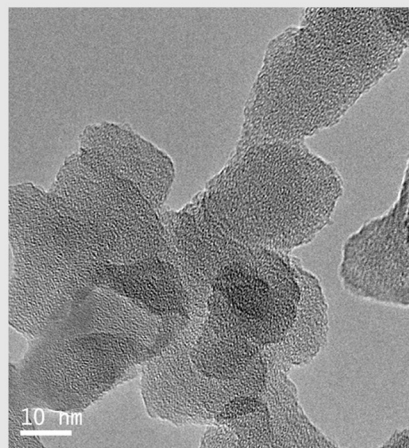
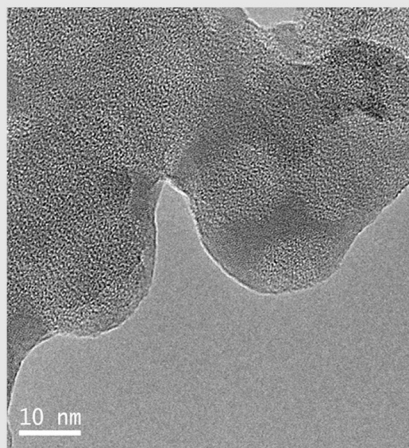
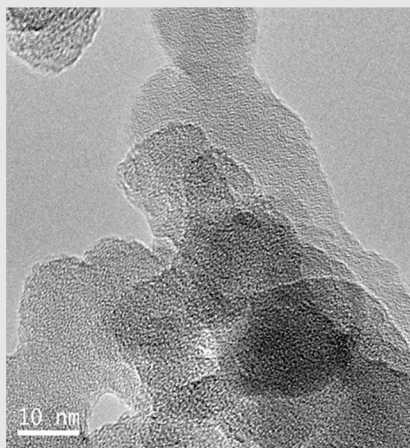


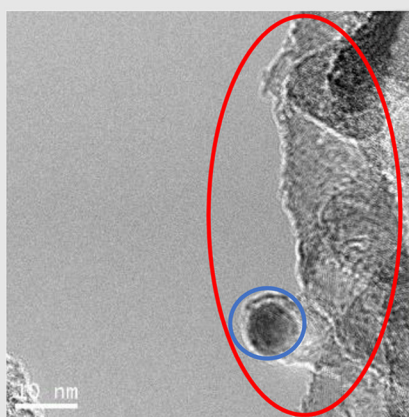
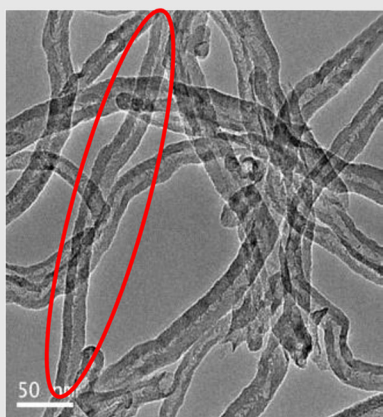
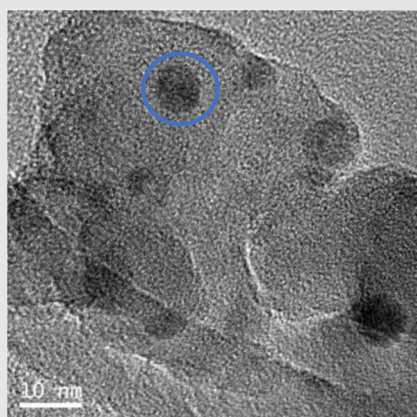


UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Estabilidad de nanopartículas de Rh y Ni soportadas sobre CaO-SiO_2 en la reacción de reformado seco de metano: aplicación en reactor de membrana para obtener hidrógeno ultrapuro.



Marta Camino Manjarrés

SALAMANCA, 2020

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

**Estabilidad de nanopartículas de Rh y Ni soportadas sobre CaO-SiO₂ en la
reacción de reformado seco de metano: aplicación en reactor de membrana
para obtener hidrógeno ultrapuro.**

Marta Camino Manjarrés

SALAMANCA



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas

Memoria presentada por la Licenciada en
Química **Marta Camino Manjarrés** para
optar al grado de Doctora por la Universidad
de Salamanca

Salamanca, **2020**

Marta Camino Manjarrés



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas



Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ingeniería Química

SILVIA R. GONZÁLEZ CARRAZÁN, Profesora Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca y LAURA MARÍA CORNAGLIA, Profesora Ordinaria de Fisicoquímica de la Universidad del Litoral autorizan la presentación de la TESIS titulada *“Estabilidad de nanopartículas de Rh y Ni soportadas sobre CaO-SiO₂ en la reacción de reformado seco de metano: aplicación en reactor de membrana para obtener hidrógeno ultrapuro”*, realizada bajo su dirección por la Licenciada en Ciencias Químicas, **D^a. Marta Camino Manjarrés**.

En Salamanca, 19 de octubre de 2020

Silvia R. González Carrazán

Laura María Cornaglia

Debo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. González Carrazán por aceptarme para realizar esta Tesis Doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas han sido un aporte invaluable en el desarrollo de esta tesis.

Destacar, por encima de todo, su talento, su ayuda, su dedicación, su criterio, su disponibilidad, sus consejos, paciencia y ánimo brindados. He visto en su persona la capacidad de ser bondadosa. Gracias por empujarme en esta aventura.

Gracias por creer en mí.

A la Dra. Cornaglia por inestimable ayuda, por su paciencia y por su buen criterio en todas las observaciones realizadas que me han servido para mejorar el trabajo.

A D la Dra. Betina Faroldi de la Universidad del Litoral (Argentina) por su ayuda en la obtención de los datos XPS y de actividad catalítica.

A D. Esteban Gallegos, del Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, por su colaboración en la obtención de los resultados de microscopia electrónica.

A todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca que de algún modo han contribuido a la elaboración del presente trabajo.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por las subvenciones concedidas mediante los Proyectos de Investigación (INtegration of NANomaterials for Technological Applications, INNATA) CTQ2012-29272-C04-01) y Aprovechamiento de subproductos de la biorefinería para obtener hidrógeno de alta pureza CTQ-2017-89443-C3-3-R en el que se inscribe el presente trabajo.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Por su comprensión, paciencia y el ánimo recibido.

A mis padres, Ramón y Soraya por su ejemplo de lucha y honestidad. Por inculcarme el interés por el progreso constante y la práctica de la tenacidad en la labor ordinaria.

La herencia de la persistencia y responsabilidad, que hacen posible que nos sintamos satisfechos con nuestros resultados. Ejemplo a seguir. Todo lo que consiga, alcance o supere será gracias a ellos.

Mención especial se merece mi abuela Angelines estaré siempre en deuda por su inquebrantable apoyo, por sus consejos y por creer en mí por encima de todo.

A mis tíos, primos y amigas que, a pesar de vivir lejos, saben sacarme sonrisas y ganas de llegar muy lejos.

A mis padres

“Uno nunca se da cuenta de lo que se ha hecho; uno solo puede ver lo que queda por hacer.”

Marie Curie

ÍNDICE

Capítulo1. Contexto general del trabajo. Economía del Hidrógeno. Reactor de membrana. Antecedentes y objetivo del trabajo	13
Contexto general del trabajo.	15
1. Consumo energético	18
2. ¿Qué es el hidrogeno?	19
3. Economía del hidrogeno	20
4. Cambios necesarios	21
5. Aplicaciones del hidrógeno: pilas de combustible	21
6. Procesos de obtención de hidrógeno	23
Procesos térmicos	23
Procesos electrolíticos	24
Procesos fotolíticos	24
7. Procesos térmicos usados en la actualidad	24
Reformado de metano con vapor de agua	25
Reformado de metano con dióxido de carbono	26
8. Membranas selectivas a hidrógeno	28
8.1. Definición	28
8.2. Tipos de membrana selectivas a hidrógeno	29
Membranas orgánicas o poliméricas	30
Membranas inorgánicas	30
8.3. Membranas de Pd y sus aleaciones: densas o autosoportadas (comerciales) y compuestas	31
8.4. Mecanismo de permeación	32
8.5. Permeación de H ₂ a través de membranas de Pd	33
8.6. Desviación de la ley de Sievert	34
8.7. Permeabilidad de H ₂	34
8.8. Permeancia de H ₂	35

8.9. Selectividad ideal	36
9. Aplicación en reactores de membrana	36
10. Elección del tipo de catalizador	40
10.1. Fase activa, soporte y aditivos/promotores	40
10.2. Métodos de preparación de los catalizadores	41
11. Hipótesis	43
11.1. Catalizadores para la producción de H ₂ en reactores de membrana	43
11.2. Antecedentes de este trabajo	44
11.3. Objetivos del trabajo	45
12. Bibliografía	47
Capítulo 2. A transmisión microscopy study of distribution patterns and morphology changes of supported Rh nanoparticles in CaO-SiO₂ binary oxides in the dy reforming or metahane	51
Resumen	52
1. Introduction	53
2. Experimental	55
2.1. Preparation of catalysts	55
2.1.1. CaO-SiO ₂ supports	55
2.1.2. Rh/CaO-SiO ₂ catalysts	56
2.2. Reduced catalysts	56
2.2.1. In situ	56
2.2.2. In a conventional fixed bed reactor	56
2.2.3. Stability tests	56
2.2.4. Preparation of the samples prior and after used in DRM for the analyses by HRTEM	56
2.2.5. Particle size Measurement analyzed by HRTEM	57
3. Results and dicussion	58
3.1. Catalysts reduced in situ	58

3.1a. Binary supports	58
3.1b. Rh/CaO(X)-SiO ₂ -R (X= 20, 27, 35 and 50 wt.%). Scanning Transmission Mode (STEM).	58
3.1c. Rh/CaO(x)-SiO ₂ -R (X =20,27,35 and 50 wt%). High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)	63
3.2. Catalysts reduced in a conventional fixed-bed reactor and after used in DRM	67
4. Stability of Rh supported catalysts in DRM.Comparation of HRTEM studies	69
5. Conclusions	71
5.1. Catalysts prior test	71
5.2. Catalysts after test	72
6. References	73
Acknowledgments	74

Capítulo 3. Nanoparticulas de Rh bien dispersas con alta actividad para la obtención de hidrogeno ultrapuro mediante el reformado seco de metano en reactor de membrana: influencia de las sales precursoras y del contenido de Rh 75

1. Introducción	77
2. Experimental	80
2.1. Reactivos	80
2.2. Preparación del soporte binario y de los catalizadores: impregnación a humedad incipiente	80
2.3. Preparación de muestras	83
2.3.1. Preparación del soporte binario CaO(27)-SiO ₂	83
2.3.2. Catalizadores de Rh(X)/CaO-SiO ₂	83
2.4. Técnicas de caracterización fisico-quimica	84
2.4.1. Análisis térmico gravimétrico (TGA)	84
2.4.2. Difracción de rayos-X en polvo cristalino (PXDR)	85
2.4.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	86
2.4.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR)	88

2.4.5. Técnicas de microscopía electrónica de transmisión	89
2.4.5a. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	90
2.4.5b. Modos de operación en microscopía electrónica de transmisión	93
2.4.5c. Preparación de muestras para TEM	93
2.4.5d. Tamaño de de partícula	94
2.4.5e. Microscopía TEM en modo barrido (STEM)	94
2.4.5f. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X(EDX)	94
2.4.6. Análisis estructural: adsorción - desorción de nitrógeno a -196°C	95
2.4.7. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	97
2.5. Tests Catalíticos	101
2.5.1. Reactor convencional de lecho fijo (Test de estabilidad)	101
2.5.2. Reactor de membrana	103
3. Resultados	106
3.1. Sales precursoras de rodio	106
3.1.1. Determinación de las aguas de hidratación de las sales precursoras de rodio mediante análisis gravimétrico(TGA)	106
3.2. Caracterización de las muestras calcinadas	108
3.2.1. Superficie específica y porosidad de las muestras de Rh soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO ₂	108
3.2.2. Reducción a temperatura programada de las muestras de Rh soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO ₂	112
3.2.3. Espectroscopía infrarroja	115
-Soporte SiO ₂	115
-Soporte óxido binario y muestras de Rh soportadas	117
3.2.4. Difracción de Rayos X	120
-Soporte óxido binario y muestras de Rh soportadas	120
3.3. Caracterización de las muestras reducidas	122
3.3.1. Superficie específica y porosidad	122

3.3.2. Difracción de Rayos X	123
3.3.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	123
-Soporte óxido binario CaO(27)-SiO ₂	123
-Muestras de Rh soportadas	124
3.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X	134
3.3.5. Actividad y test de actividad en reactor convencional de lecho fijo	138
3.3.6. Caracterización de catalizadores usados	139
3.3.7 Test en reactor de membrana	146
4. Conclusiones	149
5. Bibliografía	153
Agradecimientos	156
6. Perspectivas	156
Capítulo 4. Influencia de la dispersión, estabilidad y distribución del tamaño de partícula de Ni en catalizadores óxidos tricomponentes mesoporosos NiO-CaO-SiO₂ sobre depósito de carbón y la sinterización de las partículas de Ni en la reacción de reformado seco de metano.	157
1. Introducción	159
2. Experimental	161
2.1. Reactivos	161
2.2. Preparación del soporte óxido binario y de los catalizadores	162
2.3. Preparación de muestras	162
2.3.1. Preparación del soporte binario CaO (27)-SiO ₂	162
2.3.2. Catalizadores de Ni(X)/CaO (27)-SiO ₂	162
2.4. Técnicas de caracterización físico - química	162
2.4.1. Preparación de las muestras Ni(X)/CaO (27)-SiO ₂	
X=5 y 10 para su análisis mediante TEM	163
2.5. Test Catalítico	163

2.5.1 Reactor convencional de lecho fijo (Test de estabilidad)	163
3. Resultados y discusión	164
3.1. Caracterización de las muestras calcinadas	164
3.1.1. Superficie específica y porosidad de las muestras de Ni soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO ₂	164
3.1.2. Reducción a temperatura programada de las muestras de Ni soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO ₂	165
3.1.3. Espectroscopia infrarroja	166
3.1.4. Difracción de rayos-X	167
3.2. Caracterización de las muestras reducidas	167
3.2.1. Superficie específica y porosidad	167
3.2.2. Difracción de rayos-X	167
3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	168
3.2.4. Actividad y test de estabilidad en reactor convencional de lecho fijo de los catalizadores Ni(X PN)/CaO(27)-SiO ₂ -R, X= 5 y 10	173
3.3.5. Caracterización de los catalizadores usados	173
4. Conclusiones	176
5. Perspectivas	177
6. Bibliografía	179
Capítulo 5. Hydrogen production by formic acid decomposition over promoted Ni/SiO₂,catalysts:effect of the calcium content	181
Resumen	183
1. Introduction	184
2. Experimental: Materials and Methods	185
2.1. Catalysts preparation	185
2.2. Sample characterization	186
2.3. Catalytic test	186
3. Results	187

3.1. Catalysts characterization	187
3.2. Catalysts performance in fixed – bed reactor	192
3.3. Study of the adsorbed species under reaction conditions: Temperature programed surface reaction and FTIR experiments	195
3.4. Characterization of used catalysts	196
4. Conclusions	200
Acknowledgments	201
5. References	202
Anexos	205

CAPÍTULO 1

Contexto General del trabajo.

Economía del hidrógeno. Mecanismo de permeación del hidrógeno. Tipos de membranas selectivas a hidrógeno. Elección de los catalizadores para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante la reacción de reformado seco de metano en reactor de membrana.

Antecedentes y objetivos del trabajo.

Contexto general del trabajo

A pesar de los bajos precios del gas natural y el descubrimiento de reservas de "shale gas", el gas natural está sustituyendo al petróleo crudo como fuente de suministro de energía, disminuyendo así la dependencia de los ingresos de este último. La conversión del metano en gas de síntesis ha sido ampliamente estudiada.

Entre las reacciones de reformado de metano, el llamado "reformado seco" con dióxido de carbono es interesante para obtener hidrógeno en reactores de membrana. Hasta el momento se han probado diferentes tipos de membranas y catalizadores en reactores de membrana para el reformado seco (DRM). En la mayoría de los casos, se observa un aumento de la concentración de metano cuando se extrae hidrógeno del sistema de reacción. El rendimiento del reactor de membrana es altamente dependiente de sus condiciones de funcionamiento tales como la mezcla de reactivos, estabilidad del catalizador, propiedades de la membrana, temperatura y fuerza motriz de permeación (presión y/o flujo de gas de barrido).

Por otra parte, los catalizadores utilizados en esta reacción se pueden desactivar debido a la formación de depósitos carbonosos y/o ser envenenados con azufre u otras impurezas presentes en la alimentación, lo cual impediría su uso en reactores de membrana ya que los depósitos carbonosos pueden ocasionar el deterioro de la membrana.

Hasta el momento se han utilizado dos tipos de catalizadores en esta reacción, uno basado en metales nobles soportados (Rh, Ru, Pt, etc.) que reducen la formación de depósitos carbonosos y presentan una alta actividad en esta reacción pero tienen el inconveniente de alto precio lo cual limita su aplicación a gran escala, y otro basado en catalizadores de Ni soportados que presentan la ventaja de ser más económicos pero que se desactivan debido a la sinterización de las partículas de Ni y al depósito de carbón.

La naturaleza del soporte también afecta a la actividad catalítica ya que modifica la superficie específica y las propiedades ácido base del catalizador.

En este trabajo se estudian los dos tipos de catalizadores, basados en un metal noble, Rh y basados en Ni soportados sobre SiO₂ modificado con CaO. El

objetivo del agregado del promotor CaO ha sido doble, por una parte, intentar mejorar la interacción metal-soporte que origine una mejor dispersión del metal, y por otra, teniendo en cuenta que en esta reacción se produce la adsorción y disociación de CO₂ (gas ácido) un catalizador básico podría favorecer a esta reacción, evitando la sinterización de las partículas metálicas y el depósito de carbón. Estas dos propiedades se pueden modificar mediante la adición de promotores como La₂O₃, MgO, CaO, etc.

En el caso de los catalizados Rh soportados sobre CaO-SiO₂ se investigan catalizadores con bajo contenido de Rh soportados y con distintas cantidades de promotor (CaO) para muestrear cómo afecta el contenido de promotor a la interacción metal soporte, a las propiedades estructurales y a la formación de depósitos carbonosos, entre otros parámetros, en la reacción de reformado seco de metano. Los catalizadores más activos y estables y exentos de depósitos carbonosos se probarán en reactor de membrana para la producción de hidrógeno ultrapuro.

En el caso de los catalizadores de Ni soportados sobre CaO-SiO₂, los objetivos de la investigación fueron similares a los perseguidos con el estudio de los catalizadores de Rh soportados. Sin embargo, para las cantidades de Ni (5 y 10% en peso) soportadas sobre CaO-SiO₂ no se ha logrado una interacción metal soporte que evite la sinterización de las partículas Ni y la formación de depósitos carbonosos por lo cual no ha sido posible probarlos en reactorde membrana.

Sin embargo, los catalizadores de Ni soportados sobre el óxido binario CaO-SiO₂ pueden ser activos y estables en otra reacción para obtener hidrógeno con mínimo contenido de CO como es la reacción de descomposición de ácido fórmico. Este puede ser obtenido junto con el ácido levulínico por hidrólisis de celulosa derivada de la biomasa. Actualmente, con el creciente interés en la producción de ácido levulínico y otros productos químicos valiosos a partir de la biomasa, es importante desarrollar procesos para utilizar el ácido fórmico derivado, ya que, de lo contrario, constituye un material de desecho. Así, el interés en el uso de la reacción de descomposición del ácido fórmico para producir H₂ ha aumentado notablemente.

En este trabajo se estudia, también, el efecto que ejerce un promotor como el CaO sobre la dispersión de las partículas de Ni y la estabilización de estas partículas respecto a la sinterización en la reacción de descomposición de ácido fórmico para la obtención de hidrógeno.

1. Consumo energético

Según los datos de la Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (*U.S. Energy Information Administration-EIA*) el consumo energético en el año 2035 será un 60% superior al correspondiente al año 2005 (figura 1) [1]. De este aumento en el consumo de energía, se estima que un 80% provendrá de la energía producida a partir de combustibles fósiles, provocando un aumento significativo de las emisiones de CO₂ a la atmósfera como se observa en la figura 1.1b, que puede contribuir de forma negativa al calentamiento global.

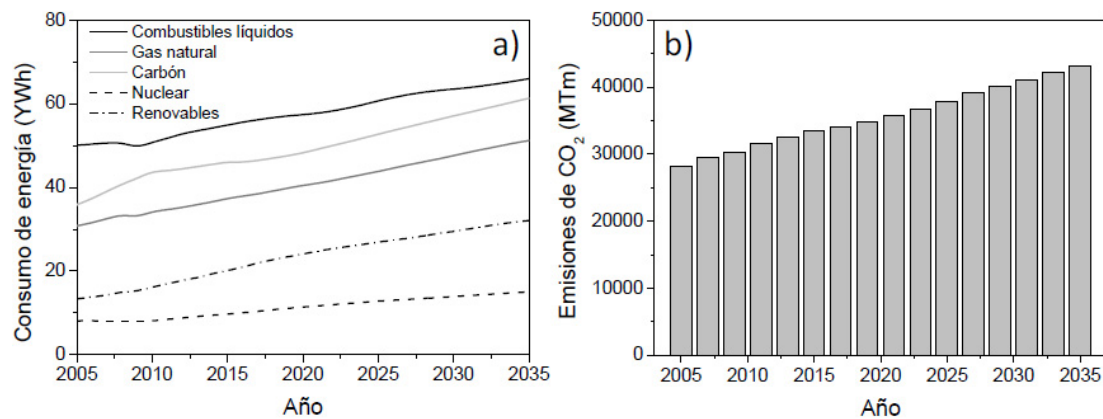


Figura 1. Evolución y proyección del consumo de energía clasificada según la fuente en 10²¹kWh) (a) y de las emisiones de CO₂ (b).

Las emisiones de CO₂ debidas a la producción de energía eléctrica podrían reducirse mediante la integración de estrategias de captura en grandes plantas térmicas. Los métodos mediante los cuales sería factible esta captura en plantas térmicas se pueden dividir en tres grupos [2-6]: captura post-combustión, oxidación y pre-combustión (captura de CO₂ anterior a la combustión).

Por otro lado, las industrias químicas y petroquímicas ocupan una importante posición en la economía mundial y son unos de los principales sectores consumidores de energía, a la vez que representan una de las mayores fuentes de contaminación industrial. Las industrias químicas y petroquímicas se basan en la reacción química y los procesos de separación, por lo que las mejoras en la eficiencia del consumo de las reacciones son factores clave para reducir el gasto energético, las fuentes y los problemas medioambientales asociados con los procesos industriales.

Tanto la captura de CO₂ como la intensificación de procesos se presentan como dos herramientas que permitirían reducir las emisiones perjudiciales para el medio ambiente y disponer de procesos energéticamente más eficientes.

A mediados de 1970 aparece el concepto de un sistema ecológico limpio basado en el hidrógeno, puesto que su uso presenta la ventaja de no generar productos que contaminen el medio ambiente, por lo que como ya predijo Verne tendrá suma importancia en la sustitución de combustibles fósiles, disminuyendo el efecto invernadero y la polución. Esta es la base de la economía del hidrógeno [7].

2. ¿Qué es el hidrógeno?

El hidrógeno es el elemento químico más sencillo clasificado en la Tabla Periódica. El hidrógeno (H) es el elemento más abundante en el Universo y es el componente principal de las estrellas.

En nuestro planeta, el hidrógeno no se encuentra de manera libre en la naturaleza. Especialmente se presenta en dos formas:

- asociado al oxígeno para formar moléculas de agua (H₂O) y
- constituyendo parte de las moléculas que forman la materia orgánica.

En la actualidad, existen tecnologías que permiten extraer de manera comercial el hidrógeno, tanto del agua como de la materia orgánica, aunque en general se requieren de grandes cantidades de energía. El hidrógeno producido se obtiene en una nueva estructura que consiste en una molécula diatómica de hidrógeno (H₂), que es la estructura más estable para las condiciones ambientales de presión y temperatura. El H₂ es la molécula más pequeña que podemos encontrar, normalmente en estado gaseoso, por lo que se puede almacenar en tanques a presiones moderadas o altas que requieren cierto consumo energético. Para licuar el gas de H₂, es decir, para convertirlo de su estado gaseoso al líquido y reducir su volumen de almacenamiento significativamente, se requieren temperaturas muy bajas o de presiones muy altas, por lo que también se necesitan grandes cantidades de energía. En los últimos años se han encontrado materiales sólidos en cuya estructura existen cavidades que tienen la capacidad de albergar H₂ mediante una interacción molecular llamada *adsorción* y que permite retenerlo o liberarlo sin grandes costos de energía. Se están realizando numerosos esfuerzos para encontrar

métodos que permitan almacenar hidrógeno molecular utilizando un bajo consumo de energía; algunos incluso proponen utilizar grandes cavidades subterráneas (naturales o artificiales) para retenerlo en producciones industriales.

3. Economía del hidrógeno

Una economía basada en el hidrógeno ofrece versatilidad y sostenibilidad en el manejo de los recursos energéticos renovables. Los nuevos descubrimientos y desarrollos en este campo afectarán profundamente la calidad de vida de la humanidad. El aprovechamiento de fuentes renovables de energía combinado con el uso de hidrógeno, representa una nueva posibilidad de distribución energética más equitativa a nivel social, en función de las capacidades y necesidades locales de cada región o localidad. Sin embargo, los consumidores debemos ser capaces de lograr un equilibrio en el consumo desmesurado de la energía y en la mejor administración de los sistemas energéticos

La forma de producir hidrógeno será tan limpia como sea la fuente que se ha utilizado para producirlo. Durante su consumo para producir energía, se libera en forma de agua, sin producir ninguna otra emisión de este modo no puede ser destruido, al contrario que los hidrocarburos, y simplemente cambia de estado.

Hay una serie de propiedades que hacen del hidrógeno un candidato ideal para resolver el problema de la energía del futuro [8].

- El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, aunque no se encuentra libre en la naturaleza, como ya se ha mencionado.
- Se puede obtener a partir de multitud de fuentes, tanto renovables como no renovables.
- El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, no tóxico y el más ligero de todos los compuestos. El contenido por unidad de peso (120.7 kJ/g) es el más elevado, comparado con cualquier combustible conocido.
- El producto de la utilización del hidrógeno como fuente de energía es agua, por lo que no existen emisiones de sustancias contaminantes, lo cual es de especial importancia en el transporte.
- La inter-conversión hidrógeno/electricidad tiene lugar con una elevada eficiencia.

- A diferencia de la energía eléctrica, el hidrógeno se puede acumular y almacenar en grandes cantidades. Además, se puede transportar largas distancias en fase gas o líquida y, en caso de fuga, se disipa rápidamente en la atmósfera, sin ser tóxico.
- Un problema básico para el desarrollo de este tipo de sistema energético es su elevado coste en comparación con el sistema actual; aún con este inconveniente, se considera que el hidrógeno puede ser el vector energético del futuro y su uso es una opción a largo plazo para reducir las emisiones ambientales.

4. Cambios necesarios

Para el desarrollo de una economía totalmente basada en el hidrógeno, los cambios siguientes son clave para la comercialización de la tecnología relacionada con las pilas de combustible y con la infraestructura del hidrógeno.

- Coste y duración de las pilas de combustible: desarrollo y comprobación del funcionamiento de sistemas de energía completos en los que se ha integrado una pila de combustible.
- Almacenamiento de hidrógeno: se necesitan sistemas de almacenamiento para proceder a la comercialización de la tecnología.
- Producción y distribución de hidrógeno: se necesita aumentar la disponibilidad de los sistemas de producción de hidrógeno y disminuir el coste de obtención, también se necesitan datos sobre la eficacia de los sistemas de producción basados en materias primas renovables.
- Aceptación del público: una economía energética basada en el uso del hidrógeno y de las pilas de combustible implicará un cambio revolucionario para todo el mundo en la forma en que lo conocemos, de modo que conviene educar al público, en general, en el sentido de manipular y mantener los componentes de los sistemas desarrollados con hidrógeno, así como el desarrollo de procedimientos, códigos de seguridad, estándares para el manejo de las pilas de combustible, etc.

5. Aplicaciones del hidrógeno: pilas de combustible

El principal sector de consumo actual de hidrógeno radica en las pilas de combustible. Las pilas de combustible no dejan de ser sistemas electroquímicos

en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad (figura 2).

Los reactivos se transforman electroquímicamente, de acuerdo con las semirreacciones:

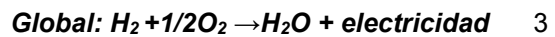
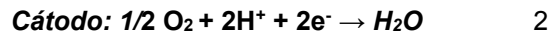
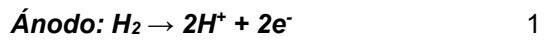
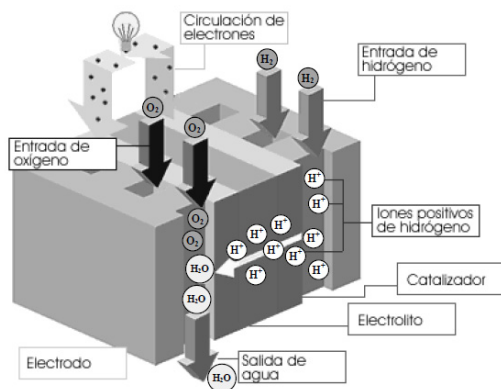


Figura 2. Pila de combustible.

Las pilas o celdas de combustible son unos dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica. Su diferencia fundamental con las baterías, es que éstas son acumuladores de energía, dependiendo la máxima energía de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas y dejan de producir energía cuando se consumen dichos reactivos. Las pilas de combustible son, por el contrario, dispositivos que tienen teóricamente la capacidad de producir energía eléctrica continuamente, mientras se suministre combustible y oxidante a los electrodos.

Sólo la degradación o un mal funcionamiento de los componentes, limitan la vida de operación práctica de las pilas de combustible. Las pilas de combustible de membrana de electrolito polímero (Proton Exchange Membrane Fuel Cell o PEMFC) presentan ciertas *ventajas* respecto a otras, como son que alcanzan rendimientos superiores a los procesos convencionales, su eficacia no depende del tamaño lo que permite su aplicación en sistemas de energía miniaturizados y portátiles, haciéndolas particularmente atractivas para aplicaciones estacionarias (viviendas) y móviles (transporte). Su principal *desventaja* es la alta pureza de hidrógeno (<10 ppm) que requieren para evitar el envenenamiento del catalizador del ánodo.

6. Procesos de obtención de hidrógeno

En la tabla 1 se muestra un resumen de las formas de energía primaria, procesos y materias primas comúnmente empleadas:

Tabla 1. Formas de energía primaria empleadas. HC's= hidrocarburos.

ENERGÍA PRIMARIA	PROCESOS	MATERIAS PRIMAS
Nuclear	Electrólisis	Agua
	Termólisis	Agua
Renovable	Electrólisis	Agua
	Gasificación	Biomasa
	Fotólisis	Agua
Fósil	Reformado con vapor	Gas natural
	Oxidación parcial	HC's pesados-ligeros
	Electrólisis	Alcoholes
		Coque, carbón

El desarrollo de procesos de producción de hidrógeno, limpios, sostenibles y competitivos en coste, son clave para una economía futura y viable basada en el hidrógeno como portador de energía.

Las tecnologías de producción de hidrógeno se clasifican en tres categorías generales [9]: procesos térmicos, procesos electrolíticos y procesos fotolíticos.

-Procesos térmicos

Algunos procesos térmicos utilizan la energía de diferentes recursos, tales como gas natural, carbón, o biomasa, para obtener hidrógeno, que es parte de su estructura molecular. En otros procesos, el calor, conjuntamente con ciclos químicos cerrados, produce el hidrógeno a partir de materias de partida tales como el agua, éstos se conocen como procesos "termoquímicos".

- Reformado de gas natural
- Gasificación de carbón
- Gasificación de biomasa
- Reformado de combustibles líquidos renovables
- Termólisis del agua a alta temperatura.

-Procesos electrolíticos

Los procesos electrolíticos utilizan electricidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, un proceso que ocurre en un electrolizador. El hidrógeno producido *vía* electrólisis puede dar lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero cercanas a cero, dependiendo de la fuente de electricidad usada. Para evaluar las ventajas de la producción de hidrógeno *vía* electrólisis se debe considerar la fuente de electricidad requerida, incluyendo su coste y eficacia, así como las emisiones que resultan de la generación de esa electricidad. El proceso de electrólisis de mayor interés para la producción a gran escala de hidrógeno, que da lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero cercanas a cero, es la electrólisis usando fuentes renovables de electricidad.

-Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos utilizan energía de baja intensidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Actualmente están en las primeras etapas de investigación, pero estos procesos ofrecen ventajas a largo plazo para la producción sostenible de hidrógeno con bajo impacto sobre el medio ambiente.

- Fotólisis electroquímica del agua
- Fotólisis biológica del agua.

7. Procesos térmicos usados en la actualidad

En la actualidad, de entre todas las posibles formas de obtención de hidrógeno hay que destacar la reacción de reformado con vapor principalmente por razones económicas dado que sus costes son menores que en el resto de los casos, hay mayor concentración de hidrógeno en el producto, menores emisiones de CO₂ por mol de hidrógeno, menor peligro de explosión; además

tiene la posibilidad de emplear energías renovables con mejores beneficios (químicamente es el proceso que mayores conversiones alcanza) y posee una tecnología madura y desarrollada. La mayor desventaja que presenta es que hoy en día el 95 % del hidrógeno es producido a partir de materias fósiles.

- **Reformado de metano con vapor de agua**

En la actualidad, alrededor del 80 – 85 % de la demanda de hidrógeno se suministra vía el reformado de vapor de gas natural debido al incremento en la producción de gas natural, constituido principalmente de metano [10].

Como el metano es un hidrocarburo estable, se requieren temperaturas de reacción próximas a 800 °C para dar lugar a la reacción endotérmica, ecuación (4). El monóxido de carbono producido es luego convertido con vapor a dióxido de carbono e hidrógeno mediante una reacción levemente exotérmica, ecuación (5). La reacción global es endotérmica, ecuación (6), por lo tanto, son necesarias altas temperaturas para obtener elevadas conversiones de metano a hidrógeno.



A estas temperaturas, la transformación de CO en presencia de agua (reacción de desplazamiento de gas de agua, en inglés, Water Gas Shift, ecuación (5), está desfavorecida dado que es un proceso exotérmico, lo cual supone que para obtener una mayor conversión de gas de síntesis (CO + H₂) es necesario aumentar la concentración de agua con el fin de desplazar el equilibrio [11]. Así, el gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono y vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, como las celdas de combustible tipo PEMFC que requieren valores muy altos de pureza.

Recientemente, la investigación se ha focalizado en reducir la polución ambiental, y por eso se presta mucha atención a la producción de hidrógeno a partir de reacciones de reformado que no deriven de combustibles fósiles [12]. Entre las diferentes fuentes renovables, el metanol y el bio-etanol son candidatos prometedores. El metanol presenta las ventajas de poseer una alta relación H/C, además su reformado requiere niveles moderados de temperatura y está libre de óxidos de azufre [13]. Por otro lado, el bio-etanol, producido por fermentación de la biomasa es una buena elección debido a su alto contenido de hidrógeno, su baja toxicidad y principalmente por ser prácticamente neutro al CO₂, ya que el dióxido de carbono producido en el proceso se consume para aumentar el proceso de la biomasa [14]. Además, los reformados de ambos alcoholes presentan frente al reformado de gases ciertas ventajas [15] entre las cuales puede incluirse: facilidad de manejo y transporte, y bajo coste. Sin embargo, en la actualidad el empleo de estos alcoholes debe sortear la desventaja principal que presentan estos reformados que es la alta concentración de CO en los productos de reacción, intolerables para la alimentación de H₂ en las celdas de combustibles. En las ecuaciones (7) y (8) se muestran las reacciones de reformado de vapor de metanol y de etanol, respectivamente. La principal diferencia entre el reformado de vapor de estos alcoholes son los tipos de catalizadores usados, la distribución de productos en los dos sistemas de reacción y las reacciones paralelas que se producen, en particular las que dan origen a CO.



- **Reformado de metano con dióxido de carbono**

El reformado de metano con CO₂ o reformado seco de CH₄ (DRM), ecuación (9) se considera una alternativa prometedora al reformado con vapor. Se trata de una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Termodinámicamente, la reacción de reformado seco puede ocurrir a temperaturas superiores a 640 °C pero, suponiendo una relación en la

alimentación de CH₄/CO₂ de 1, se necesitarían temperaturas superiores a 800 °C para obtener conversiones razonables [10,16,17].



Dependiendo de las condiciones de operación, la reacción de reformado de CH₄ con CO₂ puede estar acompañada de varias reacciones secundarias, las cuales determinan la selectividad del proceso. Así, a temperaturas inferiores a 800 °C, es muy probable que ocurra la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (en inglés, Reverse Water Gas Shift o RWGS, ecuación 10) [18,19].



Por otro lado, bajo condiciones estequiométricas y a una temperatura inferior a 700 °C, es probable la formación de depósitos de carbono a causa de la reacción de Boudouard, ecuación (11). Sin embargo, a altas temperaturas, tiene lugar preferentemente la reacción inversa, es decir, la gasificación de carbono con CO₂, ecuación (12). A elevadas temperaturas, el depósito de carbono se produce, pero a causa de la descomposición de CH₄, ecuación (13) [18,20,21].

Reacción de Boudouard:



Gasificación con CO₂:



Descomposición de metano:



En la figura 3 se muestra un diagrama de bloques donde se resumen las etapas habituales del proceso global de obtención de H₂ y su purificación antes de su uso en celdas de combustible tipo PEMFC.

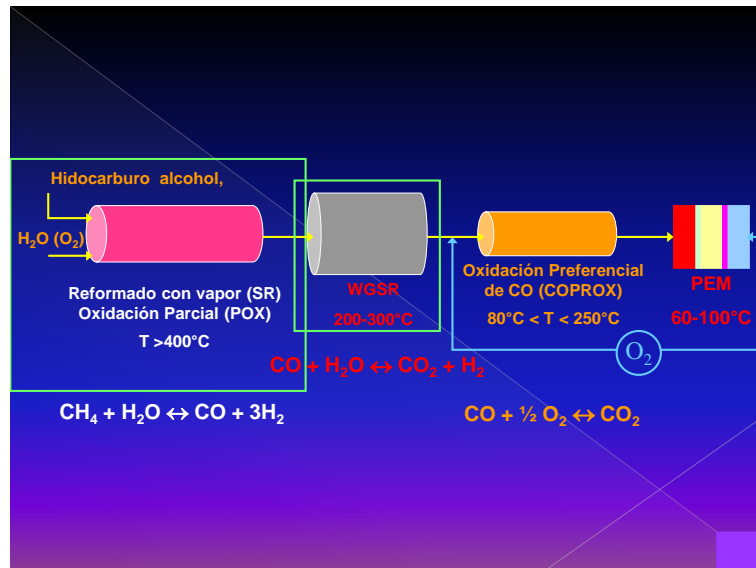


Figura 3. Diagrama en bloques de síntesis y purificación de hidrógeno.

Como ya se ha mencionado, el hidrógeno obtenido mediante los procesos térmicos (los más usados en la actualidad) va acompañado de otros compuestos que conjuntamente constituyen el gas de síntesis. Por lo tanto, la separación de hidrógeno del resto de los gases que le acompañan es un paso importante en el proceso de producción de hidrógeno. Esta purificación de hidrógeno se puede llevar a cabo a través de diferentes técnicas, entre las que destacan la adsorción por cambios de presión (PSA), la oxidación preferencial del CO (COPROX) y la tecnología de membranas.

Los procesos de membrana están considerados una de las tecnologías más prometedoras para la producción de hidrógeno de alta pureza, suponiendo una interesante alternativa a los procesos clásicos de PSA y COPROX. La principal ventaja de los procesos de separación mediante membranas radica en su menor consumo de energía, lo que ofrece, entre otras cosas, la posibilidad de trabajar con sistemas en continuo [22].

8. Membranas selectivas a hidrógeno

8.1. Definición

Se puede considerar una membrana como una barrera física que permite el paso de determinados componentes a través de ella y evita o restringe el paso de otros. El transporte a través de la membrana se realiza siempre aplicando una

fuerza impulsora, que puede ser debida a gradientes de concentración, presión, temperatura o potencial eléctrico. En la figura 4 se muestra un esquema de una membrana para separación de gases [23,24].

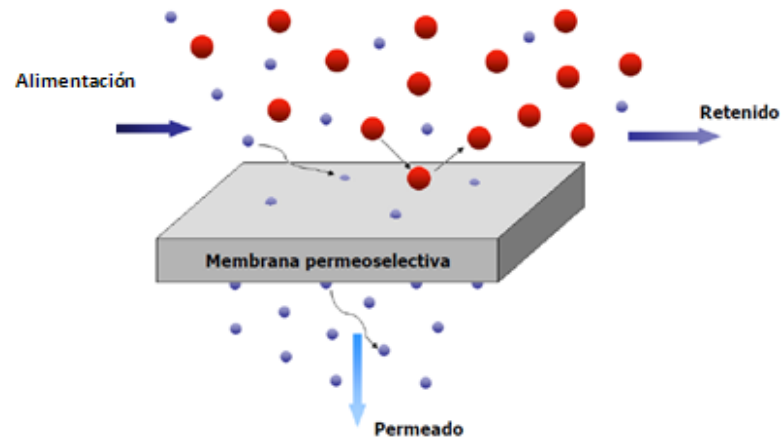


Figura 4. Esquema de una membrana de separación de gases.

8.2. Tipos de membranas selectivas a hidrógeno

Las membranas pueden clasificarse en base a diferentes criterios, como son el tamaño de poro, sus materiales constituyentes o sus aplicaciones, para definir al máximo sus propiedades.

Si nos centramos en el estudio del tamaño de poro, las membranas se pueden clasificar en microporosas (tamaño del poro inferior a 5 nm), mesoporosas (tamaño del poro entre 2-5 nm), macroporosas (tamaño del poro mayor a 5 nm) y densas o no porosas [10].

Otra clasificación muy habitual es la basada en el material constituyente de la membrana (figura 5). En este caso, se pueden distinguir básicamente dos tipos: membranas orgánicas o poliméricas y membranas inorgánicas, que incluyen las membranas del tipo metálico, cerámicas y de carbono [22].

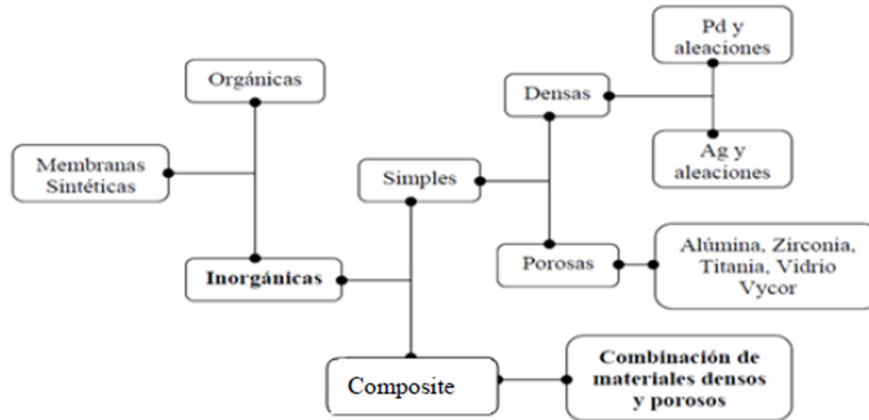


Figura 5. Clasificación de materiales para la fabricación de membranas.

- **Membranas orgánicas o poliméricas**

Este tipo de membranas son en su mayor parte densas. Sus principales ventajas son la buena capacidad que presentan para hacer frente a altas diferencias de presión, y su bajo coste. Sin embargo, poseen una limitada resistencia mecánica, son muy sensibles a la compactación y susceptibles hacia determinados agentes químicos [22]. Por otro lado, al tratarse de materiales poliméricos tienen una escasa estabilidad térmica, por lo que no son apropiadas para la construcción de reactores de membrana, que habitualmente trabajan a temperaturas superiores a 250°C [25].

- **Membranas inorgánicas**

Dentro de este grupo aparecen:

i) Membranas inorgánicas densas: la mayoría de los estudios sobre las membranas inorgánicas densas, han sido enfocadas en aplicaciones que involucran la separación de gases en reacciones catalíticas a altas temperaturas tales como la hidrogenación y deshidrogenación de diversos hidrocarburos. El paladio y sus aleaciones binarias o ternarias han sido utilizadas para la fabricación de membranas catalíticas, debido a su elevada estabilidad térmica y química y a sus costes de producción accesibles [26].

ii) Membranas inorgánicas porosas: estas membranas poseen una relativa estabilidad química y térmica en comparación con los materiales poliméricos, los cuales no son aptos a altas temperaturas. Sin embargo, éstas se han utilizado

en la fabricación de membranas para aplicaciones a temperatura ambiente. Se ha incrementado el uso de este tipo de membranas para procesos de microfiltración y ultrafiltración de alimentos y en separación de gas a altas temperaturas [27]. Las membranas porosas han sido investigadas en más profundidad que las membranas densas en reacciones de hidrogenación.

iii) Membranas composite: se ha incrementado su estudio debido a la producción de hidrógeno como fuente de energía alternativa o en la síntesis de hidrocarburos a través de reacciones de hidrogenación-deshidrogenación [27].

8.3. Membranas de Pd y sus aleaciones: densas o autosoportadas (comerciales) y compuestas

La amplia variedad de aplicaciones del Pd y sus aleaciones en membranas, se debe a su característica inusual de permear hidrógeno en forma de hidrógeno atómico, altamente activo. Uno de los principales inconvenientes es que el Pd tiende a formar hidruros, que a su vez pueden presentar transiciones de la fase $\alpha \rightarrow \beta$ a temperaturas inferiores a los 330 °C. La fase β posee una constante de red un 3 % mayor que la fase α ; el cambio de una fase a otra produce tensiones en el metal y por lo tanto, un resquebrajamiento de la membrana. Esta transición de fases, ocasiona una deformación en la red y consecuentemente la distorsión del parámetro de red del metal y finalmente la fragilización. Las aleaciones secundarias o ternarias del Pd con metales como Ru, Rh, Ni, Cu y Ag [10,27] reducen este efecto. Así, las aleaciones de Pd se prefieren en muchos casos por dos razones; la primera es que presentan mayor permeación de hidrógeno que el Pd puro y la segunda es que no se fragilizan tan fácilmente como las membranas de Pd puro, después de ciclos repetidos de absorción y desorción de hidrógeno.

Las membranas pioneras fueron las autosoportadas de Pd y Pd-Ag, en las cuales fue factible obtener hidrógeno ultrapuro, mediante reformado seco de metano [28], entre otras reacciones. Sin embargo, es necesario reducir el espesor de la membrana por debajo de 50 nm, a fin de disminuir su coste. Por ende, las membranas compuestas con un bajo espesor metálico son las más prometedoras [29]. En éstas, el Pd y sus aleaciones, se depositan sobre un soporte poroso, pudiendo ser cerámico [30-32] o de aceros especiales [33-37].

