases cristalinas, monoclinica, tetragonal y cúbica. Se han desarrollado numerosos métodos para estabilizar la fase tetragonal con alta área superficial a bajas temperaturas. Esto incluye la adición de dopantes (Y_2O_3 , CaO, MgO, CeO_2) o el uso de métodos químicos para obtener nanocristales. La formación de la fase tetragonal metaestable se ha atribuido a numerosos factores como tamaño de cristal, defectos superficiales o de la celda cristalina, especies adsorbidas en la superficie y tensiones entre los límites de los dominios cristalinos^[16].

Uno de los métodos utilizados por Chuah *et al*^[17] para obtener circonia de área superficial $380\text{ m}^2/\text{g}$, fue el reflujo en una solución de NH_4OH de circonia hidratada, previamente preparada por el método sol-gel. Posteriormente G. Águila *et al*^[18] lograron estabilizar la fase tetragonal de la circonia a partir de un material comercial (FZO922 MEI Company) el cual fue reflujo en una solución de NH_4OH durante 9 hrs a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Concluyeron que éste

método aumenta el área superficial de la circonia comercial y que el tiempo de reflujo controla la estructura final de los poros^[18].

c) Silica SiO₂

La sílice (SiO₂) AEROSIL 200, Degussa, es altamente pura, amorfa, porosa, con tamaño de poro irregular, de área superficial 200± 25 m²/g, diámetro de partícula 12 nm, pH entre 3.5 y 5.5 y densidad 50 g/l. Se obtiene a partir de la hidrólisis a la llama de oxígeno e hidrógeno del compuesto SiCl₄, mediante la siguiente reacción:



En la superficie de la SiO₂ se forman grupos silanol [-Si-OH] los cuales son débilmente ácidos y nunca se comportan como ácidos de Lewis. La SiO₂ pura es relativamente inerte como catalizador y posee una actividad muy débil hacia la deshidratación de alcoholes^[19].

1.1.7 Catalizadores Soportados Utilizados en la Reacción REV

Además de las condiciones de operación utilizadas en el reformado de etanol con vapor de agua, el catalizador juega un papel crucial en la producción de hidrógeno. En la literatura se puede ver que catalizadores soportados de Rh y Ni muestran el mejor desempeño en términos de conversión de etanol y selectividad hacia hidrógeno^[20]. Se puede ver también que para maximizar la producción de hidrógeno se requiere un soporte y un método de preparación adecuados. El método de preparación del catalizador es importante ya que determina la estructura molecular del catalizador y la forma en que el metal se dispersará sobre la superficie del soporte. Actualmente, el gran desafío en el reformado de etanol con vapor de agua es encontrar un catalizador que evite la deposición de coque sobre la superficie, lo que eventualmente produce la desactivación del catalizador. El uso de soportes apropiados como MgO, ZnO, CeO₂ y La₂O₃ puede inhibir en alguna medida la deposición de coque^[20]. Se ha observado que los catalizadores ZnO, Co/ZnO y Rh/Al₂O₃, Rh/CeO₂ y Ni/Al₂O₃-La₂O₃ tienen un buen desempeño en la reacción de reformado de etanol^[7]. El desarrollo de reactores de doble lecho, catalizadores bi-metálicos y el uso de aleaciones como catalizadores son algunas de las nuevas formas que se están investigando para obtener altas producciones de H₂ y bajas deposiciones de coque^[20].

A pesar de los buenos resultados obtenidos para Rh, la utilización de metales nobles está limitada por su alto costo. Los metales de transición como Ni, Cu y Co se han estudiado como una opción más económica, reportándose que los catalizadores soportados de Co tienen un buen desempeño en la reacción de reformado de etanol con vapor, debido a su alta actividad en la ruptura de enlaces C-C a bajas temperaturas (300 °C - 400 °C)^[10].

Catalizadores de Co soportados

F. Haga et al.^[21] estudiaron la reacción de reformado de etanol con vapor (REV) utilizando catalizadores con 7.4% de cobalto soportados en Al₂O₃ (130 m²·g⁻¹), SiO₂ (159 m²·g⁻¹), MgO (18 m²·g⁻¹), ZrO₂(13 m²·g⁻¹) y C (659 m²·g⁻¹). Consideraron la reacción REV como:



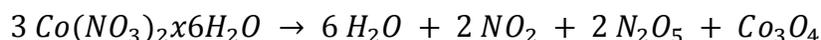
y concluyeron que la conversión de etanol en contacto con Co está fuertemente influenciada por el soporte. Para los catalizadores Co/SiO₂, Co/MgO y Co/ZrO₂ la reacción REV estuvo acompañada de metanación. El catalizador Co/Al₂O₃ mostró la más alta selectividad hacia la reacción REV debido a la baja presencia de metanación y descomposición de etanol. En otro estudio^[22] estos autores analizaron el efecto del método de preparación y del tamaño del cristal en catalizadores de Co soportados en Al₂O₃ en la reacción REV. Observaron que la conversión de etanol fue independiente del material precursor de Co. Sin embargo, al utilizar como sal precursora el nitrato Co(NO₃)₂·6H₂O se obtiene la más alta selectividad hacia el H₂ y CO₂ y la más baja selectividad hacia CO a 400 °C. En cuanto al tamaño del cristal se observó que a partir del nitrato de Co se obtiene un tamaño intermedio de 12.3 nm (el rango de tamaños de cristal obtenido con los otros materiales precursores va desde 6.8 nm hasta 19.1 nm).

J. Llorca et al.^[23] estudiaron la reacción REV utilizando como catalizadores los soportes puros MgO, γ-Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, ZnO de alta y baja área superficial, La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃ y TiO₂, los cuales tienen un amplio rango de propiedades redox, básicas y ácidas. Concluyeron que en la Al₂O₃ a los 350 °C se obtiene un 100% de conversión del etanol y no observaron la reacción REV, produciéndose sólo la deshidratación de etanol a etileno C₂H₅OH → C₂H₄ + H₂O. Esto concuerda con las propiedades ácidas de la Al₂O₃, la cual no posee propiedades redox. En la SiO₂ no se observó conversión de etanol mayor al 5% hasta los 450 °C. Finalmente obtuvieron que sobre ZnO se produjo una alta cantidad de H₂

(5:1 mol de H₂ por mol reaccionado de etanol) a 450 °C, libre de producción de CO y con un 100% de conversión de etanol. Posteriormente estos autores^[24] estudiaron catalizadores con 1% de Co soportados en MgO, γ -Al₂O₃, SiO₂, V₂O₅, ZnO, La₂O₃, CeO₂, Sm₂O₃ y TiO₂ en la reacción REV. Se obtuvo que con el catalizador 1%Co/Al₂O₃ no se produjo la reacción REV con un 0.8% de selectividad hacia el H₂ y 100% de conversión de etanol, siendo el etileno el único subproducto detectado. En el catalizador 1%Co/SiO₂ sí ocurrió la reacción REV con 49.8% de selectividad hacia el H₂, 87% de conversión de etanol, un 37.7% de selectividad hacia acetaldehído y un 2.9% hacia el CO (la selectividad se calculó como $S_i = 100 \times \text{mol } P_i / \sum_i \text{mol } P_i$). Se concluyó un efecto positivo de la adición de Co a los soportes (óxidos) en la producción catalítica de H₂ a partir de soluciones acuosas de etanol y que la extensión y grado de los depósitos de coque formados durante la reacción REV dependen del soporte y de la temperatura de reacción (a mayor temperatura mayor extensión y grado de los polímeros).

M. Batista et al.^{[25][26]} estudiaron cuatro catalizadores de Co soportados en Al₂O₃ y SiO₂ (cargas de Co 8% y 18% en cada soporte). Determinaron que la principal especie de Co presente en la superficie de los catalizadores fue Co₃O₄. Todos mostraron conversiones de etanol mayores a 70%, siendo el H₂ el principal componente de la corriente de productos, la cual también contenía CO, CO₂ y CH₄. La formación de etileno solo ocurrió en el catalizador Co/Al₂O₃ con baja carga de Co (8%) producido por la deshidratación del etanol en los sitios ácidos de la alúmina. Observaron que después de 8-9 hrs de reacción, una gran cantidad de carbón se depositó en la superficie de los catalizadores 8%Co/Al₂O₃ y 8%Co/SiO₂, especialmente en la alúmina, donde los sitios ácidos de ésta pueden promover el cracking de moléculas de etanol. Concluyeron que la principal razón de la desactivación de los catalizadores es la producción de coque. Con el catalizador 18%Co/Al₂O₃ se logró reducir la producción de CO a 800 ppm. Finalmente se observó que el CO producido en la reacción REV puede reaccionar posteriormente vía WGS o metanación en los sitios activos de Co, siendo los catalizadores de Al₂O₃ los que mostraron una mayor eficiencia en la eliminación de CO.

A. Kaddouri y C. Mazzocchia^[27] estudiaron catalizadores 8% Co soportados en Al₂O₃ y SiO₂, preparados por impregnación seca a partir de nitrato de cobalto, técnica SolGel a partir de carbonato de cobalto y una mezcla de ambos métodos. Observaron que la descomposición del nitrato de Co durante la calcinación del catalizador es:



y que la formación de Co₃O₄ comienza a los 260 °C y termina a los 550 °C. La selectividad hacia el H₂ y la distribución de productos depende del método de preparación y de la naturaleza del soporte. Un máximo de 67% en la selectividad a H₂ se obtuvo para Co/Al₂O₃ preparado por impregnación seca (la selectividad se calculó como $S_i = 100 \times \text{mol } P_i / \sum_i \text{mol } P_i$), siendo además el catalizador que mostró la mayor cantidad superficial de Co (6.6%).

R. Santos et al.^[28] estudiaron el efecto de la carga de cobalto en catalizadores soportados sobre Al₂O₃ en la reacción REV. Observaron que la fase activa presente en la superficie era Co₃O₄ bulk y especies de Co⁺² y Co⁺³ estabilizadas por el soporte (formación de Co₃AlO₆, Co₃O₄-Al₂O₃ y CoO-Al₂O₃). Los resultados de DRX mostraron que la carga de Co afecta el tamaño del cristal y la organización de la estructura cristalina. Mayores cargas de Co provocan cambios en la selectividad de los catalizadores debido a una disminución de las reacciones catalizadas por el soporte. La producción de H₂ fue entre un 50% y 70% del flujo de gases de salida, mientras que la de CO varió desde un 10% hasta menos de un 1%. El aumento del recubrimiento metálico de la superficie de la alúmina conduce a una menor producción de etileno y CO, influenciando significativamente el mecanismo de reacción y la composición molar de los productos gaseosos¹.

D.R. Sahoo et al.^[29] realizaron un estudio cinético de la reacción REV utilizando catalizadores de cobalto soportados en alúmina. Se estudió el efecto de la carga de

cobalto del catalizador, de la temperatura de reacción, del tiempo de residencia W/F y de la razón molar agua/etanol de la alimentación al reactor. El catalizador 15% Co/Al₂O₃ preparado por impregnación húmeda fue el más efectivo en la producción de H₂ en la reacción REV. La conversión de etanol aumenta con el aumento de la temperatura de reacción, el tiempo de residencia y la razón molar agua/etanol. La máxima concentración de H₂ se obtuvo a los 500 °C, W/F = 17 kg_{cat}·s·mol⁻¹ y razón molar agua/etanol 3. Las condiciones óptimas de operación sugeridas para lograr una alta concentración de H₂ en la corriente de salida y minimizar la producción de CO y CH₄ son temperatura 500 °C, rango de la razón molar agua/etanol 3-5 y rango de tiempo de residencia 15-17 kg_{cat}·s·mol⁻¹. Sobre 500 °C se favorece la reacción de descomposición del etanol lo que disminuye la selectividad hacia el H₂.

V. de la Peña et al.^[30] estudiaron la evolución del Co₃O₄ durante la reacción REV. Para ello realizaron mediciones de difracción rayos X en condiciones de operación de la especie en la reacción REV. Concluyeron que la espinela Co₃O₄ en sí misma no es activa en la reacción REV. La transformación de Co₃O₄ en CoO y luego en Co durante la reacción genera un material altamente activo y selectivo para la reacción REV. Obtuvieron además que al reducir la espinela Co₃O₄ con H₂ se forma Co con estructura cristalina fcc, mientras que al reducir la especie bajo condiciones de operación de la reacción REV se forma una mezcla de Co hcp y fcc. Además, bajo las condiciones de operación de la reacción REV se requiere mayor temperatura para reducir el Co₃O₄ a CoO y el CoO totalmente a Co que en el caso de H₂ puro.

G. Jacobs et al.^[31] estudiaron la naturaleza de las transformaciones químicas que ocurren durante la reducción de catalizadores de cobalto soportados en γ-Al₂O₃ y en SiO₂. Mediante las técnicas TPR-XANES/EXAFS lograron determinar la naturaleza del proceso de reducción de los óxidos de cobalto y el tamaño de cristal de Co como función de la interacción con el soporte. El primer peak de reducción se asignó a la transformación de Co₃O₄ en CoO, el cual ocurre a una temperatura similar en todos los catalizadores,

mientras que el segundo peak se atribuyó a la reducción de CoO en Co, el cual depende fuertemente de la naturaleza del soporte, extendiéndose a más de 700 °C en el caso de interacciones fuertes como con la alúmina. La reducción directa a Co metálico en el primer peak fue descartada. Concluyeron además que la especie que se reduce en el peak ancho que aparece a alta temperatura, corresponde a la reducción del CoO a Co, el cual fue generado en el primer peak de reducción. No encontraron que este peak ancho correspondiera a especies $(\text{CoO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ formadas durante la etapa de calcinación, postulando finalmente que durante la calcinación sólo se forma la espinela Co_3O_4 . Concluyeron también que el tipo de soporte, y no el área superficial, es el factor clave en la intensidad de la interacción metal-soporte y por lo tanto de la velocidad y temperatura a la cual los catalizadores son reducidos. Encontraron que sobre los soportes con interacciones débiles (SiO_2) se forman cristales de mayor tamaño y por lo tanto menos dispersos que en el caso de interacciones fuertes (Al_2O_3). Finalmente estudiaron que al dopar los catalizadores con Pt (metal noble), se facilita la reducibilidad de las especies de cobalto debido principalmente a la disociación de H_2 y al mecanismo spillover^[31]. Por ello, los autores proponen que al utilizar catalizadores de cobalto soportados en Al_2O_3 dopados con bajas cargas de Pt, se obtienen mayores superficies de Co metálico activo (debido a la mayor dispersión de las especies de Co) y a la vez se facilita su reducción, lo que debería mejorar las propiedades catalíticas de estos catalizadores.

H. Song et al.^[10] estudiaron catalizadores con 5%, 10% y 15% en masa de Co soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 y TiO_2 en la reacción de reformado de bioetanol con vapor de agua. El estudio está enfocado en la interacción metal-soporte, la naturaleza de los sitios activos y los compuestos intermedios que se encuentran en la superficie durante la reacción REV. Mediante quimisorción de H_2 se obtuvo la dispersión del Co metálico en la superficie, obteniéndose que la ZrO_2 es el soporte que permite la mayor dispersión del metal. Además, el catalizador Co/ZrO_2 mostró la más alta conversión a etanol y producción de H_2 durante la reacción REV. Por esto se concluyó que existe una correlación cercana entre la dispersión del metal sobre el soporte y la actividad catalítica, lo que implica una relación

directa con la cantidad de sitios activos de Co. En una publicación posterior de estos autores^[32], se estudió la desactivación de catalizadores de Co/ZrO₂ y además el efecto de la CeO₂ en la estabilidad del catalizador. Se concluyó que la principal razón de la desactivación de catalizadores Co/ZrO₂ es la deposición de coque en los sitios activos de Co, principalmente en forma de fibras cuyo crecimiento es catalizado por los mismos sitios activos de cobalto. También se observó la sinterización de Co, pero se concluyó que ésta no es la causa relevante de la desactivación. La mezcla de ZrO₂ y CeO₂ como soporte del catalizador aumentó su estabilidad en la reacción REV debido a la alta capacidad de la CeO₂ de almacenar oxígeno y a la alta movilidad de oxígeno que permite este soporte. Esto ayuda a que el carbón depositado en la superficie se oxide y gasifique como CO₂ en el mismo momento en que se forma, lo que mantiene constante el área superficial del catalizador durante la reacción REV. Permite además entregar oxígeno a las especies etoxi (CH₃CH₂O-) promoviendo así la oxidación completa del carbón hacia CO₂, obteniéndose mejores rendimientos de H₂.

M. Benito *et al.*^[33] estudiaron la reacción de reformado de etanol con vapor con un catalizador de cobalto soportado en circonia (dopada con lantana). Determinaron que este catalizador promueve la reacción de deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído. El acetaldehído adsorbido en la superficie del catalizador reacciona vía ácido acético para producir acetona. Desde los 400 °C puede ocurrir el reformado de acetona hacia CO₂ e H₂. Las etapas claves en el mecanismo de reacción fueron favorecer la deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído, la producción de acetona a partir de acetaldehído y finalmente el reformado de acetona, lo que les permitió obtener un catalizador con alta actividad y selectividad hacia H₂ (4.5 mol H₂/mol etanol_{alimentado}) y estable durante 800 h de reacción a 700 °C.

En el mundo se está desarrollando una intensa investigación en la producción catalítica de hidrógeno a partir de reformado de etanol con vapor, sin embargo, a pesar de los grandes avances realizados aún no se ha logrado sintetizar un catalizador comercial que favorezca

la formación de hidrógeno, que genere solamente CO_2 como subproducto y que además sea estable a largo plazo en las condiciones de reacción que será utilizado.

1.2 Hipótesis y Objetivos.

1.2.1 Hipótesis

Teniendo en cuenta la información recabada de la literatura y expuesta en la sección anterior, en el presente estudio se plantea que el soporte tiene un importante efecto sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de Co durante la reacción de reformado de etanol con vapor de agua (REV). En particular se postula que el catalizador Co/ZrO₂ presenta mejor selectividad hacia la producción de hidrógeno que el catalizador Co/Al₂O₃, comúnmente estudiado para esta reacción.

1.2.2 Objetivo General.

Estudiar el desempeño en la reacción REV de catalizadores de cobalto soportados en ZrO₂ de alta área superficial y compararlos con catalizadores de cobalto soportados en Al₂O₃ con la misma masa de cobalto por área superficial de soporte (*“densidad superficial de cobalto”*). De esta forma, se busca analizar el efecto del soporte sobre el estado de oxidación y morfología de la especie activa. Se utilizarán además catalizadores Co/SiO₂ como base de comparación, ya que éste soporte es generalmente considerado como inerte^[23].

1.2.3 Objetivos Específicos

1. Construir una unidad de reacción para realizar las pruebas cinéticas en la reacción REV.
2. Sintetizar catalizadores de cobalto soportados en SiO₂, Al₂O₃ y ZrO₂ con diferentes cargas de metal para obtener catalizadores con igual *“densidad superficial de cobalto”* (átomos de Co/nm²_{soporte}).

3. Caracterizar los catalizadores mediante ICP-AES, Adsorción de N₂ (BET), TPR, DRX y TGA-DTA.
4. Comparar la actividad y selectividad en la reacción REV de catalizadores soportados de cobalto, manteniendo la misma "*densidad superficial de cobalto*".
5. Realizar un estudio sobre el efecto de la razón molar agua/etanol de la alimentación y del pre-tratamiento del catalizador en su desempeño en la reacción REV. Se utilizará el catalizador de ZrO₂ que presente mayor actividad y selectividad hacia el H₂.
6. Analizar las posibles vías de reacción promovidas por los distintos soportes y por las especies activas de cobalto.

2 TRABAJO EXPERIMENTAL

Para la preparación de los catalizadores y su posterior caracterización y estudio cinético en la reacción REV, se realizó el trabajo experimental descrito a continuación.

2.1 Preparación de los Catalizadores

Se prepararon catalizadores de cobalto soportados en SiO_2 (Aerosil 200, Degussa), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BASF) y ZrO_2 , de áreas superficiales $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $211 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $112.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. La preparación del soporte ZrO_2 se realizó a partir del compuesto comercial FZ0922 de la compañía Magnesium Elektron Inc., cuyas propiedades se muestran en la tabla 2. Para ello se utilizó el siguiente procedimiento^[18]:

1. Agregar 6 g de FZ0922 , 200 ml de agua desionizada, 50 ml de una solución de amoniaco al 25% y 5 anillos rushing en un matraz de fondo redondo.
2. Poner el matraz en un sistema de reflujo que consta de un manto calefactor y un condensador.
3. Mantener el proceso de reflujo por 9 h.
4. Filtrar al vacío la solución contenida en el matraz.
5. Lavar el sólido que se obtiene del proceso de filtrado con una solución de nitrato de amonio 0.35 M y con agua destilada.
6. Dejar el sólido por un día a temperatura ambiente y luego secarlo en la estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.
7. Finalmente el soporte es calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando la rampa de temperatura de la figura 7.

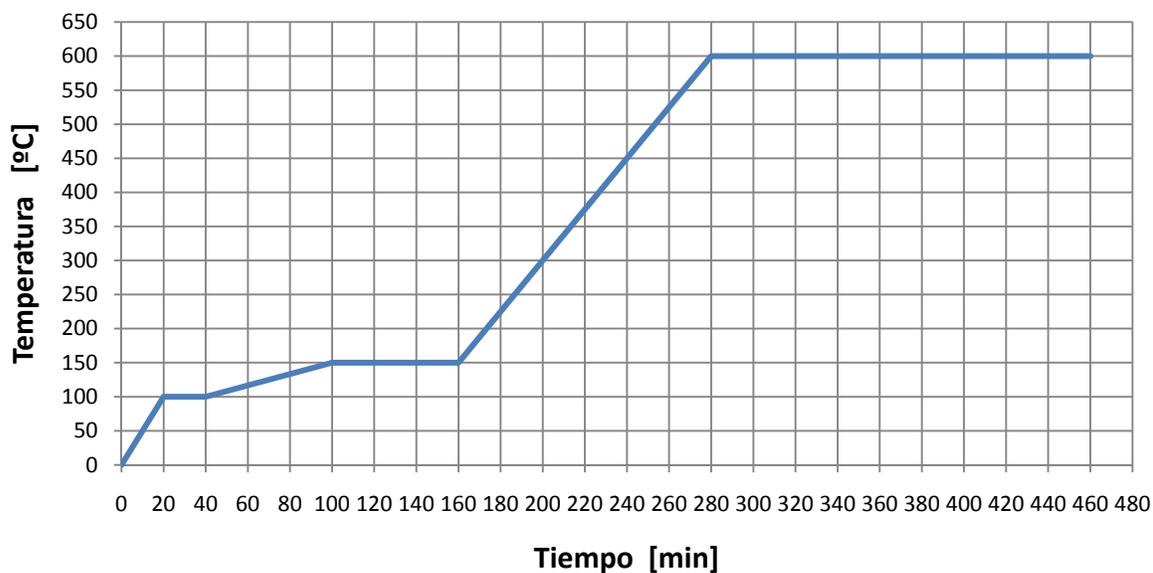


Figura 7: Rampa de temperatura utilizada para la calcinación del soporte ZrO_2 y para la calcinación de los catalizadores.

Tabla 2: Características reportadas para el material comercial MEI FZ0922^[18].

Rango de Contenido de ZrO_2 (%)	65-75
Tamaño de Partícula(d_{50}) (μm)	15
Área Superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	480
Área Superficial (Calcinada $500\text{ }^\circ C/2\text{ h}$) ($m^2 \cdot g^{-1}$)	100
Volumen de Poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.3
Na (%)	0.02
Cl (%)	0.02
SO_3 (%)	<0.1
TiO_2 (%)	0.1
SiO_2 (%)	0.05

Los catalizadores fueron preparados por impregnación y como precursor de Co se utilizó la sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99.999% Aldrich). El método consistió en los siguientes pasos:

1. Disolver la sal $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua desionizada.

2. Vaciar la solución de cobalto sobre el soporte.
3. Agitar manualmente la mezcla de soporte y sal diluida con la ayuda de una varilla de vidrio por 45 min.
4. Continuar la agitación sobre un plato calefactor a una temperatura levemente inferior a 100 °C, por aproximadamente 2 h. El objetivo de esta etapa es secar lentamente la mezcla para obtener el catalizador en forma de polvo.
5. Luego el catalizador es secado en la estufa a 105 °C por 24 h.
6. Finalmente los catalizadores fueron calcinados en aire utilizando la rampa de temperatura de la figura 7.

Las cargas de cobalto de los catalizadores preparados, se calcularon de forma tal de mantener constante la densidad superficial de cobalto “ d_s ” en los distintos tipos de soporte. Se trabajó con 3 relaciones distintas de “átm de Co/nm²_{soporte}” y se prepararon 3 g de cada catalizador (Apéndice A). En la tabla 3 se muestran los porcentajes máxicos de cobalto agregados en cada caso y la notación que será utilizada para denominar cada catalizador.

Tabla 3: Cargas nominales de cobalto y notación de los catalizadores preparados.

Soporte	$\frac{\text{Átomos de Co}}{\text{nm}^2 \text{ de Soporte}}$	% p/p de Cobalto	Notación
Al ₂ O ₃	10	16.1	(10)Co/Al ₂ O ₃
	5	9.0	(5)Co/Al ₂ O ₃
	1	2.0	(1)Co/Al ₂ O ₃
ZrO ₂	10	9.6	(10)Co/ZrO ₂
	5	5.1	(5)Co/ZrO ₂
	1	1.1	(1)Co/ZrO ₂
SiO ₂	10	15.0	(10)Co/SiO ₂
	5	8.4	(5)Co/SiO ₂
	1	1.8	(1)Co/SiO ₂

2.2 Caracterización de los Catalizadores

2.2.1 Reducción por Temperatura Programada TPR

La reducción por temperatura programada se realizó en un sistema compuesto por un reactor de cuarzo en forma de U y un horno eléctrico. El consumo de H₂ fue monitoreado con un detector de conductividad térmica (TCD) y se colocó una trampa de frío para condensar el agua producida en la reducción. En forma previa, el catalizador fue oxidado por 1 h a 300 °C y luego se dejó enfriar hasta 25 °C bajo un flujo de Ar. Para el TPR se utilizaron 50 mg de muestra, 30 ml/min de un flujo 5% H₂/Ar y la temperatura se elevó hasta 700 °C a una velocidad de 5 °C/min.

El objetivo de este método es obtener información acerca de la reducibilidad de las especies metálicas (generalmente óxidos) presentes en la superficie de los catalizadores. Se ha observado que la interacción entre la especie metálica y el tipo de soporte tiene una gran influencia en la reducibilidad de las especies superficiales^{[26][31][34][35]}. Se ha reportado que la densidad superficial de metal afecta los perfiles de reducción, especialmente en soportes que interaccionan fuertemente con las especies superficiales^[36]. Además se ha observado que el método de preparación (sal precursora del metal, temperatura de calcinación y metodología de impregnación^[37]) también influyen en la posterior reducción de los catalizadores.

Estudiar el comportamiento de estos catalizadores soportados de cobalto bajo un ambiente reductor, es importante porque esta propiedad influye en el desempeño que tendrán al ser utilizados en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua, donde se ha observado que la especie activa en la reacción es el Co (cobalto metálico)^[30], por lo tanto es interesante saber a qué temperatura y bajo qué concentración de H₂ se reducen las especies CoO y Co₃O₄ en los distintos soportes, para determinar, por ejemplo, si es

necesario realizar un pre-tratamiento de activación (reducción) o simplemente las especies se reducirán al estar en las condiciones de reacción. Además, el TPR muestra indicios sobre qué especies hay en la superficie del catalizador y cualitativamente cómo están dispersas sobre ella. Este análisis se realiza comparando los perfiles de TPR obtenidos con información bibliográfica, la cual se muestra en el Apéndice J.

2.2.2 Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro

Al poner en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, el cual depende de la presión del gas, de la temperatura y de propiedades del gas y del sólido. De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión, a temperatura constante, se puede obtener una curva llamada isoterma de adsorción. Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce un fenómeno llamado histéresis (ver figura 8).

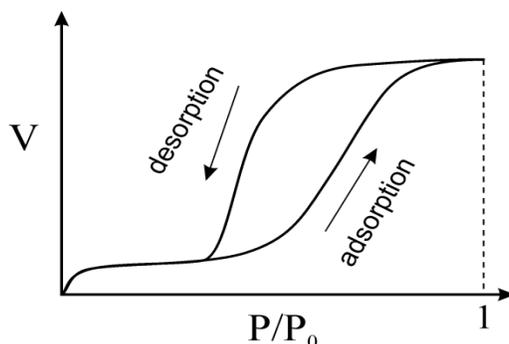


Figura 8: Isoterma de adsorción y desorción física utilizada en el método BET para determinar el área superficial y distribución de tamaño de poros de un sólido.

Para determinar el área superficial y la distribución de tamaños de poros de catalizadores se utilizan isotermas de adsorción física (fisorción) de Brunauer, Emmet y Teller (BET), mostradas en la figura 8. En este tipo de isotermas se forma una capa de gas inerte de espesor monomolecular y sobre ella se depositan multicapas de gas que interactúan débilmente mediante fuerzas del tipo Van der Waals. Los calores de adsorción asociados a la fisorción son del orden de 5 a 40 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas inerte (nitrógeno) requerido para formar la capa de espesor monomolecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. Las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra

previamente evacuada (vacío de 10^{-3} torr y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), encerrada en una cámara enfriada en un baño de nitrógeno líquido, en la que se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia, el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de presión y volumen^{[19][38]}.

La teoría BET es una extensión de la teoría de Langmuir (la cual se aplica a la formación de una monocapa mediante quimisorción) a la formación de multicapas, mediante fisorción, suponiendo que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Supone también que la adsorción es un proceso dinámico formado por acciones opuestas de condensación y vaporización, que no existen sitios preferenciales de adsorción (es decir todos los sitios tienen la misma energía superficial), que el sólido es homogéneo, que no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, que las fuerzas de condensación son activas en la adsorción y no se consideran efectos de condensación capilar. Así, se obtiene que la expresión para la isoterma de adsorción de BET es:

$$\frac{P}{V_{ad}^s(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m^s C} + \left[\frac{C-1}{V_m^s C} \right] \frac{P}{P^0}$$

donde P es la presión del gas, V_{ads}^s es el volumen de gas adsorbido a la presión P , expresado a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm , P^0 es la presión de vapor del gas (N_2) a la temperatura de la isoterma (77.4 K), C es un parámetro asociado a los calores de adsorción y licuefacción del gas (N_2) y V_m^s es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de moléculas adsorbida a 1 atm y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Haciendo un ajuste lineal de la ecuación de la isoterma se obtiene el valor de V_m^s y C .

La expresión para la constante C es:

$$C = e^{\frac{(E_a/E_L)}{RT}}$$

donde E_a es la energía de adsorción de la monocapa y E_L es el calor de licuefacción del gas (N_2). Si $C > 50$ el sólido tiene poder de adsorción y si $C > 100$ el sólido es un muy buen adsorbente. El modelo BET se ajusta bien cuando $E_a > E_L$ y cuando $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.3$.

Para obtener el área superficial BET del sólido, una vez conocido el volumen de la monocapa V_m^s se utiliza:

$$S_g = \frac{N_{av}^0 \sigma_m V_m^s}{M \cdot 10^9}$$

Donde S_g es el área superficial del sólido en $m^2 \cdot g^{-1}$, N_{av}^0 el número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas $\cdot mol^{-1}$), M es el volumen molar del gas (22.4 ml), σ_m es el área específica por molécula de gas, es decir el área que cada molécula ocupa en la superficie del sólido (0.162 nm^2 para el N_2) y 10^9 es un factor de conversión de nm^2 a m^2 .

El equipo utilizado para la determinación del área superficial BET y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores fue un sorptómetro Micromeritics ASAP 2010. Todas las muestras fueron desgasificadas a 200 °C antes de la determinación de las isotermas de adsorción. El área superficial se determinó mediante adsorción con N_2 y el método BET ya que se espera que los catalizadores sean sólidos heterogéneos con mesoporos (diámetro entre 2 nm y 50 nm), por lo que se requiere utilizar un gas inerte a una temperatura criogénica. Se determinó la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma de desorción y el método BJH, el cual asume que el sólido es una colección de poros cilíndricos.

2.2.3 Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente ICP-AES

La espectrometría óptica es un método que se utiliza para identificar los elementos presentes en una muestra y determinar sus concentraciones. Los elementos presentes en la muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso llamado atomización. De esta manera se puede medir la absorción ultravioleta/visible y la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el gas.

Los espectros ópticos de emisión atómica se basan en el hecho de que a temperatura ambiente los átomos de una muestra se encuentran en el estado fundamental, pero al excitar el electrón más externo a orbitales de mayor energía a través de una llama, un plasma, una chispa o un arco eléctrico, el tiempo de vida de este átomo excitado es muy breve y su regreso al estado fundamental va acompañado de la emisión de un fotón de radiación electromagnética en la zona UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida proporciona la información para poder cuantificarlo por medio de la comparación con patrones de calibración previamente determinados.

