

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA  
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS**

**POR**

**JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ PÉREZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

**JUNIO, 2016**

---

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**




**ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS PARA LA  
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOGÁS**

**Por**

**I.Q. JOSÉ MANUEL MARTÍNEZ PÉREZ**

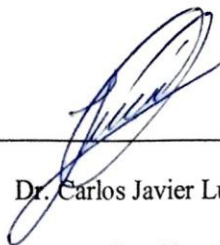
**COMO REQUISITO PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz  
Asesor de Tesis

**Junio 2016**

"Actividad de catalizadores bimetálicos para la producción de hidrógeno a partir de  
biogás"

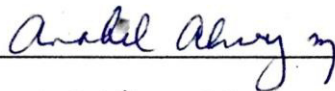
Aprobación de la Tesis:



---

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

**Presidente**



---

Dra. Anabel Álvarez Méndez

**Secretario**



---

Dra. Eileen Susana Carrillo Pedraza

**Vocal**



---

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

**Sub-Directora de Estudios de Posgrado**

## REVISIÓN DE LA TESIS

- ❖ A mi asesor el Dr. Carlos Lucio una vez más gracias por ayudarme y guiarme, además de aprender junto a mi durante la duración de todo este proyecto.
- ❖ A mi co-asesor el Dr. Javier Rivera quien además de ayudarme revisando mi tesis, me ayudo a desarrollar otras habilidades necesarias para poder relacionarme con otras personas y así poder avanzar más en la investigación.
- ❖ Al Dr. Arquímedes por su apoyo con los equipos para análisis térmicos y su disponibilidad para otros análisis de caracterización.
- ❖ A la facultad por proporcionar los equipos necesarios para el análisis de mis muestras.
- ❖ A mis compañeros Gloria, Ladislao y Daniela que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme con la redacción y la interpretación de datos en mi tesis.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar este espacio para agradecer a todas las personas que creyeron en mí y me brindaron su apoyo constantemente:

- A mis padres Jesús Manuel Martínez Peñuelas y María de Jesús Pérez Morales por su apoyo incondicional para que pudiera estudiar hasta este punto.
- A mis hermanos Jesús Manuel, Daniela del Rosario y Carla Patricia por su apoyo y por sus cuidados.
- Al Dr. Carlos Lucio por creer en mí y permitirme desarrollar este proyecto.
- Al Dr. Javier Rivera, por sus consejos y por su guía en este proyecto.
- A CONACYT por su apoyo económico para la realización de estos estudios de posgrado.
- A la Facultad de Ciencias Químicas por darme la oportunidad de cursar mi posgrado en sus instalaciones.
- Al Dr. Jacobo Ruiz y a la Dra. Nancy que estuvieron al pendiente siempre de que el trabajo se cumpliera a tiempo.
- A mis compañeros y amigos que siempre estuvieron dando ánimo y apoyo en el transcurso del proyecto. Gloria, Ladislao, Daniela, Alejandra, Michelle, Alfredo, Francisco y Raquel.
- A Álvaro, Héctor, Marco, Jesús, Jorge y César que me hicieron compañía desde que llegue aquí y nunca me dejaron sentirme solo al estar en un lugar donde no tenía muchos conocidos.
- A mis amigos Marcos, Román, Christopher y Lourdes que siempre a su manera a pesar de la distancia siempre me acompañaron durante el trayecto de mi estancia en la UANL.
- A Karina Navarro por siempre ayudarme en las dudas sobre el posgrado, siempre atenta y amable.

## RESUMEN

José Manuel Martínez Pérez Fecha de Graduación: Junio 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Actividad de catalizadores bimetálicos para la producción de hidrógeno a partir de biogás.

Número de páginas: 101

Candidato para el grado de  
Maestría en Ciencias con  
Orientación en Procesos  
Sustentables

Área de Estudio: Catálisis y Procesos Sustentables


### Propósito y Método del Estudio:

El biogás es un gas combustible cuyos principales componentes son metano y el dióxido de carbono. El metano es el gas que le confiere las características combustibles al mismo. Los gases de efecto invernadero (GEI) entre los cuales se incluye al metano, el calentamiento global y el agotamiento de los recursos fósiles, se han convertido en temas de discusión global. Las fuentes renovables y las energías verdes se buscan como alternativas para reemplazar a los combustibles fósiles y las investigaciones en estos temas están ganando más importancia debido a que a largo plazo el hidrógeno podría ser producido a partir de fuentes renovables. El reformado en seco del biogás es un atractivo y prometedor método para la utilización del biogás en la producción de hidrógeno y su característica como fuente renovable. En el presente trabajo se utilizó alúmina comercial como soporte y se sintetizaron cuatro catalizadores con Pt y tres de ellos con diferentes concentraciones de Fe mediante el uso de la técnica de impregnación húmeda. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas como los análisis de fisiorción de nitrógeno, FTIR, TGA/DTA, TEM, SEM, y TPR. Se determinó su actividad catalítica y la selectividad hacia la producción de hidrógeno.

### Contribuciones y Conclusiones:

Se logró preparar 4 catalizadores con partículas de Pt en una misma concentración y 3 con partículas de Fe a diferentes concentraciones soportadas en su superficie con dimensiones nanométricas, también se determinó que la concentración del hierro en la superficie del catalizador afecta su área superficial. El catalizador que presentó mejor actividad catalítica y selectividad hacia el hidrógeno fue el PFAc 0.5% (Pt 0.5% Fe 0.5% en porcentaje peso y soportado en alúmina comercial)

FIRMA DEL ASESOR:



---

## TABLA DE CONTENIDO

REVISIÓN DE LA TESIS .....	iii
AGRADECIMIENTOS .....	iv
RESUMEN .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
INDICE DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABLAS .....	xi
LISTA DE NOMENCLATURA .....	xii
CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 2 .....	5
ANTECEDENTES .....	5
CAPÍTULO 3 .....	19
OBJETIVOS E HIPOTESIS .....	19
3.1 Hipótesis .....	19
3.2 Objetivo General .....	19
3.3 Objetivos Particulares .....	20
CAPÍTULO 4 .....	21
4.1 Adsorción de nitrógeno .....	23
4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR .....	25
4.3 Difracción de rayos-X, DRX .....	28
4.4 Análisis térmicos .....	30
4.4.1 Reducción a temperatura programada, TPR .....	32
4.4.2 Análisis termogravimétrico .....	33
4.4.3 Análisis Térmico Diferencial, DTA .....	35
4.5 Microscopia electrónica de barrido, SEM .....	36
4.6 Microscopia electrónica de transmisión, TEM .....	39
CAPÍTULO 5 .....	41
METODOLOGÍA DE TRABAJO .....	41
5.1 Biogás de Alimentación .....	41
5.2 Síntesis de los catalizadores .....	42
5.3 Calcinación de los catalizadores .....	45
5.4 Caracterización de los catalizadores .....	46
5.4.1 Fisisorción de Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) .....	47

5.4.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR .....	48
5.4.3	Difracción de rayos-X, DRX .....	49
5.4.4	Microscopia Electrónica de Barrido, SEM.....	50
5.4.5	Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM.....	51
5.4.6	Reducción a Temperatura Programada, TPR .....	52
5.4.7	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, TGA y DTA.....	53
5.5	Reducción de Catalizadores.....	54
5.6	Pruebas Catalíticas .....	55
5.7	Disposición de los residuos generados .....	58
CAPÍTULO 6 .....		59
RESULTADOS Y DISCUSION .....		59
6.1	Fisisorción de Nitrógeno (N <sub>2</sub> ).....	60
6.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier .....	64
6.3	Difracción de Rayos-X .....	68
6.4	Análisis Termogravimétricos.....	72
6.5	Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	74
6.6	Reducción a temperatura programada, TPR .....	78
6.7	Microscopia Electrónica de Barrido .....	81
6.8	Microscopia Electrónica de Transmisión.....	85
6.9	Pruebas Catalíticas .....	87
CAPÍTULO 8 .....		93
CONCLUSIONES.....		93
CAPÍTULO 9 .....		95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		95



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Pasos para la reacción de reformación del metano en seco.....	17
Figura 2.- Tipos de isothermas de adsorción y desorción.....	23
Figura 3.- Tipos de Bucles de histéresis.....	24
Figura 4.- Ejemplo de isothermas de adsorción y desorción. ....	24
Figura 5.- Ejemplo de un análisis de espectroscopia infrarroja. ....	27
Figura 6.- Ejemplo de determinación termogravimétrica de negro de carbón en polietileno.[20] .....	34
Figura 7.- Ejemplo de termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados en los materiales.[20] .....	35
Figura 8.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido[23]. ....	38
Figura 9.- Esquema de un microscopio electrónico de transmisión[23]. ....	40
Figura 10.- Síntesis de los catalizadores .....	44
Figura 11.- Procedimiento de Síntesis de los catalizadores.....	44
Figura 12.-Equipo para pruebas catalíticas.....	55
Figura 13.- Reactor de lecho empacado. ....	55
Figura 14.- Reactor dentro del utilizado para las pruebas catalíticas.horno eléctrico. ....	56
Figura 15.-Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PAc. ....	61
Figura 16.- Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PFAc 0.15%. ....	61
Figura 17.-Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PFAc 0.5%. ....	62
Figura 18.-Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PFAc 0.8%. ....	63

Figura 19.-Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de los catalizadores a la temperatura de 500°C.....	66
Figura 20.- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de los catalizadores a la temperatura de 1000°C .....	67
Figura 21.- Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PAc.....	69
Figura 22.- Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PFAc 0.15%. .....	69
Figura 23.-Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PFAc 0.5%. .....	70
Figura 24.- Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PFAc 0.8%. .....	71
Figura 25.-Análisis Termogravimétrico.....	73
Figura 26.-Análisis Térmico Diferencial (línea azul) de la alúmina pura. ....	74
Figura 27.- Análisis del catalizador PAc.....	75
Figura 28.- Análisis del catalizador PFAc 0.15%.....	76
Figura 29.- Análisis del catalizador PFAc 0.5%.....	76
Figura 30.- Análisis del catalizador PFAc 0.8%.....	77
Figura 31.- Análisis TPR para los catalizadores alúmina pura (a), PAc (b), PFAc 0.15% (c), PFAc 0.5% (d) y PFAc 0.8% (e).....	79
Figura 32.- Micrografía de alúmina pura a diferentes magnificaciones (A) 5000x, (B) 500x. ....	81
Figura 33.- Catalizadores PAc (A), PFAc 0.15% (B), PFAc 0.5% (C), PFAc 0.8% (D) todos a 5000x de aumento.....	82
Figura 34.-Mapeo EDS del catalizador PFAc 0.15%.....	83
Figura 35.- Micrografía y espectro del análisis EDS para el PFAc 0.15%. ....	84
Figura 36.- Análisis de micrografía del microscopio electrónico de transmisión con las especies identificadas.....	85

Figura 37.- Tamaños de partículas medidos en la micrografía.....	86
Figura 38.- Resultados de las pruebas catalíticas en la producción de hidrógeno.	88
Figura 39.- Consumo de metano en las reacciones para los 4 catalizadores.....	89
Figura 40.- Selectividad de la reacción hacia el hidrógeno. ....	90
Figura 41.- Actividad en reacción de reformado en seco para el catalizador PFAc 0.15%.....	91
Figura 42 Pruebas de estabilidad para catalizadores PFAc 0.15% y PFAc 0.5% ..	92

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.- Comparación de métodos analizados .....	18
Tabla 2.- Ejemplos de longitudes de onda para interpretación espectral de grupos funcionales en espectroscopia infrarroja. ....	26
Tabla 3.-Composición de los catalizadores bimetálicos preparados .....	43
Tabla 4.- Adsorción de Nitrógeno.....	60
Tabla 5.- Grupos funcionales identificados mediante la técnica FTIR con la muestra calcinada a 500 °C.....	64
Tabla 6.- Grupos funcionales identificados mediante la técnica FTIR con la muestra calcinada a 1000 °C.....	65
Tabla 7.- Perdida de pesos total en los análisis termogravimétricos. ....	72
Tabla 8.- Temperatura de reducción de los catalizadores .....	80

## LISTA DE NOMENCLATURA

°C	Grados Celsius o Centígrados
°K	Grados Kelvin
GEI	Gases de Efecto Invernadero
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CH <sub>4</sub>	Metano
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
NaCl	Cloruro de Sodio
CO	Monóxido de Carbono
Et al.	Y Colaboradores
P	Presión
V <sub>H<sub>2</sub></sub>	Volumen de hidrógeno
m	Masa de hidrógeno
M	Masa molar del hidrógeno
R	Constante de gas ideal
T	Temperatura absoluta
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a la Menos Uno
CIIDIT	Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo de Ingeniería y Tecnología
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

JCPDS Comité Conjunto de Estándares en Difracción en Polvo

BEI Backscattered Electron Image

EDS Energy Dispersive Spectrometer

TPR Reducción a temperatura programada

TGA Análisis termogravimétrico

DTA Análisis térmico diferencial

FT-IR Espectroscopia Infrarrojo

DRX Difracción de Rayos-X

SEM Microscopía Electrónica de Barrido

TEM Microscopía Electrónica de Transmisión

P/P<sub>0</sub> Presión Relativa

UANL Universidad Autónoma de Nuevo León

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es cada vez más grave, lo cual es resultado del aumento en el uso continuo de combustibles fósiles. Con el consecuente fortalecimiento de enfoque en el desarrollo de fuentes de energía alternativas y limpias, la atención de la investigación en la energía limpia es cada vez mayor, tales como el hidrógeno como combustible. Posteriormente, de acuerdo con el aumento de la demanda de hidrógeno, se están llevando a cabo diversas investigaciones en la tecnología de la producción de hidrógeno de forma que sea más barato que los combustibles fósiles [1].

La demanda energética y la aseguración de la misma para toda la población es uno de los más grandes retos para la humanidad y el desarrollo científico para las fuentes de energía sustentables ya que para satisfacer las necesidades

energéticas en el mundo se necesita producir por lo menos 10 terawatts de energía libre de carbón para mantener seguro a nuestro planeta [2].

La continua utilización de fuentes de energía no renovables las cuales se están agotando cada vez a paso más acelerado debido al incremento en la demanda, podrían llegar al posible gasto total de los recursos naturales no renovables que han sido utilizados como fuente de energía. La población global se espera que para el 2050 tenga un incremento de 36 % hasta los 8.9 mil millones de personas [3] y el consumo de fuentes primarias de energía está proyectado a incrementar en un 77 a 83 % durante este mismo periodo [4]. Este método de reformado en seco utilizando  $\text{CO}_2$  es lo último en manera de explotar y utilizar fuentes de energía renovables para el desarrollo sustentable de la humanidad, además de que el hidrógeno es un acarreador de energía limpia y posiblemente se pueda convertir en una alternativa convencional de combustible.

Por otro lado, desde el punto de vista ambiental, para el 2005, el metano se convirtió en el segundo gas de efecto invernadero más importante después del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) considerando solamente los gases de origen antropogénico, contabilizando el 14% de las emisiones globales de gases. Y si bien es cierto que el metano es emitido a la atmósfera en menores cantidades con respecto al  $\text{CO}_2$ , su potencial de contribución al calentamiento global (debido a su propiedad de atrapar calor en la atmósfera) es 21 veces mayor al del  $\text{CO}_2$ ,



resultando por lo tanto que el metano tenga mayor influencia en el calentamiento durante los 12 años de vida que tiene este gas en la atmósfera.

Los gases que son utilizados para llevar a cabo las reacciones de reformado en seco son el dióxido de carbono y el metano como ya es antes mencionado son gases de efecto invernadero indeseables que se les pretende dar un uso para convertirlo en algo útil mediante procesos químicos [5].

Los procesos existentes para el reformado de metano tienen diversos límites técnicos, tales como las características de ignición, debido a que estos son procesos lentos, requieren de fuentes térmicas exteriores altas ya que la reacción es de absorción térmica fuerte y el envenenamiento del catalizador se puede dar por la presencia de compuestos o trazas de azufre.

El gas metano producido por los rellenos sanitarios puede ser usado para generar electricidad mediante máquinas, turbinas y otras tecnologías, incluso puede ser refinado e inyectado en las redes de tuberías de gas natural. Con lo anterior, se pueden obtener múltiples beneficios económicos, ambientales y de salud pública. El aprovechamiento del gas metano generado por los rellenos sanitarios muestra avances limitados, principalmente en países emergentes como los latinoamericanos. México no es la excepción por lo que la oportunidad para utilizar y/o aprovechar este gas es enorme.

El gas hidrógeno se identifica como una de las principales fuentes de energía limpia del futuro debido a su alto contenido de energía (122 kJ/g) y la reducción de emisiones de gases de invernadero en comparación con los combustibles fósiles. El hidrógeno es un combustible limpio con sólo emisión de vapor de agua y puede ser utilizado en pilas de combustible para generar electricidad. Lo más importante, se considera que el hidrógeno es uno de los principales portadores de energía del futuro.[6]

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

En los experimentos de Kechagiopoulos *et al.*[1] se hace mención de que el hidrógeno puede presentar beneficios ambientales solo cuando es derivado de fuentes de energía renovables. La biomasa la cual es una fuente sustentable de energía, no contribuye en las emisiones de CO<sub>2</sub> si se integra a un ciclo de largo plazo donde se pueda acoplar a otras reacciones y/o procesos que ayuden a aprovechar todo lo producido por las reacciones y así minimizar la producción de contaminantes liberados a la atmósfera. Para sus experimentos utilizaron un catalizador para la reformación a base de níquel. Las partículas de catalizador fueron trituradas hasta obtener un tamaño de partícula de alrededor de 180-500 μm y todas las muestras fueron reducidas *in situ* antes de probarlas utilizando un flujo de hidrógeno a 750 °C por una hora en un reactor de lecho empacado, usando un peso constante de catalizador y presión, los parámetros variables fueron la temperatura y diferentes relaciones de vapor de agua y de carbón (H<sub>2</sub>O/C) en la alimentación, así como el flujo de los reactantes.

Kargi *et al.* [6] en 2011 realizaron experimentos anteriormente con el mismo propósito de la obtención de hidrógeno a partir de biogás. El volumen total de gas se midió por el método de desplazamiento de agua utilizando solución que contenía 2 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico) y 10 % de NaCl (Cloruro de Sodio). El gas hidrógeno del cual se tomaron muestras en las botellas que fueron utilizadas como reactores contaban con electrodos de aluminio conectados a una fuente de poder de corriente directa. Las botellas fueron cerradas para evitar cualquier fuga de gas. Se realizó el muestreo con el uso de jeringas herméticas de vidrio para gases y la concentración de hidrógeno se determinó mediante el uso de un cromatógrafo de gases usando gas nitrógeno como portador con un caudal de 30 ml/min y la presión en columna utilizada por este equipo de trabajo fue de 22 psi.

La producción realizada por Kargi *et al.*[6] de gas de hidrógeno por electrohidrólisis de compuestos orgánicos presentes en los lixiviados de materiales de desecho de un relleno sanitario es un nuevo enfoque ya que esto hace que se ponga en la mira a los desechos como una posible fuente de energía renovable. Para llevar a cabo el cálculo del hidrógeno producido se utilizó la ecuación del gas ideal.

$$PV_{H_2} = (m/M)RT \dots\dots Ec. (1)$$

P = presión (1 atm)

V<sub>H<sub>2</sub></sub> = Volumen de hidrógeno

m = masa de hidrógeno (g)

M = masa molar del hidrógeno (2 g/mol)

R = Constante de gas ideal

T = temperatura absoluta (298 K)

El contenido de energía estimado lo obtuvieron multiplicando la masa calculada de hidrógeno por el potencial energético del mismo

$$E_{H_2} = m (122\text{kJ/g}) \dots\dots\text{Ec. (2)}$$

$E_{H_2}$  = Contenido energético del hidrógeno

m = masa de hidrógeno (g)

Sus producciones se realizaron en periodos de 96 horas a diferentes voltajes y su mayor producción fue con el voltaje de 4 V obteniendo 5000 mL, lo cual demuestra que este método de producción es muy lento.

Se han reportado algunas patentes recientes en la producción de gas de hidrógeno por aplicación de corriente directa a los residuos orgánicos y efluentes de fermentación[6]. La obtención de hidrógeno se realizó con eliminación simultánea de DQO (Demanda Química de Oxígeno) y se llevó a cabo mediante la aplicación de voltajes de corriente directa de 0.5 a 5.0 V para los lixiviados. La tasa y el rendimiento de la producción de gas hidrógeno fueron investigados en diferentes voltajes de corriente directa mediante el uso de electrodos de aluminio y fuente de alimentación DC (corriente directa por sus siglas en inglés DC “direct current”). En estudios anteriores al realizado por Kargi y *col.*[6] sobre la producción

de gas de H<sub>2</sub> a partir de electrohidrólisis de compuestos orgánicos de desecho, fueron utilizados lodos anaeróbicos y alpechín como materia prima para la producción eficaz de gas H<sub>2</sub>.

Qingsong Wang *et al.*[7] encontraron que el tratamiento térmico a altas temperaturas favorece la transformación de fase en solución sólida de espinela y el crecimiento del tamaño de partícula. La interacción metal-soporte se mejora pero se ve obstaculizada debido a la formación de fases de solución sólida de espinela. Los catalizadores de Ni derivados de hidróxidos dobles (o por sus siglas en inglés LDH) se probaron para la conversión de biogás en 750 °C y han mostrado una excelente actividad y estabilidad en términos de conversión de metano. Con la velocidad espacial horaria del gas 240,000 h<sup>-1</sup> y presión de 1 atm, se alcanzó 81% de conversión de metano, durante un periodo de ensayo de 48 h sin aparente desactivación del catalizador. El gas de relleno sanitario (biogás) se simuló utilizando 50% de metano (99% de pureza) y dióxido de carbono al 50% (99% de pureza). Las pruebas se llevaron a cabo en un micro reactor de lecho fijo de cuarzo con un diámetro interior de 4 mm, a 750 °C y 1 atm. En cada experimento, 10 mg de catalizador se cargaron en el reactor y se probó durante 48 h. Los catalizadores se redujeron usando hidrógeno a 800 °C durante 4 h antes de la reacción. Los productos de reacción fueron analizados utilizando un cromatógrafo de gases en línea.