Actualmente, una aplicación importante de las membranas densas de Pd es la producción de hidrógeno de alta pureza, la cual es debida a su alta selectividad, razón por la cual se han propuesto las membranas de Pd para producción de hidrógeno a gran escala. Sin embargo, la limitación más importante es el alto coste de fabricación.

8.4. Mecanismo de permeación

El mecanismo de transporte de hidrógeno a través de la membrana puede ser de dos tipos:

-*Solución-difusión (ley de Sievert)*, que tiene lugar durante el transporte del hidrógeno a través de la capa de Pd depositada.

-*Difusión Knudsen*, o combinación del mecanismo de difusión de Knudsen e interfacial, que aparece cuando se produce el paso del hidrógeno a través de un material poroso [10].

El segundo de estos mecanismos ocurre cuando existen defectos o discontinuidades en la membrana, en cuyo caso cobra una mayor importancia la presencia del soporte y el transporte a través del mismo.

De modo que, el mecanismo predominante en una membrana adecuadamente sintetizada debiera ser el de solución-difusión [22].

Éste es un proceso complejo que se puede dividir en las siguientes etapas (figura 6): (1) Adsorción de las moléculas de H_2 en el lado de la superficie de la membrana que se encuentra a mayor presión; (2) disociación de las moléculas de H_2 en la misma superficie y quimisorción de las mismas en forma de hidrógeno atómico; (3) disolución del hidrógeno atómico en el metal; (4) difusión del hidrógeno atómico a través de la red (película metálica) desde el lado de alta presión al de baja presión; (5) en el lado de baja presión se produce la recombinación de los átomos dando lugar de nuevo a la molécula de H_2 y (6) desorción del hidrógeno molecular.

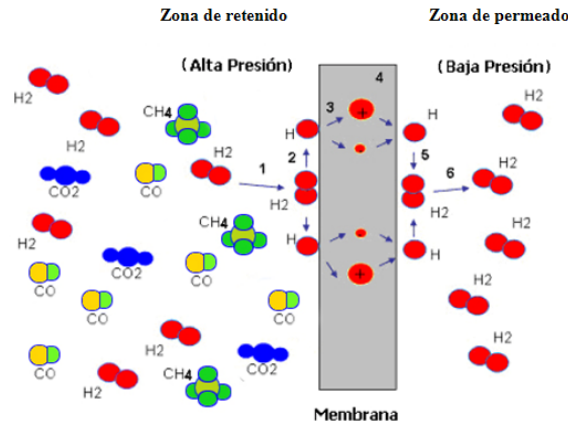


Figura 6. Mecanismo de solución-difusión.

8.5. Permeación de hidrógeno a través de membranas de Pd

La permeación se define como el flujo por unidad de presión diferencial entre el retenido (fracción de gas que no atraviesa la membrana o lado de alta presión parcial de hidrógeno) y el permeado (fracción de gas que atraviesa la membrana o lado de baja presión parcial de hidrógeno) [10,22].

La ecuación (14) se acepta generalmente, para representar el flujo de hidrógeno que difunde en las películas densas de paladio.

$$J_{H_2}^{Sievvert}(T) = \frac{Q(T)}{L} \Delta P^{0,5} \tag{14}$$

Donde:

$$\Delta P^{0,5} = P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,per}^{0,5} \tag{15}$$

P es la presión parcial de hidrógeno en las zonas de retenido (alta presión parcial de hidrógeno) o permeado (baja presión parcial de hidrógeno) y L es el espesor de la membrana.

$J_{H_2}^{Sievvert}(T)$ = flujo de H_2 (Sievvert) [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$].

$Q(T)$ = permeabilidad de H_2 (Sievvert) [$\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-0,5}$].

L = espesor de la membrana [m].

$P_{H_2,ret}^{0,5}$ = presión de hidrógeno del lado retenido [Pa].

$P_{H_2,per}^{0,5}$ = presión de hidrógeno del lado permeado [Pa].

$\Delta P^{0,5}$ = [diferencia de presión aplicada, o fuerza impulsora de la permeación] 0,5 , [Pa] 0,5 .

Si el flujo de H₂ en la membrana se describe mediante esta ecuación, puede decirse que se cumple la ley de Sievert. Esto es válido normalmente, en películas de Pd con espesores > 10 μm [38]. Se ha demostrado, en este caso, que la etapa limitante es la difusión atómica del hidrógeno en la película metálica [39,40] y se ha deducido que la resistencia de la película metálica es proporcional a su espesor. Además, bajo condiciones controladas de difusión el flujo de hidrógeno aumenta con el inverso del espesor (1/L) [41

], es decir, cuanto menor sea el espesor de la membrana mayor será la cantidad de H₂ que la atraviese.

8.6. Desviaciones a la ley de Sievert

En muchas ocasiones se observan desviaciones a la ley de Sievert, estas variaciones deben contemplarse en un modelo más general [10]. El mismo debe explicar con precisión el transporte en membranas delgadas; como así también complicaciones relacionadas con los límites de grano; contaminaciones de la estructura cristalina; reacciones superficiales; resistencias elevadas de transporte externo de materia; y presencia de defectos en la película [39,42]. Una ecuación simple para el flujo de hidrógeno, que mantiene la forma de la expresión anterior, aplicable en estas circunstancias se muestra en la ecuación (16).

$$J_{H_2}(T) = \frac{Q_n(T)}{L} \Delta P^n \quad 16$$

$$\Delta P^n = P_a^n - P_b^n$$

$$\Delta P^n = [\text{diferencia de presión aplicada}]^n, [\text{Pa}]^n.$$

El exponente de la presión n puede considerarse un elemento de diagnóstico de la calidad de las membranas; valores de dicho exponente diferentes a 0.5 manifiestan desviaciones a la ley de Sievert.

8.7. Permeabilidad de H₂

La permeabilidad del hidrógeno Q se define como un flujo por unidad de fuerza impulsora por unidad de espesor de la membrana [10,29]. La ecuación (17) muestra la expresión que la representa. Por otra parte, la influencia de la temperatura sobre la permeabilidad, se puede describir mediante la ecuación de

Arrhenius, ecuación (18). Teniendo en cuenta esta funcionalidad puede obtenerse una nueva expresión para el flujo de hidrógeno, ecuación (19).

$$Q(T) = \frac{J_{H_2}^{Sievvert}(T)}{[\Delta P^{0,5} / L]} \quad 17$$

$$Q(T) = Q_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad 18$$

$$J_{H_2}^{Sievvert}(T) = \frac{Q_0}{L} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \Delta P^{0,5} \quad 19$$

donde:

Q_0 = factor pre-exponencial de la permeabilidad de H₂ (Sievvert) [mol m m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}].
 E_a = energía de activación [kJ mol⁻¹].

8.8. Permeancia de H₂

La permeancia o flujo normalizado con la presión del H₂ ($K^{Sievvert}_{H_2}$ [10,29]) se define como el flujo por unidad de fuerza impulsora, ecuación (20). Este parámetro muestra una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, ecuación (21). Si se incluye esta funcionalidad en el flujo de hidrógeno se obtiene una nueva expresión que se muestra en la ecuación (22).

$$K_{H_2}^{Sievvert}(T) = J_{H_2}^{Sievvert}(T) / DP^{0,5} \quad 20$$

$$K_{H_2}^{Sievvert}(T) = K_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad 21$$

$$J_{H_2}^{Sievvert}(T) = K_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \Delta P^{0,5} \quad 22$$

donde:

$K_0 = Q_0/L$

$K_{H_2}^{Sievvert}(T)$ = permeancia de hidrógeno (Sievvert) [mol m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}].

K_0 = factor pre-exponencial de la permeancia de hidrógeno (Sievvert) [mol m⁻² s⁻¹ Pa^{-0,5}].

De las expresiones anteriores se puede deducir que Q_0 , K_0 y E_a son parámetros propios de cada membrana, y Q y K son dependientes de la temperatura.

8.9. Selectividad ideal

La selectividad ideal se define como la relación entre los flujos de hidrógeno y un gas inerte empleando los gases puros, en iguales condiciones de temperatura y presión, ecuación 23 [10,43].

$$\text{Selectividad ideal}(A/B)=J_A/J_B \quad 23$$

Cabe destacar que los parámetros esenciales para evaluar la calidad de las membranas compuestas de paladio y de sus aleaciones son: selectividad ideal; permeancia; flujo y estabilidad (vida útil).

Los valores de selectividad y permeancia de hidrógeno a elevadas temperaturas (300 – 600 °C) han sido comparados parcialmente en algunas publicaciones [12,40,44]. En las mismas puede notarse que los valores característicos de permeancia de H₂ en membranas compuestas de Pd, se encuentran entre 10⁻³ – 10⁻⁵ mol m⁻² s⁻¹ Pa^{-0.5} y la selectividad puede presentar valores desde 50 hasta ∞. La selectividad infinita se ha alcanzado con membranas de Pd autosoportadas y, en las compuestas, aquellas libres de defectos.

9. Aplicación en reactores de membrana

Como se ha mencionado en la sección 7 una alternativa atractiva para la obtención de hidrógeno es la reacción de reformado seco de metano, ecuación (9), pues emplea como reactivos dos gases que producen el efecto invernadero, el metano y el dióxido de carbono. Como el metano es químicamente estable y la reacción es endotérmica, se requieren altas temperaturas de reacción para que la conversión alcanzada sea aceptable [10].

El empleo de reactores de membranas selectivas al hidrógeno permitiría salvar esta limitación, alcanzando altas conversiones de metano a temperaturas intermedias, debido al desplazamiento del equilibrio hacia los productos por la eliminación del hidrógeno en forma continua de la zona de reacción. Por otro lado, si el hidrógeno producido está libre de CO, sería factible su empleo directo en celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) (figura 7), simplificando enormemente el proceso esquematizado en la figura 3.

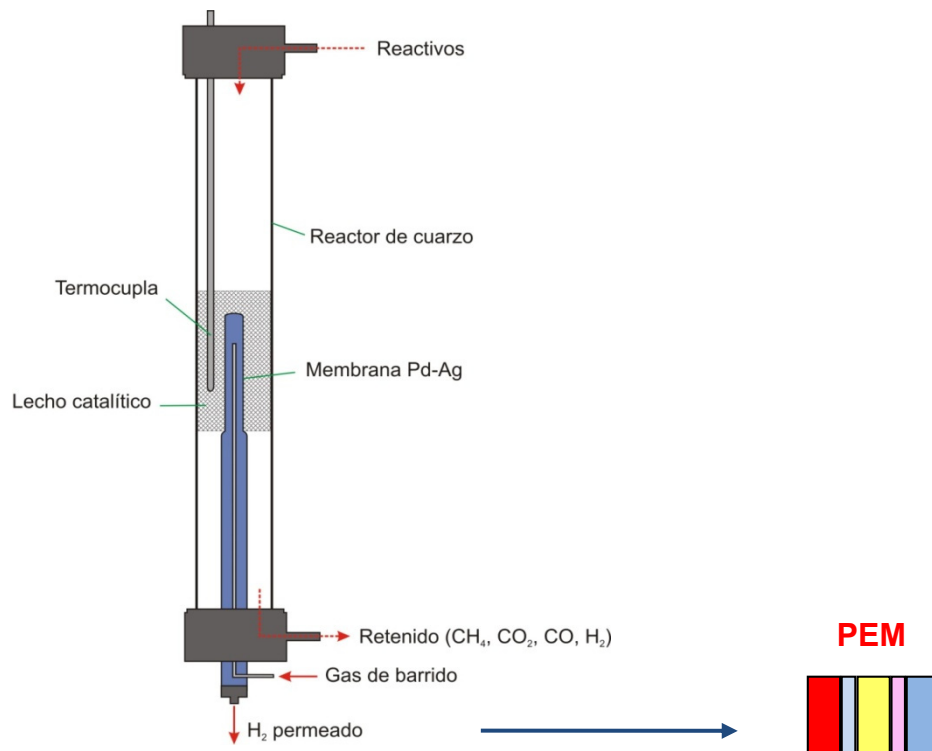


Figura 7. Esquema de síntesis y purificación de H₂ en reactor de membrana. Alimentación directa a una celda PEM.

El uso de reactores de membrana para incrementar la conversión de reacciones reversibles mediante la separación de uno de los productos gaseosos, ha sido ampliamente estudiado. Criscuoli y col. [45] realizaron un análisis comparativo del empleo de membranas de paladio y membranas cerámicas mesoporosas para la reacción de vapor de agua. Determinaron que las membranas basadas en paladio presentan un alto rendimiento debido esencialmente a la elevada selectividad de permeación de hidrógeno y elevados flujos de H₂. Oklany y col. [46] simularon el reformado de vapor de metano usando reactores de membranas catalíticas para dos tipos de membranas: membranas compuestas de Pd-Ag y membranas microporosas, encontrando que los mejores rendimientos se alcanzaron en las membranas metálicas.

El efecto de parámetros tales como temperatura, presión, velocidad espacial, flujo de gas de barrido, como así también velocidad de permeación y reacción en el rendimiento de los reactores de membrana ha sido considerado por muchos autores [47]. Hughes [48] sostiene que es necesario realizar un balance entre las velocidades de alimentación, de reacción y permeación para balance entre las velocidades de alimentación, de reacción y permeación para

un óptimo comportamiento del reactor de membrana. La relación $r_{CH_4}/r_{H_2}^{permeación}$ debe tomar valores entre 0.1 y 10 [49].

Este parámetro tiene en cuenta la habilidad del reactor de convertir metano y transportar hidrógeno. Oyama y col. [47] presentaron un coeficiente de nivel de operación (OLC), definido como la relación entre las velocidades de permeación y formación de producto, como una herramienta útil para correlacionar y calificar el comportamiento de los reactores de membrana.

La aplicación de membranas en reactores de membrana para la reacción de reformado seco de metano ha sido investigada utilizando diversos tipos de membranas y catalizadores. Pueden citarse varios ejemplos, tales como: membranas compuestas de Pd sobre materiales cerámicos empleando catalizadores de Pt, Ru, Pd, Rh, Ir/Al₂O₃ [50]; una membrana de mulita (3 Al₂O₃-2 SiO₂) con Pt/Al₂O₃ como catalizador [51]; una membrana de Pd-Ag autosoportada empleando catalizadores de Pt, Rh y Ru soportados en La₂O₃ y SiO₂, una membrana de paladio empleando acero inoxidable poroso como sustrato y catalizador de Ni [52], una membrana de alúmina con depósito de Ru como catalizador [53]; y una membrana de SiO₂/Al₂O₃ y catalizador de Rh/Al₂O₃ [54]. En estas publicaciones se muestra un incremento en la conversión de metano cuando se extrae H₂ del medio de reacción, a pesar que solo Lee y col. [54], Lombardo, Cornaglia y col. [28] y Ferreira-Aparicio y col. [52] emplearon membranas altamente selectivas.

Respecto a los catalizadores utilizados en la reacción de reformado seco de metano, estos se desactivan a causa de los depósitos carbonosos y se envenenan con azufre y otras impurezas presentes en la alimentación. Para evitar la formación de depósitos de carbono, deberían emplearse temperaturas superiores a 750 °C y relaciones CH₄/CO₂ menores que la unidad. Sin embargo, desde un punto de vista industrial es deseable operar a temperaturas inferiores y con relaciones CH₄/CO₂ próximos a la unidad [16,17,55]. *Por ello, muchos de los estudios de la reacción de reformado de metano con CO₂ se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores que inhiban la formación de depósitos carbonosos dentro del rango de operación donde la formación de depósitos es favorable.*

La formación de depósitos carbonosos depende de varios parámetros, como el metal catalizador, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte, entre otros. Así, existen estudios acerca de la actividad catalítica de varios metales (Cu, Fe, Co, **Ni**, Ru, **Rh**, Pd, Ir o Pt) sobre múltiples soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , SiC , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , zeolitas, entre otros). La mayoría de los metales nobles reducen la formación de depósitos carbonosos y muestran una elevada actividad en el reformado, pero tienen un elevado coste lo cual impide su uso en aplicaciones a gran escala. Por otra parte, los catalizadores de níquel, catalizadores convencionales en el reformado con vapor, son más adecuados desde un punto de vista económico, pero favorecen el depósito de carbono. El control del tamaño de partícula de Ni y la combinación metal-soporte podrían ayudar a evitar los depósitos carbonosos.

Así, como se muestra en la tabla 2, la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de un catalizador metálico puede variar en función del soporte y la carga metálica. La naturaleza del soporte afecta a la actividad catalítica del metal debido a que modifica el área superficial activa y las propiedades ácido-base. Puesto que el reformado seco implica la adsorción y disociación del gas ácido CO_2 , el carácter básico del catalizador favorece la reacción.

Tabla 2. Efecto del soporte en la actividad catalítica de catalizadores metálicos para la reacción de reformado de metano con CO_2 [17].

Orden de actividad	T (°C)	Carga metálica (% masa)
Ru		
$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$	620	0,5
Pd		
$\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NaY} > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$	500	5,0
$\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$	500	1,0
Rh		
$\text{YSZ} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 \gg \text{MgO}$	650	0,5
$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$	500	1,0
Ni		
$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$	525-725	40
$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$	600	10
$\text{NaY} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$	600	2
$\text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2$	550	4

Por este mismo motivo, la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como MgO o CaO, en forma de solución sólida con el soporte, previene la formación de depósitos de carbono. Además, dificultan la sinterización de las partículas metálicas catalizadoras de la reacción [17,55,56].

Kikuchi y Chen [50] estudiaron la reacción de reformado de metano en un reactor de membrana permeable al hidrógeno sobre un catalizador de Ni comercial y sobre catalizadores de Ru, Pd, Ir y Pt soportados. Encontraron que el reactor de membrana efectivamente promueve el reformado de metano aunque en todos los casos encontraron un abundante depósito de carbón.

10. Elección del tipo de catalizador

10.1 Fase activa, soporte y aditivos/promotores

Fase activa: estudios sistemáticos de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua y CO₂ [57] han destacado que los metales nobles son los catalizadores más activos para esta reacción y más concretamente los metales del grupo 8, 9 y 10 donde se encuentra el *rodio*; metal que se usa como fase activa para la preparación de los catalizadores en el presente trabajo. *La elección de este metal está basada en su resistencia a la oxidación, su elevada actividad, su capacidad de mantener su estado de oxidación y una de los principales requisitos, no forma carbón a la temperatura en la que se produce la reacción de reformado.* Hay otra característica importante que hace al rodio atractivo para ser usado como fase activa y se basa en su estructura electrónica ya que tiene sus orbitales d parcialmente llenos, estos orbitales se corresponden con los enlaces covalentes de los gases sobre la superficie del metal en quimisorción y catálisis. Se postula que los electrones desapareados son necesarios para mantener las moléculas quimisorbidas débilmente unidas y que puedan ser transferidas a un estado más fuertemente ligado. La adsorción es un proceso termodinámico en el cual la fuerza del enlace surge entre las moléculas adsorbidas y los átomos superficiales del catalizador. Al mismo tiempo las moléculas libres disminuyen cuando salen de la fase gas y se adsorben al catalizador.

Soporte: La incorporación de la fase metálica sobre materiales, activos o no, de elevada resistencia mecánica, área superficial, volumen de poro, etc, es

una de las maneras que se dispone para optimizar las propiedades físicas del catalizador. El soporte además tiene que dar facilidad para la reducción del óxido de rodio y ser estable a presiones parciales elevadas. También es importante conocer las propiedades ácido-base superficiales [58].

Aditivos: se añaden con el objetivo de mejorar las características catalíticas, tales como la actividad y estabilidad, aumentando la resistencia del material frente a los mecanismos de desactivación. *En el presente trabajo nos interesa modificar el catalizador para evitar principalmente el depósito de coque, aumentar su resistencia a la sinterización para que el metal se mantenga disperso y en el estado de oxidación adecuado.* Así, dado que el reformado seco de metano contempla la adsorción y disociación de un gas ácido como el CO₂, el carácter básico del catalizador puede facilitar la reacción

La adición en nuestro caso de calcio (óxido de calcio) produce un efecto positivo sobre la actividad y la estabilidad del rodio dando como resultado, un íntimo contacto entre los gases reactantes y el metal/soporte que componen el catalizador. Se debe tener especial cuidado cuando se usan estos tipos de soportes mixtos de óxidos ya que, el CaO se carbonata de forma muy rápida impidiendo en muchos casos una interpretación correcta de los datos como se verá más adelante [59].

10.2 Métodos de preparación de los catalizadores

Una vez seleccionado el soporte y la fase activa con la que se va a trabajar, el siguiente paso es la selección del método de preparación. Se tendrá en cuenta la facilidad del procedimiento a seguir, la homogeneidad del producto obtenido, su estabilidad y finalmente su reproducibilidad. La selección del método de síntesis del catalizador toma relevancia en la eficiencia y la selectividad de H₂ durante la reacción de reformado ya que el método de preparación influye sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador como la morfología, homogeneidad, grado de dispersión e interacción metal-soporte.

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para producir la fase activa en la superficie del soporte. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de *impregnación normal* o *por humedad incipiente*.

Los catalizadores analizados en esta memoria, Rh(X)/CaO(27)-SiO₂, se prepararán por el método de *impregnación húmeda incipiente* de la sal metálica sobre el soporte óxido. La elección de este método se basa en que mediante el mismo se pueden preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

Este método consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte [8]. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante se puede demorar por la presencia de aire en los mismos. El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del agente promotor.

El método de preparación de catalizadores soportados involucra las siguientes etapas: a) preparación e incorporación de la fase activa al soporte (CaO(27)-SiO₂), b) secado y c) activación que incluye dos etapas, calcinación y reducción.

Los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- *Solubilidad del compuesto precursor empleado*: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.
- *Estabilidad de la solución*: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- *Condiciones de impregnación*: debido a que las mismas pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).
- *Presencia de especies venenosas para el catalizador*: hay que evitar el empleo de aquellos compuestos que contengan venenos potenciales para

el catalizador y que los aniones que acompañan al catión a depositar (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , etc.) sean fácilmente eliminables por lavado o calcinación.

En la etapa del calcinado se logra la descomposición total del precursor (eliminación de la parte orgánica). El paso definitivo para la obtención del catalizador activo es la *reducción del precursor a su estado metálico*; esta etapa exige un control riguroso de tiempo y temperatura para, en primer término, evitar la sinterización de la fase activa metálica, aunque en el caso del rodio esto último no es un problema muy importante, al soportar este metal temperaturas de hasta 600 °C manteniendo las partículas su tamaño pequeño, y en segundo lugar, reducir la fase metálica para conferir la actividad.

11. Hipótesis

11.1. Catalizadores para la producción de H_2 en reactores de membrana.

El catalizador requerido para producción de H_2 a partir de reformado de gas natural en reactores de membrana además de ser activo, debe ser estable y no formar carbón. Hay numerosos estudios de catalizadores para reformado de metano con CO_2 (DRM) enfocados a reducir la formación de carbón y conseguir formulaciones catalíticamente estables [55].

La búsqueda bibliográfica analizada en el apartado 9 muestra que se han seguido dos caminos para tratar de alcanzar este objetivo (tabla 2). Una línea de trabajo consiste en utilizar metales no-nobles (Ni) [60,61] y otra es la utilización de metales nobles (Rh, Pd, Pt), más costosa pero que no generan carbón. Los catalizadores en base a Rh y Pt han recibido particular atención utilizando varios soportes [55,62-65].

El Ru es una alternativa interesante como elemento activo [65] debido a su bajo precio comparado con el Rh y Pt. Nagaoka y col. [66] han informado el siguiente orden de actividad $\text{Ru/MgO} > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru/TiO}_2 > \text{Ru/SiO}_2$. Este orden está en concordancia con la basicidad del soporte, indicando que la habilidad de adsorción de CO_2 sobre el soporte (como especies carbonato) determina la actividad catalítica.

En el grupo de Lombardo y Cornaglia se han desarrollado catalizadores de metales nobles soportados sobre óxidos basados en La [67] que fueron estables

y presentaron un bajo depósito de carbón a 550 °C en un reactor de membrana [28].

Cornaglia y col. [28] estudiaron el efecto de diferentes contenidos de Ru soportado sobre óxido de lantano sobre la actividad catalítica para la producción de hidrógeno a través del reformado seco de metano. Empleando un reactor de membrana de Pd-Ag obtuvieron conversiones superiores a los valores de equilibrio y una disminución de la diferencia entre las conversiones de CH₄ y CO₂ con el incremento del gas de arrastre. Los catalizadores fueron muy estables bajo las condiciones de reacción; se detectaron trazas de grafito solamente mediante espectroscopia Láser Raman (LRS), sin embargo, estas trazas no pusieron en riesgo la estabilidad de la membrana.

La alta estabilidad de los catalizadores de Rh y Ru soportados en La₂O₃ ha sido asignada a la fuerte interacción metal soporte [28]. Por otra parte, las fases de oxicarbonato de lantano (La₂O₂CO₃) formadas en las condiciones de reacción, participarían en el ciclo catalítico suministrando los sitios activos que reaccionarían con el carbón depositado impidiendo su acumulación.

La dispersión del lantano sobre soportes con alta superficie específica, tales como SiO₂ o Al₂O₃ ha sido considerada como una alternativa a la de los soportes básicos. En el caso de Rh/La₂O₃-SiO₂, se detectó la presencia de un disilicato de lantano que dio origen a una interacción adecuada metal-soporte lo cual condujo a una alta dispersión del metal y, como consecuencia, a velocidades de reacción de metano altas [28].

11.2. Antecedentes de este trabajo

El catalizador requerido para la producción de H₂ a partir de reformado de gas natural en reactores de membrana además de ser activo, debe ser estable y no formar carbón grafitico que pueda dañar la membrana, como se ha mencionado anteriormente. Hay numerosos estudios de catalizadores en la reacción de reformado de metano con CO₂ (DRM) enfocados a reducir la formación de carbón y conseguir formulaciones catalíticamente estables [55].

La búsqueda bibliográfica muestra que se han seguido dos caminos para tratar de alcanzar este objetivo (apartado 9). Una línea de trabajo consiste en utilizar metales no-nobles como el níquel y modificar el soporte [68,69] para intentar reducir la formación de carbón y otra es la utilización de metales nobles,

más costosa pero que no generan carbón. Los catalizadores en base a Rh y Pt han recibido particular atención utilizando varios soportes [55,62-64].

En la última década, se ha investigado el efecto del Ca sobre catalizadores Ni/Al₂O₃ en la reacción de reformado seco de metano [68,69].

Entre los precursores básicos (La₂O₃, MgO, CaO, etc.), el CaO ha resultado ser una interesante alternativa tal y como ha sido probado en el trabajo de A. Gutiérrez García [70] ya que puede ser producido fácilmente a partir de materiales de bajo coste. El calcio está presente en uno de los minerales más comunes y abundantes, como es el carbonato cálcico o el nitrato cálcico.

Mediante la investigación realizada en el Departamento de Química Inorgánica dentro del proyecto de investigación *Integration of Nanomaterials for Technological Applications (INNATA, 2012-2015)* se puso de manifiesto que la configuración del soporte binario con un porcentaje de CaO de 27 % en peso era la más apropiada para soportar baja carga de Rh (0.36 % y 0.6 %) con alta actividad, estabilidad y con baja o nula formación de carbono grafítico para el reformado seco de metano (DRM) en reactores de membrana [70-72]. En esos estudios se utilizó la sal [RhCl₃].3H₂O como promotora de rodio.

11.3. Objetivo del trabajo

Continuando con esta línea de investigación, en este trabajo de Tesis se presentan nuevos avances en el estudio de catalizadores de Rh soportados y se estudian también catalizadores de Ni soportados sobre óxidos binarios CaO-SiO₂ con el objetivo de lograr catalizadores activos y estables para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante la reacción de reformado seco de metano.

El **capítulo 2** de esta memoria se completa, mediante un exhaustivo análisis de microscopía electrónica de alta resolución, el estudio de la distribución y de los cambios morfológicos de nanopartículas de Rh (0.6 %) sobre CaO(X=20,27,35 y 50 %)-SiO₂ [70].

En el **capítulo 3**, se analiza el efecto que ejercen tres sales promotoras de rodio diferentes como son, RhCl₃.3H₂O, (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O y Rh(NO₃)₃.6H₂O sobre las propiedades fisicoquímicas de los distintos sólidos preparados y su potencial uso como catalizadores para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante la reacción de DRM en reactor de membrana.

Para ello se prepararon formulaciones de catalizadores conteniendo 0.36 y 0.6 % de rodio a partir de las tres sales precursoras, y se amplió la investigación a una concentración aún más baja (0.2 %) con el objetivo de disminuir el coste de los catalizadores.

En el **capítulo 4**, se compara el comportamiento de los catalizadores de rodio soportados sobre CaO(27)-SiO_2 con otros de níquel con un contenido de 5 % y 10 % soportados sobre el mismo óxido binario para intentar probar si en estas formulaciones se pudiera lograr una interacción entre el Ni y el soporte SiO_2 modificado con CaO, que generase una producción de carbono grafitico comparable a la observada en los catalizadores de rodio soportado. De lograrse este objetivo, estos catalizadores serían aptos para su prueba en reactores de membrana, abaratándose de esta forma el coste del catalizador.

En el **capítulo 5** se estudia el comportamiento de catalizadores de Ni soportados sobre CaO-SiO_2 , en la reacción de descomposición de ácido fórmico para la obtención de hidrógeno con mínimas cantidades de CO. Se analiza el efecto de distintas cantidades de promotor (CaO) sobre la dispersión de las partículas de Ni y su estabilidad respecto a la sinterización.

12. Bibliografía

- [1] <http://205.254.135.7/totalenergy/>
- [2] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland. Chem.Eng.and Proc. 43 (2004) 1129.
- [3] J. C. Ballesteros, C. Dopazo, S. Sabugal, F. García, R. Martínez. *Captura y almacenamiento de CO₂. Biblioteca Comillas. Publicaciones de la Universidad Pontificia Comillas*. Amábar S.L. (2007).
- [4] J.W. Dijkstra, G. Raju, G. Peppink, D. Jansen. Energy Procedia. 4 (2011) 723.
- [5] X. Dong, W. Jin, N. Xu, K. Li. Chem. Commun. 47 (2011) 10886.
- [6] M. L. Fontaine, Y. Larring, T. Norby, T. Grande, R. Bredesen. Annales Chim. Sci. Mat. 32 (2) (2007) 197.
- [7] A. Creus Solé. *Energías renovables*. Cano Pina. (2004).
- [8] T. Rostrup-Nielsen. Catal. Today. 106 (2005) 293.
- [9] S. Ahmed, M. Krumpelt. Int. J. of Hydrogen Energy 26 (2001) 291.
- [10] M. Bosko. *Síntesis y caracterización de membranas compuestas para su aplicación en reactores de membrana*. Tesis de doctorado. (2010).
- [11] M. J. R. Rostrup, J. Nielsen. J. Catal. 31 (1973) 173.
- [12] A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, P.K. Seelam, R.L. Keiski, A. Basile. Int. J. Hydrogen Energy. 34 (2009) 8558.
- [13] M. Ouzounidou, D. Ipsakis, S. Voutetakis, S. Papadopoulou, P. Seferlis. Energy.34 (2009) 1733.
- [14] A. Perna, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 1811.
- [15] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli. Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 1201.
- [16] M. Haghghi, Z. Sun, J. Wu, J. Bromly, H.L. Wee, E. Ng, Y. Wang, D. Zhang. Proc. Combust. Inst. 31 (2007) 1983.
- [17] S. Wang, G. Q. Lu, G.J. Millar. Energy Fuels. 10 (1996) 896.
- [18] J. R. H. Ross. Catal. Today. 100 (2005) 151.
- [19] S. Wang, G.Q. Lu. Ind. Eng. Chem. 38 (1999) 2615.
- [20] Y.H. Hu, E. Ruckenstein. Adv. Catal. 48 (2004) 297.
- [21] J.R.H. Ross. Catal. Today. 100 (2005) 151.

- [22] S. Adhikar, S. Fernando. *Ind. Eng. Chem.* 45 (2006) 875.
- [23] J. N. Armor. *J. Mem. Sci.* 147 (1998) 217.
- [24] A. Li, W. Liang, R. Hughes. *J. Mem. Sci.* 149 (1998) 258.
- [25] S.N. Paglieri, J.D. Way. *"Innovations in palladium membranes research", Separation and Purification Methods.* 31 (2002).
- [26] H. P. Hesieh, R. R. Bhave, H. L. Fleming. *J. Mem. Sci.* 39 (1988) 221.
- [27] G. Saracco, V. Specchia. *Catal. Rev-Eng Politechnic.* (1994) 305.
- [28] B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. A* 319 (2007) 38.
- [29] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu. *J. Membr. Sci.* 120 (1996) 149.
- [30] F. Roa, J.D. Way. *Ind. Eng. Chem.* 42 (2003) 5827.
- [31] K. Hou, R. Houghes. *J. Membr. Sci.* 214 (2003) 43.
- [32] A. Kulprathipanja, G.O. Alptekin, J.L. Falconer, J.D. Way. *Ind. Eng. Chem.* 43 (2004) 4188.
- [33] G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz. *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 589.
- [34] W.H. Lin, H.F. Chang. *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 157.
- [35] S.E. Nam, K.-H. Lee. *J. Membr. Sci.* 192 (2001) 177.
- [36] P.P. Mardilovich, Y. She, Y.H. Ma, M. Rei. *AIChE J.* 44 (1998) 310.
- [37] J. Tong, Y. Kashima, R. Shirai, H. Suda, Y. Matsamura. *Ind. Eng. Chem.* 44 (2005) 8025.
- [38] F. Guazzone, E.E. Engwall, Y.H. Ma. *Catal. Today.* 118 (2006) 24.
- [39] K.S. Rothenberger, A.V. Cugini, B.H. Howard, R.P. Killmeyer, M.V. Ciocco, B.D. Morreale, R.M. Enick, F. Bustamante, I.P. Mardilovich, Y.H. Ma. *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 55.
- [40] S.E. Nam, K.H. Lee. *J. Membr. Sci.* 170 (2000) 91.
- [41] S.E. Nam, K.H. Lee. *J. Membr. Sci.* 192 (2001) 177.
- [42] J.W. Phair, R. Donelson. *Ind. Eng. Chem.* 45 (2006) 5657.

- [43] S.E. Nam, S.H. Lee, K.H. Lee. *J. Membr. Sci.* 153 (1999) 163.
- [44] Y.S. Cheng, M.A. Peña, J.L. Fierro, D.C.W. Hui, K.L. Yeung. *J. Membr. Sci.* 204 (2002) 3.
- [45] A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli. *Catal.Today.* 56 (2000) 53.
- [46] J.S. Oklany, K. Hou, R. Hughes. *Applied Catal. A.* 170 (1998) 13.
- [47] S.T. Oyama, H. Lim, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 351.
- [48] R. Hughes. *Membr. Technol.* 131 (2001) 9.
- [49] L. Li, R. Borry, E. Iglesia. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4595.
- [50] E. Kikuchi. Y. Chen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 547.
- [51] B.S. Liu, C.T. Au. *Catal. Letters.* 77 (2001) 67.
- [52] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, S. Menad. *J. Catal.* 231 (2005) 331.
- [53] L. Paturzo, F. Galluci, A. Basile, G. Vitulli, P. Pertici. *Catal. Today.* 82 (2003) 57.
- [54] D. Lee, P. Hacarlioglu, S.T. Oyama. *Topics in Catalysis.* 29 (2004) 45.
- [55] M.C.J. Bradford, M.A. Vannice. *Cat. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 1.
- [56] Y.H. Hu, E. Ruckenstein. *Adv. Catal.* 48 (2004) 297.
- [57] V.V. Chesnokov, V.I. Zaikovskii, R.A. Buyanov, V.V. Molchanov, L.M. Plyasova. *Cat. Today.* 24 (1995) 265.
- [58] T. Wakatsuki, Y. Morita, H. Okado, K. Inaba, H. Hirayama, M. Shimura, K. Kawazuishi, O. Iwamoto, T. Suzuki. *Stud. Suf. Sci. Catal.* 136 (2001) 117.
- [59] R.T. Baker, I.S. Metcalfe. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1558.
- [60] S. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. Verykios, C. Mirodatos. *J. Catal.* 172 (1997) 118.
- [61] N. Nichio, M. Casella, G. Santori, E. Ponzi, O. Ferretti. *Catal. Today* 62 (2000) 231.
- [62] U.L. Portugal, A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno. *J. Molec. Catal. A: Chemical.* 184 (2002) 311.

- [63] H. Vidal, S. Bernal, R. Baker, G. Cifredo, D. Finol, J. Rodríguez-Izquierdo. Appl.Catal. A. 208 (2001) 111.
- [64] F. Pompeo, Nora N Nichio, Mariana M.V.M. Souza, Deborah V. Cesar, Osmar A Ferretti, M. Schmal. Appl. Catal. A. 316 (2007) 175.
- [65] S.M. Gheno, S. Damyanova, B.A. Riguetto, C.M.P. Marques, C.A.P. Leite, J.M.C. Bueno. J. Molec. Catal. A: Chemical. 198 (2003) 263.
- [66] K. Nagaoka, M. Okamura, K. Aika. Catal.Comm. 2 (2001) 25.
- [67] J.F. Múnera, L. Coronel, B. Faroldi, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. Asia-Pac J. Chem. Eng. II Special Issue on Membrane Reactors, Published Online: Sep 2 2009 -DOI: 10.1002/apj.380.
- [68] Z. Zhou, O. Yokota, T. Tatsuaki, T. Yashima. Appl. Catal. A. Gen. 253 (2003) 381.
- [69] H.S. Roh, K.W. Jun. Catl. Surv. Asia. 12 (2008) 239.
- [70] a) A. Gutiérrez García. *Nanopartículas de Rh soportadas sobre sistemas binarios CaO-SiO₂ para el reformado seco de metano en reactores de membrana. Trabajo de Grado (2014)*, b) B. Faroldi, J. Múnera, J.M. Falivene, I. Rodríguez Ramos, A. Gutiérrez García, S. González Carrazán, L. Cornaglia. XXXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis (2104).
- [71] L. Tejedor Fernández. *Catalizadores de baja carga de Rh con alta actividad y estabilidad para el reformado seco de metano en reactores de membrana. Trabajo de Grado (2014)*.
- [72] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S. González Carrazán. Applied. Catal. A. 474 (2014) 114.

CHAPTER 2.

A transmission electron microscopy study of distribution patterns and morphology changes of supported Rh nanoparticles in CaO-SiO₂ binary oxides in the dry reforming of methane.

Resumen

En este capítulo se analiza el tamaño de partícula promedio, el tamaño superficial promedio y la distribución de las diferentes fases cristalinas, mediante microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) y de alta resolución (HRTEM), mediante medidas en modo de barrido de microscopía electrónica (STEM) y análisis de la composición de un área seleccionada de una muestra con el detector de energía dispersa de rayos-X (EDX), tanto en el soporte binario CaO(X)-SiO₂ como en los catalizadores Rh(0.6)/CaO(X)-SiO₂ (X= 20, 27, 35 y 50 % p/p) antes y después del test de larga duración o test de estabilidad, en la reacción de reformado seco de metano (DRM).

Los resultados de análisis de los mapas mediante STEM y EDX muestran que, en todos los catalizadores estudiados, el CaO y el SiO₂ están uniformemente distribuidos.

Los catalizadores con un contenido de CaO de 27 % p/p o superiores presentan una alta estabilidad después de 80 h de reacción en la reacción de reformado seco de metano, siendo el más activo el Rh(0.6)/CaO(27)-SiO₂.

Después del test, se detectan nanopartículas de Rh con tamaño de partícula promedio, tamaño superficial promedio y distribución de tamaño similares a aquéllos encontrados en los catalizadores antes de reacción. El tamaño y la distribución uniforme de las nanopartículas de Rh encontradas está probablemente relacionada al crecimiento preferencial de los planos [200] de los cristales de CaO.

En el catalizador con un 20 % p/p de CaO se observa la aparición de nanotubos de carbono después del test, lo cual puede ser una de las razones de la desactivación del catalizador.

Este capítulo forma parte de un artículo enviado para su publicación en *Termochimica Acta*.

1. Introduction

The characterization of the morphology, chemical composition, surface and internal structure of catalysts are very important for the synthesis of high selectivity materials and high conversion rate. Modern electronic microscopy with high resolution images and spectroscopic technologies gives access to the collective and individual properties of such materials.

Most industrial catalysts are multicomponent or multiphase systems. This makes the characterization of heterogeneous catalysts very complicated since it is necessary to know the chemical content and the structure on a level of nano-scale, the oxidation state of active centers and their environment. Research in the field of catalysis is very specific because it is necessary to have a large and easily accessible surface, since catalytic processes occur in a thin superficial layer of the catalyst. This is often achieved by reducing the size of active particles in catalysis and working with nano-crystals.

Electronic microscopy has the ability to reveal microscopic details of catalysts [1-3]. Applications of high-resolution transmission electron microscopy (TEM) to the characterization of heterogeneous catalysts have been discussed in several recent reviews [4-6]. TEM appears with an important role in understanding the structure and properties of nanoparticles, nanostructured catalysts, and other nanoscale systems because it provides most of the necessary information about the morphology and the microstructure of the material. The characterization of microstructure is crucial for the comprehension and the optimization of any functioning of heterogeneous catalysts. On the other hand, during the stage of catalysts' preparation it is important to find methods that facilitate the

homogeneous distribution of the active phase on the surface of the catalyst support.

In the case of multicomponent catalysts, it is also important to verify if the components are correctly mixed (homogeneously or forming aggregates). Scanning Transmission Mode (STEM) is less accurate than the transmission mode; but using this mode is possible to analyze the composition of a selected area with the EDX detector.

With this configuration, the electron is tilted electronically describing a hollow cone. In the case of noncrystalline materials phase distribution can be determined by using high angle annular dark field (HAADF) or Z contrast method in STEM [7].

In the stage of utilization several changes of microstructure can happen that they degrade the catalyst functioning (deactivation). The most important processes that cause the deactivation are the agglomeration, poisoning and phase transformations.

It is essential to identify the phases present in a catalyst for its characterization. Techniques such as X-ray diffraction or vibrational spectroscopy are used to characterize the phases at the macroscopic level but in many cases the local information under the scale of nanometer is necessary. In addition, it is essential to carry out a spatial correlation of the different phases of the catalyst to try to understand its catalytic activity or its deactivation.

TEM is the only method for that aim because it provides at once the direct imaging, the model of diffraction and the spectroscopic information from the same point of the sample. Generally, the phase identification in TEM is based on the elemental composition or the atomic (crystal) structure.

Ability of TEM to reveal the form and the distribution of size of particles of nanometer size is the crucial importance for the characterization of catalysts [8]. The information about the form of particles and the distribution of size is necessary for the determination of mechanism of catalytic reactions including also the dependence of the catalytic activity with the crystalline faces exposed on the surface. Likewise, the observations of the evolution of form and the distribution of size of the particles of the active phase during the catalytic reaction provide the information about the mechanism of deactivation. It is important to realize that TEM has limitations as to the source of information about the particles in the catalyst. From small particle size the limit depends strongly on the active phase - support composition. For typical catalysts and classic HRTEM, without aberration correction, 1 nm is a safe limit.

In this work, the average particle size, the mean surface diameter and the distribution of the different phases by means of HRTEM, STEM and EDX on both, the binary support (CaO-SiO₂) and in Rh(0.6)/CaO(X)-SiO₂ (X=20, 27, 35, 50 wt.%), before and after been proved in long duration tests in the reaction of dry reforming of methane (DRM).

Microstructure characterization is crucial to find procedures providing homogeneous distribution of the active phase in highly dispersed state over the surface of the support. Also, it is important to check the distribution of the metallic nanoparticles on the two components of the binary supports. During the test, microstructure changes of the catalysts may occur that degrade the catalyst performance such as, sintering, causing its deactivation.

2. Experimental

2.1. Preparation of catalysts

2.1.1. CaO-SiO₂ supports: the binary supports were prepared by incipient wetness impregnation (IWI) of SiO₂ (Aerosil 200, previously calcined at 900 °C) with Ca(NO₃)₂·4H₂O (Merck). Different CaO loadings were used (20, 27, 35 and 50 wt.%). The CaO-SiO₂ supports were kept at room temperature for 2 h and then dried in an oven at 80 °C overnight. The solids thus obtained were finally calcined in flowing air at 500 °C for 6 h. Samples are denoted as CaO(X)-SiO₂ where X stands for the nominal CaO content in wt.%.

2.1.2. Rh/CaO–SiO₂ catalysts: the metal impregnation (0.6 wt.% Rh) was performed using RhCl₃·3H₂O (Alfa Aesar) as a precursor salt following the same procedure and experimental protocol detailed in the previous section.

2.2. Reduced catalysts.

2.2.1. In situ: sample preparation was carried out reducing a small portion (100 mg aprox.) of sample (binary supports and Rh- based catalysts) into a quartz reactor at 550 °C under a H₂ flow of 30 mL/min for 2 h. Once the catalyst was reduced, the reactor is left to cool until room temperature in flowing Ar.

2.2.2. In a conventional fixed-bed reactor: previous to the stability measurement, the catalysts were ground and sieved down to 150 μ m (100 mesh) to minimize the internal mass transfer effects. The catalysts (50 mg) were loaded into a tubular quartz reactor (inner diameter, 5 mm) which was placed in an electric oven. A thermocouple in a quartz sleeve was placed on top of the catalyst bed. The catalysts were heated in Ar at 550 °C and then reduced in situ in H₂ at the same temperature for 2 h.

2.2.3. Stability tests: the reaction temperature was 550 °C and the feed composition was 32 vol.% CH₄, 32% CO₂, 36% Ar. The catalysts were kept under reaction during 80 h employing a high W/F = 2.67×10^{-5} g h ml⁻¹. In these conditions, the methane and carbon dioxide conversions were close to equilibrium values. To calculate the reaction rates, the W/F was decreased at 4.5×10^{-6} g h ml⁻¹ obtaining conversions lower than 10%. From these values, the net reaction rates (r_n) were determined [9].

Rh supported CaO–SiO₂ catalysts are denoted as Rh/CaO(X)–SiO₂ ended by R or S to indicate reduced in situ for HRTEM (prior to catalytic test) or reduced and used (stability test) samples, respectively.

2.2.4. Preparation of the samples prior and after used in DRM for the analyses by HRTEM

A small quantity of the reduced solids (see section 2.2.1. and 2.2.2.) ground up in an agate mortar, is suspended in 4mL of ethanol and stirred using an ultrasonic bath during a few minutes. With help of a Pasteur pipette a couple of drops is added to a copper grid coated with holey carbon layers (Aname, Lacey carbon films 200 mesh Copper), allowing the solvent to evaporate at room A small

temperature. The analyses of the solids before and after used as catalyst in the DRM were carried out by a Jeol 2100F field-emission gun electron microscope equipped with EDX detector. The images were obtained by the following operation conditions: electrons produced by a cannon of field emission operated to 200 kV, with a resolution of 0.24 nm, a size of the TEM beam between 20-200 nm, a magnification between 2000x-1500000x and with a vacuum of 10^{-5} Pa.