La espectrometría óptica de emisión puede utilizar un plasma como atomizador. Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado frecuentemente en el análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras. Los iones de argón formados en el plasma son capaces de absorber una gran cantidad de energía de una fuente externa pudiendo alcanzar temperaturas cercanas a 10000 °C.

Un tipo de atomizador de plasma de argón es el plasma de acoplamiento inductivo (ICP), el cual consiste en una antorcha formada por tres tubos concéntricos de cuarzo, a través de los cuales fluye argón. Rodeando la parte superior del tubo más grande se encuentra una bobina de inducción alimentada por un generador de radiofrecuencia. La ionización del flujo de argón se inicia por medio de una chispa que proviene de la bobina. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante producido por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias circulares. El calentamiento óhmico es consecuencia de la resistencia que presentan los iones y electrones a este movimiento, obteniéndose un plasma a una temperatura muy elevada^[39].

Las muestras sólidas deben ingresar como soluciones al cilindro interior de la antorcha, por lo que para la determinación de la composición de cobalto se fundieron 25 mg ó 50 mg de cada catalizador en un crisol de platino, al cual se le agregaron Na_2CO_3 y de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en razón molar 2:1. Una vez fundida la muestra se le agregaron entre 2.0 y 2.5 ml de HNO_3 y finalmente se aforó con agua destilada en un matraz de 50 o 100 ml. Las mediciones se llevaron a cabo en un Plasma 400 Perkin Elmer Secuencial, con una precisión de 1% de coeficiente de variación.

2.2.4 Difracción de Rayos X DRX

La denominación rayos X designa a una radiación electromagnética invisible, cuya longitud de onda está entre 10 a 0,1 nm. Los rayos X surgen de fenómenos a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. Los rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción de rayos X, por ser su longitud de onda similar a la distancia entre los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía.

Si sobre un determinado material incide un haz de radiación X caracterizado por una intensidad I_0 y una longitud de onda λ_0 , la materia absorbe en mayor o menor medida la radiación. Parte de la radiación que se emite tiene la misma longitud de onda del haz incidente, denominada radiación dispersa coherente. La difracción de rayos X es un caso particular de este tipo de radiación.

El fenómeno de la difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en determinadas direcciones del espacio. En el caso de los átomos de un cristal perfectamente ordenado, cada uno de ellos es un foco de emisión de ondas con idénticas frecuencias. Para que se produzca una interferencia totalmente constructiva entre las ondas que se propagan en una determinada dirección en el espacio, las amplitudes en un mismo punto de la trayectoria han de tener la misma dirección y la misma magnitud. A este fenómeno se le denomina ondas en fase. Como resultado de la interferencia de dos ondas completamente en fase se produce una nueva onda resultante cuya amplitud es la suma de las amplitudes de cada una de las componentes, es decir que se produce un máximo en el movimiento ondulatorio. La interferencia es completamente constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Una dirección de difracción es aquella dirección del espacio en la cual las ondas coincidentes están completamente en fase, es decir deben cumplir la ley de Bragg. En cualquier otra dimensión del espacio la resultante se cancela en mayor o menor proporción.

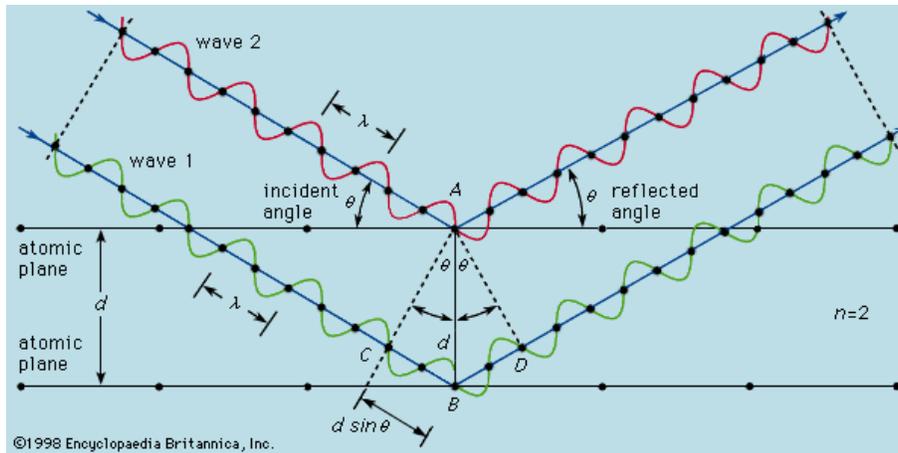


Figura 9: Esquema de ondas en fase en el fenómeno de difracción rayos X.

El método de difracción de polvo cristalino, es la única técnica de difracción rayos X que se puede aplicar para determinar la composición de elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado a partir de un único cristal. Se basa en la utilización de una radiación monocromática y en la desorientación de los distintos cristales que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente.

Las estructuras cristalinas de los catalizadores fueron determinadas en un difractor Siemens D-5000 utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$, un tamaño de paso de 0.02° y se midió durante 6 segundos en cada paso.

Determinación del tamaño de partícula

Mediante la ecuación de Scherrer se puede estimar el diámetro de las partículas de los distintos compuestos presentes en una muestra^[40].

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde β se puede determinar de dos formas. La primera corresponde al ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), denominada $\beta_{1/2}$. La segunda corresponde al ancho de un rectángulo de altura igual a la intensidad máxima del pico y área igual al área del pico, denominado β_i . El factor de forma k es igual a 0.9 y λ es la longitud de onda del Cu igual a 1.54506 Å. Esta ecuación se utilizó para determinar el tamaño de partícula de la especie Co_3O_4 presente en la superficie de los catalizadores.

2.2.5 Análisis Térmico Diferencial TGA-DTA

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica que, entre otras cosas, se utiliza para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles. Esto se logra a través del monitoreo del cambio de peso a medida que el material es calentado en atmósfera controlada. Generalmente las mediciones se realizan en aire o en una atmósfera inerte como He, Ar o N₂. Además del cambio de peso, algunos equipos miden la diferencia de temperatura entre el material y uno o varios recipientes de referencia, análisis llamado "Análisis Térmico Diferencial (TGA-DTA)". Este análisis permite determinar si la pérdida de masa ocurre a través de procesos exotérmicos o endotérmicos.

El análisis termogravimétrico se puede utilizar para determinar la cantidad de carbón depositado sobre los catalizadores una vez terminada la reacción de reformado. En este caso se utiliza atmósfera de aire y una rampa de temperatura lineal cuya temperatura máxima debe ser tal que al final del análisis el material aun sea estable. De este análisis se obtienen dos resultados importantes, la masa de catalizador residual (Mres) y la o las temperaturas de máxima velocidad de oxidación del carbón To. Los valores de To se obtienen de los máximos del valor absoluto de la curva dm/dT (DTG) (figura 10).

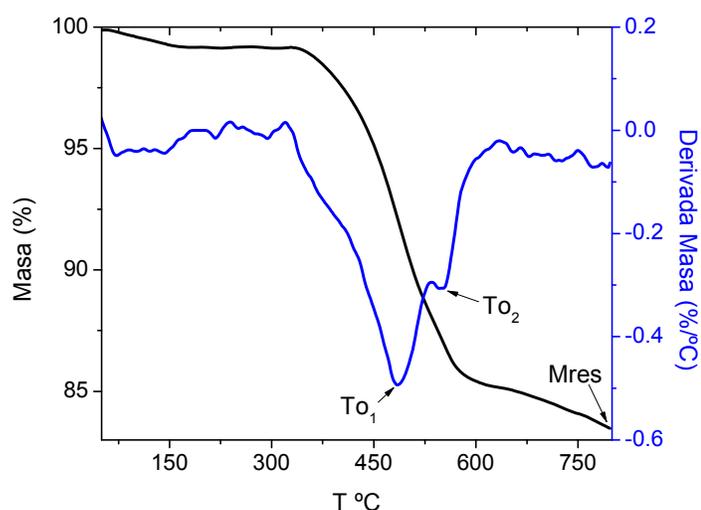


Figura 10: Parámetros que se pueden obtener de la curva de pérdida de masa y de la curva dm/dT de un análisis termogravimétrico.

En el caso particular de carbón depositado sobre catalizadores soportados, cabe mencionar que el cambio de masa en aire puede contener una superposición entre la pérdida de masa debido a la oxidación del carbón a CO_2 gaseoso y a la ganancia de masa debido a la oxidación de los metales del catalizador. Para determinar la pérdida de masa correspondiente a coque se puede acoplar un espectrómetro de masa a la salida de la termobalanza, e identificar la formación de CO_2 en función de la temperatura de la muestra. Integrando la curva de pérdida de masa entre las temperaturas donde se produce CO_2 se puede cuantificar la masa de coque depositada sobre la superficie de los catalizadores.

El equipo utilizado para el análisis de los catalizadores después de la reacción REV fue una termobalanza NETZSCH LUXX STA 409 PC, cuya salida está conectada directamente a un espectrómetro de masa NETZSCH AELOS QMS 403 C. Con este equipo fue posible determinar la curva DTA y además la intensidad de señal generada por CO_2 durante el análisis. La señal de CO_2 entregada por el QMS fue considerada sólo cualitativamente. La rampa de temperatura aumentó entre $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $800\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y se utilizaron entre 10 y 20 mg de muestra.

2.3 Pruebas de Actividad Catalítica

2.3.1 Unidad de Reacción

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron a presión atmosférica en una unidad de reacción que cuenta con los siguientes componentes:

a) Sistema de control de flujos

Este sistema posee 3 rotámetros manuales para controlar los flujos de N_2 , H_2 y O_2 que ingresan al sistema, tanto en el pre-tratamiento de los catalizadores, como durante las pruebas de actividad. Cuenta también con una bomba de jeringa de precisión que controla el flujo de mezcla agua-etanol que ingresa el sistema de reacción.

b) Evaporador de la mezcla agua-etanol

La mezcla líquida agua/etanol y el N_2 , el cual se usa como gas transportador de los reactivos, ingresan al sistema por la parte inferior de un evaporador cilíndrico de pirex, de 100 ml de volumen que opera a 180 °C. Este evaporador está cubierto por una cinta calefactora, cuya temperatura es controlada manualmente por un variador de voltaje, una termocupla tipo K y un visor de temperatura. En su interior contiene bolitas de pirex para facilitar la transferencia de calor. El objetivo de esta etapa es que los reactivos ingresen al reactor en forma gaseosa y diluida por un inerte (N_2).

c) Reactor y unidad de calentamiento

El sistema cuenta con un reactor pistón de lecho fijo, hecho de cuarzo y de forma cilíndrica con 9 mm de diámetro interno y 58 mm de alto. La temperatura del lecho catalítico está controlada por un horno eléctrico abierto de 6 cm de diámetro interno y 38 cm de altura y un controlador de temperatura, el cual está conectado a una termocupla tipo K ubicada en la pared externa del reactor a la altura del lecho catalítico.

d) Condensador de los productos orgánicos

La corriente de salida del reactor se dirige hacia dos etapas consecutivas de condensación con el fin de eliminar los subproductos orgánicos. La primera se realiza en un condensador en forma de espiral con chaqueta, el cual es enfriado por un baño continuo de etanol que opera a -5 °C. La segunda etapa ocurre en un condensador en forma de espiral inmerso en un baño de etanol, el cual es enfriado manualmente mediante la adición de N₂ líquido de forma tal de operar a -50 °C.

e) Toma muestras de productos orgánicos condensables

Para realizar la toma de muestras de los compuestos orgánicos condensables, el sistema cuenta con una serie de válvulas manuales on/off y una válvula de inyección que permiten muestrear en línea la concentración de etanol de la alimentación que sale del evaporador, sin que esta pase por el reactor. Además, es posible muestrear en línea los productos orgánicos de salida del reactor en estado gaseoso. Los productos condensables medidos en este toma muestras fueron acetaldehído, acetona y ácido acético.

f) Toma muestras de productos orgánicos condensados

El condensador que opera a -5 °C tiene una válvula on/off que permite obtener muestras del condensado durante la reacción.

g) Toma muestra de productos no condensables

Después de la segunda etapa de condensación, la corriente de productos, que ya no contiene ningún compuesto condensable, pasa por un toma muestras, luego por un flujómetro de burbuja y finalmente es liberado al ambiente. En el toma muestras se extrae manualmente una inyección de 300 µl, la cual es analizada a través de cromatografía gaseosa y permite cuantificar los moles de H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄ y C₂H₄ presentes en la corriente de productos.

h) Sistema de cintas calefactoras que mantienen todas las tuberías del sistema a 180 °C

El sistema de reacción cuenta con dos cintas calefactoras que operan a 180 °C y cubren las cañerías entre la salida del evaporador y la entrada al reactor, entre la salida del reactor y el toma muestras de productos orgánicos condensables y la cañería por donde se toman muestras de la alimentación. Para controlar la temperatura de las cintas calefactoras se utilizan variadores de voltaje y se monitorea mediante termocuplas tipo K conectadas a visores de temperatura.

i) Sistema de análisis de reactivos y productos

El análisis de los reactivos y productos se realizó a través de cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Autosystem XL Perkin-Elmer. El equipo posee una columna empacada Alltech CTR I y un detector de conductividad térmica (TCD) para determinar los moles de N₂, CO, CO₂, H₂, CH₄ y C₂H₄ presentes en la corriente de salida. Además posee una columna capilar Alltech ECONO-CAP EC –WAX de 1.5 m x 0.53 mm ID x 1.2 μm (Part No. 19653) y un detector por ionización con llama (FID) para determinar los moles de etanol, acetaldehído, acetona y ácido acético tanto en la alimentación como en la corriente de salida del reactor. Para la adquisición de los cromatogramas y su respectivo tratamiento matemático (integración de los peaks) se utilizó el software PeakSimple Chromatography Data System, SRI modelo 202.

En la figura 11 se muestra un diagrama del equipo construido para la reacción REV.

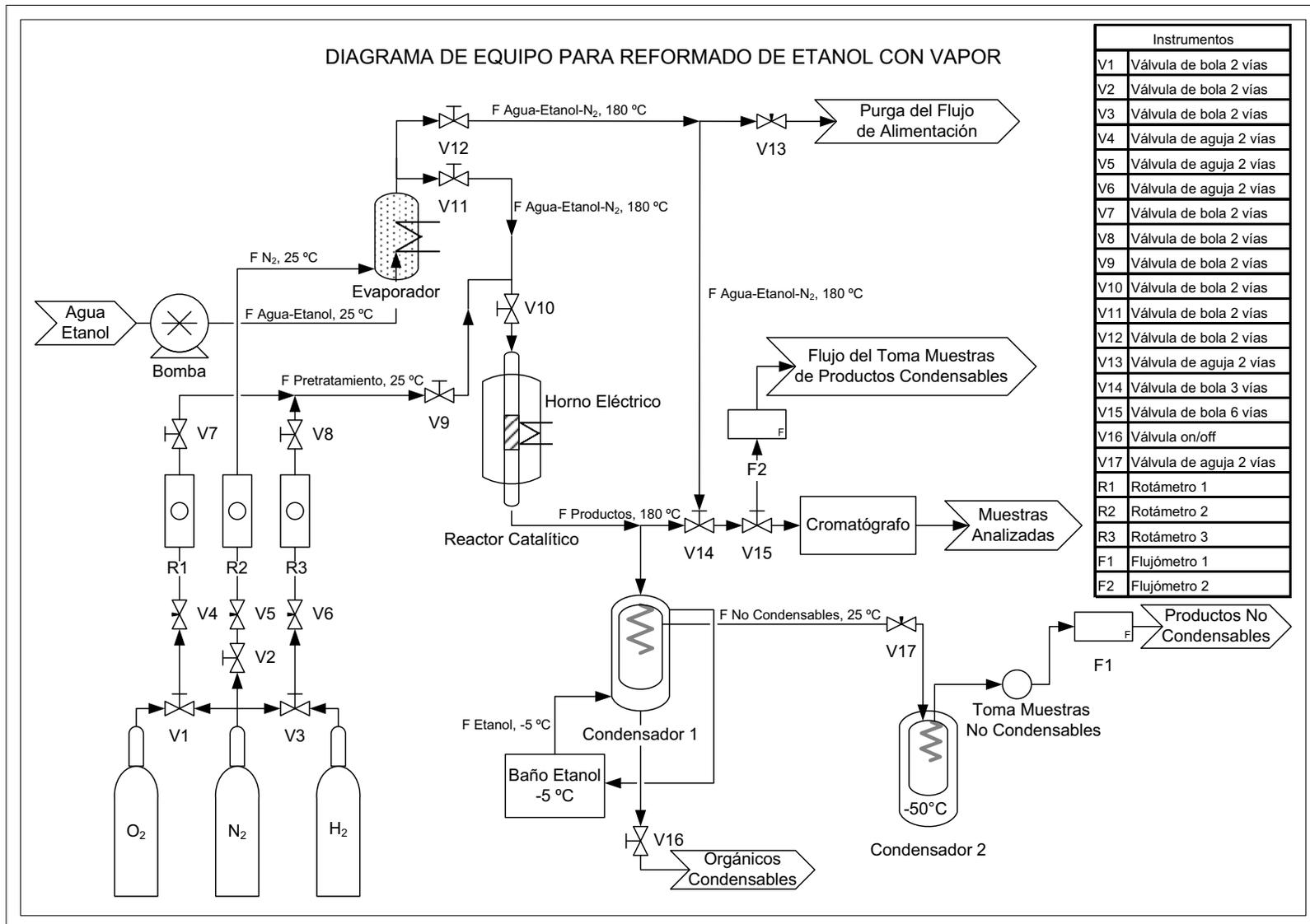


Figura 11: Diagrama de unidad de reacción construida y utilizada en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua

2.3.2 Reducción de los Catalizadores

Previo a la determinación de la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción REV, estos fueron sometidos a un proceso de activación bajo un flujo de 80 ml/min de un gas compuesto por 10% de H₂ en N₂. La finalidad de esta etapa es reducir las especies superficiales de cobalto a Co. La rampa de temperatura que se utilizó para la reducción se observa en la figura 12.

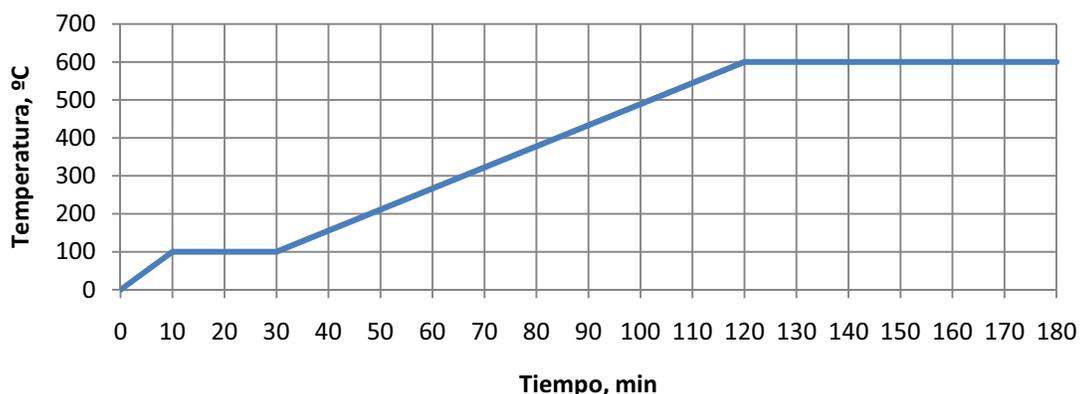


Figura 12: Rampa de temperatura utilizada en la reducción de los catalizadores antes de la medición de la actividad catalítica en la reacción REV.

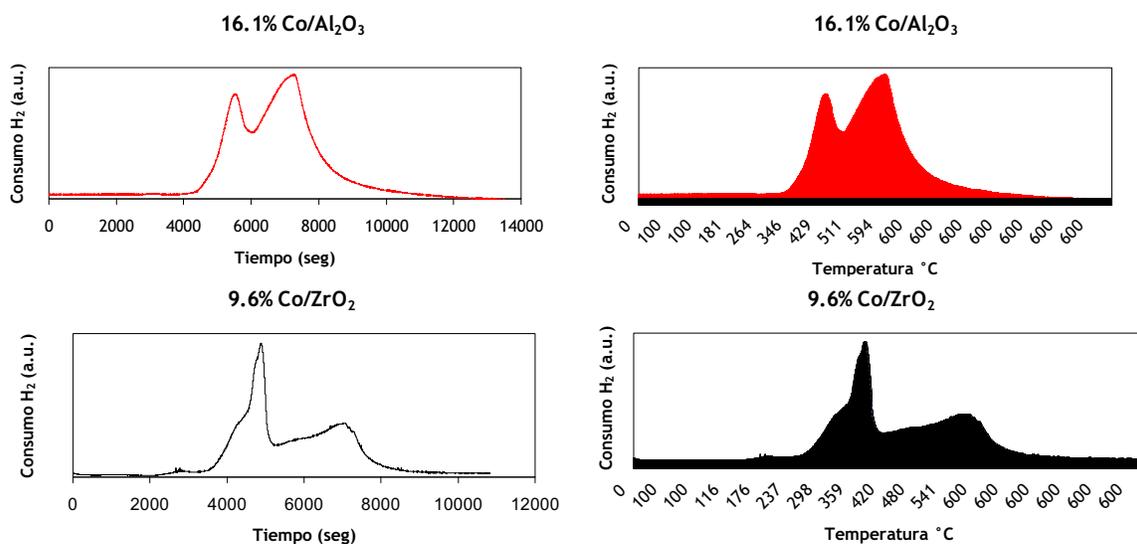


Figura 13: Perfiles de reducción versus tiempo y temperatura para los catalizadores (10)Co/Al₂O₃ y (10)Co/ZrO₂ bajo un flujo de 20 cc/min de una gas al 5%H₂/Ar.

Utilizando estas condiciones se asegura la máxima reducción posible de los catalizadores hasta 600 °C, lo que se comprobó previamente en una prueba de reducción en el equipo de TPR. Los resultados de esta prueba se muestran en la figura 13. Las especies de cobalto que se reducen sólo sobre los 600 °C no podrán ser reducidas con este pre-tratamiento ya que los catalizadores fueron calcinados a 600 °C y se decidió no exponerlos a temperaturas mayores debido a que podrían cambiar su estructura y perder área superficial.

Luego del pre-tratamiento de reducción de los catalizadores, el reactor se enfrió hasta 300 °C bajo un flujo de N₂ extra puro.

2.3.3 Condiciones de Reacción Utilizadas en las Pruebas de Actividad

El lecho catalítico fue depositado en el centro del reactor sobre una cama de lana mineral y para su preparación se utilizó una masa de catalizador de forma tal de cargar 10 mg de Co en todos los experimentos. Los catalizadores fueron utilizados en polvo y en algunos experimentos diluidos con CSi de diámetro de partícula 356 µm (malla 46) y en otros diluidos con SiO₂. Se cargó un volumen de 6 ml de lecho catalítico para satisfacer los requerimientos de:

$$\frac{D_r}{d_p} > 10 \quad y \quad \frac{H}{d_p} > 50$$

donde D_r es el diámetro interno del reactor, d_p es el diámetro de la partícula de catalizador y H es la altura del lecho catalítico^[41]. Estas condiciones son necesarias para asegurar que el reactor tenga un comportamiento cercano a un pistón (diferencial) de lecho fijo utilizado en un sistema de reacción gas-sólido.

El flujo líquido de mezcla agua-etanol fue de 1.2 ml/h, el de N₂ de 65 ml/min y la evaporación de la alimentación se realizó a 180 °C. De esta forma se logró que la razón

molar de la mezcla de $N_2:H_2O:EtOH$ que ingresó al reactor fuese de 37.1:10:1. La velocidad espacial GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) fue de 995 h^{-1} . Estas condiciones fueron determinadas luego de un estudio para evitar problemas de difusión en la película externa de las partículas del lecho catalítico e interna del pellet de catalizador (ver Apéndice B).

Para todos los catalizadores preparados y soportes puros se realizaron pruebas de actividad y selectividad en la reacción REV. Se tomaron muestras de los productos a $300\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ seguido por una prueba de estabilidad de 1 hr a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente con el mejor catalizador Co/ZrO_2 y con el segundo mejor catalizador en la reacción REV (que en este caso fueron $(10)Co/ZrO_2$ y $(5)Co/SiO_2$) se realizaron pruebas variando la razón molar agua/etanol de 10 a 5.8 y 3.5, cambiando el pre-tratamiento de reducción a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por oxidación a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente se realizó una prueba de estabilidad por 13 horas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ con ambos catalizadores.

3 RESULTADOS

Las caracterizaciones y los resultados cinéticos en la reacción REV obtenidos para los catalizadores de cobalto soportados en sílice, alúmina y circonia se muestran en este capítulo.

3.1 Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente ICP-AES

Para determinar el porcentaje másico de cobalto en los distintos catalizadores preparados mediante impregnación, se utilizó la técnica ICP-AES. La carga nominal de los catalizadores y los resultados de éste análisis se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Cargas másicas nominales de cobalto y cargas obtenidas a través de ICP-AES de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 .

Catalizador	Carga Nominal de Co, %	Carga ICP-AES de Co, %
(1)Co/ ZrO_2	1.1	1.1
(5)Co/ ZrO_2	5.1	4.6
(10)Co/ ZrO_2	9.6	9.4
(1)Co/ SiO_2	1.8	1.7
(5)Co/ SiO_2	8.4	7.9
(10)Co/ SiO_2	15.0	12.1
(1)Co/ Al_2O_3	2.0	1.9
(5)Co/ Al_2O_3	9.0	8.5
(10)Co/ Al_2O_3	16.1	15.8

En la mayoría de los catalizadores preparados la diferencia entre la carga nominal y la obtenida mediante ICP-AES es menor a 6%, exceptuando los catalizadores (5)Co/ ZrO_2 y (10)Co/ SiO_2 que tienen una diferencia de 9.8% y 19% respectivamente.

3.2 Adsorción de N₂ para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro

En la tabla 5 se muestran los resultados de área superficial BET de todos los catalizadores y soportes preparados, y los volúmenes y diámetros de poro de los catalizadores de menor y mayor carga de cobalto por soporte.

Tabla 5: Área superficial, volumen de poro y diámetro de poro medidos a través del método de adsorción de N₂ BET.

Catalizador	Área BET [m ² /g]	Volumen Poro [ml/g]	Diámetro poro [Å]
ZrO ₂	112.7	-	-
(1)Co/ZrO ₂	99.8	0.148	42.4
(5)Co/ZrO ₂	86.8	-	-
(10)Co/ZrO ₂	79.3	0.107	38.2
SiO ₂	190.3	-	-
(1)Co/SiO ₂	203.8	1.333	243.5
(5)Co/SiO ₂	176.6	-	-
(10)Co/SiO ₂	143.1	0.926	241.7
Al ₂ O ₃	211.0	-	-
(1)Co/Al ₂ O ₃	200.1	0.498	69.8
(5)Co/Al ₂ O ₃	163.1	-	-
(10)Co/Al ₂ O ₃	149.9	0.342	65.4

En todos los sistemas preparados se observa que el área superficial, volumen y diámetro de poro disminuyen con el aumento de la cantidad de átomos de cobalto depositados en la superficie de los soportes. Esto se debe a que el cobalto se deposita en el interior de los poros del soporte disminuyendo así su volumen y diámetro y de esta forma el área superficial total del catalizador. Además el volumen y diámetro de poro disminuyen según el soporte utilizado de la forma SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂.

3.3 Reducción por Temperatura Programada TPR

Los perfiles de reducción TPR de los catalizadores Co/SiO_2 , Co/ZrO_2 y $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ se muestran en la figura 14. Estos perfiles se obtuvieron utilizando 50 mg de muestra, que fue calentada entre 25 °C y 700 °C con una rampa de 5°C/min bajo un flujo de 30 ml/min de una mezcla 5% H_2/Ar .

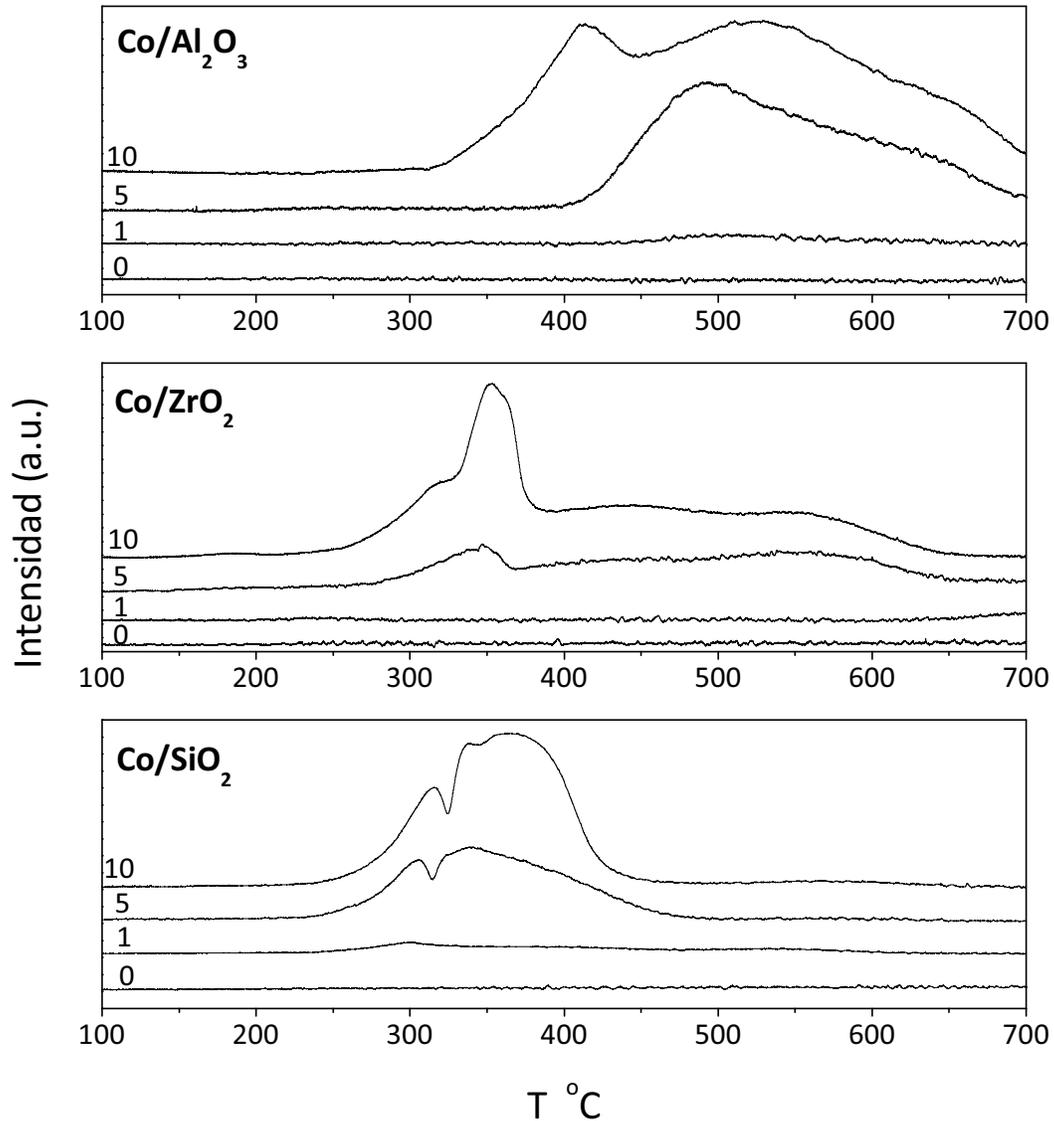


Figura 14: Perfiles de reducción por temperatura programada de catalizadores Co/ZrO_2 , Co/SiO_2 y $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$. Al inicio de cada perfil se indica el número de átomos de cobalto por nm^2 de soporte de cada catalizador.