El objetivo del estudio experimental de Qingsong Wang *et al.* fue determinar las condiciones de utilización de biogás reformado con vapor por optimizar el rendimiento de un reformador calentado externamente en términos de conversión de CH<sub>4</sub>, rendimiento de H<sub>2</sub>, y la eficiencia del catalizador.

Para el experimento del equipo de investigación de Qingsong Wang *et al.* [7] el nitrógeno se utilizó como gas acarreador, necesario para calentar y enfriar el reactor. La mezcla de biogás modelo/agua alcanza la temperatura deseada (de 700°C) en la sección de precalentamiento/evaporador. Una sección de las tuberías recta sirvió como reactor. El lecho catalítico, apoyado sobre una malla metálica, es de 47 mm de diámetro y puede alcanzar una longitud máxima de 700 mm. Debido a la corta longitud del lecho de catalizador en los presentes experimentos (menos de 100 mm), el reactor se opera a presión atmosférica y casi cualquier perfil de presión dentro del reactor era despreciado.

Como resultado obtuvieron una conversión con respecto al metano con un promedio de 80% como máximo para los diferentes catalizadores sintetizados, donde este porcentaje se define como el metano que reaccionó con respecto al metano que fue alimentado para la reacción. Los productos salieron con una proporción de entre 0.60 y 0.85 H<sub>2</sub>/CO, la variación en estos resultados se debe a que también había producción de agua. [7]

Mientras que en el experimento de Roberto Barajas *et al.* [8] para la preparación, caracterización y evaluación de los catalizadores monometálicos Pd, Pt y bimetálicos Pd-Pt soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se describe a continuación. Para la preparación de los catalizadores se utilizó como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La alúmina fue previamente triturada y tamizada para obtener un diámetro de partícula entre 0.3 y 0.6 mm. Posteriormente se secó por 2 horas a 393 K y calcinó por 4 horas a 773 K en un flujo de aire. Se utilizó el método de co-impregnación húmeda incipiente en la preparación de los catalizadores bimetálicos Pd-Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferentes proporciones molares Pd/(Pd+Pt) a partir de una solución acuosa de ambas sales. Los catalizadores se dejaron a temperatura ambiente durante 24 horas para posteriormente secarlos por 12 horas a 393 K y calcinarlos por 4 horas a 773 K en un flujo de aire de 100 mL/min.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno y espectroscopia de absorción atómica. El análisis de los catalizadores se obtuvo a través de isothermas de nitrógeno proporcionadas por un equipo NOVA 1200 Quantachrome el cual fue utilizado para el análisis estructural de los catalizadores, así como también se utilizó la técnica de espectroscopia de absorción atómica para determinar el contenido real de Pd y Pt en cada uno de los catalizadores preparados.

Roberto Barajas *et al.* [8] después de realizadas sus pruebas observaron una leve disminución en el área superficial específica y el diámetro de poro, debido



principalmente a la incorporación del Pd y el Pt al soporte de los cuales el platino será utilizado como uno de los metales para los catalizadores. Por otro lado el volumen total de poro disminuyó en cada uno de los catalizadores tomando el mismo valor independientemente de la cantidad impregnada. El proceso de incorporación disminuyó las propiedades texturales iniciales de la alúmina debido a la incorporación de los metales, como era de esperarse y posiblemente debido al carácter ácido de las soluciones impregnantes, las cuales pueden diluir la alúmina durante el proceso de impregnación. En conclusión con los experimentos realizados por Rafael Rodríguez *et al.* analizando los resultados se dieron cuenta que la temperatura afecta directamente la selectividad la cual presenta cambios significativos con la disminución de esta hasta llegar a valores constantes. Así como también la concentración del catalizador presentó efectos sobre la conversión del producto deseado el cual era la tetralina. [8]

En los experimentos de Young Chun *et al.*[9] se reporta una investigación de las características de reformación y condiciones de operación óptimas para una reformación asistida por plasmatron de CH<sub>4</sub>, para la producción de un gas rico en hidrógeno. Así al mismo tiempo también incrementar la tasa de conversión del gas metano. En estas pruebas las variables probadas fueron el flujo de CH<sub>4</sub>, el flujo de CO<sub>2</sub>, el flujo de vapor y la adición del catalizador en el reactor. [9], [10].

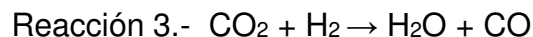
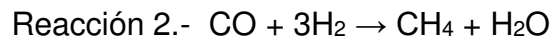
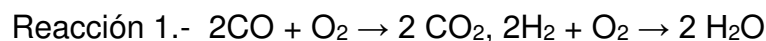
Se utilizó un catalizador de níquel y se produjo gas de síntesis así como también el gas rico en hidrógeno y esto se pudo llevar a cabo agregando una

corriente de aire con un flujo de 5.1 L/min y con una potencia de entrada de 6.4kW para el plasmatron. La composición parcial del gas generado fue de 45.4% H<sub>2</sub>, 6.9% CO, 1.5% CO<sub>2</sub> y 1.1% de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Lo que deja una relación de H<sub>2</sub>/CO de 6.6 la cual para ellos fue más alta que incluso el 2.0 ideal, así como también obtuvieron una conversión del metano del 99.2% con un rendimiento del 78.8% utilizando temperaturas de hasta 1100°C para el método de la oxidación parcial del metano lo cual implica un enorme uso de energía para llevar a cabo estos experimentos.

En el trabajo de Mun-Sing Fan *et al.* [11] se reportan varios procedimientos para la producción de hidrógeno incluyendo la reformación de vapor ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ), reformación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ), la oxidación parcial del metano ( $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ ), así como el reformado combinado. También mencionan que el uso de catalizadores de metales de transición de bajo costo, como el Co y el Ni es mucho más preferido. En particular, los catalizadores a base de níquel fueron estudiados intensamente por su bajo costo y su actividad relativamente alta para el proceso de reformación. Además del desarrollo de catalizadores, las condiciones de operación también influyen en el desempeño del catalizador para la reformación de metano a partir de dióxido de carbono. Las variables de operación comunes para la reacción fueron la temperatura, la relación de reactantes y la adición de oxígeno.

Los catalizadores utilizados por Mun-Sing Fan *et al.* [11] fueron reducidos *in-situ* por 3 horas en un flujo de 90% hidrógeno y 10% nitrógeno con una alimentación de 30 mL/min a 800 °C antes de que se llevaran a cabo las pruebas de la actividad catalítica las cuales se realizaron a una temperatura de 750 °C y variando la GHSV (Gas Hourly Space Value que significa velocidad espacial horaria del gas) y utilizando la proporción de la alimentación de CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> de 3.

Hernán Bideberripe *et al.* [12] en su investigación reportaron que la fuente más económica de hidrógeno se daba a cabo por medio del reformado de hidrocarburos de bajo peso molecular. A partir de esto planearon construir un sistema híbrido con celdas de combustible en combinación con un sistema de reformado dentro de los vehículos móviles, pero se presentó una concentración de 10% de CO en los gases producidos y este afectó de manera negativa ya que este gas se absorbe fuertemente en las celdas de combustible ya que están hechas de platino. Las reacciones que se podían llevar a cabo en su sistema eran:



De las reacciones antes mencionadas la reacción que más importancia tuvo para este experimento fue la oxidación del CO, así que, para la purificación del hidrógeno, el gas efluente del reactor de reformado fue tratado en una primera

etapa por medio de la reacción de cambio agua-gas (traducción directa de WGSR que significan Water Gas Shift Reaction), la cual permitió disminuir la concentración de CO a valores entre 0,1 y 1%, siendo necesaria luego una etapa de purificación con el fin de alcanzar las muy exigentes metas de contenido de CO según lo reportado por el autor.[12]

Entre las opciones para la segunda etapa de purificación se encontraban principalmente dos procesos catalíticos, la metanación y la oxidación selectiva (PROX Preferencial Oxidation). Esta última opción fue considerada como la más adecuada para la purificación de H<sub>2</sub> destinado a la alimentación de celdas de combustible tipo PEM (siglas en inglés para membrana electrolito-polimérica) en fuentes móviles. Entre los catalizadores estudiados para PROX, se destacan los basados en metales nobles, los cuales han sido estudiados intensivamente. Entre ellos se han reportado investigaciones utilizando catalizadores basados en Pt, Ir, Ru, Rh, Pd y Au dispersos sobre varios soportes como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos de Ce y Zr. Mediante esto se llegó a que el orden de reacción del CO en la reacción global varía fuertemente con el metal base del catalizador. Existen casos en que es positivo como cuando se utiliza Au o negativo cuando el catalizador es Pt. En este trabajo se compara el comportamiento de catalizadores bimetálicos Pt-Fe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados de diferentes formas y con distintas cargas de Fe. Para identificar las propiedades físicas y químicas de los diferentes catalizadores se usaron métodos como la adsorción de N<sub>2</sub> para medir su área

superficial así como el volumen de poro, se realizaron diagramas de TPR con muestras de 200 mg de catalizador y también se analizó por FTIR.

Las medidas de actividad fueron realizadas utilizando un reactor convencional de flujo consistente de un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro interno, a presión atmosférica entre 50 y 300 °C, sobre 50 mg de catalizador. Previamente a los ensayos, la muestra de catalizador fue reducida *in situ*, con 60 cm<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub> a 500 °C, enfriada bajo corriente de H<sub>2</sub> hasta alcanzar 50 °C, que es la temperatura a la que se comenzaron a realizar los ensayos a los cuales se les fue aumentando la temperatura de manera gradual con el propósito de verificar la existencia de desactivación del catalizador. Al final de la investigación se llegó a la conclusión de que no había evidencia suficiente para demostrar desactivación en los catalizadores.[12]

Papadopoulou *et al.* [13] se reportaron que el trabajo realizado sobre los mecanismos de reformación en seco en comparación a la reformación con vapor es muy limitado, y que la mayoría de los estudios apoyan a los mecanismos basados en la reformación con vapor. Para esto se condujeron estudios de cinética con soporte de catalizadores de rodio (Rh), concluyendo que las constantes de velocidad de primer orden de reformación resultantes fueron idénticas para el H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, así como también para la descomposición del CH<sub>4</sub>. Los pasos elementales primarios de la reacción de reformación en seco fueron la adsorción y la descomposición de CH<sub>4</sub> de los sitios activos sobre la superficie

metálica, el formandoo de especies como metilos e hidrógeno adsorbidas, y la adsorción disociativa del  $\text{CO}_2$  en la superficie de óxido metálico, preferiblemente en la interfase, la formación de CO y especies de oxígeno adsorbidas (Fig.1 a).

Una vez que el metano y el dióxido de carbono son adsorbidos, se producen muchas reacciones superficiales, las cuales conducen a los productos deseados o no deseados. La mayor parte de las etapas de reacción son rápidas y llegan al equilibrio, por ejemplo, la desorción de CO del soporte y de hidrógeno desde la superficie metálica (Fig.1 b).

Investigaciones cinéticas del mecanismo han demostrado que la reacción de cambio agua-gas (water-gas shift reaction por sus siglas en inglés WGSR) está cerca del equilibrio en un amplio rango de temperaturas, un hecho que conduce a las relaciones de  $\text{H}_2/\text{CO}$  a ser una función de la conversión en base a la alimentación.

La mayoría de los modelos cinéticos predicen efectos colaterales del hidrógeno desde la superficie del metal al soporte donde el hidrógeno reacciona con especies de oxígeno que forman grupos hidroxilo (Fig.1 c). También puede suceder que el oxígeno se encuentre en exceso en el soporte metálico (Fig.1 d). Sin embargo, a temperaturas superiores a 1,073 K, la presencia de grupos hidroxilo sobre el soporte no es muy probable. El oxígeno excedente que migra

en la superficie del metal reacciona con las especies  $\text{CH}_x$  (donde  $0 \leq x \leq 3$ ), formando óxidos con estas especies ( $\text{CH}_x\text{O}$  y  $\text{CO}$ ). [12]

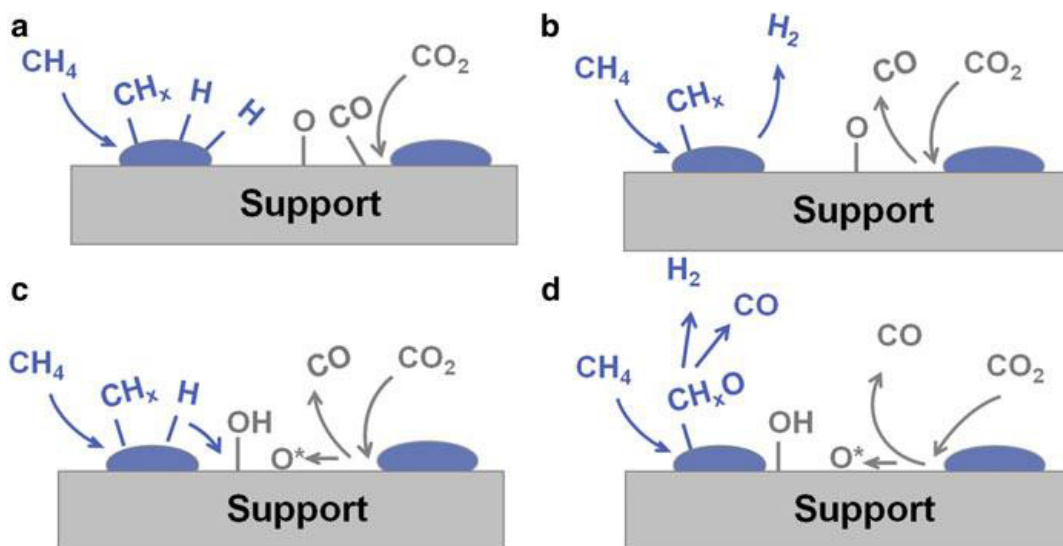


Figura 1. Pasos para la reacción de reformación del metano en seco.

(a) Adsorción y disociación del  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$  sobre el metal y la interfase metal-soporte, respectivamente. (b) La desorción de  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  son pasos rápidos. (c) Los hidroxilos superficiales se forman a partir de hidrógeno y el efecto indirecto de oxígeno. (d) Las especies de oxígeno en la superficie o hidroxilos oxidan las especies de metilo que cuentan con deficiencia de hidrógeno.

Tabla 1.- Comparación de métodos analizados

Investigador	Catalizador	Condiciones de operación	Resumen
<b>Kargi et al.</b> [6]	Electrodos de Aluminio	Temperatura Ambiente Voltajes de 4V en Corriente directa.	La producción de gas de hidrógeno se realiza principalmente mediante electro-hidrólisis de compuestos orgánicos lixiviados para la producción de gas H <sub>2</sub> insignificante presente en el agua y los experimentos de control de lixiviados.
<b>Barajas et al.</b> [8]	Pt/(Pd+Pt)	Temperaturas 240 a 290 °C (513 ~ 563 K)	Estos catalizadores presentan alta capacidad hidrogenante, marcada por la presencia de platino aun en bajas cantidades de este metal en la proporción molar Pd/(Pd+Pt). La temperatura afecta directamente la selectividad la cual presenta cambios significativos con la disminución de esta hasta llegar a valores de entre 25 hasta 40% para la tetralina.
<b>Young et al.</b> [9]	Catalizadores de Níquel	Temperaturas 1100°C	Cuando la relación de flujo de CH <sub>4</sub> es 38,5%, la producción de hidrógeno se maximiza y la tasa óptima de conversión de metano era 99,2%. En estas condiciones óptimas, se determinaron las siguientes concentraciones de gas de síntesis: H <sub>2</sub> , 45,4%; CO, 6,9%; CO <sub>2</sub> , 1,5%; y C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , el 1,1%. La proporción H <sub>2</sub> /CO era 6,6 el rendimiento de hidrógeno fue de 78,8%; y la eficiencia térmica de reformado era 63,6%.
<b>Tiejun et al.</b> [10]	Óxidos metálicos NiO-MgO	Temperaturas > 750 °C	Superando las temperaturas de 750 °C se obtenían los mejores resultados en la actividad de los catalizadores con relaciones de H <sub>2</sub> /CO desde 1.5 hasta 8.8 mediante distintas rutas de ajustes de alimentación de gas estequiométricos, además de la habilidad anti-coque.
<b>Mun-Sing Fan et al.</b> [11]	Ni-Co/MgO-ZrO <sub>2</sub>	Temperaturas 700~800 °C	La temperatura de reacción óptima para la reacción de reformado catalizada por el catalizador bimetalico niquel-cobalto se encontró que era a 749 °C, mientras que la condición óptima para la alimentación debe estar en un valor GHSV de 145 190 ml / g / h
<b>Hernán Bideberripe et al.</b> [12]	Pt-Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperaturas de 50 a 300°C	Se prepararon catalizadores Pt-Fe por medio de diferentes técnicas de entre las cuales destaco la técnica en la que los metales fueron depositados mediante un complejo diseñado con relación Fe a Pt deseada.
<b>Nozaki et al.</b> [14]	Catalizadores de níquel soportados en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperaturas 600°C	La conversión de metano en la reacción híbrida es mayor que la normal de reformado catalítico, la reacción normal deposita 5 veces más de coque que la reacción híbrida, esto fue detectado mediante el uso de catalizadores con diferentes propiedades físicas en los cuales se analizó la deposición de coque en superficie y poros del catalizador.



## CAPÍTULO 3

### OBJETIVOS E HIPOTESIS

#### **3.1 Hipótesis**

Los catalizadores bimetálicos de la aleación Pt-Fe soportados en  $\gamma$ -alúmina y colocados en un reactor de cama empacada presentan actividad catalítica y estabilidad en la reacción de reformación de metano a partir de una mezcla sintética de biogás en la obtención selectiva del hidrógeno.

#### **3.2 Objetivo General**

Comprobar la actividad catalítica así como la estabilidad de los catalizadores bimetálicos de la aleación de Pt-Fe soportados sobre alúmina, para la reacción de reformado en seco de metano utilizando una mezcla sintética que simula la composición de los gases que son generados en los rellenos sanitarios.

### 3.3 Objetivos Particulares

- ❖ Sintetizar partículas bimetálicas de la aleación Pt-Fe y soportarlas en alúmina comercial ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a diferentes concentraciones.
- ❖ Caracterizar los catalizadores con las técnicas de adsorción de nitrógeno líquido, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico/diferencial (TGA/DTA), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).
- ❖ Alimentar una mezcla simulada del biogás de un relleno sanitario al sistema catalítico (50%  $\text{CH}_4$ , 40%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{N}_2$ ) realizar pruebas con un flujo constante de 100 ml/min.
- ❖ Determinar la actividad catalítica de los catalizadores, la conversión con respecto a la temperatura y selectividad hacia el hidrógeno.

## CAPÍTULO 4

Dentro de este apartado se presenta una descripción breve de las técnicas y métodos más comunes que se aplican en la caracterización de materiales. Lo anterior es con el fin de presentar las bases teóricas de tales técnicas, así como su aplicación en la investigación y que es lo que se espera obtener como resultado con cada uno de los análisis.

En las investigaciones de catálisis la caracterización de los catalizadores es un tema de extrema importancia ya que con estos estudios se pueden conocer sus características físicas y sus estructuras. A partir de esto se puede analizar y relacionar su actividad catalítica y así explicar su comportamiento en las reacciones químicas.

A continuación serán descritos los métodos y técnicas que fueron utilizados para este trabajo, las cuales son: Fisisorción de nitrógeno, Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, Difracción de rayos-X, Microscopía

electrónica de barrido, Microscopia electrónica de transmisión, Análisis termogravimétrico acoplado con análisis térmico diferencial, así como también la reducción a temperatura programada.

## 4.1 Adsorción de nitrógeno

Por medio de la adsorción de gases se pueden obtener características como el tamaño, volumen, porosidad y distribución de poros en la superficie de un catalizador y en base a estos se puede obtener un área superficial específica.

Uno de los gases más utilizados para este tipo de pruebas suele ser el  $N_2$ . En la actualidad con la ayuda de equipos comerciales amigables con las muestras y con un procesamiento en línea, es posible utilizar la adsorción. En la figura 2 se observan las posibles isothermas de adsorción [15] que se pueden presentar durante las pruebas, las cuales varían su forma debido a que el  $N_2$  se adhiere a la superficie del analito de distintas maneras dependiendo del volumen y del diámetro de los poros mientras se va aumentando la presión relativa en el sistema durante el análisis.

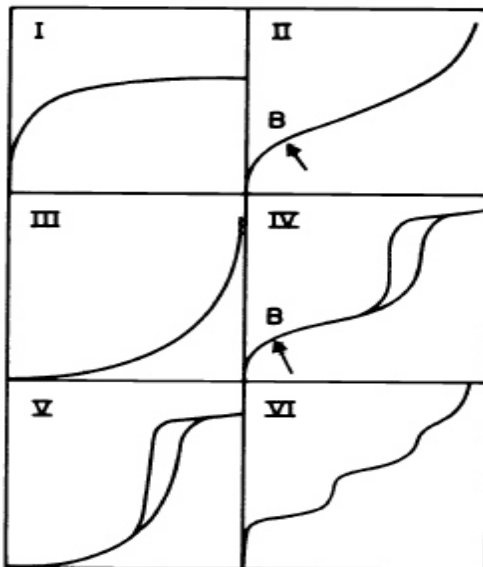


Figura 2.- Tipos de isothermas de adsorción y desorción.

Mientras que en la figura 3 se muestran los posibles bucles de histéresis en las cuales se mide la cantidad de gas adsorbido a distintas presiones relativas y según la forma del bucle se determinan diferentes propiedades de los poros en el catalizador, además en la figura 4 se pueden observar que significa cada una de las líneas presentes en la gráfica. La isoterma de adsorción es de gran importancia ya que a partir de esos datos es posible obtener propiedades texturales de los sólidos que se están analizando. Por otra parte, la isoterma de adsorción por sí misma permite predecir algunas características cualitativas de acuerdo a la forma de la curva [16].

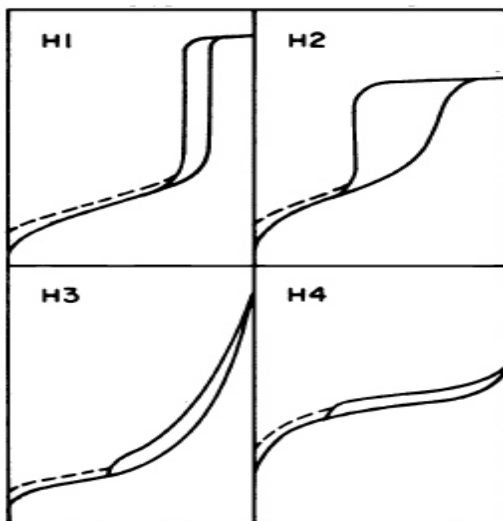


Figura 3.- Tipos de Bucles de histéresis.