2.2.5. Particle Size Measurement analyzed by HRTEM

Particle size measurements are carried out from micrographs either by image processing software from digital images. Particle size measurements should ideally be performed on a large number of particles on several micrographs taken on different zones of a specimen grid and on to different samplings of the catalyst batch. However, as the catalysts analyzed in this work exhibit very narrow size distributions, measurement between 50 and 200 particles is sufficient to provide the homogeneity of the size.

The average particle size has been calculated by the arithmetic average of the different particle sizes of all particles counted using the following expression:

$$\text{a.p.s} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

The surface average diameter (or mean surface diameter) is given by [10]:

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

where, d denotes the particle diameter and the number of particles in each diameter increment is n_i .

The surface distribution gives a better account of the fraction of particles making the major contribution to the total surface area and thus to the catalytic properties.

3. Results and Discussion

3.1. Catalysts reduced in situ

3.1a. Binary supports

Figure 1 shows the micrograph of CaO(20)-SiO₂-R. By HRTEM is no possible to differentiate between CaO and SiO₂. No contrast change is appreciated in the support, which indicates that the structure is apparently homogeneous.

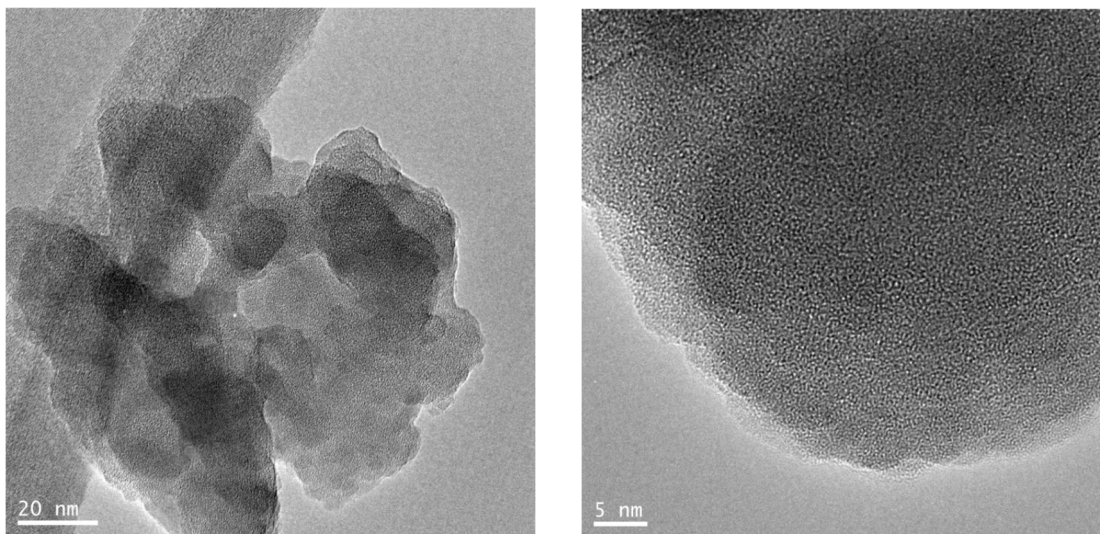


Figure 1: HRTEM micrographs of CaO(20)-SiO₂-R.

3.1b. Rh/CaO(X)-SiO₂-R (X= 20, 27, 35 and 50 wt.%). Scanning Transmission Mode (STEM).

Scanning Transmission Electron Mode (STEM) was used to try to elucidate the distribution of the CaO on the SiO₂. The STEM mode allows the collection of high-angle annular dark field (HAADF) images with atomic number (Z) dependence of the image contrast; however, neither CaO nor SiO₂ could be differentiated in the micrographs (Figure 2).

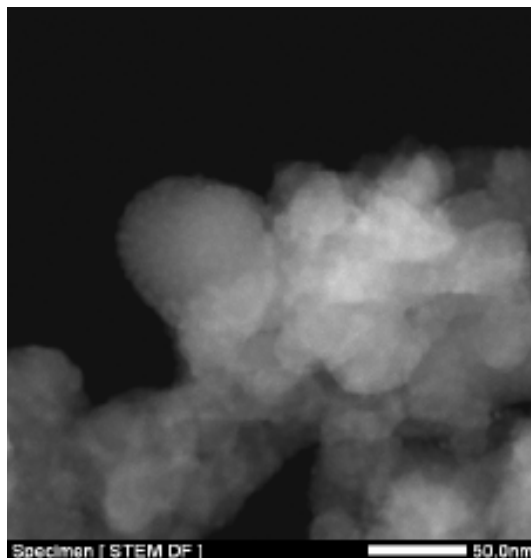


Figure 2: STEM dark field micrograph of Rh(0.6)/CaO(20)-SiO₂-R.

In addition, this mode offers on the possibility of analyzing the composition of a selected area of a few nanometers with the EDX detector. The results of the analysis for Rh/CaO(20)-SiO₂-R are shown in Figure. 3. Figure 3a shows the selected area for the EDX mapping, and Figs. 3b-d show the mapping of oxygen (in CaO and SiO₂), silicon and calcium, respectively. The mapping of Rh could not be obtained because the low content of this metal in the catalyst makes impossible its acquisition in a reasonable exposition time. According to the different images, it is observed that CaO is uniformly distributed on SiO₂ and that no segregation is detected between them.

The dark field photographs obtained by STEM for Rh/CaO(27)-SiO₂-R and Rh/CaO(50)-SiO₂-R do not reveal differences between CaO and SiO₂. With help of the EDX-mapping is demonstrated that do not exist preferential zones where the CaO agglomerates, but a uniform distribution of the CaO exists on the SiO₂ (Figures 4 and 5, respectively).

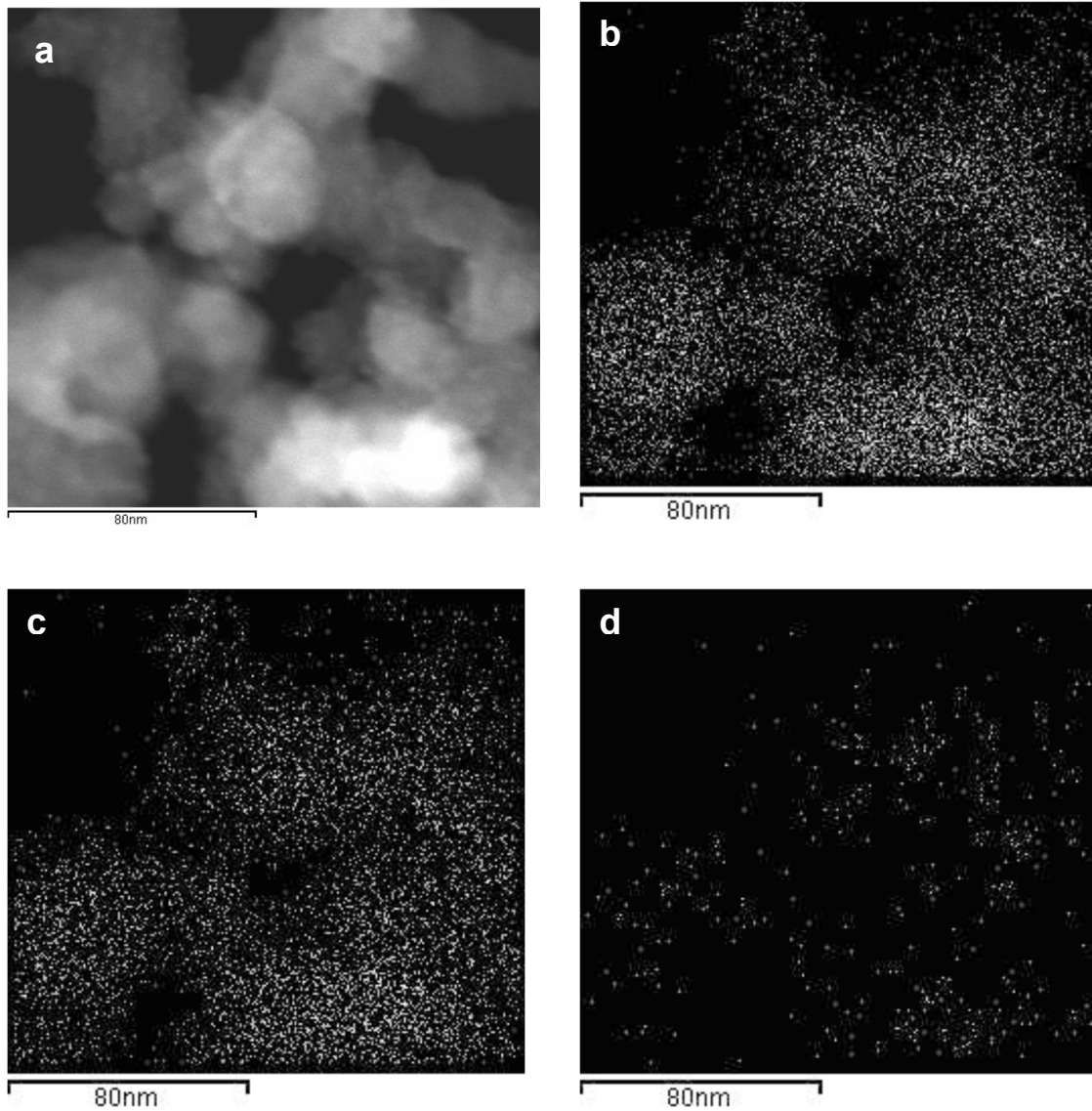


Figure 3. (a) Selected area for the EDX mapping in Rh/CaO(20)-SiO₂-R; (b), (c) and (d) mapping of oxygen (in CaO and SiO₂), silicon and calcium, respectively.

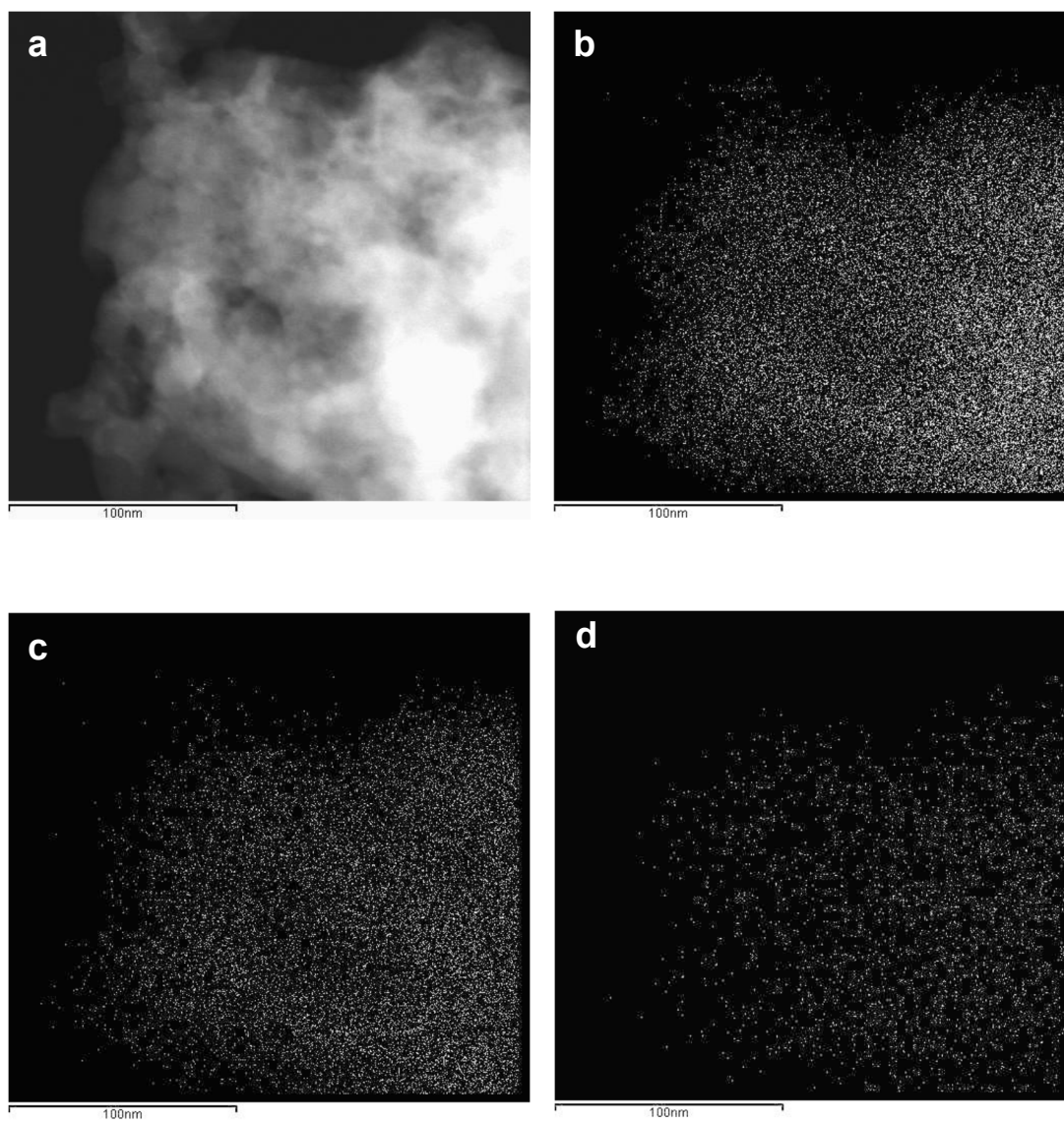


Figure 4. (a) Selected area for the EDX mapping in Rh/CaO(27)–SiO₂-R; (b), (c) and (d) mapping of oxygen (in CaO and SiO₂), silicon and calcium, respectively.

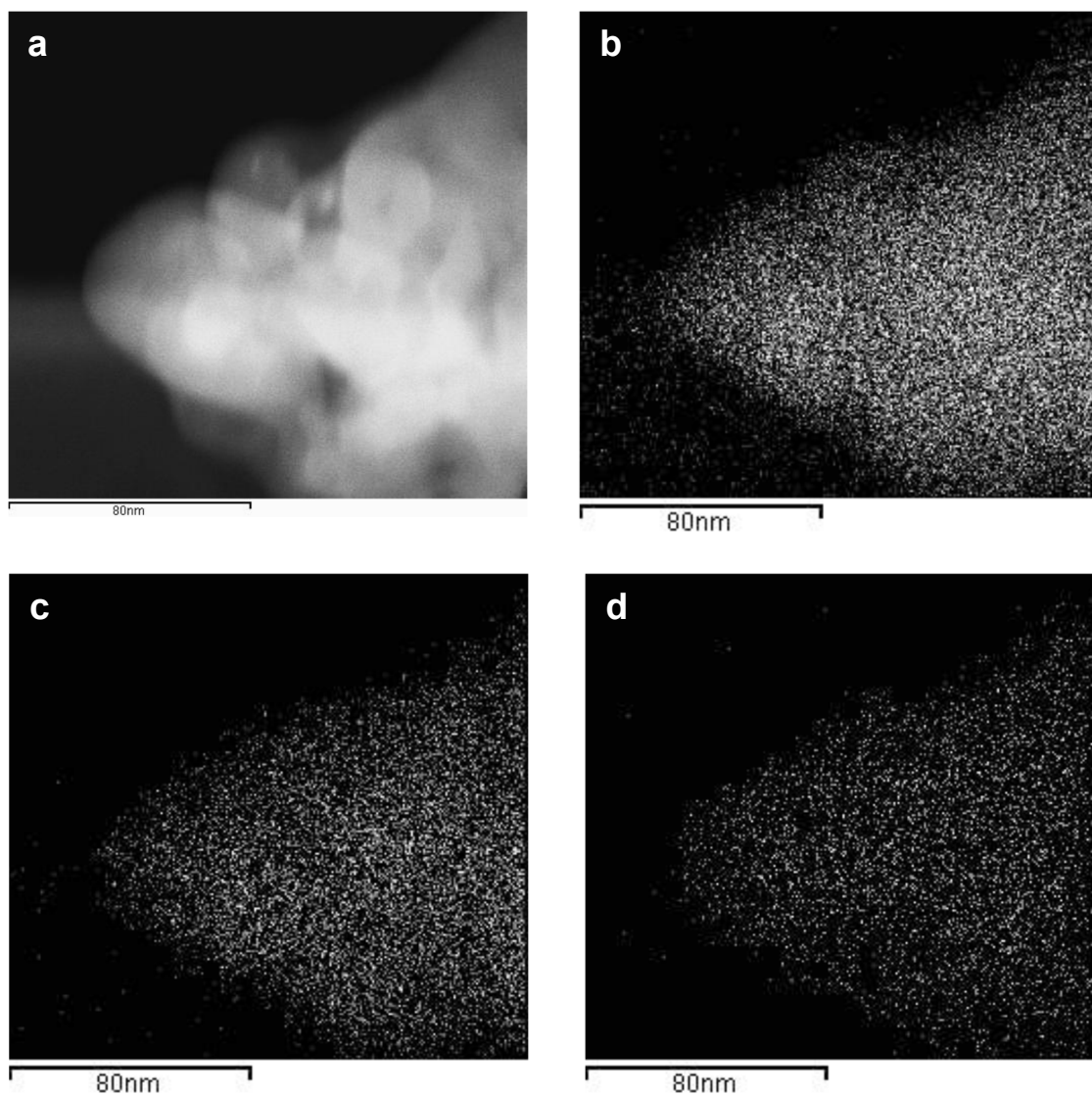


Figure 5. (a) Selected area for the EDX mapping in Rh/CaO(50)–SiO₂-R; (b), (c) and (d) mapping of oxygen (in CaO and SiO₂), silicon and calcium, respectively.

Moreover, EDX spectra confirm the presence of Rh and that the Si/Ca atomic ratios calculated by EDX analysis are close to the nominal values, indicating that CaO is homogeneously distributed in all these catalysts. The theoretical atomic ratios Si/Ca are 3.7, 2.5 and 0.93 and the atomic ratios found by EDX analysis are 5.1, 3.0 and 0.99 for Rh/CaO(X)–SiO₂/Ri catalysts (X = 20, 27 and 50), respectively.

3.1c. Rh/CaO(X)-SiO₂-R (X= 20, 27, 35 and 50 wt.%). High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

Figure 6 shows HRTEM pictures of Rh/CaO(X)-SiO₂-R; X= 20, 27, 35 and 50 wt.%. Owing to the low loading of Rh, it was very difficult to detect Rh particles by transmission in Rh/CaO(X)-SiO₂-R. Except in certain photos, where the metal particles can be observed, it is still difficult to correctly determine particle size in all these catalysts, in particular in Rh/CaO(20)-SiO₂-R (Fig. 6a. and Table 1). No crystalline phase is observed in the photos of this catalyst.

As the content in CaO increases, Rh particles are observed better, probably due to a bigger size.

In Rh/CaO(X)-SiO₂-R, X= 27, 35 and 50 (Figures 6 b-d) more Rh particles can be seen. The count of particles has been performed obtaining an average size of particle of 1 nm and a surface area diameter or mean average area between 1.7 nm and 2.3 nm (Table 1). These sizes indicate us that, a priori, Rh is well dispersed on the surface of the catalyst and agglomerations do not exist.

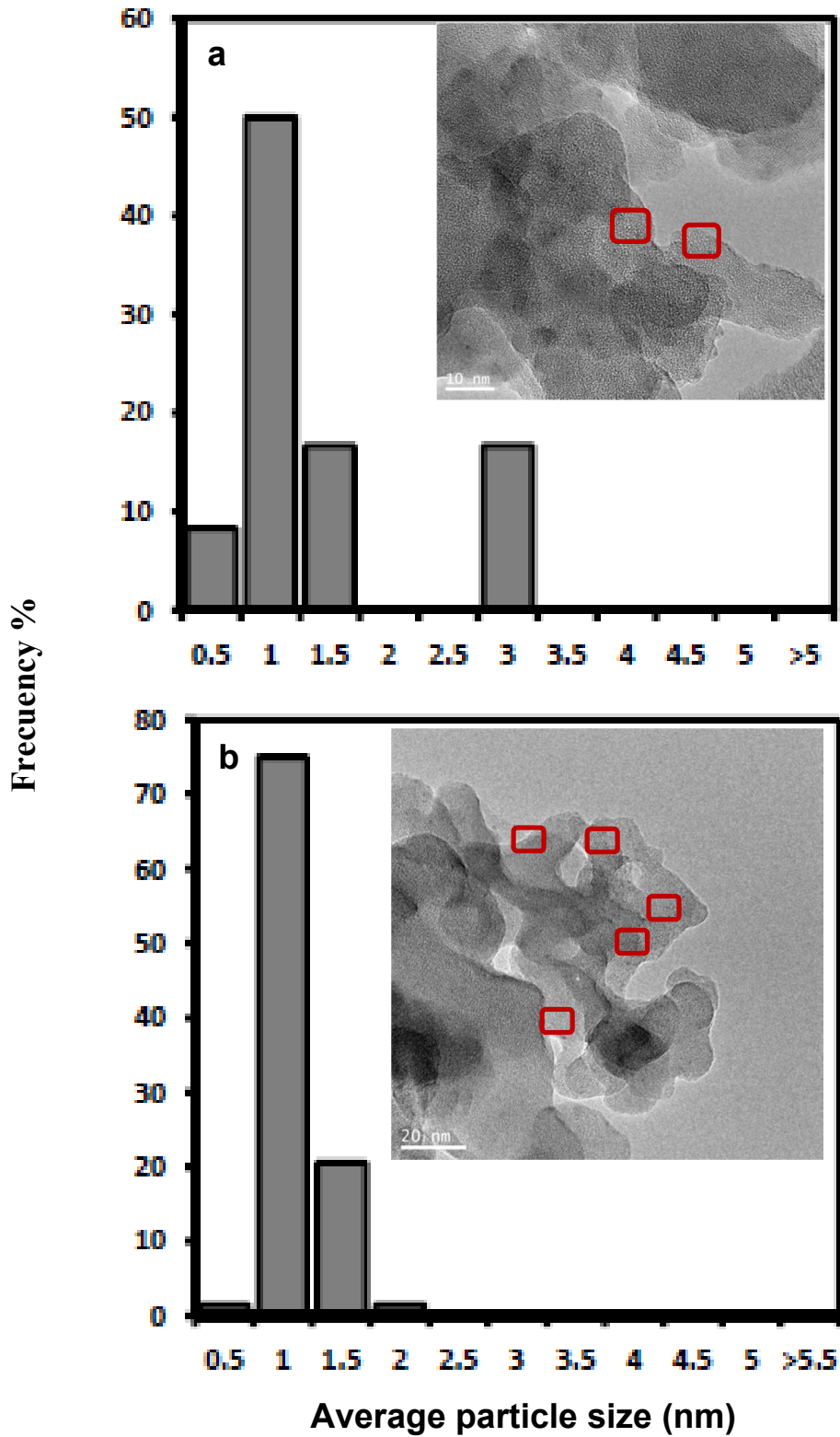


Figure 6a. and b. TEM pictures of Rh/CaO(X)-SiO₂-R. X= 20 and 27 w. % in a) and b), respectively. Red circles: Rh particles.

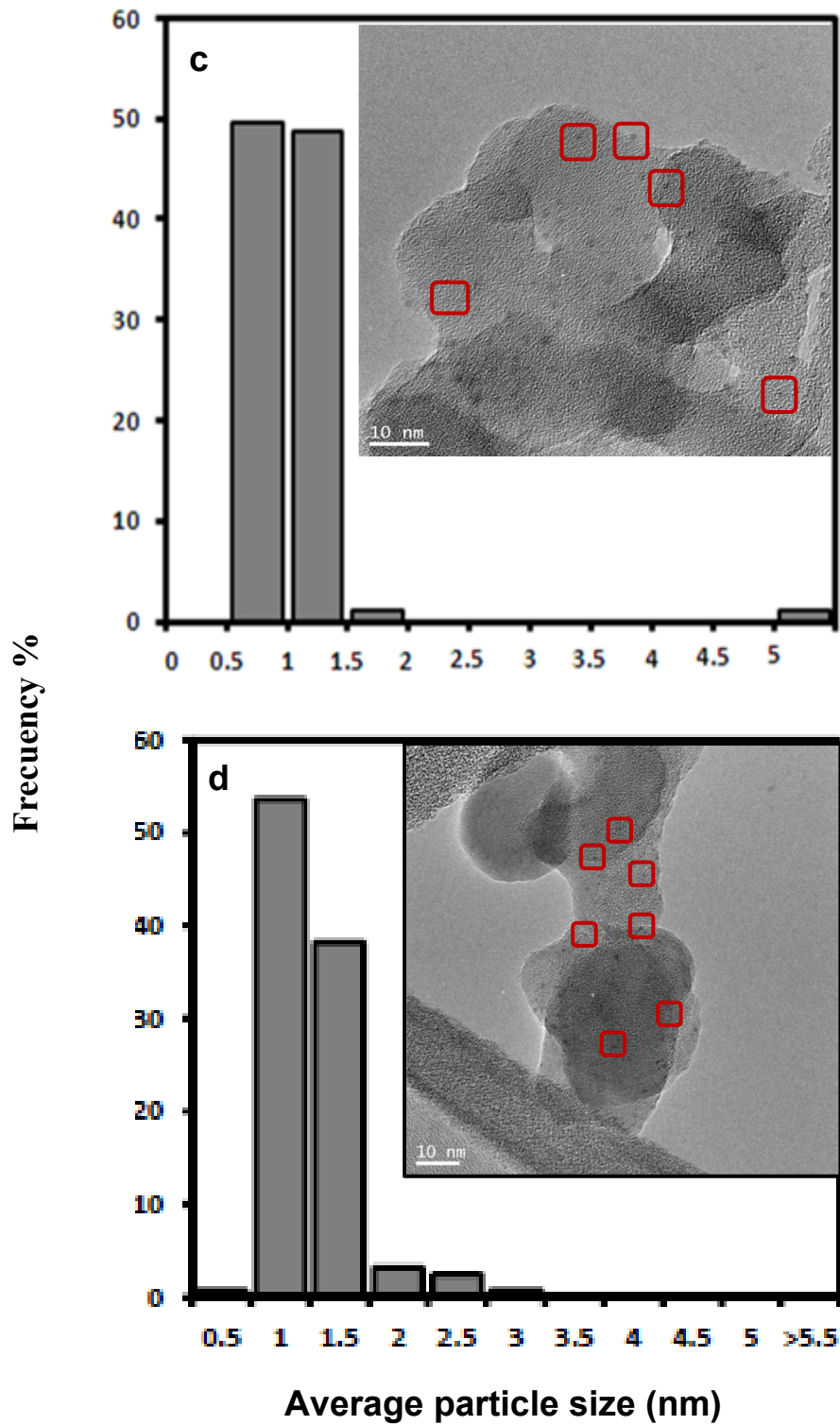


Figure 6c. and d. TEM pictures of Rh/CaO(X)–SiO₂-R. X= 35 and 50 w. % in c), and d), respectively. Red circles: Rh particles.

In addition, it is possible to distinguish crystal structures in Rh/CaO(X)–SiO₂-R, X= 27 and 50 (Figures 7a and b). An estimation of the interplanar distance

with a value next to 0.25 nm has been calculated. This value corresponds to CaO crystal phase and is similar to that calculated by XRD [JCPDS-ICDD 48-1467].

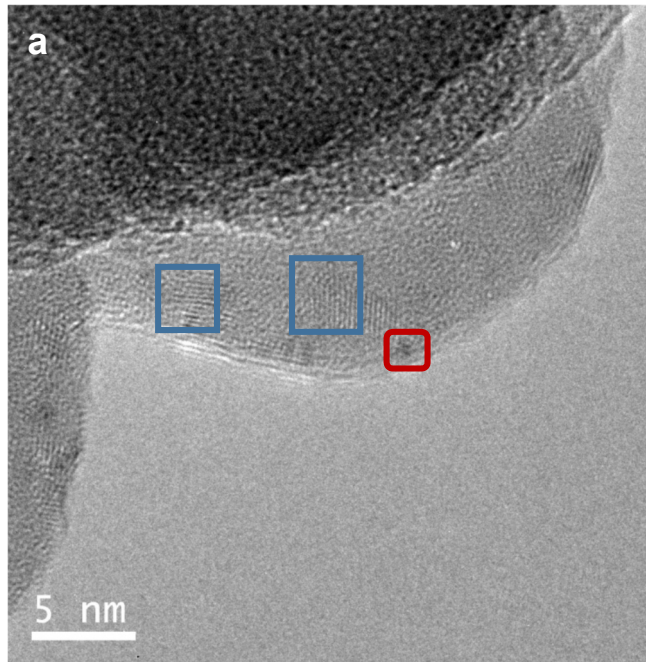


Figure 7a. TEM pictures of Rh/CaO(X)–SiO₂/R. X= 27. Blue squares: CaO crystal planes. Red squares: Rh crystal planes.

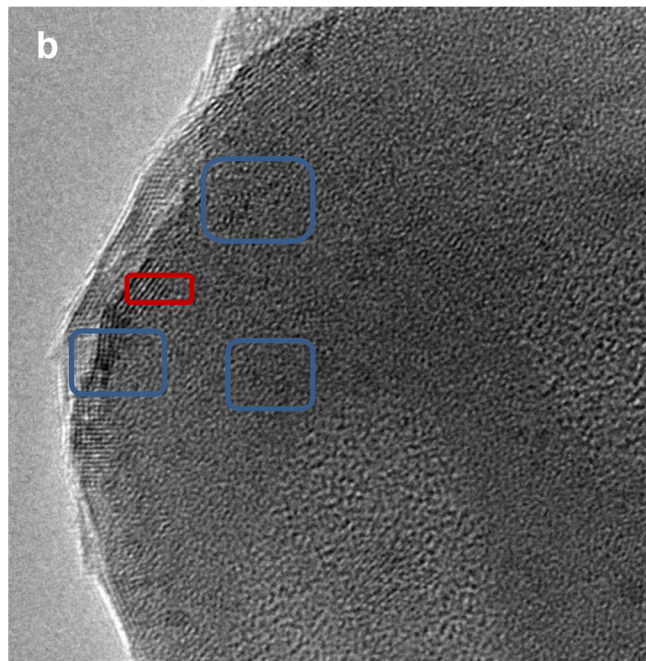


Figure 7b. TEM pictures of Rh/CaO(X)–SiO₂/R. 50 w.. Blue squares: CaO crystal planes. Red squares: Rh crystal planes

3.2. Catalysts reduced in a conventional fixed-bed reactor and after used in DRM.

Rh/CaO(X)-SiO₂-S (X= 20, 27, 35 and 50 wt.%). High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

Rh particles are not well defined in Rh/CaO(20)–SiO₂-S and on increasing the resolution, phase contrast of the particle gets lost for which it is difficult to accurately determine average particle size. Except in certain images (Figure 8a.) where the metal particles can be observed it is still difficult to correctly determine average particle size (about 1 nm). It does not seem that they have suffered any sinterization after reaction.

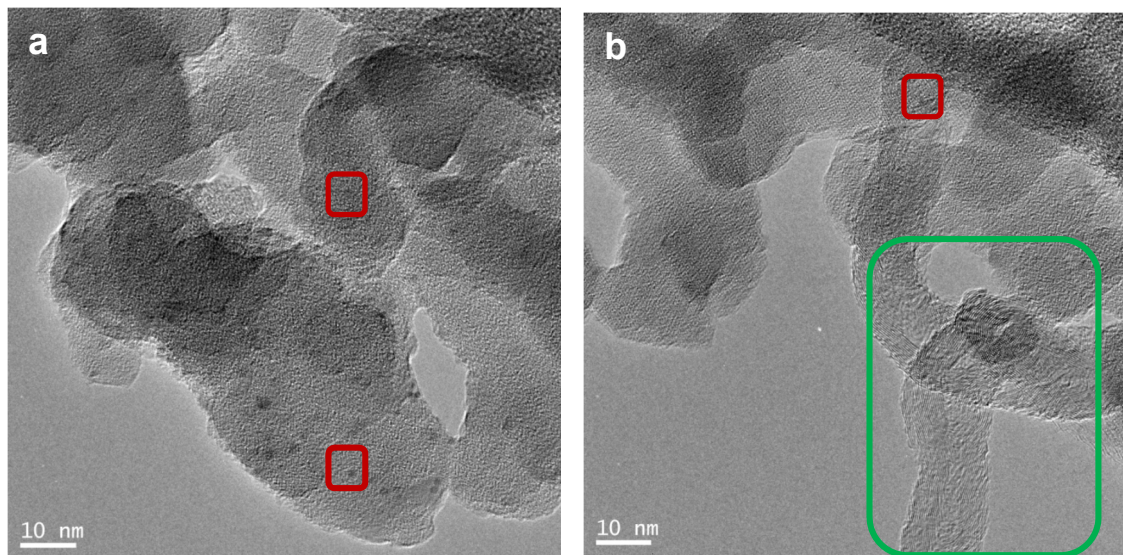


Figure 8. a) TEM pictures of Rh/CaO(20)–SiO₂-S. Red squares: Rh particles. b) Carbon nanotubes/fibers are indicated in green squares.

What is being observed if the formation of nanotubes/fibers of carbonaceous nature (Figure 8b.).

HRTEM results for Rh/CaO(27)–SiO₂-S are shown in Figure 9a. The catalyst presents a good dispersion of Rh particles. Average particle size of 1 nm was calculated using the equation in Section 2.2.5. The contrast of Rh particles with

regard to the support is low for which it is not possible to obtain photographs of major resolution.

No carbonaceous deposits are detected in the agglomerates of this catalyst, as it is confirmed by the photo of minor resolution (50 nm, Figure 9b). Neither Rh particle of big sizes is observed for which it does not seem that the catalyst has suffered sinterization as a result of the temperature of reaction during the stability test.

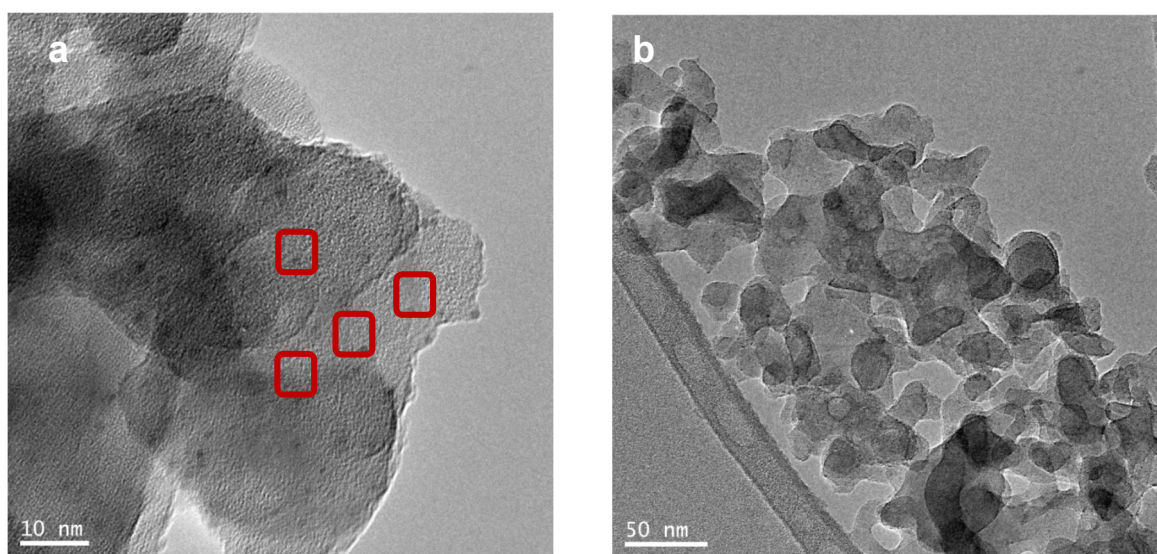


Figure 9. a) TEM pictures of Rh/CaO(27)–SiO₂-S. Red squares: Rh particles.

b) TEM pictures of Rh/CaO(27)–SiO₂-S of minor resolution. No carbonaceous deposits are observed.

The results of the HRTEM analysis for Rh/CaO(35)–SiO₂-S are shown in Figure 10. Rh particles are well dispersed in the whole catalyst, without located agglomerations and with an average size of particle of 1 nm. In this sample used in the reaction of DRM no carbonaceous deposits have been detected either as it is observed in the photos of minor resolution (*not shown*).

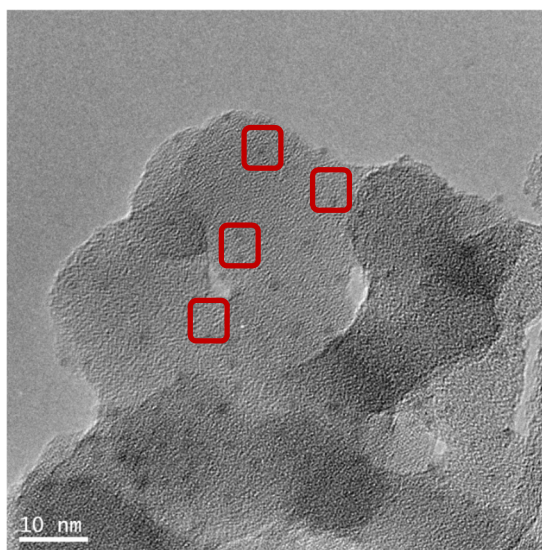


Figure 10. TEM pictures of Rh/CaO(35)SiO₂-S. Red squares: Rh particles.

4. Stability of Rh supported catalysts in DRM. Comparison of HRTEM studies

Li et al. [11] also studied the influence of the distribution and the average particle size on the catalytic performance and stability of Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst synthesized by incipient wetness impregnation using Rh(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, 36% wt.% Rh) as Rh precursor salt, and with a mass percentage of Rh of 5 W%. STEM and TEM images, before test, showed a homogeneous distribution of Rh nanoparticles. In addition, HRTEM images before test, indicated that the Rh nanoparticles were well crystallized and the corresponding energy dispersive EDX spectrum demonstrated the purity of Rh nanoparticles.

After running the catalyst at 800 °C for 15 h, out in a continuous-flow quartz fixed-bed reactor (internal diameter = 10 mm, length = 400 mm) with a catalyst mass of 100mg and a feed composition (CH₄, CO₂, and N₂) of 20, 20 and 5 mL/min under atmospheric pressure, they found that the average Rh particle size increased from 1.8 to 2.8 nm. The EDX investigation did not detect carbon residues, which was consistent with research results that indicate that noble metal catalysts are more resistant to carbon formation [12]. Therefore, these researches attributed to Rh nanoparticle sintering as the major reason for the decreased CH₄ conversion in DRM reaction. On the other hand, Yentekakis et al. [13] prepared supported rhodium catalysts with a 1.0 w.t% Rh nominal loading.

[by the wet impregnation method using $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ solution 10%w/v Rh in 20–25wt% HNO_3) from Acros Organics as precursor Rh salt and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al-Ce-Zr and Ce-Zr as supports. The samples were calcined in air at 450 °C for 1 h and the resulting powders were reduced at 400 °C under 50% H_2/He flow for 2 h followed by heating under 1% H_2/He flow to 800 °C, maintained for 1 h. The stability test was carried out in a 3 mm internal diameter tubular quartz, fixed bed, single-pass flow reactor loaded with 50 mg catalyst at 750 °C, with $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ at 1 bar and over a period of 12 h. All three catalysts exhibited good stability and performance and methane conversion was stable over 12 h. HRTEM images showed that all samples exhibited small, randomly distributed spherical particles with average particle size of 1.3 ± 0.4 , 1.5 ± 0.5 and 5.1 ± 1.7 nm for $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rh/ACZ and Rh/CZ , respectively, before the long duration test.

HRTEM data corresponding to rhodium particle size distributions of catalysts after DRM reaction showed that there were no significant changes as compared to the samples before test. The average rhodium particle sizes on the $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rh/ACZ and Rh/CZ catalysts were 1.7 ± 0.4 , 2.9 ± 1.2 and 5.4 ± 1.7 , respectively. Comparing these values with those of the before test catalysts, the data clearly demonstrated that the Rh particles were very stable under reaction conditions. No formation of carbon deposit is detected in these catalysts [14-17].

Both studies analyze supported catalysts with amounts of Rh (1 wt.% and 5 wt.%) higher than those studied in this work in the reaction of DRM, showing in both cases that the catalysts supported with Rh are more resistant to the formation of carbon deposits. However, for the catalyst with the highest Rh load a deactivation is detected during the stability test (15 h) which is attributed to the sintering of Rh particles. Conversely in catalysts with a lower Rh load (1 wt.%) the particles remain stable during the long duration test.

Rh nanoparticles of about 1 nm average particle size are detected in all the $\text{Rh}(0.6)/\text{CaO}(X)\text{-SiO}_2$, $X=20, 27, 35$ and 50 catalysts studied in this work (Table 1). This particle size range indicates that Rh is well dispersed on the catalyst surface. The Rh nanoparticles remain stable during the long duration test because no significant changes in the size particle distribution is detected after test.

Table 1. Particle size determination by TEM analyses (in parenthesis values after test), stability tests and turn over frequencies of Rh/CaO(X)-SiO₂ solids performed in a conventional fixed-bed reactor at 550 °C.

Catalyst	$\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$ Average particle size (nm)	$\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$ Mean Surface area (nm)	$r_{\text{CH}_4}^a$	$X_{\text{CH}_4}^b$	$X_{\text{CH}_4}^c$
Rh(0.6)/CaO(20)-SiO ₂ -R	1.1 (1)	2.6 (2.6)	0.27	9.2	5.5
Rh(0.6)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.9 (1)	1.7 (1.6)	0.34	11.8	11.8
Rh(0.6)/CaO(35)-SiO ₂ -R	1 (1)	2.3 (2.4)	0.29	10.0	10.0
Rh(0.6)/CaO(50)-SiO ₂ -R	1	2 (2.1)	0.28	9.5	9.0

^aReaction rates measured after 1 h on stream [mol h⁻¹g⁻¹] at W/F 4.5 × 10⁻⁶ g h ml⁻¹

^bMethane conversion measured after 1 h on stream at W/F 4.5 × 10⁻⁶ g h ml⁻¹

^cMethane conversion measured after 80 h on stream at W/F 4.5 × 10⁻⁶ g h ml⁻¹

5. Conclusions

5.1. Catalysts prior test.

In all these catalysts, it is not possible to differentiate between the SiO₂ and the CaO by TEM. As the content in CaO increases, Rh particles are observed better, probably due to a bigger size, where small particles are not observed for not having sufficient difference of electronic density as to take contrast in a transmission mode.

According to the average particle size obtained by TEM (1nm), Rh is well dispersed in the catalyst and no Rh agglomerations have been detected. As the content in CaO increases crystal structures are observed (CaO crystals) as has been determined by interplanar distances of 0.25 (0.0.24053 nm for 2θ = 37.35°, l = 100) corresponding to [200] planes (JCPDS-ICDD 48-1467).

From the EDX mapping it is concluded that CaO is well dispersed in all the catalysts and preferential zones do not exist where CaO or SiO₂ agglomerations exist. EDX spectra confirm the presence of Rh, and in addition, Si/Ca atomic ratio

in all the catalysts is near enough to the nominal value, indicating that CaO is homogeneously distributed in all the catalysts.

5.2. Catalyst after test.

It is possible to confirm the presence of Rh particles in all the catalysts, of similar size (1 nm) to those found in the catalysts studied before reaction, for which it does not seem that Rh particles have suffered any sinterization as a consequence of long reaction times.

In the catalyst of Rh/CaO(20)-SiO₂-S carbon nanotubes are observed which is probably one of the reasons of the deactivation of this catalyst.

The catalysts with CaO content of 27 or higher are stable during the test of long duration (Table 1). The results of mapping analysis by means of STEM (EDX) reveal that in all these catalysts CaO and SiO₂ are uniformly distributed.

In addition, the average particle size and the mean average diameter of about 1 nm of Rh particles demonstrate that these are uniformly distributed. The sizes and the uniform distribution found for Rh particles are probably related to the growth of CaO crystal in preferential [200] planes. Also CaO crystal structures are detected supporting an aspect very similar to the catalyst studied before reaction.

6. References

- [1] D. S. Su, T. Jacob, T. W. Hansen, D. Wang, R. Schlögl, B. Freitag, S. Kujawa. *Angew Chem. Int. Ed.* 47(2008)5005; *Angew. Chem.* 120 (2008) 5005.
- [2] W. Zhang, A. Trunschke, R. Schlögl, D. S. Su. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (210) 6084; *Angew. Chem.* 122 (2010) 6220.
- [3] A. K. Datye, D.J. Smith. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (1992)129.
- [4] P. L. Gai/Boyes. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34 (199),1.
- [5] D.C. Joy, J. B Pawley. *Ultramicroscopy.* 47 (1992) 80.
- [6] J. M. Thomas, O. Terasaki, P.L. Gai, W.Z. Zhou, J. Gonzalez- Calbet. *Acc. Chem. Res.*, 34 (2001) 583.
- [7] a) M. Varela, A. R Lupini, K. van Benthem, A.Y. Borisevich, M. F. Chisholm, N. Shibata, E. Abe, S. J. Pennycook. *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 (2005) 539.
b) A. Basinska, L. Kepinski, F. Domka. *Appl. Catal. A.* 183 (1999) 143.
- [8] a) G. Mayakrishnan, S. Somasundaram, S. Ullah, I. Andivelu, I. Soo K., Min Ch. III. *Catalysts* 9 (2019) 908. b) S. Taçyıldız, B. Demirkan, Y. Karataş, M. Gulcan, F. Sen. *Journal of Molecular Liquids.* 285 (2019)1.
- [9] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S. González Carrazán. *Applied Catalysis A: General.* 474 (2014) 114.
- [10] C. R Adams, H. A. Benesi., R. M. Curtis, R.G. Meisenheimer, *J. Catal.* 1 (1962) 336.
- [11] Y. Li, J. Jiang, C. Zhu, L. Li, Q. Li, Y. Ding, W. Yang. *Materials* 11 (2018) 172.
- [12] D. Pakhare, J. Spivey. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813.
- [13] I. V. Yentekakis, G. Goula. *Applied Catalysis B: Environmental* 243 (2019) 490.
- [14] D. Pakhare, J. Spivey. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7813.
- [15] W.K. Jo/K. Jo, M. Nowosielska, J. Rynkowski. *Appl. Catal. A Gen.* 280 (2005) 233.
- [16] L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, X.E. Verykios. *J. Catal.* 158 (1996) 51.
- [17] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima. *Int. J. Hydrog. Energy* 31 (2006) 555.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support received from the Spanish Agencia Estatal de Investigación (AEI) under project CTQ-2017-89443-C3-

CAPÍTULO 3

Nanopartículas de Rh bien dispersas con alta actividad para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante el reformado seco de metano en reactor de membrana: influencia de las sales precursoras y del contenido de Rh

1.Introducción

La producción de gas de síntesis mediante el reformado seco de metano (DRM) se ha convertido en las últimas décadas en una reacción muy atractiva debido a que utiliza como reactivos dos gases de efecto invernadero. Asimismo, esta reacción tiene gran importancia debido a la generación de gas de síntesis con una relación H_2/CO más apropiada para su uso posterior en diversas oxo-síntesis [1-4]. La utilidad de esta reacción endotérmica se puede incrementar mediante la combinación de esta reacción con otra reacción exotérmica, tal y como la oxidación parcial de metano [5].