Se observa que en todos los TPR reportados en la literatura (tablas 22, 23, 24 y 25 del Apéndice J) existen al menos 2 picos de reducción, los cuales son atribuidos a la reducción de la especie Co_3O_4 en dos etapas, una primera donde el Co^{+3} se reduce a Co^{+2} y una segunda donde el Co^{+2} se reduce a Co , mediante las siguientes reacciones^[42]:



La forma de los perfiles TPR mostrados en la figura 14 coincide con las tendencias reportadas anteriormente para cada sistema Co/SiO_2 , Co/ZrO_2 y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En el caso de SiO_2 y ZrO_2 de baja área superficial, el primer pico de reducción se encuentra generalmente cercano a los 300 °C y el segundo entre los 300 °C y 400 °C. Estas temperaturas son similares a las temperaturas a las que se reduce el Co_3O_4 bulk, lo que sugiere una baja interacción metal soporte. En el caso de la Al_2O_3 el primer pico se encuentra generalmente entre los 300 °C y 400 °C y el segundo entre los 400 °C y 600 °C o más, debido a una mayor interacción-metal soporte. Los perfiles TPR de los catalizadores (5)Co/ Al_2O_3 y (1)Co/ Al_2O_3 comienzan su reducción sobre los 400 °C, lo que sugiere un aumento importante de la interacción metal soporte a medida que disminuye la carga de cobalto sobre este soporte. En el caso de la ZrO_2 , en la literatura (ver Apéndice J) se observa que a medida que aumenta el área superficial, la interacción metal-soporte aumenta, observándose que el segundo pico de reducción sobrepasa los 400 °C, llegando hasta 600 °C o más.

3.3.1 Determinación del Consumo de H_2

En la figura 15 se muestra para cada sistema Co/SiO_2 , Co/ZrO_2 y $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, una correlación entre el área bajo los perfiles TPR y la carga másica de cobalto de cada catalizador, considerando además que a cero carga de cobalto el área bajo el perfil debe ser cero. La serie Co/SiO_2 presenta un comportamiento lineal, mientras que las series $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Co/ZrO_2 muestran que a bajas cargas de Co los valores nominales se alejan bastante de los

valores estimados por la correlación. El cálculo de la razón entre la carga de cobalto estimada por la correlación de la figura 15 y la carga nominal para los catalizadores (1)/Co/ZrO₂, (1)Co/Al₂O₃ y (1)Co/SiO₂ fue 0.37, 0.40 y 0.98 respectivamente, lo que podría implicar que la reducción de los óxidos de cobalto no fue siempre completa en los sistemas Co/ZrO₂ y Co/Al₂O₃

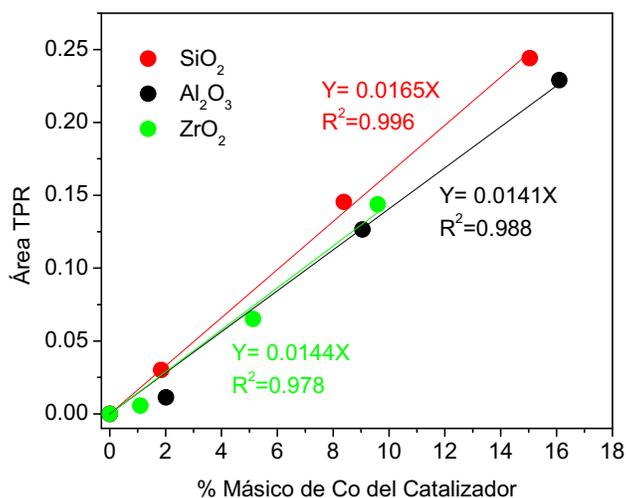


Figura 15: Correlación para cada soporte entre el área bajo el perfil TPR y el porcentaje másico de Co del catalizador.

Tabla 6: Moles de hidrógeno atómico (H) consumidos durante el TPR por mol de cobalto cargado.

Catalizador	$\frac{\text{mol H Consumido}}{\text{mol Co Cargado}}$
(10)Co/SiO ₂	1.86
(5)Co/SiO ₂	1.99
(1)Co/SiO ₂	2.09
(10)Co/Al ₂ O ₃	1.63
(5)Co/Al ₂ O ₃	1.60
(1)Co/Al ₂ O ₃	0.65
(10)Co/ZrO ₂	1.72
(5)Co/ZrO ₂	1.46
(1)Co/ZrO ₂	0.61

El área bajo la curva del perfil TPR representa la cantidad de H₂ consumido durante el análisis, lo que permite determinar la relación entre moles de hidrógeno atómico (H) consumidos por cada mol de cobalto cargado en el experimento. En la tabla 6 se muestran estos resultados. En base a estos dos análisis se puede decir que el grado de reducibilidad de los catalizadores varía según el soporte en el orden Co/SiO₂, > Co/ZrO₂ ≈ Co/Al₂O₃.

3.3.2 Deconvolución de los Perfiles TPR

Para explicar los distintos consumos de H₂ por mol de cobalto cargado en cada catalizador se deben considerar al menos dos factores. Uno es que no todo el cobalto haya sido reducido durante el TPR y otro es la formación de distintas especies de cobalto en cada soporte, ya que esto influye en los moles de H₂ requeridos para reducir completamente estas especies a Co. Para un mejor análisis de estos dos factores se realizó una deconvolución de los perfiles TPR (ver figura 36 en el Apéndice D) y así se determinaron los distintos picos de reducción, la temperatura a la cual ocurren y el porcentaje que representa cada uno del área total de perfil (ver tablas 7, 8 y 9).

En los catalizadores (10)Co/ZrO₂ y (5)Co/ZrO₂ se observa la especie Co₃O₄ con tres picos de reducción entre 320 °C y 390 °C y dos hombros entre los 400 °C y 600 °C . Los hombros corresponden a la reducción de la especie CoO a Co, la cual fue generada en la reducción de la especie Co₃O₄ y presenta una mayor interacción metal-soporte^{[31][43]}. En los catalizadores (10)Co/ZrO₂ y (5)Co/ZrO₂ la especie Co₃O₄ representa el 100% del consumo de H₂. De este consumo total, los hombros observados a altas temperaturas representan un 65.5% para el catalizador (10)Co/ZrO₂ y un 76.4% para el catalizador (5)Co/ZrO₂, lo que muestra un aumento de la interacción metal-soporte a medida que disminuye la carga de cobalto. En el catalizador (1)Co/ZrO₂ no se detectó la especie Co₃O₄. La presencia de especies mixtas Co-ZrO₂ generadas por una fuerte interacción metal-soporte, no se descarta, sin embargo no se observó su reducción a temperaturas inferiores a 700 °C.

Tabla 7: Temperatura y % del área total del TPR de cada pico obtenido mediante deconvolución para los catalizadores Co/ZrO₂.

Catalizador	Peak 1		Peak 2		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5		Peak 6		Peak 7	
	T °C	% Área														
(10)Co/ZrO ₂	-	-	325	18.6	350	9.2	364	6.6	439	44.4	557	21.2				
(5)Co/ZrO ₂	-	.	-	-	344	22.1	384	1.5	435	45.9	567	30.5				
(1)Co/ZrO ₂	240	16.3	-	-					451	29.2			636	2.6	705	51.9

En la serie de catalizadores Co/SiO₂ se observa la especie Co₃O₄ con tres picos de reducción entre los 270 °C y 450 °C y un hombro que se extiende sobre los 540 °C. Este hombro corresponde a la reducción de la especie CoO a Co, la cual fue generada en la reducción de la especie Co₃O₄ y presenta una mayor interacción metal soporte^[31]. Las especies Co-SiO₂ se reducen a temperaturas mayores a 800 °C^{[31][44]}. En todos los catalizadores Co/SiO₂ preparados, la especie Co₃O₄ representa el 100% del consumo de H₂. De este consumo, el hombro observado sobre los 540 °C corresponde solamente a un 3% en los catalizadores (10)Co/SiO₂ y (5)Co/SiO₂, y a un 19.5% en el catalizador (1)Co/SiO₂, lo que implica que la interacción metal soporte en los catalizadores Co/SiO₂ aumenta con la disminución de la carga másica de cobalto.

Tabla 8: Temperatura y % del área total del TPR de cada pico obtenido mediante deconvolución para los catalizadores Co/SiO₂.

Catalizador	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4	
	T °C	% Área						
(10)Co/SiO ₂	313	14.6	334	16.5	383	65.5	561	3.4
(5)Co/SiO ₂	305	24.5	324	18.5	373	54	565	3
(1)Co/SiO ₂	297	13.7	-	-	371	66.7	543	19.5

En la serie de catalizadores Co/Al₂O₃ se observa un fuerte desplazamiento del primer pico de reducción hacia menores temperaturas a medida que aumenta la carga de cobalto del catalizador. El catalizador (10)Co/Al₂O₃ se comienza a reducir alrededor de los 320 °C con un máximo a los 410 °C, mientras que los catalizadores (5)Co/Al₂O₃ y (1)Co/Al₂O₃ lo hacen sobre los 360 °C, con un máximo alrededor de los 500 °C. En todos los catalizadores

Co/Al₂O₃ preparados, la especie Co₃O₄ representa el 100% del consumo de H₂. El desplazamiento de las temperaturas de reducción en este caso puede ser explicado en base a un estudio realizado por G. Jacobs *et al.*^[31], quienes determinaron que al aumentar la carga de cobalto en catalizadores Co/Al₂O₃ el primer pico, correspondiente a la reducción de la especie Co₃O₄ a CoO, se desplaza hacia menores temperaturas ya que la fuerte interacción metal-soporte se debilita al formarse cristales de Co₃O₄ de mayor tamaño. El segundo pico se desplaza de la misma forma que el primero y corresponde a la reducción de la especie CoO a Co. Solamente en el catalizador (10)Co/Al₂O₃ se observó un hombro a los 655°C que también corresponde a la reducción del CoO. La reducción de las especies Co-Al₂O₃ ocurre a temperaturas superiores a 800 °C^[45], por lo que no se ven en estos perfiles TPR.

Tabla 9: Temperatura y % del área total del TPR de cada pico obtenido mediante deconvolución para los catalizadores Co/Al₂O₃.

Catalizador	Peak 1		Peak 2		Peak 3	
	T °C	% Área	T °C	% Área	T °C	% Área
(10)Co/Al ₂ O ₃	410	14.5	521	80.9	655	4.6
(5)Co/Al ₂ O ₃	489	57.1	601	42.9		
(1)Co/Al ₂ O ₃	506	75.1	628	24.9		

3.4 Difracción de Rayos X DRX

La figura 16 muestra los diferentes difractogramas obtenidos para cada catalizador con las señales de Co_3O_4 , Al_2O_3 y ZrO_2 identificadas.

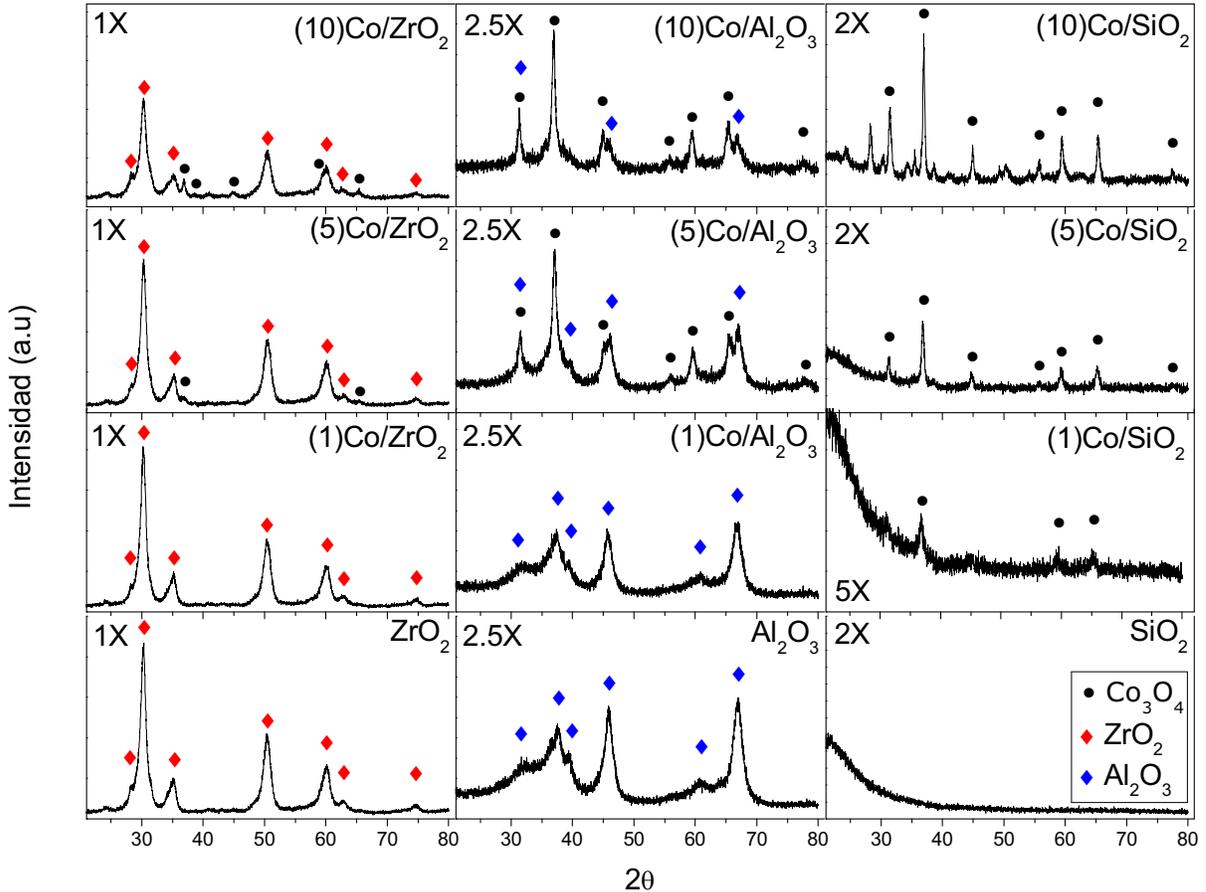


Figura 16: Perfiles de difracción rayos X de los soportes y catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/SiO_2 y Co/ZrO_2

Los difractogramas fueron obtenidos entre valores del ángulo 2θ 20° y 80° . Los picos de mayor intensidad correspondientes a la especie Co_3O_4 se encuentran en 2θ 31.3° , 36.9° , 44.8° , 59.4° y 65.2° . Esta especie fue identificada en siete de los nueve catalizadores analizados, siendo las muestras (1)Co/ ZrO_2 y (1)Co/ Al_2O_3 las únicas en las que sólo se pudo identificar la presencia del soporte. Dado que esta técnica permite ver cristales de diámetro mayor a 4 nm, no es posible descartar la presencia de Co_3O_4 en estos dos catalizadores. En conjunto con el análisis de los perfiles TPR, se puede decir, que el catalizador (1)Co/ Al_2O_3 contiene la especie Co_3O_4 pero con partículas de diámetro menor

a 4 nm, mientras que para el catalizador (1)Co/ZrO₂ no se puede descartar que exista Co₃O₄ pero no se ha logrado determinar la especie ni a través de difracción rayos X ni de TPR.

La circonia utilizada como soporte muestra una estructura mayoritariamente tetragonal con picos a 2θ 30.3°, 34.9°, 50.4°, 60.0°, 62.9° y 74.4°. D.H Aguilar *et al.* proponen que la presencia de la fase monoclinica comienza a aparecer a temperaturas de calcinación mayores a 443 °C, pero no es detectada mediante DRX debido a que el tamaño de grano es menor que el de la fase tetragonal^[16].

La alúmina utilizada (γ -Al₂O₃) muestra picos de difracción a 2θ 37.63°, 39.52°, 45.9°, 60.95° y 67.09°^[46], que corresponde a una estructura cúbica centrada en la cara con iones de Al⁺³ en posiciones octaédricas ordenadas y Al⁺² en posiciones tetraédricas defectuosas.

La sílice utilizada es amorfa y por ello no presenta ningún pico de difracción. El catalizador (10)Co/SiO₂ presenta picos de difracción correspondientes a la especie Co₃O₄ y otros no identificados.

3.4.1 Determinación del Tamaño de Partícula de Co₃O₄ y Dispersión de los Catalizadores

En la tabla 10 se muestran los diámetros de partículas de Co₃O₄ obtenidos mediante la ecuación de Scherrer, donde se observa que para iguales cargas de Co por área superficial de soporte, el diámetro de partícula (L) disminuye según el tipo de soporte de la forma $L_{SiO_2} > L_{Al_2O_3} > L_{ZrO_2}$. En el caso de los catalizadores (1)Co/ZrO₂ y (1)Co/Al₂O₃ podemos decir que si existiesen partículas de Co₃O₄ éstas tienen un tamaño menor a 4 nm, lo que es menor al diámetro estimado para el catalizador (1)Co/SiO₂. Esto implica que el diámetro en la SiO₂ es mayor que en los otros dos soportes, pero no se puede concluir respecto a la relación entre Al₂O₃ y ZrO₂.

Tabla 10: Estimación del diámetro de partícula de Co_3O_4 utilizando la ecuación de Scherrer.

Catalizador	$L_{1/2}$ nm	L_i nm
(10)Co/ZrO ₂	11.3	10.6
(5)Co/ZrO ₂	9.5	8.9
(10)Co/SiO ₂	19.2	17.1
(5)Co/SiO ₂	14.2	13.8
(1)Co/SiO ₂	6.3	5.9
(10)Co/Al ₂ O ₃	12.8	12.0
(5)Co/Al ₂ O ₃	10.8	10.2

En tabla 10 $L_{1/2}$ y L_i son los diámetros promedio de las partículas de Co_3O_4 obtenidos a partir de $\beta_{1/2}$ y β_i respectivamente (ver Apéndice F). A partir de L_i del óxido Co_3O_4 se obtuvo el diámetro de partícula para el Co y con ello la dispersión de cada catalizador, las que se muestran en la figura 17 (ver en Apéndice G el detalle de los cálculos). Se observa que en catalizadores con la misma cantidad de cobalto por área de soporte, la dispersión aumenta según el soporte de forma $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2$. En el caso de los catalizadores (1)Co/ZrO₂ y (1)Co/Al₂O₃, si existiesen partículas de Co_3O_4 la dispersión debería ser mayor a 21.6% (dispersión del catalizador (1)Co/SiO₂). Para el cálculo de la dispersión se utilizó β_i .

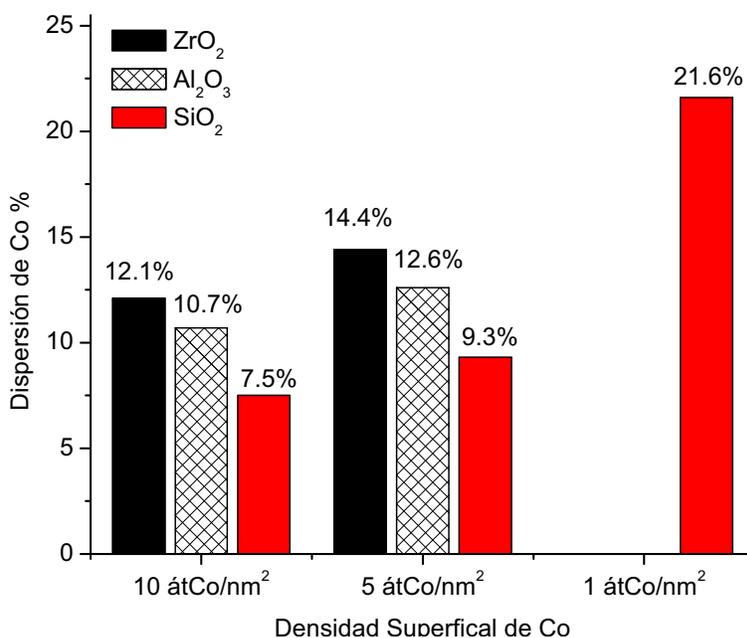


Figura 17: Dispersión de catalizadores soportados de cobalto obtenidas a partir de los perfiles DRX.

El cálculo de estas dispersiones considera solamente la disminución de tamaño de la partícula de Co_3O_4 a Co (con estructura fcc) debido a la pérdida de oxígeno (ver apéndice G). Sin embargo, estudios sobre el efecto del método de preparación y de la temperatura de reducción en el tamaño de partículas de $\text{Ni}^{[47]}$ sobre catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostraron que el tamaño de partícula de metal reducido aumenta con la temperatura de reducción y con la disminución de la interacción metal-soporte, debido a que las partículas de Ni migran sobre el soporte y se aglomeran.

En el presente estudio no se determinaron experimentalmente los tamaños de partícula de Co después de la reducción de los catalizadores, por eso los resultados mostrados en la figura 17 son solamente una aproximación. En base a la baja interacción metal-soporte mostrada por la SiO_2 en comparación a la ZrO_2 y a la Al_2O_3 , se espera que la diferencia entre las dispersiones reales entre los catalizadores Co/SiO_2 respecto a los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Co/ZrO_2 sean mayores que las mostradas en la figura 17. No se puede predecir una relación entre las dispersiones finales de los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Co/ZrO_2 ya que ambos generan una interacción-metal soporte importante y además los tamaños de partícula de Co_3O_4 no difieren mayormente.

3.5 Desempeño de Catalizadores Soportados de Cobalto en la Reacción REV

3.5.1 Efecto del Soporte en el Desempeño de Catalizadores de Co en la Reacción REV

Para estudiar el efecto del soporte en el desempeño en la reacción REV de catalizadores de cobalto soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2 , se realizaron pruebas cinéticas entre 300 °C y 600 °C. Se mantuvieron constantes la razón molar agua/etanol ($A/E=10$), la velocidad espacial en estado gaseoso ($\text{GHSV} = 995 \text{ h}^{-1}$), la masa de cobalto en el reactor (10 mg) y el volumen del lecho catalítico (6 ml).

La conversión de etanol " X_{Etanol} " en cada experimento se calculó a partir de las áreas de etanol obtenidas en los cromatogramas haciendo el siguiente cálculo:

$$X_{\text{Etanol}} (\%) = \frac{\text{Área}_e - \text{Área}_s}{\text{Área}_e} \cdot 100$$

Para todos los productos medidos durante la reacción REV (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , CH_3COH , CH_3COCH_3 y CH_3COOH) la selectividad " S_i " se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$S_i = \frac{F_i}{F_{\text{etanol}}^0 \cdot X_{\text{etanol}}}$$

donde " X_{etanol} " es la conversión de etanol, " F_{etanol}^0 " es el flujo molar de entrada de etanol y " F_i " es el flujo molar de salida del compuesto " i ".

En la figura 18 se observan las conversiones de etanol y selectividades hacia H_2 , CO_2 , CH_4 y CO obtenidas al utilizar catalizadores con $10 [\text{átm Co}/\text{nm}^2_{\text{soporte}}]$ soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2 . El desempeño en la reacción REV de los tres catalizadores es similar, los cuales

alcanzan un 100% de conversión de etanol a los 500 °C. Los catalizadores (10)Co/ZrO₂ y (10)Co/SiO₂ muestran una selectividad máxima hacia H₂ y CO₂ a los 600 °C de 5.1 y 1.6 [mol/mol etanol_{convertido}] respectivamente. A temperaturas menores a 600 °C el catalizador (10)Co/SiO₂ presenta las mayores selectividades hacia CH₄ seguido por (10)Co/ZrO₂. A los 600 °C la producción de monóxido de carbono alcanza un valor cercano a 0.3 [mol/mol etanol_{convertido}] en los tres catalizadores. El catalizador (10)Co/Al₂O₃ presenta una selectividad hacia H₂ y CO₂ levemente menor que los otros dos catalizadores en todo el rango de temperatura estudiado.

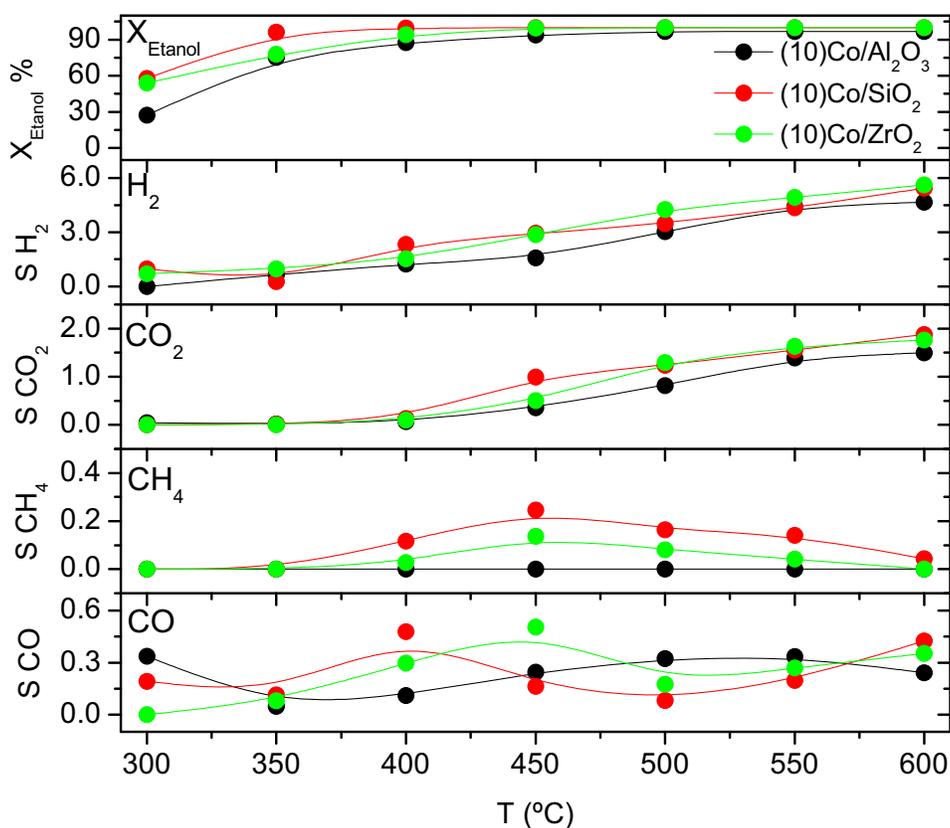


Figura 18: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas durante la reacción REV utilizando catalizadores con 10 [átm Co/nm² soporte], razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 · h⁻¹·gCo⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg.

En la figura 19 se observan las conversiones de etanol y selectividades hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO obtenidas al utilizar catalizadores con 5 [átm Co/nm² soporte] soportados sobre Al₂O₃,

SiO₂ y ZrO₂. La conversión de etanol alcanza el 100% a los 500 °C en todos los catalizadores utilizados. El catalizador (5)Co/SiO₂ presenta la mayor selectividad hacia la formación de H₂, CO₂, CO y CH₄ en el rango de temperatura estudiado, y a los 450 °C se produce un máximo en la selectividad hacia CH₄ y CO, las cuales descienden respectivamente hasta 0.18 y 0.3 [mol/mol etanol_{convertido}] a los 600 °C. A esta misma temperatura, la selectividad hacia H₂ es 5.1 [mol/mol etanol_{convertido}] y hacia CO₂ es 1.6 [mol/mol etanol_{convertido}], valores notablemente superiores respecto a los catalizadores (5)Co/ZrO₂ y (5)Co/Al₂O₃, los cuales nos superan los 3 moles de H₂ y 1 mol de CO₂ por cada mol de etanol convertido.

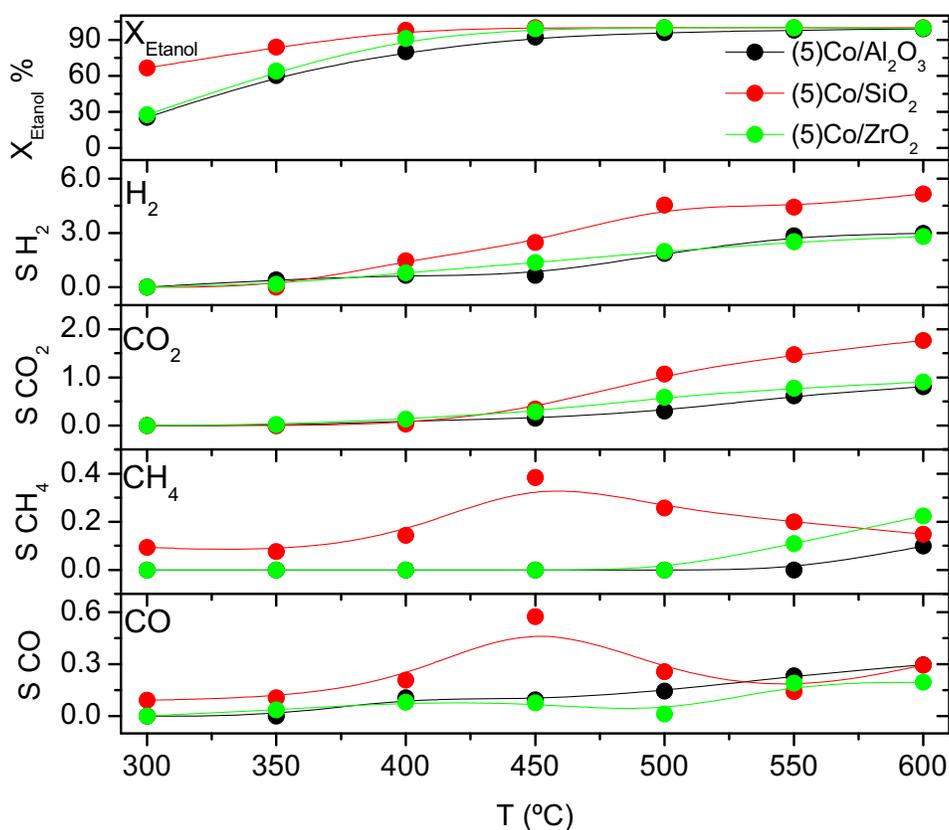


Figura 19: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas durante la reacción REV utilizando catalizadores con 5 [átm Co/nm² soporte], razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 · h⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg.

En la figura 20 se observan las conversiones de etanol y selectividades hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO obtenidas al utilizar catalizadores con 1 [átm Co/nm² soporte] soportados sobre Al₂O₃,

SiO₂ y ZrO₂. La conversión de etanol alcanza el 100% a los 450 °C en todos los catalizadores. El catalizador (1)Co/ZrO₂ presenta selectividades bajas hacia H₂, CO₂ y CO, llegando a los 600 °C a máximos de 1.6, 0.55 y 0.1 [mol/mol etanol_{convertido}] respectivamente. La selectividad hacia CH₄ a 600 °C es mayor que en los catalizadores (1)Co/SiO₂ y (1)Co/Al₂O₃ llegando a un valor de 0.41 [mol/mol etanol_{convertido}]. El catalizador con 1 [átm Co/nm²_{soporte}] que presenta el mejor desempeño a 600 °C es (1)Co/SiO₂, el cual alcanza selectividades hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO de 4.7, 1.6, 0.25 y 2.5 [mol/mol etanol_{convertido}] respectivamente. Al utilizar el catalizador (1)Co/Al₂O₃ no se detectó producción de H₂, CO₂, CH₄ y CO a ninguna de las temperaturas estudiadas.

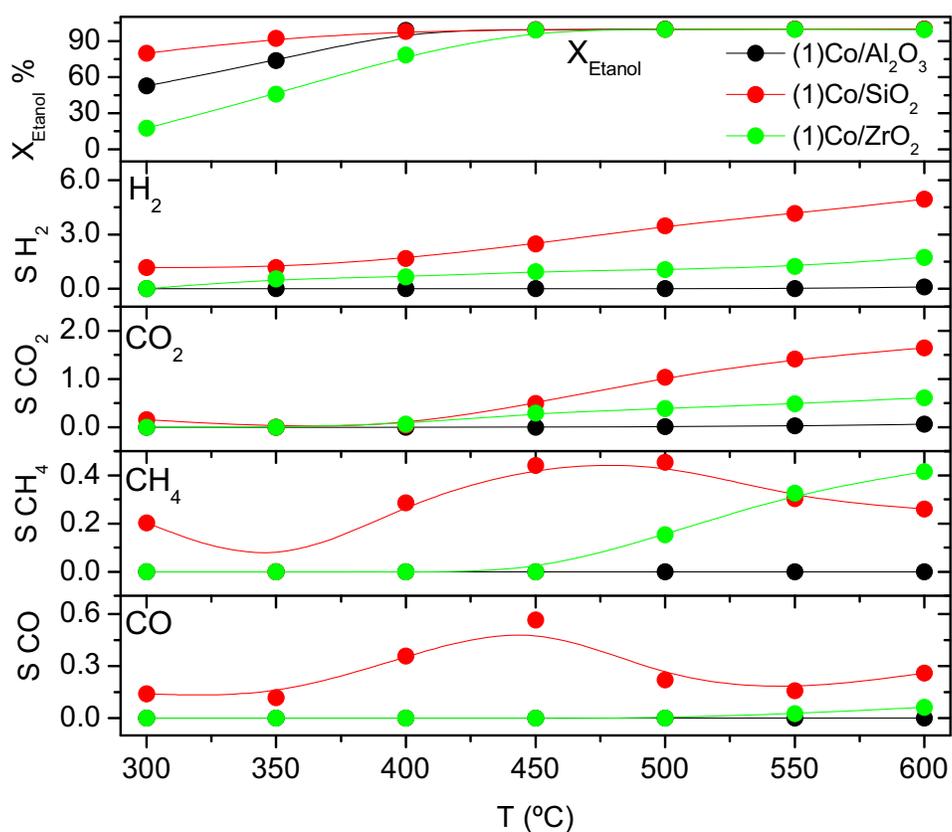


Figura 20: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas durante la reacción REV utilizando catalizadores con 1 [átm Co/nm²_{soporte}], razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg.