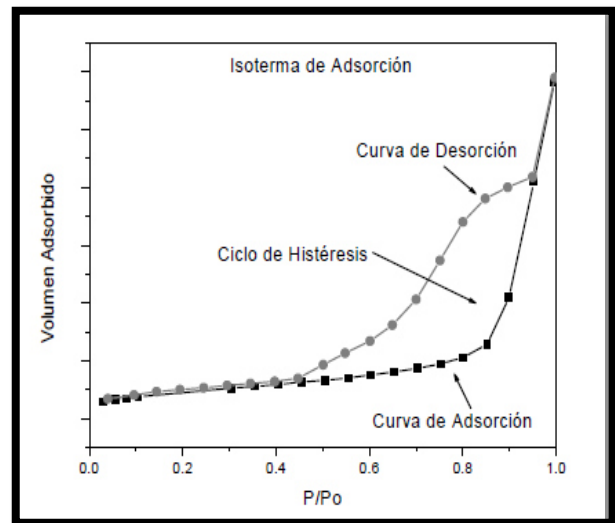


Figura 4.- Ejemplo de isothermas de adsorción y desorción.

## 4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, FTIR

La espectroscopia infrarroja es empleada para investigar las propiedades vibracionales de una muestra. Las vibraciones moleculares dan como resultado bandas de absorción las cuales suelen encontrarse en el infrarrojo medio donde es más intensa y más simple.

La espectroscopia en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica para la determinación cuantitativa y cualitativa en la identificación de grupos funcionales y/o especies moleculares de todo tipo presentes en una muestra, dicho método está basado en el fenómeno de absorción atómica ya que la radiación absorbida por una molécula causa vibraciones de manera similar a la de un oscilador diatómico. La zona infrarroja del espectro electromagnético se divide en 3 partes, infrarrojo cercano, medio y lejano.[17]

La región del infrarrojo cercano la cual va desde los  $14000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  es utilizada principalmente para la determinación cuantitativa de ciertas especies como el agua, el dióxido de carbono, azufre, hidrocarburos de bajo peso molecular, nitrógeno amínico y muchos otros compuestos más. La utilidad de la región lejana del infrarrojo la cual está en la zona  $<650 \text{ cm}^{-1}$  consiste en la determinación de estructuras de especies inorgánicas y organometálicas que se basan en las medidas de absorción. Y finalmente la región del infrarrojo que más es utilizada es la del infrarrojo medio que va desde

los 4000 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$  en donde se realiza la determinación estructural para las especies orgánicas y bioquímicas.

Utilizando referencias como por ejemplo en la tabla 2 donde pueden consultarse las longitudes de onda en las cuales se encuentran los distintos grupos funcionales y con estas herramientas llevar a cabo una identificación en espectros de infrarrojo como el que se observa en la figura 5 [18], [19].

*Tabla 2.- Ejemplos de longitudes de onda para interpretación espectral de grupos funcionales en espectroscopia infrarroja.*

Rango Espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interpretación espectral (Grupos funcionales)
3600-3000	Enlaces O-H (hidroxilo) y N-H (amino). Grupos funcionales muy inestables.
3000-2800	Estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H de las cadenas de ácidos grasos y grupos metilo, estiramiento del enlace O-H de grupos hidroxilo y del enlace N-H de proteínas.
2841-2.686-	Lípidos, correspondiente a paredes celulares.
1800-1650	Estiramiento del doble enlace C=O de ésteres y grupos carboxilo, estructuras secundarias de proteínas (amida I y II).
1650-1380	C-H (ácidos grasos)
1500-1200	Proteínas (amida III), estiramiento asimétrico del enlace P-O de grupos fosfato y formación del enlace C-H.
1290-1180	Hidratos de carbono como polisacáridos extracelulares.
1200-600	Huella dactilar, estructuras cuaternarias de las proteínas y otras macromoléculas.



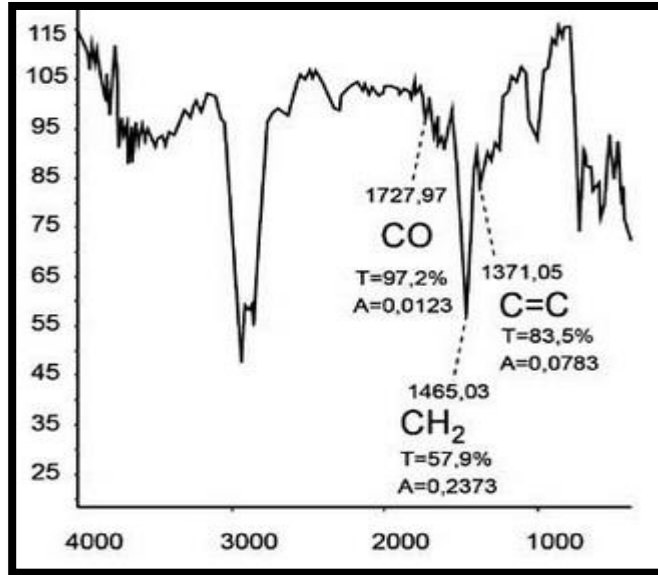


Figura 5.- Ejemplo de un análisis de espectroscopia infrarroja.

### 4.3 Difracción de rayos-X, DRX

La espectroscopía de rayos-X, al igual que la espectroscopía óptica, se basa en los fenómenos de emisión, absorción, difracción, etc. de la radiación electromagnética. Los rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos.[20]

En los análisis de difracción rayos-X al igual que con otros tipos de radiación electromagnética, se observa una interacción entre el haz de rayos-X y los electrones de la materia que atraviesa y da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados y el resultado de esto es la difracción de los rayos-X, la cual es una técnica que ha proporcionado gran cantidad de información importante para la ciencia ya que mediante estos análisis se ha obtenido conocimiento sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos y por tanto ha sido una útil herramienta para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos.

El método de difracción de rayos-X de polvos es el único método analítico capaz de proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Dichos métodos se basan en que cada

sustancia cristalina presenta diferentes patrones de difracción únicos y por medio de estos se puede reconocer la presencia de una sustancia en un medio cristalino por medio de la comparación de los patrones de difracción de las muestras con patrones de referencia. Por este mismo procedimiento se determina si un sólido tiene un arreglo cristalino, cuasicristalino o si es una estructura amorfa o no cristalina.[21]

Los diagramas de difracción son obtenidos con instrumentos automatizados para llevar a cabo los análisis y estos cuentan con una fuente de rayos-X con una serie de filtros adecuados para producir un haz lo más monocromático posible y con este haz se hace un barrido automático de la misma manera que se obtiene un espectro de emisión o de absorción.

#### 4.4 Análisis térmicos

Los métodos térmicos de análisis son un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado, se registran los cambios que se presentan durante el análisis para más adelante determinar según las temperaturas las sustancias que se podrían estar perdiendo y/o formando a medida que aumenta la temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación y caracterización de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, vidrios, materiales cerámicos y compuestos inorgánicos. Pueden distinguirse dos métodos que proporcionan información química básica de las muestras de materiales, tales métodos incluyen la termogravimetría (TGA) y el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés).

Los métodos térmicos de análisis pueden ser usados con dos propósitos diferentes:

- Cualitativamente: El perfil reacción – temperatura sirve para identificar un sistema dado y frecuentemente, para comparar perfiles entre sistemas conocidos y desconocidos.

- Cuantitativamente: Para obtener valores de parámetros de reacción tales como el calor necesario para llevar a cabo una reacción o también conocido como energía de activación. Aun si tal interpretación cuantitativa no es posible, los métodos térmicos pueden brindar información sobre la naturaleza de los procesos químicos que se llevan a cabo en la superficie de un catalizador y por ende en base a los resultados obtenidos se hace la caracterización del mismo.[22]

#### **4.4.1 Reducción a temperatura programada, TPR**

En la técnica de TPR, el catalizador es sometido a un aumento de la temperatura, mientras que una mezcla de gas reductor fluye por ella (por lo general, hidrógeno diluido en un gas inerte como el argón). El porcentaje de reducción se obtiene a partir de la medición continua y mediante el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas después de pasar por el reactor.

Esta técnica presenta alta sensibilidad, no depende de las propiedades físicas del material sino de las especies que experimentan cambios en su estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumenta linealmente la temperatura. La técnica de TPR, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

- 1.- La interacción del metal-soporte.
- 2.- El efecto del pre-tratamiento sobre la reducibilidad de catalizadores.
- 3.- El efecto de aditivos metálicos como promotores de la reducibilidad.

La reducción a temperatura programada, permite estudiar fases reducibles cuya concentración puede estar por debajo del límite de detección de difracción de rayos-X (DRX). Esta técnica se basa en el hecho de que los procesos de reducción de una especie, en atmósfera reductora, dependen de su estado de oxidación, del tamaño de la partícula y de su naturaleza química.

#### **4.4.2 Análisis termogravimétrico**

En esta clase de análisis, la tasa de calentamiento fluctúa de modo que ésta se calienta con mayor rapidez durante los periodos de masa constante que durante los periodos en que ocurre el cambio de masa. Esto permite una resolución superior a la que se obtiene durante los periodos de interés y reduce el tiempo de inactividad.

El análisis del analito se lleva a cabo con ayuda de la temperatura y por lo tanto la información obtenida de estos es cuantitativa, pero limitada a reacciones de descomposición y de oxidación, y a procesos como vaporización, sublimación y desorción.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Entre las aplicaciones más importantes de los análisis termogravimétricos se encuentra el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes como el ejemplo de la figura 6. [20]

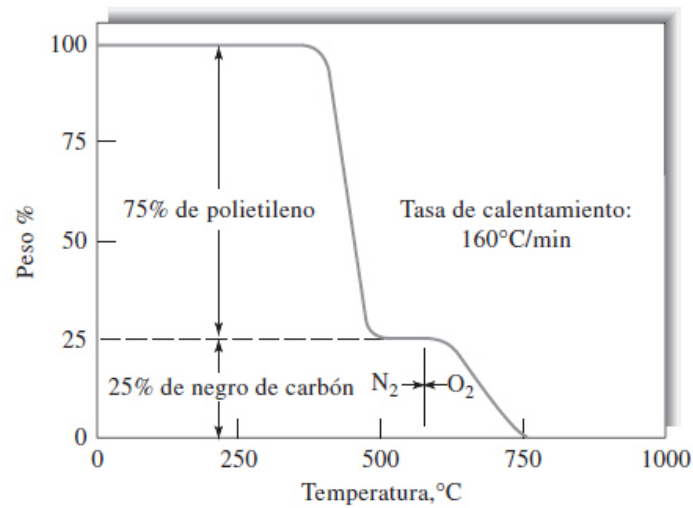


Figura 6.- Ejemplo de determinación termogravimétrica de negro de carbón en polietileno.[20]



#### 4.4.3 Análisis Térmico Diferencial, DTA

Es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Este proceso consiste principalmente en que el aumento de temperatura tanto de la muestra como del material de referencia sea lineal con respecto al tiempo. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se controla y se grafica en contra de la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial, el cual puede tener distintas curvas o picos cuyo significado se puede observar en la figura 7.[20]

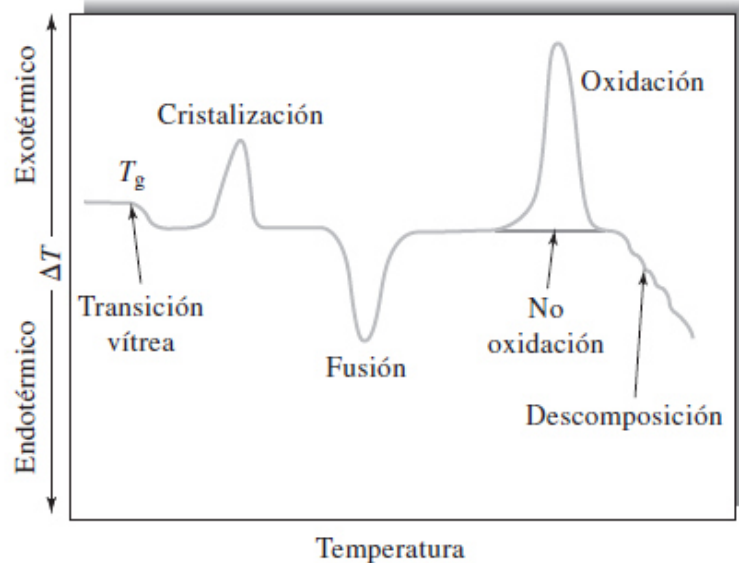


Figura 7.- Ejemplo de termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados en los materiales.[20]

#### **4.5 Microscopia electrónica de barrido, SEM**

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Para obtener una imagen de microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Usando instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido cuyo patrón resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos de un televisor.[20] El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Dicho proceso produce varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados y secundarios los cuales son detectados y utilizados para construir la imagen. Este instrumento puede usarse para analizar las zonas microscópicas de distintos materiales con los que se esté llevando a cabo una investigación. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da la apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

En distintos campos de la química, de las ciencias de los materiales, la geología y de la biología, posee cada vez más importancia el conocimiento detallado de la naturaleza física de las superficies de los sólidos. El método clásico

para obtener la información desde hace mucho tiempo ha sido la microscopía óptica que todavía es una técnica importante para la caracterización de superficies. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz. Normalmente, la información se obtiene sobre las superficies con una alta resolución mediante algunas técnicas como la microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. En la figura 8 se puede ver un esquema de un equipo de SEM.

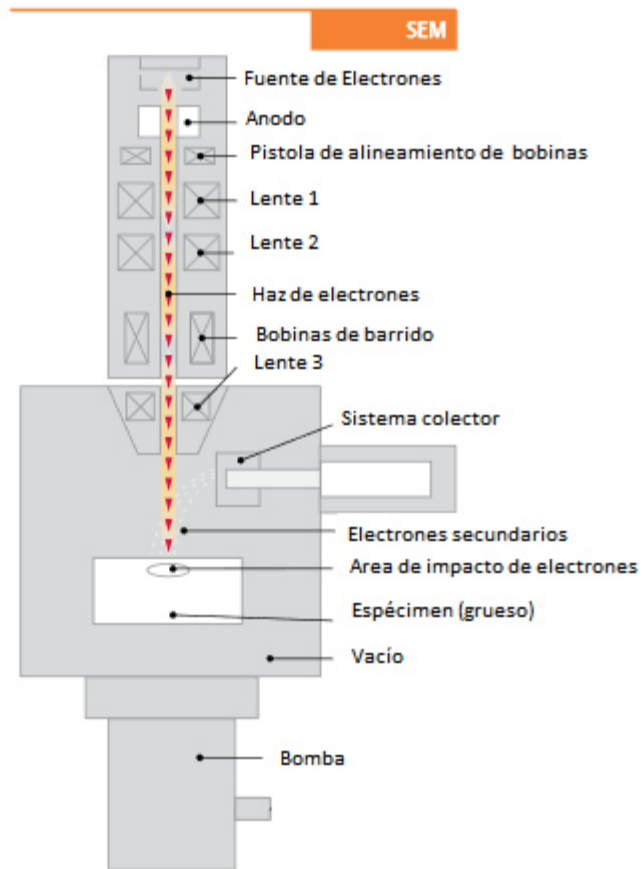


Figura 8.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido[23].

#### **4.6 Microscopia electrónica de transmisión, TEM**

Es una técnica utilizada para analizar la morfología, estructura cristalográfica e incluso la composición de un material[21].

En un microscopio electrónico de transmisión convencional, un espécimen es irradiado con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, el rayo o haz de electrones son generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas como se puede ver en el esquema más a detalle de la figura 9, todo esto es realizado a alto vacío ya que los electrones son absorbidos por el aire. A continuación los electrones atraviesan la muestra la cual debe haber sido previamente deshidratada, la amplificación se produce mediante un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre alguna pantalla la cual es sensible al impacto de los electrones y después de formarse una imagen esta es transferida a la pantalla de un ordenador. La señal que se obtiene de un microscopio electrónico solo se puede ver en blanco y negro puesto que no se utiliza luz en el análisis, pero se le pueden dar colores al editar las imágenes en el ordenador[24].

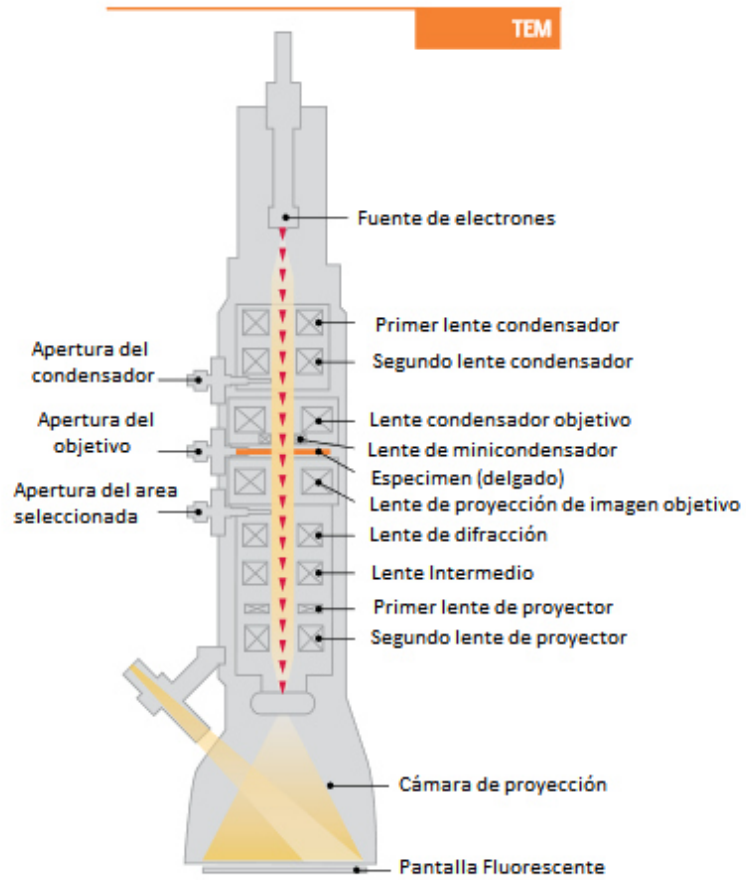


Figura 9.- Esquema de un microscopio electrónico de transmisión[23].

## CAPÍTULO 5

### METODOLOGÍA DE TRABAJO

#### **5.1 Biogás de Alimentación**

El biogás sintético que se utilizó en este trabajo estaba conformado por una mezcla de 50 % metano, 40 % dióxido de carbono en balance  $N_2$  (para simular la concentración del biogás producido en los rellenos sanitarios). El tanque de gas comercial fue suministrado por la empresa Infra.

## 5.2 Síntesis de los catalizadores

La síntesis o preparación de catalizadores sólidos es una parte muy importante para lograr obtener las propiedades deseadas así como también la reproducibilidad. La comprensión de algunos de los efectos producidos con los catalizadores típicos debido a la manipulación de las sales precursoras utilizadas para la síntesis, los pasos seguidos en el proceso de preparación como el lavado, secado, calcinado, etc., ayuda a identificar donde se pueden hacer mejoras para los métodos de síntesis.

Para soportar las partículas bimetálicas se empleó alúmina comercial de la marca SASOL Catalox SBa-200 fase  $\gamma$  y con un tamaño de partícula de 45 nm y un volumen de poro de 0.35-0.50 ml/g y un radio de poros de 4-10 nm. Se realizó un tamizado con una malla de 250  $\mu\text{m}$  ya que era la más fina disponible, con el propósito de evitar grumos y partículas aglomeradas de tamaños mayores al de la malla.

La técnica que se utilizó para llevar a cabo la síntesis fue el método de impregnación el cual consta de tres etapas.

- La primera etapa consistía en poner en contacto directo el soporte con la solución impregnante previamente preparada, se dejó en contacto constante 24 horas y con una temperatura menor a 30 °C.



- La segunda etapa es el secado del soporte para la remoción del líquido impregnante que se encontraba dentro de los poros del soporte.
- La tercera etapa constaba de una activación del catalizador para ser utilizado posteriormente en la reacción para la que fue elaborado ya sea mediante calcinación, reducción u otro tratamiento dependiendo del tipo de catalizador que se desea producir.[22]

La síntesis se llevó a cabo con cloruro tetrahidratado de hierro (II) (220299-250G) de la marca Sigma-Aldrich y ácido de cloroplatino hexahidratado (206083-1G) marca Sigma-Aldrich, se produjeron los catalizadores con concentraciones de 0.15% Fe 0.5% Pt, 0.5% Fe 0.5% Pt, 0.8% Fe 0.5% Pt y 0.5% Pt respectivamente en porcentaje de peso como se puede observar en la tabla 3, los cuales se prepararon mediante la previamente descrita técnica de impregnación con agitación dentro de un baño de agua fría como el de la figura 10 por 24 horas se mantuvo la temperatura por debajo de 30 °C utilizando compresas frías.

*Tabla 3.-Composición de los catalizadores bimetálicos preparados*

Nomenclatura del Catalizador	Contenido (%peso)	Gramos de la sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Gramos de la Sal $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
PAC	0.5% Pt	0	0.06636
PFAc 0.15%	0.5% Pt, 0.15% Fe	0.0267	0.06636
PFAc 0.5%	0.5% Pt, 0.5% Fe	0.0890	0.06636
PFAc 0.8%	0.5% Pt, 0.8% Fe	0.1424	0.06636

Al término de las 24 horas en contacto se pasó al secado utilizando una plancha a temperatura de 120 °C y evaporando el agua de manera gradual hasta que solo quedó el polvo húmedo y se dejó en un secador hasta perder la mayor cantidad posible de agua y finalmente se utilizó un mortero de ágata para ser molido tamizado con la malla de 250  $\mu\text{m}$  para evitar partículas aglomeradas, finalmente se pasó a la calcinación en el horno, el proceso se observa de manera gráfica en la figura 11. La razón de la variación del contenido de cargas metálicas en cada una de las síntesis para la superficie de cada catalizador fue realizado con el propósito de analizar el efecto de la concentración del metal hierro en la reacción de reformado en seco para la cual fueron sintetizados.