En las últimas dos décadas, esta reacción ha sido investigada para la producción de hidrógeno ultrapuro en reactor de membrana utilizando distintos tipos de membranas y catalizadores [5-8]. Este hidrógeno sería apropiado para el uso en celdas de combustible. Los factores más importantes que afectan al comportamiento de los reactores de membrana son: el aumento del porcentaje de conversión, la recuperación de hidrógeno, la pureza del hidrógeno y la estabilidad del catalizador y la membrana [6,9,10].

Por otra parte, los catalizadores utilizados en las reacciones de reformado de metano pueden ser desactivados debido a los depósitos carbonosos y/o envenenados con azufre u otras impurezas presentes en la alimentación. Estos graves inconvenientes impedirían el uso de los catalizadores en reactores de membrana. Además de la desactivación del catalizador, los depósitos carbonosos podrían ocasionar el deterioro de la membrana [7].

En el caso de la reacción de reformado seco de metano, se debería utilizar una temperatura por encima de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y relaciones CH_4/CO_2 deberían ser mayores a uno para evitar la formación de depósitos de carbón. Sin embargo, desde un punto de vista industrial es aconsejable operar a más bajas temperaturas y con una relación CH_4/CO_2 próxima a la unidad [11,12]. Por lo tanto, muchos estudios de la reacción de reformado seco de metano están enfocadas al desarrollo de nuevos catalizadores que inhiban la formación de depósitos de carbón dentro del intervalo de operación donde la formación de esos depósitos es favorable.

La formación de depósitos carbonosos depende de varios factores, tales como, el metal usado como fase activa, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte. El estudio de la actividad catalítica sobre varios metales nobles y no-nobles soportados sobre diversos óxidos [1] ha demostrado que la mayoría de los metales nobles (Rh, Ru, Pt, etc.) reduce la formación de depósitos carbonosos y muestran una alta actividad en las reacciones de reformado, pero su elevado coste limita su aplicación a gran escala. Los catalizados de Ni, que son los catalizadores convencionales para las reacciones de reformado de vapor, son más apropiados desde un punto de vista económico, sin embargo, sus mayores limitaciones en la reacción de DRM incluyen la sinterización de las partículas de Ni y el depósito de coque. Así, tanto el control del tamaño de partícula del Ni y una adecuada interacción metal soporte ayudarían a prevenir la sinterización del Ni y la formación de carbón [13,14].

La naturaleza del soporte afecta la actividad catalítica ya que modifica la superficie específica activa y las propiedades ácido-base del catalizador. Debido a que la reacción de reformado seco conlleva la adsorción y disociación de un gas ácido como el CO_2 , el carácter básico del catalizador promocionaría la reacción. Por ello, la adición de óxidos alcalino térreos como el MgO o el CaO sobre el soporte SiO_2 , podría prevenir la formación de depósitos carbonosos y también impedir la sinterización de las partículas metálicas [1,2] como hemos informado en un estudio previo de Rh sobre óxidos binarios CaO- SiO_2 [15]. La mejor fórmula del óxido binario soporte, 27 % porcentaje en peso de CaO sobre SiO_2 , conduce a una interacción apropiada con las nanopartículas de Rh (0.6 % p/p) la cual evitaría la formación de carbón.

Por lo tanto, una vez encontrada la mejor composición del soporte binario, nuestro próximo reto fue la síntesis de formulaciones de catalizadores conteniendo una cantidad de Rh menor de 0.6% p/p, que sean estables, selectivas y que eviten la formación de depósitos carbonosos. Además, el uso de muy bajas cantidades de Rh reduciría el coste del catalizador.

En este capítulo se investigan tanto la superficie como las propiedades estructurales de catalizadores de bajo y muy bajo contenido de Rh bien disperso sobre CaO- SiO_2 , preparados a partir de diferentes sales precursoras, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$,

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, mediante el uso de técnicas de análisis térmico, reducción a temperatura programada, de análisis textural, de difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Y se evalúa la actividad, dispersión del Rh y estabilidad de estos catalizadores en la reacción de reformado seco de metano en reactor de lecho convencional (test de larga duración). Los catalizadores óptimos, es decir aquellos que resulten ser activos, estables y que no produzcan depósitos de carbón se testean en reactor de membrana-

Los resultados de este capítulo se han presentado en la modalidad poster y oral en diferentes congresos nacionales e internacionales y se publicaron en las Actas de los respectivos Congresos

1-M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B, Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos. “Estabilidad de Nanopartículas de Rh y Ni soportadas en la reacción de reformado seco de metano”. XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis CICAT 2016. Montevideo. Uruguay. 18-23 de septiembre de 2016. Póster.

2-M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B, Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos. “Nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO_2 estables para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante reformado seco de metano”. Sociedad Española de Catálisis (SECAT 17). Oviedo 26-28 de junio de 2017. Póster

3- M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B, Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos. “Estabilidad de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO_2 obtenidas a partir de diferentes sales precursoras de Rh en la reacción de reformado seco de metano”. Sociedad Española de Catálisis (SECAT 17). Oviedo 26-28 de junio de 2017. Póster

4-M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B. Faroldi, J. Múnera, L.M. Cornagliab E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos. "Nanopartículas de Rh estables y dispersas soportadas en CaO-SiO₂ para el reformado en seco de metano en reactores de membrana". XXVI Congreso Iberoamericano de Catálise. COIMBRA. Portugal. 9-14 de setembro de 2018. Oral.

2. Experimental

2.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en los diferentes métodos de preparación fueron de grado analítico. La sal precursora de Ca, Ca(NO₃)₂·4H₂O fue suministrada por Panreac (PA), la de rodio, Rh(NO₃)₂, por Aldrich (sección 3.1), las de RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O por Alfa Aesar (sección 3.1) y la de níquel, Ni(NO₃)₂·6H₂O por Panreac .La sílice, Aerosil 200 fue suministrada por Degussa.

El nitrógeno N-50 (99,9990%) utilizado para las medidas de la superficie específica fue suministrado por L'Air Liquide España S.A. La reducción de catalizadores "in situ" con hidrógeno para las medidas de microscopia electrónica de alta resolución y para las pruebas catalíticas se realizaron con hidrógeno 5.0. Los gases Ar, He, CH₄ y CO₂ utilizados en las pruebas catalíticas fueron suministrados por INDURA. Todos los gases fueron provistos en envases metálicos de acero y fueron utilizados sin purificación posterior.

2.2. Preparación del soporte binario y de los catalizadores: impregnación a humedad incipiente

El soporte binario CaO(27)-SiO₂ y los catalizadores de rodio y níquel soportados fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. A continuación, se describen los principales fundamentos de este método, como así también el equipamiento empleado para la síntesis de los catalizadores.

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Por efecto de las fuerzas capilares la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior en un

breve período de tiempo. En ocasiones el llenado de los poros con la solución impregnante se puede demorar por la presencia de aire en los mismos. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte. Este procedimiento permite también modificar la superficie de un catalizador con diferentes promotores de manera de variar sus propiedades catalíticas finales. El volumen de la solución a ser empleada en este tipo de impregnación debe contener la concentración requerida del agente promotor.

Como se ha mencionado anteriormente, los factores más importantes a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante son:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: la solubilidad del compuesto (sales, bases, ácidos) puede llegar a limitar la cantidad del mismo que puede ser depositado sobre el soporte. Si la solubilidad del compuesto es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.

- Estabilidad de la solución: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la misma precipite ó sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.

- Condiciones de impregnación: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que los mismos pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo, los tipos de sitios donde se adsorbe el compuesto dependen del soporte empleado y de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que, al emplearse pequeñas cantidades de soporte se necesitaría un volumen de solución impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, y por tanto se obtendría una distribución heterogénea del precursor.

Para evitar este inconveniente, se recurre a un método que permite determinar el volumen necesario de solución impregnante a emplear, de manera

tal que dicho volumen logre mojar completamente el soporte a impregnar. Este método presenta una serie de etapas a cumplir que se detallan a continuación

- Pesar una cierta masa de soporte (W_0 ; en g).
- Agregar gota a gota solvente (usualmente agua) sobre el soporte, mientras se agita, hasta que el sólido adquiere una consistencia de pasta, lo cual indicaría que los poros del soporte han sido llenados con el solvente. Se obtiene así el volumen de solución necesario para mojar completamente el soporte (V_0 ; en mL), a partir del cual se calcula la relación V_0/W_0 , denominada volumen de mojado del soporte (V_M ; en mL/g).

• Pesar la masa de soporte que se quiere impregnar (W ; en g) y determinar el volumen de solución impregnante necesario a emplear (V ; en mL) mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{W \cdot V_0}{W_0} = W \cdot V_M \quad 1$$

En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte (C_p) se determina la masa de precursor (W_p ; en g) mediante la ecuación:

$$W_p = \frac{W \cdot C_p}{100} \quad 2$$

dónde: C_p =g de precursor/100 g de soporte.

• Preparar la solución del precursor de concentración C (g/mL) dada por la ecuación (3):

$$C = \frac{W_p}{V} \quad 3$$

• Agregar gota a gota el volumen V (mL) de solución impregnante sobre la masa W (g) del soporte.

2.3. Preparación de las muestras

2.3.1. Preparación del soporte binario CaO(27)-SiO₂

El soporte binario se preparó por el método de impregnación húmeda incipiente de la sílice con la sal precursora de Ca, Ca(NO₃)₂·4H₂O.

La sílice fue calcinada al aire a 900 °C durante 6 horas, para eliminar la materia orgánica que pudiera tener absorbida previamente a la incorporación de la sal de calcio.

El protocolo a seguir para obtener el soporte binario, CaO(27)-SiO₂, consistió en:

- Impregnar la sílice con las cantidades apropiadas de la sal precursora de calcio disuelta en la mínima cantidad de agua (apartado 2.2)
- Formar una pasta, la cual debe reposar 2 horas, para posteriormente secarla en una estufa a 80 °C durante 24 horas.
- Moler el sólido obtenido en un mortero ágata.
- Calcinar el sólido seco durante 6 h a 550 °C, para lo cual se colocó el sólido en una navecilla de cerámica y se introdujo en un horno tubular, con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y una potencia 6 hasta 450 °C, luego se varió la potencia hasta 7 hasta que se alcanzaron los 550 °C haciendo pasar una corriente de oxígeno, para eliminar el nitrato y obtener el óxido de calcio.

2.3.2. Catalizadores Rh(X)/CaO(27)-SiO₂

Los catalizadores se sintetizaron con el mismo método de preparación usado para la obtención del soporte binario, impregnando con la cantidad necesaria de la sal precursora de rodio, para obtener tras la calcinación el 0.2, 0.36 y 0.6 porcentaje en peso (%) de rodio, respectivamente.

Los catalizadores se denominarán Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂, siendo X es el porcentaje en peso de rodio, 0.2, 0.36 y 0.6, respectivamente, y PY el precursor de dicha sal, Rh(NO₃)₂, RhCl₃·3H₂O o (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O. Así, las tres series de muestras se denominarán, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂, Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂ y Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂, respectivamente.

Al final del nombre del soporte y de los catalizadores se añadirá la letra C, R o U para indicar si las muestras están calcinadas, reducidas o usadas.

2.4. Técnicas de caracterización físico-química

2.4.1. Análisis térmico gravimétrico (TGA)

El número de moléculas de agua de hidratación de las sales precursoras se determinó mediante análisis térmico gravimétrico, en la que se obtuvo la pérdida de masa en función de la temperatura o tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra de manera lineal con el tiempo.

Las muestras se analizaron con un equipo TGA SDT Q600 (figura 1) que consta de las siguientes partes:

- Balanza analítica muy sensible
- Horno
- Atmósfera en la que se realiza la reacción
- Sistema de control y almacenamiento de datos.

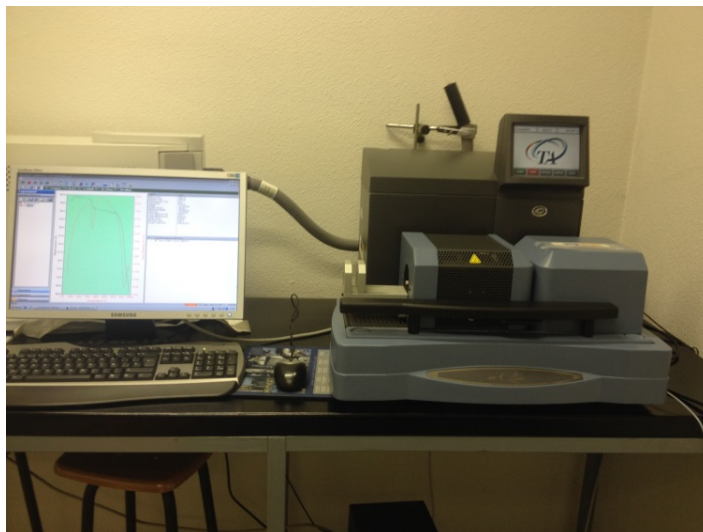


Figura 1. Analizador térmico SDT modelo 600.

Debido a la naturaleza dinámica de los cambios producidos en la muestra en función de la temperatura, hay diversos factores que pueden influir en la medida, como:

- Velocidad de calentamiento de la muestra: 10 °C/min
- Atmósfera en la que se realiza el análisis: oxígeno

- Geometría del horno y del portamuestras
- Sensibilidad del equipo
- Composición del portamuestras: cuarzo.

2.4.2. Difracción de rayos X en polvo cristalino (PXRD)

La difracción de rayos X mediante el método del polvo cristalino, fue la técnica utilizada para identificar las fases cristalinas en los soportes binarios y en los catalizadores. Este método permite analizar muestras sólidas policristalinas.

En este método la muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida idealmente por partículas cristalinas que pueden tener orientaciones completamente al azar.

Un haz monocromático de rayos X pasa a través de un colimador e incide sobre la muestra en polvo que está colocada dentro de un cilindro de metal. Los haces difractados se registran en un detector.

Cuando el haz monocromático incide sobre la muestra se producen al mismo tiempo todas las difracciones posibles. Para cada conjunto de planos atómicos (hkl) con su característico espaciado d_{hkl} existen numerosas partículas con una orientación tal que forman el ángulo apropiado con respecto al rayo incidente capaz de satisfacer la ley de Bragg:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad 4$$

Donde d es la distancia de separación entre los planos, n es el número entero y θ es el ángulo complementario del ángulo del haz incidente y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

Cada material policristalino produce un patrón determinado y las posiciones (θ ó 2θ) e intensidades de las líneas (reflexiones) pueden indicar de qué material se trata y servir así a su identificación cuando se encuentre aislado o formando parte de una mezcla.

Los difractogramas fueron registrados en un difractómetro SIEMENS Diffraktometer D5000 Kristaloflex (figura 2).

Las condiciones de registro fueron las siguientes: intensidad de corriente 30mA; tensión 40 kV y potencia 1200 W. Se exploró la zona entre 5° y 70° de ángulo 2θ con una velocidad de barrido de 1° min^{-1} y se utilizaron portamuestras polietileno.

El difractor utilizado está controlado por un ordenador mediante el software XRD Commander.



Figura 2. Difractor SIEMENS D5000 Kristaloflex.

Los difractogramas fueron analizados mediante el programa DiffractWD y, comparados con la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) que contiene información sobre compuestos inorgánicos y orgánicos [16].

2.4.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Todos los espectros de absorción IR fueron registrados en un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer, modelo Spectrum two. Se trata de un espectrómetro monohaz provisto de una fuente de radiación láser He-Ne (632.8 nm)

El principio de funcionamiento de este instrumento se basa en el interferómetro de Michelson. Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. Basándonos en el siguiente esquema (figura 3), su

funcionamiento es el siguiente: la radiación emitida por la fuente en la región infrarroja media ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), incide sobre un divisor de haz. De esta forma, el haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de, el haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz.

Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto al espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

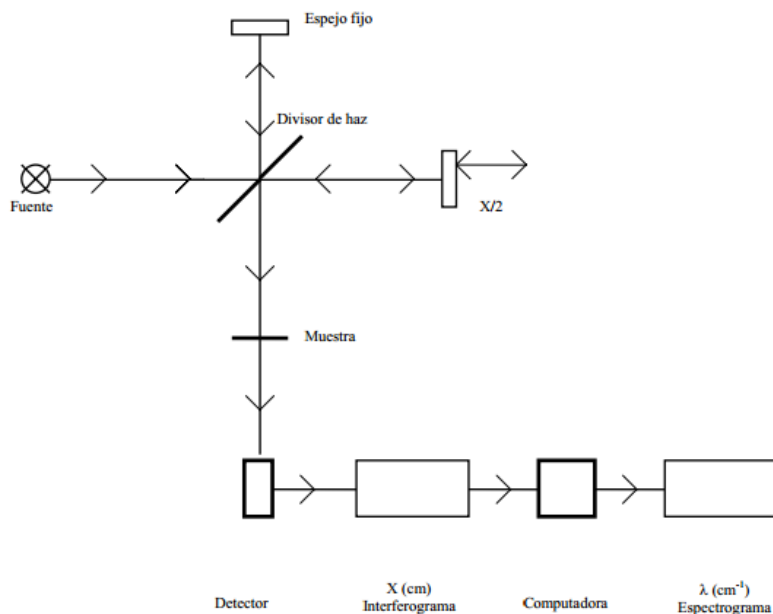


Figura 3. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

El barrido del espectro se basa en que el instrumento automáticamente divide la transmitancia en el espectro de la muestra para cada longitud de onda en el intervalo registrado, por la transmitancia, a esa misma longitud de onda, en el espectro de dicho fondo; el espectro cociente así registrado es el que se almacena en los archivos. Debido a que las condiciones de la atmósfera no son exactamente iguales durante el registro del fondo que durante el registro de la

muestra, la cancelación de la banda correspondiente a la vibración antisimétrica del CO₂ atmosférico (próxima a 2400-2300 cm⁻¹) no es perfecta y en algunas ocasiones se registran pequeñas “absorciones” o “emisiones” de energía en esta posición del espectro.

2.4.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR)

En la técnica de TPR-H₂ 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 estado de oxidación, es decir, de la reducibilidad de las especies a medida que aumenta linealmente la temperatura. La técnica de TPR-H₂, permite esclarecer ciertos fenómenos importantes, tales como:

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

Los experimentos se realizaron en un aparato MICROMERITICS modelo TPR/TPD 2900 equipado con un detector de conductividad térmica con filamentos de W-Au y acoplado a un sistema de adquisición y tratamiento de datos. El gas fluye sucesivamente por la rama de referencia y por el reactor que contiene la muestra (un bulbo de cuarzo conectado al sistema de flujo por rótulas sin grasa) y finalmente, tras pasar por una rampa de isopropanol fundente para retener los productos condensables de la reducción (agua fundamentalmente), por la rama del detector. Como agente reductor en los experimentos de TPR-H₂ se utilizó una mezcla al 5 % H₂/Ar con un flujo de 20 mL/min y un programa lineal de calentamiento de 10 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta los 900 °C.

La cantidad de muestra utilizada varía entre 30 y 45 mg. La determinación cuantitativa de la cantidad de H₂ consumido durante la reducción se realizó por integración del área de los picos. El calibrado se llevó a cabo empleando un patrón de CuO (Merck).

Las muestras Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2 y 0.36 se mantuvieron en atmósfera de nitrógeno y las muestras Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.36 y 0.6 se calcinaron en atmósfera de oxígeno durante 1 h a 550 °C y luego se mantuvieron en atmósfera de nitrógeno antes de realizar los análisis TPR.

2.4.5. Técnicas de microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica que permite obtener información de la estructura y la morfología de materiales catalíticos sólidos con una resolución espacial en el intervalo desde el micrómetro a la escala atómica. Esto se logra cuando se expone el catalizador a un haz de electrones de alta energía. La información que se puede obtener a partir de estas técnicas es función de los distintos procesos físicos de interacción del haz incidente de electrones con la muestra (figura 4).

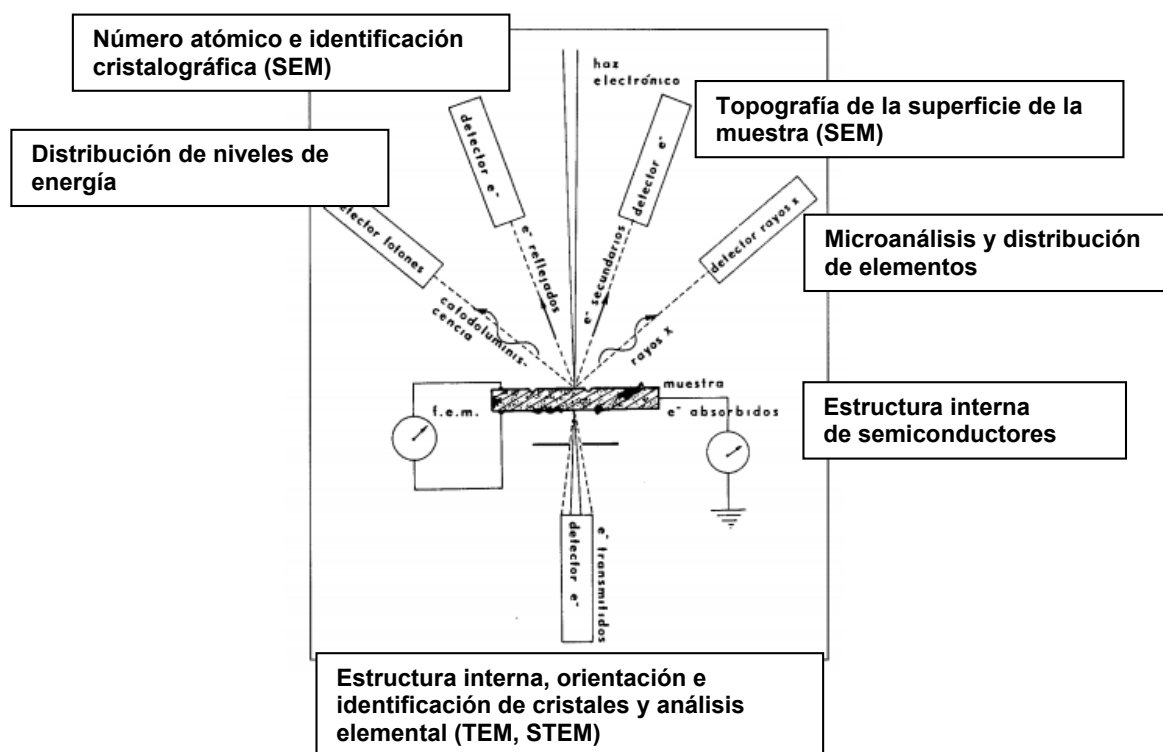


Figura 4. Esquema de las señales que se originan a partir de la interacción de un haz de electrones incidentes con una muestra.

El análisis de las distintas señales da origen a diversas técnicas de microscopía electrónica, por ejemplo, la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión en modo de barrido (STEM) y a técnicas espectroscópicas asociadas a la microscopía electrónica como por ejemplo espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) (o espectroscopia de energía dispersiva (EDS)).

2.4.5a. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los análisis de los catalizadores sólidos mediante esta técnica se llevaron a cabo con un microscopio Jeol 21007 equipado con un detector de análisis de la energía de los rayos X dispersados por la muestra (EDX) (figura 5). Las imágenes de las muestras se obtuvieron con las siguientes condiciones de operación:

- Electrones producidos por un cañón de emisión de campo operado a 200 KV.
- Resolución 0.24 nm
- Tamaño del haz TEM 20-200nm
- Magnificación 2000x-1500000x
- Vacío 10^{-5} Pa

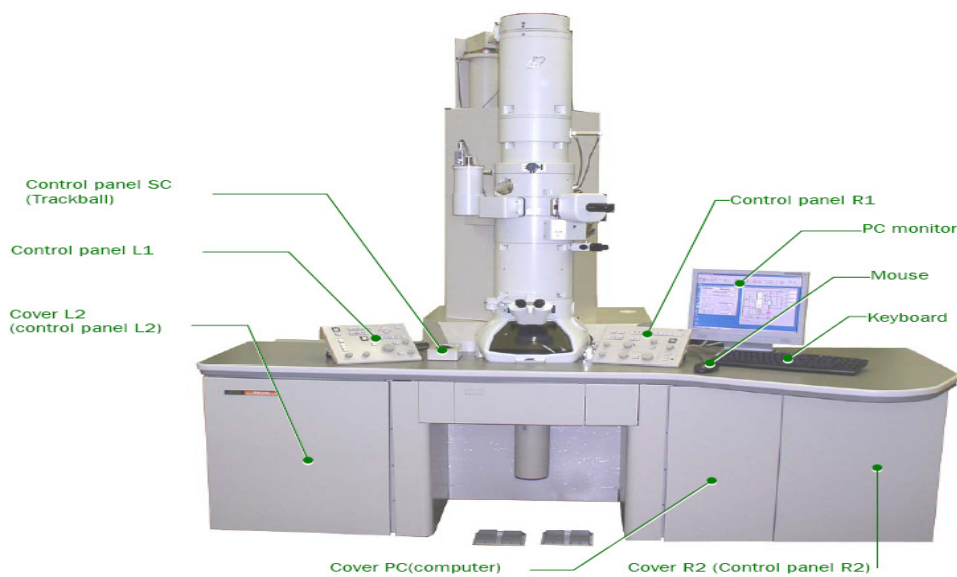


Figura 5. Microscopio electrónico Jeol 2100F.

En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra es irradiada por un haz de electrones. Estos electrones son emitidos por un filamento, generalmente de wolframio, mediante una descarga y adquieren energía cinética al atravesar un campo eléctrico. El haz de electrones es colimado mediante una serie de lentes electromagnéticas para ser enfocado en la muestra. Una vez que la radiación ha interactuado con la muestra, una lente objetivo recoge los haces dispersados y forma una imagen que luego se proyecta en una pantalla de fluorescencia. La imagen se registra en una placa fotográfica o mediante una cámara digital.

Las partes principales de las que consta un microscopio electrónico de transmisión son las siguientes (figura 6):

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear un campo que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- El sistema de vacío es una parte importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, se

debe hacer un vacío casi total del interior de un microscopio de estas características.

- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

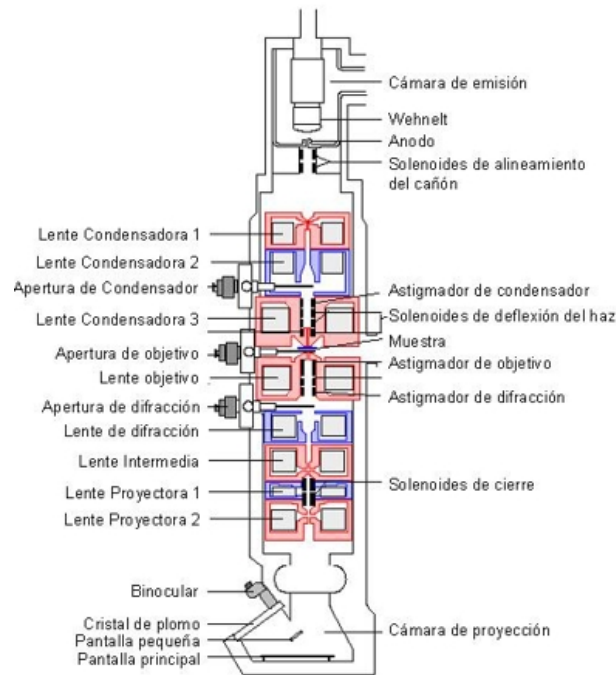


Figura 6. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Un TEM de dos lentes puede llegar a aumentar la imagen alrededor de 1000 veces. Mientras que los microscopios de alta resolución (tres lentes generadoras de imagen) son capaces de ampliar la imagen hasta 500.000 veces y tienen poderes de resolución de unas fracciones de nm.

Para obtener imágenes que permitan su interpretación se debe trabajar con muestras:

- Suficientemente delgadas y transparentes a los electrones.
- Resistentes al tratamiento previo de preparación de muestra.
- Estables al haz de electrones.

2.4.5b. Modos de operación en microscopia electrónica de transmisión

Se pueden distinguir dos modos de operación convencional (CTEM) y de alta resolución (HRTEM).

En el modo de CTEM, el contraste de la imagen se genera mediante la inserción en el plano de difracción, de una apertura de objetivo de un tamaño específico de tal forma que se excluyan los rayos difractados. La amplitud de contraste resultante origina en la imagen zonas más oscuras y más claras debido a los efectos de difracción. Las zonas de la imagen más oscuras corresponden a: i) áreas de la muestra que cumplen la condición de Bragg para los rayos dispersados ó ii) a efectos de espesor-masa, es decir, a áreas de la muestra con mayor espesor o que contienen elementos pesados.

El modo HRTEM se realiza utilizando una apertura de objetivo que permite que algunos rayos difractados interfieran con el haz transmitido axial para formar la imagen. Esto produce un contraste de imagen que refleja las fases relativas de los diferentes haces. Este modo de operación permite resolver la red atómica de la muestra.

2.4.5c. Preparación de las muestras para TEM

Muestras Rh(X)/CaO(27)-SiO₂, X= 0.2, 0.36 y 0.6

La preparación de las muestras se llevó a cabo reduciendo en una corriente de 30 mL/min de hidrógeno, una pequeña porción (100 mg aproximadamente) de muestra en un reactor de cuarzo a 550 °C calentando a 80 °C/min. Una vez reducida se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se cogió una pequeña cantidad de catalizador reducido y se molió hasta tamaño polvo en un mortero de ágata. Finalmente, se suspendió en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitó usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu (Lacey Carbon Film coated copper grid 3.0, 200 mesh Pelco).

2.4.5d. Tamaño de partícula

El tamaño promedio de partícula se calculó mediante la media aritmética de los diferentes tamaños de partícula de todas las partículas contadas.

El tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio se calculó mediante [17]:

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad 5$$

donde, d_i es el diámetro de partícula y n_i es el número de partículas en cada incremento de diámetro.

2.4.5e. Microscopia TEM en modo de barrido (STEM)

El microscopio electrónico de transmisión permite también realizar medidas en modos de barrido (STEM) y obtener información de la composición de un área seleccionada de la muestra con el detector EDX.

2.4.5f. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

La microscopia electrónica analítica (AEM) se refiere a la aplicación en conjunto de análisis elemental, técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica. El análisis de energía dispersa de rayos-X (EDX), también conocido como espectroscopia de energía dispersiva (EDS), es la técnica analítica usada más comúnmente en un microscopio electrónico. Los electrones acelerados a altos voltajes y que se usan como fuente en un microscopio electrónico, originan la ionización dentro de la muestra mediante la expulsión de un electrón de una capa interna creando una vacante. Un electrón de una capa superior caerá, ocupando la vacante y en este proceso se liberará una cantidad de energía en forma de rayos X, igual a la diferencia de energía entre las dos capas, que puede ser analizando mediante un detector de energía dispersa. Su capacidad de análisis cualitativo es debida en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única lo que le confiere un conjunto de picos característicos en su espectro de rayos X a partir de las líneas de las capas K, L, M, etc.

Para el análisis cuantitativo, particularmente cuando se utilizan líneas de diferentes capas (por ej. K y L) es necesario preparar muestras patrones para calibrar los factores instrumentales.

2.4.6. Análisis textural: adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C

Consiste en el estudio de las cantidades de N₂ adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción. Basándonos en su análisis a la temperatura normal de saturación (-196 °C), sobre la superficie de un sólido, se procede a la caracterización de la superficie porosa y superficial de los distintos materiales. En todas las muestras, previamente a la obtención de la isoterma, se ha procedido a un pretratamiento de desgasificación durante 2 horas a 110 °C, y con un vacío de 10⁻³ mm de Hg. Este tratamiento tiene por objeto eliminar los gases o moléculas adsorbidas en la superficie y el sistema poroso del sólido a analizar, generalmente agua, que interfieren la adsorción de nitrógeno, obteniéndose datos de volumen del gas adsorbido (mL STP/g muestra) frente a la presión relativa de nitrógeno (P/P₀). Cada punto de la isoterma que se obtiene representa un punto de equilibrio entre dichas magnitudes.

Una vez alcanzada, mediante adsorciones sucesivas de gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de P/P₀. La curva resultante es la isoterma de desorción. Ambas curvas, desorción y adsorción, no tienen por qué coincidir en todo el rango de presiones relativas.

Para su medida, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) [18]. Basándose en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET.

$$\frac{P}{V_{ads}(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

6

Donde, P es a presión parcial del gas que se adsorbe, P_0 es la presión de saturación del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es una constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P .

Conocido V_m se puede calcular el área del material teniendo en cuenta el área ocupada por cada molécula de adsorbato y el número total de moléculas adsorbidas.

El área y el volumen de microporo se pueden calcular a partir de los datos de adsorción de N_2 utilizando el método de la curva t desarrollado por Lippens y de Boer [19]. Este consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al parámetro “ t ” que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. Esta representación permite detectar la presencia de microporos ($d \leq 2$ nm) cuando la ordenada en el origen resulta distinta de cero correspondiendo su valor a la cantidad de gas en ellos retenida. A partir de la pendiente de la recta se puede calcular el área externa de cada muestra.

El modelo utilizando habitualmente para obtener el valor de “ t ” (en Ångstrom) es el desarrollo de Harkins y Jura [20]. En este modelo se define la ecuación (7), en donde P es la presión de equilibrio y P_0 es la presión de saturación.

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(P / P_0)} \right)^{1/2}$$

7

Por último, la distribución de volumen de poro (equivalente a la distribución de diámetro de poro) se puede determinar a partir de la isoterma de adsorción de N_2 , ya que la isoterma de adsorción permite relacionar la cantidad de

adsorbato adquirido en un paso, con el tamaño medio de los poros llenados en ese mismo paso. El cálculo de la distribución de volumen de poro se puede determinar mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda, denominado más comúnmente como modelo B.J.H [21].

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ se midieron en el intervalo de presiones de 0 a 1 atmósferas en un sorbómetro Micromeritics Gemini VII (figura 7). Las muestras fueron desgasificadas previamente con un calentamiento en atmósfera inerte dinámica (30 % N_2 ,70 % He) durante 2 h a $110^\circ C$ en un equipo Micromeritics Flow Prep 060.

calentamiento en atmósfera inerte dinámica (30 % N_2 ,70 % He) durante 2 h a $110^\circ C$ en un equipo Micromeritics Flow Prep 060.

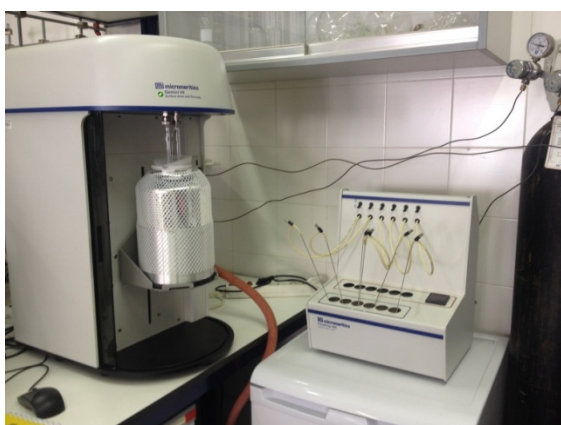


Figura 7. Sorbómetro Micromeritics Gemini VII (izquierda) y desgasificador Micromeritics Flow Prep 060.

2.4.7. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Una muestra irradiada con rayos X de determinada energía es capaz de emitir un fotoelectrón. El principio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es el efecto fotoeléctrico. Cuando se irradia una muestra gaseosa con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos (o de las moléculas), los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura.

$$E_c = hv - E_L$$

8

donde:

hv : energía del fotón incidente

E_L : energía de enlace del electrón (energía de fotoionización)

E_c : energía cinética de los electrones que escapan de los átomos.

La energía de enlace es la energía necesaria para llevar a un electrón desde su nivel original hasta el infinito, es decir hasta un estado caracterizado por energía de atracción cero y energía cinética cero (electrón libre). Estrictamente hablando esta diferencia de energía corresponde a la diferencia de energía del sistema después, E_f , y antes, E_i , de la fotoionización, es decir $E_L = E_f - E_i = hv$.

En el caso de muestras sólidas debemos tener en cuenta otras energías (figura 8). Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear un balance de energía: $hv = E_f - E_i$.

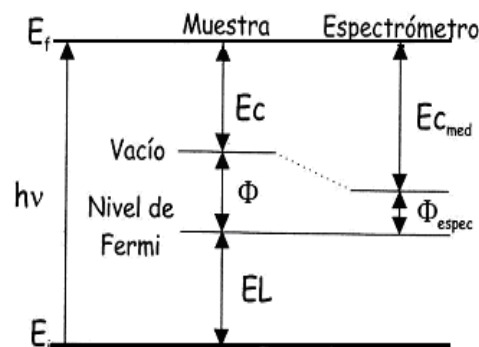


Figura 8. Esquema del balance de energía del proceso fotoeléctrico, respecto a la muestra y al espectrómetro.

Así, la energía que aporta el fotón se puede dividir en: la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental, E_L , la energía para pasar desde el estado de Fermi (el estado de energía de ligadura igual a cero) al vacío (Φ), y la energía cinética que adquiere el electrón, E_c . Experimentalmente, sin embargo, existe una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance de energía es:

$$h\nu = E_f - E_i = E_L + \Phi_{\text{espec}} + E_{C_{\text{med}}} \quad 9$$

y

$$E_{C_{\text{med}}} = h\nu - E_L - \Phi_{\text{espec}} \quad 10$$

La ecuación de balance de energía del efecto fotoeléctrico se complica cuando se analizan muestras aislantes, ya que se van cargando positivamente al emitir fotoelectrones durante la medida, al no poder superar la neutralidad por una conexión a tierra. Este hecho implica que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra y la ecuación de la energía cinética se ve modificada en la forma:

$$E_{C_{\text{med}}} = h\nu - E_L - \Phi_{\text{espec}} + C \quad 11$$

C = potencial de carga

Debido a este efecto, los picos del espectro cambian a una energía de enlace aparentemente mayor. Para evitar este problema, usualmente se utiliza algún patrón interno para calibrar la energía de ligadura. La referencia más usual es el pico C 1s ($E_L = 284.6 \text{ eV}$).

Esta técnica permite examinar la naturaleza química y la energía de enlace de los átomos a través del análisis de los picos de fotoemisión de los electrones [21].

Debido a que el camino libre medio inelástico de los fotoelectrones está en el rango de 0.5-5 nm, esta técnica provee información de las primeras capas superficiales del sólido. Como análisis cualitativo brinda información acerca de los elementos presentes en la muestra y su respectivo estado de oxidación pero además permite un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de los picos es función del número de átomos presentes en la superficie de la muestra. En general, se calculan las cantidades relativas de los distintos elementos en la superficie de acuerdo a:

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{\sigma_a \lambda_a S_a}{\sigma_b \lambda_b S_b}$$

Donde, σ es la sección de fotoionización, que indica la eficiencia de la fotoionización y depende del elemento analizado, de los rayos X incidentes y del orbital atómico. Los valores que han sido calculados principalmente por Scofield, se encuentran tabulados.

λ es el camino libre medio de los electrones (calculados por Penn y tabulados)

S es una función instrumental que depende del espectrómetro y que se calcula a través de una relación que provee cada equipo.

En los espectros XPS se representa la energía cinética de los electrones arrancados de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de una fuente de Mg y/o Al. Al estar relacionada con la energía de enlace (E_L), la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza de los átomos irradiados y de la composición química de la superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de la partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o de forma indirecta en función del desplazamiento de la energía de enlace.

Los análisis XPS se realizaron a temperatura ambiente con un espectrómetro de fotoelectrones SPECS equipado con una fuente doble de rayos X Mg/Al y un analizador electrostático hemisférico PHOIBOS 150 (figura 9).

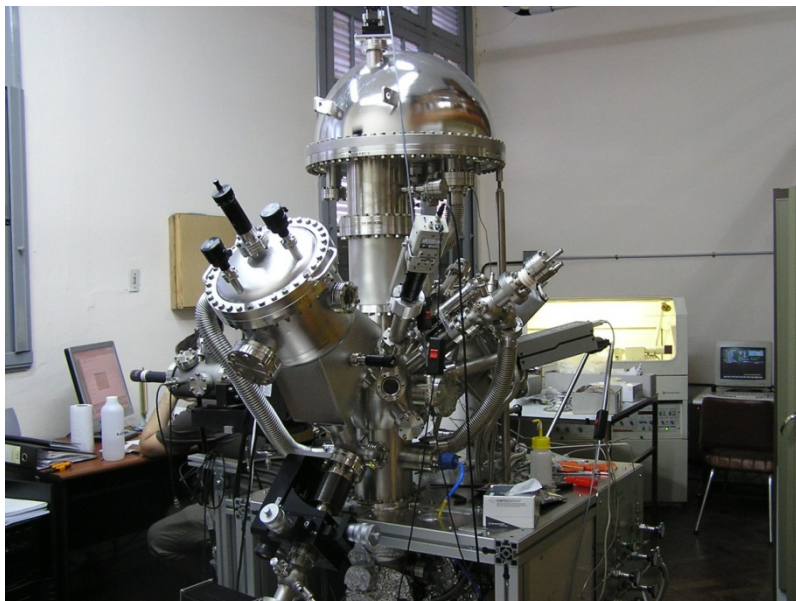


Figura 9. Espectrómetro de fotoelectrones SPECS.

Los espectros se obtuvieron con una fuente de Mg $K\alpha$ a 200 W y 12 kV, con una energía de paso de 30 eV y utilizando una presión de $5 \cdot 10^{-7}$ Pa en la cámara de análisis. El análisis de los espectros XPS se realizó sobre las muestras reducidas in situ con H_2 a 400 °C llevado a cabo en la cámara de reacción del espectrómetro. Se analizaron las regiones espectrales correspondientes a los niveles atómicos internos del Ca 2p, C 1s y O 1s, para todas las muestras y Rh 3d y Rh 3p para las muestras que contienen Rh y Ni 2p para las muestras con Ni. Todas las energías de enlace o energía de ligadura se midieron tomando como referencia el pico del C 1s ($E = 284.6$ eV), que aparece en todas las muestras por la presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente del espectrómetro. El tratamiento de los datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd, Uk).

El área de los picos se determinó mediante integración utilizando para el ajuste de los mismos una línea de base de tipo Shirley no lineal [22]. Los picos se consideraron como una mezcla de funciones Gaussianas y Lorentzianas en una relación de 70 a 30. Para la cuantificación de los elementos, se utilizaron factores de sensibilidad provistos por el fabricante.

2.5 Test catalíticos

2.5.1 Reactor convencional de lecho fijo (test de estabilidad)

El catalizador (50 mg) fue molido y tamizado ($150 \mu\text{m}$) antes de realizar las pruebas de estabilidad. A continuación, se cargó en un reactor tubular de cuarzo (diámetro interno 5 mm) y se colocó en un horno eléctrico, adosando al reactor un termopar para colocar la temperatura del lecho catalítico. Para el pretratamiento de reducción el catalizador se calentó en atmósfera de Ar y finalmente se alimentó el reactor con la mezcla reaccionante cuya composición fue 32 % CH_4 , 32 % CO_2 y 36 % Ar a presión atmosférica.

Para realizar los test de estabilidad de los catalizadores de rodio, estos se mantuvieron 24 h en reacción utilizando una relación W/F elevada ($W/F = 2.67 \times 10^{-5}$ g h mL^{-1}) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido estuviesen próximas a los valores de equilibrio. Para analizar la

estabilidad de los catalizadores, la relación W/F se disminuyó a un valor de $1.33 \times 10^{-6} \text{ g h mL}^{-1}$ obteniéndose conversiones de metano y de dióxido de carbono menores del 10 %. En estas condiciones es posible calcular la velocidad de reacción de la siguiente forma:

$$r_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4} / (W / (F \cdot y_{\text{CH}_4})) \quad 13$$

donde, r_{CH_4} es la velocidad de reacción del metano, X_{CH_4} es la conversión de metano, W masa de catalizador, F flujo total en la alimentación e y_{CH_4} es la composición del metano en la mezcla de alimentación.

La conversión de metano se ha calculado a partir de:

$$X_{\text{CH}_4} = ([\text{CH}_4]_{\text{entrada}} - [\text{CH}_4]_{\text{salida}}) / [\text{CH}_4]_{\text{entrada}} \quad 14$$

Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-A (equipado con un detector de conductividad térmica TCD) y dos columnas, una Porapak y otra de tamiz molecular (figura 10).

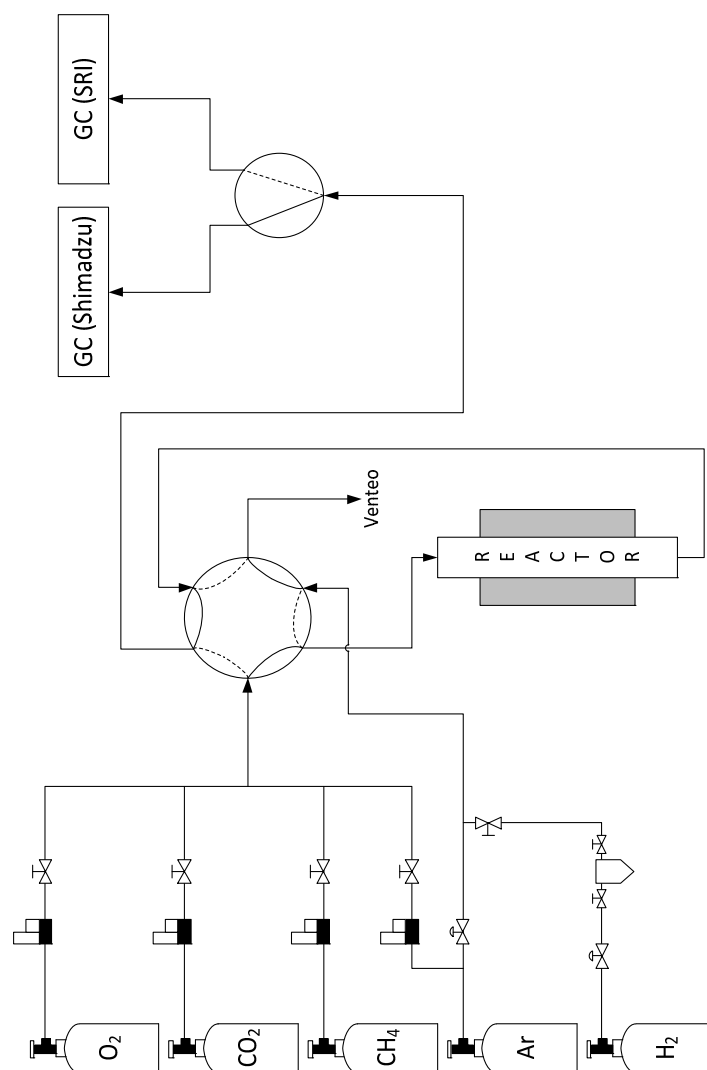


Figura 10. Esquema del sistema de lecho fijo.