3.5.2 Efecto de la Carga de Co en el Desempeño de Catalizadores en la Reacción REV

Durante las experiencias mostradas en las figuras 18, 19 y 20 se determinaron también las selectividades hacia los compuestos orgánicos etileno (C_2H_4), acetaldehído (CH_3CHO), acetona (CH_3COCH_3) y ácido acético (CH_3COOH). Al analizar el efecto del soporte en la formación de los distintos compuestos orgánicos junto con la producción de H_2 , CO_2 , CH_4 y CO , se pueden determinar las vías de reacción que ocurren en cada uno de ellos y el efecto que el aumento de la carga de cobalto va teniendo en estas vías.

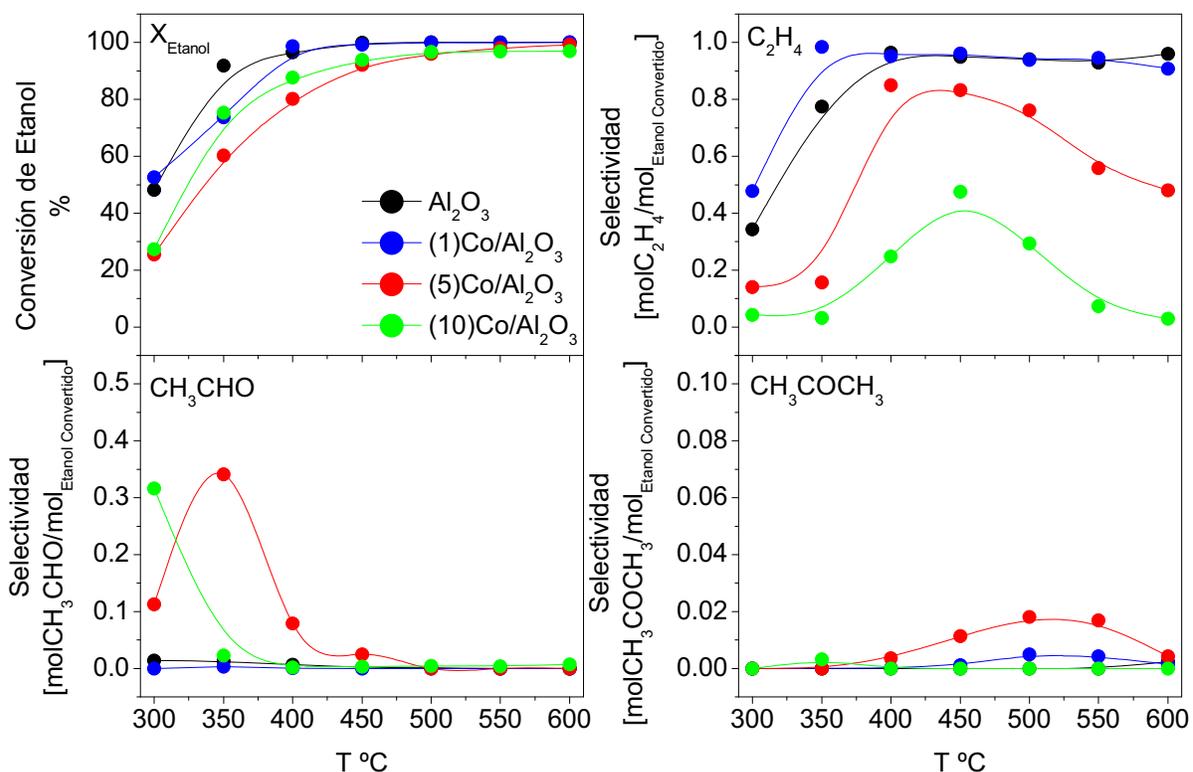


Figura 21: Conversión de etanol y selectividad hacia etileno, acetaldehído y acetona en unidades de $[mol/mol \text{ etanol}_{\text{convertido}}]$ obtenidas durante la reacción REV utilizando catalizadores Co/Al_2O_3 , razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h^{-1} y masa de cobalto = 10 mg.

La figura 21 muestra la conversión de etanol y selectividad hacia etileno, acetaldehído y acetona del soporte Al_2O_3 y de los catalizadores $(10)Co/Al_2O_3$, $(5)Co/Al_2O_3$ y $(1)Co/Al_2O_3$. En todos los casos la conversión de etanol alcanza valores cercanos al 100% a los 500 °C.

La selectividad hacia etileno aumenta con la disminución de la carga de cobalto, llegando a valores de 1 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ al utilizar el soporte puro y el catalizador (1)Co/Al₂O₃. Al operar a temperaturas inferiores a 400 °C se observa selectividad hacia acetaldehído en los catalizadores (10)Co/Al₂O₃ y (5)Co/Al₂O₃ con un valor máximo de 0.35 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ para el catalizador (5)Co/Al₂O₃. Se detectó la presencia de acetona pero en cantidades muy bajas, con valores máximos de 0.025 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$. En todo el rango de temperatura estudiado no se observa ácido acético y al llegar a los 600 °C el único orgánico que se produce es etileno.

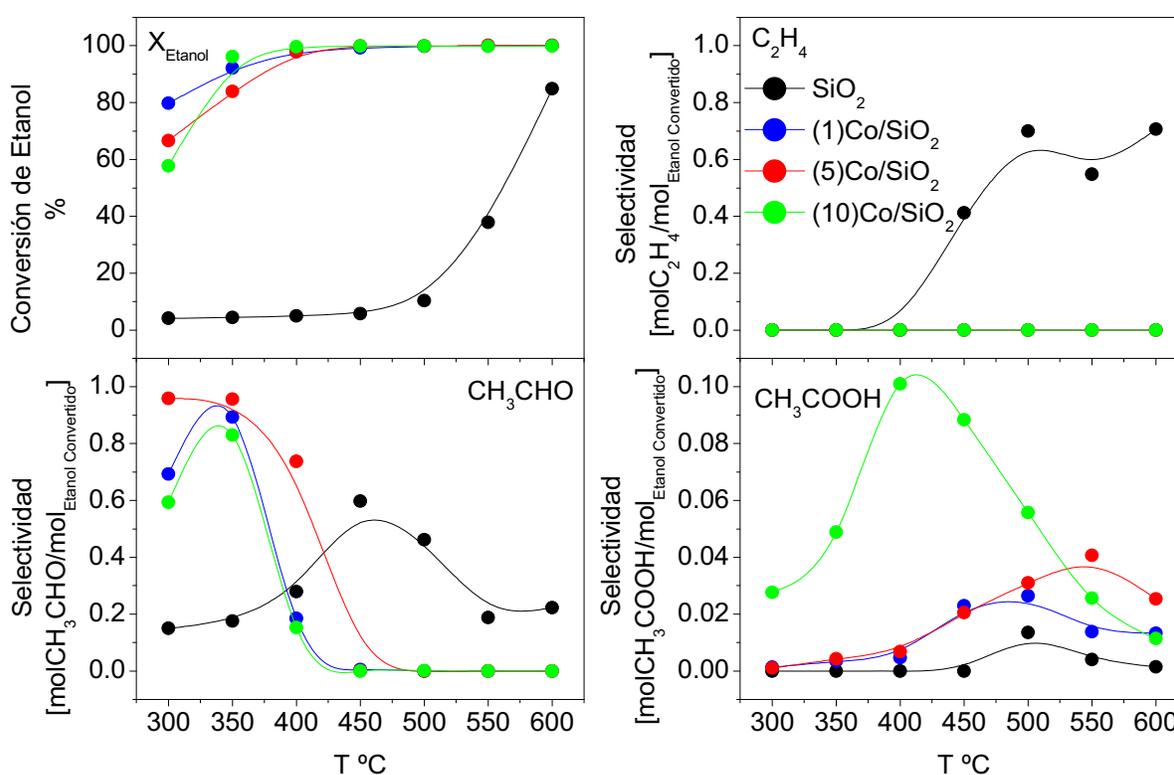


Figura 22: Conversión de etanol y selectividad hacia etileno, acetaldehído y ácido acético en unidades de $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ obtenidas durante la reacción REV utilizando catalizadores Co/SiO₂, razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg.

En la figura 22 se observa que la conversión de etanol en todos los catalizadores Co/SiO₂ llega al 100% a los 400 °C, mientras que el soporte puro apenas alcanza el 85% a los 600 °C. No se observa producción de etileno en ninguno de los catalizadores, pero el

soporte presenta una selectividad máxima de 0.7 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ a los 600 °C. A temperaturas inferiores a 450 °C se obtienen altas selectividades hacia acetaldehído, llegando en todos los catalizadores a valores sobre 0.8 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$. La SiO_2 pura presenta una selectividad menor hacia acetaldehído con un máximo de 0.2 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ a los 600 °C. Se detectó producción de ácido acético con selectividades inferiores a 0.1 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$, la cual disminuye en proporción con la carga másica de cobalto. No hubo producción de acetona en todo el rango de temperatura estudiado y al llegar a los 600 °C se detectan selectividades muy bajas hacia ácido acético.

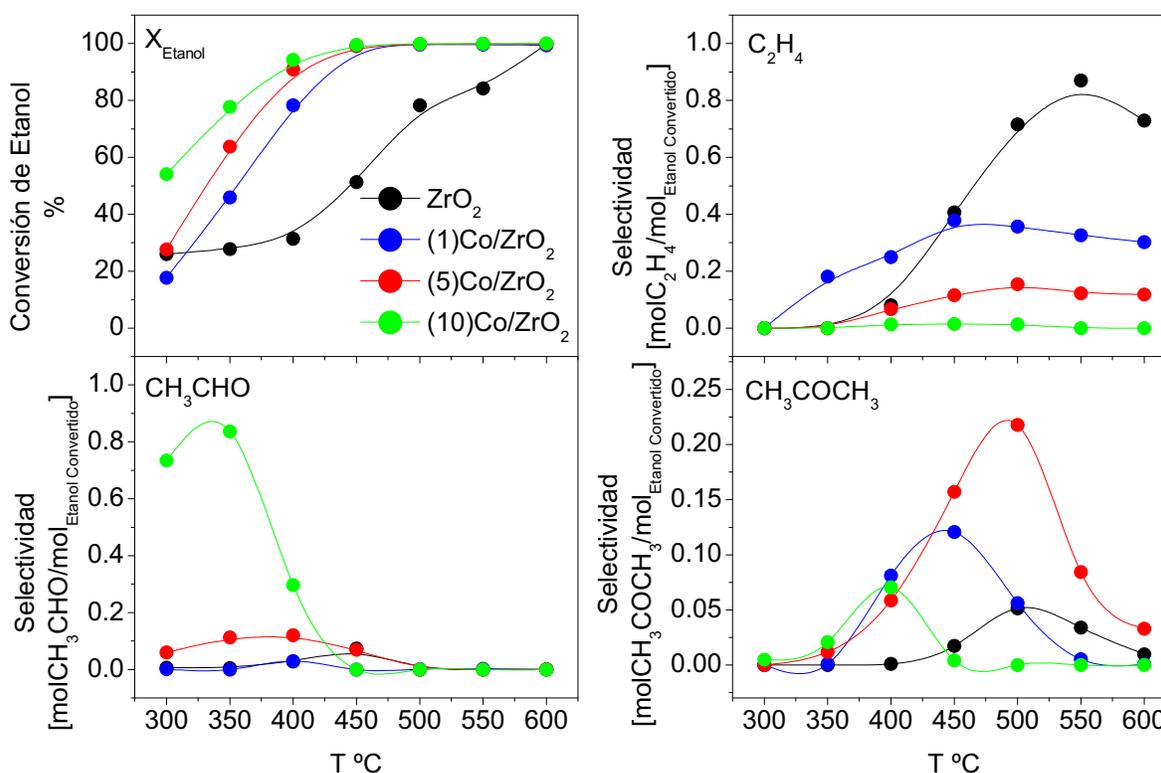


Figura 23: Conversión de etanol y selectividad hacia etileno, acetaldehído y ácido acético en unidades de $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ obtenidas durante la reacción REV utilizando catalizadores Co/ ZrO_2 , razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h^{-1} y masa de cobalto = 10 mg,

En la figura 23 se observa que los catalizadores Co/ ZrO_2 alcanzan un 100% de conversión de etanol a los 450 °C mientras que el soporte lo hace a los 600 °C. La selectividad hacia etileno es alta en el soporte, llegando a un máximo de 0.9 $[mol/mol\ etanol_{convertido}]$ a los

550 °C. En los catalizadores Co/ZrO₂ la selectividad hacia etileno disminuye con el aumento de la carga de Co, y se puede ver que el catalizador (10)Co/ZrO₂ no produce etileno entre 300 °C y 600 °C. La selectividad hacia acetaldehído aumenta con la carga de cobalto llegando a un máximo de 0.85 [mol/mol etanol_{convertido}] a los 350 °C con el catalizador (10)Co/ZrO₂. El soporte también presenta producción de acetaldehído con un máximo de 0.1 [mol/mol etanol_{convertido}] a los 450 °C. La mayor selectividad hacia acetona la presenta el catalizador (5)Co/ZrO₂ con un máximo de 0.23 [mol/mol etanol_{convertido}]. En todo el rango de temperatura estudiado no se observó producción de ácido acético en catalizadores Co/ZrO₂ y al llegar a los 600 °C el único catalizador que no produce ninguno de los compuesto orgánicos medidos es (10)Co/ZrO₂. Los demás catalizadores producen etileno a esta temperatura.

Los resultados anteriores muestran que la Al₂O₃ no es activa en la reacción REV (además la selectividad hacia H₂ y CO₂ fue cero en todo el rango de temperatura estudiado) y que sobre su superficie se produce solamente etileno debido a los sitios fuertemente ácidos presentes en ella. La reacción mediante la cual se produce etileno es la deshidratación de etanol, la cual posteriormente conduce a la formación de coque^[23].

La SiO₂ y la ZrO₂ tampoco son activas en la reacción REV (la selectividad hacia H₂ y CO₂ fue cero en todo el rango de temperatura estudiado) y se observa que los principales productos de la reacción son etileno en el caso de la ZrO₂ y el etileno y acetaldehído en el caso de la SiO₂. El etileno se forma a través de la reacción recién mencionada, mientras que el acetaldehído se forma a partir de la reacción de deshidrogenación de etanol^[7].

En el caso de los catalizadores Co/Al₂O₃ se puede decir que a bajas cargas másicas de cobalto se genera una gran cantidad de especies superficiales que no son activas en el reformado de etanol y que probablemente son del tipo espinela CoAl₂O₄^[45]. A pesar de que en los resultados de TPR del catalizador (1)Co/Al₂O₃ se observó la especie Co₃O₄, la cual se redujo entre los 400 °C y 600 °C, estos catalizadores no presentaron actividad

alguna en la reacción de reformado de etanol. Esto se atribuye a que a bajas temperaturas se produjo una gran cantidad de etileno sobre los sitios ácidos del soporte, y esto llevó a una rápida formación de coque, la cual fue suficiente para desactivar los sitios activos de cobalto presentes en la superficie^[48]. Para aclarar este punto, en la sección 3.6 se muestran los resultados de los análisis termogravimétricoa realizados a todos los catalizadores luego de su uso en la reacción REV.

A medida que la carga de cobalto sobre la Al_2O_3 fue aumentando, la selectividad hacia etileno fue disminuyendo y la selectividad hacia los productos de la reacción REV aumentaron hasta llegar a que el catalizador (10)Co/ Al_2O_3 presentó un desempeño similar a los catalizadores (10)Co/ SiO_2 y (10)Co/ ZrO_2 .

Al utilizar ZrO_2 como soporte se observa que todos los catalizadores fueron activos en la reacción REV, sin embargo, se produce una disminución importante en la selectividad hacia H_2 y CO_2 a medida que la carga superficial de Co disminuye. Es interesante mencionar que el catalizador (1)Co/ ZrO_2 presentó una leve actividad hacia la reacción REV a pesar de que no se pudo determinar la presencia de Co_3O_4 en su superficie.

Los catalizadores Co/ SiO_2 , mostraron que la selectividad hacia H_2 aumenta levemente con la carga de cobalto del catalizador. En la figura 24 se comparan el promedio de las conversiones de etanol y de las selectividades hacia H_2 , CO_2 , CH_4 y CO de los catalizadores Co/ SiO_2 a 600 °C medidas durante 1 h de reacción. El catalizador (10)Co/ SiO_2 presentó la más alta selectividad hacia H_2 , pero también las más alta hacia CO. Por esto se eligió el catalizador (5)Co/ SiO_2 para compararlo con el catalizador (10)Co/ ZrO_2 en un estudio cinético posterior (mostrado en la sección 3.7), ya que presenta una producción de H_2 levemente menor que el catalizador (10)Co/ SiO_2 , pero una menor selectividad hacia CO. Se observa además un aumento en la selectividad hacia metano a medida que disminuye la carga de cobalto.

Efecto de la Carga de Co en la Selectividad de Catalizadores Co/SiO₂

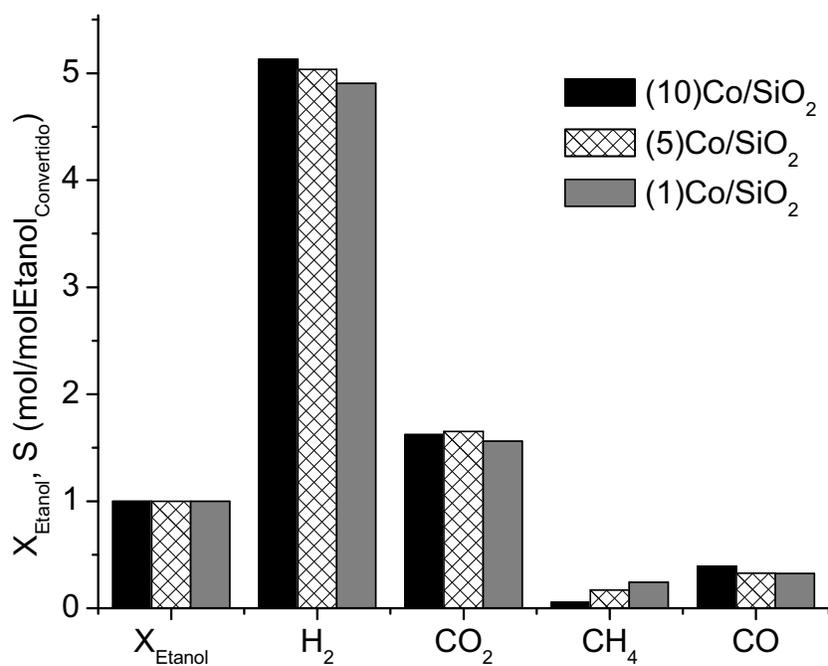


Figura 24: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas a 600 °C durante la reacción REV utilizando catalizadores Co/SiO₂ con distintas cargas superficiales de Co, razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg.

3.6 Desactivación de los Catalizadores y Análisis Térmico Diferencial TGA-DTA

Luego de medir las actividades y selectividades en la reacción REV entre 300 °C y 600 °C de los nueve catalizadores en estudio, se mantuvo la reacción a 600 °C por una hora. Los resultados de la conversión de etanol y de la selectividad hacia H₂, CO₂, CO y etileno obtenido para cada catalizador se muestran en la figura 25.

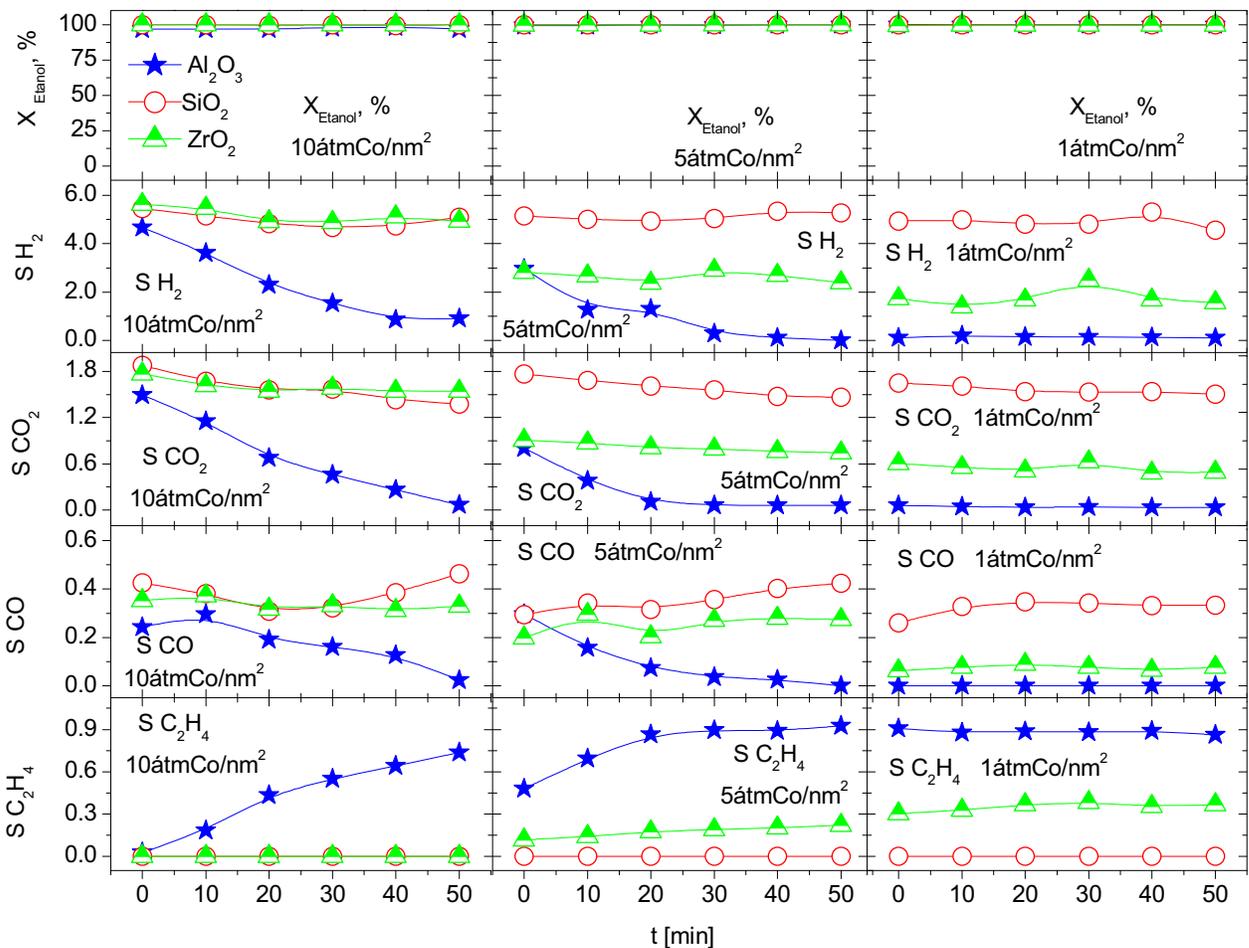


Figura 25: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂ y etileno en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas durante la reacción REV a 600 °C utilizando catalizadores Co/Al₂O₃, Co/SiO₂ y Co/ZrO₂ razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg.

Se observa que luego de una hora de reacción a 600°C, todos los catalizadores Co/Al₂O₃ pierden completamente su selectividad hacia H₂ y la selectividad hacia etileno alcanza

valores cercanos a 0.9 [$\text{mol/mol etanol}_{\text{convertido}}$]. Los catalizadores Co/ZrO_2 presentan una selectividad constante hacia H_2 , que mantiene un valor menor cuando disminuye la carga de Co en el catalizador, pero se observa un aumento en la producción de etileno. Finalmente los catalizadores Co/SiO_2 mantienen su alta selectividad hacia H_2 y no se observa producción de etileno. El análisis de la producción de etileno es interesante ya que se puede correlacionar con la desactivación de los catalizadores debido a la deposición de coque en sus superficies. Para complementar este análisis fue necesario someter a los catalizadores, previamente utilizados en la reacción REV, a un análisis termogravimétrico.

En la figura 26 se muestran los resultados del análisis TGA, DTG y DTA de los nueve catalizadores estudiados luego de dos horas de reacción (1 hora entre 300 °C y 600 °C y 1 hora a 600 °C). Como estas pruebas se hicieron en atmósfera de aire, la oxidación de los compuestos de carbón depositados en la superficie se comprobó mediante la señal de CO_2 . Con los resultados del análisis DTG y la señal de CO_2 se puede ver que los mínimos de la función DTG se encuentran ubicados a la misma temperatura que los máximos de la señal de CO_2 . Esto se debe a que la función DTG representa la derivada con respecto a la temperatura del TGA, es decir de la variación de masa de la muestra con la variación de la temperatura. Estos mínimos representan las temperaturas en las cuales la muestra perdió masa, lo que debiese corresponder a las temperaturas donde se quema el coque depositado en la superficie de los catalizadores y es liberado como CO_2 .

Las curvas DTA representan la diferencia de temperatura entre el recipiente donde se pone la muestra y un recipiente de referencia de iguales características pero vacío, los que se analizan simultáneamente durante el experimento. De esta forma el análisis DTA permite determinar si ocurren procesos exotérmicos o endotérmicos. En la figura 26 los procesos exotérmicos se representan con una disminución de la señal medida (mínimos locales de la curva DTA), y se puede ver que estos mínimos coinciden con los mínimos de

la función DTG y los máximos de la señal de CO₂. Esto se debe a que la reacción ocurrida es la oxidación de coque a CO₂, la cual es exotérmica.

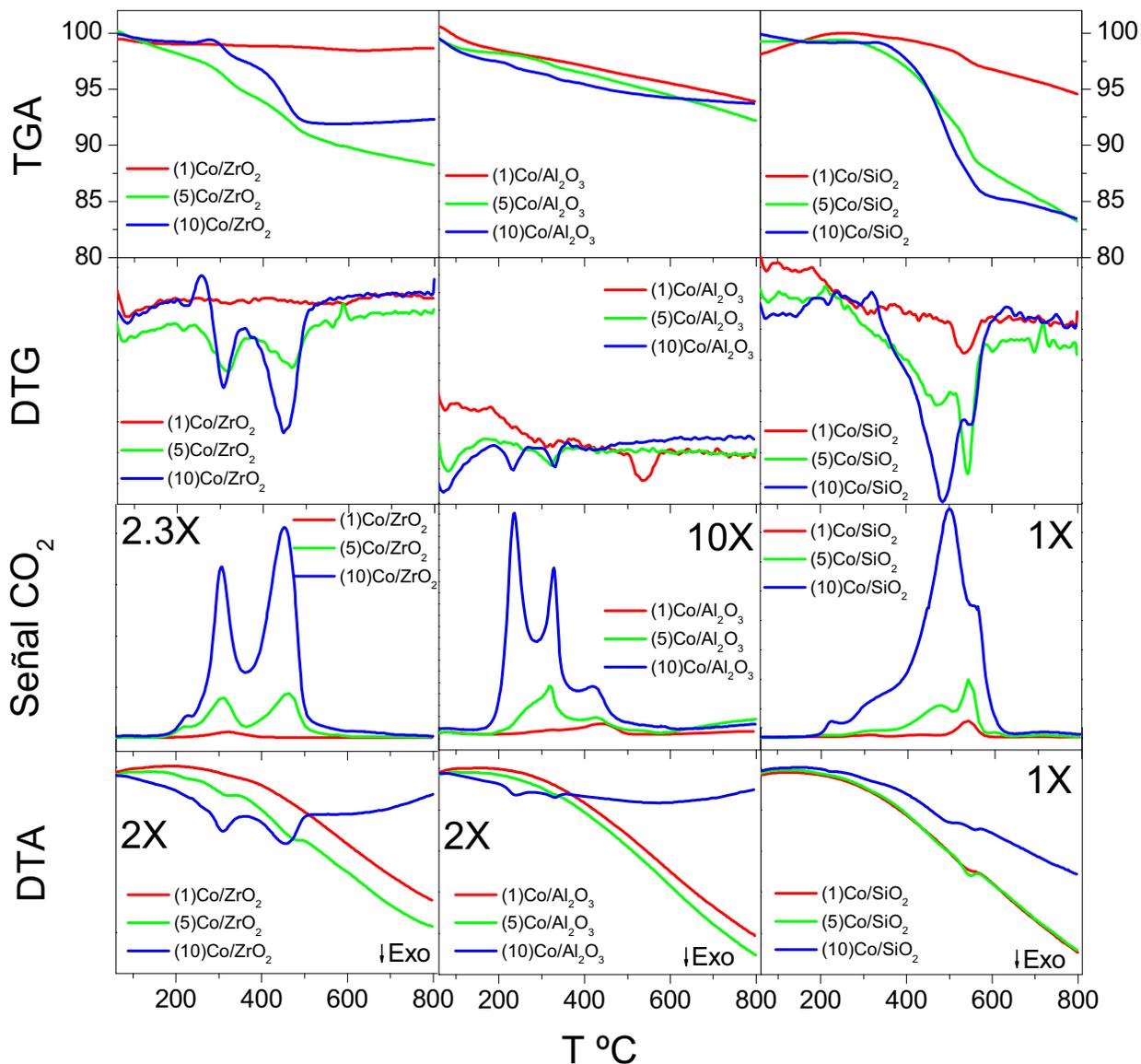


Figura 26: Análisis TGA, DTG, DTA y señal de CO₂ medidos para los catalizadores (1)Co/ZrO₂, (5)Co/ZrO₂, (10)Co/ZrO₂, (1)Co/Al₂O₃, (5)Co/Al₂O₃, (10)Co/Al₂O₃, (1)Co/SiO₂, (5)Co/SiO₂, y (10)Co/SiO₂, después de 2 horas de reacción (1 hora entre 300 °C y 600 °C y 1 hora a 600 °C). Los números 2.3X y 10X representan el factor de amplificación de los gráficos de señal de CO₂ para los catalizadores Co/ZrO₂ y Co/Al₂O₃ respectivamente, en relación al gráfico de señal de CO₂ de los catalizadores Co/SiO₂. El número 2X representa el factor de amplificación de los gráficos de DTA de los catalizadores Co/ZrO₂ y Co/Al₂O₃ respecto al gráfico de DTA de los catalizadores Co/SiO₂.

Mediante la integración de la curva TGA en las zonas donde se observó producción de CO₂, fue posible determinar la masa de coque depositada en la superficie de cada catalizador (ver Apéndice K). En la tabla 11 se muestran los mg de carbón depositados por mg de catalizador analizado, y se puede ver que para un mismo soporte la cantidad de carbón depositado es similar, mientras que para cargas similares de cobalto y distintos soportes los valores de carbón depositado difieren bastante. Se observa que los catalizadores que tuvieron una mayor producción de coque fueron Co/SiO₂, seguidos por Co/ZrO₂ y finalmente por Co/Al₂O₃.

Tabla 11: Mg de carbón depositados sobre la superficie de catalizadores soportados de Co por mg de catalizador analizado luego de 2 horas en la reacción REV.

Catalizador	mg coque/ mg catalizador
(10)Co/SiO ₂	0.155
(5)Co/SiO ₂	0.160
(1)Co/SiO ₂	0.179
(10)Co/Al ₂ O ₃	0.036
(5)Co/Al ₂ O ₃	0.037
(1)Co/Al ₂ O ₃	0.027
(10)Co/ZrO ₂	0.075
(5)Co/ZrO ₂	0.093
(1)Co/ZrO ₂	0.005

Un estudio realizado por H. Wang *et al.*^[48] sobre la deposición de coque en catalizadores de Co/CeO₂ durante la reacción REV, concluyó que dependiendo de la temperatura de reacción se forman distintos tipos y cantidades de depósitos de carbón. Experimentos realizados durante 8 horas a temperatura constante, mostraron que a bajas temperaturas (350 °C-450 °C) se depositó una cantidad muy pequeña de coque, sin embargo, los catalizadores se desactivaron fuertemente y aumentó la producción de etileno, acetaldehído y acetona. Mediante TEM se observó que a estas temperaturas se formó una capa de coque que encapsula a las partículas de Co produciéndose una fuerte desactivación de los catalizadores. Mediante DTA se determinó que la temperatura a la cual se quemaron estos depósitos de coque fue cercana a los 220°C.

Estos resultados obtenidos para Co/CeO₂ entre 350 °C y 450°C son similares a los obtenidos en este estudio para el serie de catalizadores Co/Al₂O₃ durante las 2 horas de reacción, ya que éstos catalizadores perdieron totalmente la selectividad hacia la reacción REV, aumentó la producción de etileno (ver figura 25), la cantidad de carbón depositado fue menor que en los otros soportes y la temperatura a la cual se quemó la mayor cantidad de coque fue 240 °C (ver figura 26). También se observaron picos en la señal de CO₂ a los 320 °C y 425 °C, lo que puede implicar la presencia de tipos de coque más cristalinos^{[48][49][50]} o también de coque depositado en el soporte, cuya oxidación no es catalizada por el cobalto^[51]. La conversión de etanol sigue siendo 100% en todos los catalizadores Co/Al₂O₃ luego de las 2 horas de reacción, debido a que entre 450 °C y 600 °C el soporte es capaz de convertir todo el etanol a etileno (ver figura 21), lo cual indica que los sitios de cobalto están desactivados.