Figura 10.- Síntesis de los catalizadores

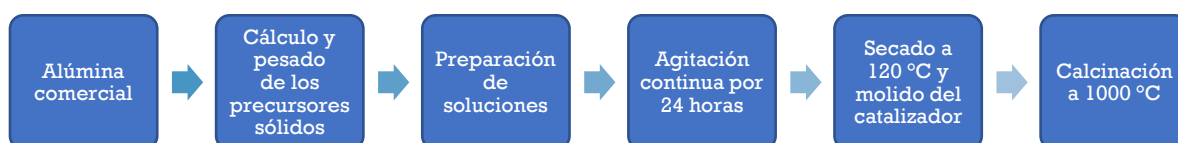


Figura 11.- Procedimiento de Síntesis de los catalizadores

### 5.3 Calcinación de los catalizadores

La calcinación se llevó a cabo a temperaturas desde 100 hasta 1000 °C con aumentos de 100 °C, para los 4 diferentes catalizadores, con la intención de observar posibles cambios y/o crecimiento de cristales, así como las fases de los metales presentes. Otra razón por la cual estos catalizadores son calcinados hasta temperaturas de 1000 °C es para revisar la estabilidad ya que la gama alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) es uno de los soportes catalíticos porosos más comúnmente utilizados ya que este posee una buena estabilidad térmica y es hasta el intervalo de temperatura de 1000 y 1100 °C cuando se presenta el cambio de la fase gamma a la fase alfa [22] por lo cual cumplía con los requerimientos para la reacción ya que la reacción de reformado en seco se llevó hasta temperaturas de 900 °C.

#### **5.4 Caracterización de los catalizadores**

Se realizaron análisis de isothermas de adsorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico/ análisis térmico diferencial (DTA/TGA), microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos-X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR) para conocer las características y propiedades de los catalizadores sintetizados.

#### **5.4.1 Fisisorción de Nitrógeno (N<sub>2</sub>)**

El análisis se realizó en un equipo NOVA 2000e Quantachrome Instruments, utilizando 30 puntos de adsorción entre 0.05 –0.99 de presión relativa y 30 puntos de desorción entre 0.99 –0.030 de presión relativa.

La muestra fue sometida a tratamiento de degasificación a 300 °C por 1 hora previo al análisis, para posteriormente realizar su medición utilizando nitrógeno como gas adsorbente y nitrógeno líquido como medio de enfriamiento para tener a una temperatura de -196 °C.[16]

#### **5.4.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, FTIR**

Se utilizó un espectrómetro Nicolet 6700, el cual cuenta con un software OMMIC. Los espectros fueron obtenidos con 32 exploraciones con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Este espectrómetro de infrarrojo se encuentra ubicado en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo de ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la UANL.

Los análisis de infrarrojos se realizaron después de calcinar los catalizadores, cuyas temperaturas de calcinación fueron de 500 y de 1000 °C para cada uno de los catalizadores, esto se hizo con el fin de observar el comportamiento las bandas y confirmar la presencia de compuestos orgánicos que pudieran haberse adherido ya sea física o químicamente a la superficie del catalizador, así como también la posible humedad atrapada en los mismos, grupos OH y observar que se encuentren presentes las bandas características de los enlaces metálicos (M-O).

### 5.4.3 Difracción de rayos-X, DRX

El análisis de las fases presentes en la superficie del catalizador se llevó a cabo por medio de difracción de rayos-X y para esto se utilizó un difractómetro de rayos-X marca Bruker, Modelo D8 Advance, radiación Cu  $K_{\alpha}$  y longitud de onda de 1.5418 angstroms. Se les realizaron análisis a todos los catalizadores que fueron calcinados a temperaturas de 200°C hasta los 1000°C, cada uno con aumentos de 100°C, con la finalidad de observar el comportamiento de las cargas metálicas en los catalizadores y observar una posible manifestación de los metales en la superficie de la misma. El equipo fue operado bajo las siguientes condiciones: intervalo de  $2\theta$  de 5° a 110°, con un tamaño de paso de 0.050° y tiempo de paso de 4 segundos.

#### **5.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido, SEM**

Se estudió la morfología de los catalizadores mediante microscopia electrónica de barrido usando un microscopio marca Jeol de modelo JSM-6490, el cual se encuentra acoplado a una sonda de microanálisis de dispersión de energía de rayos-X. Se preparó la muestra moliéndola hasta tener polvo fino, el cual fue recubierto con una capa de oro para llevar a cabo el análisis.



#### **5.4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM**

Se analizaron los catalizadores bimetálicos de Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en su forma oxidada y se utilizó un microscopio FEI Titan G2 30-800 con alta resolución, el cual utilizaba nitrógeno líquido para enfriamiento del equipo. Para el análisis de las micrografías obtenidas se usaron dos softwares, el “Gatan Digital Micrograph” y el “TIA”, que fueron utilizados para la identificación de algunas especies presentes en la superficie del catalizador.

#### 5.4.6 Reducción a Temperatura Programada, TPR

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada se pudo determinar la reducibilidad, los cambios de fases de las especies metálicas de Pt, Fe y Pt-Fe, así como la interacción entre el metal-soporte[21], [25], [26]. Los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se tomó una muestra de 100 mg y se colocó en un tubo de cuarzo, el análisis se llevó mediante las condiciones de un flujo de una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>/Ar al 10% a 30 mL/min con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en el intervalo de temperaturas de 30 a 1000 °C. Antes de los análisis, los catalizadores fueron tratados con una corriente de Ar a 300 °C por 30 minutos. El consumo de hidrógeno durante el análisis fue monitoreado mediante el detector de conductividad térmica con espectrometría de masas usando el modelo del equipo utilizado fue un Altamira Instruments AMI 90 (Altamira Instruments Inc., Pittsburgh, PA, USA).

#### **5.4.7 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, TGA y DTA**

Mediante las técnicas de análisis térmico diferencial/termogravimétrico DTA/TGA se observaron los procesos térmicos en los catalizadores fue aplicada en los 4 catalizadores sintetizados, cada catalizador sin calcinar fue introducido en un analizador térmico diferencial/termogravimétrico, marca PerkinElmer, modelo STA 6000, bajo las condiciones de rampa 5 °C/min desde los 25 °C hasta 1000 °C, atm de aire extra seco 100 ml/min. Este estudio permitió conocer el comportamiento térmico de las especies metálicas presentes en la superficie de la alúmina y así establecer un tratamiento térmico en la síntesis de los catalizadores.

## 5.5 Reducción de Catalizadores

El reactor usado fue de lecho empacado, el cual consta de un tubo de acero inoxidable, se le depositó un gramo de catalizador entre dos tapones de fibra cerámica para cada una de las pruebas catalíticas y se instaló dentro de un horno eléctrico el cual proporcionó la energía necesaria para la reacción así como para llevar a cabo la reducción. Los catalizadores se redujeron con una corriente de  $H_2$  (60 ml/min) durante un periodo de 90 minutos a las respectivas temperaturas de reducción que se observaron en los análisis de TPR.

## 5.6 Pruebas Catalíticas

Se determinó la actividad catalítica, la estabilidad y la selectividad de los catalizadores con respecto a la producción de hidrógeno por medio de la reacción de reformado en seco del metano.

Se operó un sistema catalítico el cual cuenta con un horno eléctrico, un controlador de temperatura, rotámetro y termopares como se observa en la figura 12.

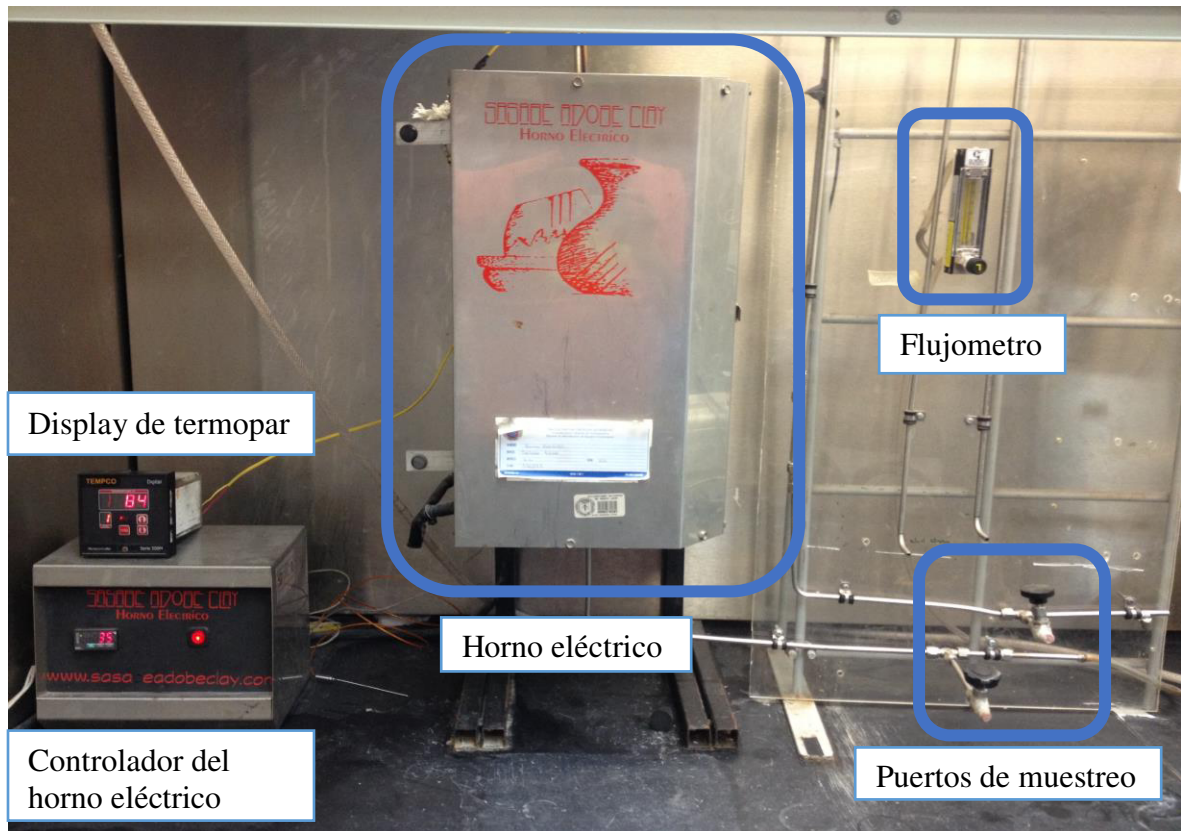


Figura 12.-Equipo para pruebas catalíticas.

Se determinaron las concentraciones antes de la entrada y después de la salida del reactor en un cromatógrafo de gases mediante puertos de muestreo colocados en el principio del recorrido de la tubería, así como también poco antes de terminar la tubería del sistema se encuentra el otro puerto de muestreo, la tubería del sistema es de acero inoxidable de ¼" como se observa, en las figuras 12, 13 y 14.



*Figura 13.- Reactor de lecho empacado utilizado para las pruebas catalíticas.*



*Figura 14.- Reactor dentro del horno eléctrico.*

Después del recorrido por el sistema, las muestras obtenidas se inyectaron en cromatógrafo con detector TCD (siglas en inglés para “Thermal Conductivity Detector”, detector de conductividad térmica) para determinar la concentración de las componentes del gas de muestra extraído durante las pruebas.

Se realizaron pruebas de actividad catalítica a los polvos de los catalizadores en un rango de temperaturas desde 400 °C con incrementos de 100 en 100 °C hasta llegar a la temperatura máxima de 900 °C con la mezcla simulada del biogás. Después de llevar a cabo la reducción de los catalizadores había un periodo de enfriamiento hasta que el horno alcanzara los 400 °C para partir desde ahí con las pruebas catalíticas y así evitar el riesgo de una posible oxidación de los catalizadores. La alimentación al reactor se realizó mediante la conexión del tanque que contenía la mezcla sintética del biogás con composición 50% CH<sub>4</sub>, 40% CO<sub>2</sub> y el 10% restante de nitrógeno pasándolo por medio de la tubería que se encuentra conectada al reactor.

Los productos de la reacción en la salida del reactor pasaron a una válvula adaptada para la extracción de muestras las cuales se inyectaron a un cromatógrafo, y mediante el uso de una curva de calibración se estimaron las cantidades de gases obtenidos de las pruebas realizadas.

Las pruebas de estabilidad se llevaron a cabo en un periodo de 10 horas de reacción continua de los catalizadores a una temperatura de 700 °C lo cual fue determinado debido a limitaciones con el equipo disponible, se llevaron a cabo con el propósito de estudiar el comportamiento del catalizador en la reacción de reformado en seco en función del tiempo y su capacidad para continuar con la producción de hidrógeno.

Se realizaron también análisis de cromatografía de gases acoplado a masas para verificar la posible presencia de otras sustancias que pudieran haber pasado desapercibidas debido a las limitaciones tanto del método como de la columna empleada para las pruebas ya que el método empleado solo detectaba cadenas cortas de hidrocarburos (hasta un máximo de 4 carbonos).

## **5.7 Disposición de los residuos generados**

La disposición de residuos se llevó a cabo de acuerdo al programa de disposición de residuos de la FCQ, U.A.N.L., haciendo un uso adecuado de los contenedores en cada laboratorio.



## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación en este capítulo se hace el análisis y la discusión de los resultados obtenidos tanto de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para la explicación de las diferentes propiedades observadas, así como también la relación de estas con el desempeño de los diferentes catalizadores para las pruebas catalíticas en la reacción de reformado en seco de metano.

## 6.1 Fisisorción de Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

En la tabla 4 se muestran los resultados de los análisis de área superficial y el tamaño promedio del diámetro de poro, el cual en todas las muestras estuvo dentro del intervalo de los mesoporos, es decir, que está en el intervalo de entre 2 y 50 nm.

*Tabla 4.- Resultados de las pruebas de adsorción de nitrógeno*

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
PAC	116.63	13.13
0.15 PFAc	119.29	12.52
0.5 PFAc	116.53	13.14
0.8 PFAc	71.62	15.18

Los primeros 3 catalizadores sintetizados que son el PAC, PFAc 0.15% y PFAc 0.5% de las figuras 15,16 y 17 respectivamente, fueron analizados y mostraron los rasgos característicos de la isoterma de tipo IV de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC, que se asocia con la condensación capilar que tiene lugar en mesoporos. Esto coincide con lo observado en la tabla 4 ya que los mesoporos son aquellos que se encuentran entre los tamaños de 2~50  $\mu\text{m}$ , y la limitación de la absorción en un rango de alta  $P/P_0$ . La parte inicial de la isoterma de tipo IV se atribuye a la adsorción monocapa de múltiples capas ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II obtenido con la adsorción dado en la misma área de la superficie del adsorbente en una

forma no porosa. El tipo isothermas IV son comúnmente observadas para adsorbentes industriales mesoporosos.

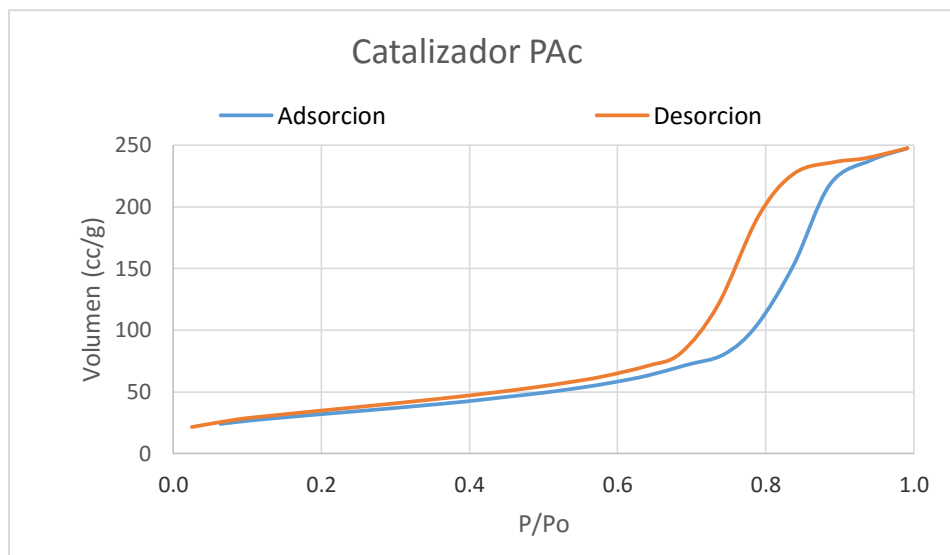


Figura 15.-Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PAc.

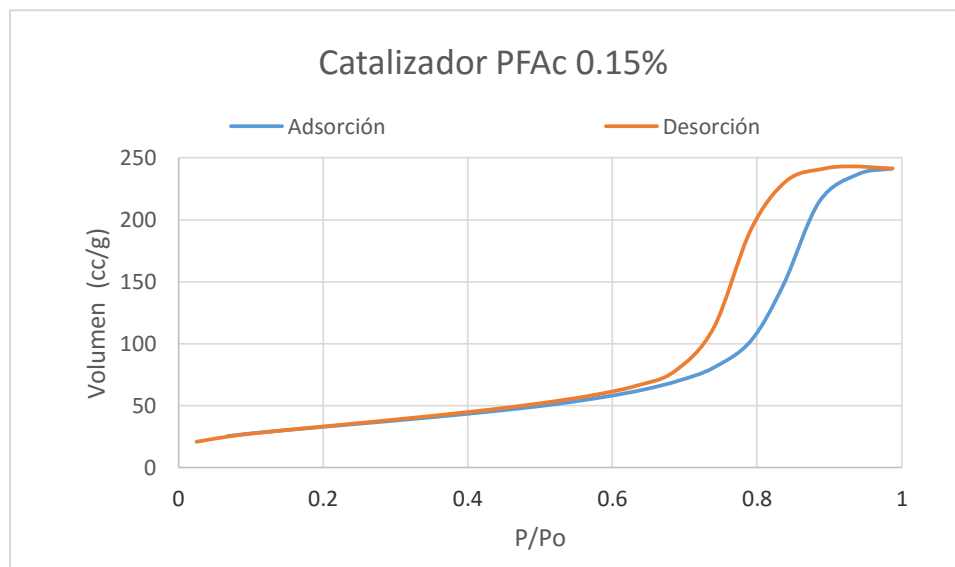


Figura 16.- Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PFAc 0.15%.

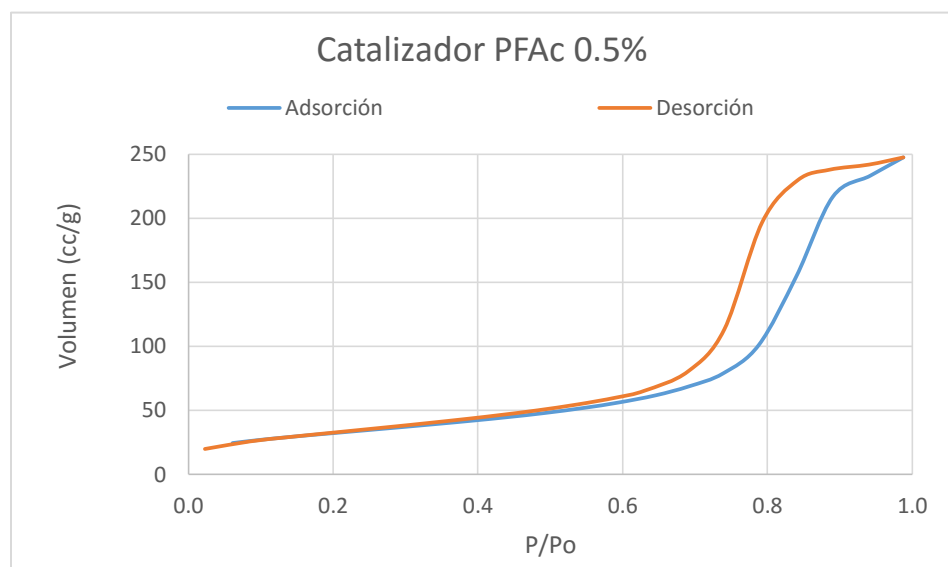


Figura 17.-Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PFAc 0.5%.

La desorción, después de alcanzada la saturación el adsorbato, se da desde los poros a presiones relativas más bajas de las cuales se dio la adsorción, lo cual da lugar al fenómeno conocido como histéresis. En ciertos aspectos los tipos de histéresis H2 y H3 se ven presentes en las curvas obtenidas para los catalizadores en general ya que el bucle tipo H2 está relacionado con aglomerados de partículas esferoidales y es reportado que estos suelen tener el tipo de poro de “botella de tinta” con un tamaño distinto de boca y cuerpo de poro, y el tipo H3 es con aglomerados también solo que la diferencia es el tipo de estructuras amorfas [27].

Una característica común a muchos ciclos de histéresis es que la región con mayor pendiente en la rama de desorción que lleva al punto de cierre inferior se produce a una presión relativa que es casi independiente de la naturaleza del

adsorbente poroso, sino que depende principalmente de la naturaleza del fenómeno de adsorción.

Se observa que hay una disminución del área superficial por efecto de la concentración de hierro en el catalizador el cual se hace visible en la figura 18, para el catalizador PFAc 0.8%, donde se puede percibir que las líneas de adsorción y desorción se juntan antes de llegar a las presiones relativas más altas. Este comportamiento puede deberse a que la concentración de hierro en la superficie de catalizador tiene un efecto de obstrucción y como consecuencia el tamaño de diámetro de poro promedio aumenta. La forma de la curva se asemeja al comportamiento de una curva de adsorción del tipo II de la IUPAC la cual está relacionada a sólidos macroporosos y en consecuencia esto reduce de manera significativa el área superficial [21].