2.5.2. Reactor de membrana

El reactor de membrana (figura 11) consiste en un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 9 mm, en el cuál se adaptó mediante uniones de acero inoxidable (tipo Swagelock), una membrana densa comercial de Pd-Ag (figura 12) provista por Research and Consulting (REB) de selectividad infinita al hidrógeno.

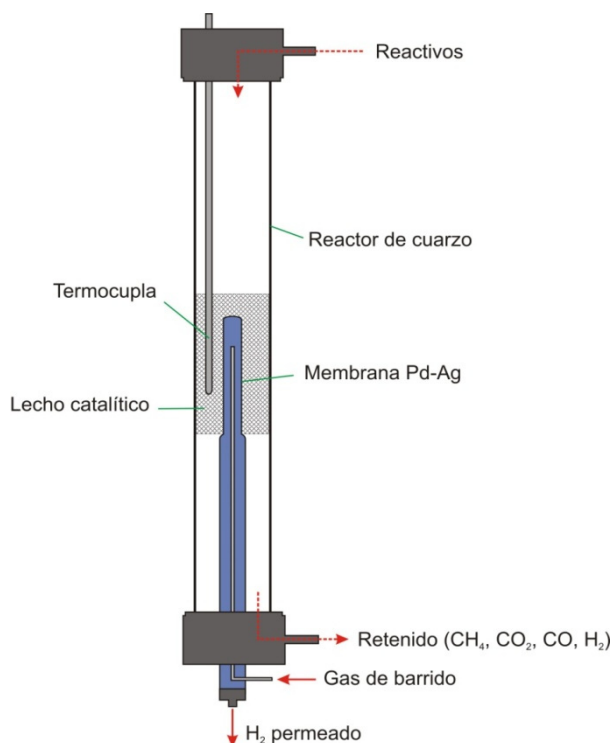


Figura 11. Esquema de un reactor de membrana.



Figura 12. Membrana densa comercial Pd-Ag (50 μm).

En el espacio anular entre la membrana y el tubo de cuarzo se empaqueta la masa de catalizador necesaria (1.5 g) para cada prueba, diluida con cuarzo molido (70/100) (2g) con el fin de tener la altura necesaria de lecho catalítico. Los reactivos entran al sistema de reacción por el lado retenido de la membrana, reaccionando en el lecho catalítico. El H_2 producido permea hacia el lado del permeado y éste a su vez es evacuado del sistema por un gas de arrastre, permitiendo así mantener la fuerza impulsora entre ambos lados de la membrana.

La región interna de la membrana se mantuvo a presión atmosférica en todos los barridos. El catalizador se calentó en atmósfera de Ar a 550 °C y luego se redujo in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2 h. Después de la reducción, la mezcla de gases reaccionantes (32 % CH₄, 32 % CO₂, 36 % Ar, P=1 atm) se admitió al reactor. Las conversiones se midieron después de 12 horas de estabilización.

Los productos de reacción y la mezcla permeada se analizarán en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A, equipado con un detector de conductividad térmica y una columna Haysep (figura 13).

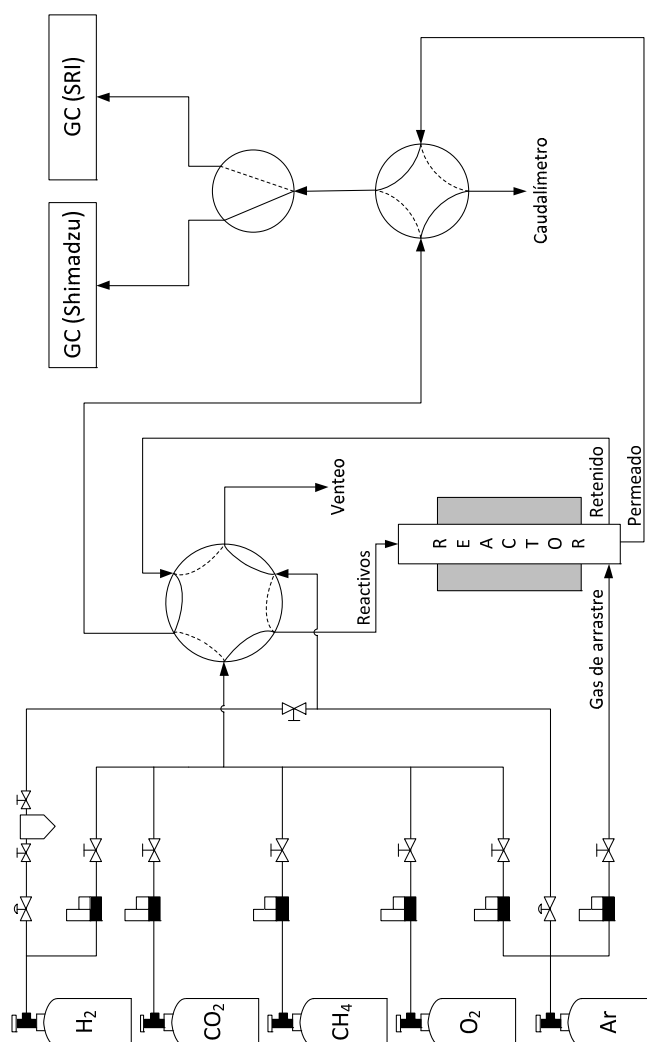


Figura 13. Esquema del sistema de reactor de membrana.

3. Resultados

3.1. Sales precursoras de rodio

3.1.1. *Determinación de las aguas de hidratación de las sales precursoras de rodio mediante análisis térmico gravimétrico (TGA)*

El termograma de la sal precursora $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Rh 36% (Aldrich) se muestra en la figura 14:

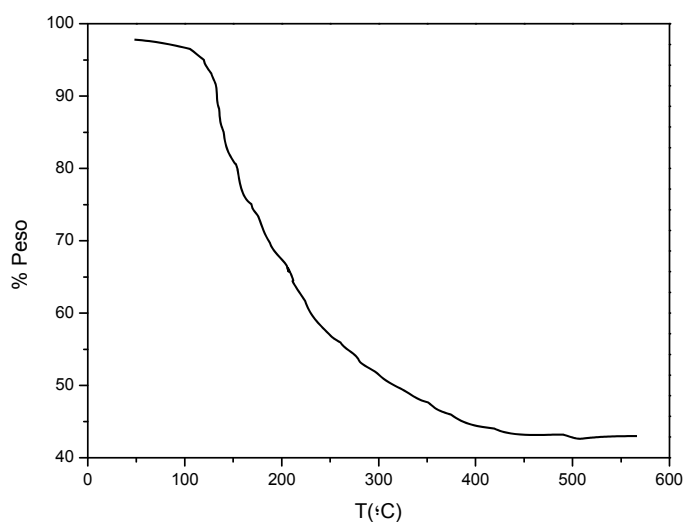


Figura 14. Termograma del $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Rh 35.6% (Aldrich).

La pérdida de peso en el termograma se corresponde a la pérdida de NO_x . Esto corrobora que dicha sal es anhidra de acuerdo con el siguiente cálculo:

$$102.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Rh} / (288.92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Rh}(\text{NO}_3)_3 + x \cdot 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.3525 \text{ si } x_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Así la fórmula de esta sal es **$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$** .

El termograma de la sal precursora $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Rh 38.5 % - 46.5 % (Alfa Aesar) se muestra en la figura 15.

La primera pérdida de peso se corresponde a la pérdida de 3 moléculas de agua lo cual determina que el porcentaje de Rh en la sal es del 38.5 % y no del 46.5 % que correspondería a 0.7 moléculas de agua, de acuerdo a:

$$102.9 \text{ g.mol}^{-1} \text{ Rh} / (209.26 \text{ g.mol}^{-1} \text{ RhCl}_3 + x \cdot 18 \text{ g.mol}^{-1}) = 0.385 \text{ si } x_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2$$

Por lo tanto, la fórmula de esta sal es **RhCl₃.3H₂O**.

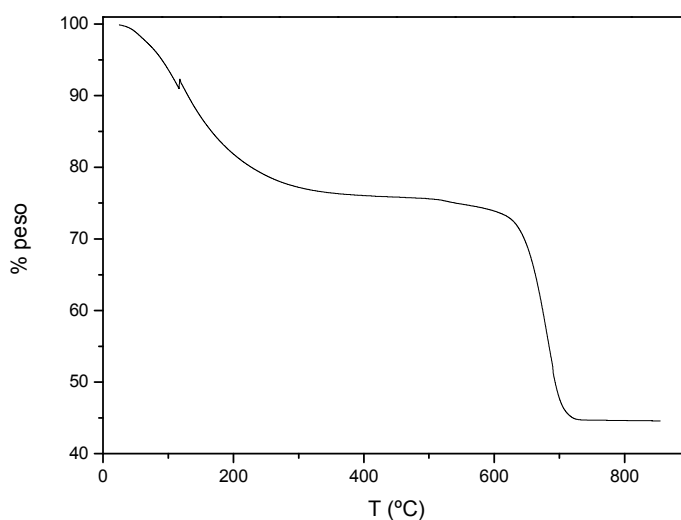


Figura 15. Termograma del RhCl₃.xH₂O, Rh 35.6% (Alfa Aesar).

La figura 16 muestra el termograma de la sal (NH₄)₃[RhCl₆].xH₂O (Alfa Aesar).

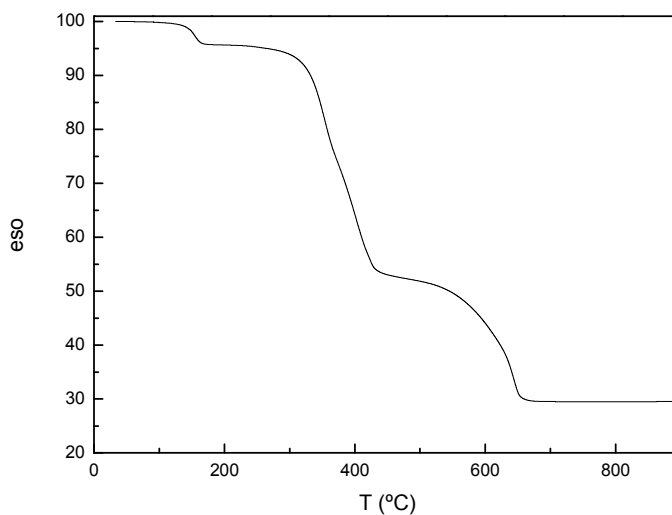


Figura 16. Termograma del (NH₄)₃[RhCl₆].xH₂O (Alfa Aesar).

La primera pérdida de peso es del 4.7 %. Con este valor y a partir del cálculo mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{369.736 \text{ g.mol}^{-1} + x \cdot 18 \text{ g.mol}^{-1}}{10.253 \cdot 10^{-3} \text{ g}} = \frac{369.736 \text{ g.mol}^{-1}}{9.772 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

dónde,

$$369.736 \text{ g mol}^{-1} + x \cdot 18 \text{ g mol}^{-1} = \text{PM}_{(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}}$$

$$369.736 \text{ g mol}^{-1} = \text{PM}_{(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]}$$

$$10.253 \cdot 10^{-3} \text{ g} = \text{peso inicial (100 \%)}$$

$$9.772 \cdot 10^{-3} \text{ g} = \text{peso del residuo a } 200 \text{ }^\circ\text{C (pérdida de peso 4.7 \%)}.$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0.$$

se determina la fórmula de esta sal es $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.2. Caracterización de las muestras calcinadas

3.2.1. Superficie específica y porosidad de las muestras de Rh soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO₂

- Muestras de Rh soportadas

En la figura 17 se incluyen las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 196 °C del soporte binario CaO(27)-SiO₂-C y de las muestras de rodio soportadas, Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6 % en peso de Rh y PY = precursor (N= Rh(NO₃)₃, Cl₃= RhCl₃·3H₂O y Cl₆= (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O) preparados por impregnación húmeda incipiente.

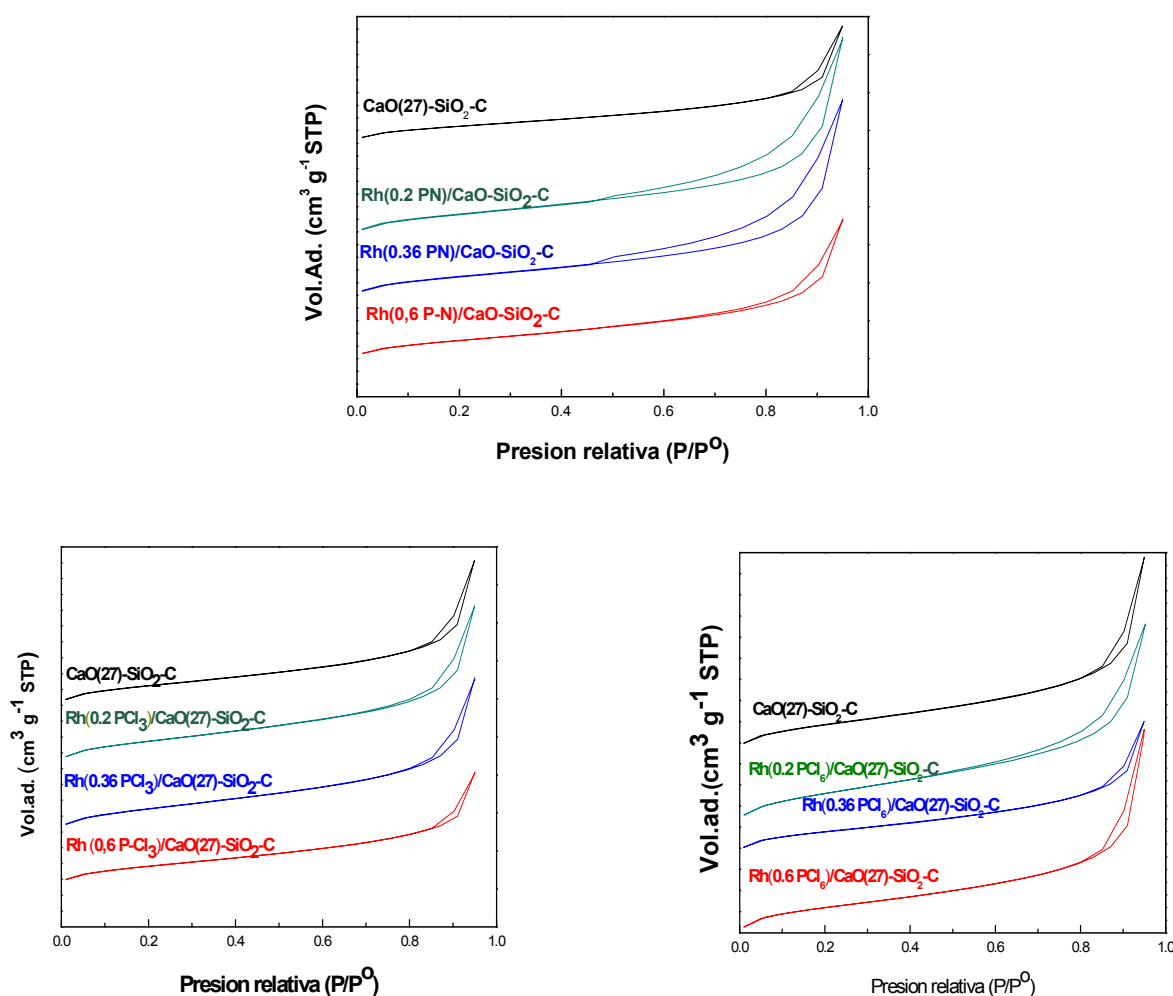


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ del soporte y de las muestras de Rh soportadas, calcinadas y preparadas a partir de las diferentes sales precursoras.

Las isothermas corresponden al tipo II según clasificación de IUPAC [23].. La isoterma de tipo II, corresponde a una adsorción en monocapa-multicapa. Los valores bajos de presión relativa indican un calor de adsorción relativamente alto, es decir, las moléculas se adsorben en una capa de espesor monomolecular hasta cubrir una gran porción de la superficie. Una vez alcanzada la monocapa y saturada la superficie, se produce la adsorción en multicapa y las energías de interacción son inferiores.

En todos los casos, se observa un bucle de histéresis del tipo H3 que son característicos de la adsorción en agregados de partículas en forma de placas,

que Las superficies específicas, calculadas a partir de Brunauer, Emmett y Teller [24] se muestran en la tabla 1.

El valor de la superficie específica del soporte binario CaO(27)-SiO₂-C, disminuye fuertemente después de la impregnación del SiO₂ (S_{BET} 219 m²/g, volumen de poro 319 mm³ g⁻¹ y diámetro de poro de 6.2 nm)) con 27 % p/p de CaO (S_{BET} 85 m²/g). Esto se puede explicar teniendo en cuenta que el soporte binario experimenta cambios estructurales con el agregado de CaO debido a las fases CaO, CaCO₃ y/o Ca₂SiO₄ que se detectan mediante XRD.

Por el contrario, la superficie específica se modifica levemente cuando se impregna el soporte binario (CaO(27)-SiO₂-C) con rodio disminuyendo a medida que aumenta la concentración de rodio en la muestras (desde 0.2 hasta 0.6 %), cuando se utilizan como sales precursoras RhCl₃.3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O. En la serie de catalizadores de rodio, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, la superficie específica aumenta aproximadamente un 10 % al impregnar con 0.2 % y 0.36 % p/p de Rh respecto a la superficie del soporte binario, manteniendo el valor de la superficie del soporte binario cuando se impregna con 0.6 % p/p de Rh.

Tabla.1. Propiedades texturales del soporte binario y de las muestras de Rh soportadas calcinadas.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V(mm ³ g ⁻¹) ^a	dp (nm) ^b
SiO ₂ -C	219		319	6.2
CaO(27)-SiO ₂ - C	85	87	170	8.4
Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO ₂ -C	94	95	248	9.6
Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO ₂ -C	91	90	250	9.6
Rh(0.6 PN)/CaO(27)-SiO ₂ -C	83	85	174	8.7
Rh(0.2 PCl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -C	75	78	154	8.6
Rh(0.36 PCl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -C	75	79	156	8.4
Rh(0.6 PCl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -C	65	66	109	7.7
Rh(0.2 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -C	77	81	147	7.9
Rh(0.36 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -C	67	65	110	7.7
Rh(0.6 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -C	70	64	118	8.3

^aVolumen de poros.

^bdp= 4Vp(N₂)/S_{BET}.

Al representar el volumen adsorbido frente al espesor estadístico de la capa adsorbida t , empleando la ecuación de Hasley [25] se obtiene una línea recta. Si el sólido en estudio es no poroso, se obtiene una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional al área de la muestra, pero si la muestra es mesoporosa los datos del gráfico se desvían hacia arriba a presiones relativas altas y cuyo origen se atribuye a la condensación capilar del adsorbible en poros del sólido, como es el caso de todas las muestras analizadas en esta memoria.

En la figura 18 se representa la cantidad de gas adsorbido frente al espesor t de la capa de nitrógeno adsorbida. Las gráficas son similares para las muestras preparadas con los distintos precursores.

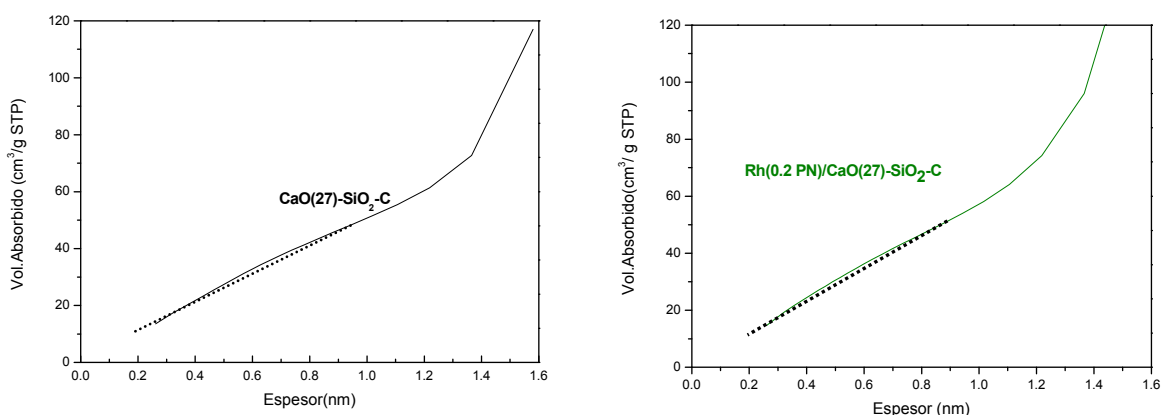


Figura 18. Representaciones de las rectas t del soporte y de la muestra Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-C.

En el caso del soporte binario y de las muestras de Rh soportadas, las representaciones t se pueden ajustar en el tramo 0.2nm -1nm, con coeficientes de regresión aceptables, a rectas, que, extrapoladas, pasan por el origen, lo cual confirma la ausencia de microporos. A partir de las pendientes de las rectas se calculan valores correspondientes a las superficies externas de las distintas muestras, S_{ext} , que como se puede apreciar coinciden con las determinadas por el método BET, lo cual confirma la mesoporosidad de estas muestras.

3.2.2. Reducción a temperatura programada de las muestras de Rh soportadas sobre el óxidos binario CaO(27)-SiO₂

Se ha analizado también, la reducibilidad de los catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6 % preparados a partir de las diferentes sales precursoras de rodio.

- Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6

Los perfiles de estos tres catalizadores se muestran en la figura 19.

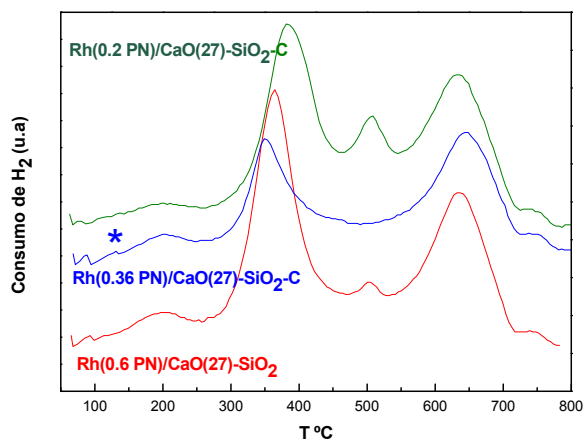


Figura 19. Perfiles TPR de los catalizadores $\text{Rh}(X \text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $X= 0.2, 0.36$ y 0.6 .

A baja temperatura se detecta un débil consumo de H_2 para uno de los catalizadores (indicado con *) que debería corresponder al pico de reducción de Rh^{3+} a Rh^0 . Este debería aparecer como un pico muy agudo a una temperatura de ≈ 150 °C.

Sin embargo, se observan otros dos o tres picos a mayor temperatura con máximos entre 330 °C- 380 °C, 500 °C y 630 - 680 °C y con consumos de H_2 que corresponden a relaciones $\text{H}_2/\text{Rh}^{3+}$ mucho mayores que 1.5 .

El pico a 330 °C- 380 °C podría ser asignado a la desorción de agua según Irusta y col. [26]. Estos autores han mostrado que es posible eliminar este pico para catalizadores $\text{Rh}(0.6)/\text{La}_2\text{O}_3(27)\text{-SiO}_2$, repitiendo las medidas de TPR sobre las muestras pre-tratadas en atmósfera de oxígeno a 550 °C, y observar sólo un pico a 147 °C, con un consumo total de hidrógeno correspondiente a una relación $\text{H}_2/\text{Rh}^{3+}= 1.5$ debida a la reducción de Rh^{3+} a Rh^0 . El pico a 630 °C- 680 °C podría corresponder a carbonato de calcio que se descompone a dióxido de carbono, el cual puede reaccionar con el H_2 para producir metano [27]. El pico a 500 °C que se observa en las muestras $\text{Rh}(X \text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $X=0.2$ y 0.6 podría deberse a la reducción de los nitratos.

-Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6

En el perfil de reducción de la muestra con un porcentaje de Rh 0.6% se detecta un pico muy ancho e intenso a 500 °C con un hombro a 330 °C y un pico débil a 650 °C (figura 20).

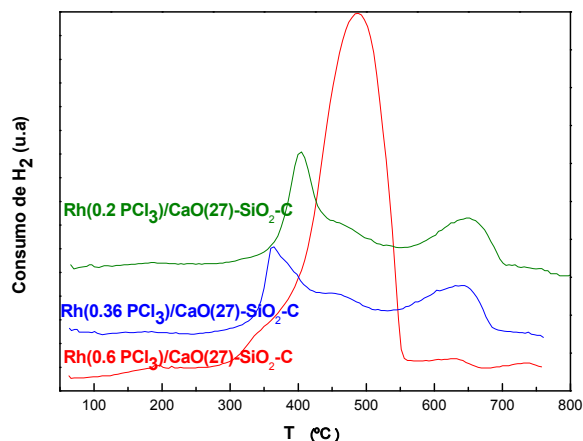


Figura 20. Perfiles TPR de los catalizadores Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6.

Dicha muestra tardó cierto tiempo en analizarse. Sin embargo, los perfiles de reducción de las otras dos muestras, Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2 y 0.36, que se mantuvieron en atmósfera de nitrógeno, antes de realizar la reducción, muestran una mejor resolución de los picos (figura 20.). Los picos a 330-390 °C, 490 °C y 660 °C podrían asignarse como en caso de las muestras Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C a la desorción de agua, la reducción de nitratos y la reducción de CO₂ a metano, respectivamente.

- Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6

El análisis TPR de la muestra con 0.2 % en peso de Rh se realizó después de cierto tiempo de haberse preparado la misma y por tanto en el perfil de reducción se observa un pico muy ancho e intenso con un gran consumo de H₂ debido a la descomposición del carbonato de calcio (figura 21).

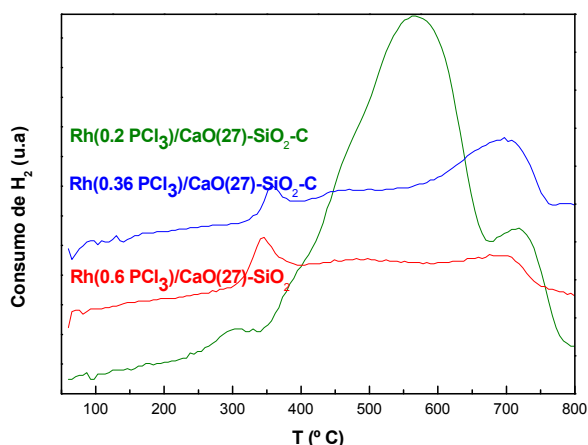


Figura 21. Perfiles TPR de los catalizadores $\text{Rh}(X \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $X= 0.2, 0.36$ y 0.6 .

Mientras que los análisis TPR de las muestras con las otras dos concentraciones se hicieron sobre las muestras pre-tratadas siguiendo el protocolo indicado en la sección 2.4.4 de materiales y métodos. Así, al oxidarse las muestras nuevamente en atmósfera de oxígeno durante 1 h y mantenerse en atmósfera de nitrógeno, antes de realizar el análisis de reducción se logra resolver los picos y disminuir el consumo de H_2 significativamente debido a la descomposición del carbonato de calcio a dióxido de carbono.

Como en el caso de las muestras preparadas con precursores nitrato de rodio y cloruro de rodio trihidratado, los picos a $330\text{-}350$ °C y $700\text{-}720$ °C se pueden asignar a la desorción de agua y a la reducción de dióxido de carbono a metano.

3.2.3. Espectroscopia infrarroja

-Soporte SiO_2

El espectro FTIR del SiO_2 (figura 22) se puede dividir en tres tipos de bandas principales. La banda a $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ se origina a partir del movimiento de balanceo (“rocking”) de los átomos oxígeno puenteados perpendicularmente al plano Si-O-Si (figura III.13 (a) y (b)). La banda a $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ se asigna al movimiento de flexión (“bending”) del átomo de oxígeno a lo largo de la bisectriz

del grupo puente Si-O-Si (figura III.13 (c) y (d)) y la banda de más alta energía a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye al modo de tensión (“stretching”) asimétrico de los grupos Si-O-Si que involucran principalmente el movimiento del oxígeno a lo largo de la dirección Si-Si (figura 23 (e) y (f)) [28].

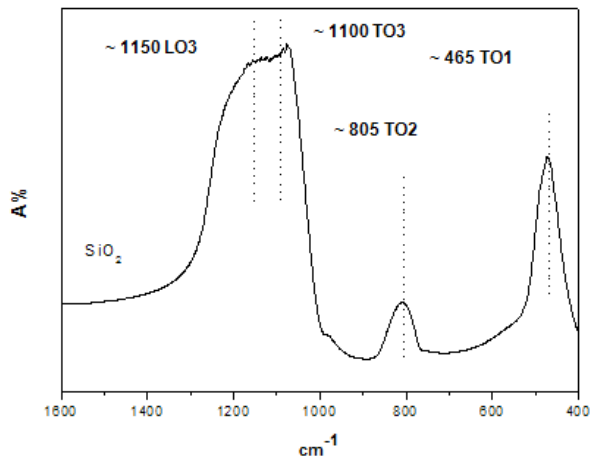


Figura 22. Espectro FTIR del SiO₂.

Estos modos corresponden a los modos de vibración denominados “transversales ópticos” TO1, TO2 y TO3, respectivamente.

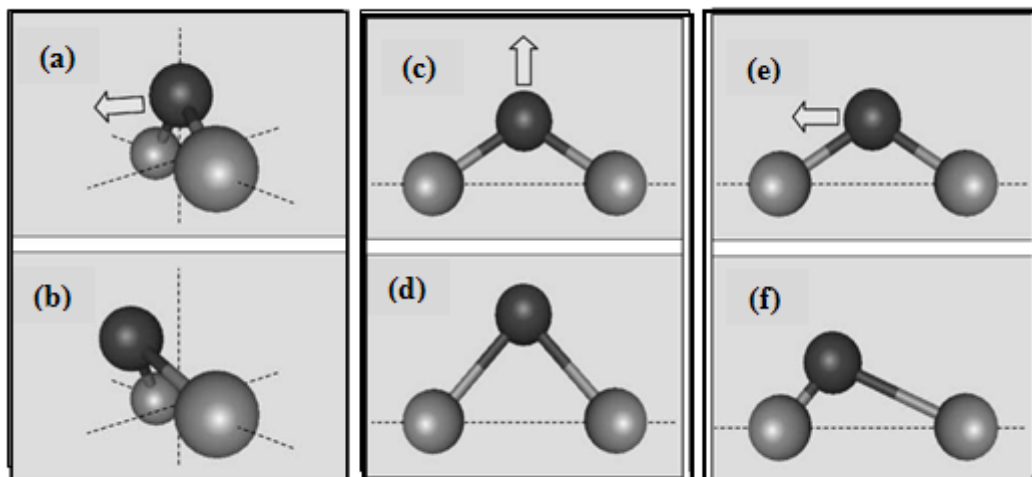


Figura 23. Representación esquemática de los movimientos vibracionales de los átomos de oxígeno (negro) con respecto a los átomos de silicio puenteados (gris): (a)-(b) movimiento de balanceo, (c)-(d) movimiento de flexión y (e)-(f) movimiento de tensión asimétrico.

Una característica importante del espectro infrarrojo del SiO₂ es el desdoblamiento longitudinal (LO) de los modos de vibración transversal (TO). Este desdoblamiento ha sido asignado a acoplamientos de largo alcance [29-31].

Los tres modos de vibración transversales (TO) presentan desdoblamiento transversal – longitudinal óptico (TO-LO). Los desdoblamientos TO-LO son, para el modo de balanceo TO1 (457) - LO1 (507) cm⁻¹, para el modo de flexión TO2 (820) – LO2 (810) cm⁻¹ y para el modo de tensión asimétrico TO3 (1070) – LO3 (1250) cm⁻¹, respectivamente. Los modos LO1 y LO2 son inactivos en infrarrojo mientras el modo LO3 es activo. La activación de este modo parece ser debida a la dispersión de la radiación IR en los poros de la muestra [32].

En el espectro FTIR del SiO₂ de la figura 22 el modo TO3 muestra un hombro a ~ 1150 cm⁻¹ que se asigna al modo LO3.

-Soporte óxido binario y muestras de Rh soportadas

Sin embargo, en el espectro FTIR del soporte binario CaO(27)-SiO₂-C y de los catalizadores Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6 (figura 24) se observa el siguiente comportamiento: la banda de menor energía a ~ 465 cm⁻¹ (modo TO1) se hace asimétrica al pasar del SiO₂ al soporte binario. Así, en éste (CaO(27)-SiO₂-C) la banda correspondiente al modo TO1 se ha descompuesto en dos picos, el primero que se asigna a TO1 (~ 465 cm⁻¹) y el segundo, que se desarrolla en el lado de alta energía de la banda, que se puede adscribir al modo LO1 (~ 515 cm⁻¹). Este modo es inactivo en el espectro infrarrojo de la sílice pero puede activarse en el caso de una fuerte distorsión de los tetraedros SiO₄ debido a la adición de CaO a la sílice. Los espectros de los catalizadores, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6, son similares al del soporte binario.

Los cambios más importantes en los espectros de la figura 24 se observan en la zona de la banda de más alta energía a ~ 1100 cm⁻¹ correspondiente al modo de tensión asimétrico de los grupos Si-O-Si. En la figura 24 se observa que, al disminuir la concentración de Rh en el catalizador, aumenta la intensidad del modo LO3 (~ 1220 cm⁻¹) relativa a la intensidad del pico TO3 (~ 1100 cm⁻¹), este comportamiento puede ser debido a un aumento de la dispersión de la

radiación IR dentro de los poros de la muestra como consecuencia del aumento de la superficie específica de los catalizadores a medida que disminuye su contenido en Rh. Asimismo, aparecen nuevos picos en el intervalo espectral de 850-1200 cm^{-1} en el espectro del soporte binario y de las muestras Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.2, 0.36 y 0.6. Estos picos podrían originarse en las vibraciones de tensión simétrica de las unidades “SiO₄” que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puenteados y se podrían asignar a la despolimerización de la red de la sílice debido a la presencia de CaO [33].

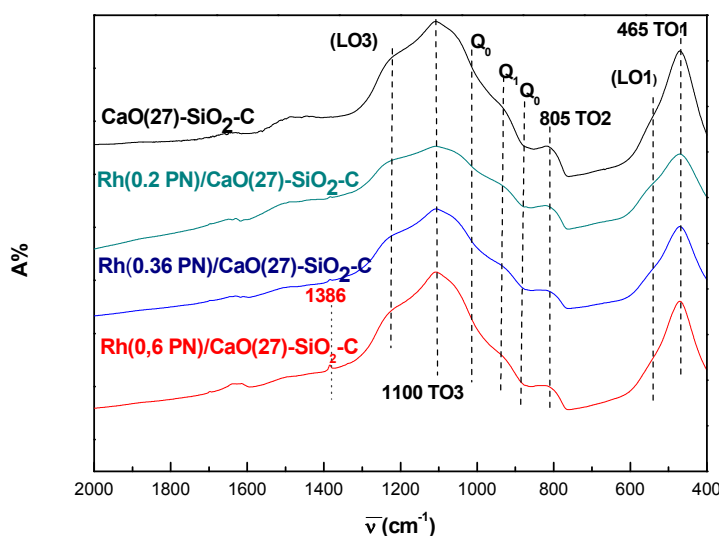


Figura 24. Espectros FTIR del soporte binario CaO(27)-SiO₂-C y de los catalizadores Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6. Q_n= unidades “SiO₄” que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puenteados.

No se observa ningún cambio en la banda correspondiente al modo TO2 de flexión del átomo de oxígeno a lo largo de la bisectriz del grupo puente Si-O-Si al pasar del soporte binario a los catalizadores.

Además de las bandas del SiO₂, en el catalizador con mayor contenido de Rh, Rh(0.6 PN)/CaO(27)-SiO₂-C, aparece un pico a en la zona de 1400 cm^{-1} que corresponde a la tensión asimétrica del carbonato.

Los espectros infrarrojo de las muestras Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C y Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6 se asemejan también al del soporte binario (figuras 25 y 26) .

En ambos tipos de catalizadores se observa además una banda ancha en la zona de 1400-1500 cm⁻¹ y picos a 874 cm⁻¹ y 805 cm⁻¹ debidos a los modos de tensión asimétrica (ν₃), deformación fuera del plano (ν₂) y deformación angular asimétrica (ν₄), respectivamente, de especies carbonato. Estos se hacen más intensos en el caso de Rh (X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 0.36 y 0.6.

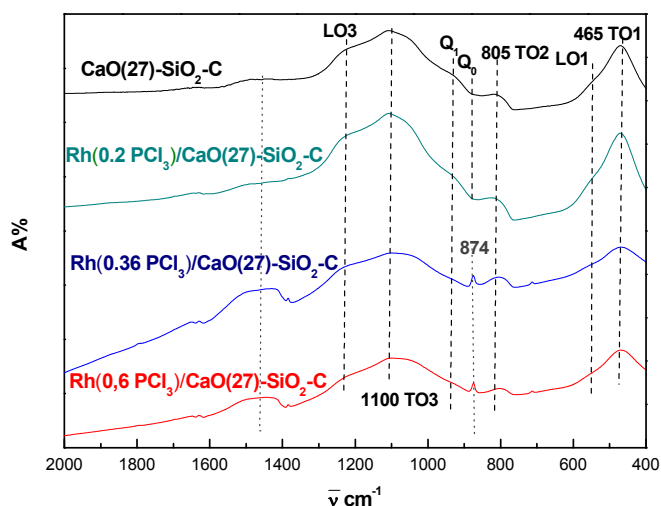


Figura 25. Espectros FTIR del soporte binario CaO(27)-SiO₂-C y de los catalizadores Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6. Q_n= unidades “SiO₄” que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puentados.

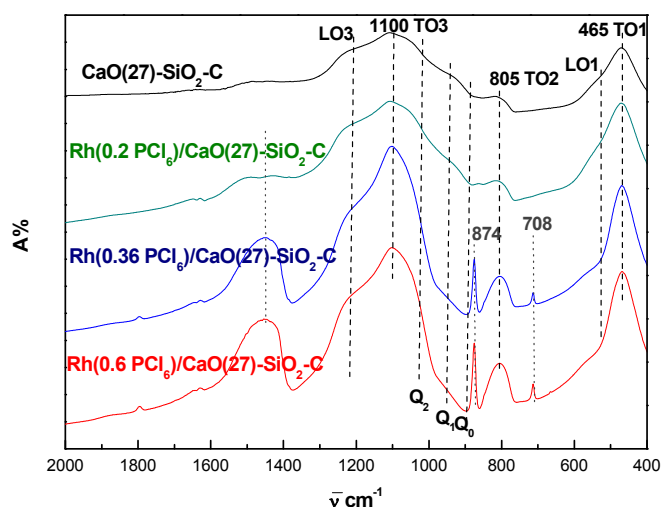


Figura 26. Espectros FTIR del soporte binario $\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$ y de los catalizadores $\text{Rh}(X \text{ PCI}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $X=0.2, 0.36$ y 0.6 . Q_n = unidades “ SiO_4 ” que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puentados.

3.2.4. Difracción de rayos-X

-Soporte óxido binario y muestras de Rh soportadas

Los difractogramas del soporte binario y de los catalizadores, $\text{Rh}(X \text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $\text{Rh}(X \text{ PCI}_3)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$ y $\text{Rh}(X \text{ PCI}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $X= 0.2, 0.36$ y 0.6 se muestran en las figuras 27, 28 y 29, respectivamente. Los difractogramas de los tres tipos de muestras son similares en el intervalo 2θ analizado y muestran un ensanchamiento en la zona de 2θ comprendida entre 25 y 38° , respecto al difractograma de la sílice (no mostrado). Dicho ensanchamiento podría corresponder a la formación incipiente de las fases cristalinas CaO , Ca_2SiO_4 y/o CaCO_3 , respectivamente [JCPDS 37-1497, JCPDS 31-298, JCPDS 5-586].

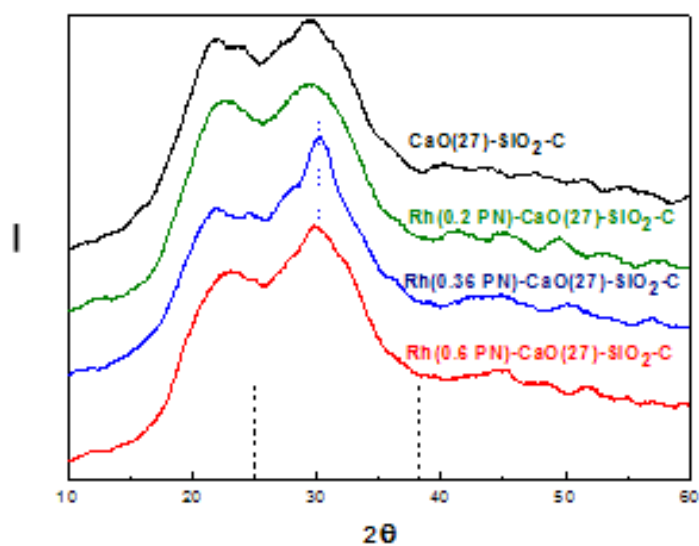


Figura 27. Difractogramas del soporte binario y de los catalizadores Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6.

En particular, en el difractograma del catalizador Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO₂-C se observa la aparición de un pico a $2\theta=29.8^\circ$ que correspondería a CaCO₃ cristalino (JCPDS 5-586, 0.2995 nm para $2\theta=29.8^\circ$).

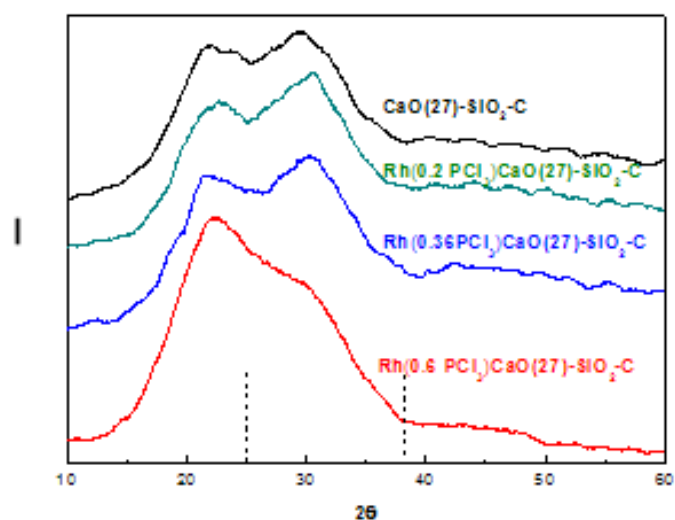


Figura 28. Difractogramas del soporte binario y de los catalizadores Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6. La formación de esta fase no se detecta en los catalizadores Rh(X PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-C y Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6 (figuras 28 y 29).

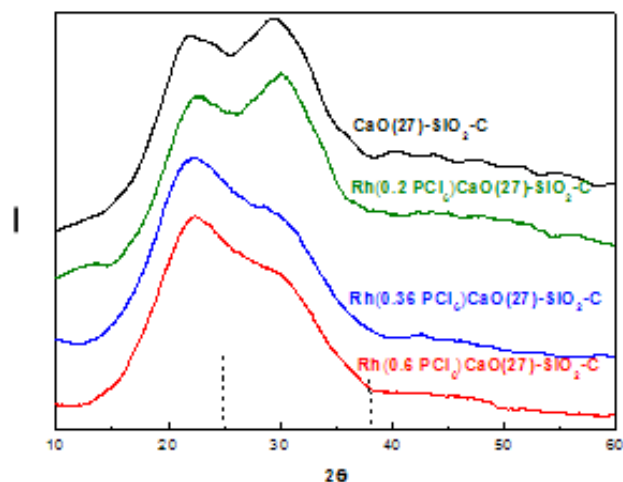


Figura 29. Difractogramas del soporte binario y de los catalizadores Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6.

3.3. Caracterización de las muestras reducidas

3.3.1. Superficie específica y porosidad

La isoterma de los catalizadores de rodio reducidos es del tipo II, al igual que la de las muestras calcinadas, con un bucle de histéresis H3. En la figura 30 se muestra a modo de ejemplo, la isoterma de catalizador Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)SiO₂-R

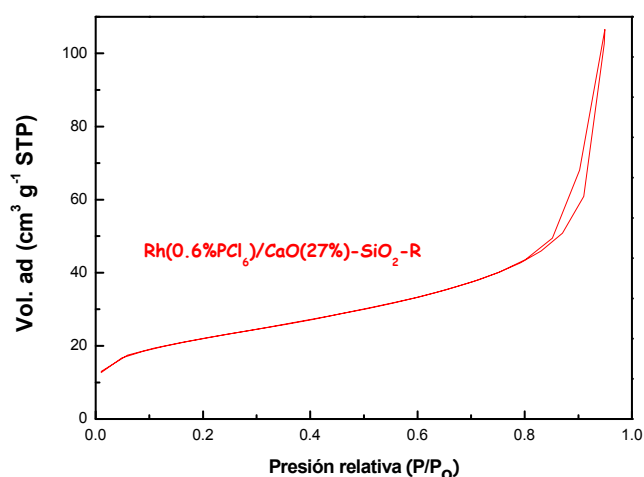


Figura 30. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C del catalizador Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R.

En la tabla 2 se presentan las propiedades texturales del catalizador Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂ calcinado y reducido.

Tabla 2. Propiedades texturales del catalizador Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂ calcinado y reducido.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V(mm ³ g ⁻¹) ^a	dp (nm) ^b
Rh(0.6 PCl ₆)/CaO(27)SiO ₂ -C	70	64	118	8.3
Rh(0.6 PCl ₆)/CaO(27)SiO ₂ -R	74	66	152	10.1

^aVolumen de poros.

^bdp= 4V_p(N₂)/S_{BET}.

En el caso de las muestras reducidas, de igual forma que las muestras calcinadas, las representaciones t se pueden ajustar, con coeficientes de regresión, a rectas que extrapoladas pasan por el origen, lo cual confirma la ausencia de microporos (ver figura 18). Los datos del gráfico se desvían hacia arriba a presiones relativas altas lo cual indica la presencia de mesoporos.

3.3.2 Difracción de rayos-X

Los difractogramas XRD de los catalizadores después de la reducción a 500 °C son similares a lo de los catalizadores de Rh calcinados, detectándose solamente un ensanchamiento en la región 2θ comprendida entre 25-38°, al igual que en las muestras calcinadas (no mostrados).

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

- Soporte óxido binario CaO(27)-SiO₂

En la figura 31 se muestran las micrografías HRTEM del soporte binario CaO(27)-SiO₂-R. No se pueden diferenciar por esta técnica los dos componentes de este soporte (CaO y SiO₂). Tampoco se observa ninguna forma cristalina, por lo cual el CaO y el SiO₂ son amorfos en este soporte, como se observa en las micrografías. No se aprecia ningún cambio de contraste en el soporte, lo cual nos indica que la estructura es aparentemente homogénea.