En el mismo estudio realizado por H. Wang *et al.*^[48], se observó que entre 500 °C y 550 °C el catalizador Co/CeO₂ no se desactivó y tampoco se produjeron orgánicos como etileno, acetaldehído y acetona. Mediante TGA y DTA se determinó que una gran cantidad de coque se depositó durante las 8 horas de reacción y que este depósito se quemó entre los 300°C y 600 °C. Mediante TEM determinaron que el coque depositado formó fibras cristalinas que crecen desde las partículas de Co pero no la encapsulan completamente. En otro estudio realizado por H. Song *et al.*^[32] sobre el desempeño de catalizadores Co/ZrO₂ y Co/CeO₂ en la reacción REV se determinó que la desactivación de los catalizadores Co/ZrO₂ se debe a la formación de distintos tipos de coque y en menor medida a la sinterización de las partículas de Co. Mediante RAMAN determinaron la presencia de compuestos de carbón desordenados y también de grafitos ordenados. Mediante TEM determinaron la presencia de coque amorfo y de nanofibras de coque de distintos diámetros. Utilizando las técnicas STEM y EDS determinaron que en la punta de las nanofibras de coque había una partícula de cobalto, por lo que las nanofibras crecen desde el cobalto.

Los resultados del presente estudio para la serie Co/ZrO₂ muestran picos de la señal de CO₂ a los 220 °C, 310 °C y 455 °C, siendo los dos últimos de mayor intensidad. Luego, en base a los resultados obtenidos por H. Wang *et al.*^[48] y H. Song *et al.*^[32], se puede decir que sobre los catalizadores Co/ZrO₂ se depositó una baja cantidad de coque amorfo y una gran cantidad de coque en forma de nanofibras, las que no encapsulan a los sitios activos de cobalto. Esto explica que a pesar de haber una mayor cantidad de coque depositado que en el caso de los catalizadores Co/Al₂O₃, la selectividad de los catalizadores hacia la reacción REV fue mayor y disminuyó lentamente.

En otro estudio realizado por L. Zhang *et al.*^[47] sobre el efecto del método de preparación de catalizadores Ni/Al₂O₃ en la reacción de reformado de propano, se determinó que a mayor diámetro de cristal de Ni se forman más fibras de coque, de mayor diámetro, más largas y de distribución de tamaño menos uniforme, mientras que a menor diámetro de Ni se forma un coque más homogéneo y más amorfo. Determinaron que las nanofibras se queman alrededor de los 600°C, mientras que el carbón amorfo se quema cerca de los 200 °C. Estos resultados explican el comportamiento de los catalizadores Co/SiO₂ de este estudio, ya que en ellos se formaron los cristales más grandes de Co₃O₄ y se depositó la mayor cantidad de coque, el cual se quemó entre los 400 °C y 600 °C. Además estos catalizadores no presentaron signos de desactivación durante las dos horas en la reacción REV.

3.7 Efecto de la Razón Molar Agua-Etanol en la Reacción REV

Uno de los parámetros críticos en la reacción de reformado de etanol con vapor de agua es la razón molar agua/etanol (A/E) utilizada en la mezcla de alimentación. Esto porque grandes excesos de agua afectan la eficiencia energética del proceso global^[52], debido a que la mezcla debe entrar vaporizada al reactor. Además, valores altos de A/E pueden producir un aumento de la concentración de H₂ y CO₂ y por lo tanto una disminución de la concentración de CO y CH₄ en la corriente de salida del reactor, debido a que termodinámicamente se favorece el reformado de metano^[53]. Por su parte, valores bajos de A/E pueden aumentar la deposición de coque sobre los sitios metálicos del catalizador, produciendo su desactivación^[52]. Estudios termodinámicos concluyeron que el valor óptimo de A/E para la producción de H₂ es 3^[53].

En las figuras 27 y 28 se muestran los resultados obtenidos en la reacción REV a 600 °C para los catalizadores (5)Co/SiO₂ y (10)Co/ZrO₂ respectivamente, al utilizar razones molares agua etanol (A/E) 10, 5.8 y 3.5. Se observa que para ambos catalizadores, al aumentar la razón A/E aumenta la selectividad hacia CO₂ y disminuye la selectividad hacia CO. La selectividad hacia H₂ aumentó con la razón A/E, excepto en el caso del catalizador (10)Co/ZrO₂ donde se observa que al utilizar A/E = 5.8 la selectividad hacia H₂ es levemente menor que al utilizar A/E = 3.5. En cuanto a la selectividad hacia metano, se puede ver que ésta es muy pequeña en todos los casos ($<0.17 \text{ mol } CH_4/\text{mol etanol}_{\text{convertido}}$), con un leve aumento con la razón A/E en el caso del catalizador (10)Co/ZrO₂ y una leve disminución con la razón A/E para el catalizador (5)Co/SiO₂. En ninguna de las experiencias se detectó la presencia de etileno, acetaldehído, acetona o ácido acético a 600 °C.

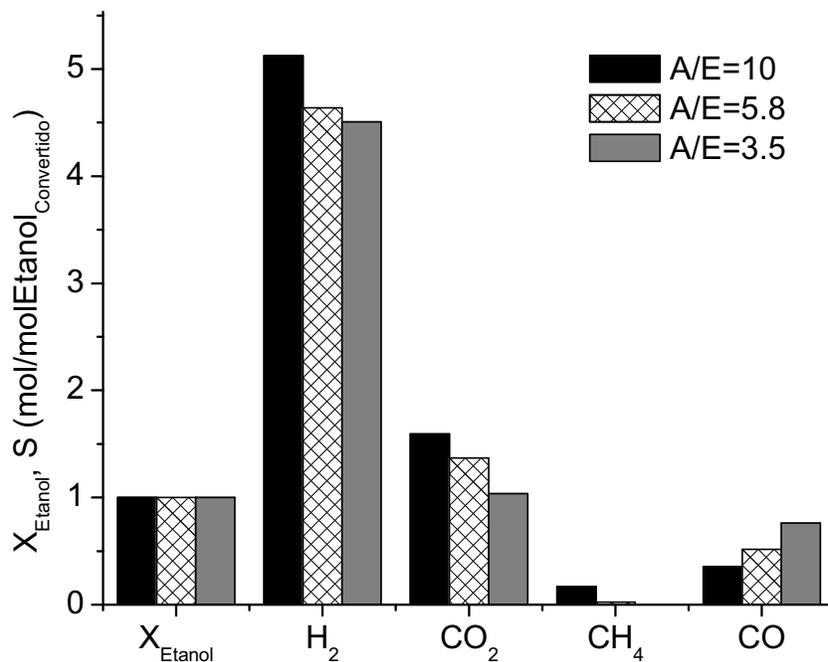


Figura 27: Efecto de la razón molar agua/etanol (A/E) en la conversión de etanol (X_{Etanol}) y selectividad hacia H_2 , CO_2 , CH_4 y CO (S) obtenido para el catalizador (5)Co/SiO₂ a 600 °C.

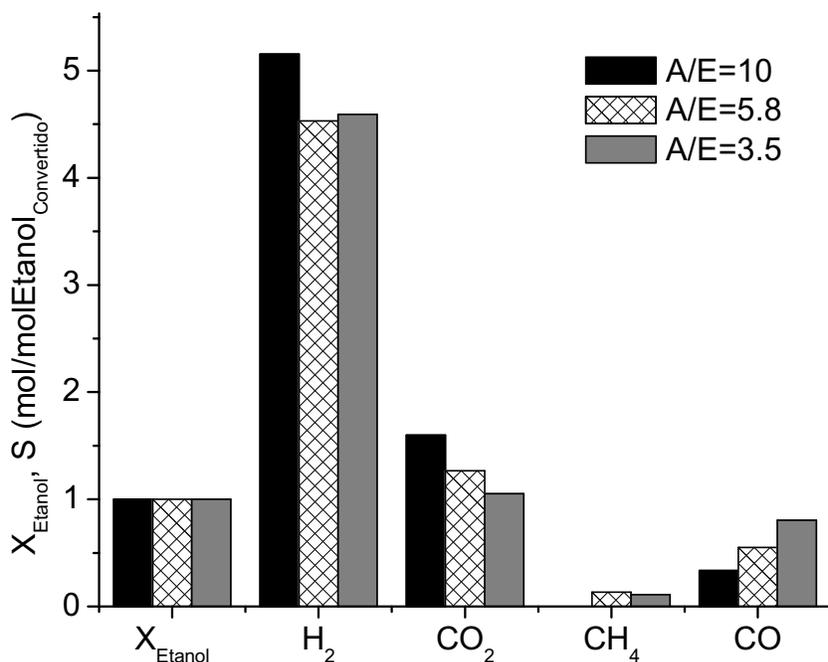


Figura 28: Efecto de la razón molar agua/etanol (A/E) en la conversión de etanol (X_{Etanol}) y selectividad hacia H_2 , CO_2 , CH_4 y CO (S) obtenido para el catalizador (10)Co/ZrO₂ a 600 °C.

3.8 Vías de Reacción

En las siguientes tablas se muestra un resumen del comportamiento de los catalizadores frente a variaciones en la temperatura, carga superficial de cobalto y la razón molar A/E, con el cual se propondrán las posibles vías de reacción que ocurren en cada sistema catalítico.

Simbología	
↑	Aumento de la variable
↓	Disminución de la variable
↑↓	Aumento y luego disminución de la variable
Cte.	La conversión o selectividad permaneció constante
Ind.	El comportamiento de la conversión o selectividad fue indefinido
T °C Smáx	Temperatura a la que ocurre un máximo en la conversión o selectividad
Smáx	Valor máximo de la conversión o selectividad obtenido en el rango de T° estudiado
S a 600°C	Rango de los valores de conversión o selectividad obtenidos a 600 °C

A. Catalizadores Co/SiO₂

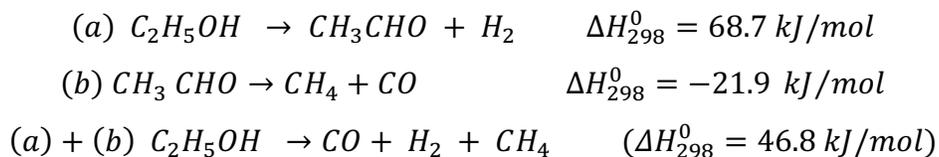
El resumen del comportamiento de la selectividad de los catalizadores Co/SiO₂ previamente reducidos se muestra en la tabla 12:

Tabla 12: Comportamiento de las selectividades de los catalizadores Co/SiO₂ previamente reducidos.

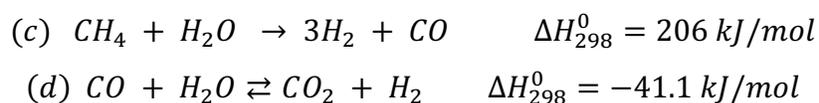
Comportamiento de Catalizadores Co/SiO ₂									
	X _{Etanol}	SH ₂	SCO ₂	SCH ₄	SCO	SC ₂ H ₄	SCH ₃ CHO	SCH ₃ COCH ₃	SCH ₃ COOH
↑T°C	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	-	↑↓	↑↓	↑↓
↑% Co	Cte.	Cte.	Cte.	↓	↓	-	Cte.	↑	↑
↑A/E	Cte.	↑	↑	↑	↓	-	↑	↓	Ind.
T °C Smáx	450-600	600	600	450	400-450	-	350	400	400-550
Smáx	100%	5.1	1.8	0.45	0.85	0	0.91	0.15	0.12
S a 600°C	100%	4.5-5.1	1.0-1.8	0-0.25	0.28-0.85	0	0	0	0-0.0015

En base a estos resultados, la vía de reacción propuesta para los catalizadores Co/SiO₂ comienza con la deshidrogenación de etanol a acetaldehído, el cual se descompone en metano y monóxido de carbono^{[24][54]}. La suma de estas dos reacciones, es la reacción de

descomposición de etanol, la cual es endotérmica y se ve favorecida a altas temperaturas^[25].

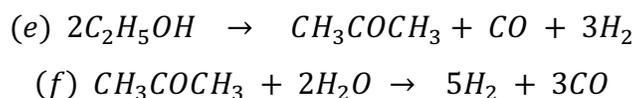


Debido a la presencia de agua, puede ocurrir la reacción WGS y el reformado de metano.

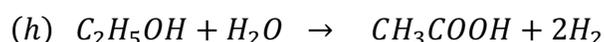


Esta vía de reacción se ha asignado en numerosos trabajos^{[29][30][52][55][56]} a catalizadores soportados de cobalto y puede explicar el comportamiento de los catalizadores Co/SiO₂ previamente reducidos, ya que el único orgánico detectado en grandes cantidades es acetaldehído, el cual desaparece totalmente al llegar a 450 °C. A los 600 °C la selectividad hacia CO es alta y la selectividad hacia CH₄ es baja, lo que se debe a que el reformado de metano se ve favorecido a altas temperaturas por ser una reacción endotérmica^[54].

Al utilizar los catalizadores Co/SiO₂ también se detectó la producción de acetona en bajas cantidades. Este subproducto se comportó como intermediario, desapareciendo a los 600 °C. Las reacciones por las que se forma acetona y luego se reforma son^{[7][56]}:



En este sistema también se produjo ácido acético, el cual se puede obtener a partir de⁽⁷⁾:



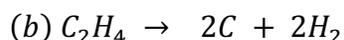
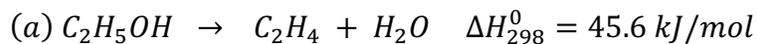
B. Catalizadores Co/Al₂O₃

El resumen del comportamiento de la selectividad en la reacción REV de los catalizadores Co/Al₂O₃ previamente reducidos se muestra en la tabla 13:

Tabla 13: Comportamiento de las selectividades de los catalizadores Co/Al₂O₃ previamente reducidos.

Comportamiento de Catalizadores Co/Al ₂ O ₃									
	X _{Etanol}	SH ₂	SCO ₂	SCH ₄	SCO	SC ₂ H ₄	SCH ₃ CHO	SCH ₃ COCH ₃	SCH ₃ COOH
↑T°C	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑% Co	Cte.	↑	↑	↑↓	↓	↓	↑	↓	↑↓
T °C Smáx	500-600	600	600	600	550-600	400-450	300-350	500	400
Smáx	100%	4.5	1.5	0.1	0.32	1.0	0.32	0.02	0.017
S a 600°C	100%	0-4.5	0-1.5	0-0.1	0-0.3	0-0.9	0	0	0

En los catalizadores Co/Al₂O₃ se observa una alta selectividad hacia etileno, la que disminuye bruscamente con el aumento de la densidad superficial de cobalto. La producción de etileno ocurre a través de la deshidratación de etanol, el cual posteriormente se descompone para formar depósitos de coque^[56]



A medida que aumenta la carga de cobalto sobre la superficie de la Al₂O₃ comienza a aumentar la selectividad hacia la reacción de deshidrogenación de etanol, incrementándose así las selectividades hacia acetaldehído, H₂ y CO₂. Esto implica que mayores cargas de metal favorecen la vía de reacción propuesta para el cobalto^[56], descrita anteriormente para los catalizadores Co/SiO₂.

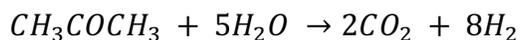
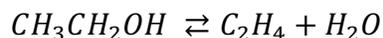
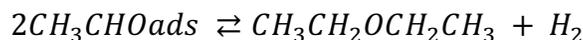
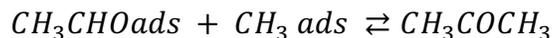
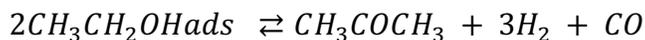
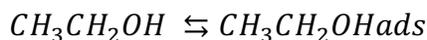
C. Catalizadores Co/ZrO₂

El resumen del comportamiento de la selectividad en la reacción REV de los catalizadores Co/ZrO₂ previamente reducidos se muestra en la tabla 14:

Tabla 14: Comportamiento de las selectividades de los catalizadores Co/ZrO₂ previamente reducidos.

Comportamiento de Catalizadores Co/ZrO ₂									
	X _{Etanol}	SH ₂	SCO ₂	SCH ₄	SCO	SC ₂ H ₄	SCH ₃ CHO	SCH ₃ COCH ₃	SCH ₃ COOH
↑T°C	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
↑% Co	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑↓	↑
↑A/E	Cte.	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↑↓	↑
T °C Smáx	450-600	600	600	450-600	450-600	450-500	350	400	400-450
Smáx	100%	5.1	1.75	0.4	0.75	0.4	0.85	0.23	0.032
S a 600°C	100%	1.7-5.1	0.5-1.75	0-0.4	0.1-0.75	0-0.3	0	0	0-0.03

En la figura 23 se observa que tanto la ZrO₂ como los catalizadores Co/ZrO₂ poseen selectividad hacia acetona y acetaldehído entre los 300°C y 450 °C. En base a esto se puede proponer un mecanismo de reacción que convierta el etanol a acetaldehído y luego este acetaldehído se convierta en acetona^[33]. Además, este mecanismo propuesto por M. Benito *et al* para catalizadores de cobalto soportados sobre circonia dopada con Lantana, propone la formación de etileno, dietil-eter y etano. El mecanismo es el siguiente:



El dietil-eter (CH₃CH₂OCH₃CH₂) y el etano (C₂H₆) no fueron determinados experimentalmente, pero al analizar los cromatogramas de los catalizadores Co/ZrO₂ se

detectaron cuatro especies que no fueron identificadas. Además, al hacer los balances de masa para los catalizadores (1)Co/ZrO₂ y (5)Co/ZrO₂ se observó que alrededor de un 15% de los carbonos alimentados al reactor no fueron cuantificados.

En base a la vía de reacción propuesta para la especie Co metálico en la reacción REV^{[29][30][52][55][56]}, se puede explicar por qué en todos los catalizadores de alta carga másica de cobalto, se obtuvieron altas selectividades hacia H₂, CO₂ y CO y a bajas temperaturas se detectó la presencia de acetaldehído. De los resultados de DRX y TPR se confirma la presencia de la especie Co₃O₄ en la superficie de todos los catalizadores con densidades superficiales de 10 y 5 [átm Co/nm²_{soporte}]. Además el único catalizador con 1 [átm Co/nm²_{soporte}] que mostró la presencia de una gran cantidad de óxido Co₃O₄ fue (1)Co/SiO₂, el cual posee una alta actividad y selectividad hacia la reacción REV.

3.9 Efecto del Pre-Tratamiento de los Catalizadores en la Reacción REV

En los resultados mostrados en las secciones anteriores, los catalizadores fueron previamente reducidos a 600 °C por una hora. Como ya se sabe que la fase activa en la reacción REV es el Co metálico^[30], es interesante estudiar si el óxido Co₃O₄ puede ser reducido a Co en condiciones de reacción. Además se puede determinar el efecto de la SiO₂ y la ZrO₂ en ese proceso de reducción. Para ello se realizaron pruebas catalíticas donde los catalizadores fueron previamente oxidados a 300 °C por una hora. Estos resultados y su comparación con las conversiones de etanol y selectividades obtenidas con los catalizadores previamente reducidos, se muestran en la figura 29 para el catalizador (5)Co/SiO₂ y figura 30 para el catalizador (10)Co/ZrO₂.

En ambos casos se observa que a 400 °C y 500 °C la selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO es menor en el catalizador oxidado que en el previamente reducido.

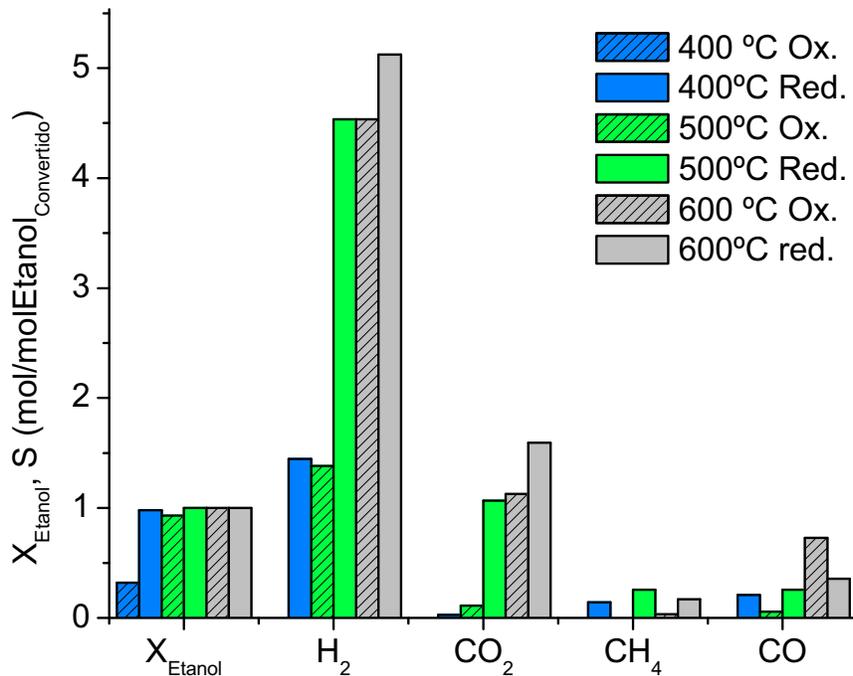


Figura 29: Efecto del pretratamiento en la conversión de etanol (X_{Etanol}) y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO (S) obtenido para el catalizador (5)Co/SiO₂. Las temperaturas de la figura corresponden a la temperatura de reacción.

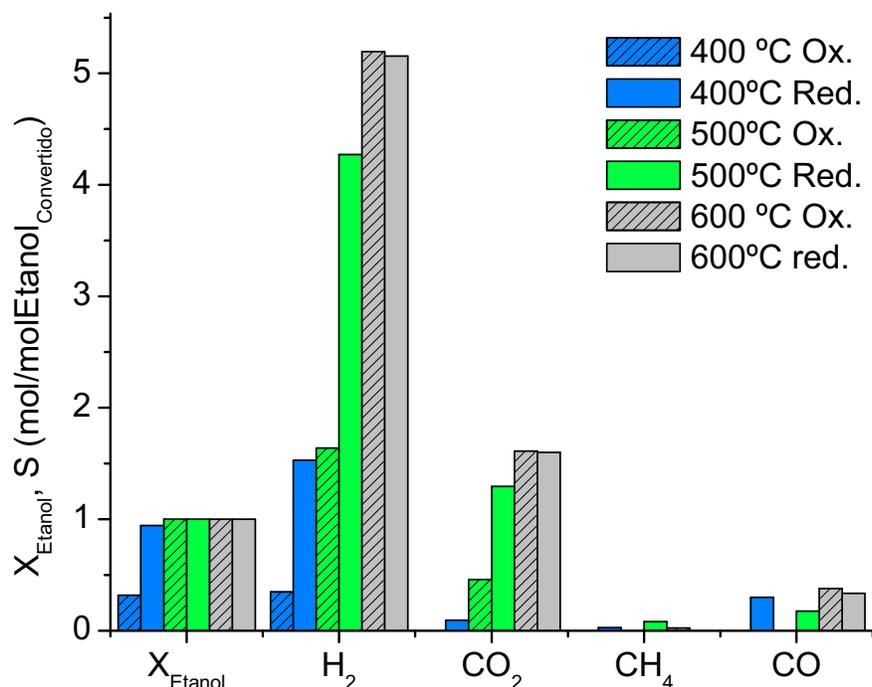


Figura 30: Efecto del pretratamiento en la conversión de etanol (X_{Etanol}) y selectividad hacia H_2 , CO_2 , CH_4 y CO (S) obtenido para el catalizador (10)Co/ZrO₂. Las temperaturas de la figura corresponden a la temperatura de reacción.

La forma en que el catalizador comienza a ser reducido es mediante la deshidrogenación de etanol a acetaldehído^[30]. Por ello es interesante analizar las concentraciones de acetaldehído e hidrógeno desde el comienzo de la reacción a 300 °C. En las figuras 31 y 32 se comparan las selectividades de los catalizadores (5)Co/SiO₂ y (10)Co/ZrO₂ oxidados y reducidos.

En el caso del catalizador (10)Co/ZrO₂ se observa que la selectividad hacia acetaldehído del catalizador reducido es menor que la del oxidado, mientras que la selectividad hacia H_2 es menor en el catalizador oxidado. Al llegar a los 600 °C las selectividades hacia H_2 y CH_3CHO para el catalizador reducido y oxidado se igualan. Al alcanzar los 450 °C no se produce acetaldehído en ninguno de los catalizadores y la selectividad hacia acetona y etileno aumentan junto con la conversión de etanol.

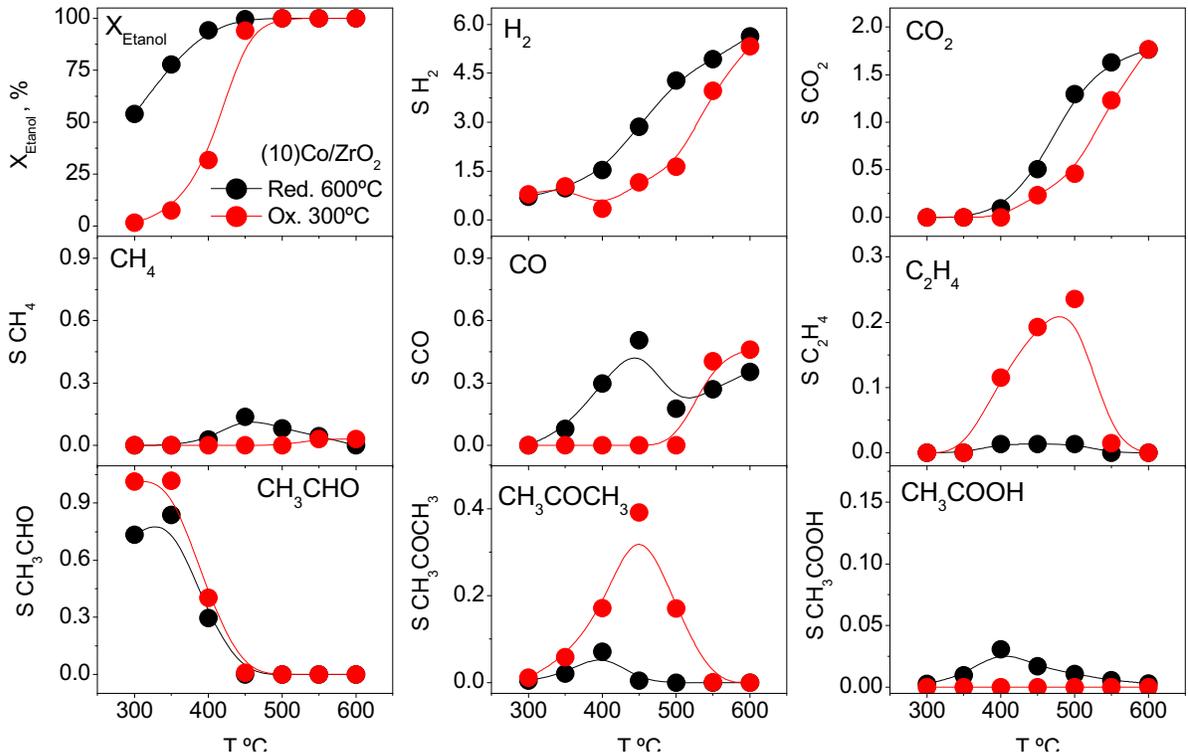
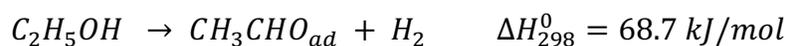


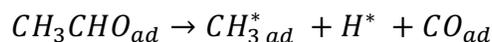
Figura 31: Conversión de etanol y selectividad hacia H_2 , CO_2 , CH_4 , CO etileno, acetaldehído, acetona y ácido acético en unidades de $[\text{mol/mol etanol}_{\text{convertido}}]$ obtenidas durante la reacción REV utilizando el catalizador $(10)\text{Co}/\text{ZrO}_2$, razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h^{-1} y masa de cobalto = 10 mg. Las curvas negras corresponden al catalizador reducido a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y las rojas al catalizador oxidado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

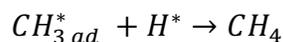
Entre los $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $500 \text{ }^\circ\text{C}$ no se produce ni CO ni CH_4 , pero se produce acetaldehído, acetona, etileno, H_2 y CO_2 , por lo tanto, las reacciones que pueden ocurrir en este rango de temperatura, además de las mencionadas previamente para el sistema Co/ZrO_2 , son las que se muestran a continuación^{[30][57]}:

La primera etapa es la deshidrogenación de etanol a acetaldehído

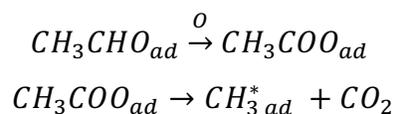


Luego el acetaldehído adsorbido puede reaccionar mediante su descomposición a CO y CH_4

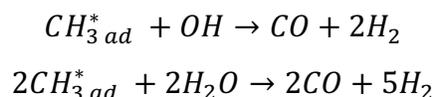




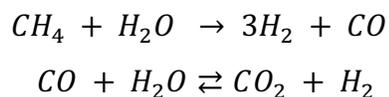
o también puede oxidarse en el sitio activo, que en este caso es Co_3O_4 para formar CO_2



En ambos casos se forma el grupo metilo, el cual puede reaccionar con grupos OH^- del soporte o con H_2O del medio para formar H_2 y CO .



En presencia de agua también pueden ocurrir el reformado de metano y la reacción WGS,



Además el CO formado es quemado a CO_2 por el óxido Co_3O_4 ^[57].

El mecanismo de los catalizadores Co/ZrO_2 propuesto en la sección anterior también es válido en este caso, pero varía la distribución de los productos de la reacción. El catalizador oxidado es más selectivo hacia acetaldehído, etileno y acetona y menos selectivo hacia H_2 , CO_2 , CO y CH_4 que el catalizador reducido. Por lo tanto, la principal diferencia entre el mecanismo de reacción del catalizador $(10)Co/ZrO_2$ oxidado y reducido es el mecanismo mediante el cual reaccionan el acetaldehído y el CO mientras exista Co_3O_4 en la superficie del catalizador, lo que a su vez se debe a la presencia de oxígeno en el sistema de reacción.

Finalmente los resultados cinéticos de (10)Co/ZrO₂ muestran que al utilizar el catalizador oxidado gran parte del H₂ producido entre los 300 °C y 600 °C se consume en la reducción de la especie Co₃O₄ a Co, que la presencia del óxido de cobalto es el responsable de que la selectividad hacia CH₄ y CO sea cero hasta los 500 °C y que finalmente al llegar a 600 °C el catalizador se encuentra totalmente reducido y se comporta de la misma forma que el catalizador previamente reducido.

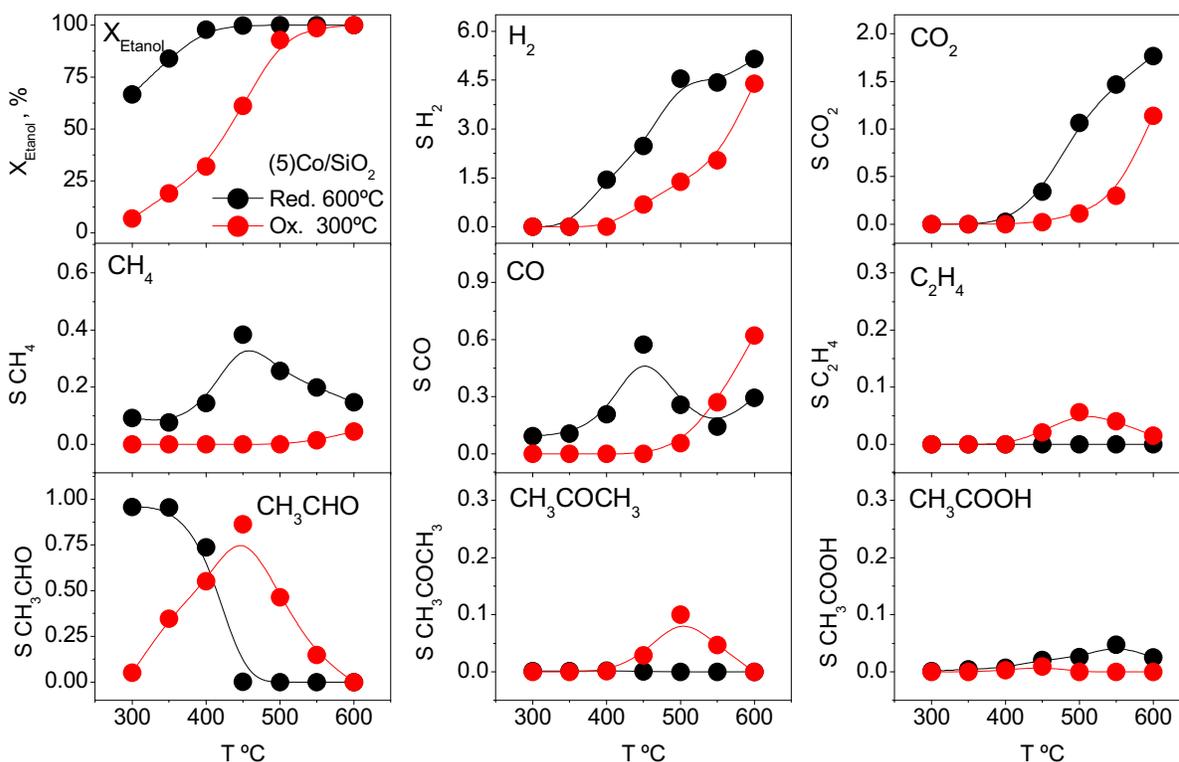


Figura 32: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄, CO etileno, acetaldehído, acetona y ácido acético en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas durante la reacción REV utilizando el catalizador (5)Co/SiO₂, razón molar agua/etanol = 10, GHSV = 995 h⁻¹ y masa de cobalto = 10 mg. Las curvas negras corresponden al catalizador reducido a 600 °C y las rojas al catalizador oxidado a 300 °C.