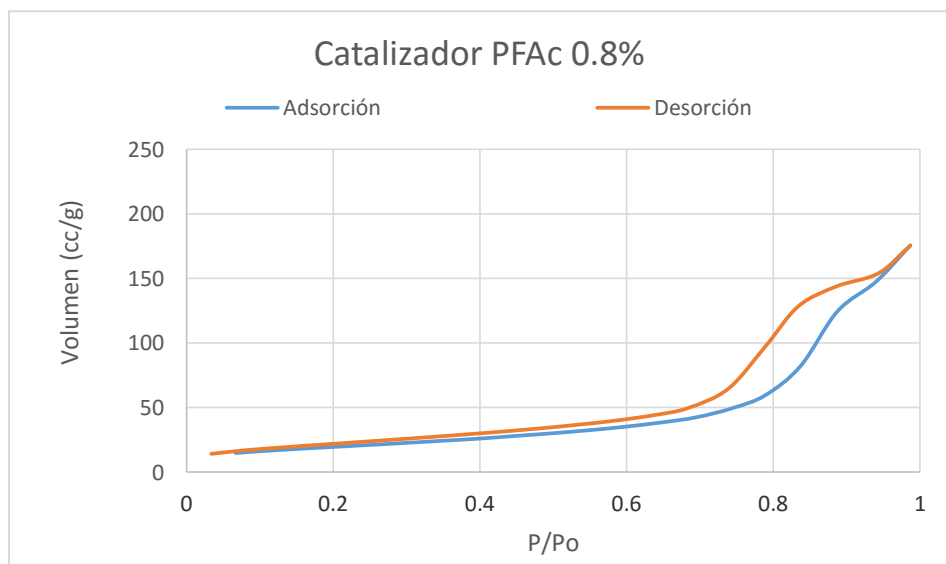


Figura 18.-Gráfico de adsorción y desorción para el catalizador PFAc 0.8%.

## 6.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Para preparar las muestras se llevaron a cabo dos calcinaciones tanto a 500 como a 1000 °C de cada uno de los 4 catalizadores, esto con el propósito de verificar si hay algún cambio en cuanto a la presencia de grupos funcionales correspondientes a las bandas de interés como son las del platino y el hierro ya sea en sus formas metálicas o en forma de óxidos. En las tablas 5 y 6 se resumen las bandas presentes identificadas en los catalizadores sintetizados así como también los valores aproximados de algunas bandas que por su posición parecen traslaparse un poco sus señales.

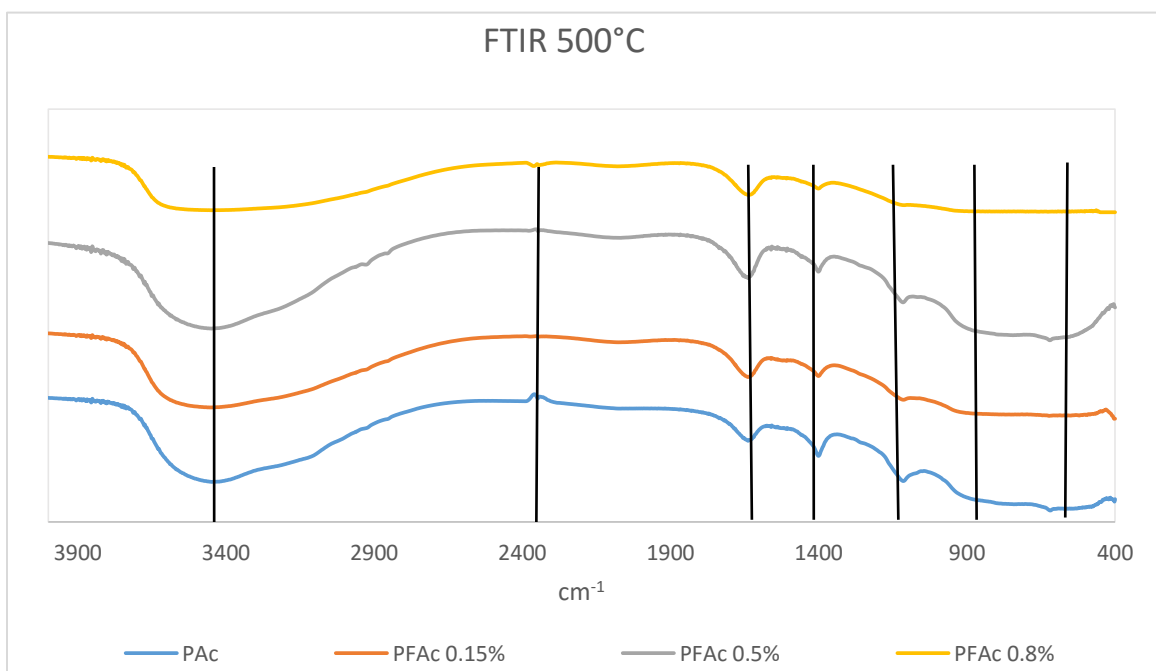
*Tabla 5.- Grupos funcionales identificados mediante la técnica FTIR con la muestra calcinada a 500 °C.*

Grupo Funcional	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PAc	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PFAc 0.15%	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PFAc 0.5%	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PFAc 0.5%
-OH	3475	3475	3475	3475
CO adsorbido	2358, 1396, 1108	2358, 1396, 1108	2358, 1396, 1108	2358, 1396, 1108
AlO <sub>4</sub>	~816	~816	~816	~816
AlO <sub>6</sub>	~619	~619	~619	~619
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1637	1637	1637	1637
Pt (II)	~922	~922	~922	~922
Fe-O	~690	~690	~690	~690

*Tabla 6.- Grupos funcionales identificados mediante la técnica FTIR con la muestra calcinada a 1000 °C.*

Grupo Funcional	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PAc	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PFAc 0.15%	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PFAc 0.5%	Long. de onda (cm <sup>-1</sup> ) PFAc 0.5%
-OH	3475	3475	3475	3475
CO adsorbido	2358	2358	2358	2358
AlO <sub>4</sub>	~816	~816	~816	~816
AlO <sub>6</sub>	~619	~619	~619	~619
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1637	1637	1637	1637
Pt (II)	~922	~922	~922	~922
Fe-O	~690	~690	~690	~690

La banda de ~3475 cm<sup>-1</sup> corresponde a los grupos OH de la alúmina comercial que funciona como soporte para los catalizadores. Esta señal puede ser observada en las figuras 19 y 20 para el FTIR a 500°C y para el FTIR a 1000 °C, en los cuales se muestra como una señal ancha. En los FTIR de los catalizadores calcinados a 1000 °C se observa que la señal está presente pero se observa menos intensa como efecto de la calcinación a diferentes temperaturas [28]. En los catalizadores calcinados a 500 °C se muestra la presencia de la especie de CO adsorbido sobre el Pt en ~2358, ~1396 y ~1108 cm<sup>-1</sup> [29], que posiblemente se forman por la interacción de los hidróxidos y/o óxidos de platino con el aire [30].

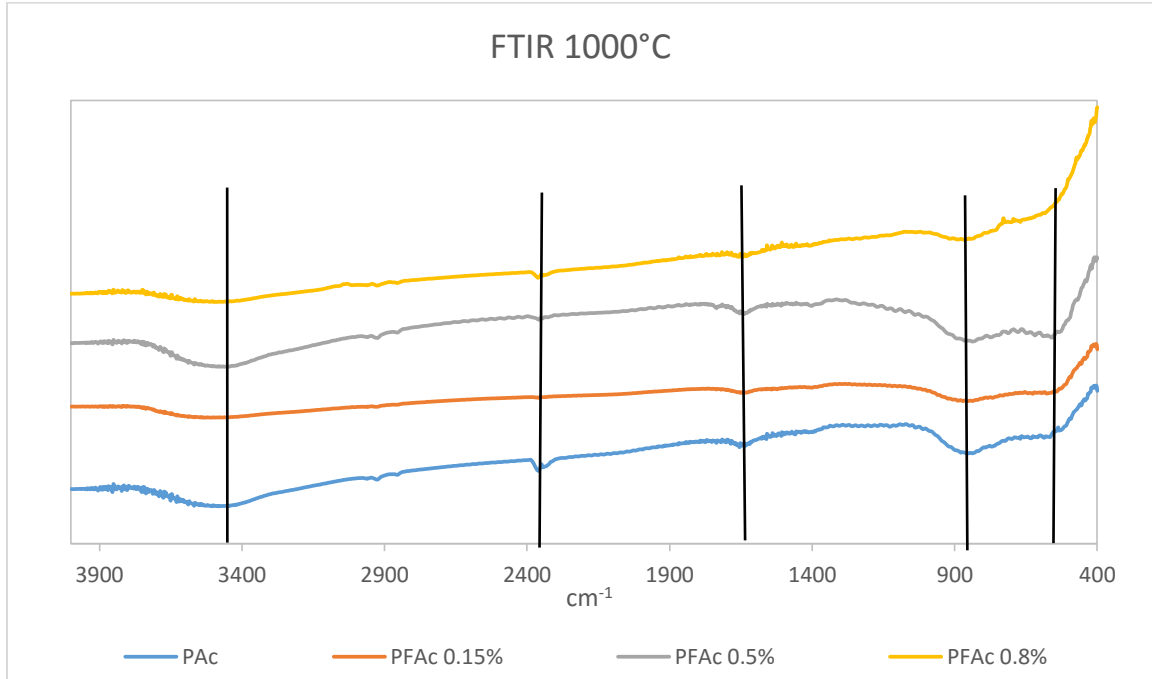


*Figura 19.-Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de los catalizadores a la temperatura de 500°C*

Por otro lado, en los catalizadores calcinados a 1000 °C se muestran ausentes los picos de ~1396 y ~1108 cm<sup>-1</sup> que se encontraban en los calcinados a 500 °C, esto es relacionado a la calcinación a una mayor temperatura del catalizador para reducir la mayor cantidad posible de deposiciones residuales de los precursores en la superficie del soporte y en las partículas metálicas.

La presencia de Pt (II) se indica por la señal en ~922 cm<sup>-1</sup> [31] y las vibraciones de Fe-O se encuentran en ~690 cm<sup>-1</sup> [30], pero estas bandas se superponen con las bandas asignadas a la alúmina en las cuales también se puede apreciar un ligero ensanchamiento de la señal, que se podría atribuir a diferentes fases de óxidos de hierro que se pudieran haber formado.





*Figura 20.- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de los catalizadores a la temperatura de 1000°C*

Las bandas presentes en  $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 619 \text{ cm}^{-1}$  las cuales son más fácilmente apreciables en el catalizador calcinado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  corresponden a las vibraciones de los tetraedros  $\text{AlO}_4$  y los octaedros  $\text{AlO}_6$  respectivamente, haciéndose notar con una pequeña variación en la intensidad de los picos para las diferentes temperaturas de calcinación, pero igual presente para todos los catalizadores. Estas bandas se superponen con las previamente mencionadas bandas para el Fe-O y para el Pt(II) y quizá sea producto de esto que la banda se vea un poco ancha y no tan nítida como otras [32], [33].

### 6.3 Difracción de Rayos-X

En las figuras 21 a 24 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores PAc, PFAc 0.15%, PFAc 0.5% y PFAc 0.8% respectivamente, calcinados a temperaturas desde 200 a 1,000 °C con aumentos de 100 °C por cada análisis. Esto realizado con el propósito de observar los posibles cambios de fases de las cargas metálicas con el aumento de la temperatura de calcinación para los catalizadores.

Se puede observar que en todos los catalizadores se encuentra la fase cristalina de la  $\gamma$ -alúmina (JCPDS 01-079-1558), la cual tiene una estructura cúbica centrada en las caras cuyo ángulo principal se presenta a  $67^\circ$  [21]. Al incrementar la temperatura de calcinación se observa la presencia de un pico aproximadamente en un ángulo  $2\theta$  de  $39^\circ$  a partir de la temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , el cual corresponde a una de las señales para la  $\gamma$ -alúmina como se observó también en el trabajo de Santos *et al.* [34], con el patrón de la  $\gamma$ -alúmina (JCPDS-ICDD, No. 00-050-0741), se observa que coincide con cada uno de los picos y este también cuenta con un arreglo cúbico centrado en las caras[35]. Todos los catalizadores presentan señales en los ángulos reportados y se observa un crecimiento en las señales lo cual se puede deber a un posible crecimiento de los cristales de alúmina por efecto de las distintas temperaturas de calcinación a las que se sometieron las muestras.

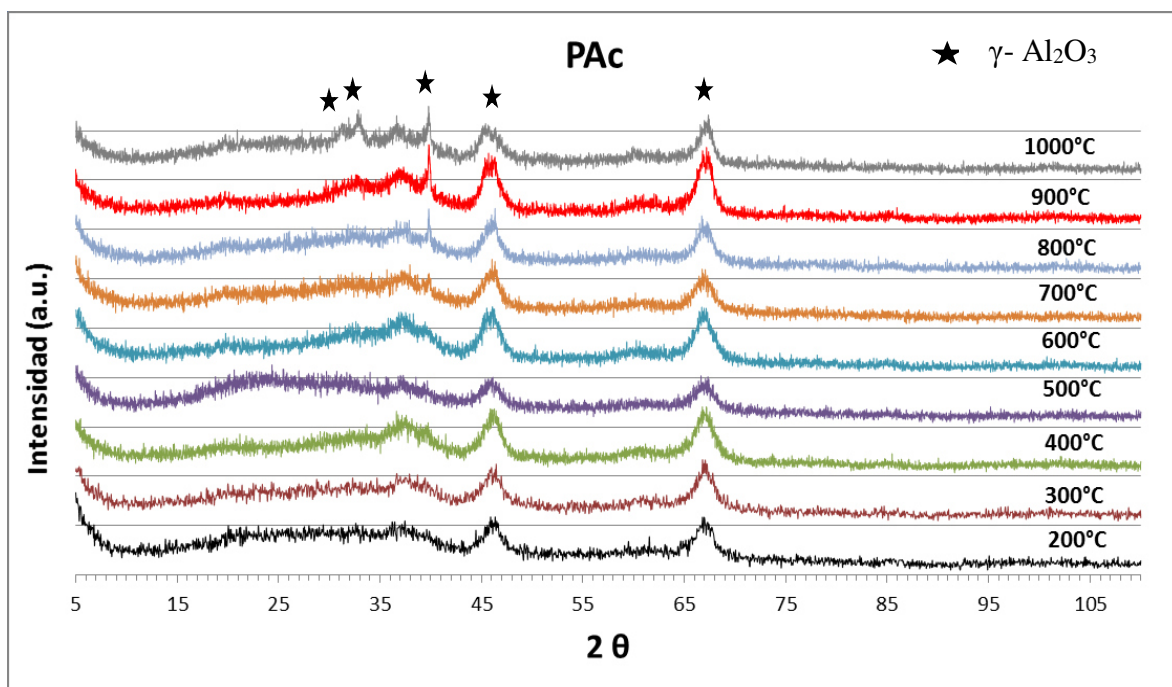


Figura 21.- Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PAc.

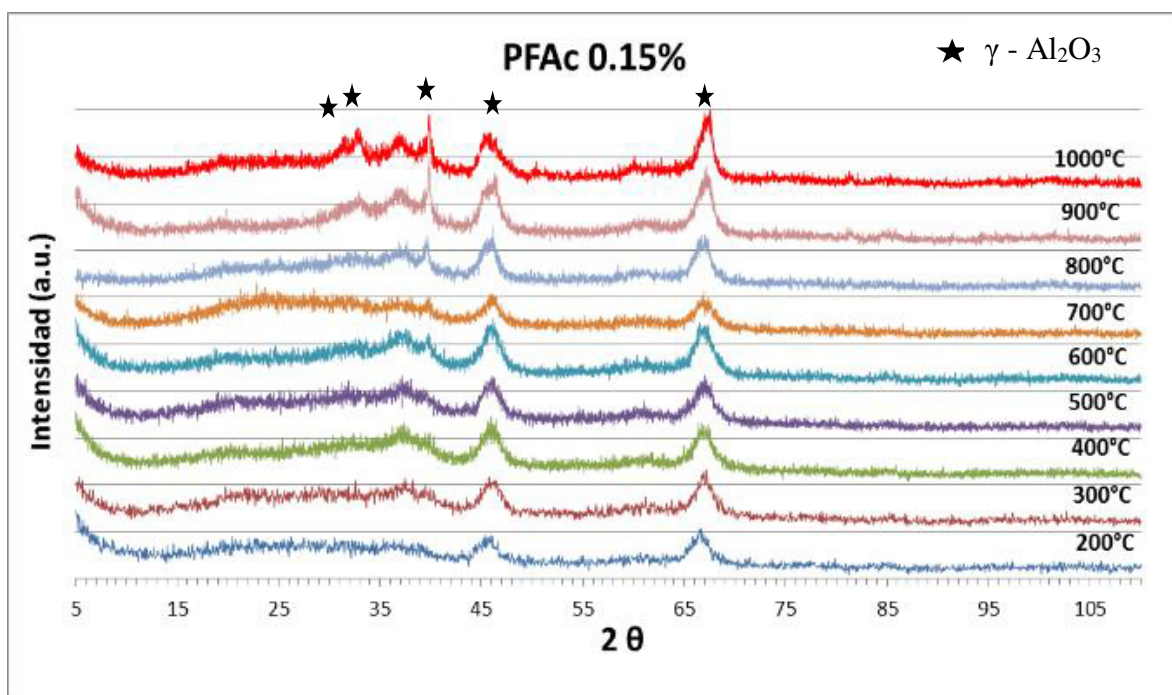


Figura 22.- Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PFAc 0.15%.

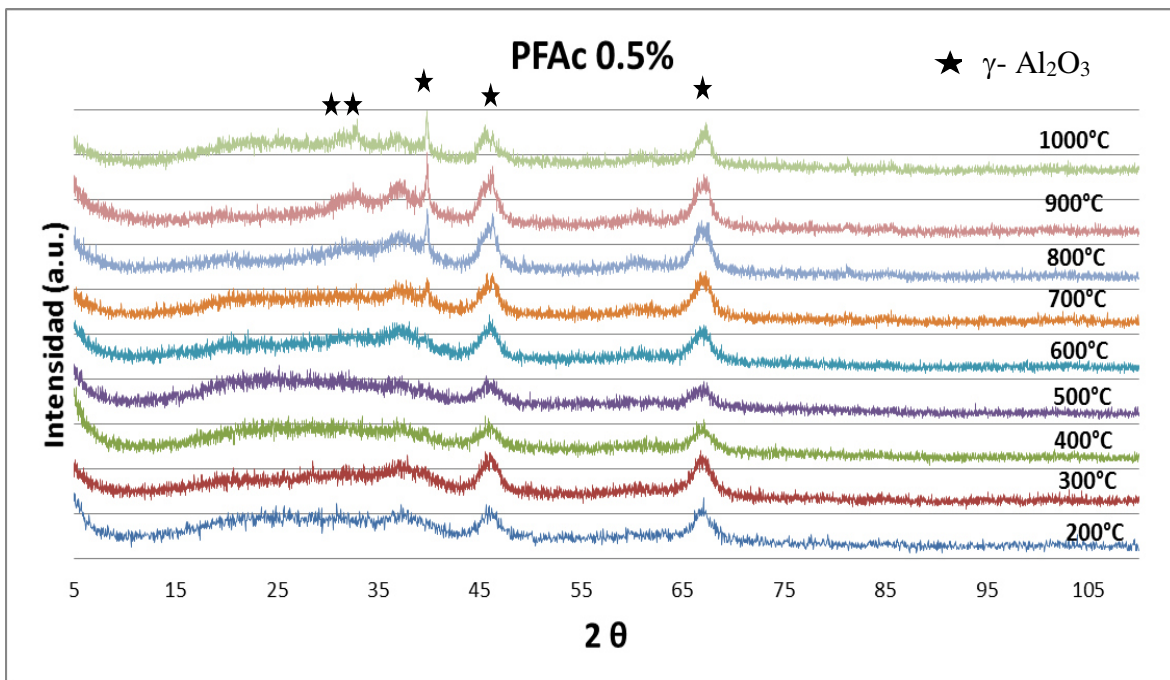


Figura 23.-Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PFAc 0.5%.

El catalizador PFAc 0.8% calcinado a 1000 °C es el único que muestra una anomalía debido a que aparecen más reflexiones las cuales fueron identificadas y coinciden para las especies de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los ángulos  $2\theta = 33.1, 35.6, 40.8, 49.4, 54.0, 57.5, 62.6$  y  $64.0$ . Así mismo se identificaron picos correspondientes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) en los ángulos  $2\theta = 35.6, 41.3$  y  $66.0$ . La presencia de estas dos fases puede atribuirse a la formación de óxidos de hierro en la superficie del catalizador debido a la concentración relativamente alta del metal Fe presente con respecto a los otros catalizadores[36].

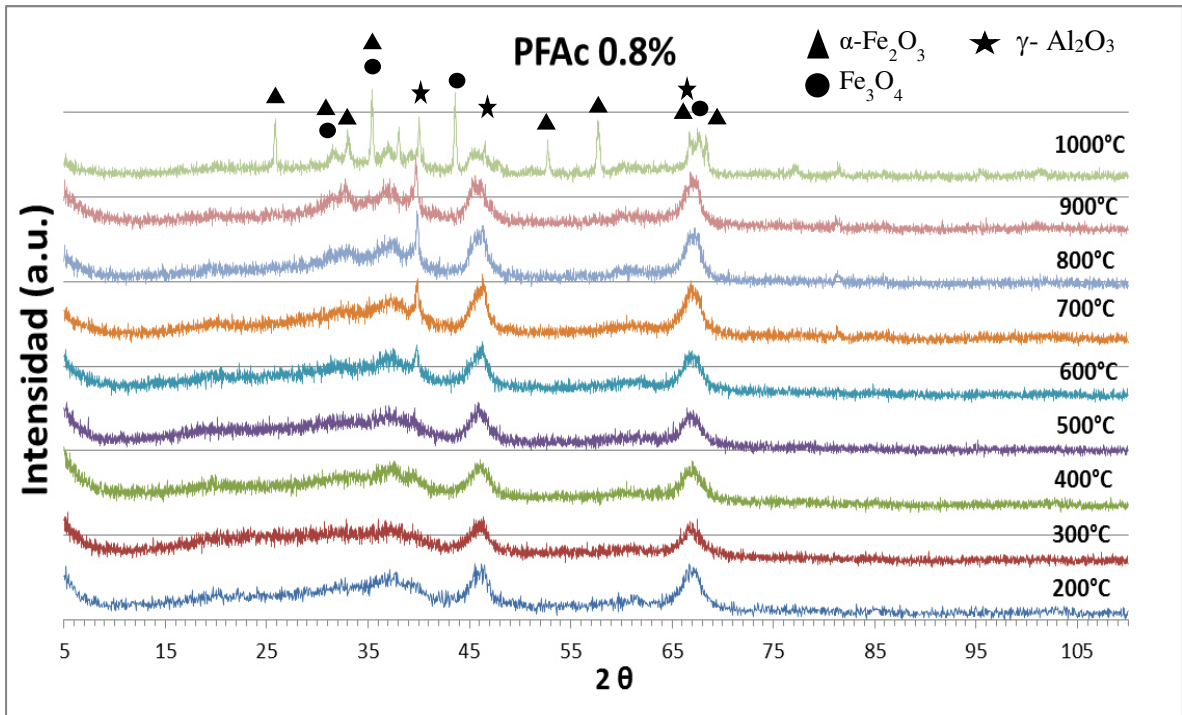


Figura 24.- Patrones de difracción de rayos-X para la muestra PFAc 0.8%.