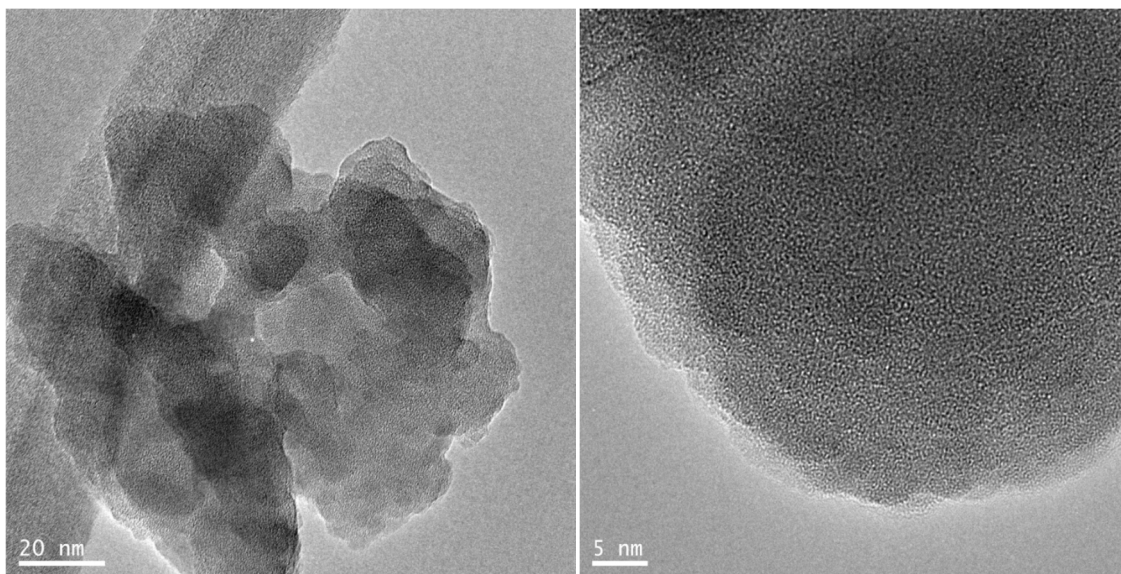


Figura 31. Micrografía HRTEM de CaO(27)-SiO₂-R.

- Muestras de Rh soportadas

Las partículas de Rh y las estructuras nanocristalinas en los catalizadores reducidos, Rh(X PY)/CaO(27)SiO₂-R, X=0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh, fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Se han analizado las tres formulaciones de los catalizadores preparados a partir de la sal precursora nitrato de rodio mediante HRTEM. Para los catalizadores preparados a partir de las sales precursoras, RhCl₃.3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O, sólo se presentan los análisis HRTEM de los catalizadores que han resultado ser activos y estables durante la reacción de reformado seco de metano en reactor convencional de lecho fijo.

En la micrografía del Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R (figura 32) no se han podido detectar las partículas de Rh debido a la falta de contraste y de resolución del TEM ya que las partículas de menos de 1 nm no se verían.

Si las partículas son muy pequeñas es muy probable que el Rh esté bien disperso y no existan aglomeraciones.

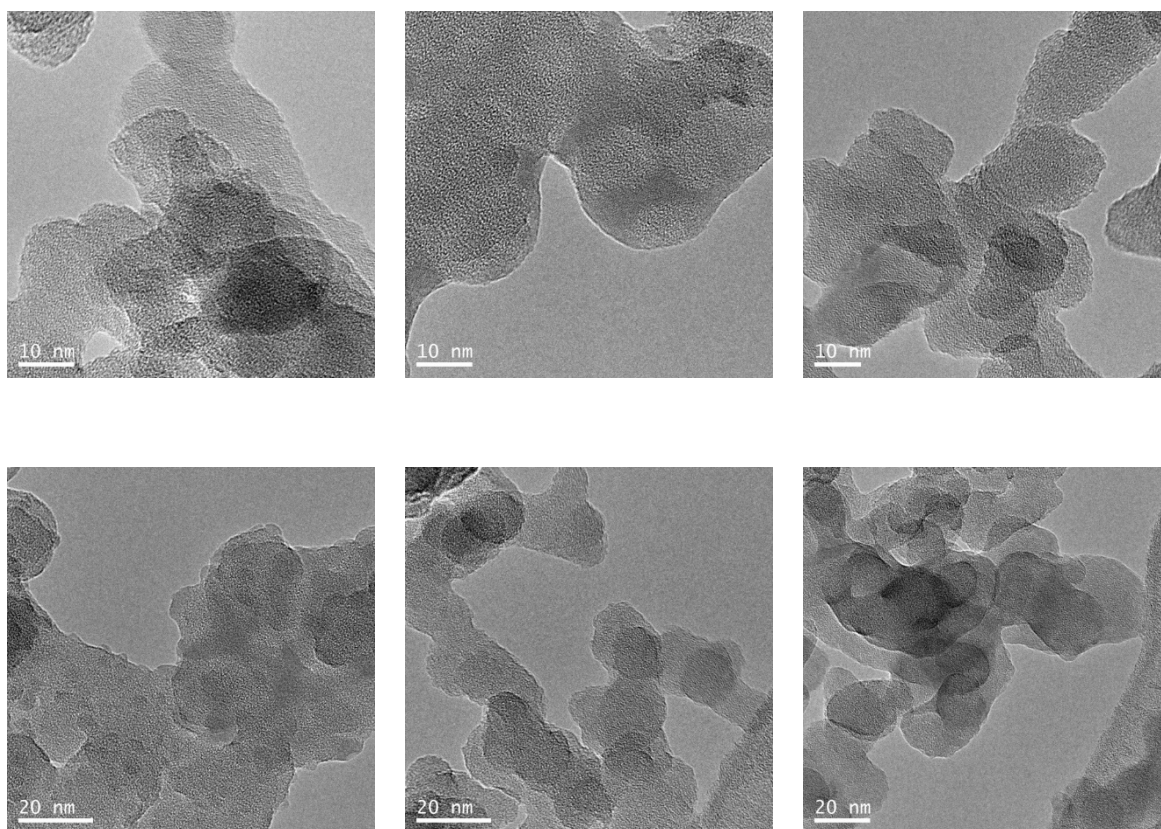


Figura 32. Micrografías HRTEM de Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R.

Los catalizadores de Rh, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 y 0.6 (figuras 33 y 34) son muy heterogéneos y presentan, en su mayoría, zonas donde no se detectan partículas de Rh. Por otra parte, debido a la falta de contraste y de resolución del TEM partículas de menos de 1 nm no se verían. Pero el hecho más importante que se refleja en las fotografías TEM es que ambos catalizadores presentan grandes extensiones donde no hay partículas (fotos A en ambos catalizadores). Además, las pocas partículas que hay en el catalizador están situadas en zonas de alta densidad (fotos B en ambos catalizadores). Estas partículas son de tamaño relativamente pequeño.

Las micrografías C y D corresponden a un análisis de mayor resolución de las zonas de alta densidad de partículas de rodio.

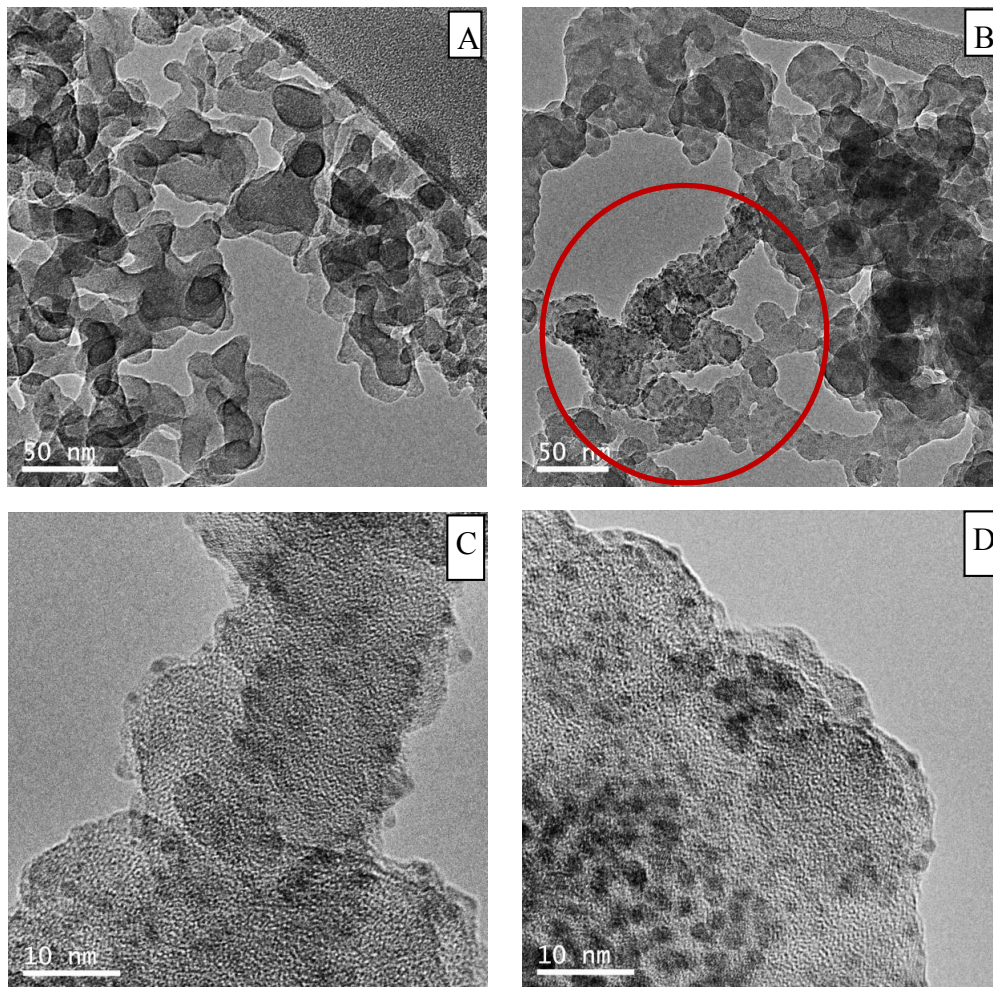


Figura 33. Micrografía HRTEM de Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO₂. de alta densidad de partículas de Rh.

- A) y B) Reducido, círculo rojo indica zona de alta densidad de partículas de rodio.
- C) y D) Reducido, micrografías de mayor resolución de la zona B, de mayor densidad de partículas de Rh.

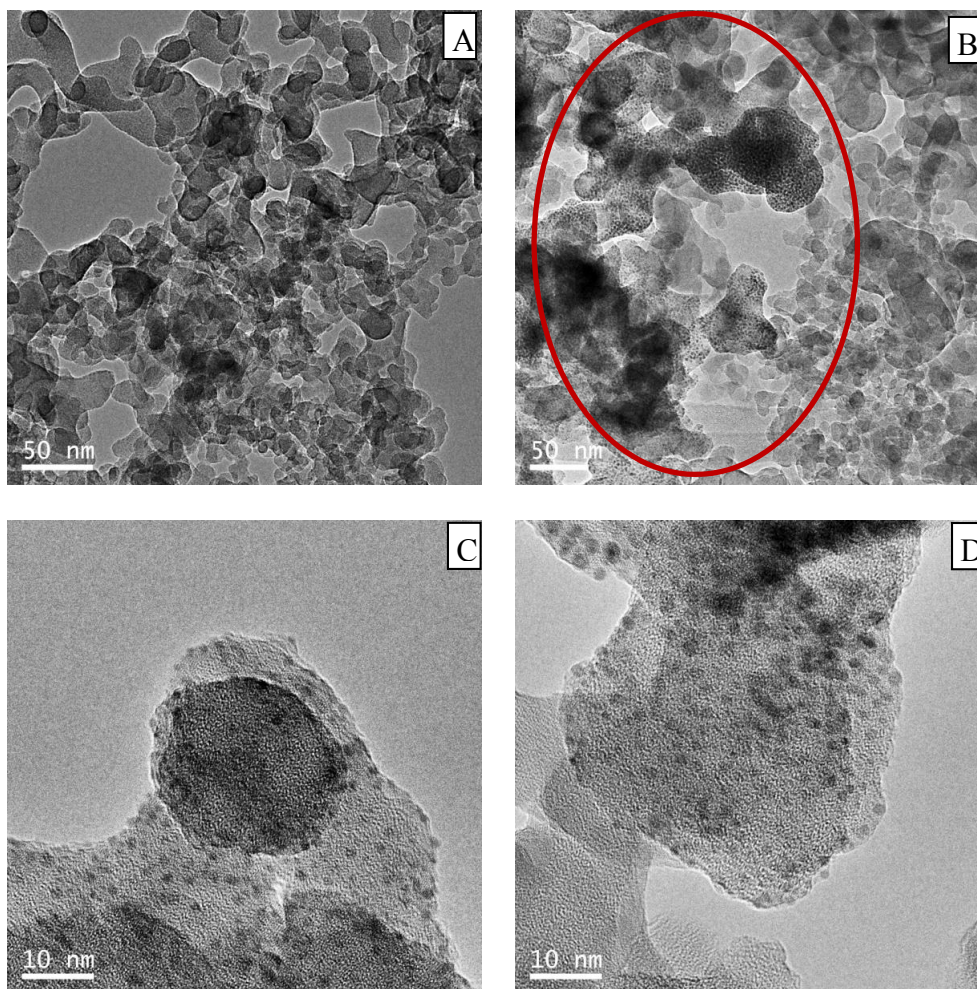
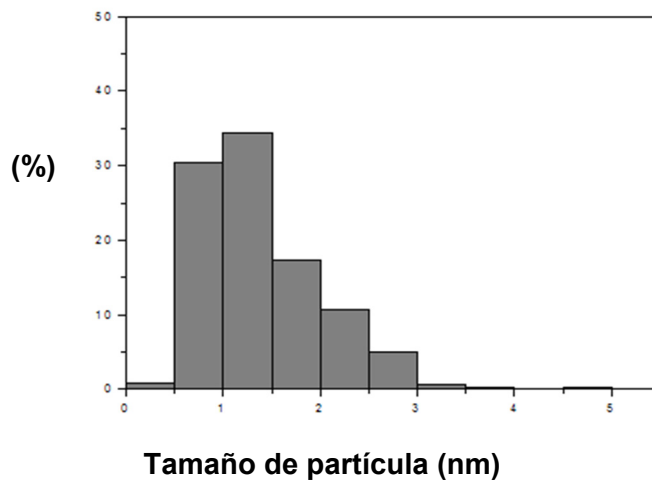


Figura 34. Micrografía HRTEM de Rh(0.6 PN)/CaO(27)-SiO₂. de alta densidad de partículas de Rh.

A) y B) Reducido, círculo rojo indica zona de alta densidad de partículas de rodio.

C) y D) Reducido, micrografías de mayor resolución de la zona B, de mayor densidad de partículas de Rh.

El conteo de las partículas de Rh en estos catalizadores da un tamaño de partícula muy próximo.

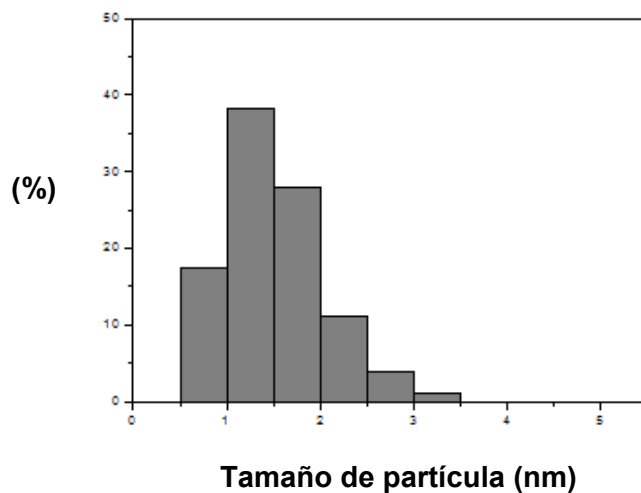


Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO₂-R

Número de partículas contadas= 110

Tamaño medio= 1.4 nm

Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio
(ver sección 2.4.5d)= 2.0 nm



Rh(0.6 PN)/CaO(27)-SiO₂-R

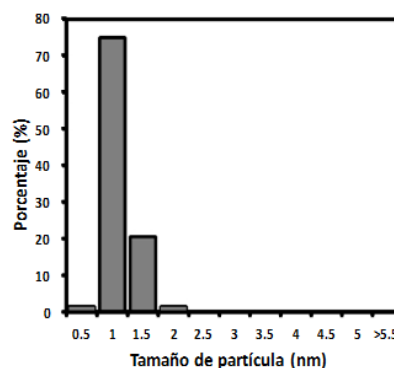
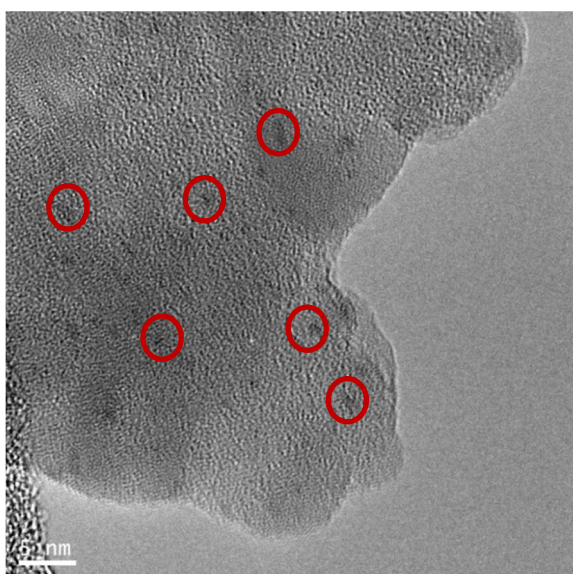
Número de partículas contadas=338

Tamaño medio= 1.5 nm

Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio
(ver sección 2.4.5d)= 1.9

Pero un análisis detallado de la distribución de tamaño de partícula (ver los histogramas de distribución de tamaños) nos muestra que el catalizador Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO₂-R presenta mayor porcentaje de partículas pequeñas respecto al catalizador Rh(0.6 PN)/CaO(27)-SiO₂-R.

La micrografía del Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R (figura 35) muestra partículas de Rh, pero la definición de dichas partículas no es muy precisa. Se ha realizado el conteo de las partículas de Rh obteniendo un tamaño medio de 0.9 nm, este tamaño nos indica que, a priori, el Rh está bien disperso en la superficie del catalizador y no existen aglomeraciones.



Número de partículas contadas= 68

Tamaño medio= 0.9 nm

Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio (ver sección 2.4.5d)= 1.7 nm

Figura 35. Micrografía HRTEM de Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R. Partículas de Rh en círculos rojos.

La dispersión del Rh en este catalizador fue posible estimarla a partir del tamaño medio de partícula metálica empleando la siguiente expresión:

$$d_p [nm] = \frac{v_m \cdot 6}{a_m \cdot D} \tag{15}$$

donde, d_p es el tamaño de partícula área media metálica en nanómetros, D es la dispersión metálica, v_m es el volumen ocupado por un átomo en el seno del metal en nm³ y a_m es el área ocupada por un átomo metálico de la superficie en nm²; para el rodio los dos últimos parámetros poseen un valor de $1.378 \cdot 10^{-2}$ nm³

y $7.58 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$, respectivamente. Así, se determina un valor de dispersión de 0.64.

Además, en este catalizador se han distinguido algunas estructuras cristalinas, como se muestran en las micrografías de la figura 36

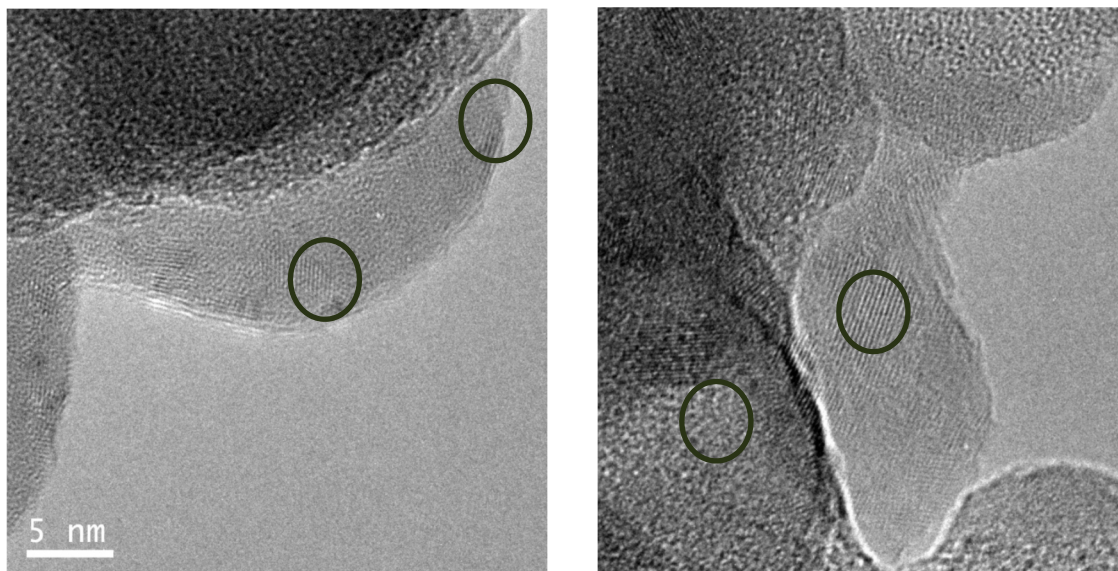


Figura 36. Micrografías HRTEM de Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R. Estructuras cristalinas en círculos verdes.

Se ha podido realizar una estimación de la distancia interplanar con un valor próximo a 0.25 nm. Este valor es próximo al calculado para las reflexiones del CaO (0.24052 nm para $2\theta=37.35^\circ$, $I=100$), CaCO₃ (0.2468 nm para $2\theta=36.37^\circ$, $I=15$; 0.2995 nm para $2\theta=29.8^\circ$, $I=100$) y Ca₂SiO₄ (0.2768 nm para $2\theta=32.32^\circ$, $I=90$) cuya formación incipiente podría ocurrir teniendo en cuenta que la banda observada en el difractograma de RX de este sólido es bastante ancha (2θ entre 25-38°). Podemos suponer que esta estructura cristalina debería ser CaO, que al encontrarse en mayor proporción forma fases cristalinas en este sólido.

Para intentar dilucidar la distribución del CaO sobre la SiO₂, y para intentar ver el Rh, y si el método de preparación del catalizador ha sido el correcto, se utilizó el equipo HRTEM en modo barrido.

El modo STEM es menos preciso que el modo TEM y en las fotografías tampoco se puede diferenciar entre SiO₂ y CaO. Las partículas de Rh tampoco se pueden observar debido a su pequeño tamaño y bajo contenido (figura 37).

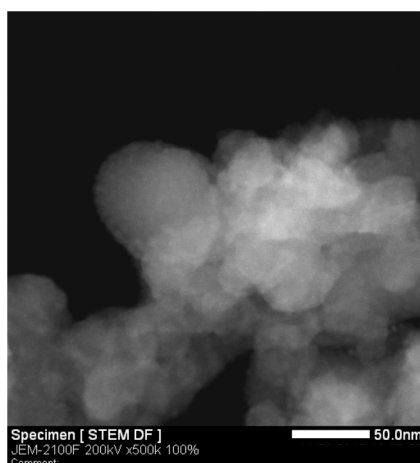


Figura 37. Micrografía de Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R en modo STEM.

La información que podemos obtener usando este modo se basa en la posibilidad de analizar la composición de un área seleccionada con el detector EDX. Los resultados del análisis de Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R se muestran en la figura 38.

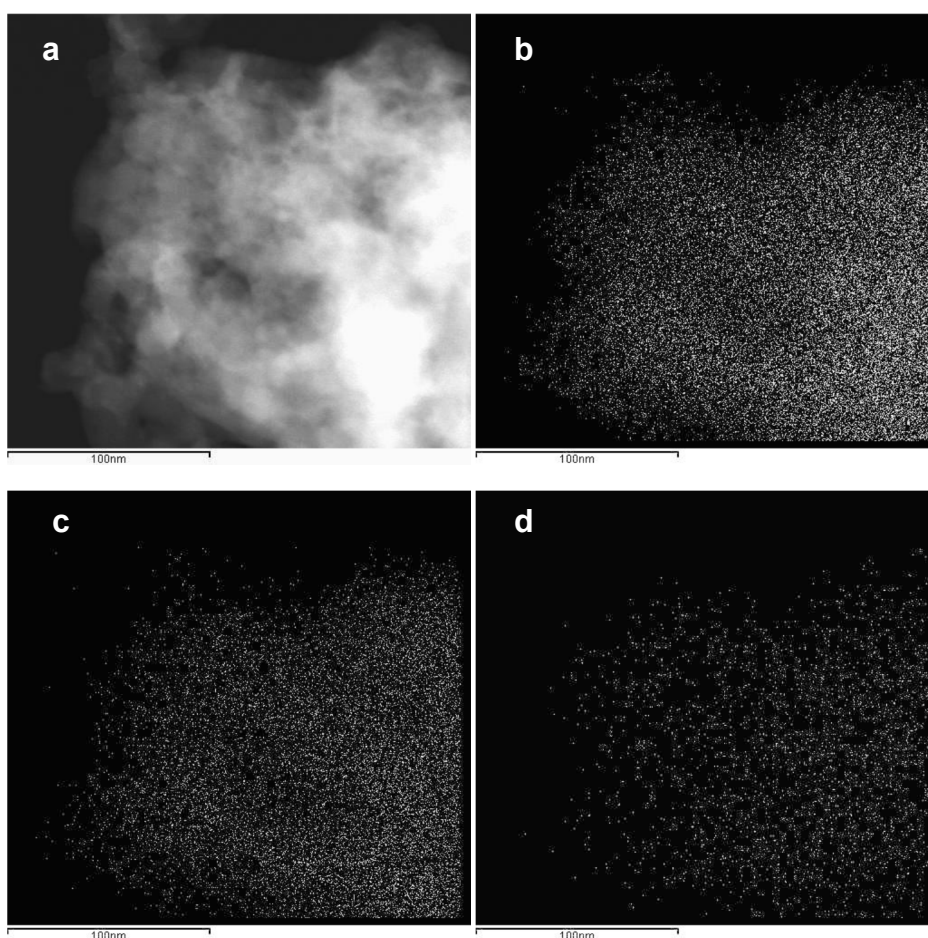


Figura 38. a) área seleccionada para el “mapping” del Rh(0.6 PCl₃)CaO(27)-SiO₂-R, b) “mapping” del oxígeno, c) “mapping” del silicio y d) “mapping” del calcio.

Los resultados revelan que no existen zonas preferentes donde el CaO se aglomere, sino que éste está uniformemente distribuido sobre la SiO₂ en este catalizador.

El análisis elemental (AEM) realizado mediante EDX para el Rh(0.6 PCI₃)/CaO(27)-SiO₂-R se muestra en la figura 39. En el espectro EDX obtenido para la muestra vemos la presencia de Rh, pero con picos de baja intensidad. De la intensidad de los picos podemos obtener los porcentajes atómicos que se muestran en la tabla.

La relación atómica teórica Si/Ca para esta muestra es de 2.5 y la relación encontrada para este catalizador según el análisis EDX es de 3.0, bastante cercano al valor teórico, lo cual indica que el reparto de CaO en la superficie es bastante homogéneo y no existen zonas preferenciales donde hay concentración de CaO.

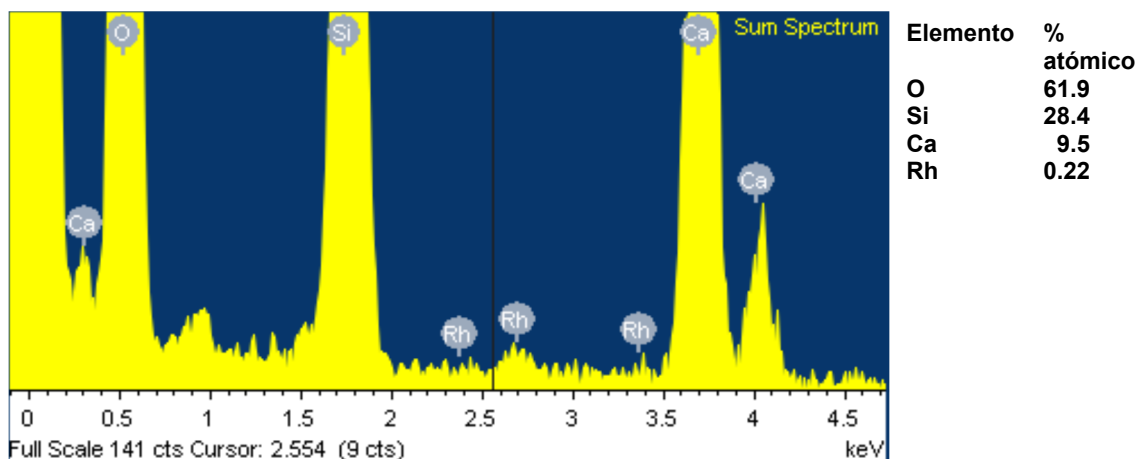
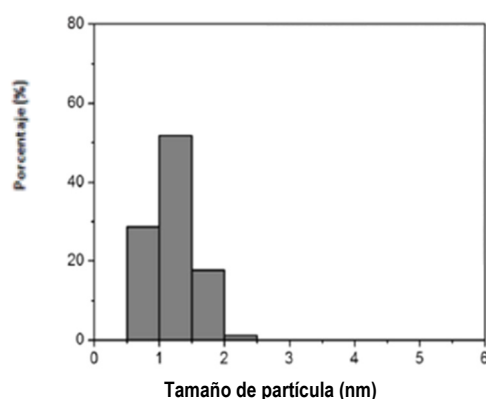
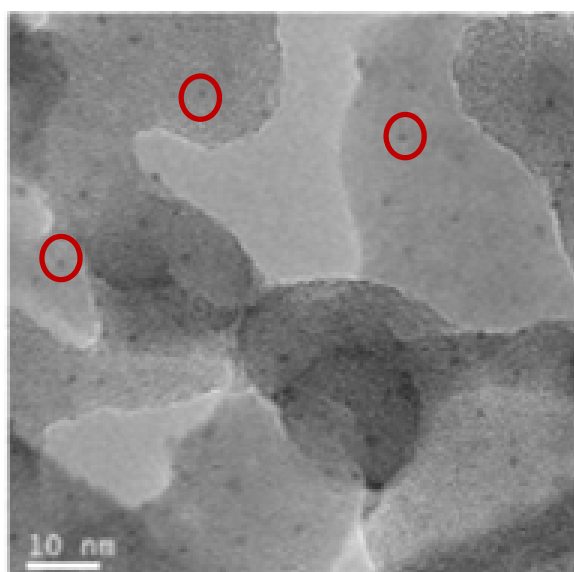


Figura 39. Espectro EDX del Rh(0.6 PCI₃)/CaO(27)-SiO₂-R.

La micrografía del Rh(0.36 PCI₆)/CaO(27)-SiO₂-R se muestra en la figura 40. El tamaño de partícula de Rh es muy pequeño y difícil de medir porque no hay buen contraste, pero haciendo una estimación se ha calculado el tamaño medio con la media aritmética, obteniendo un valor de 1.1 nm; este tamaño indica que a priori el Rh está bien disperso en la superficie del catalizador y no existen aglomeraciones.

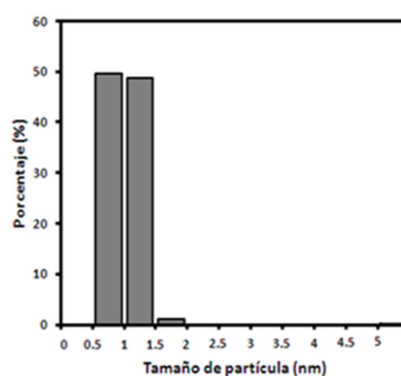
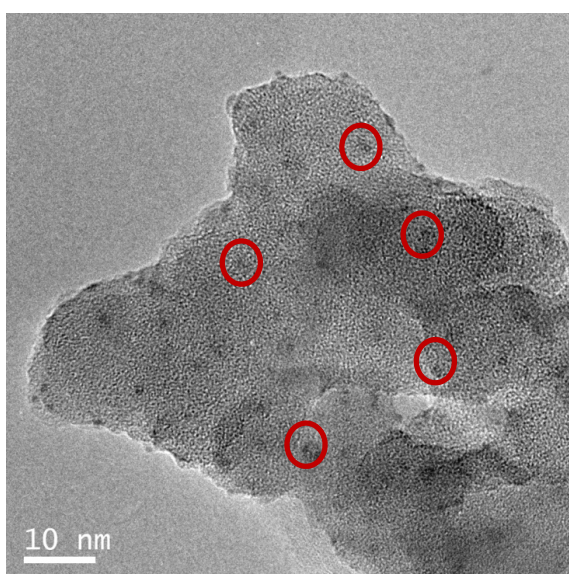


Número de partículas contadas = 57
 Tamaño medio de partícula= 1.1 nm
 Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio (ver sección 2.4.5d)= 1.4 nm

Figura 40. Micrografía HRTEM de Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R. Partículas de Rh en círculos rojos.

La micrografía de Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R (figura 41) muestra más partículas de Rh. En las fotografías se observa que el catalizador presenta una buena dispersión de las partículas de Rh con un tamaño en torno a 1nm.

Como ocurre con el catalizador con un 0.36 % en peso de Rh, el CaO no se diferencia respecto al soporte (SiO₂) por TEM convencional y el contraste de las partículas de Rh respecto al soporte es pequeño lo cual no permite obtener fotografías de mayor resolución.



Número de partículas contadas = 248
 Tamaño medio= 1.0 nm
 Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio (ver sección 2.4.5d)= 1.6 nm

Figura 41. Micrografía HRTEM de Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R. Partículas de Rh en círculos rojos.

La dispersión de ambos catalizadores fue posible estimarla a partir del tamaño medio de partícula metálica empleando la ecuación (15), dando los valores de 0.78 y 0.68 para los catalizadores con 0.36 % y 0.6 % de Rh, respectivamente, preparados a partir del precursor $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En relación a la estructura nanocrystalina, en ninguna de las imágenes fue posible detectar alguna fase cristalina o diferenciar entre el SiO_2 y el CaO .

3.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos.X

El análisis XPS de los catalizadores $\text{Rh}(\text{X PY})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$, $\text{X}=0.2, 0.36$ y 0.6 y $\text{PY} =$ sal precursora de Rh, después de la reducción *in situ* en el espectrómetro, ha sido realizado para determinar la variación de las concentraciones atómicas superficiales, en particular la del Rh, y para intentar determinar la naturaleza del enlace superficial que involucra al Ca. Sólo se presentan los resultados para los catalizadores reducidos que demostraron ser estables después del test convencional de larga duración.

Las relaciones atómicas fraccionarias XPS se muestran en la tabla 3.

Se han analizado las zonas espectrales correspondientes a C 1s, O 1s, Si 2p, Ca 2p y Rh 3d no habiéndose encontrado diferencias significativas en las energías de enlace entre las diferentes muestras.

Tabla 3. Concentraciones atómicas fraccionarias^a XPS para las muestras reducidas $\text{Rh}(\text{X PY})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$, $\text{X}=0.2, 0.36$ y 0.6 y $\text{PY} =$ sal precursora de Rh ($\text{N} = \text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cl}_3 = \text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cl}_6 = (\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Muestra	Rh	Ca	Si	O ₅₃₂ ^b	O ₅₃₀ ^c	C ₂₈₃ /Si	O ₅₃₂ /Si	CO ₃ ⁼ /Si
Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.0011	0.08	0.38	0.45	0.08		1.18	0.008
Rh(0.6 PCl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.0021	0.09	0.35	0.46	0.10	-	1.30	0.011
Rh(0.36 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.0015	0.09	0.40	0.45	0.07	-	1.10	0.009
Rh(0.6 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.0032	0.08	0.40	0.45	0.07	-	1.10	0.009

^a Composición atómica fraccionaria = $li / (I_{\text{Ca}} + I_{\text{O}} + I_{\text{Si}} + I_{\text{Rh}})$, calculadas considerando Rh, Ca, Si y O.

^b O concentración atómica para el pico con EL a 532 eV.

^c O concentración atómica para el pico con EL a 530 eV.

^o O concentración atómica para el pico con EL a 530 eV.

La zona del C 1s se descompuso en tres picos a 283, 284.6 y 289.2 – 288.3 eV (no mostrados). El pico de muy baja intensidad a menor energía de enlace corresponde al carbono gráfico, el pico a 284.6 eV corresponde al carbono de contaminación mientras que el pico de baja intensidad a mayores energías de enlace (289.2-288.3 eV) se puede atribuir al carbono en el grupo carbonato [34].

A modo de ejemplo se presentan en las figuras 42 y 43 las zonas espectrales del O 1s y Ca 2p, respectivamente, para el Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R.

El espectro en la zona del O 1s muestra un pico principal a 532.0 ± 0.1 eV (figura 42) que se puede atribuir a los enlaces Si-O. Se observa además, un pico adicional de menor intensidad a 530 ± 0.1 eV. Este pico se atribuye a los enlaces Ca-O. Se debe tener en cuenta que, este último pico no puede ser asignado a CaCO₃ cristalino, ya que la energía de enlace para los enlaces O en la especie CO₃²⁻ aparecen a 531.1 eV siendo el pico correspondiente estrecho y simétrico.

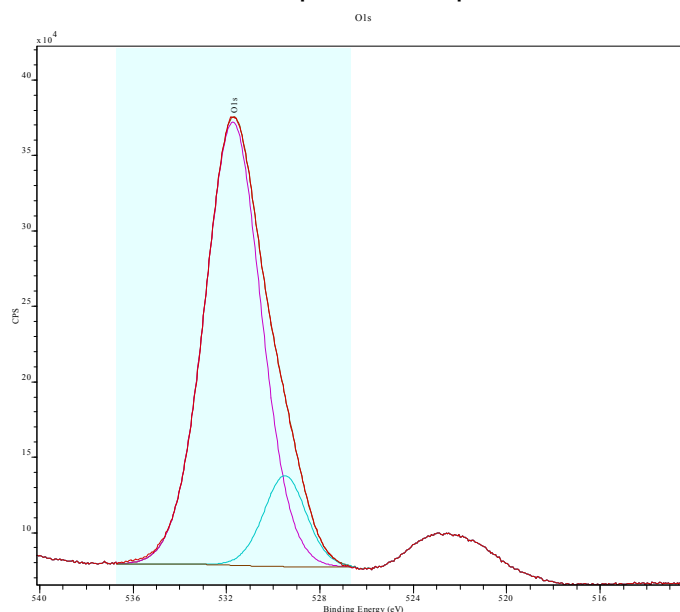


Figura 42. Espectro XPS del Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R en la zona del O 1s.

La zona del Ca 2p (figura 43) muestra el doblete característico del acoplamiento spin-órbita (Ca 2p_{3/2} y Ca 2p_{1/2}). El pico a 347 ± 0.1 eV (Ca 2p_{3/2}) se puede atribuir al Ca en la especie CaO (347.1 eV [34]), aunque podría ser también asignado al Ca en las especies CaCO₃ y Ca₂SiO₄ (con energía de enlace a 346.9 eV [34]). Sin embargo, la concentración superficial de CO₃²⁻ es muy baja

($\text{CO}_3^{2-}/\text{Si} = 0.009$) en comparación con la relación superficial $\text{Ca}/\text{Si} \approx 0.2$ (tabla 3).

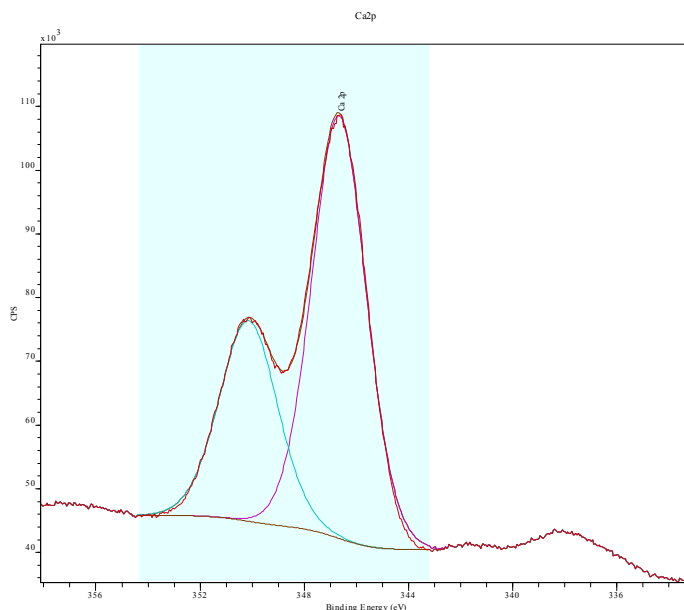


Figura 43. Espectro XPS del Rh(0.36 PCl_6)/CaO(27)- SiO_2 -R en la zona del Ca 2p.

La concentración de la especie O a 530 eV es similar a la concentración de Ca en todos los sólidos (relación superficial Ca/O_{530} es aproximadamente 1). Estos resultados confirman la asignación del pico O 1s a 530 eV a los enlaces Ca-O en la especie CaO.

La zona del Rh 3d (figura 44) muestra el doblete característico del acoplamiento espín-órbita (Rh $3d_{5/2}$ y Rh $3d_{3/2}$). La energía de enlace detectada para el Rh $3d_{5/2}$ a 306.9 ± 0.1 eV [35] confirma la completa reducción del rodio en todos los catalizadores.

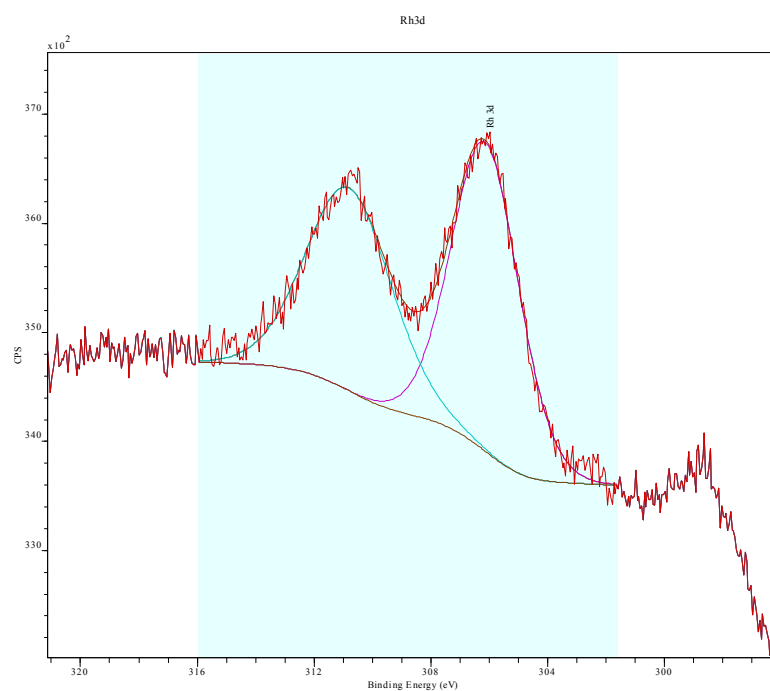


Figura 44. Espectro XPS del del Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R en la zona del Rh 3d.

3.3.5. Actividad y test de estabilidad en reactor convencional de lecho fijo de los catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY sal precursora de Rh

Los resultados de los tests de estabilidad para los catalizadores de Rh soportados sobre CaO(27)SiO₂, en reactor convencional de lecho fijo, se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Test de estabilidad de Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R^a, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh (N= Rh(NO₃)₃, Cl₃= RhCl₃.3H₂O y Cl₆= (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O), a 550 °C. R_{CH₄}= velocidad de reacción [mol g⁻¹_{cat} h⁻¹] (sección 2.5.1)

Catalizador	R _{CH₄} (1h) mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	R _{CH₄} (24h) mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	H ₂ /CO ^b
Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R	0.51	0.50	0.24
Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.77	0.49	0.37
Rh(0.6 PN)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.53	0.41	0.39
Rh(0.2 PCl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.44	0.15	0.87
Rh(0.36 PCl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.99	0.61	0.31
Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R	0.34	0.34	0.53
Rh(0.2 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	n.m	n.m	n.m
Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R	1.10	1.10	0.54
Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R	0.84	0.84	0.52

^a W/F= 1.33 x10⁻⁶ g mL⁻¹ h

^bCalculados a partir de las conversiones a 1h

Los catalizadores indicados en color en la tabla 4 son estables después de 24 horas de reacción ya que los valores de velocidad de reacción se mantienen constantes después de ese tiempo.

3.3.6. Caracterización de los catalizadores usados

Los catalizadores usados, obtenidos a partir de las tres sales precursoras, nitrato de rodio, tricloruro de rodio y hexacloro rodato de amonio, se han caracterizado mediante HRTEM.

En la micrografía siguiente (figura 45) se muestra la micrografía obtenida mediante HRTEM para el catalizador Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-U después de 48 horas de reacción.

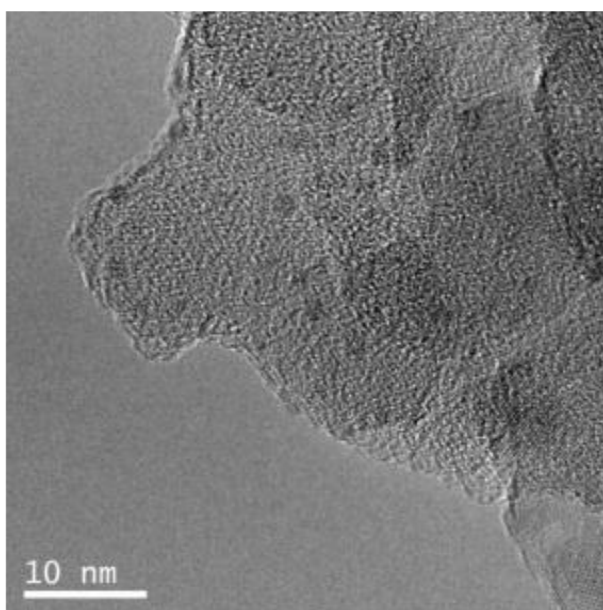


Figura 45. Micrográficas HRTEM del Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-U.

Después de 48 horas de reacción se encontraron partículas de Rh, aunque muy pocas, las cuales estaban concentradas en sitios específicos con tamaños entre 1 y 1.5 nm.

En las micrográficas siguientes se muestran los resultados HRTEM para el catalizador Rh(0.6 PCI₃)/CaO(27)-SiO₂-U (figura 46).