En el caso del catalizador (5)Co/SiO₂, es válido el mecanismo de reacción previamente propuesto para catalizadores Co/SiO₂, y además es válido el efecto que la presencia de Co₃O₄ tiene en el mecanismo de reacción del acetaldehído y CO recién propuesto. Sin embargo, se observa que la SiO₂ no favorece el proceso de reducción de la especie Co₃O₄ de la misma forma que la ZrO₂, ya que a los 300 °C no se produce acetaldehído, cuya

selectividad aumenta hasta llegar a un máximo a los 500 °C para luego desaparecer a los 600 °C. Además, a esta temperatura el desempeño en la reacción REV del catalizador (5)Co/SiO₂ oxidado es menor que la del catalizador reducido, con menor selectividad hacia CO₂ y H₂, y mayor selectividad hacia CO.

Finalmente, los resultados cinéticos de (5)Co/SiO₂ muestran que al utilizar el catalizador oxidado gran parte del H₂ producido entre los 300 °C y 600 °C se consume en la reducción de la especie Co₃O₄ a Co, que la presencia del óxido de Co es el responsable de que la selectividad hacia CH₄ y CO sea cero hasta los 500 °C y que al llegar a 600 °C el catalizador probablemente no se encuentra totalmente reducido ya que su desempeño en la reacción REV es menor que el del catalizador previamente reducido.

3.10 Estabilidad en la Reacción REV

Luego de analizar el efecto de la temperatura, de la razón molar agua/etanol y del pre-tratamiento en el desempeño de los catalizadores (5)Co/SiO₂ y (10)Co/ZrO₂ en la reacción REV, se eligieron las condiciones A/E=10, T= 600 °C y reducción como pre-tratamiento para realizar una prueba de estabilidad de 13 horas. Los resultados se muestran en la figura 33.

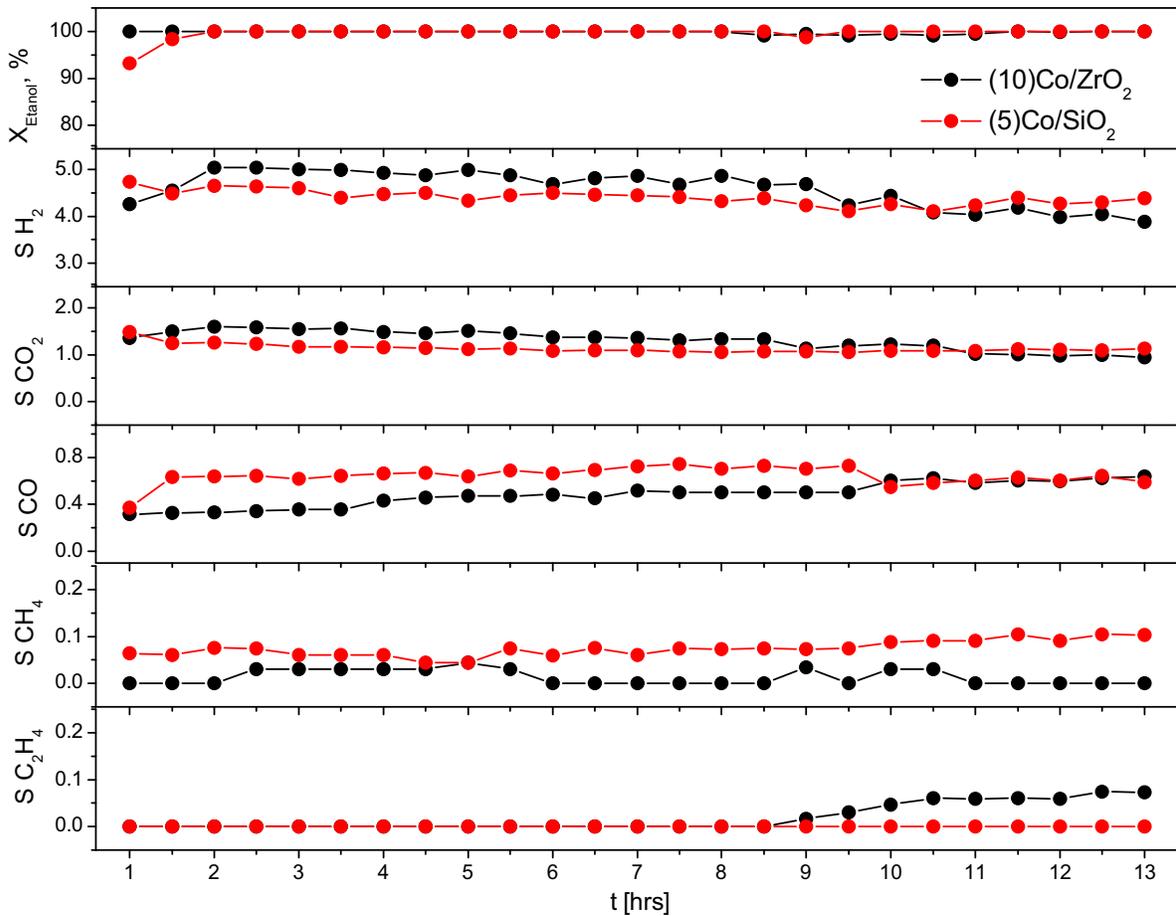


Figura 33: Estabilidad de 13 horas a 600 °C en la reacción REV de los catalizadores (5)Co/SiO₂, (10)Co/ZrO₂. Las condiciones de operación fueron razón molar agua/etanol=10, GHSV = 995 h⁻¹ y masa de cobalto=10 mg.

Se observa que durante las primeras 9 horas de reacción el catalizador (10)Co/ZrO₂ presenta un mejor desempeño en la reacción REV que el catalizador (5)Co/SiO₂, con

mayores selectividades hacia H_2 y CO_2 , y menores selectividades hacia CO y CH_4 . Sin embargo, desde el comienzo de la reacción el catalizador soportado sobre ZrO_2 muestra una lenta desactivación, lo que hace que pasadas 9 horas de reacción las selectividades hacia H_2 y CO_2 de este catalizador sean menores que las del catalizador soportado sobre SiO_2 . Además el catalizador (10)Co/ ZrO_2 comienza a producir etileno, el cual no había estado presente en ninguno de los dos catalizadores antes de las 9 horas de reacción. Se observa también que la selectividad hacia metano es siempre mayor en el catalizador (5)Co/ SiO_2 y las selectividades hacia CO se igualan luego de las 9 hrs de reacción.

4 DISCUSIÓN

Mediante las técnicas de caracterización DRX y TPR, fue posible determinar solamente la presencia del óxido de cobalto Co_3O_4 en la superficie de los catalizadores calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire. La temperatura de reducción de esta especie depende fuertemente del tipo de soporte y en menor grado de la densidad superficial de cobalto. La especie Co_3O_4 se redujo sobre los catalizadores Co/SiO_2 entre los $240\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$, en los catalizadores Co/ZrO_2 entre $275\text{ }^\circ\text{C}$ y $675\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente en los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y más de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Los perfiles TPR de los catalizadores Co/SiO_2 sugieren una baja interacción metal-soporte, ya que son muy similares a los de la especie Co_3O_4 pura^{[30][43][58][59]}. En el caso de Co/ZrO_2 se observa un aumento de la interacción metal-soporte respecto a Co/SiO_2 , debido a que aparecen dos hombros entre los $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $675\text{ }^\circ\text{C}$ en el perfil TPR. Los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ generan una interacción metal-soporte mayor que Co/SiO_2 y Co/ZrO_2 , ya que su reducción comienza a mayor temperatura y depende en mayor grado de la carga superficial de cobalto^[31], lo que explica que el catalizador (10) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se comience a reducir $100\text{ }^\circ\text{C}$ antes que el catalizador (5) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El análisis cuantitativo del consumo de H_2 durante los TPR de los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Co/ZrO_2 , sugiere la presencia de otras especies de cobalto generadas por la fuerte interacción metal-soporte, las que en literatura se asignan a la espinela CoAl_2O_4 para el caso de la alúmina y no se tiene claro el compuesto que se formaría por la interacción $\text{Co}-\text{ZrO}_2$. Los picos asociados a estas especies no se observan en los TPR ya que sus temperaturas de reducción son mayores a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

La cantidad de cobalto que forma la especie Co_3O_4 en los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Co/ZrO_2 , es menor a medida que disminuye la densidad superficial de cobalto, aumentando a su vez la cantidad de especies formadas por la interacción metal-soporte. En el caso de la

SiO₂ se observa que la densidad superficial de cobalto no influye mayormente en la cantidad de Co₃O₄ formado, lo que se debe a la baja interacción metal soporte.

El desempeño de los catalizadores en la reacción REV tiene directa relación con la cantidad de Co₃O₄ formado en sus superficies. Como todos los catalizadores fueron pretratados con H₂, el óxido Co₃O₄ se redujo a Co, el cual es altamente selectivo hacia la reacción REV^[30].

Para catalizadores con la misma densidad superficial de cobalto, el mayor tamaño de partícula de Co₃O₄ se obtiene sobre SiO₂ (17.1 nm, 13.8 nm y 5.6 nm para 10, 5 y 1 átomo/nm²_{soporte}, respectivamente), seguido por la Al₂O₃ (12.0 nm, 10.2nm, > 4nm para 10, 5 y 1 átomo/nm²_{soporte}, respectivamente) y finalmente por ZrO₂ (10.6 nm, 8.9 nm, > 4nm para 10, 5 y 1 átomo/nm²_{soporte}, respectivamente). Además, el tamaño de partícula de Co₃O₄ disminuye junto con la carga superficial de cobalto en todos los soportes utilizados, lo que implica que a menores densidades superficiales de cobalto la dispersión de la especie Co₃O₄ aumenta.

En la figura 22 se puede ver que al utilizar SiO₂ pura en la reacción REV, ésta no supera el 5% en la conversión de etanol hasta los 450°C, mientras que la Al₂O₃ pura (figura 21) alcanza el 100% de conversión a esa misma temperatura, mostrando además una alta selectividad hacia etileno. El soporte ZrO₂ presentó un 50% de conversión de etanol a los 450 °C y etileno como principal subproducto orgánico (figura 23). Los resultados sobre SiO₂ y Al₂O₃ concuerdan con los obtenidos anteriormente por J. Llorca *et al*^[23] en un estudio sobre reformado de etanol con vapor de agua, utilizando como catalizador a los óxidos SiO₂ y Al₂O₃ puros. En un estudio posterior de estos mismos autores^[24], se analizó el efecto de agregar pequeñas cantidades de cobalto a estos soportes y se concluyó que con el catalizador 1%Co/Al₂O₃ no ocurrió la reacción REV, el cual mostró una alta selectividad hacia etileno, mientras que con el catalizador 1%Co/SiO₂ si ocurrió la reacción REV, con una selectividad hacia H₂ de 49.8% (la selectividad se calculó como

$S_i = 100 \times \text{mol } P_i / \sum_i \text{mol } P_i$) y acetaldehído como principal subproducto orgánico a los 450°C. Estos resultados también concuerdan con los obtenidos en esta tesis para los catalizadores (1)Co/SiO₂ y (1)Co/Al₂O₃ (figuras 20, 21 y 22). Con el catalizador (1)Co/ZrO₂ también ocurrió la reacción REV, con una selectividad hacia H₂ menor al catalizador (1)Co/SiO₂ pero mayor a (1)Co/Al₂O₃ (figura 20), sin embargo, no se cuenta con un referencia bibliográfica para su comparación.

H Song et al^[10] realizaron un estudio termodinámico de la reacción REV, donde utilizaron condiciones de reacción similares a las de esta tesis (presión atmosférica, A/E=10 y concentración de etanol en fase gaseosa 2.8% versus un 3% utilizado en las pruebas cinéticas experimentales). Al comparar los resultados experimentales de los catalizadores (10)Co/SiO₂, (10)Co/ZrO₂ y (10)Co/Al₂O₃) en la reacción REV, con los resultados del estudio termodinámico^[10] (figura 40, Apéndice N), se puede ver que a bajas temperaturas la reacción REV está cinéticamente controlada, ya que los resultados de conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO difieren notablemente de las estimaciones termodinámicas. Sin embargo, sobre los 450 °C estos valores se comienzan a acercar a los valores de equilibrio, lo que indica la presencia de limitaciones termodinámicas a altas temperaturas.

En el estudio realizado por F. Haga et al^[21] sobre el desempeño de los catalizadores 7.4%Co/Al₂O₃(130 m²/g), 7.4%Co/SiO₂ (159 m²/g) y 7.4%Co/ZrO₂,(13 m²/g) en la reacción REV, se utilizó la misma carga másica de cobalto como parámetro de comparación. Se concluyó que la producción de H₂ a 400 °C (temperatura máxima de reacción utilizada) disminuyó en el orden Co/Al₂O₃ > Co/ZrO₂ > Co/SiO₂. Si bien estos resultados difieren de los obtenidos en esta tesis, ya que la producción de H₂ disminuyó en el orden Co/SiO₂ > Co/ZrO₂ > Co/Al₂O₃ a esa misma temperatura, se postula que la comparación realizada por F. Haga et al^[21] es válida solamente para las condiciones de reacción y catalizadores utilizados específicamente en ese estudio, pero no permite establecer claramente el efecto del soporte en el desempeño de los catalizadores. Esto porque debido a la gran

diferencia entre el área superficial del catalizador 7.4%Co/ZrO₂ versus 7.4%Co/SiO₂ y 7.4%Co/Al₂O₃, al mantener el mismo porcentaje másico de cobalto, el cubrimiento metálico de la superficie de cada soporte y los tamaños de cristal de la especie Co₃O₄ (27 nm en Co/ZrO₂ versus 13 nm en Co/Al₂O₃ y 16 nm en Co/SiO₂), difieren en gran medida en cada catalizador, debido principalmente a la cantidad de cobalto agregado y no a las propiedades intrínsecas del soporte. Es por esta razón, que se considera útil comparar catalizadores manteniendo la misma relación de átomos de cobalto por área superficial de soporte, para evitar de esta forma enmascarar el efecto del soporte en algunos catalizadores más que en otros, debido solamente al carga másica total de cobalto.

Las vías de reacción dependen fuertemente del tipo de soporte utilizado, siendo este un factor muy importante en el desempeño de los catalizadores en la reacción REV. En el caso de los catalizadores Co/SiO₂, la vía de reacción es similar a la propuesta por otros autores para la especie Co₃O₄ pura^{[29][30][52][55][56]}. Esta vía tiene como primera etapa la deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído, para luego descomponerse a CH₄ y CO, y finalmente reaccionar mediante WGS y reformado de metano.

En el caso de la Al₂O₃, la selectividad hacia la reacción de deshidratación de etanol a etileno en los sitios ácidos del soporte, aumenta fuertemente con la disminución de la densidad superficial de cobalto, lo que disminuye la selectividad del catalizador hacia H₂ y CO₂. Sin embargo al utilizar el catalizador (10)Co/Al₂O₃ se logra un buen desempeño en la reacción REV, lo que concuerda con resultados obtenidos por M. Batista et al^[26], donde se observó que a los 400 °C el catalizador 18%Co/Al₂O₃ presentó una alta selectividad hacia H₂ sin el peligro de formación de etileno.

Al utilizar el catalizador (10)Co/ZrO₂ se logra una vía de reacción muy similar a los catalizadores Co/SiO₂, incluso con mayores selectividades hacia CO₂ y menores selectividades hacia CO y CH₄. No obstante, al disminuir la carga de cobalto comienza aumentar la selectividad hacia etileno, lo que disminuye la selectividad hacia H₂ y CO₂. Las

mayores selectividades hacia acetona las presentaron los catalizadores Co/ZrO₂, lo que permitió determinar un mecanismo de reacción para estos catalizadores con una etapa inicial de deshidrogenación de etanol a acetaldehído, para luego reaccionar con grupos metilos adsorbidos en la superficie y formar acetona. Finalmente la acetona se reforma y produce H₂, CO y CO₂. Estudios sobre reformado de acetona han determinado que este compuesto es un buen precursor para la formación de coque^[8].

Los resultados cinéticos muestran un buen desempeño en la reacción REV de los catalizadores (10)Co/ZrO₂, (10)Co/SiO₂, (5)Co/SiO₂ y (1)Co/SiO₂, con una selectividad hacia H₂ mayor a 4.5 moles por mol de etanol convertido. Al comenzar la prueba de estabilidad de trece horas, el catalizador (10)Co/ZrO₂ presentó un desempeño mejor en la reacción REV que el catalizador (5)Co/SiO₂, con mayores selectividades hacia H₂ y CO₂ y menor selectividad hacia CO. Sin embargo, el catalizador (10)Co/ZrO₂ comenzó lentamente a perder selectividad hacia la reacción REV hasta que pasadas nueve horas, el catalizador (5)Co/SiO₂, de comportamiento muy estable, produjo más H₂ y CO₂ que el catalizador (10)Co/ZrO₂. La explicación a este comportamiento está relacionado con la deposición de coque sobre los catalizadores, la cual se discute a continuación.

Estudios previos han determinado que a mayor temperatura y mayor tamaño de partícula metálica se forman nanofibras de coque más cristalinas, mas largas y de mayor diámetro, mientras que bajas temperaturas y partículas metálicas pequeñas favorecen la formación de coque amorfo. El tipo de coque es fundamental en la estabilidad de los catalizadores en la reacción REV, ya que se ha observado que pequeñas cantidades de coque amorfo son capaces de encapsular completamente a las partículas metálicas desactivando fuertemente a los catalizadores. Por el contrario, las nanofibras de coque crecen a partir de las partículas metálicas pero no las cubren totalmente, por lo que se requieren grandes cantidades de este tipo de coque para desactivar al catalizador^{[32][48][47]}.

Se observó que la menor cantidad de coque se formó sobre catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual se oxidó en gran medida a los 240°C y 325°C y un bajo porcentaje lo hizo a los 420°C . En el catalizador (10) $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ el pico de mayor intensidad en la señal de CO_2 formado durante el análisis TGA fue a los 240°C , lo que según otros autores^{[48][47]} corresponde a un tipo de coque amorfo que encapsula completamente a las partículas de Co. Esto explica la rápida disminución de la selectividad hacia la reacción REV de estos catalizadores y el aumento de la selectividad hacia etileno a valores cercanos a 0.9 [mol/mol etanol_{convertido}] luego de tan sólo 2 horas de reacción. No se observa una disminución en la conversión de etanol porque el soporte puro es capaz de convertir el etanol a etileno (ver figura 21). La presencia de distintos tipos de coque sobre estos catalizadores se debe principalmente a la variación de la temperatura durante la reacción y también a los distintos tamaños de partículas de Co^[48].

En los catalizadores Co/ZrO_2 se observa un aumento en la cantidad de coque depositado respecto a los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual se oxida principalmente a los 300°C y 470°C y una pequeña fracción lo hace a los 200°C . Por lo tanto se formó coque menos amorfo que en los catalizadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que desacelera la pérdida de selectividad hacia la reacción REV. En otro estudio^[32] realizado a un catalizador 10% Co/ZrO_2 en la reacción REV, se formaron partículas de coque amorfo y también nanofibras de coque. Se observó que el diámetro de las nanofibras depende del tamaño de la partícula de Co desde la cual se forman y que además hubo sinterización de partículas de Co durante la reacción REV. La sinterización y la formación de nanofibras de mayor diámetro también contribuyen a la pérdida de selectividad hacia la reacción REV, ya que se pierde área superficial de metal activo.

Los catalizadores Co/SiO_2 presentaron la mayor cantidad de coque depositado, el cual se oxida en gran medida a los 500°C , y solamente una pequeña fracción se oxida entre los 200°C y 400°C . Por lo tanto, las nanofibras que se forman sobre estos catalizadores son mucho más cristalinas que en los catalizadores Co/ZrO_2 y además, prácticamente no se

produce coque amorfo, lo que hace que a pesar de tener la mayor cantidad de coque depositado sobre su superficie, no se observe ninguna disminución en la selectividad hacia la reacción REV. Esto se corresponde además con los mayores tamaños de partícula metálica obtenidos en los catalizadores Co/SiO₂.

En los catalizadores Co/Al₂O₃ y Co/ZrO₂ no se observa una diferencia importante en los tamaños de partícula de Co₃O₄, e incluso sobre la Al₂O₃ se formaron tamaños de cristal Co₃O₄ mayores que sobre la ZrO₂. Si sólo se considera que mayores tamaños de cristal aumentan la cantidad de nanofibras cristalinas de coque, estos resultados serían contradictorios con los de TGA y señal de CO₂. Sin embargo, como se mencionó anteriormente en la sección 3.4.1, no se midieron los tamaños finales de partículas de Co reducido, por lo que no se puede concluir en cuanto a este parámetro para comparar la producción de coque entre los catalizadores Co/Al₂O₃ con Co/ZrO₂.

Se observó que al realizar la reacción REV a 600 °C, un aumento en la razón molar agua etanol de la alimentación, produjo un aumento en la selectividad hacia H₂ y CO₂, y una disminución en la selectividad hacia CO. Este comportamiento se explica porque a altas temperaturas se favorece el reformado de metano, mediante el cual se produce CO e H₂, pero a medida que aumenta el exceso de agua, se favorece a su vez la reacción WGS, donde el CO se reforma para producir H₂ y CO₂. Por otra parte, la selectividad hacia CH₄ aumenta con la razón molar agua etanol en el catalizador (10)Co/ZrO₂ y disminuye en el catalizador (5)Co/SiO₂. Esto se puede explicar porque las vías de reacción no son idénticas en ambos catalizadores. Con el catalizador (5)Co/SiO₂ se observó que a temperaturas de reacción menores a 600 °C se produjo acetaldehído y ácido acético, mientras que con (10)Co/ZrO₂ se observó la producción de acetaldehído, acetona y etileno (figuras 38 y 39 del Apéndice M).

Al cambiar el pre-tratamiento de reducción por oxidación en los catalizadores (10)Co/ZrO₂ y (5)Co/SiO₂, se observó que durante la reacción REV gran parte del H₂ producido entre los

300 °C y 600 °C se consume en la reducción de la especie Co_3O_4 a Co. Además, la presencia del óxido de cobalto es responsable de que la selectividad hacia CH_4 y CO sea cero entre los 300 °C y 500 °C, debido a que el acetaldehído adsorbido en la superficie de los catalizadores reacciona con el oxígeno de la especie Co_3O_4 a través de un mecanismo que favorece la producción de CO_2 por sobre la producción de CO y CH_4 .

La ZrO_2 favorece la reducción de la especie Co_3O_4 durante la reacción REV en un mayor grado que la SiO_2 . El catalizador oxidado (10)Co/ ZrO_2 alcanzó el mismo desempeño a los 600 °C que el catalizador previamente reducido, mientras que el catalizador oxidado (5)Co/ SiO_2 mostró una selectividad menor hacia la reacción REV que el catalizador reducido. Esto se debe a que el conjunto de propiedades superficiales de la ZrO_2 facilitan la reducción de la especie Co_3O_4 mientras que la SiO_2 es prácticamente inerte.

5 CONCLUSIONES

Se corroboró la hipótesis que los catalizadores Co/ZrO_2 presentan una mejor selectividad hacia la producción de H_2 durante la reacción REV que los catalizadores $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$. Mediante la comparación de catalizadores con la misma “*densidad superficial de Co*”, se logró identificar el efecto del soporte sobre las especies de cobalto y sobre el desempeño de los catalizadores en la reacción REV.

Mediante TPR y DRX se determinó que sobre los catalizadores calcinados se formó la especie Co_3O_4 , la que fue reducida, en forma previa a la reacción REV a Co metálico, el cual es altamente selectivo hacia H_2 y CO_2 . La interacción metal-soporte aumentó en el orden $\text{Co/SiO}_2 < \text{Co/ZrO}_2 < \text{Co/Al}_2\text{O}_3$ y el tamaño de cristal de Co_3O_4 aumentó según el tipo de soporte en el orden $\text{ZrO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$.

Grandes cantidades de Co_3O_4 formadas sobre el soporte, se tradujeron en una gran selectividad del catalizador hacia la reacción REV. Por ello, se concluye que al sintetizar catalizadores con bajas cargas de cobalto, no es conveniente utilizar Al_2O_3 y ZrO_2 como soporte, ya que parte importante del cobalto forma especies metal-soporte que no son activas en la reacción REV. Sin embargo, los catalizadores Co/ZrO_2 mostraron una mayor selectividad hacia H_2 y CO_2 y una mejor estabilidad al ser comparados con catalizadores $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ con la misma “*densidad superficial de Co*”, lo que se debió a las diferentes vías de reacción y a la formación de distintos tipos de coque en cada catalizador.

El soporte SiO_2 mostró una baja interacción con el metal, lo que resultó ser beneficioso para el desempeño de estos catalizadores, debido a que la SiO_2 favoreció la formación de Co_3O_4 , incluso a bajas cargas de cobalto. Por ello, se obtuvo que la selectividad hacia la reacción REV a $600\text{ }^\circ\text{C}$ de los catalizadores con 5 y 1 [átomo de $\text{Co/nm}^2_{\text{soporte}}$] aumentó según el soporte de forma $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{SiO}_2$, mientras que para catalizadores con 10 [átomos de $\text{Co/nm}^2_{\text{soporte}}$] el orden varió a $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{ZrO}_2$, donde el efecto de los

soportes se vio disminuido por la presencia de grandes cantidades de cobalto sobre sus superficies.

Los catalizadores (10)Co/ZrO₂, (10)Co/SiO₂, (5)Co/SiO₂ y (1)Co/SiO₂ mostraron una selectividad hacia H₂ mayor a 4.5 [*mol/mol de etanol_{convertido}*], y la selectividad hacia CO fue mayor en los catalizadores Co/SiO₂ que en el catalizador (10)Co/ZrO₂.

La estabilidad de los catalizadores en la reacción REV varió según el tipo de soporte de la forma Co/Al₂O₃ < Co/ZrO₂ < Co/SiO₂, sin embargo, la cantidad de coque depositado aumentó en ese mismo orden.

Sobre los catalizadores Co/Al₂O₃ se depositó coque amorfo capaz de encapsular completamente a las partículas de Co, haciendo que la selectividad hacia la reacción REV disminuya rápidamente. En los catalizadores Co/ZrO₂ se depositó una pequeña cantidad de coque amorfo y en mayor medida se formaron nanofibras de coque de distinto grado cristalino. En los catalizadores Co/SiO₂ se formaron grandes cantidades de nanofibras de coque de estructura más cristalina que en los otros dos soportes.

El aumento del tamaño de partículas de Co sobre los soportes favorece la formación de nanofibras de coque más cristalinas, las cuales crecen desde las partículas de cobalto pero no las cubren completamente, lo que junto a la gran cantidad de Co₃O₄ formado en la superficie de los catalizadores Co/SiO₂, explica el buen desempeño y buena estabilidad de estos catalizadores en la reacción REV, a pesar de ser los que produjeron la mayor cantidad de coque.

Al utilizar los catalizadores (10)Co/ZrO₂ y (5)Co/SiO₂, mayores razones molares agua/etanol aumentaron la selectividad hacia la reacción REV, el catalizador (5)Co/SiO₂ fue más estable que (10)Co/ZrO₂, y la ZrO₂ favoreció la reducción de la especie Co₃O₄ durante la reacción REV en mayor grado que la SiO₂.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Laborde, C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González, M. Guitiérrez, V. Kafarov, A. Rodrigues. *Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible*. Buenos Aires: CYTED, 2006.
- [2] *Green Facts*. 08 de Agosto de 2009. <http://www.greenfacts.org/en/climate-change-ar4/figtableboxes/figure-3.htm> (último acceso: 7 de Septiembre de 2009).
- [3] *Climate Impacts Group*. Marzo de 2008. <http://cses.washington.edu/cig/pnwc/cc.shtml> (último acceso: 7 de Septiembre de 2009).
- [4] *ISEE*. 5 de Septiembre de 2009. <http://www.hart-isee.com> (último acceso: 7 de Septiembre de 2009).
- [5] L. Dawson, R. Boopathy. «Use of post-harvest sugarcane residue for ethanol production.» *Bioresource Technology* 98, 2007: 1695–1699.
- [6] P. Vaidya, A. Rodrigues «Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells» *Chemical Engineering Journal* 117, 2006: 39-49.
- [7] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. «Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review.» *Energy and Fuels* 19, 2005: 2098-2106.
- [8] X. Hu, G. Lu. «Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production.» *Applied Catalysis B: Environmental* 88, 2009: 376–385.
- [9] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde. «Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method.» *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 2006: 21-28.
- [10] H. Song, L. Zhang, R. Watson, D. Braden, U. Ozkan. «Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts.» *Catalysis Today* 129, 2007: 346-354.
- [11] G. Rabenstein, V. Hacker. «Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis.» *Journal of Power Sources* 185, 2008: 1293-1304.
- [12] Levenspiel, O. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Barcelona: Reverté S.A, 1987.

- [13] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. Sales y N. Homs. «Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts.» *Chemical Communications*, 2001: 641-642.
- [14] M. Trueba, S. Trasatti. « γ -Alumina as a support for catalysts. A review of fundamental aspects.» *European Journal of Inorganic Chemistry* 17, 2005: 3393-3403.
- [15] Tanabe, K. «Surface and catalytic properties of ZrO_2 .» *Materials Chemistry and Physics* 13, 1985: 347-364.
- [16] D. H. Aguilar, L. C. Torres-Gonzalez y L. M. Torres-Martinez. «A Study of the Crystallization of ZrO_2 in the Sol-Gel System: ZrO_2 - SiO_2 .» *Journal of Solid State Chemistry* 158, 2000: 349-357.
- [17] G. Chuah, S. Liu, S. Jaenicke, J. Li. «High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different pH.» *Microporous and Mesoporous Materials* 39, 2000: 381-392.
- [18] G. Aguila, S. Guerrero, F. Gracia, P. Araya. «Improvement of the thermal stability of hydrous zirconia by post-synthesis treatment with NaOH and NH_4OH solutions.» *Applied Catalysis A: General* 305, 2006: 219–232.
- [19] Anderson, J. R. *Structure of Metallic Catalysts*. London, New York, San Francisco: Academic Press INC., 1975.
- [20] M. Ni, D. Leung, M. Leung. «A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production.» *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2007: 3238-3247.
- [21] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya y S. Mishima. «Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol.» *Catalysis Letters* 48, 1997: 223-227.
- [22] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita y S. Mishima. «Effect of crystallite size on the catalysis of alumina-supported cobalt catalyst for steam reforming of ethanol.» *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 63, 1998: 253-259.
- [23] J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. Sales y N. Homs. «Direct production of hydrogen from ethanolic aqueous solutions over oxide catalysts.» *Chemical Communications*, 2001: 641-642.