## 6.4 Análisis Termogravimétricos

En la figura 25 se puede observar que en general para los catalizadores hay una primera etapa en la que en todas las muestras tienen una pérdida de peso desde los 80 °C hasta alrededor de los 100 °C lo cual se le puede atribuir al agua adsorbida que fue perdida por las partículas, después en una segunda etapa que se da desde los 100 grados hasta los 400 °C lo cual podría deberse al agua quimisorbida por las partículas [37] así como también a la volatilización de sustancias depositadas en la superficie del catalizador y/o residuos de los precursores utilizados para la síntesis de los catalizadores, en una tercera etapa que va desde los 400 a los 600 °C se muestran pérdidas de peso en los catalizadores PAc y PFAc 0.5% debido a 600 °C que puede estar vinculado con la pérdida de peso debido a la descomposición progresiva de los precursores residuales presentes aún en la superficie de los catalizadores[36].

Las pérdidas totales de peso registradas para cada uno de los catalizadores son las siguientes expresadas en la tabla:

*Tabla 7.- Pérdida de pesos total en los análisis termogravimétricos.*

Nomenclatura del Catalizador	% en peso total perdido
PAc	19
PFAc 0.15%	17
PFAc 0.5%	18
PFAc 0.8%	22

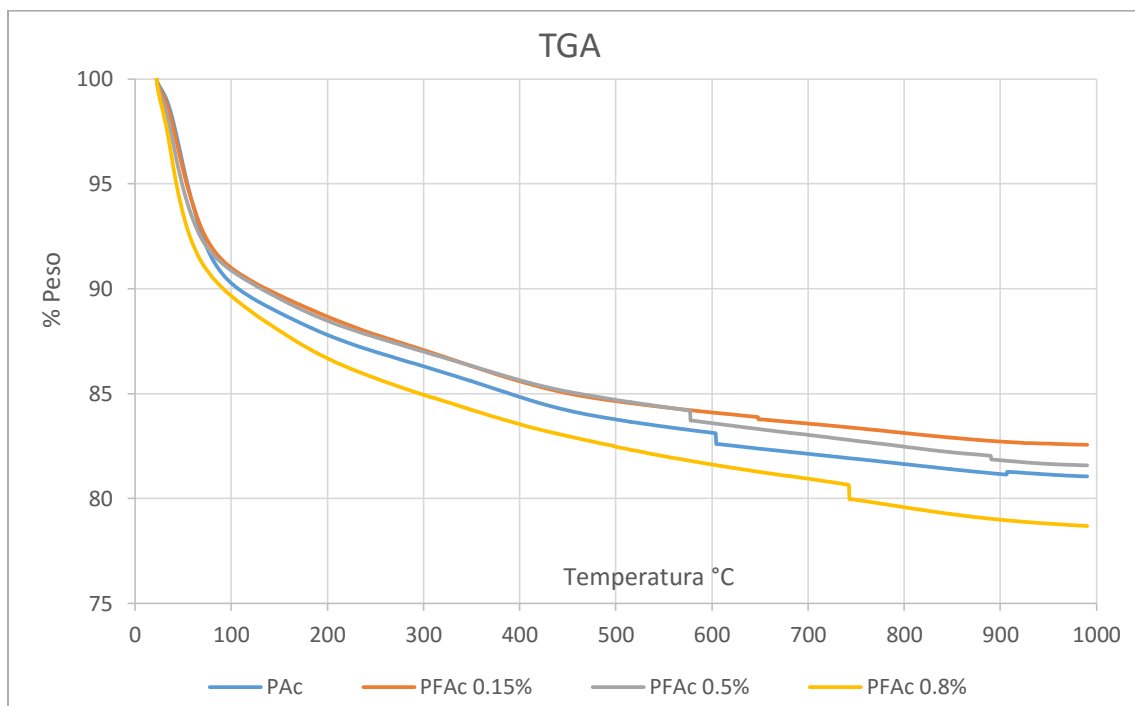


Figura 25.-Análisis Termogravimétrico

## 6.5 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

En las figuras 26 a 30 se presentan los análisis DTA junto a las gráficas de TGA y la derivada de delta T tanto para la alúmina pura como para los 4 catalizadores en los cuales se puede apreciar que no hay picos presentes en los gráficos de la derivada para ninguno de los catalizadores ni para la alúmina pura (figura 26).

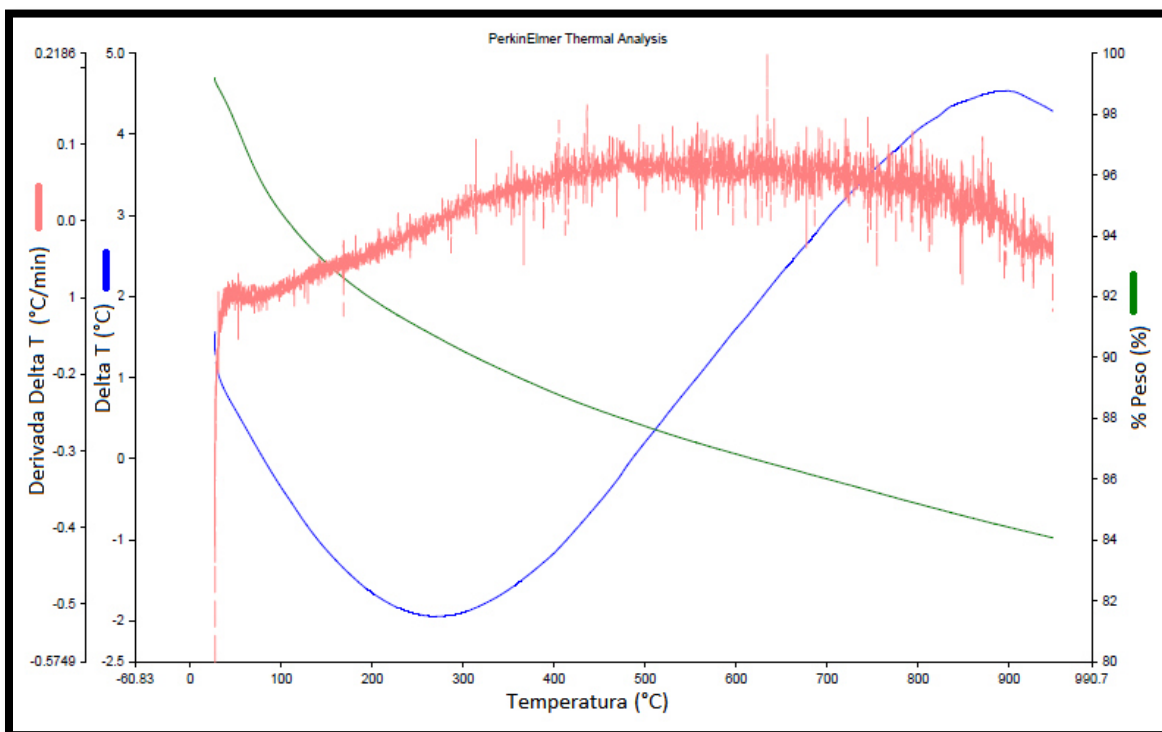


Figura 26.-Análisis Térmico Diferencial (línea azul) de la alúmina pura.



Por desgracia estos resultados no presentan evidencia de algún cambio en los catalizadores relacionado con el cambio de temperatura. En el caso de la figura 27 se observa una señal aproximadamente a 830 °C pero después de analizar los resultados se concluyó en que fueron perturbaciones externas al equipo como también en el caso de la figura 28 a la temperatura aproximada de 120 °C.

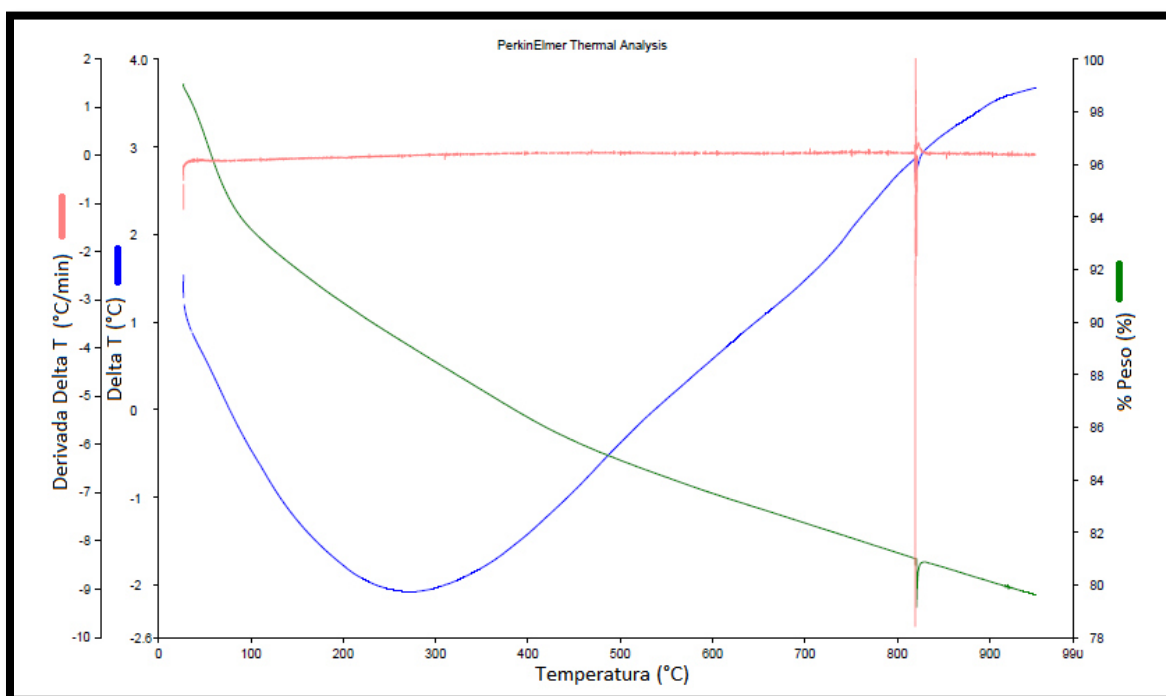


Figura 27.- Análisis del catalizador PAc

Para efecto de comparación visual de los resultados y evidenciar la ausencia de evento se pueden apreciar a continuación en las siguientes figuras las gráficas obtenidas correspondientes a los catalizadores.

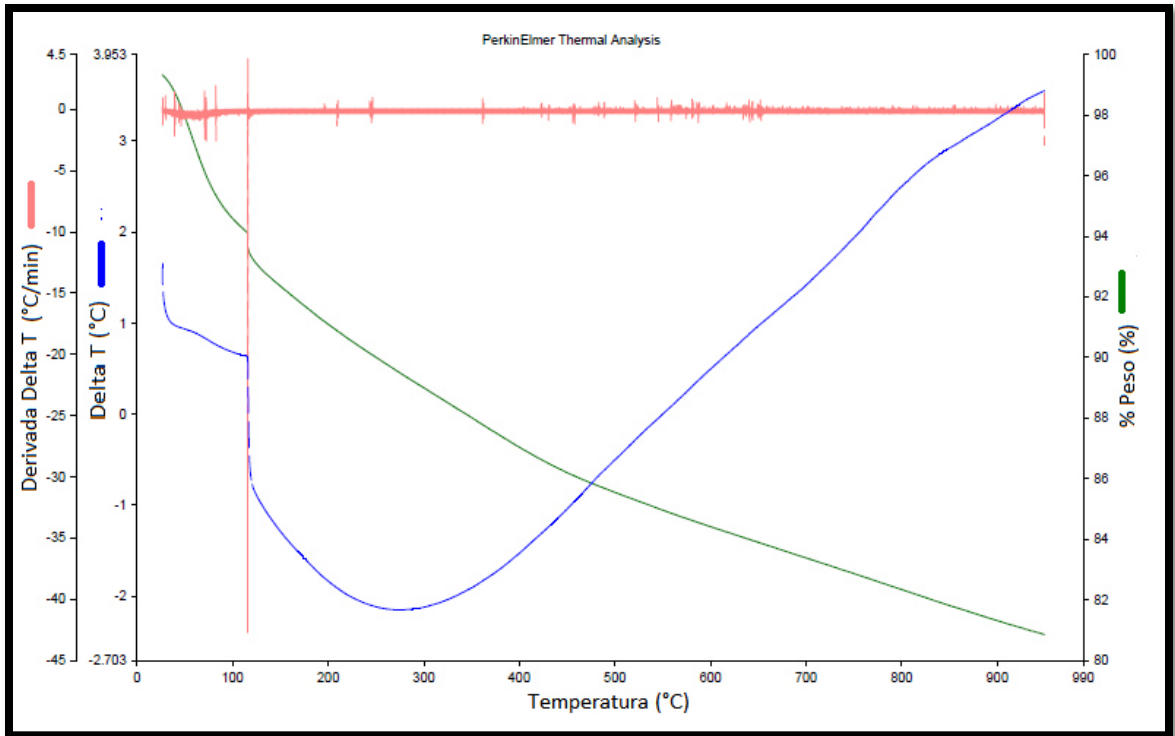


Figura 28.- Análisis del catalizador PFAc 0.15%

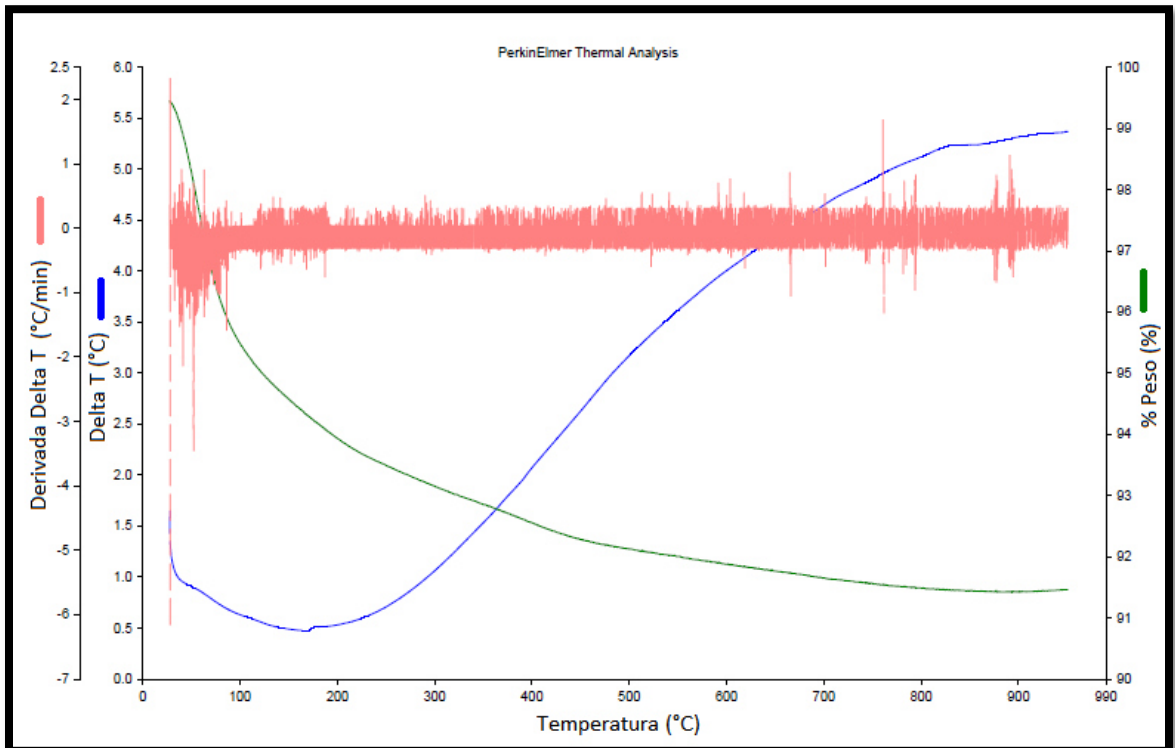


Figura 29.- Análisis del catalizador PFAc 0.5%

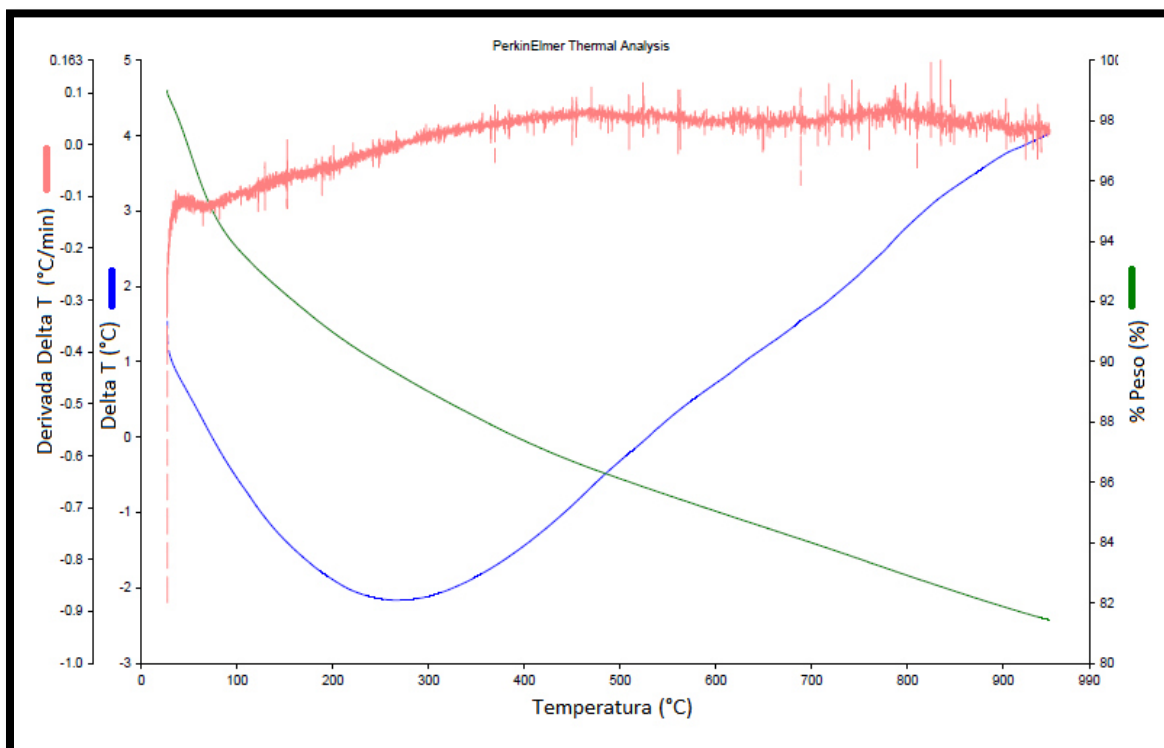


Figura 30.- Análisis del catalizador PFAc 0.8%

## 6.6 Reducción a temperatura programada, TPR

En los análisis de TPR realizados se puede observar que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura calcinada, la cual corresponde a la línea “a” en la figura 31, no muestra ningún pico de reducción que se pueda relacionar con la reducción de especies de platino o de hierro[21], mientras que en el catalizador Pt monometálico (curva b) revela una señal de reducción a 427 °C que corresponde a especies oxi o hidroxiclora de Pt (compuestos derivados del precursor) que pueden reducirse a Pt elemental.

En los catalizadores bimetálicos PFAc 0.15% y 0.5% que corresponden a la línea “c” y “d” respectivamente, se presenta una señal de 350 a 550°C y centrada en 450°C aproximadamente la cual se puede atribuir a la reducción de especies de Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

En los catalizadores PFAc 0.5% y PFAc 0.8% los cuales son la línea “d” y “e” respectivamente, se pueden observar un par de picos a 220 y a 250 °C que son atribuidos a la reducción de especies de óxidos de platino, las cuales tienen débiles interacciones con la superficie de la alúmina, hecho que ha sido aceptado de manera general por múltiples autores.[26], [38]

En el catalizador 0.8% de Fe el cual corresponde a la señal “e” en la figura, se puede observar que aparecen varios picos anchos a 250, 500, 580, 622 y 882

°C los cuales son atribuidos a la reducción de óxidos de los metales (Pt y Fe) y de compuestos de coordinación de Pt, aumentando la interacción metal-soporte.[21]

En base a los resultados obtenidos en estos análisis de TPR se determinaron las temperaturas a las cuales se llevaron a cabo la preparación de los catalizadores para la reducción y el uso de estos mismos para la reacción de reformado en seco.