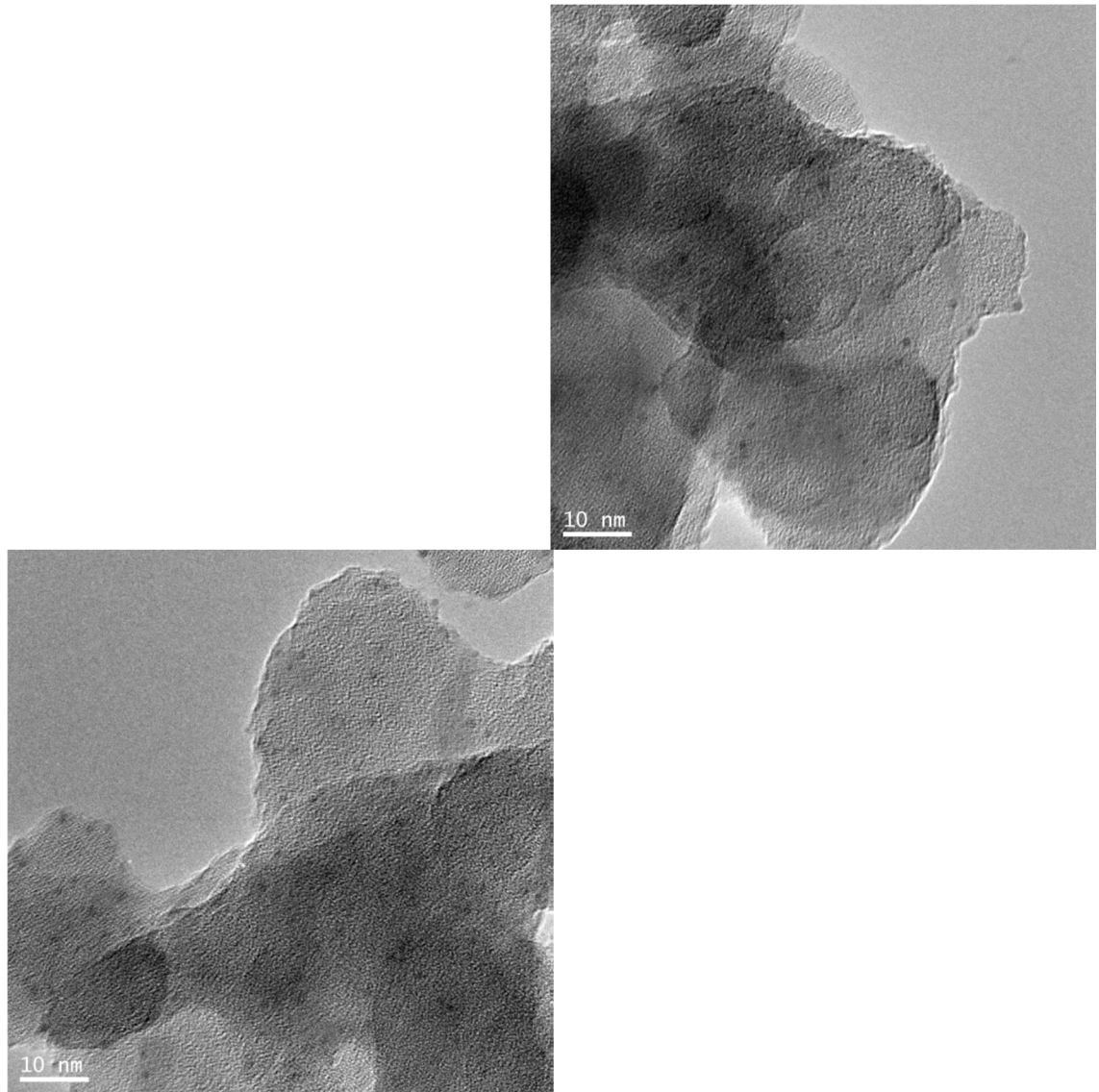


Figura 46. Micrografías HRTEM del Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-U.

En las micrografías se observa que el catalizador presenta una buena dispersión de las partículas de Rh con un tamaño en torno a 1 nm. El contraste de las partículas de Rh respecto al soporte es pequeño por lo cual no es posible obtener micrografías de mayor resolución.

No se detecta la presencia de depósitos carbonosos en los aglomerados de catalizador, como se muestra en las micrografías de menor resolución (200 nm) (figura 47).

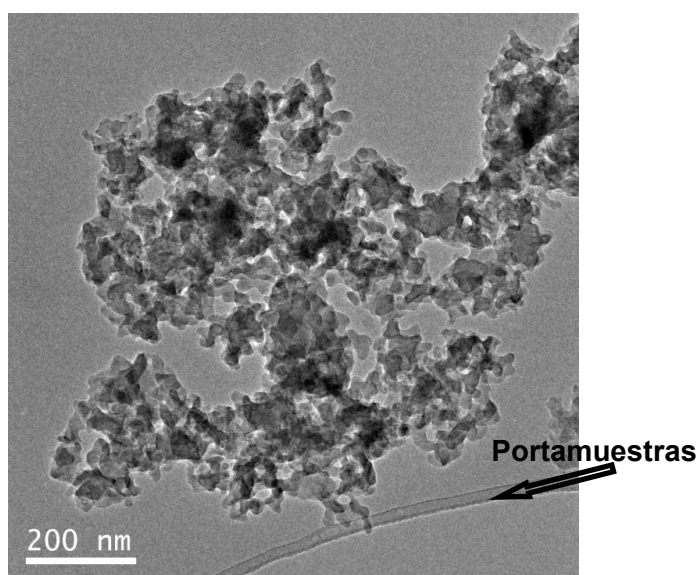


Figura 47. Micrografía TEM de Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-U

Tampoco se observan partículas de Rh de tamaños grandes por lo cual no parece que el catalizador haya sufrido fenómenos de sinterización de partículas a consecuencia de la temperatura de reacción.

En la figura 48 se muestran los resultados de HRTEM para el catalizador Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-U. Las partículas de Rh no se ven bien definidas en la muestra usada (lo mismo ocurría para la muestra reducida, figura 40) y al subir los aumentos el contraste de la partícula se pierde, por lo cual no es posible medir las partículas con precisión, aunque su valor se puede estimar que está alrededor de 1 nm y no parece que hayan sufrido sinterización después de la reacción de larga duración. Así, el conteo de partículas de Rh en las diferentes fotografías obtenidas nos da como resultado una distribución de tamaños de partícula y un tamaño medio de partícula semejante al obtenido para el catalizador antes de la reacción.

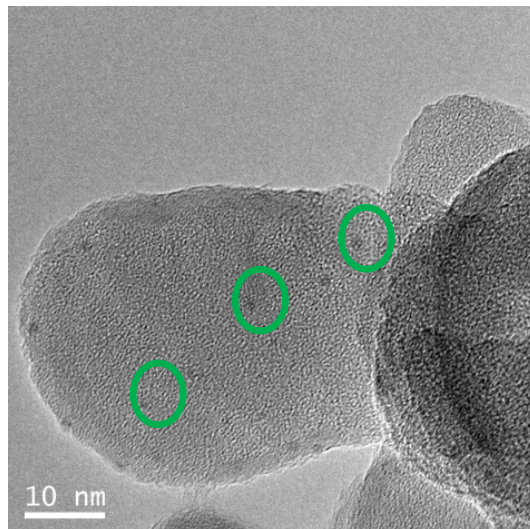


Figura 48. Micrográficas HRTEM de Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-U. Partículas de rodio en círculos verdes.

No se detecta la presencia de depósitos carbonosos en los aglomerados de catalizador como se observa en las micrográficas de menor resolución (50 nm) (figura 49). Tampoco se observan partículas de Rh de tamaños grandes por lo cual no parece que el catalizador haya sufrido fenómenos de sinterización de partículas a consecuencia de la temperatura de reacción.

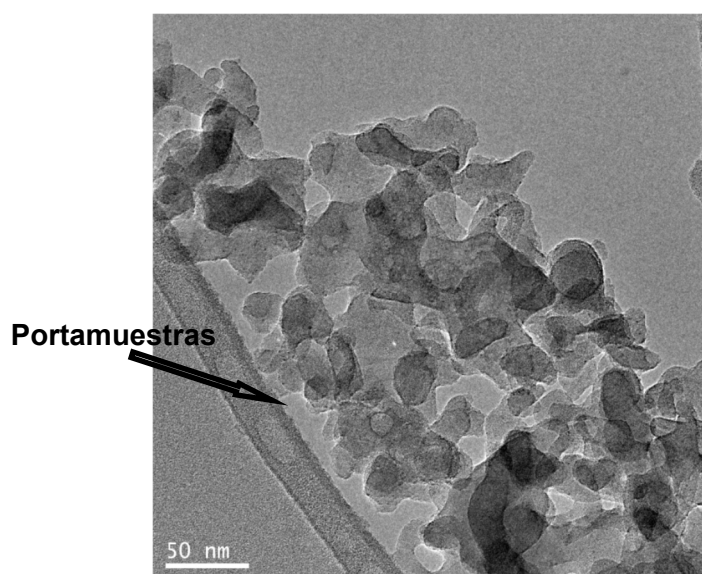


Figura 49. Micrografía HRTEM de Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-U.

En la fotografía del catalizador se Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U (figura 50) se observa una buena dispersión de las partículas de Rh con un tamaño en torno a 1 nm. Como en los catalizadores previamente estudiados de esta serie, el CaO no se diferencia respecto al soporte (SiO₂) por TEM convencional y el contraste de las partículas de Rh respecto al soporte es pequeño lo cual no nos permite obtener fotografías de mayor resolución.

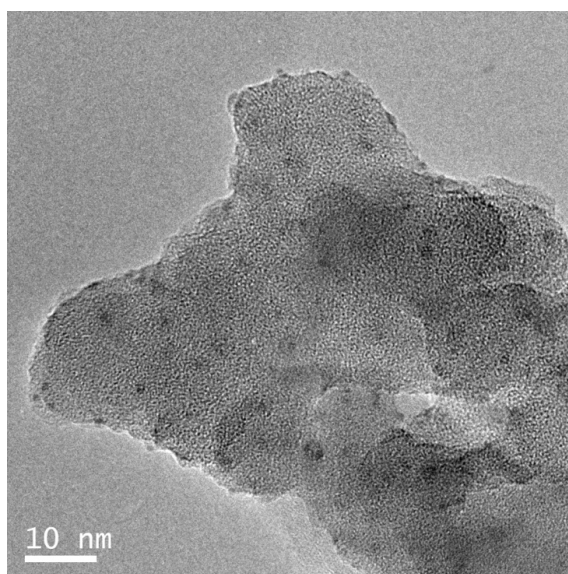


Figura 50. Micrografía HRTEM de Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U.

Por lo general no se observa la presencia de depósitos carbonosos en los aglomerados del catalizador Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U (figura 51) como se observa en las fotografías de menor resolución (200 nm). Tampoco se observan partículas de Rh de tamaños grandes por lo cual no parece que el catalizador haya sufrido fenómenos de sinterización de las partículas a consecuencia de la temperatura de reacción durante el test de larga duración.

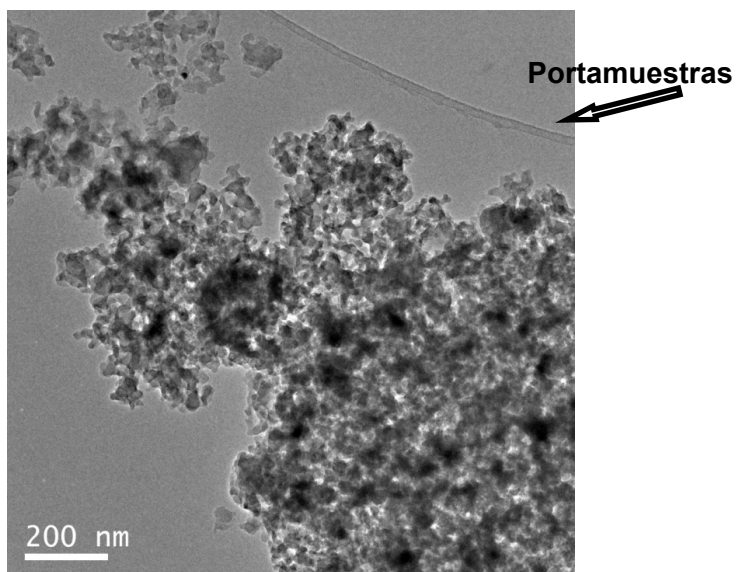


Figura 51. Micrografía TEM de Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-U

Sin embargo, luego de realizar fotografías en distintas zonas del catalizador a menor resolución (200 nm) se han encontrado algunos depósitos de carbón con morfología de nanotubo/ nanofibra de carbón. Como se observa en las fotografías siguientes (figura 52), la presencia de los depósitos de carbón parece que está asociado a partículas de Rh de tamaño grande (mayores de 6 nm), *las cuales son muy poco abundantes en el catalizador*. Por lo cual, a priori, no parece que el catalizador sufra fuerte desactivación por depósitos de carbono ya que el tamaño de la mayoría de las partículas de Rh después de la reacción es pequeño en torno a 1 nm.

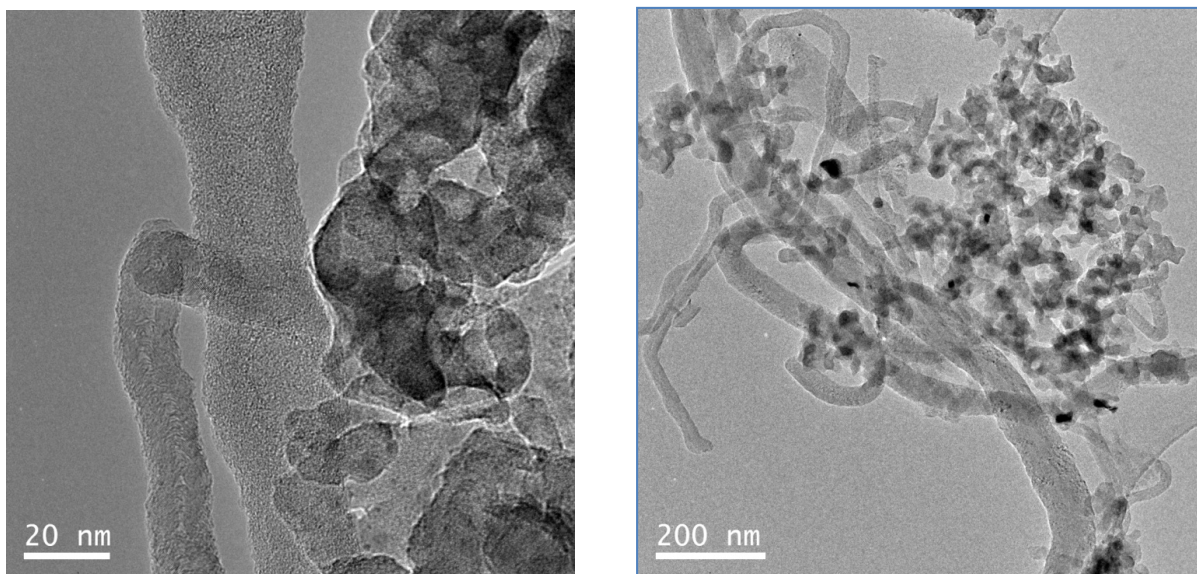


Figura 52. Micrografías HRTEM y TEM de Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-U.

El análisis de los catalizadores usados mediante LRS o HRTEM pone de manifiesto que sólo son aptos para la prueba en reactor de membrana aquéllos que además de ser estables no presenten depósitos de carbón, es decir, Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂, Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂ y Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂.

Los catalizadores de Ni usados en reactor convencional de lecho fijo están pendientes de caracterizar mediante LRS o HRTEM. Hasta que no se realicen dichas medidas no se conocerá si son aptos para su prueba en reactor de membrana, ya que los catalizadores no sólo deben ser estables, sino que además, no deben producir depósitos de carbono.

3.3.7. Test en reactor de membrana de los catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY sal precursora de Rh

Los catalizadores Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-U, Rh(0.6 PCI₃)/CaO(27)-SiO₂-U, Rh(0.36 PCI₆)/CaO(27)-SiO₂-U y Rh(0.6 PCI₆)/CaO(27)-SiO₂-U han demostrado ser activos, estables y no presentan depósitos de carbón por lo cual se postulan como candidatos prometedores para estudiar su comportamiento catalítico en reactor de membrana.

En las figuras siguientes se analiza el efecto del gas de barrido sobre la conversión de metano y la recuperación de H₂ (hidrógeno permeado/hidrógeno producido) usando un reactor de membrana Pd-Ag 100 % selectivo a hidrógeno con un área de permeación mayor a la utilizada en estudios previos [36-37]. A partir de estos estudios se ha concluido que los catalizadores idóneos para ser probados en reactores de membrana son aquéllos que presenten una actividad estable con el tiempo de reacción.

En las figuras 53, 54 y 55 se muestra el efecto del flujo de gas de barrido sobre la conversión de metano y la recuperación de H₂ para los catalizadores mencionados anteriormente.

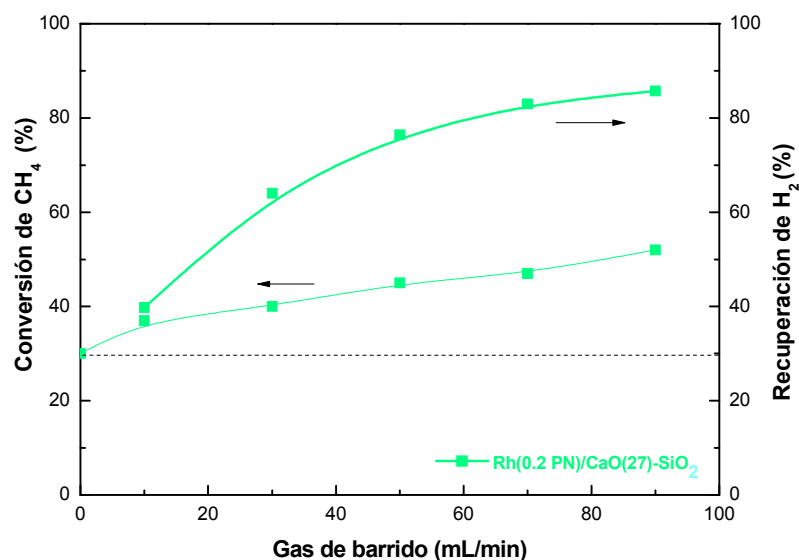


Figura 53. Efecto del flujo de gas de barrido sobre la conversión de metano y la recuperación de H₂ en reactor de membrana para Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R. W/F: 1.5

$\times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1} \text{ h}$ y área de permeación: $8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. En línea de puntos, valor de la conversión de equilibrio.

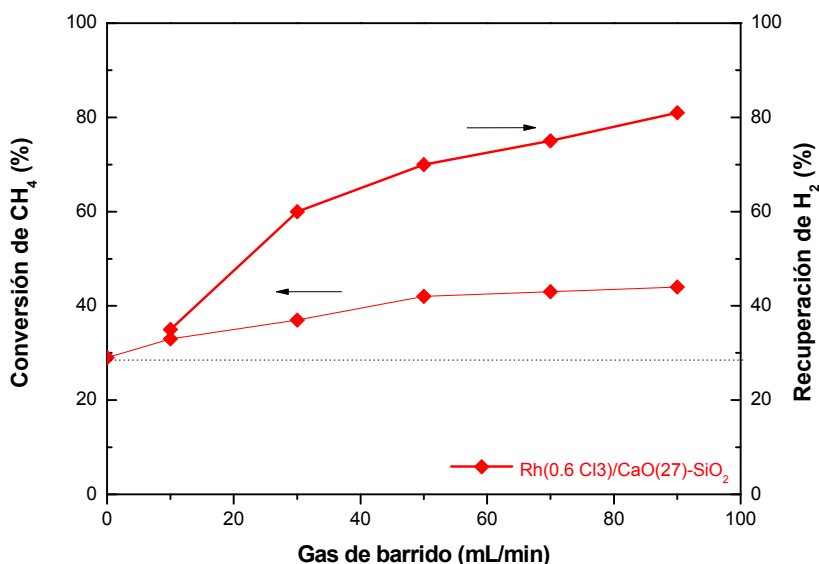


Figura 54. Efecto del flujo de gas de barrido sobre la conversión de metano y la recuperación de H₂ en reactor de membrana para Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R. W/F: $1.5 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1} \text{ h}$ y área de permeación: $8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. En línea de puntos, valor de la conversión de equilibrio.

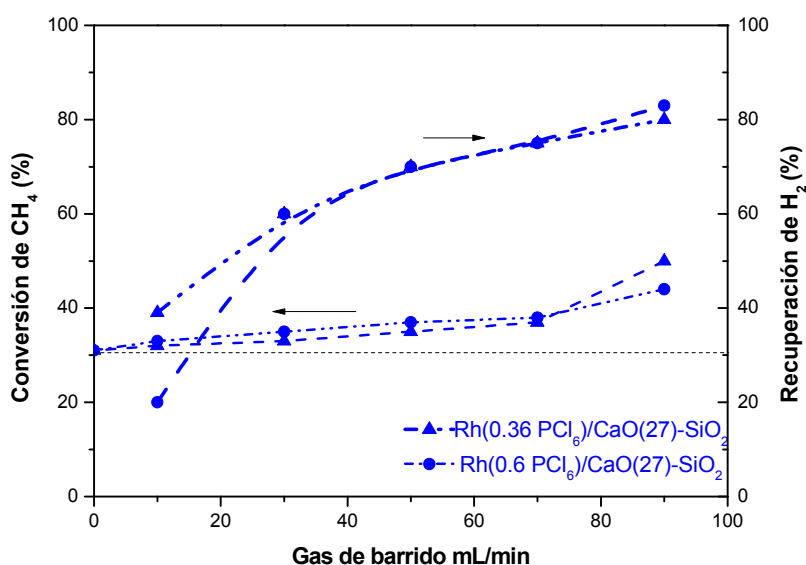


Figura 55 Efecto del flujo de gas de barrido sobre la conversión de metano y la recuperación de H₂ en reactor de membrana para Rh(X PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36

y 0.6. W/F: $1.5 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1} \text{ h}$ y área de permeación: $8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. En línea de puntos, valor de la conversión de equilibrio.

La conversión de metano obtenida en reactor de membrana es mayor que la conversión obtenida en un reactor convencional de lecho fijo. Utilizando un área de permeación alta, la conversión de metano aumenta con el incremento del flujo del gas de barrido.

Cuando el gas de arrastre fue igual a 90 mL min^{-1} , la conversión superó entre un 31 % y 40 % al valor de la conversión de equilibrio (aproximadamente 30 %) para los tres tipos de catalizadores.

La figura 56 muestra el efecto del flujo de gas de barrido sobre la recuperación de H_2 (hidrógeno permeado/hidrógeno producido) para los tres tipos de catalizadores de Rh estudiados en esta memoria.

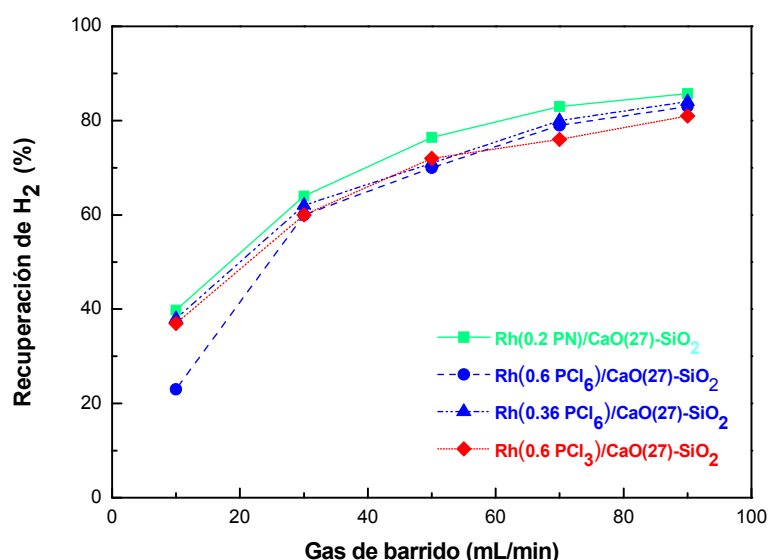


Figura 56. Efecto del gas de barrido sobre la recuperación de H_2 (H_2 permeado/ H_2 producido) en reactor de membrana para los catalizadores $\text{Rh}(\text{X PY})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$, $\text{X} = 0.2, 0.36$ y 0.6 y $\text{PY} =$ sal precursora de Rh. W/F: $1.5 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1} \text{ h}$ y área de permeación $8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

La recuperación de H_2 se incrementa desde un 22 % hasta un 83 % para el catalizador $\text{Rh}(0.6 \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$, y desde aproximadamente un 40 % hasta un 81%, 84% y 86% para $\text{Rh}(0.6 \text{ PCl}_3)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$, $\text{Rh}(0.36 \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$ y $\text{Rh}(0.2 \text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$, respectivamente, cuando el flujo de gas de barrido alcanza el mayor valor de 90 mL/min .

El valor de la recuperación de H₂ para estos catalizadores es superior al establecido como meta para la recuperación de hidrógeno en reactores de membrana (80 %) por el Departamento de Energía de Estados Unidos [38], para el año 2013.

La alta recuperación de H₂ obtenida para estas muestras se puede atribuir a las altas actividades de los catalizadores, al área de permeación utilizada y al flujo de gas de barrido empleado.

4. Conclusiones

Se han preparado distintas formulaciones de catalizadores conteniendo Rh como fase activa para su prueba en la reacción de reformado de metano con CO₂ (DRM). La elección de la fase activa se ha hecho teniendo en cuenta los estudios bibliográficos en reactor convencional de lecho fijo que muestran que estos dos metales son los más *activos* para esta reacción.

Sin embargo, el catalizador requerido para la producción de H₂ a partir de gas natural *en reactor de membrana*, además de ser activo, debe ser *estable* y *no formar carbón* que pueda dañar la membrana.

La difracción de rayos-X de las muestras calcinadas CaO(27)-SiO₂-C, Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh, y Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂, X= 5 y 10, mostraron un ensanchamiento en la zona de 2 θ comprendida entre 25°-38° que podría corresponder a la formación incipiente de las fases cristalinas CaO, Ca₂SiO₄ y/o CaCO₃.

La superficie específica S_{BET} mostró una importante disminución cuando se impregnó la SiO₂ (219 m² g⁻¹) con una cantidad de CaO de un 27 % en peso (85 m² g⁻¹). Esto puede atribuirse a que el soporte experimenta cambios estructurales con el agregado de CaO debido a la formación de las fases CaO, CaCO₃ y/o Ca₂SiO₄ que se detectan mediante XRD.

La superficie específica se modifica levemente cuando se impregna el soporte CaO(27)-SiO₂-C con rodio, disminuyendo a medida que aumenta la concentración de rodio en la muestras (desde 0.2 hasta 0.6 %), cuando se utilizan como sales precursoras RhCl₃.3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O. En la serie de catalizadores, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, la superficie específica aumenta

aproximadamente un 10 % al impregnar con 0.2% y 0.36 % p/p de Rh, respectivamente, respecto a la superficie del soporte binario, manteniendo el valor de la superficie del mismo cuando se impregna con 0.6 % p/p de Rh.

Todas las muestras presentan isothermas de tipo II con bucle de histéresis del tipo H3.

Los cambios más importantes en los espectros FTIR se observan en la zona de la banda del SiO₂ de más alta energía a ~ 1100 cm⁻¹ correspondiente al modo de tensión asimétrico de los grupos Si-O-Si. Así, aparecen nuevos picos en el intervalo espectral de 850-1200 cm⁻¹ en el espectro del soporte binario y de las muestras Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-C, X=0.2, 0.36 y 0.6. Estos picos podrían originarse en las vibraciones de tensión simétrica de las unidades "SiO₄" que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puenteados y se podrían asignar a la despolimerización de la red de la sílice debido a la presencia de CaO.

El análisis de TPR de los catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-C puso de manifiesto la adsorción de agua y CO₂ en las muestras lo cual impidió analizar el pico de baja temperatura correspondiente a la reducción del Rh^{III}.

Las nanopartículas de Rh y las estructuras nanocristalinas en las muestras reducidas para las tres formulaciones de los catalizadores preparados a partir del precursor nitrato de rodio se han analizado mediante microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM). En el catalizador con menor contenido de Rh, Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R no se detectaron las partículas de Rh debido a que las mismas tendrían un tamaño menor a 1 nm. Si las partículas son muy pequeñas es muy probable que el *Rh esté bien disperso* y no existan aglomeraciones. Los catalizadores con contenido de Rh 0.36 y 0.6 son muy heterogéneos y presentan zonas con alta densidad de partículas de Rh y zonas donde no se detectan estas partículas.

Para los catalizadores preparados a partir de los precursores RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O, sólo se analizaron los resultados HRTEM de los catalizadores Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R y Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R que resultaron ser activos y estables durante la reacción de reformado seco de metano en reactor convencional de lecho fijo.

Se estimó un tamaño medio entre 0.9 y 1.1 nm para las partículas de Rh en estos sólidos. Este tamaño encontrado para las partículas de Rh indica que el Rh está bien disperso en el catalizador, poniendo de manifiesto que no existe aglomeración de dichas partículas. Además, se ha distinguido el bandeo característico de estructuras cristalinas en la muestra Rh(0.6 Cl₃)/CaO(27)-SiO₂-R que debería corresponder a CaO. No se han detectado estructuras cristalinas en las muestras, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R y Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R.

Se ha determinado el valor de dispersión, a partir del tamaño medio de partícula, para los catalizadores Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R y Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R siendo de 0.64, 0.78 y 0.68, respectivamente.

De acuerdo a los diferentes “mapas” de análisis dispersivo de energía de rayos-X (EDX) del Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R, se observó que el CaO está uniformemente distribuido sobre la SiO₂, no habiéndose detectado segregación entre ambos.

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se detecta un pico en la zona del O1s a 530 ± 0.1 eV que se atribuye a los enlaces Ca-O y un pico a 347 ± 0.1 eV en la zona del Ca 2p que se asigna al Ca en la especie CaO.

De todos los catalizadores **Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂** con bajo contenido de Rh, X= 0.2, 0.36 y 0.6 preparados a partir de diferentes sales precursoras de rodio (PY=PN= Rh(NO₃)₂, PY= PCl₃=RhCl₃.3H₂O o PY= PCl₆= (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O), han demostrado ser **activos**, con **alta de dispersión de rodio** y muy **estables** en la reacción de reformado seco de metano los siguientes: Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂, Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂ y Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂.

El catalizador preparado a partir del precursor nitrato **Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-U** se caracterizó después del test de larga duración mediante HRTEM, no encontrándose depósitos carbonosos.

De los catalizadores usados, obtenidos a partir del precursor tricloruro de rodio y hexafluoruro de rodio, sólo se caracterizaron mediante HRTEM los que mostraron ser estables durante el test de larga duración,

Rh(0.6 PCl_3)/CaO(27)-SiO₂-U, **Rh(0.36 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U** y **Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U**. Esos estudios pusieron de manifiesto la ausencia de nanotubos de carbono en estos catalizadores. Sólo se encontraron algunos depósitos de carbón con morfología de nanotubo en algunas regiones del catalizador **Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U**, en fotografías de baja resolución. Parece que esos depósitos de carbón están asociados a partículas de Rh de tamaño grande (6 nm), las cuales son muy poco abundantes en este catalizador.

De acuerdo a la *estabilidad, dispersión homogénea de las partículas de Rh, tamaño de partícula de Rh en torno a 1 nm y ausencia de depósitos de carbón*, se determina que los catalizadores **Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-U**, **Rh(0.6 PCl_3)/CaO(27)-SiO₂-U**, **Rh(0.36 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U** y **Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-U** serían los *más adecuados para su prueba en la reacción de DRM en reactor en membrana*.

La recuperación de H₂ se incrementa desde un 22% hasta un 83 % para el catalizador **Rh(0.6 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-R**, y desde aproximadamente un 40 % hasta un 81%, 84% y 86% para **Rh(0.6 PCl_3)/CaO(27)-SiO₂-R**, **Rh(0.36 PCl_6)/CaO(27)-SiO₂-R** y **Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R**, respectivamente, cuando el flujo de gas de barrido aumenta desde 10 mL/min hasta 90 mL/min. El catalizador que contiene el menor porcentaje de Rh y preparado a partir de la sal precursora de nitrato de rodio se presenta como el más prometedor.

El valor de la recuperación de H₂ para estos catalizadores es superior al establecido como meta para la recuperación de hidrógeno en reactores de membrana (80 %) por el Departamento de Energía de Estados Unidos, para el año 2013.

5. Bibliografía

- [1] M A. Vannice, M.C.J. Bradford. *Catal Rev Sci Eng.* 41(1999)1-42.
- [2] D. Pakhare, J. Spive. *Chem Soc Rev.* 43 (2014) 7813-7837.
- [3] C. Shi, S.H. Zhang, X.S. Li, A.J. Zhang, M. Shi, Y.J. Zhu, J. Qiu, C Au. *Catal Today* 233 (2014) 46-52.
- [4] N. Wang, K. Shen, X.P. Yu, W.Z. Qian, W. Chu. *Catal Sci Technol.* 3 (2013) 2278-87.
- [5] J.F. Munera, C. Carrara, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo. *Chem Eng J.* 161 (2010) 204-11.
- [6] B. Faroldi, C. Carrara, E. Lombardo, L. Cornaglia. *Appl Catal A: Gen.* 319 (2007) 38-46.
- [7] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E. A. Lombardo, L M. Cornaglia. *Appl Catal A: Gen.* 287 (2005) 147-58.
- [8] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Appl Catal A: Gen.* 237 (2002) 239-252.
- [9] H. Abu El Hawa, S.T. Lundin, N. Patki, J. Douglas Way. *Int J Hydrogen Energy.* 41 (2016) 10193-201.
- [10] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland. *Chem Eng Sci.* 92 (2013)40-66.
- [11] Ross R H. *Today* 2005; 100:151-158.
- [12] Y. H. Hu, E. Ruckenstein. *Adv Catal.* 48 (2004) 297-345.
- [13] Y. Duan, R. Shang, X. Zhong, W. Xie, X. Wang, L. Huang. *Int J Hydrogen Energy.* 41-47 (2016) 21955–64.
- [14] O. Gamba, S. Moreno, R. Molina. *Int J Hydrogen Energy.* 36-2 (2011) 1540–50.
- [15] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia, S. González Carrazán. *Appl Catal A: Gen.* 474 (2014) 114-124.

- [16] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania, USA (1997).
- [17] C. R. Adams, H. A. Benesi, R. M. Curtis, R. G. Meisenheimer. *J. Catal.* 1 (1962) 336.
- [18] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Amer.Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [19] B.C. Lippens, J.H. de Boer. *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- [20] H. Harkins. *D. Jura. J.Am.Chem.Soc.* 86 (2008) 309.
- [21] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1953) 373-380.
- [21] M. Karlik. *Mater. Struct.* 8 (2001)13.
- [22] *Hanbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. A Reference Book of Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data.* Perkin Elmer (1992).
- [23] A.R. Paniego. *Anales de Química. Texto original en inglés publicado en Pure Applied Chem.* 57 (1986) 603.
- [24] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [25] G.D. Hasley. *J. Chem. Phys.* 16 (1984) 931.
- [26] S. Irusta, J. Múnera, C. Carrara, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. A. General* 28 (2005) 287.
- [27] A. Borer, R. Prins. *J. Catal.* 144 (1993) 439.
- [28] S. He, L. Zhang, L. Mo, Z. Zheng, H. Huang, Y. Luo. *J. Nanomaterials.* Vol 2015. Article ID 659402.
- [29] F.L. Galeener, G. Lucovsky. *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1474.
- [30] M.C. Payne, J.C. Inkson. *J. Non Cryst. Solids.* 68 (1984) 351.
- [31] S.W. de Leeuw, M.F. Thorpe. *Phys. Rev.Let.* 55 (1985) 2879.
- [32] A. Chrissanthopoulos, N. Bouropoulos, S.N. Yannopoulos. *Vibr. Spectrosc.* 48 (2008) 118.
- [33] P.F. McMillan. *Am. Mineral.* 69 (1984) 645.

- [34] J. Kiehl, C. Ben–Azzouz, D. Dentel, M. Derivaz, J. L. Bischoff, C. Delaite, S. Bistac. *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 864.
- [35] J.F. Múnera, L.M. Cornaglia, D.V. César, M. Schmal, E.A. Lombardo. *Ind. Chem. Eng. Res.* 46 (2007) 7543.
- [36] J.F. Múnera, C. Carrara, L. Cornaglia, E.A. Lombardo. *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 204.
- [37] B. M. Faroldi, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia. *Catal. Today.* 172 (2011) 209.
- [38] DOE Hydrogen Program USA, FY 2008 Annual Progress Report.

Agradecimientos

Al Ministerio de Ciencia, Investigación e Innovación (MICIN) de España por la ayuda financiera recibida mediante los proyectos CTQ2014-52956-C3-3-R y CTQ-2017-89443-C3-3-R. y a la Agencia Nacional de Proyectos, Ciencia y Tecnología (ANYCyP), la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y el Consejo Nacional de Investigación y Tecnología (CONICET) de Argentina.

6. Perspectivas

Estudiar el comportamiento de los catalizadores **más activos, estables y en los que no se detecte la formación de depósitos carbonosos** en función del parámetro σ (σ = flujo de gas del gas de arrastre por área de la membrana) para determinar si al extraer mayor cantidad de hidrógeno disminuye la actividad catalítica, lo cual indicaría que los catalizadores se desactivarían, y por ende la actividad catalítica influiría sobre el comportamiento del reactor de membrana. Por el contrario, si se mantuviese constante el catalizador resultaría estable

Comparar los resultados de los catalizadores.

CAPÍTULO 4

Influencia de la dispersión, estabilidad y distribución del tamaño de partícula de Ni en catalizadores óxidos tricomponentes mesoporosos NiO-CaO-SiO₂ sobre el depósito de carbón y la sinterización de las partículas de Ni en la reacción de reformado seco de metano.

1.Introducción

En los últimos años se ha desarrollado un gran interés por la utilización eficiente del gas natural (principalmente metano) y la reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera con el objetivo de salvaguardar el medio ambiente y también por sus posibles aplicaciones industriales [1-6].

El proceso catalítico de reformado seco de metano (DRM) se establece como una de las rutas más atractivas y prometedoras para producir gas de síntesis [1,2,6] debido al consumo de dos gases de efecto invernadero como son el CH₄ y CO₂. Los productos de esta reacción, H₂ y CO, tienen una relación relativa H₂/CO menor (1/1) que la obtenida a partir de reacciones como el reformado de vapor (3/1) y la oxidación parcial (2/1) de metano, la cual es más ventajosa para su uso posterior en la alimentación en reacciones de oxo síntesis [7-9]. Sin embargo, hasta el momento no se ha establecido ninguna utilidad industrial para esta reacción catalítica debido a la ausencia de un catalizador económico y efectivo. Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores eficientes y económicos continúa siendo un reto para la investigación actual [2,12]. Durante las últimas décadas, numerosos catalizadores han sido ampliamente investigados con el objetivo de comprender el mecanismo de reacción y optimizar los parámetros del proceso [2,12-14]. Tanto los metales nobles soportados tales como Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, etc, [1,15-20] y los catalizadores basados en Ni han mostrado buenas actividades catalíticas hacia la reacción de DRM [21,22], sin embargo, el gran inconveniente de los catalizadores basados en Ni es la rápida desactivación derivada del depósito de carbono y la sinterización térmica de los centros activos [2,12,23]. Aunque los catalizadores en base a metales nobles tienen una buena resistencia al depósito de carbono, no son lo suficientemente económicos para grandes aplicaciones a gran escala, considerando su alto costo y limitada disponibilidad. En consecuencia, es más práctico explorar catalizadores estables y activos basados en Ni. Los estudios pioneros han indicado que el tamaño de las partes Ni ejercen un papel crucial en la supresión de coque [2,3,13,24-27] y que el depósito de carbón sólo puede ocurrir cuando el tamaño de las partículas de metal es mayor que un tamaño crítico. Sin embargo, el control del tamaño de las nanopartículas de Ni no suele ser eficaz, ya que la sinterización térmica

de las nanopartículas de Ni se produce fácilmente en condiciones de reducción severas, especialmente para catalizadores soportados, debido a su baja temperatura Tammann [28,29]. En vista de las desventajas de los catalizadores convencionales, los materiales con estructuras "bien definidas" tales como perovskitas [30,31], hexaaluminatos [32,33], espinelas [34] y soluciones sólidas [3,21,24,34,35] pueden ser considerados como fuentes de pequeñas partículas de metal. La sinterización térmica de las nanopartículas de Ni se puede evitar como resultado del confinamiento de las partículas de Ni en estas estructuras "bien definidas". Sin embargo, en comparación con los catalizadores porosos, las propiedades estructurales, como superficies específicas, volúmenes de poros, distribuciones de tamaño de poros, etc, de estos catalizadores estructurados bien definidos no son lo suficientemente buenas para satisfacer las condiciones de esta reacción. En otras palabras, no son capaces de proporcionar suficientes centros activos "accesibles" para los reactivos

Además, los catalizadores con sitios básicos de Lewis, por lo general, originan el aumento de la actividad catalítica y la disminución de depósitos de coque [36]. La presencia de centros básicos de Lewis en los catalizadores podría promover la quimiadsorción del CO₂ durante la reacción de DRM y acelerar el proceso de eliminación de coque a través de la reacción del CO₂ con el coque depositado para dar CO (específicamente, $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$), mejorando la estabilidad del catalizador.

Por lo tanto, a la vista de la bibliografía revisada, los óxidos tricomponentes mesoposrosos del tipo NiO-CaO-Soporte (Soporte SiO₂, Al₂O₃) podrían presentar propiedades texturales ventajosas y estabilidades térmicas superiores en la reacción de DRM, lo cual redundaría en una mayor actividad catalítica y una mayor estabilidad de larga duración en esta reacción.

En este capítulo se investigan tanto la superficie como las propiedades estructurales de catalizadores de Ni soportados sobre CaO-SiO₂, mediante el uso de técnicas de análisis térmico, reducción a temperatura programada, de análisis textural, de difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM), espectroscopia severas, especialmente para catalizadores soportados, debido a su baja

infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

El objetivo principal es estudiar el efecto del CaO sobre la dispersión, estabilidad y distribución de tamaño de las partículas y su relación con el depósito de carbón y sinterización de las nanopartículas Ni en la reacción de reformado seco de metano.

Los resultados de este capítulo se han presentado en:

1-M. Camino Manjarrés, S.R.G. Carrazán, B. Faroldi, J. Múnera L.M. Cornaglia, E. Gallegos, I. Rodríguez Ramos “Análisis mediante HRTEM de nanopartículas de Ni soportadas en CaO-SiO₂ en el reformado en seco de metano “.

XXVI Congreso Ibero Americano de Catálise. Coimbra. Portugal 9-14 de setembro de 2018. Poster

2- Marta Camino Manjarrés. “Nanopartículas de Nisoportadas sobre CaO-SiO₂ en el reformado seco de metano. Análisis mediante HRTEM”·

II Jornadas de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología Química.

Facultad de Ciencias Químicas. Salamanca. 28 y 29 de noviembre de 2019.

2.Experimental

2.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en los diferentes métodos de preparación fueron de grado analítico. La sal precursora de Ca, Ca(NO₃)₂·4H₂O fue suministrada por Panreac (PA) y la de níquel, Ni(NO₃)₂·6H₂O por Panreac La sílice, Aerosil 200 fue suministrada por Degussa.

El nitrógeno N-50 (99,9990%) utilizado para las medidas de la superficie específica fue suministrado por L’Air Liquide España S.A. La reducción de catalizadores “in situ” con hidrógeno para las medidas de microscopia electrónica de alta resolución y para las pruebas catalíticas se realizaron con hidrógeno 5.0. Los gases Ar, He, CH₄ y CO₂ utilizados en las pruebas catalíticas fueron

suministrados por INDURA. Todos los gases fueron provistos en envases metálicos de acero y fueron utilizados sin purificación posterior.

2.2. Preparación del soporte óxido binario y de los catalizadores

El soporte binario CaO(27)-SiO₂ y los catalizadores de níquel soportados fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Los fundamentos de este método y el equipamiento empleado para la síntesis de los catalizadores fueron descritos en el capítulo 3.

2.3. Preparación de las muestras

2.3.1. Preparación del soporte óxido binario CaO(27)-SiO₂

El soporte binario se preparó por el método de impregnación húmeda incipiente de la sílice con la sal precursora de Ca, Ca(NO₃)₂·4H₂O, que se describió en el capítulo 3.

Al final del nombre del soporte y de los catalizadores se añadirá la letra C, R o U para indicar si las muestras están calcinadas, reducidas o usadas.

2.3.2. Catalizadores Ni(X)/CaO(27)-SiO₂

Los catalizadores se sintetizaron con el mismo método de preparación usado para la obtención del soporte binario, impregnando con la cantidad necesaria de la sal precursora de níquel (Ni(NO₃)₂·6H₂O) para obtener tras la calcinación el 5, y 10 porcentaje en peso (%) de níquel, respectivamente.

Los catalizadores se denominarán Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso de níquel, 5 y 10, respectivamente.

Al final del nombre del soporte y catalizadores se añadirá la letra C, R o U para indicar si las muestras están calcinadas, reducidas o usadas.

2.4. Técnicas de caracterización físico-química

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades superficiales, texturales y estructurales de estos catalizadores han sido similares a las utilizadas para los catalizadores de Rh que fueron descritas en el capítulo 3.

En este capítulo, sólo indicaremos las modificaciones que se han llevado a cabo en el pretratamiento de las muestras de Ni soportadas, respecto a las de Rh, para su evaluación en algunas de las técnicas de caracterización

2.4.1. Preparación de las muestras Ni(X)/CaO(27)-SiO₂, X= 5 y 10 para su análisis mediante TEM.

Las muestras de Ni se redujeron de forma similar a las de Rh, excepto que fueron pasivadas antes de ser colocadas en el vial. Una vez reducidas se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de H₂, para posteriormente ser pasivadas, lo cual se llevó a cabo haciendo pasar una mezcla de 5 % de aire en inerte (N₂) durante toda la noche.

Finalmente, se suspendieron en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitaron usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu.

Dado que el NiO presenta mal contraste respecto al soporte CaO-SiO₂ lo que en TEM se observaría serían solo las partículas de Ni pasivadas, es decir cubiertas por una película de NiO.

Las muestras usadas de Ni (después del test de larga duración en reactor convencional) se pasivaron antes de suspenderse en el vial.

2.5. Test catalíticos

2.5.1 Reactor convencional de lecho fijo (test de estabilidad)

El catalizador (50 mg) fue molido y tamizado (150 μm) antes de realizar las pruebas de estabilidad. A continuación, se cargó en un reactor tubular de cuarzo (diámetro interno 5 mm) y se colocó en un horno eléctrico, adosando al reactor un termopar para colocar la temperatura del lecho catalítico. Para el pretratamiento de reducción el catalizador se calentó en atmósfera de Ar y finalmente se alimentó el reactor con la mezcla reaccionante cuya composición fue 32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica.

Para realizar los test de estabilidad de los catalizadores de rodio, estos se mantuvieron 24 h en reacción utilizando una relación W/F elevada (W/F = 2.67

$\times 10^{-5}$ g h mL⁻¹) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido estuviesen próximas a los valores de equilibrio. Para analizar la estabilidad de los catalizadores, la relación W/F se disminuyó a un valor W/F de 4.46×10^{-6} g h mL⁻¹.

Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-A (equipado con un detector de conductividad térmica TCD) y dos columnas, una Porapak y otra de tamiz molecular descrito en el capítulo 3.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de las muestras calcinadas

3.1.1. Superficie específica y porosidad de las muestras de Ni soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO₂

Los muestras de Ni soportadas sobre CaO(27)-SiO₂, Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 5 % y 10 % en peso de Ni presentan isothermas que por su forma corresponden al tipo II de la clasificación de IUPAC (figura 1). En ambos casos se observa un bucle de histéresis H3 característico de agregados de partículas que forman poros del tipo “rendija”.