- [24] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina. « Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming.» *Journal of Catalysis* 209, 2002: 306-317.
- [25] M. Batista, R. Santos, E. Assaf, J. Assaf y E. Ticianelli. «Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol.» *Journal of Power Sources* 124, 2003: 99-103.
- [26] M. Batista, R. Santos, E. Assaf, J. Assaf, E. Ticianelli. «High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts.» *Journal of Power Sources* 134, 2004: 27–32.
- [27] A. Kaddouri, C. Mazzocchia. «A study of the influence of the synthesis conditions upon the catalytic properties of Co/SiO₂ or Co/Al₂O₃ catalysts used for ethanol steam reforming.» *Catalysis Communications* 5, 2004: 339–345.
- [28] R. Santos, M. Batista, E. Assaf y J. Assaf. «Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol.» *Química Nova* 28, 2005: 587-590.
- [29] D. R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant. «Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst.» *Chemical Engineering Journal* 125, 2007: 139-147.
- [30] V. de la peña O'Shea, N. Homs, E. Pereira, R. Nafria, P. Ramírez de la Piscina. «X-ray diffraction study of Co₃O₄ activation under ethanol steam-reforming.» *Catalysis Today* 126, 2007: 148-152.
- [31] G. Jacobs, Y. Ji, B. Davis, D. Cronauer, A. Kropf y C. Marshall. «Fischer-Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxides particles.» *Applied Catalysis A: General* 333, 2007: 177-191.
- [32] H. Song, U. Ozkan. «Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility.» *Journal of Catalysis* 261, 2009: 66-74.
- [33] M. Benito, R. Padilla, A. Serrano-Lotina, L. Rodríguez, J.J. Breyc y L. Daza. «The role of surface reactions on the active and selective catalyst design for bioethanol steam reforming.» *Journal of Power Sources* 192, 2009: 158-164.

- [34] F. Wyrwalski, J. Lamonier, S. Siffert, L. Gengembre, A. Aboukaï. «Modified $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ catalysts for VOC emissions abatement.» *Catalysis Today* 119, 2007: 332–337.
- [35] A. Venezia a, R. Murania, G. Pantaleo, G. Deganello. «Nature of cobalt active species in hydrodesulfurization catalysts: Combined support and preparation method effects.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 271, 2007: 238–245.
- [36] G. Jacobs, T. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. Davis. «Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts.» *Applied Catalysis A: General* 233, 2002: 263–281.
- [37] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto. «The reaction performances and characterization of Fischer–Tropsch synthesis Co/SiO_2 catalysts prepared from mixed cobalt salts.» *Applied Catalysis A: General* 202, 2000: 121–131.
- [38] Jiménez, J. «Estudio de catalizadores soportados de cobre para la producción de hidrógeno a partir de metanol.» Tesis de Grado en Químico Industrial, Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago 2007.
- [39] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid: McGraw-Hill, 2001.
- [40] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth y J. Weitkamp. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley VCH, 2008.
- [41] C. Perego, S. Peratello. «Experimental methods in catalytic kinetics.» *Catalysis Today* 52, 1999: 133-145.
- [42] M. Kraum, M. Baerns. «Fischer–Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance.» *Applied Catalysis A: General* 186, 1999: 189–200.
- [43] Y. Liu, J. Chen, K. Fang, Y. Wang, Y. Sun. «A large pore-size mesoporous zirconia supported cobalt catalyst with good performance in Fischer-Tropsch synthesis.» *Catalysis Communications* 8, 2007: 945-949.
- [44] D. Kim, B. Dunn and E. Eyring. «SBA-15 Supported Cobalt and Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis.» *Consortium for Fossil Fuel Science*, 2005: 10-14.

- [45] W. Wang, Y. Chen. «Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts.» *Applied Catalysis* 77, 1991: 223-233.
- [46] Maneeratana, V. «Alkoxide- based precursors for direct electrospinning of alumina.» Thesis for the degree of doctor of philosophy, University of Florida, 2007.
- [47] L. Zhang, X. Wang, B. Tan, U. Ozkan. «Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al₂O₃ catalysts.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 297, 2009: 26-34.
- [48] H. Wang, Y. Liu, L. Wang y Y.N. Qin. «Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst.» *Chemical Engineering Journal* 145, 2008: 25-31.
- [49] L. Zhang, W. Li, J. Liu, C. Guo, Y. Wang, J. Zhang. «Ethanol steam reforming reactions over Al₂O₃-SiO₂ supported Ni-La catalysts.» *Fuel* 88, 2009: 511-518.
- [50] J. Pinheiroa, M. Schoulera, E. Dooryheeb. «In situ X-ray diffraction study of carbon nanotubes and filaments during their formation over Co/Al₂O₃ catalysts.» *Solid State Communications* 123, 2002: 161-166.
- [51] S. de Lima, A. Silva, U. Graham, G. Jacobs, B. Davis, L. Mattos, F. Noronha. «Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation.» *Applied Catalysis A: General* 352, 2009: 95-113.
- [52] M. Benito, R. Padilla, L. Rodríguez, J.L. Sanz, L. Daza. «Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming : Effect of the active phase and zirconia structure.» *Journal of Power Sources* 169, 2007: 167-176.
- [53] Ioannides, T. «Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications.» *Journal of Power Sources* 92, 2001: 17-25.
- [54] R. Ribeiro, J. Liberatori, H. Winnishofer, J.M. Bueno, D. Zanchet. «Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol.» *Applied Catalysis B: Environmental* 91, 2009: 670-678.
- [55] F. Frusteri, S. Freni, L. Sparado, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato y S. Cavallaro. «H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts.» *Catalysis Communications* 5, 2004: 611-615.

- [56] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona y L. Daza. «Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production.» *Journal of Power Sources* 151, 2005: 11-17.
- [57] C. Wang, C. Lee, J. Bi, J. Siang, J. Liu y C. Yeh. «Study on the steam reforming of ethanol over cobalt oxides.» *Catalysis Today*, 2009.
- [58] M. Voß, D. Borgmann y G. Wedler. «Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported Cobalt Catalysts.» *Journal of Catalysis* 212, 2002: 10-21.
- [59] J. Panpranot, J. Goodwin Jr y A. Sayari. «Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts.» *Catalysis Today* 77, 2002: 269–284.
- [60] R. Jones, y C. Bartholomew. «Improved Flow Technique for Measurement of Hydrogen Chemisorption on Metal Catalysts.» *Applied Catalysis* 39, 1988: 77-88.
- [61] R. Reuel, y C. Bartholomew. «The Stoichiometries of H₂ and CO Adsorptions on Cobalt: Effects of Support and Preparation.» *Journal of Catalysis* 85, 1984: 63-77.
- [62] G. Haddad, J. Goodwin. «The impact of aqueous impregnation on the properties of prereduced vs precalcined Co/SiO₂.» *Journal of Catalysis* 157, 1995: 25-34.
- [63] S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan y A. Holmen. «Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts.» *Journal of Catalysis* 231, 2005: 405–419.
- [64] M. Yung, E. Holmgren y U. Ozkan. «Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide.» *Journal of Catalysis* 247, 2007: 356–367.
- [65] V. Milt, E. Lombardo y M. Ulla. «Stability of cobalt supported on ZrO₂ catalysts for methane combustion.» *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 2002: 63–73.
- [66] A. Hilmen, D. Schanke, K. Hanssen y A. Holmen. «Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts.» *Applied Catalysis A: General* 186, 1999: 169–188.
- [67] L. Profeti, E. Ticianelli, E. Assaf. «Production of hydrogen by ethanol steam reforming on Co/Al₂O₃ catalysts: Effect of addition of small quantities of noble metals.» *Journal of Power Sources* 175, 2008: 482–489.

[68] X. Gao, C. Huang , N. Zhang, J. Li, W. Weng, H. Wan. «Partial oxidation of methane to synthesis gas over Co/Ca/Al₂O₃ catalysts.» *Catalysis Today* 131, 2008: 211–218.

7 APÉNDICES

A. Preparación de los Catalizadores

Se prepararon tres gramos de cada uno de los nueve catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2 con densidad superficial de Co “ d_s ” 10, 5 y 1 [$\text{átm Co}/\text{nm}^2_{\text{soporte}}$] en cada soporte. A partir de los valores de “ d_s ” se pueden determinar los gramos de cobalto por m^2 de área superficial que debe tener cada catalizador, lo que llamaremos “ D_s ”. Para ello se realizó la siguiente conversión:

$$D_s \left[\frac{\text{gr Co}}{\text{m}^2 \text{ soporte}} \right] = \frac{d_s \cdot 10^{18} \cdot \text{PMCo}}{N_{\text{av}}} = \frac{d_s \cdot 10^{18} \cdot 58.93}{6.02214 \cdot 10^{23}}$$

Utilizando el valor del área superficial de cada soporte “ A_{soporte} ”, se puede escribir una relación entre los gramos de cobalto y los gramos de soporte que debe tener cada catalizador

$$\frac{\text{grCobalto}}{\text{gr Soporte}} = D_s \cdot A_{\text{soporte}}$$

$$\text{gr Cobalto} + \text{gr Soporte} = 3$$

De esta forma se pueden obtener los gramos de Cobalto y de soporte a partir de:

$$\text{gr Cobalto} = \frac{3 \cdot D_s \cdot A_{\text{soporte}}}{1 + D_s \cdot A_{\text{soporte}}} \quad \text{y} \quad \text{gr Soporte} = 3 - \text{gr Cobalto}$$

Para la impregnación del cobalto se utilizó la sal precursora $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la cual tiene un 20.26% p/p de Co. Por lo tanto la cantidad de sal que se debe agregar en cada caso es:

$$\text{gr Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{\text{gr Cobalto}}{0.2026}$$

Si se asume que durante la calcinación de los catalizadores a 600 °C toda la sal de Co se convirtió en Co₃O₄ , los porcentajes de Co que se esperan para cada catalizador se obtienen de la siguiente forma:

$$\text{gr Oxígeno} = \frac{\text{gr Cobalto} \cdot 4 \cdot \text{PM}_{\text{oxígeno}}}{3 \cdot \text{PM}_{\text{cobalto}}} = \frac{\text{gr Cobalto} \cdot 4 \cdot 16}{3 \cdot 58.93}$$

$$\% \text{Nominal de Co} = \frac{\text{gr Cobalto}}{3 + \text{gr Oxígeno}}$$

En la tabla 15 se muestran los valores de “d_s”, “D_s”, “A_{soporte}”, “gr Co(NO₃)₂·6H₂O”, “gr Cobalto”, “gr Soporte”, “gr Oxígeno” y los % Nominales de todos los catalizadores preparados.

Tabla 15: Determinación de las cargas nominales de Co (%) de los catalizadores de Co soportados en Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂.

Soporte	Á _{soporte} [m ² /g]	d _s [átmCo/nm ²]	D _s [gCo/m ²]	Cobalto [g]	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O [g]	Soporte [g]	Oxígeno [g]	%Nominal Co
Al ₂ O ₃	211.0	10.00	0.000979	0.514	2.535	2.486	0.186	16.1%
		5.00	0.000489	0.281	1.386	2.719	0.102	9.0%
		1.00	0.000098	0.061	0.300	2.939	0.022	2.0%
SiO ₂	112.7	10.00	0.000979	0.298	1.471	2.702	0.108	9.6%
		5.00	0.000489	0.157	0.774	2.843	0.057	5.1%
		1.00	0.000098	0.033	0.162	2.967	0.012	1.1%
ZrO ₂	193.2	10.00	0.000979	0.477	2.355	2.523	0.173	15.0%
		5.00	0.000489	0.259	1.279	2.741	0.094	8.4%
		1.00	0.000098	0.056	0.275	2.944	0.020	1.8%

B. Determinación de las Condiciones de Reacción

B.1 Control en la Difusión Externa del Pellet

Para determinar si la etapa limitante es la difusión externa al lecho catalítico, se debe ir aumentando el flujo de alimentación, manteniendo el tiempo de residencia constante, hasta que la conversión de etanol no varíe^[41]. Para ello se realizaron tres experiencias bajo las condiciones de reacción mostradas en la tabla 16.

Tabla 16: Condiciones de reacción utilizadas con el catalizador (10)Co/ZrO₂ para determinar problemas de difusión en la película externa en el reactor.

N° Experiencia	1	2	3
Razón Molar H ₂ O:Etanol	10	10	10
% Etanol en fase vapor	3.14	3.14	3.14
Masa Co, mg	0.5	1	2
Masa Catalizador, mg	5.3	10.6	21.3
FN ₂ , ml/min	16.25	32.5	65
Flujo Mezcla H ₂ O:Etanol, ml/hr	0.3	0.6	1.2
Volumen lecho catalítico, ml	1.5	3	6
dp CSI μm	482	482	482

En la figura 34 se observa que en la experiencia 1 la conversión de etanol es 4% menor que en las experiencias 2 y 3, donde ésta fue del 100%. Además, en esta experiencia se presentaron problemas con la alimentación, la cual no fue homogénea. Se determinó también que la selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO fue la misma en las experiencias 2 y 3. Por estas razones se eligieron las condiciones de reacción de la experiencia 3 para ser utilizadas en este estudio, para asegurar que la etapa limitante no sea la difusión en la película externa y optimizar el funcionamiento del equipo al homogeneizar la alimentación.

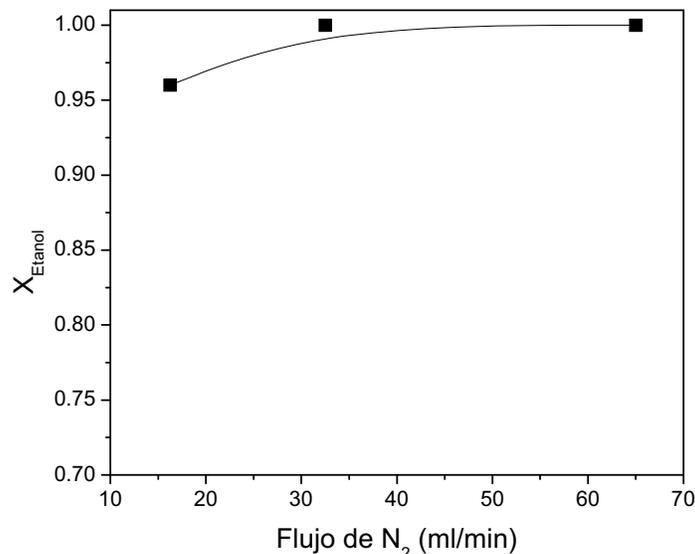


Figura 34: Prueba para determinar el flujo de alimentación y gas de arrastre (N₂) mediante la influencia del flujo de N₂ en la conversión de etanol a tiempo de residencia constante.

B.2 Control en la Difusión Interna del Pellet

Para verificar que la etapa limitante es la difusión dentro del pellet, es necesario ir disminuyendo su tamaño y verificar que la conversión de etanol permanezca constante^[41]. Para ello se realizaron dos reacciones con el catalizador (10)Co/Al₂O₃, con las condiciones de reacción determinadas en la sección anterior y tamaños de pellet entre mallas de 425-500 μm en la primera experiencia y en polvo (diámetro < 100 μm). en la segunda experiencia.

Los resultados se muestran en la figura 35, de donde se puede concluir que al utilizar pellets de diámetro 425-500 μm, la conversión de etanol, la producción de H₂ y selectividad hacia CO₂ son menores que en el caso de utilizar polvo. Por esta razón en este estudio los catalizadores se utilizaran en forma de polvo (diámetro < 100 μm).

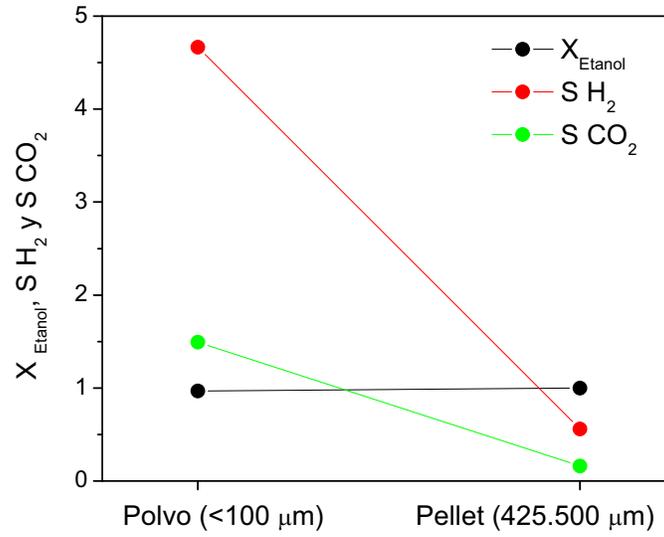


Figura 35: Prueba experimental para determinar la influencia del diámetro de partícula en la conversión de etanol y selectividad hacia H_2 y CO_2 del catalizador $(10)\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

C. Determinación del Consumo de H₂ durante los TPR

En la tabla 17 se muestra un resumen los cálculos necesarios para determinar la razón entre moles de hidrógeno (H) consumidos por mol de Co cargado en el TPR para cada catalizador.

Tabla 17: Moles de hidrógeno atómico consumidos durante el TPR por mol de Co cargado

Catalizador	Área Perfil	Consumo de H ₂ mol	Cobalto Cargado mol	$\frac{\text{mol H Consumido}}{\text{mol Co Cargado}}$
(10)Co/SiO ₂	0.2442	1.19E-04	1.28E-04	1.862
(5)Co/SiO ₂	0.1456	7.08E-05	7.11E-05	1.993
(1)Co/SiO ₂	0.0301	1.63E-05	1.56E-05	2.085
(10)Co/Al ₂ O ₃	0.2292	1.12E-04	1.37E-04	1.63
(5)Co/Al ₂ O ₃	0.1265	6.15E-05	7.68E-05	1.60
(1)Co/Al ₂ O ₃	0.0114	5.54E-06	1.71E-05	0.65
(10)Co/ZrO ₂	0.1439	7.00E-05	8.14E-05	1.72
(5)Co/ZrO ₂	0.0652	3.17E-05	4.35E-05	1.46
(1)Co/ZrO ₂	0.0058	2.81E-06	9.25E-06	0.61

Mediante el análisis de los perfiles TPR con el software PeakFit v4.12 se determinaron las áreas bajo la curva de cada uno de ellos. Además se calibró la relación entre área y moles de H₂ consumidos cuyo valor es 2054.96 área/molH₂. Con estos dos valores se puede determinar el consumo de moles de H₂ para cada perfil de la siguiente forma:

$$\text{Consumo de H}_2 = \frac{\text{Área}_{\text{TPR}}}{2054.96} [\text{molH}_2]$$

Como la masa de catalizador utilizado en cada TPR fue 50 mg, con el porcentaje de cobalto de cada catalizador y el peso molecular del cobalto, se pueden obtener los moles cargados de Co y con ello determinar la razón entre los moles H molecular consumidos y los moles

de Co cargados. Si todo el cobalto formara la especie Co_3O_4 sobre la superficie del soporte, el valor máximo de esta razón sería 2.67. La fórmula para calcular esta razón es la siguiente:

$$\frac{\text{Mol H Consumido}}{\text{Mol Co Cargado}} = \frac{2 \cdot \text{Consumo de H}_2 \cdot 58.933 \text{ gr/mol}}{0.05 \text{ grCatalizador} \cdot \% \text{Co del catalizador}}$$

D. Deconvolución de los Perfiles TPR

Los perfiles TPR fueron analizados con el software Peakfit v4.12 de donde se obtuvieron los distintos pico de reducción para cada catalizador. En la figura 36 se muestran los perfiles de deconvolución obtenidos para cada catalizador y la correlación entre el perfil experimental y la suma de todos los picos de deconvolución.

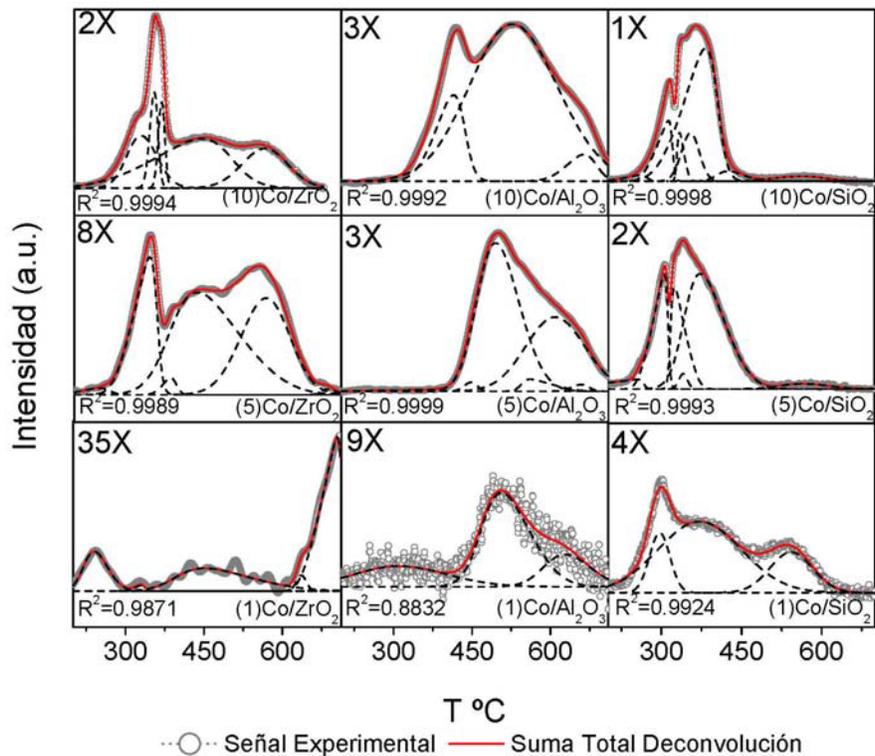


Figura 36: Deconvolución de los Perfiles TPR.

E. Identificación de la Especie Co_3O_4

Para determinar las posiciones 2θ en las que aparece la especie Co_3O_4 se utilizaron los valores de las distancias interatómicas “d-value” y la ley de Bragg

$$\sin\theta = \frac{2d}{\lambda} = \frac{2d}{1.54506}$$

donde λ es la longitud de onda del Cu igual a 1.54506 Å. Finalmente se debe aplicar la función arcoseno, luego transformar el resultado de radianes a grados y multiplicar por 2 para obtener las posiciones 2θ de la especie Co_3O_4 .

$$2\theta = \frac{2 \cdot 180^\circ \cdot \text{arcoseno}(\sin\theta)}{\pi}$$

En la tabla 18 se muestra un resumen de la obtención de las posiciones 2θ entre 20° y 80° .

Tabla 18: Resumen cálculos para obtener 2θ a partir de d-value para la especie Co_3O_4 . Además se muestra la intensidad relativa de cada pico de difracción.

d-value Å	Intensidad %	$\sin\theta$	2θ
2.858	33	0.270	31.3
2.437	100	0.316	36.9
2.3337	9	0.330	38.5
2.021	20	0.381	44.8
1.6501	9	0.467	55.7
1.5558	32	0.495	59.4
1.429	38	0.539	65.2
1.2328	8	0.625	77.3
1.2187	4	0.632	78.4

F. Determinación del Diámetro de Partícula de Co_3O_4 a partir de la Ecuación de Scherrer

Mediante la ecuación de Scherrer se puede estimar el diámetro de las partículas de Co_3O_4 que se encuentran en la superficie del catalizador^[40].

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

El parámetro β se puede determinar de dos formas, la primera corresponde al ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), denominada $\beta_{1/2}$. La segunda corresponde al ancho de un rectángulo de altura igual a la intensidad máxima del pico y área igual al área del pico, denominado β_i . El factor de forma k es igual a 0.9 y λ es la longitud de onda del Cu igual a 1.54506 Å.

Para la determinación de $\beta_{1/2}$ y β_i se deconvolucionaron los perfiles de difracción con la ayuda del software PeakFit v4.12, obteniéndose directamente los valores de FWHM, las áreas de los peaks y las intensidades máximas (amplitud) de cada uno. Con esto se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 19.

Con estos datos se puede calcular $\beta_{1/2}$ y β_i de la siguiente forma:

$$\beta_{1/2} = \text{FWHM} \text{ [rad]}$$

$$\beta_i = \frac{\text{Área}}{\text{Amplitud}} \text{ [rad]}$$

En la tabla 20 se muestran los valores de $\beta_{1/2}$ y β_i obtenidos promediando los resultados de todos los picos de difracción de la especie Co_3O_4 en cada catalizador.

Tabla 19: Determinación de FWHM, área y amplitud de los picos de la especie Co_3O_4 observados en los catalizadores de Co soportados sobre Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 .

Catalizador	2θ	FWHM (2θ)	Área	Amplitud
(10)Co/ZrO ₂	36.87	0.70	114.82	154.84
	65.2	0.89	44.65	47.28
(5)Co/ZrO ₂	36.87	0.89	81.54	86.46
(10)Co/SiO ₂	36.87	0.44	341.10	712.62
	59.4	0.47	102.43	193.57
	65.2	0.50	130.36	229.02
(5)Co/SiO ₂	31.27	0.569	60.48	96.68
	36.85	0.608	197.3	305.97
	44.81	0.572	38.09	66.41
	59.35	0.653	64.50	99.45
	65.24	0.686	75.98	111.55
(1)Co/SiO ₂	36.87	1.326	117.01	82.89
(10)Co/Al ₂ O ₃	31.27	0.680	178.79	247.01
	36.85	0.677	481.0	667.17
	44.81	0.690	114.98	155.90
	59.35	0.682	118.32	162.71
	65.24	0.686	163.24	224.26
(5)Co/Al ₂ O ₃	31.27	0.770	202.01	246.50
	36.85	0.770	544.6	664.11
	65.24	0.868	231.18	250.27

Tabla 20: Valores de $\beta_{1/2}$, β_i , $L_{1/2}$ y L_i para cada catalizador soportado de Co.

Catalizador	$\beta_{1/2}$ rad	β_i rad	$L_{1/2}$ nm	L_i nm
(10)Co/ZrO ₂	0.014	0.015	11.3	10.6
(5)Co/ZrO ₂	0.015	0.016	9.5	8.9
(10)Co/SiO ₂	0.008	0.009	19.2	17.1
(5)Co/SiO ₂	0.011	0.011	14.2	13.8
(1)Co/SiO ₂	0.023	0.025	6.3	5.9
(10)Co/Al ₂ O ₃	0.012	0.013	12.8	12.0
(5)Co/Al ₂ O ₃	0.014	0.015	10.8	10.2

G. Determinación de la Dispersión y Tamaño de Partícula de la Especie Co Metálico

Para determinar la dispersión del catalizador, los tamaños de partícula de la especie Co_3O_4 en las muestras calcinadas deben ser convertidos al correspondiente diámetro de Co metálico en los catalizadores reducidos, mediante una ecuación que considera los volúmenes molares relativos del Co y Co_3O_4 .

$$L(\text{Co}) = 0.75 \times L(\text{Co}_3\text{O}_4).$$

Luego, las dispersiones del Co se pueden calcular mediante la ecuación:

$$D = 96/L(\text{Co})$$

donde D es el % de dispersión y $L(\text{Co})$ es el tamaño promedio de partículas de Co metálico en nm. Esta ecuación asume partículas de Co uniformemente esféricas con densidad superficial de celda cristalina fcc de Co de 14.6 atoms/ nm^2 ^{[60][61]}. Se utilizó esta aproximación ya que V de la Peña *et al.*^[30] determinaron que al reducir la especie Co_3O_4 bajo una atmósfera de H_2 todo el Co que se forma tiene estructura fcc.

En la tabla 21 se muestra un resumen de los valores del diámetro de partícula de Co metálico y de la dispersión de los catalizadores a partir de $\beta_{1/2}$ y β_i .

Tabla 21: Determinación del tamaño de partícula de Co metálico y dispersión “D” de los catalizadores soportados de cobalto.

Catalizador	$L_{1/2}\text{Co}$ nm	$D_{1/2}$ %	$L_i\text{Co}$ nm	D_i %
(10)Co/ZrO ₂	8.5	11.3	8.0	12.1
(5)Co/ZrO ₂	7.1	13.5	6.7	14.4
(10)Co/SiO ₂	14.4	6.7	12.8	7.5
(5)Co/SiO ₂	10.7	9.0	10.4	9.3
(1)Co/SiO ₂	6.3	20.3	4.4	21.6
(10)Co/Al ₂ O ₃	9.6	10.0	9.0	10.7
(5)Co/Al ₂ O ₃	8.1	11.8	7.6	12.6

H. Determinación de la Conversión de Etanol y de los Flujos Molares de Entrada de Agua y Etanol

La conversión de etanol " X_{Etanol} " en cada experimento se calculó a partir de las áreas de etanol obtenidas en los cromatogramas haciendo el siguiente cálculo:

$$X_{\text{Etanol}} (\%) = \frac{\text{Área}_e - \text{Área}_s}{\text{Área}_e} \cdot 100$$

donde Área_e es el área de etanol del cromatograma correspondiente al flujo de alimentación al reactor (entrada) y Área_s es el área del cromatograma correspondiente al flujo de productos de la reacción (salida).

El flujo molar de alimentación de etanol " F_{etanol}^0 " y agua " $F_{\text{H}_2\text{O}}^0$ " se pueden obtener a partir de la razón molar de la mezcla agua/etanol y de la velocidad de la bomba alimentadora. Para un flujo de bomba de mezcla 1.2 ml/hr y razón molar A/E=10 se tiene que:

$$F_{\text{H}_2\text{O}} + F_{\text{etanol}} = 1.2 \text{ [ml/hr]}$$

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{etanol}}} = \frac{\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F_{\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{H}_2\text{O}}}}{\frac{\rho_{\text{etanol}} \cdot F_{\text{etanol}}}{PM_{\text{etanol}}}} = \frac{1 \cdot (1.2 - F_{\text{etanol}})}{18} = \frac{0.79 \cdot F_{\text{etanol}}}{46.07} = 10$$

de donde se obtiene el flujo volumétrico de agua y etanol:

$$F_{\text{etanol}} = 0.294 \text{ [ml/hr]}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = 0.906 \text{ [ml/hr]}$$

Con esto se pueden calcular los flujos molares de entrada de etanol y agua:

$$F_{\text{etanol}}^0 = \frac{0.294 \cdot p_{\text{etanol}}}{PM_{\text{etanol}} \cdot 60} = \frac{0.294 \cdot 0.79}{46.07 \cdot 60} = 8.39 \cdot 10^{-5} \text{ [mol/min]}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{0.906 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 60} = \frac{0.906 \cdot 1}{18 \cdot 60} = 8.39 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/min]}$$

I. Determinación de las Selectividades

Para todos los productos medidos durante la reacción REV (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , CH_3COH , CH_3COCH_3 y CH_3COOH) la selectividad " S_i " se obtuvo a partir de la siguiente expresión:

$$S_i = \frac{F_i}{F_{\text{etanol}}^0 \cdot X_{\text{etanol}}}$$

donde " X_{etanol} " es la conversión de etanol, " F_{etanol}^0 " es el flujo molar de entrada de etanol y " F_i " es el flujo molar de salida del compuesto " i ".

En el caso de productos no condensables se tomó una inyección de 300 μl , la cual contenía N_2 , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 y C_2H_4 . Mediante la utilización de patrones se calibró la relación entre el área del cromatograma y los moles del compuesto a 1 atm y 20°C. Además, como se conoce el flujo de N_2 el cual es constante, se pueden estimar los flujos molares de los distintos productos. Por ejemplo, si en una inyección de 300 μl se obtuvieron 30 μl de H_2 , 10 μl de CO_2 , 10 μl de CO , 250 μl de N_2 y el flujo de N_2 fue de 65 ml/min, el flujo molar de cada producto es:

$$F_{H_2} = \frac{\mu\text{l}H_2 \cdot F_{N_2} \cdot P}{\mu\text{l}N_2 \cdot R \cdot T} = \frac{30 \cdot 65 \cdot 1}{250 \cdot 0.082 \cdot 293.15 \cdot 1000} = 0.00037 \text{ [mol/min]}$$

Si la conversión de etanol es 1 (100%), la selectividad hacia H_2 sería:

$$S_{H_2} = \frac{0.00037}{8.39 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4.42 \left[\frac{\text{mol } H_2}{\text{mol etanol}_{\text{convertido}}} \right]$$

En el caso de los productos condensables se realizaron inyecciones de 500 μl que contenían todo el flujo de salida del reactor. De la calibración del etanol se conoce la

relación entre moles inyectados y área en el cromatograma para este compuesto. Además al medir la alimentación, en la cual hay un flujo molar conocido de etanol, se conoce la relación entre flujo molar [mol/min] y moles inyectados en los 500 μ l durante la reacción. Luego si se utilizan patrones de calibración para el acetaldehído, acetona y ácido acético se puede conocer la relación entre área del cromatograma y moles inyectados para estos compuestos. Por ejemplo, si el flujo molar de etanol alimentado fue de 8.39×10^{-5} [mol/min], lo que corresponde a 3.38×10^{-7} moles de etanol inyectados en los 500 μ l, y se detectaron 2.55×10^{-8} moles de acetaldehído en los 500 μ l, el flujo molar para acetaldehído se obtiene a partir de:

$$F_{\text{CH}_3\text{CHO}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{\text{iny}}}{n_{\text{etanol}}^{\text{0_iny}}} \cdot F_{\text{etanol}}^{\text{0}} = \frac{2.55 \cdot 10^{-8}}{3.38 \cdot 10^{-7}} \cdot 8.39 \cdot 10^{-5} = 6.33 \cdot 10^{-6} \text{ [mol/min]}$$

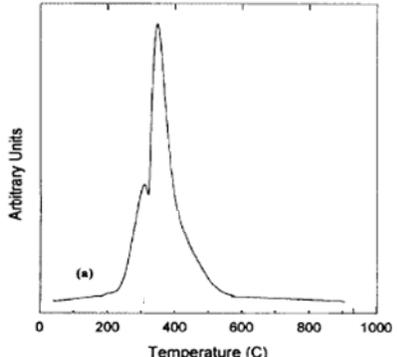
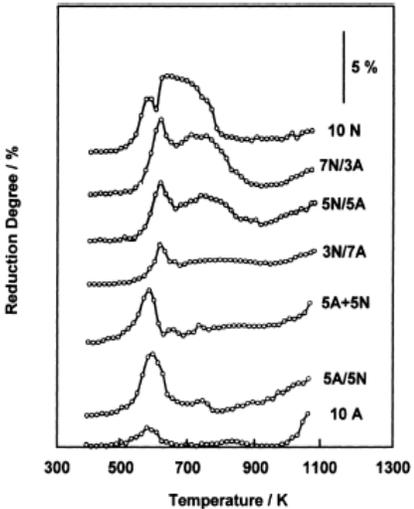
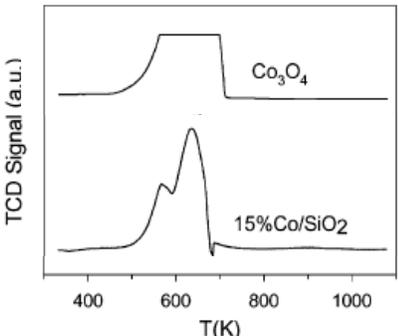
donde $n_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{\text{iny}}$ son los moles de CH_3CHO inyectados en los 500 μ l, $n_{\text{etanol}}^{\text{0_iny}}$ son los moles de etanol de la alimentación inyectados en los 500 μ l y $F_{\text{etanol}}^{\text{0}}$ es el flujo molar de etanol de la alimentación.