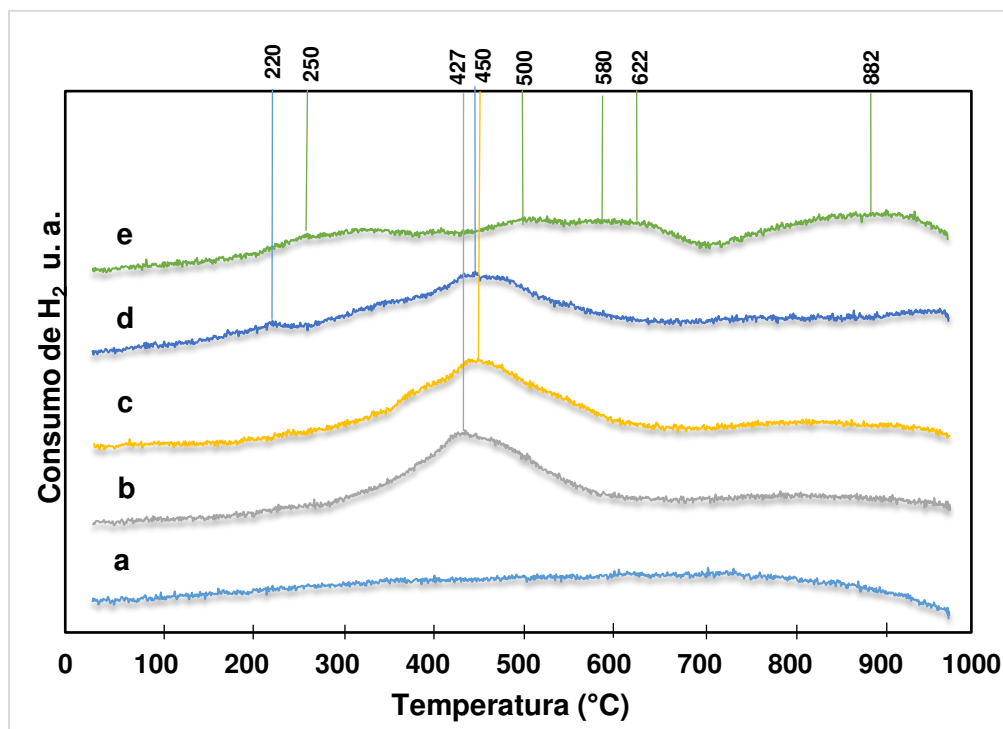


Figura 31.- Análisis TPR para los catalizadores alúmina pura (a), PAc (b), PFAc 0.15% (c), PFAc 0.5% (d) y PFAc 0.8% (e)

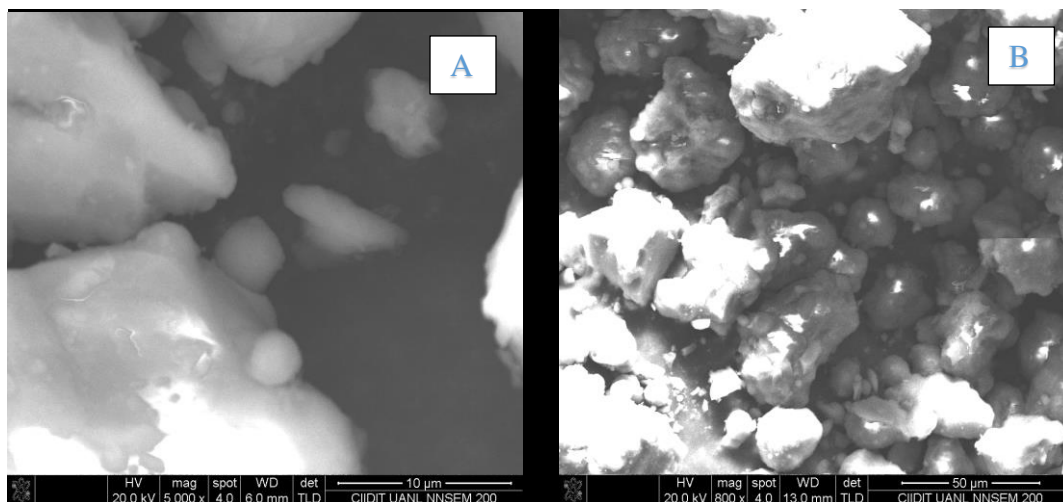
En base a los resultados obtenidos se determinó la temperatura a la cual se llevaría a cabo la reducción para cada uno de los 4 catalizadores las cuales pueden observarse en la tabla 8, esto se hace con la intención de que todos entraran con las especies presentes en su superficie en forma reducida al ser preparados antes de comenzar con las pruebas catalíticas.

*Tabla 8.- Temperatura de reducción de los catalizadores.*

<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura del último pico de reducción (°C)</b>
<b>PAc</b>	<b>427</b>
<b>PFAc 0.15%</b>	<b>450</b>
<b>PFAc 0.5%</b>	<b>450</b>
<b>PFAc 0.8%</b>	<b>882</b>

## 6.7 Microscopía Electrónica de Barrido

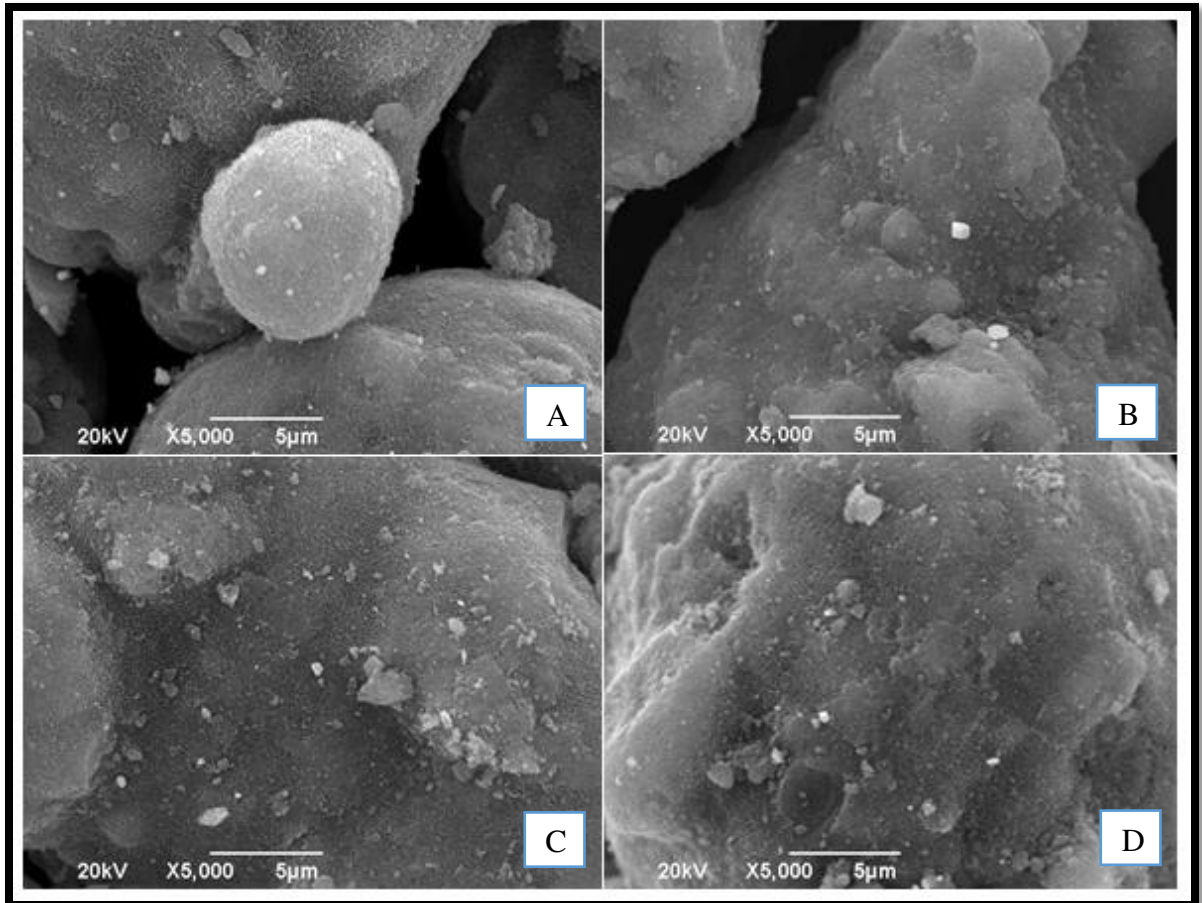
Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo un análisis de la  $\gamma$ -alúmina antes y después de llevar a cabo la impregnación. En la figura 32 se muestra esta antes de ser impregnada y se puede observar la presencia de partículas de diferentes tamaños con formas semiesféricas (A), así como también muchas partículas amorfas (B).



*Figura 32.- Micrografía de alúmina pura a diferentes magnificaciones (A) 5000x, (B) 500x.*

La figura 33 muestra las micrografías obtenidas por SEM para los 4 catalizadores calcinados a 1,000°C. Las imágenes también revelan que las partículas se encuentran dispersas en la superficie de alúmina. Se encuentran partículas de diferentes tamaños e incluso algunas de estas se aglomeran, formando partículas desde los 100 hasta 500 nm las cuales fueron medidas con la referencia disponible en la micrografía la cual se obtiene en el equipo al hacer

los análisis y los tamaños solo son un estimado del tamaño real de las partículas, también en la superficie de los catalizadores dopados se puede observar la presencia de partículas más pequeñas con tamaños de alrededor de los 50 nm que están en la superficie de la alúmina.

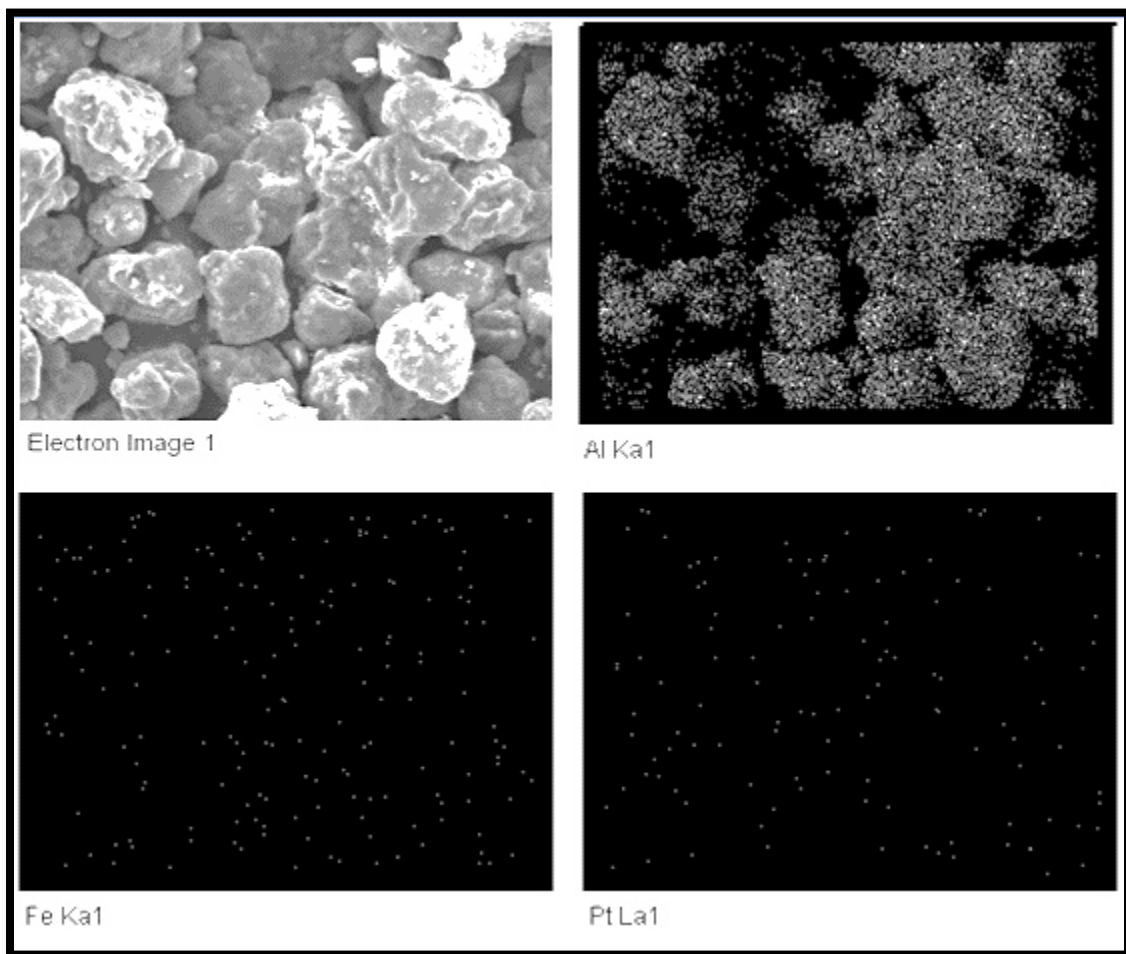


*Figura 33.- Catalizadores PAc (A), PFAc 0.15% (B), PFAc 0.5% (C), PFAc 0.8% (D) todos a 5000x de aumento.*

En el catalizador de Pt y en los catalizadores de Pt-Fe se puede observar la presencia de pequeñas partículas depositadas en la superficie de la alúmina las cuales pueden ser Pt para el caso de los 4 catalizadores o puede ser Fe para el



caso de los 3 catalizadores que contienen hierro. Mediante un mapeo, como el que se puede apreciar en la figura 34, se pueden identificar las especies atómicas en la superficie del catalizador, mientras que en la figura 35 la cual es un análisis EDS, se puede identificar el elemento presente y la cantidad que se encuentra en la superficie del catalizador mediante las señales correspondientes para cada uno.



*Figura 34.-Mapeo EDS del catalizador PFAc 0.15%*

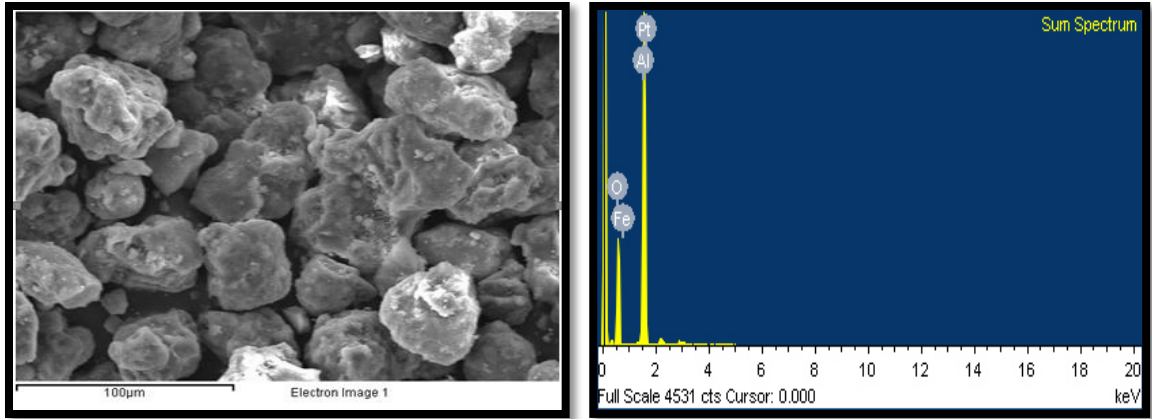


Figura 35.- Micrografía y espectro del análisis EDS para el PFAc 0.15%.

## 6.8 Microscopia Electrónica de Transmisión

Se obtuvieron micrografías en las cuales las regiones más oscuras (figura 36) representan partículas presentes en la superficie del catalizador y para la identificación de dichas partículas se realizó la medición de las distancias interplanares para ser comparado en una base de datos y así obtener también los planos correspondientes a las fases depositadas sobre el soporte. Algunas de las partículas están juntas lo cual en consecuencia muestra tonalidades más oscuras en la micrografía, pero esto solo indica que las partículas metálicas se encuentran cerca unas de otras.

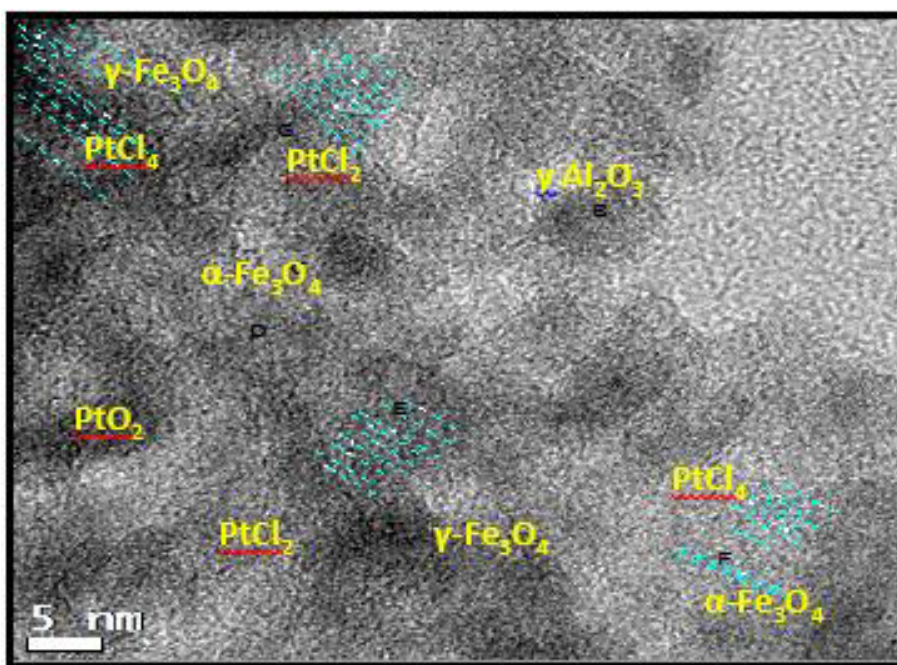


Figura 36.- Análisis de micrografía del microscopio electrónico de transmisión con las especies identificadas.

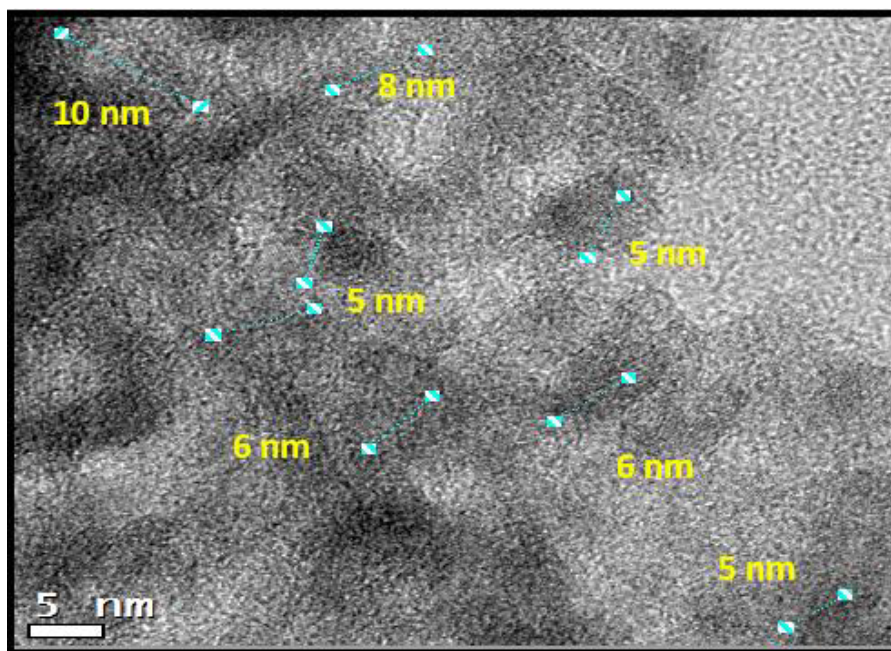


Figura 37.- Tamaños de partículas medidos en la micrografía.

En la imagen obtenida (figura 36) se encontraron las especies magnetita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), el tetracloruro y bicloruro de platino, la gama alúmina y el dióxido de platino las cuales también fueron medidas usando la referencia incluida en la micrografía (figura 37). Las especies cloradas de platino son derivadas del precursor ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) esto se pudo realizar utilizando las fichas del Comité Conjunto de Estándares en Difracción de Polvos (“JCPDS” por sus siglas en inglés), estos resultados solo muestran posibles fases, no hay una evidencia concreta que demuestre la formación de la aleación Pt-Fe solo que las fases presentes relacionadas con estos metales se encuentran una muy cercana de la otra y posiblemente en la posterior reducción pudieran haberse formado las partículas bimetálicas en la superficie de la alúmina.[21], [39]

## 6.9 Pruebas Catalíticas

Las pruebas se llevaron a cabo cada una bajo las mismas condiciones para cada catalizador, mismas que fueron establecidas en la metodología para que los datos obtenidos fueran lo más reproducibles posibles. Se obtuvieron los cromatogramas de las pruebas, así como curvas de calibración para los gases involucrados en la reacción, los cuales fueron analizados y se obtuvieron las conversiones para cada uno de los catalizadores los cuales se observan en la figura 38 para los catalizadores PAc, PFAc 0.15% y PFAc 0.5%.

Continuando con las pruebas de producción de hidrógeno los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores con la mezcla bimetálica PFAc 0.15% y PFAc 0.5% a las temperaturas de 800 y 900 °C. Solo que uno de los efectos observados es que a como se aumenta la carga de Fe en los catalizadores la mayor producción de hidrógeno se lleva a cabo a temperaturas más altas lo cual es malo ya que se supone que se quiere tener una buena producción a bajas temperaturas.

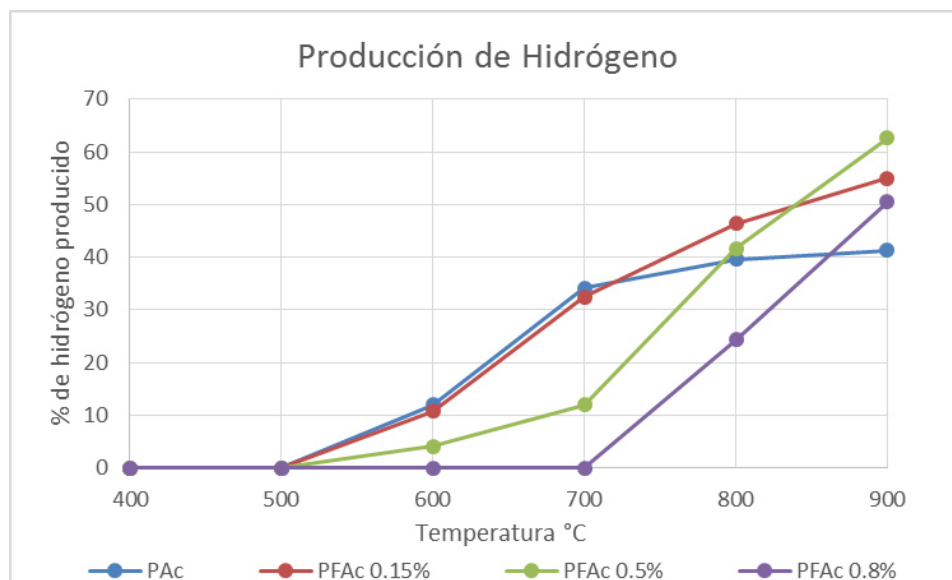


Figura 38.- Resultados de las pruebas catalíticas en la producción de hidrógeno

Por otro lado, el catalizador PFAc 0.8% tuvo la actividad catalítica más baja para la producción de hidrógeno como se puede observar en la línea morada de la figura 38, lo cual puede ser debido a su pobre área superficial confirmada con los análisis de fisorción de nitrógeno y esto se pudo dar a consecuencia de la obstrucción de poros por la carga de Fe en la superficie del catalizador o también puede ser a causa de los efectos mencionados en la carga metálica de Fe en los catalizadores.