Si la conversión de etanol fuese de un 25%, la selectividad hacia acetaldehído en este ejemplo sería:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{6.33 \cdot 10^{-6}}{8.39 \cdot 10^{-5} \cdot 0.25} = 0.302 \left[\frac{\text{mol H}_2}{\text{mol etanol}_{\text{convertido}}} \right]$$

J. Resumen TPR de Catalizadores Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/ZrO₂ y de la Especie Co₃O₄ en Literatura.

Tabla 22: TPR de Catalizadores de Co soportados en SiO₂

Perfil	Descripción
	<p>20%Co/SiO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 184m²/g. La temperatura aumentó 5 °C/min bajo un flujo de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[62].</p>
	<p>10%Co/SiO₂ preparados por impregnación seca secuencial (/) o Co-impregnación (+), a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O (N) y/o Co(OAc)₂.4H₂O (A). El área BET del soporte es 270m²/g. La temperatura aumentó 7 °C/min y el flujo de gas fue de 50 cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[37].</p>
	<p>15Co/SiO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂. El área BET del soporte es 311m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30cc/min de una mezcla 10%H₂/Ar^[36].</p>

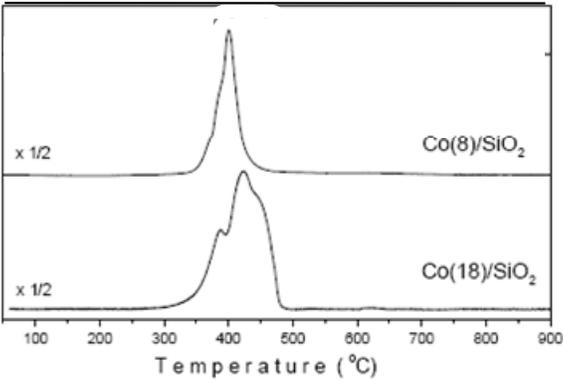
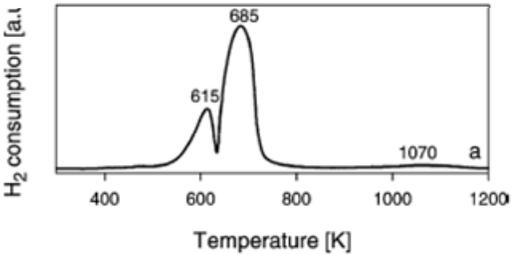
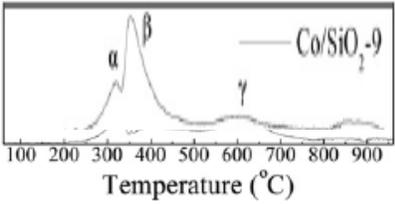
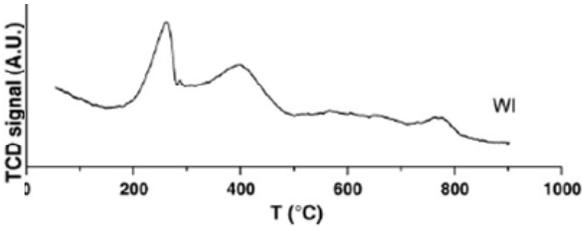
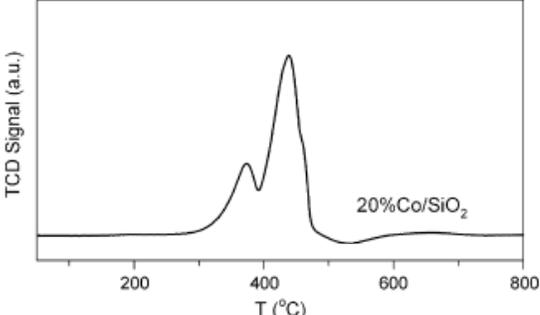
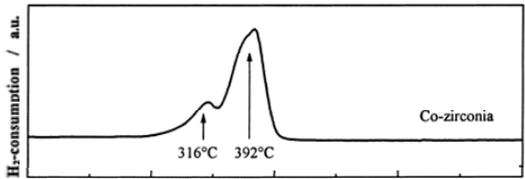
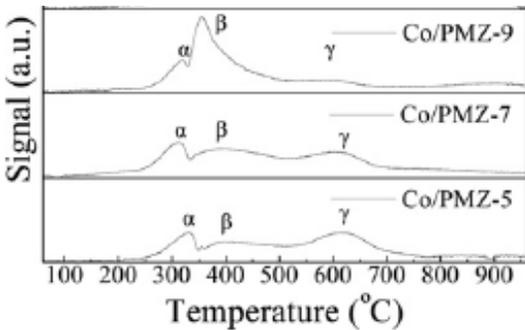
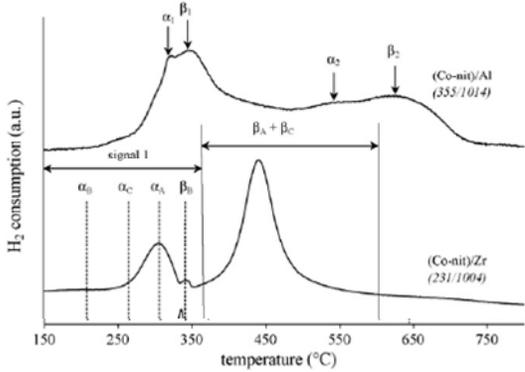
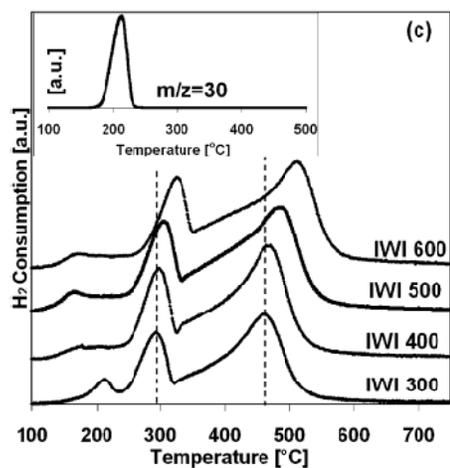
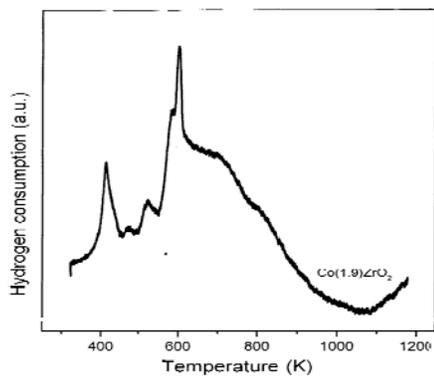
	<p>18% y 8%Co/SiO₂ preparados por impregnación seca de la sal Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 200 m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/N₂^[26].</p>
	<p>12%Co/SiO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 232m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 7%H₂/Ar^[63].</p>
	<p>10%Co/SiO₂ preparado a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 443m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas de 30cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[43].</p>
	<p>5%Co/SiO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 316m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[35].</p>
	<p>20%Co/SiO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 352m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 10%H₂/Ar^[31].</p>

Tabla 23: TPR de Catalizadores de Co soportados en ZrO₂

Perfil	Descripción
	<p>18%Co/ZrO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. EL soporte puro fue calcinado a 560 °C por 16 h, lo que sugiere una ZrO₂ monoclinica de baja área superficial BET (~30m²/g). La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 45 cc/min de una mezcla 10%H₂/Ar^[42].</p>
	<p>10%Co/ZrO₂ preparados por impregnación seca a partir Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET de los distintos soportes es 146 m²/g para PMZ-5, 100 m²/g para PMZ-7 y 120 m²/g para PMZ-9, donde los números 5, 7 y 9 representan el tamaño de poro de los soportes en nm. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[43].</p>
	<p>5.6%Co/ZrO₂ preparado por impregnación húmeda a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 72m²/g. La temperatura aumentó 5 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[34].</p>

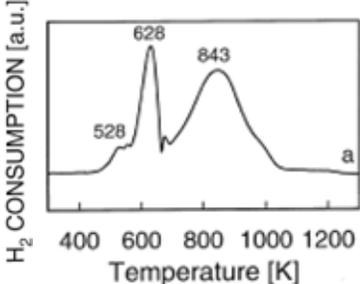
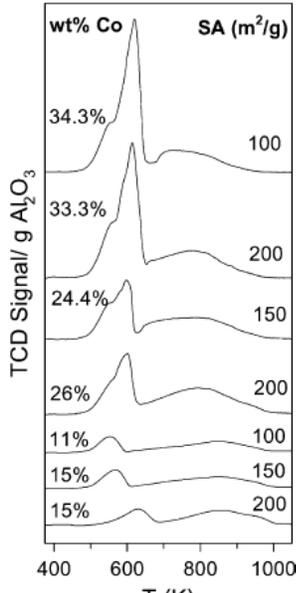
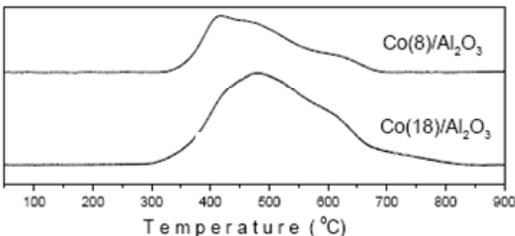


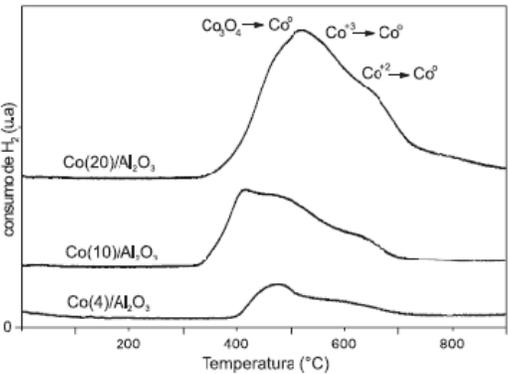
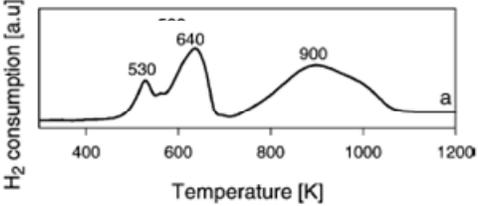
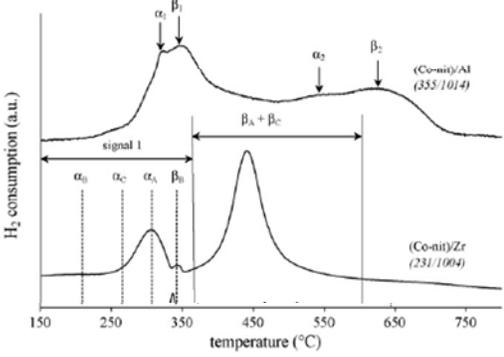
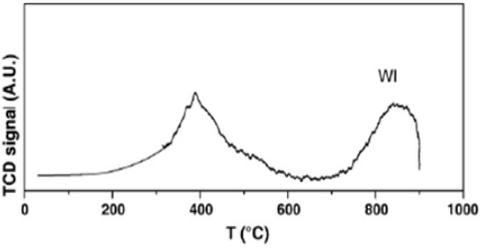
10%Co/ZrO₂ preparados por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O y calcinados a 300, 400, 500 y 600 . El área BET del soporte es 48m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 10 %H₂/N₂^[64].



1.9%Co/ZrO₂ preparado por impregnación seca a partir de Co(acac)₃. El área BET del soporte es 30 m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 40 cc/min de una mezcla 5 %H₂/Ar^[65].

Tabla 24: TPR de Catalizadores de Co soportados en Al₂O₃

Perfil	Descripción
	<p>17%Co/Al₂O₃ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. El área BET del soporte es 138m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y se utilizó una mezcla 7%H₂/Ar^[66].</p>
	<p>Co/Al₂O₃ preparado por impregnación seca a partir Co(NO₃)₂.6H₂O. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 10 %H₂/Ar. Las cargas de Co y las áreas de los soportes están en la figura^[36].</p>
	<p>Co/Al₂O₃ preparados por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂.6H₂O. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/N₂^[26].</p>

 <p>Co(20)/Al₂O₃ Co(10)/Al₂O₃ Co(4)/Al₂O₃</p> <p>consumo de H₂ (µa) Temperatura (°C)</p> <p>Co₃O₄ → CoO Co³⁺ → Co⁰ Co²⁺ → Co⁰</p>	<p>Co/Al₂O₃ preparados por impregnación húmeda con rotavapor a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del soporte es 232m²/g. La velocidad aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/N₂. Las cargas de CO están en la figura^[28].</p>
 <p>H₂ consumption [a.u.] Temperature [K]</p> <p>530 640 900</p>	<p>12%Co/Al₂O₃ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del soporte es 232m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 7%H₂/Ar^[63].</p>
 <p>H₂ consumption (a.u.) temperature (°C)</p> <p>α₀ α_c α_n β₁ β₂ α₂ β₂ signal 1 β_A + β_C (Co-ni)/Al (355/104) (Co-ni)/Zr (251/104)</p>	<p>4.6% Co/Al₂O₃ preparado por impregnación húmeda a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del soporte es 105m²/g. La temperatura aumentó 5 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5%H₂/Ar^[34].</p>
 <p>TCD signal (A.U.) T (°C)</p> <p>WI</p>	<p>5%Co/Al₂O₃ preparado por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del soporte es 316m²/g. La velocidad aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5 %H₂/Ar^[37].</p>

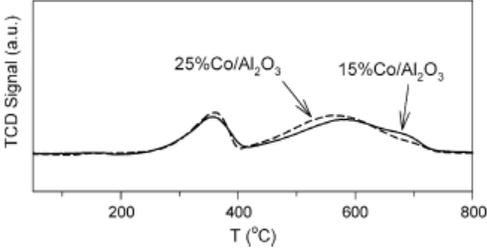
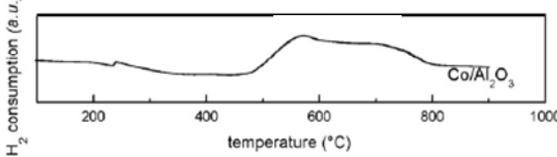
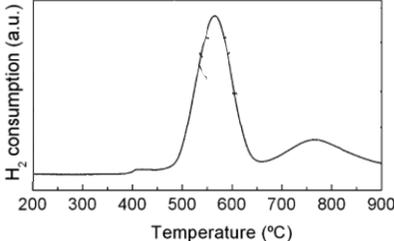
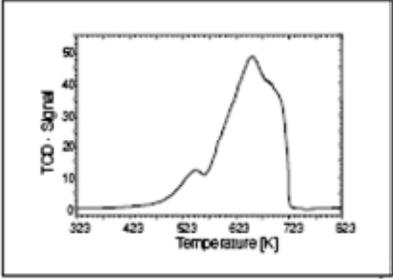
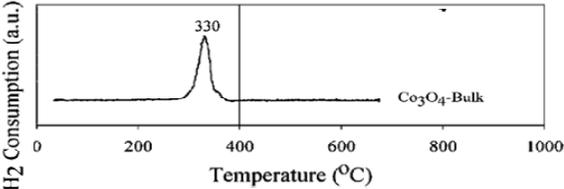
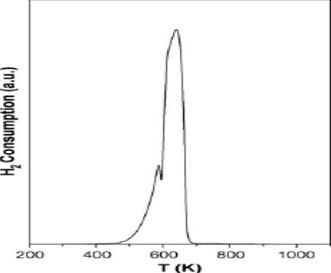
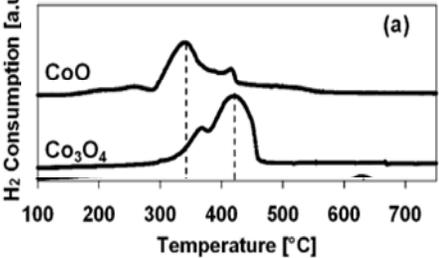
	<p>Co/Al₂O₃ preparados por impregnación seca a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del soporte del catalizador con 15% de Co es 211m²/g y la del catalizador con 25% de Co es de 149 m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 10 %H₂/Ar^[31].</p>
	<p>18%Co/Al₂O₃ preparado por impregnación húmeda a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del soporte es 125.1 m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 1.96 %H₂/Ar^[67].</p>
	<p>6%Co/Al₂O₃ preparado por impregnación húmeda a partir de Co(NO₃)₂·6H₂O. El área BET del catalizador es 132.6 m²/g. La temperatura aumentó 10 °C/min y el flujo de gas fue de 30 cc/min de una mezcla 5 %H₂/Ar^[68].</p>

Tabla 25: TPR de Óxidos de Cobalto Bulk.

Perfil	Descripción
	<p>Co_3O_4 calentado a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una mezcla $9\% \text{H}_2/\text{Ar}$^[58].</p>
	<p>Co_3O_4 calentado a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una mezcla $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$^[59].</p>
	<p>Co_3O_4 calentado a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una mezcla $12\% \text{H}_2/\text{Ar}$ y un flujo de $50\text{cc}/\text{min}$^[30].</p>
<p>7</p> 	<p>Co_3O_4 y CoO calentados a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una mezcla $10\% \text{H}_2/\text{Ar}$ y un flujo de $30\text{cc}/\text{min}$^[43].</p>

K. Determinación de la Masa de Coque Depositada sobre los Catalizadores Soportados de Co Durante la Reacción REV

Mediante la integración de la curva TGA en la zona donde se observa CO₂ se puede determinar cuanto del total de masa perdida durante la medición corresponde a coque. En la tabla 24 se muestra para cada catalizador la masa de muestra utilizada, el % de pérdida de masa al inicio del pico CO₂ (TGA a CO₂ (i)) y al final del pico de CO₂ (TGA CO₂(f)) y la temperaturas correspondientes.

Tabla 26: Datos para calcular los mg de coque/mg de catalizador luego de 2 hrs en la reacción REV, mediante la obtención de TGA y señal de CO₂.

Catalizador	mg catalizador	TGA a CO ₂ (i) %	T° inicio pico de CO ₂	TGA a CO ₂ (f) %	T° fin pico de CO ₂
(10)Co/SiO ₂	16.9	0.878	170.6	16.38	800
(5)Co/SiO ₂	10.5	0.72	136.22	16.73	800
(1)Co/SiO ₂	7.1	4.15	220	22.04	800
(10)Co/Al ₂ O ₃	20.1	2.059	134.4	5.689	586.32
(5)Co/Al ₂ O ₃	21	1.674	157.8	5.35	583
(1)Co/Al ₂ O ₃	20.9	4.4868	171.92	7.236	566.05
(10)Co/ZrO ₂	20.4	0.627	169.4	8.084	562.03
(5)Co/ZrO ₂	20.8	1.147	144.4	10.463	623.12
(1)Co/ZrO ₂	21.3	0.968	171.2	1.434	566.06

El % de masa correspondiente a coque es:

$$\frac{\text{mgCoque}}{\text{mg Catalizador}} = \frac{\text{TGA a CO}_2(\text{f}) - \text{TGA a CO}_2(\text{i})}{100}$$

L. Unidad de Reacción construida y utilizada en la Reacción REV.

Figura 37: Unidad de reacción construida y utilizada para la determinación de la actividad y selectividad de catalizadores de Co en la reacción REV.

M. Efecto de la Razón Molar Agua /Etanol entre 300 °C y 600 °C

En las figuras 38 y 39 se muestra el efecto de la razón molar agua/etanol a distintas temperaturas, en el desempeño en la reacción REV de los catalizadores (5)Co/SiO₂ y (10)Co/ZrO₂, respectivamente.

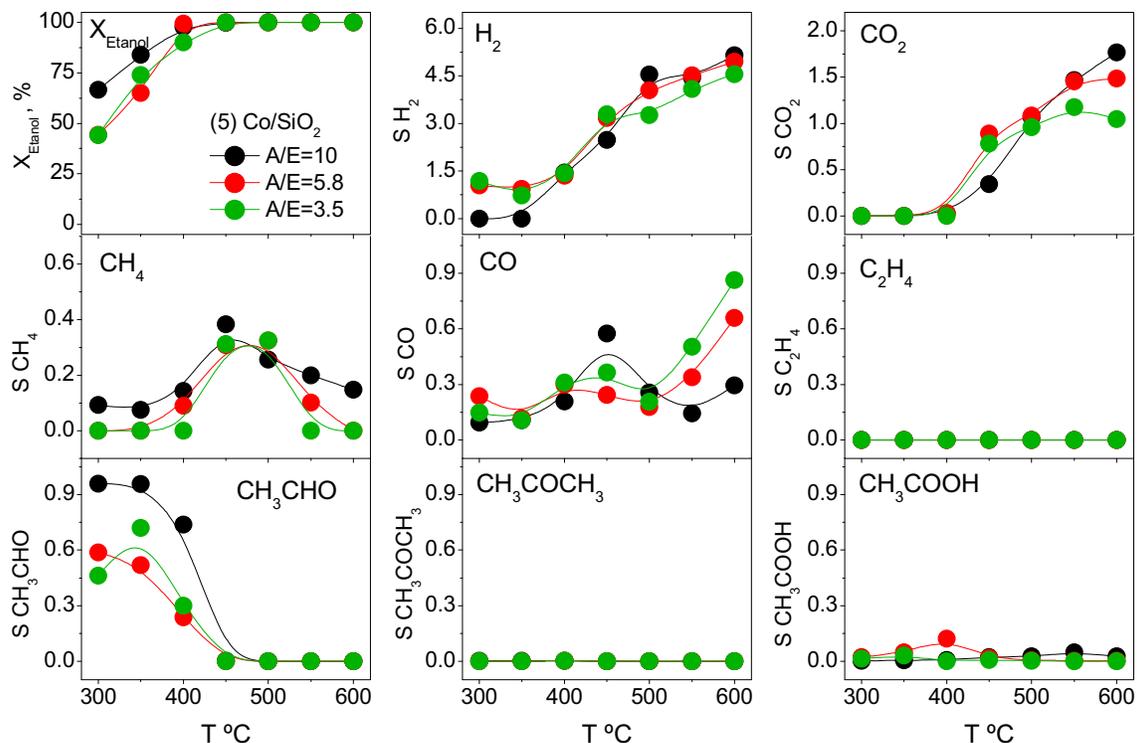


Figura 38: Conversión de etanol y selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄, CO etileno, acetaldehído, acetona y ácido acético en unidades de [mol/mol etanol_{convertido}] obtenidas durante la reacción REV, utilizando el catalizador (5)Co/SiO₂ previamente reducido y masa de cobalto = 10 mg. Las curvas negras corresponden a razón molar agua/etanol = 10, las curvas rojas a razón molar agua/etanol = 5.8 y las curvas verdes a razón molar agua/etanol = 3.5.

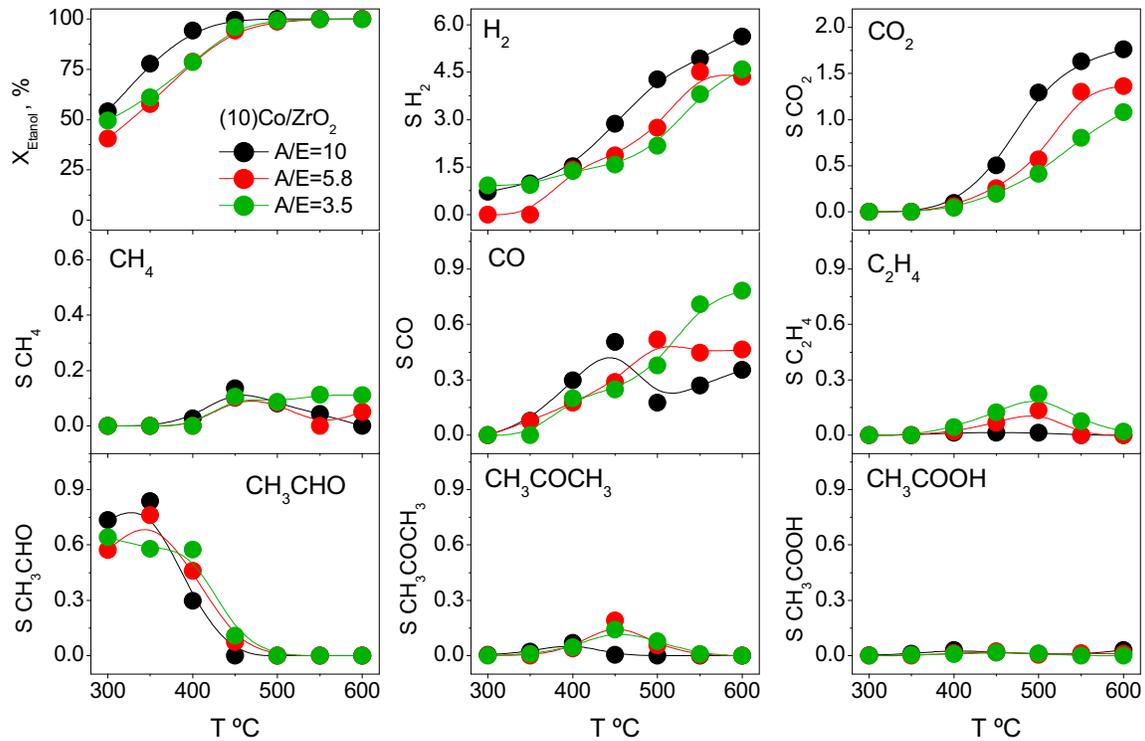


Figura 39: Conversión de etanol y selectividad hacia H_2 , CO_2 , CH_4 , CO etileno, acetaldehído, acetona y ácido acético en unidades de $[\text{mol/mol etanol}_{\text{convertido}}]$ obtenidas durante la reacción REV, utilizando el catalizador $(10)\text{Co}/\text{ZrO}_2$ previamente reducido y masa de cobalto = 10 mg. Las curvas negras corresponden a razón molar agua/etanol = 10, las curvas rojas a razón molar agua/etanol = 5.8 y las curvas verdes a razón molar agua/etanol = 3.5.

N. Comparación de Resultados Experimentales con Estudios Termodinámicos.

En la figura 40 se comparan los resultados experimentales obtenidos para los catalizadores con (10)Co/SiO₂, (10)Co/ZrO₂ y (10)Co/Al₂O₃ con resultados de un estudio termodinámico realizado por H. Song *et al*^[10]. Este estudio es una buena comparación ya que se utilizó la misma presión (atmosférica), razón molar agua/etanol (10/1) y la concentración de etanol en fase gaseosa fue de 2.8% versus un 3.0% utilizado en los experimentos del presente trabajo.

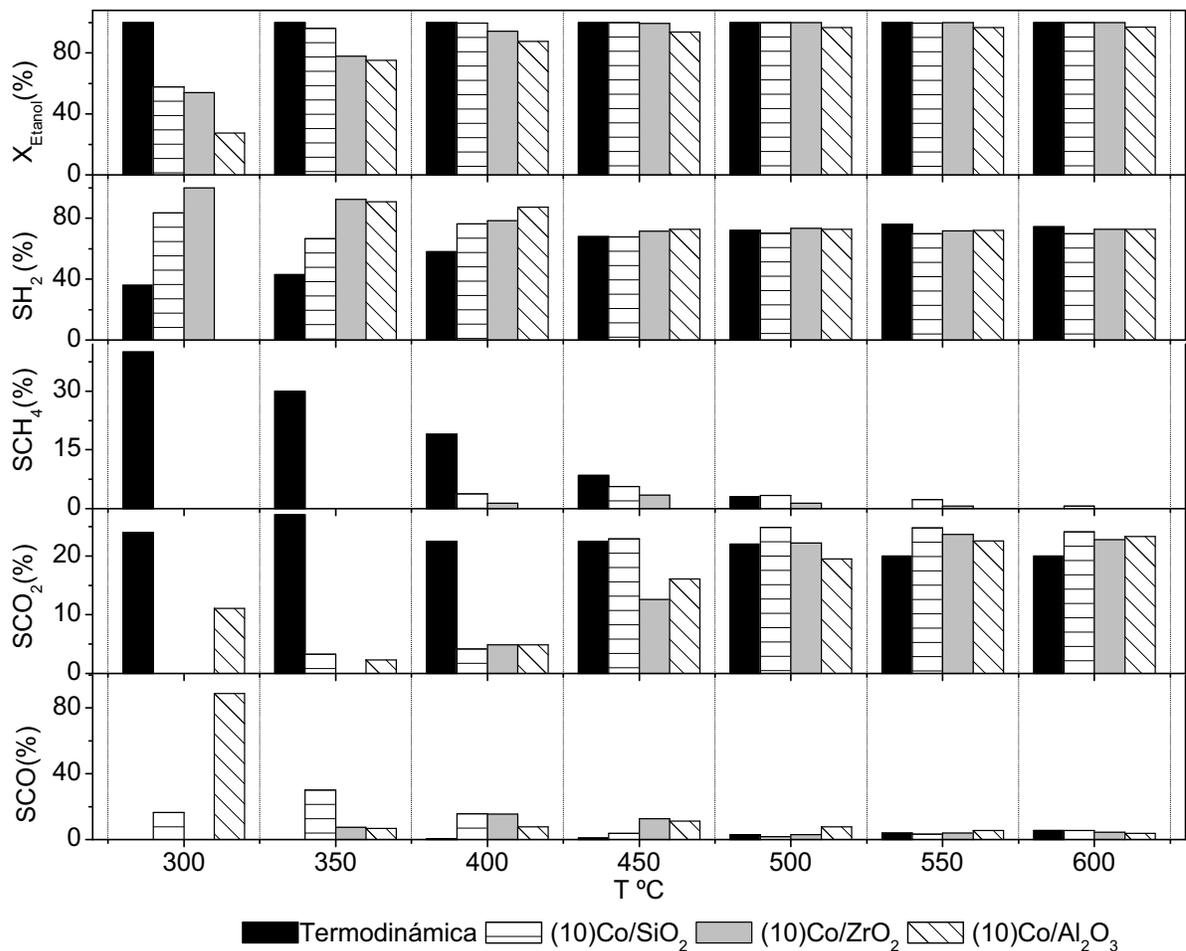


Figura 40: Comparación de la conversión de etanol y de la selectividad hacia H₂, CO₂, CH₄ y CO obtenida para los catalizadores (10)Co/SiO₂, (10)Co/ZrO₂ y (19)Co/Al₂O₃ con resultados de un estudio termodinámico^[10]. El estudio termodinámico fue realizado utilizando A/E=10 y concentración gaseosa de

etanol de 2.8%. Los resultados experimentales fueron realizados utilizando A/E=10.3 y concentración gaseosa de etanol de 3.0%.

Tanto en el estudio termodinámico como en los resultados experimentales, las selectividades hacia H₂, CH₄, CO₂ y CO mostradas en la figura 40 se calcularon de la siguiente forma:

$$Selectividad\ Pi\% = \frac{mol\ Pi\ producido}{moles\ totales\ de\ productos} \times 100$$

donde Pi puede ser H₂, CO₂, CO y CH₄ y en la suma de moles totales se consideraron solamente estos 4 productos.