En la figura 39 se muestran los consumos de metano para los 4 catalizadores utilizados. Se observa que el catalizador con el mayor consumo de metano fue el catalizador monometálico PAc, mientras que el catalizador bimetálico PFAc 0.8% fue el que se mantuvo sin actividad hasta llegar a la temperaturas de 800 °C, en la que comenzó su actividad, debido a la carga

metálica de Fe así como también por efecto de su baja área superficial. Los catalizadores PFAc 0.15% y PFAc 0.5% mostraron un comportamiento similar en cuanto al consumo de metano pero este se diferenció por su selectividad hacia la producción de hidrógeno como se observa en la figura 40.

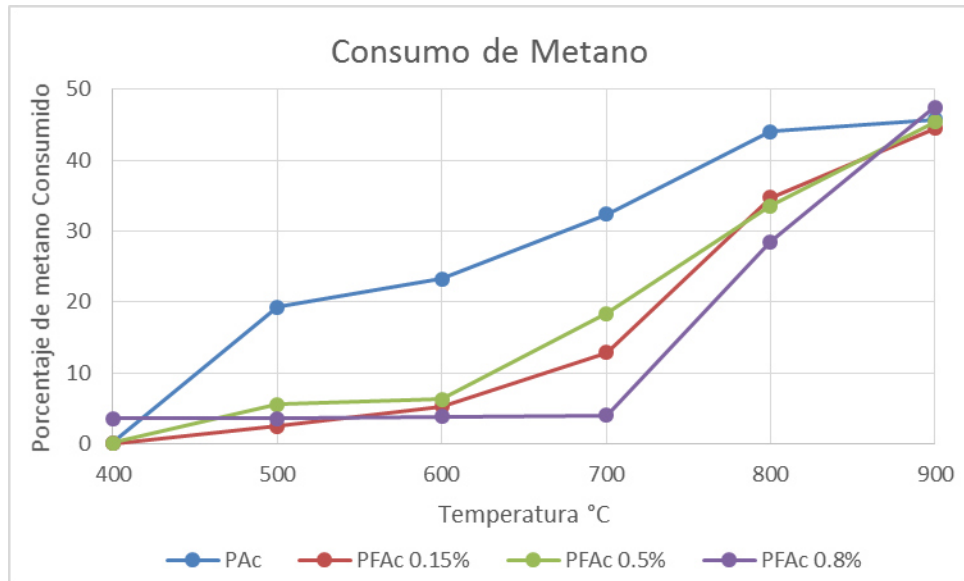


Figura 39.- Consumo de metano en las reacciones para los 4 catalizadores.

Para realizar el cálculo de la selectividad hacia el hidrógeno se utilizó la siguiente ecuación[3]:

$$S_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{2(F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out})} \times 100 \quad \text{----- Ec. (3)}$$

$S_{H_2}$  = Selectividad a hidrógeno

$F_{H_2}$  = Flujo de hidrógeno

$F_{CH_4,in}$  = Flujo de entrada de metano

$F_{CH_4,out}$  = Flujo de salida de metano

Como se puede apreciar en la figura 40 el catalizador que tuvo la mejor selectividad antes de que su actividad decayera después de los 700 °C fue el catalizador 0.15%, mientras que a las temperaturas de 800 °C su conversión fue relativamente la misma, se puede observar que según la carga metálica de Fe aumenta en el catalizador la selectividad se ve mermada ya que hay un comportamiento el cual se aprecia en los catalizadores PAc y PFAc 0.15% la cual es similar ya que hay un aumento en la selectividad hasta las temperaturas de 700 °C y después hay un decaimiento de la misma a temperaturas más altas, probablemente esto puede deberse a que hay factores como la producción de coque en la superficie del catalizador así como también por las diferentes áreas superficiales las cuales varían también debido a la carga de Fe[40].

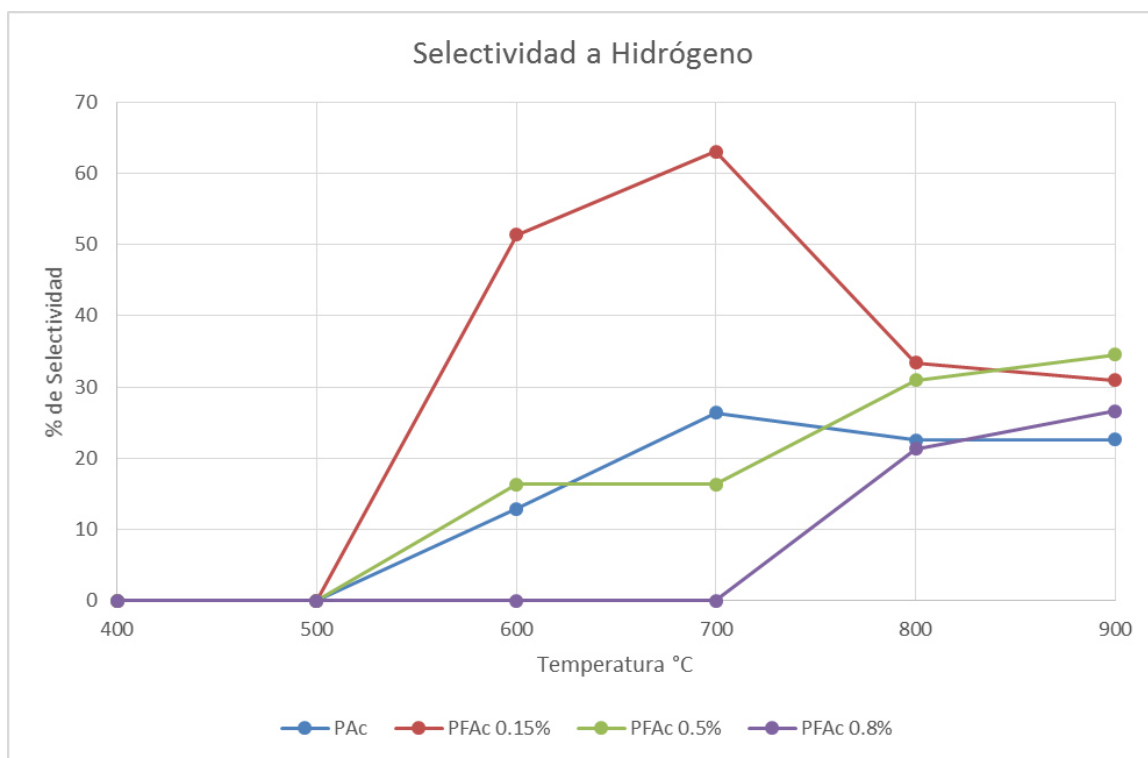


Figura 40.- Selectividad de la reacción hacia el hidrógeno.



El proceso de conversión para los gases se puede observar en la figura 41 en la cual se observan las principales especies involucradas en la reacción de reformado en seco para el catalizador PFAc 0.15%.

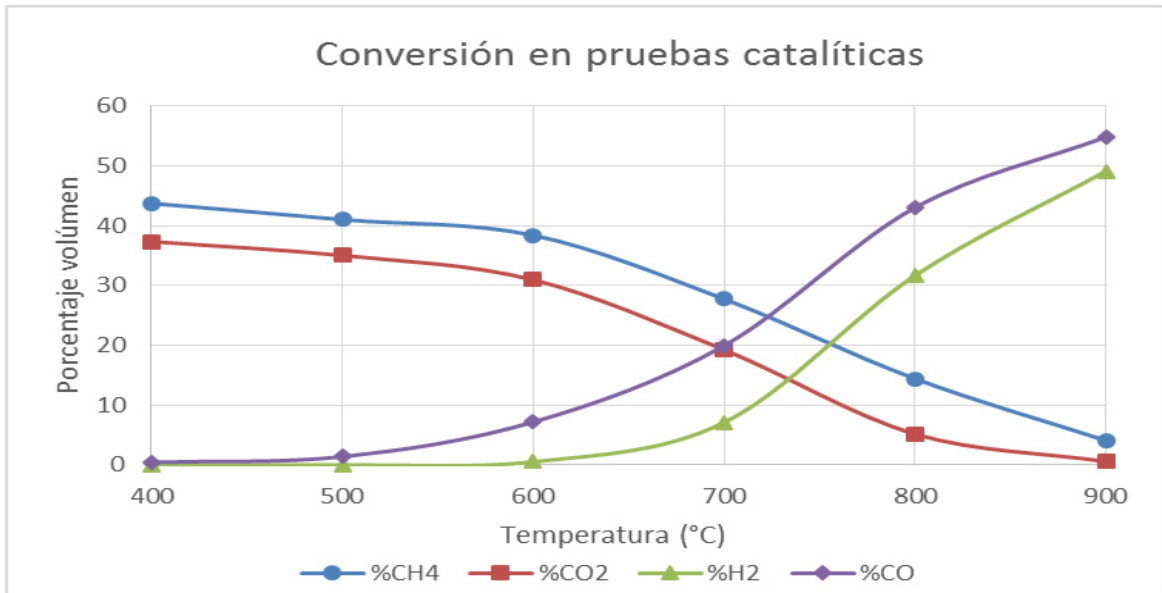
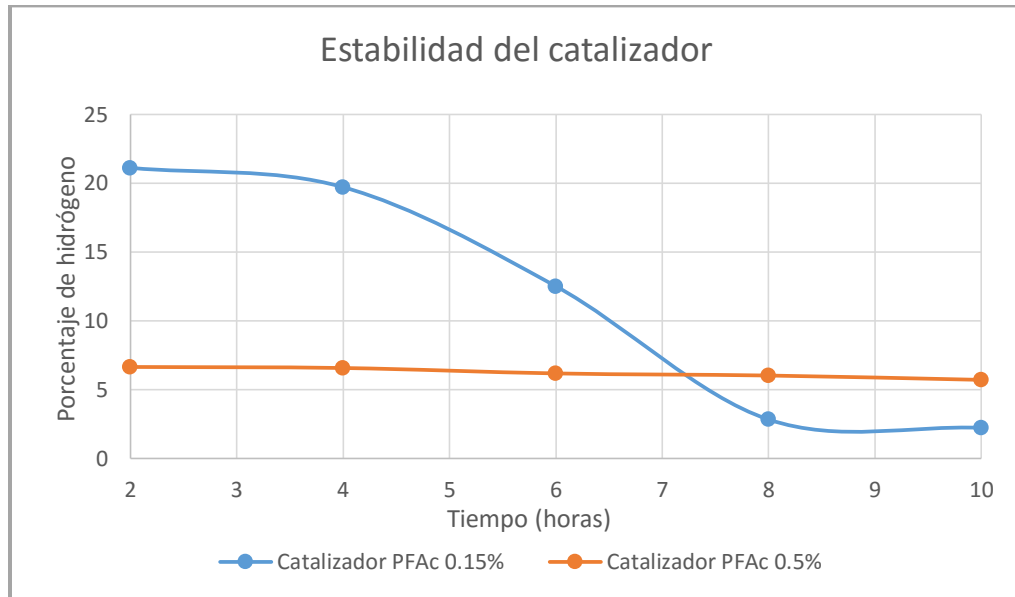


Figura 41.- Actividad en reacción de reformado en seco para el catalizador PFAc 0.15%.

Las pruebas de estabilidad cuyos resultados se observan en la figura 42 las cuales se llevaron a cabo con los catalizadores PFAc 0.15% y PFAc 0.5%. Se observó que el catalizador con 0.15% de Fe presentó actividad con una conversión aproximada del 21% en volumen de hidrógeno, pero su actividad fue decayendo con el paso del tiempo hasta aproximadamente 8 horas donde su actividad llegó a su mínimo, mientras que el catalizador con 0.5% Fe parece no haber presentado una conversión por encima de aproximadamente el 7% en volumen de hidrógeno en la reacción.



*Figura 42 Pruebas de estabilidad para catalizadores PFAc 0.15% y PFAc 0.5%*

Esto una vez más puede estar relacionado con el efecto antes mencionado del Fe con respecto a las temperaturas a las cuales se lleva la conversión del metano a hidrógeno por lo cual para el catalizador PFAc 0.5% se necesitaría una temperatura mayor para poder favorecer la reacción de reformado en seco.

## CAPÍTULO 8

### CONCLUSIONES

- ▶ La técnica de impregnación mostró una buena dispersión en la superficie del soporte de las partículas metálicas lo cual se comprobó mediante el mapeo EDS de los análisis en SEM.
- ▶ Las diferentes concentraciones de Fe no afectan la morfología del catalizador de manera considerable ya que solo se observan partículas depositadas en la superficie mas no lo suficiente como para alterar su forma.
- ▶ Por medio del SEM se descubrió que existe una variedad de tamaños de partículas mostrando estar dispersas en toda la superficie del soporte, además, las partículas más grandes se identificaron como platino esto también gracias al mapeo de la superficie.
- ▶ Con los estudios de FTIR se detectó la presencia de los grupos funcionales característicos de las vibraciones de Fe-O así como las reportadas por la presencia de Pt pero estas se superponen con las señales de la  $\gamma$ -alúmina

aunque la presencia de ambos metales fue confirmada también con los análisis de EDS.

- ▶ El análisis térmico diferencial no proporciono evidencia suficiente para concluir en que se llevó a cabo algún evento en los catalizadores por relacionado a algún efecto de la temperatura.
- ▶ El análisis TPR proporcionó información adicional en los eventos que suceden con el catalizador PFAc 0.8% en cuanto a la formación de las especies de Fe y las temperaturas adecuadas para la reducción de los 4 catalizadores.
- ▶ En los resultados de las pruebas catalíticas demostraron la baja actividad esperada del catalizador PFAc 0.8% debido a la obstrucción de poros, la reducción del área superficial y la inhibición de la reacción en el catalizador por efecto de la concentración del hierro.
- ▶ El catalizador PFAc 0.5% tuvo la mejor actividad catalítica lo que se le atribuye a que las cargas metálicas en el mismo porcentaje contribuyen en la formación de la aleaciones o partículas sinterizadas de Pt-Fe proporcionando superficies en las cuales su pueda llevar a cabo la reacción, además, este catalizador y el PFAc 0.15% eran los bimetálicos con el área superficial más alta, la carga metálica de Fe ayuda en la conversión pero se eleva la temperatura de la máxima conversión a como aumenta la concentración.

## CAPÍTULO 9

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. N. Kechagiopoulos, S. S. Voutetakis, A. A. Lemonidou, and I. A. Vasalos, “Hydrogen production via steam reforming of the aqueous phase of bio-oil in a fixed bed reactor,” *Energy Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 2155–2163, 2006.
- [2] N. Z. Muradov and T. N. Veziroğlu, “‘Green’ path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, no. 23, pp. 6804–6839, 2008.
- [3] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, and J. Ma, “Biogas reforming for hydrogen production over a Ni–Co bimetallic catalyst: effect of operating conditions,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 23, pp. 13013–13020, 2010.
- [4] W. Rachmady and M. A. Vannice, “Acetic acid hydrogenation over supported platinum catalysts,” *J. Catal.*, vol. 192, no. 2, pp. 322–334, Jun. 2000.

- [5] A. M. Ghorbanzadeh, R. Lotfalipour, and S. Rezaei, "Carbon dioxide reforming of methane at near room temperature in low energy pulsed plasma," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 293–298, 2009.
- [6] F. Kargi and E. C. Catalkaya, "Electrohydrolysis of landfill leachate organics for hydrogen gas production and COD removal," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 14, pp. 8252–8260, 2011.
- [7] Q. Wang, W. Ren, X. Yuan, R. Mu, Z. Song, and X. Wang, "Ni catalysts derived from Mg–Al layered double hydroxides for hydrogen production from landfill gas conversion," *Hydrog. Enriched Methane*, vol. 37, no. 15, pp. 11488–11494, Aug. 2012.
- [8] Rafael Alberto Barajas Rodríguez, "Análisis de la reactividad de compuestos aromáticos sobre catalizadores Pd-Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo diferentes condiciones de reacción de hidrotreatmento," Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.
- [9] Y. N. Chun, H. W. Song, S. C. Kim, and M. S. Lim, "Hydrogen-Rich Gas Production from Biogas Reforming Using Plasmatron†," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 1, pp. 123–127, 2007.
- [10] T. Wang, J. Chang, and P. Lv, "Synthesis gas production via biomass catalytic gasification with addition of biogas," *Energy Fuels*, vol. 19, no. 2, pp. 637–644, 2005.
- [11] M.-S. Fan, A. Z. Abdullah, and S. Bhatia, "Hydrogen production from carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO–ZrO<sub>2</sub> catalyst: process optimization," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 4875–4886, 2011.

- [12] H. Bideberripe, M. Jaworski, N. E. Nuñez, D. B. Soria, and M. Casella, "Catalizadores bimetálicos de PtFe para la oxidación de CO en H<sub>2</sub>," presented at the Primeras Jornadas de Investigación y Transferencia, 2011.
- [13] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, and C. Papadopoulou, "Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the dry reforming of methane," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 16–26, Apr. 2010.
- [14] T. Nozaki, W. Fukui, and K. Okazaki, "Reaction enhancement mechanism of the nonthermal discharge and catalyst hybrid reaction for methane reforming," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 3600–3604, 2008.
- [15] E. V. Ramos-Fernandez, C. Pieters, B. van der Linden, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, M. W. G. M. Verhoeven, H. Niemantsverdriet, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Highly dispersed platinum in metal organic framework NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) containing phosphotungstic acid – Characterization and catalytic performance," *J. Catal.*, vol. 289, pp. 42–52, May 2012.
- [16] K. S. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [17] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H. M. Heise, *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [18] D. Uribe, D. Giraldo, S. Gutiérrez, and F. Merino, "Biodegradación de polietileno de baja densidad por acción de un consorcio microbiano aislado de un relleno sanitario, Lima, Perú," *Rev. Peru. Biol.*, vol. 17, no. 1, pp. 133–136, Apr. 2010.

- [19] R. Hernández, P. Carrasco, R. Mujica, and M. Espínola, "Evaluación de la capacidad de adsorción de desechos agroindustriales para la remoción de ácido acético," *Rev. Fac. Ing. Univ. Cent. Venezuela*, vol. 22, no. 3, pp. 31–46, 2007.
- [20] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, and M. del C. M. Gómez, *Principios de análisis instrumental*, vol. 5. McGraw-Hill España., 2001.
- [21] G. L. Dimas-Rivera, J. R. de la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, J. A. De los Reyes Heredia, V. G. González, and T. Hernández, "Desorption of Furfural from Bimetallic Pt-Fe Oxides/Alumina Catalysts," *Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 527–541, 2014.
- [22] L. M. C. Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*. Univ. Nacional de Colombia, 2002.
- [23] "Introduction\_to\_EM\_booklet\_July\_10.pdf." [Online]. Available: [http://www.nanolab.ucla.edu/pdf/Introduction\\_to\\_EM\\_booklet\\_July\\_10.pdf](http://www.nanolab.ucla.edu/pdf/Introduction_to_EM_booklet_July_10.pdf). [Accessed: 15-Oct-2015].
- [24] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 2013.
- [25] "Ciencia Libre: Reducción a temperatura programada." .
- [26] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, J. C. Yori, C. R. Vera, and C. L. Pieck, "Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 161–168, Feb. 2009.
- [27] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1, pp. 207–219, 1998.



- [28] C. Keresszegi, D. Ferri, T. Mallat, and A. Baiker, "On the role of CO formation during the aerobic oxidation of alcohols on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in situ attenuated total reflection infrared study," *J. Catal.*, vol. 234, no. 1, pp. 64–75, Aug. 2005.
- [29] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, and J. M. Parera, "Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt–Re–Sn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cl," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 91–103, Aug. 2004.
- [30] T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, A. A. Khassin, G. N. Kustova, V. A. Ushakov, E. M. Moroz, A. N. Shmakov, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Y. T. Pavlyukhin, A. L. Chuvilin, and Z. R. Ismagilov, "Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for methane decomposition at moderate temperatures: I. Genesis of calcined and reduced catalysts," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 127–138, Aug. 2004.
- [31] E. Tabor, K. Jíša, J. Nováková, Z. Bastl, A. Vondrová, K. Závěta, and Z. Sobalík, "Role of Pt(0) in bimetallic (Pt,Fe)-FER catalysts in the N<sub>2</sub>O decomposition," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 165, no. 0, pp. 40–47, Jan. 2013.
- [32] T. Montanari, L. Castoldi, L. Lietti, and G. Busca, "Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 400, no. 1–2, pp. 61–69, Jun. 2011.

- [33] C. Lucio-Ortiz, J. De la Rosa, A. Ramirez, J. De los Reyes Heredia, P. del Angel, S. Muñoz-Aguirre, and L. De León-Covián, "Synthesis and characterization of Fe doped mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sol-gel method and its use in trichloroethylene combustion," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 58, no. 2, pp. 374–384, May 2011.
- [34] P. J. dos Santos Prieto, "Nanopartículas de Pt suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas para reforma do metano.," 2010.
- [35] C. S. Maldonadol, J. R. De la Rosal, F. F. C. Barraza, and J. Sánchez, "combustión del tricloroetileno," 2013.
- [36] N. An, P. Wu, S. Li, M. Jia, and W. Zhang, "Catalytic oxidation of formaldehyde over Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by different method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, Part B, no. 0, pp. 805–809, Nov. 2013.
- [37] T. Morimoto, M. Nagao, and F. Tokuda, "Relation between the amounts of chemisorbed and physisorbed water on metal oxides," *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 1, pp. 243–248, Jan. 1969.
- [38] S. M. Augustine and W. M. H. Sachtler, "On the mechanism for the platinum-catalyzed reduction of rhenium in PtRey-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, vol. 116, no. 1, pp. 184–194, Mar. 1989.
- [39] D. Radivojević, K. Seshan, and L. Lefferts, "Preparation of well-dispersed Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts using low-temperature treatments," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 301, no. 1, pp. 51–58, Feb. 2006.

- [40] L. V. Mattos, E. Rodino, D. E. Resasco, F. B. Passos, and F. B. Noronha, "Partial oxidation and CO<sub>2</sub> reforming of methane on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ZrO<sub>2</sub>, and Pt/Ce–ZrO<sub>2</sub> catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 147–161, 2003.