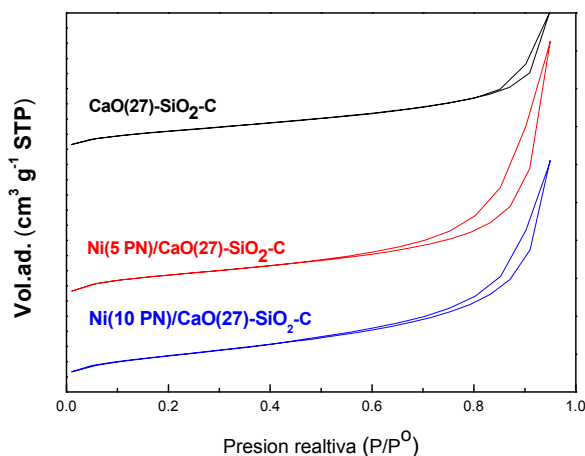


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C del soporte y de las muestras de Ni soportadas y calcinadas.

La superficie específica no se modifica cuando se impregna el soporte binario con cantidades crecientes de Ni (tabla 1).

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte binario y de las muestras de Ni soportadas y calcinadas.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	$V(mm^3g^{-1})^a$	dp (nm) ^b
CaO(27)-SiO ₂ - C	85	87	170	8.4
Ni(5 PN)/CaO(27)-SiO ₂ - C	84	77	267	12.3
Ni(10 PN)/CaO(27)-SiO ₂ - C	84	85	229	9.8

^aVolumen de poros.

^b $dp = 4V_p(N_2)/S_{BET}$.

Las representaciones de las rectas t de las muestras de Ni soportadas, (figura 2) pasan por el origen lo cual confirma la ausencia de microporos.

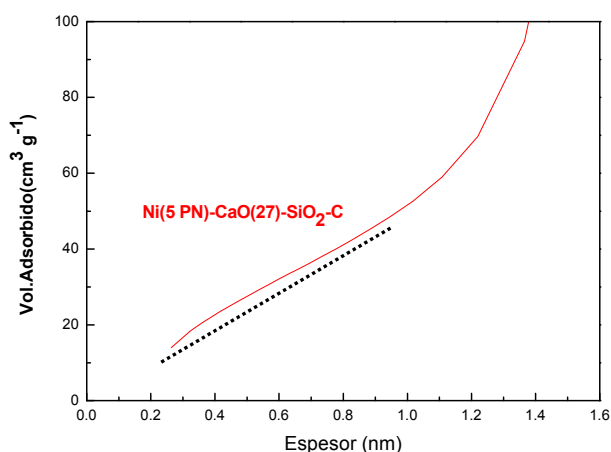


Figura 2. Representaciones de la recta t de la muestra Ni(5 PN)/CaO(27)-SiO₂-C.

3.1.2. Reducción a temperatura programada de las muestras Ni soportadas sobre el óxido binario CaO(27)-SiO₂

- Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X= 5 y 10

En la figura 3 se muestran los perfiles TPR de estas muestras. Se observan dos picos de reducción uno a baja temperatura (440-450 °C) y otro a 540 °C. Estos picos se pueden asignar a la reducción de NiO con diferente interacción con el soporte y que origina partículas de Ni metálico de diferente tamaño.

El consumo total de hidrógeno corresponde a una relación $H_2/Ni^{2+}=1$, atribuyéndose a la reducción de NiO a Ni^0 .

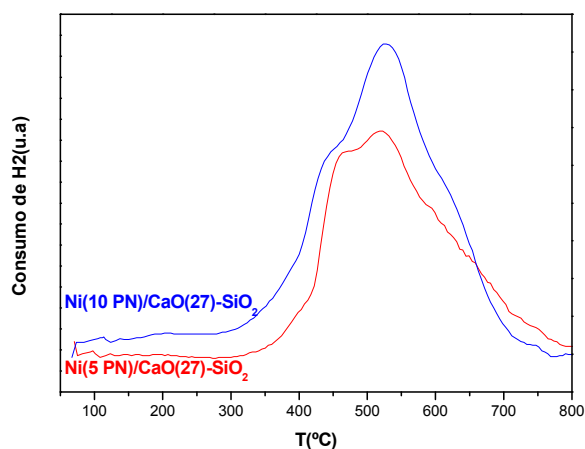


Figura 3. Perfiles TPR de los catalizadores $Ni(X\text{ PN})/CaO(27)-SiO_2-C$, $X=5$ y 10 .

3.1.3 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de las muestras $Ni(X\text{ PN})/CaO(27)-SiO_2-C$, $X=5$ y 10 son similares a las del soporte binario.

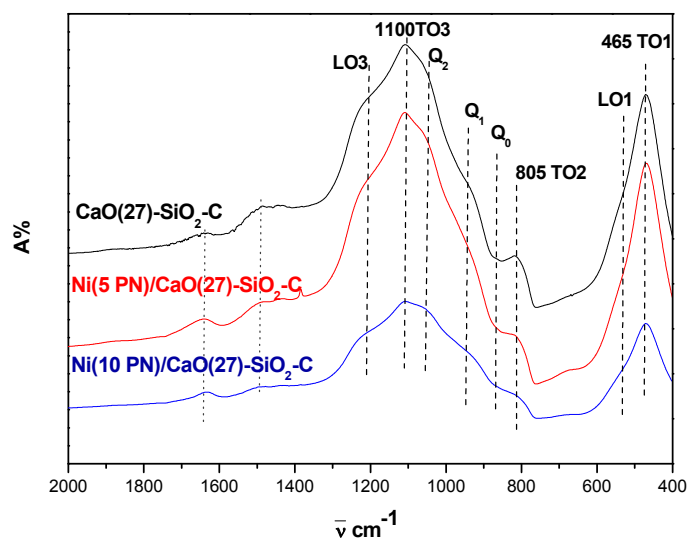


Figura 4. Espectros FTIR del soporte binario $CaO(27)-SiO_2-C$ y de los catalizadores $Ni(X\text{ PN})/CaO(27)-SiO_2-C$, $X=5$ y 10 . Q_n = unidades “ SiO_4 ” que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puenteados.

Se observan además bandas anchas en las zonas de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ y $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a especies carbonato y nitrato, respectivamente.

3.1.4. Difracción de rayos-X

Los difractogramas de los catalizadores de Ni soportados (figura 5) son similares a los de Rh soportados. Se observa la aparición de CaCO_3 cristalino en el caso de la muestra $\text{Ni}(5\text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$.

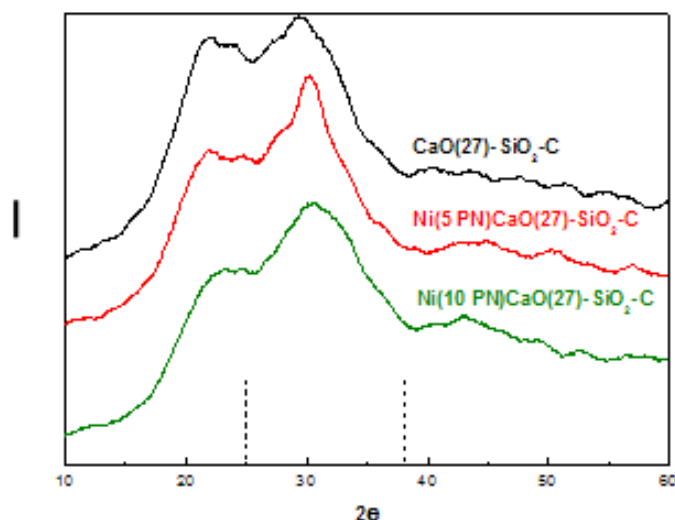


Figura 5. Difractogramas del soporte binario y de los catalizadores $\text{Ni}(X\text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$, $X=5$ y 10 .

3.2. Caracterización de las muestras reducidas

3.2.1. Superficie específica y porosidad

Las isotermas de los catalizadores de Ni reducidos no se han realizado hasta el momento ya que no se dispone de muestra reducida suficiente.

3.2.2. Difracción de rayos-X

Los difractogramas XRD de los catalizadores después de la reducción a 500 °C son similares a lo de los catalizadores calcinados, detectándose solamente un ensanchamiento en la región 2θ comprendida entre $25\text{-}38^\circ$, al igual que en las muestras calcinadas (no mostrados).

3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

- Soporte binario CaO(27)-SiO₂

En la figura 6 se muestran las micrografías HRTEM del soporte binario CaO(27)-SiO₂-R. No se pueden diferenciar por esta técnica los dos componentes de este soporte (CaO y SiO₂). Tampoco se observa ninguna forma cristalina, por lo cual el CaO y el SiO₂ son amorfos en este soporte, como se observa en las micrografías. No se aprecia ningún cambio de contraste en el soporte, lo cual nos indica que la estructura es aparentemente homogénea.

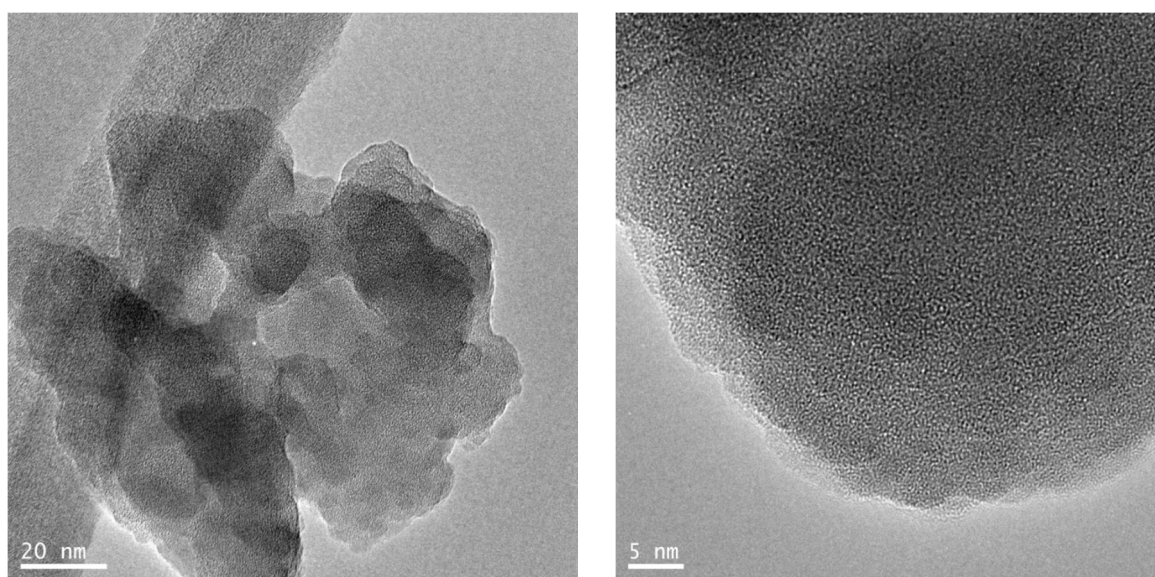


Figura 6. Micrografías HRTEM de CaO(27)-SiO₂-R.

-Muestras de Ni soportadas

La distribución de las partículas Ni en el soporte para los catalizadores Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5 y 10 (figuras 7 y 8) es muy irregular al igual que ocurre con el Rh en los catalizadores Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 y 0.6 (capítulo 3, figuras 33 y 34) aunque este fenómeno es menos apreciable dado que el contenido en Ni es muy superior. Así existen zonas con muy poco contenido en Ni (fotos A en ambos catalizadores) y algunas zonas con gran concentración de partículas de Ni (fotos B de cada catalizador).

El contraste del NiO respecto al soporte binario CaO-SiO₂ (mezcla de óxidos) es muy bajo, por esa razón sería muy difícil distinguirlo del CaO-SiO₂.

De la misma forma que no distinguimos el CaO de la sílice. Habría alguna posibilidad si el Ni permaneciese metálico. Esto es difícil porque es muy sensible al aire. Aunque si se pasiva (ver sección 2.4.1), enfriando en hidrógeno después de la reducción y cambiando a una mezcla 5% aire en inerte, se consigue una oxidación superficial que protege el núcleo de la partícula. Aunque en partículas pequeñas es difícil de controlar.

De esta forma lo que se observa en TEM son solo las partículas de Ni pasivadas, es decir cubiertas por una película de NiO. El núcleo de Ni de mayor densidad electrónica es lo que se está observando. De hecho, los bordes de las partículas de Ni no están bien definidos debido a la falta de contraste del NiO.

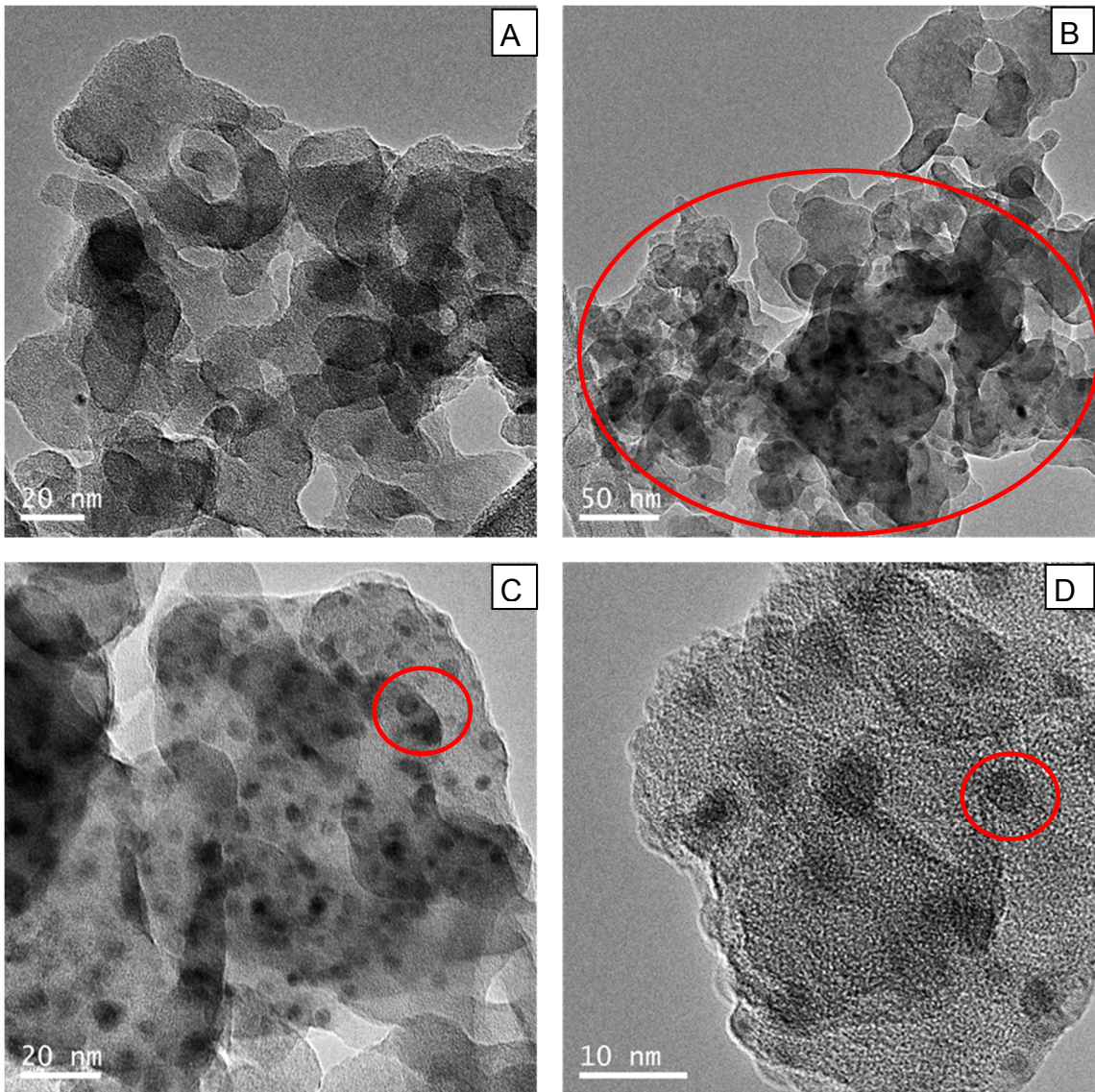


Figura 7. A) y B) Micrografía HRTEM de Ni(5 PN)/CaO(27)-SiO₂-R. Círculo rojo indica zona de alta densidad de partículas de Ni.

C) y D) micrografías de mayor resolución de las zonas de alta densidad de partículas de Ni.

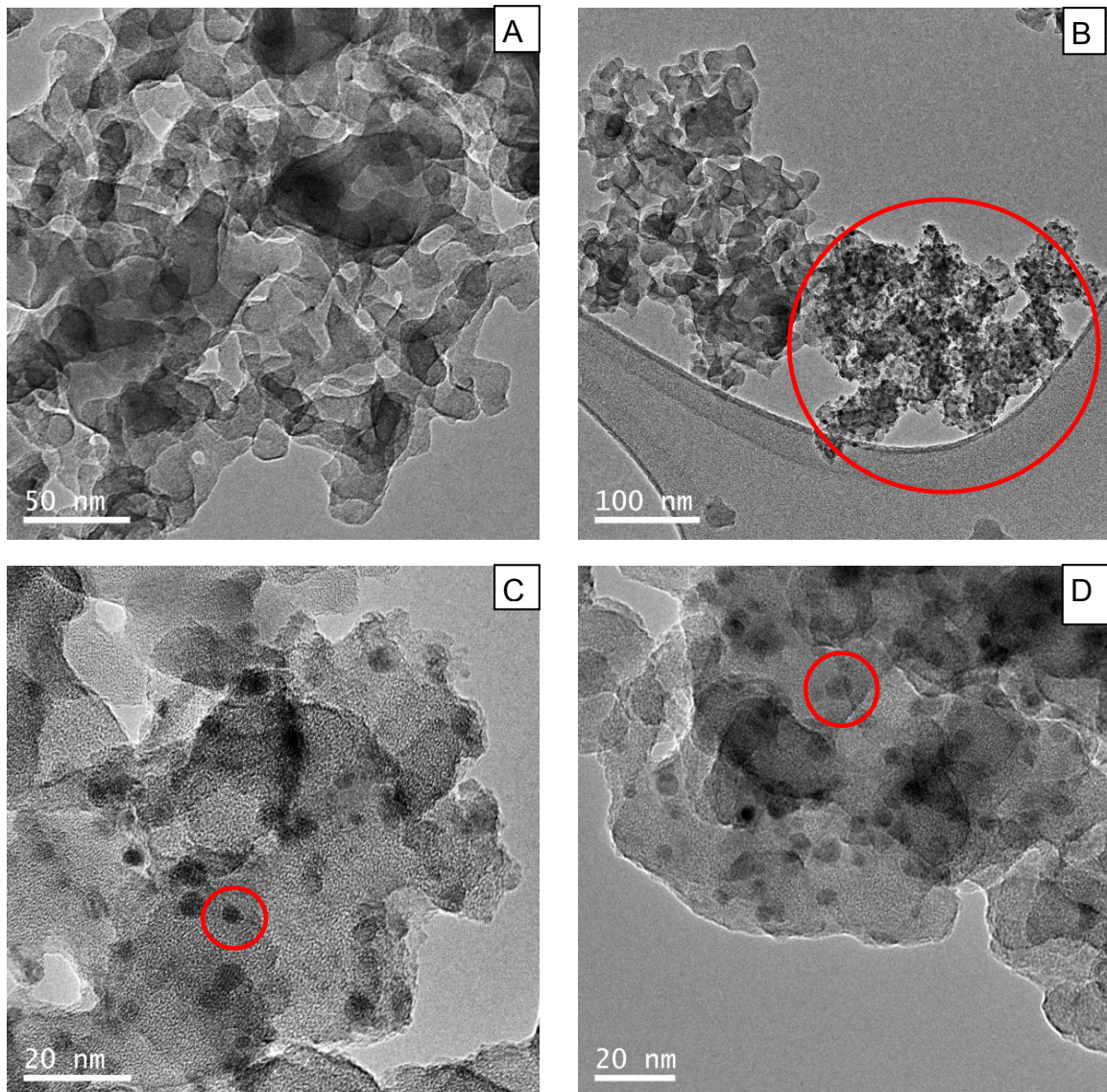
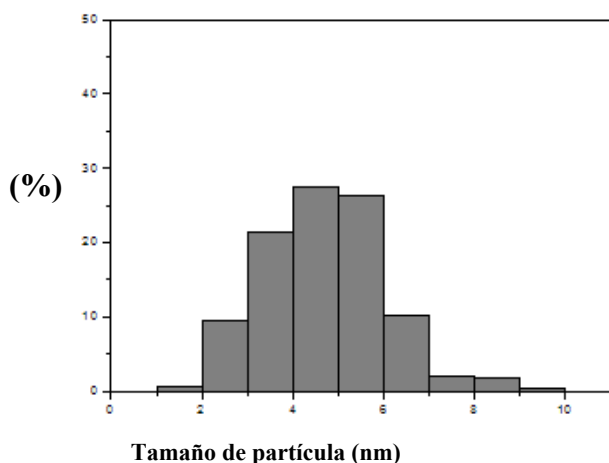


Figura 8. A) y B) Micrografía HRTEM de Ni(10 PN)/CaO(27)-SiO₂-R. Partículas de Ni en círculos rojos.

C) y D) micrografías de mayor resolución de las zonas de alta densidad de partículas de Ni.

El conteo de las partículas observadas en TEM permite realizar el cálculo del tamaño de partícula que es ligeramente superior para el catalizador que contiene mayor carga de metal (Ni(10 PN)/CaO(27)-SiO₂-R), obteniéndose valores de 4.9 nm para el catalizador que contiene mayor carga de metal (Ni 10) que para el contiene menor carga (5N) que es de 4.7 nm.

Si se compara la distribución de partículas de Ni, se observa que el histograma del catalizador Ni(5 PN)/CaO(27)-SiO₂-R presenta un porcentaje ligeramente mayor de partículas pequeñas comparado con el catalizador Ni(10 PN)/CaO(27)-SiO₂-R, pero esas diferencias son insignificantes para el cálculo de los valores medios de tamaño de partícula obteniéndose valores muy similares.

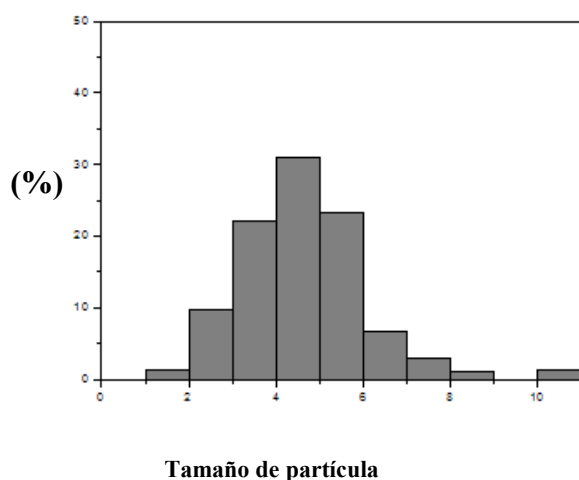


Ni(5 PN)/CaO(27)-SiO₂-R

Número de partículas contadas=325

Tamaño medio= 4.7 nm

Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio (ver capítulo 3 sección 2.4.5d)= 5.5



Ni(10 PN)/CaO(27)-SiO₂-R

Número de partículas contadas=534

Tamaño medio= 4.9 nm

Tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio (ver capítulo 3 sección 2.4.5d)= 5.6

Existe la posibilidad, no despreciable, de que partículas inferiores a 2 nm se hayan oxidado totalmente a NiO y dado la falta de contraste con el soporte no sean detectables por TEM. Esto haría que el tamaño de partícula de Ni medido por TEM fuera superior al real del catalizador.

3.2.4. Actividad y test de estabilidad en reactor convencional de lecho fijo de los catalizadores Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5 y 10.

Los resultados de los test de estabilidad para los catalizadores de Ni soportados sobre CaO(27)SiO₂, en reactor convencional de lecho fijo, se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Test de estabilidad de Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R^a, X= 5 y 10, a 550 °C. R_{CH₄}= velocidad de reacción [mol g⁻¹_{cat} h⁻¹] (ver sección 2.5.1)

Catalizador	R _{CH₄} (1h) mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	R _{CH₄} (24h) mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	H ₂ /CO ^b
Ni(5 PN)-CaO-SiO ₂ -R	0.36	0.35	0.36
Ni(10 PN)-CaO-SiO ₂ -R	0.14	0.11	0.36

^aW/F=4.46x10⁻⁶ g mL⁻¹h

^bCalculados a partir de las conversiones a 1h

Los catalizadores son estables después de 24 horas de reacción ya que los valores de velocidad de reacción se mantienen constantes después de ese tiempo, aunque el catalizador Ni(5 PN)-CaO-SiO₂-R presenta una velocidad aproximadamente 3 veces superior a la del catalizador con mayor contenido de Ni.

3.2.5. Caracterización de los catalizadores usados

La distribución de las partículas Ni en el soporte después de la reacción de DRM, es similar a la encontrada en los catalizadores reducidos, encontrándose zonas con gran concentración de partículas de Ni y muchas zonas sin partículas de Ni.

Además, se observan muchas partículas de Ni encapsuladas y la formación de gran cantidad de fibras de carbono (whiskers) para ambos catalizadores usados (figura 10 B) es difícil observar si la partícula de Ni está en el extremo de la fibra de carbono.

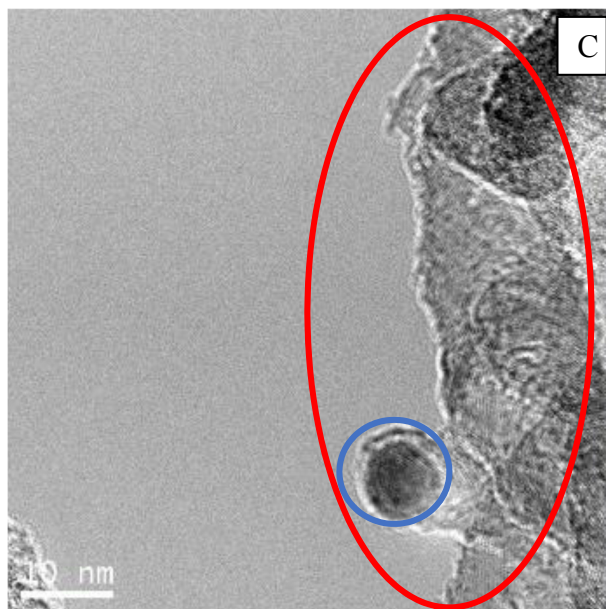
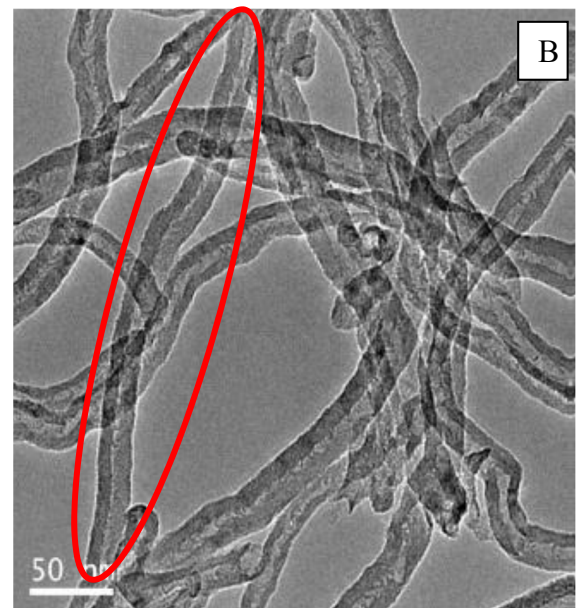
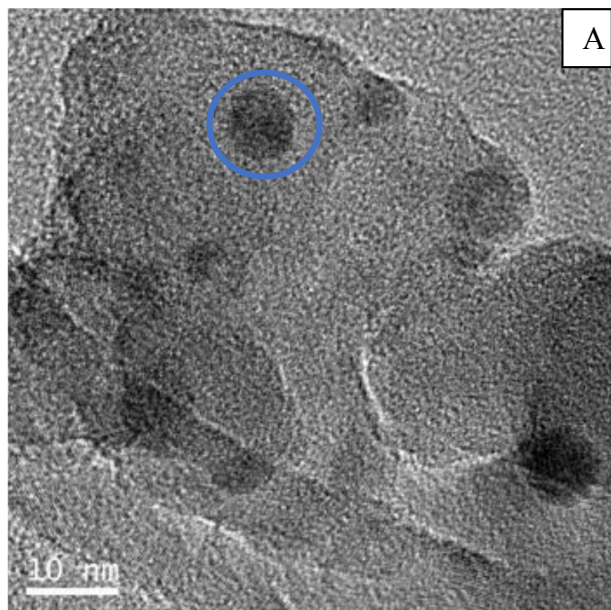


Figura 10. Micrografías HRTEM de Ni (5) /CaO(27)-SiO₂-U. A) Círculo azul: partículas de Ni. B) Círculo rojo: fibras de carbono, y C) Ni en la punta de una fibra de carbono.

Hay que tener en cuenta el método de preparación de las muestras para TEM (ver 2.4.1), en el cual se prepara una suspensión del catalizador en etanol y se aplica ultrasonidos. Los ultrasonidos pueden arrancar las fibras del catalizador, por lo cual sería imposible determinar cuál es el principio o final de la fibra (figura 10 B).

Sin embargo, sí que se detecta la partícula de Ni en el extremo de la fibra de carbono en la figura 10 C.

Un comportamiento similar muestra el catalizador Ni(10)/CaO(27)-SiO₂-U (figura 11). En la figura 11 B se observa la partícula de Ni en el extremo de la fibra.

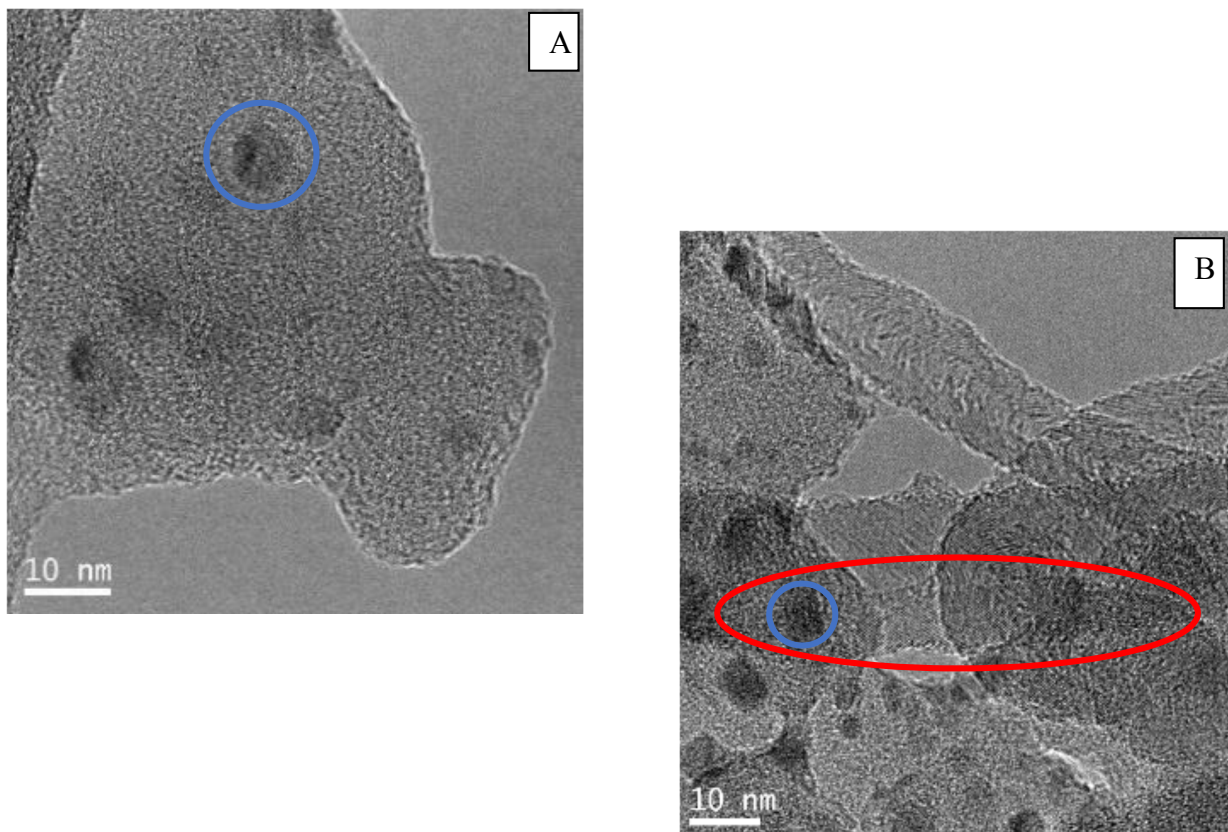


Figura 11. Micrografías HRTEM de Ni (10) /CaO(27)-SiO₂-U. Círculo azul: partícula de Ni. Círculo rojo: fibras de carbono.

4. Conclusiones

Se han preparado dos formulaciones de catalizadores conteniendo Ni como fase activa para su prueba en la reacción de reformado de metano con CO₂ (DRM). La elección de la fase activa se ha hecho teniendo en cuenta los estudios bibliográficos en reactor convencional de lecho fijo que muestran que este metal es *activo* para esta reacción.

Sin embargo, el catalizador requerido para la producción de H₂ a partir de gas natural *en reactor de membrana*, además de ser activo, debe ser *estable* y *no formar carbón* que pueda dañar la membrana.

La difracción de rayos-X de las muestras calcinadas Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂, X= 5 y 10, mostraron un ensanchamiento en la zona de 2θ comprendida entre 25°-38° que podría corresponder a la formación incipiente de las fases cristalinas CaO, Ca₂SiO₄ y/o CaCO₃.

La superficie específica S_{BET} mostró una importante disminución cuando se impregnó la SiO₂ (219 m² g⁻¹) con una cantidad de CaO de un 27 % en peso (85 m² g⁻¹). Esto puede atribuirse a que el soporte experimenta cambios estructurales con el agregado de CaO debido a la formación de las fases CaO, CaCO₃ y/o Ca₂SiO₄ que se detectan mediante XRD.

La superficie específica no se modifica cuando se impregna el soporte binario con cantidades crecientes de Ni.

Todas las muestras presentan isothermas de tipo II con bucle de histéresis del tipo H3.

Los cambios más importantes en los espectros FTIR se observan en la zona de la banda del SiO₂ de más alta energía a ~ 1100 cm⁻¹ correspondiente al modo de tensión asimétrico de los grupos Si-O-Si. Así, aparecen nuevos picos en el intervalo espectral de 850-1200 cm⁻¹ en el espectro del soporte binario y de las muestras Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X=5 y 10. Estos picos podrían originarse en las vibraciones de tensión simétrica de las unidades "SiO₄" que contienen cuatro, tres, dos ó un átomo de oxígeno no puenteados y se podrían asignar a la despolimerización de la red de la sílice debido a la presencia de CaO.

No se detectan picos de NiO mediante FTIR.

En el perfil de reducción de los catalizadores Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-C, X=5 y 10 se observaron dos picos uno a baja temperatura (440-450 °C) y otro a 540 °C que se pueden asignar a la reducción de NiO con diferente interacción con el soporte y que origina partículas de Ni metálico de diferente tamaño. El consumo total de hidrógeno corresponde a una relación $H_2/Ni^{2+}=1$, atribuyéndose a la reducción de NiO a Ni⁰.

La distribución de las partículas Ni en el soporte para los catalizadores Ni(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5 y 10 es muy irregular al igual que ocurre con el Rh en los catalizadores Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 y 0.6, aunque este fenómeno es menos apreciable dado que el contenido en Ni es muy superior. Existen zonas con muy poco contenido en Ni y algunas zonas con gran concentración de partículas de Ni.

Los **catalizadores de Ni** han resultado ser **activos y estables** pero con una **distribución de las partículas de Ni muy heterogénea** y con formación de **nanotubos de carbono** lo cual imposibilita su uso en reactores de membrana.

5. Perspectivas

a-Para evitar la acumulación de partículas de Ni en determinadas zonas del catalizador y la formación de depósitos carbonosos se ha preparado un **catalizador bimetálico con 0.2 % de Rh y 5 % de Ni**.

Lamentablemente debido a la pandemia COVID 19 no se ha podido realizar el estudio de las propiedades texturales y estructurales de este catalizador ni evaluar su actividad catalítica.

Suponemos que con este catalizador bimetálico se evitaría la formación de depósitos de carbono debido a la interacción entre los entre los metales entre sí y con el soporte, mejorándose de esta forma su actividad catalítica. Así, sería posible su utilización en reactores de membranas con el consiguiente abaratamiento del catalizador.

6. Bibliografía

- [1] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, *Nature*. 352, (1991) 225.
- [2] M. C. J. Bradford, M. A. Vannice, *Cat. Rev.Sci. Eng.* 41 (1999) 1.
- [3] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Cat. Rev.Sci. Eng.* 44 (2002) 423.
- [4] C. S. Song *Catal. Today*. 115 (2006) 2.
- [5] Zhang, J.; Wang, H.; Dalai, A. K.J. *Catal.*2007,249, 300.
- (6) M. S. Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia. *Appl. Catal. B.* 100 (2010) 365.
- [7] G. Prieto, P. Concepción, A. Martínez, E. J. Mendoza. *Catal.* 280 (2011) 274.
- [8] J. R. H. Ross, A. N. J. van Keulen, M. E. S. Hegarty, K. Seshan *Catal. Today*. 30 (1996) 193.
- [9] B. Q. Xu, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 180 (1998) 194.
- [10] M. Levy, R. Levitan, E. Meirovitch, A. Segal, H. Rosin, R. Rubin *Sol. Energy*. 48 (1992) 395.
- [11] M. Levy, R. Rubin, H. Rosin, R. Levitan. *Energy*. 17 (1992) 749.
- [12] C. J. Liu, J. Ye, J. Jiang, Y. Pan. *Chem. Cat. Chem.* 3 (2011) 529.
- [13] Y. H. Hu, E. Ruckenstein. *Adv. Catal.* 48 (2004) 297.
- [14] J. R. Rostrupnielsen, J. H. B. Hansen. *J. Catal.* 144 (1993) 38.
- [15] M. C. J. Bradford, M. A.J. Vannice. *Catal.* 183 (1999) 69.
- [16] M. Sigl, M. C. J. Bradford, H. Knozinger, M. A. Vannice. *Top. Catal.* 8 (1999) 211.
- [17] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T. Uchijima. *Catal. Lett.* 25 (1994) 265.
- [18] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M. VMartínez Huerta, J. L. Fierro. *Appl. Catal. B.* 89 (2009) 149.
- [19] Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, X. E. J. Verykios. *Catal.* 158 (199) ,51.
- [20] F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdohelyi. *Catal. Lett.* 11 (1991) 149.

- [21] K. Tomishige, O. Yamazaki, Y. G. Chen, K. Yokoyama, X.H. Li, K. Fujimoto, *Catal. Today*. 45 (1998) 35.
- [22] J. M. Wei, B. Q. Xu, J. L. Li, Z. X. Cheng, Q. M. Zhu. *Appl. Catal. A*. 196 (2000) L167.
- [23] A. M. Gadalla, B. Bower, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 3049.
- [24] Y. H. Hu, *Catal. Today*. 148 (2009) 206.
- [25] H. S. Roh, K. W. Ju., *Catal. Surv. Asia*. 12 (2008) 239.
- [26] X. Zhu, P. Huo, Y. P. Zhang, D. G. Cheng, C. J. Liu *Appl. Catal. B*. 81 (2008) 132.
- [27] B. Q. Xu, J. M. Wei, Y. T. Yu, Y. Li, J. L. Li, Q. M. Zhu. *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 5203.
- [28] M. A. Carreon, V. V. Gulians. *Eur. J. Inorg. Chem.* 27 (2005).
- [29] A. J. van Dillen, R. Terorde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P.J. deJong *Catal.* 216 (2003) 257.
- [30] B. S. Liu, C. T. Au. *Appl. Catal. A*. 244 (2003) 181.
- [31] G. Sierra Gallego, F. Mondragón, J. Barrault, J. M. Tatibouet, C. Batiot-Dupeyrat. *Appl. Catal. A*. 311 (2006) 164.
- [32] Xu, Z. L.; Zhen, M.; Bi, Y. L.; Zhen, K. J. *Appl. Catal. A*. 198 (2000) 267.
- [33] Z. L. Xu, M. Zhen, Y. L. Bi, K. Zhen. *J. Catal. Lett.* 64 (2000) 157.
- [34] A. E. C. Luna, M. E. Iriarte. *Appl. Catal. A*. 343 (2008) 10.
- [35] Y. H. Hu, E. Ruckenstein. *Catal. Lett.* 43 (1997) 71.
- [36] S. Liu, L. Guan, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Fuel*. 87 (2008) 2477.

CHAPTER 5

Hydrogen production by formic acid decomposition over Ca promoted Ni/SiO₂ catalysts: effect of the calcium content.

Resumen

El ácido fórmico, un producto importante del procesamiento de biomasa, se considera un portador líquido potencial para el almacenamiento y suministro de hidrógeno. Una de las reacciones que genera gran interés para producir hidrógeno es la deshidrogenación catalítica de ácido fórmico (AFDH) utilizando catalizadores de Ni soportados SiO_2 .

En este capítulo se estudia el efecto del dopaje del soporte (SiO_2) con diferentes cantidades de CaO sobre la sinterización o estabilidad térmica de las partículas de Ni en esta reacción.

Las especies de calcio actúan como promotoras estructurales mediante la estabilización de la fase metálica de Ni dispersa evitando su sinterización. Además, este aditivo actúa como promotor químico modificando las propiedades ácido base del soporte y la interacción metal-soporte.

El catalizador dopado con 19,3% en peso de Ca mostró un 100% de conversión de ácido fórmico a 160 ° C con un 92% de selectividad a hidrógeno. Además, todos los materiales probados resultaron prometedores para su aplicación en la obtención de hidrógeno ya que mostraron comportamientos catalíticos (conversión y selectividad a hidrógeno) comparables a los de los metales nobles informados en la literatura.

Los resultados de este capítulo se han publicado en

1-B. Faroldi, M.A. Paviotti, M. Camino-Manjarrés, S. González-Carrazán, C. López-Olmos, I. Rodríguez-Ramos. "Hydrogen Production by Formic Acid Decomposition over Ca Promoted Ni/ SiO_2 Catalysts: Effect of the Calcium Content". *Nanomaterials* 9(11) (2019) 1516.

1. Introduction

Hydrogen (H_2) has significant advantages as an energy vector compared to petroleum or other conventional fossil fuels, although currently there are problems that must be solved associated with its production, storage, and transportation [1]. One possible solution, for mobile applications such as fuel cells, is to produce H_2 in situ by a reaction such as reforming of methanol, although these reactions have been associated with the generation of CO_2 , a greenhouse gas. There would be a significant advantage if H_2 was produced from a chemical product derived from biomass since in it the CO_2 formed in parallel must be considered as a product of a carbon neutral balance process. Formic acid is a chemical substance of relatively low specific volume and has limited uses, including its application as an antibacterial and antifungal agent. It can be produced by chemical methods such as the hydrolysis of methyl formate, but it is also obtained in equimolar proportions together with levulinic acid, by hydrolysis of cellulose raw materials derived from biomass. Currently, with the increased interest in the production of levulinic acid and other valuable chemicals from biomass, it is important to develop processes to use the derived formic acid, since otherwise, it constitutes a waste material [1]. In this direction, the interest in the use of the decomposition reaction of formic acid to produce H_2 has increased remarkably. Therefore, the challenge is to produce pure H_2 , with minimum CO content, at the lowest possible temperature. This demand can be achieved through the careful choice of the catalyst and the reaction conditions, so a lot of research is currently being done in this direction.

The production of H_2 from formic acid using heterogeneous catalysts has been studied in liquid [2] and vapor phases [3], but in most cases formulations based on noble metals, such as Rh, Pt, Ru, Au, Ag, and Pd supported on C, Al_2O_3 and SiO_2 have been investigated [1-3]. For the vapor phase reaction, Solymosi et al. [3] found the following order of activity on a set of carbon supported noble metals: $Ir > Pt > Rh > Pd > Ru$. They reported decomposition of formic acid started at and above $77^\circ C$ on all catalysts and that was complete at $200-250^\circ C$. On the other hand, in the case of non-noble metals, the activities of supported Ni catalysts have been measured, proving to be active at relatively higher temperatures ($> 220^\circ C$) than noble metal catalysts [4].

Ni catalysts with different support matrices show adequate activity and selectivity for H₂ production in various processes [5-8]. SiO₂ stands out among the supports used due to its high surface area and low acidity [5,6,8]. Alkaline-earth metal oxides act as structural promoters by increasing the dispersion of the active phase and stabilizing the dispersed metallic phase against sintering [9-12]. Also, these additives act as chemical promoters by influencing the acid-base properties of support [13-15] or the electron density of dispersed metal crystallites [16,17]. Particularly, the use of CaO as a promoter has exerted a positive effect on the increase in the interaction of the Ni with the support and the resistance of the Ni catalysts to the sintering [18-20].

In this work, Ni catalysts supported on a SiO₂ matrix are used in the decomposition reaction of formic acid in the vapor phase. The effect of doping the support with different loadings of calcium is studied. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction (TPR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and programmed temperature surface reaction (TPSR).

2. Experimental. Materials and Methods

2.1. Catalysts preparation

Ni catalysts were supported on commercial SiO₂ Aerosil 200 ($S_{\text{BET}} = 200$ m²/g, Degussa, previously calcined at 900 °C) or on Ca-SiO₂ solids. The binary supports were prepared by incipient wetness impregnation of SiO₂ with Ca(NO₃)₂·6H₂O (Panreac). Different Ca loadings were used (3.4, 6.8 and 19.3 wt.%). The Ca-SiO₂ supports were maintained at room temperature for 12 h and then dried in an oven at 90 °C overnight. The solids thus obtained were finally calcined in flowing air at 550 °C for 6 h. Samples are denoted as Ca(X)-SiO₂, where X stands for the nominal Ca content in wt.%.

The Ni metal was incorporated by incipient wetness impregnation with a concentration of 5 wt.%, using Ni(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar) as the precursor. These samples were subjected to a drying process in equal conditions to those of the binary support.

2.2. Sample Characterization

The surface area of the material was measured by BET analysis of the N₂ adsorption isotherms collected at -196 °C (Micromeritics, ASAP 2020) with pretreatment at 200°C for 2h. The crystalline phases of the samples were examined by X-ray diffraction (XRD) using an X'Pert Pro PANalytical. The TPR experiments were carried out in a conventional fixed-bed flow reactor and the effluent gases were continuously monitored by on-line mass spectrometry (Pfeiffer/Balzers Quadstar, QMI422 QME125); the samples were heated up in a 5% H₂/Ar stream with a rate of 10°C/min up to 800°C. The XPS measurements were carried out using a multi-technique system (SPECS) equipped with a dual Mg/Al X-ray source and a hemispherical PHOIBOS 150 analyzer. The catalysts were analyzed after two reduction treatments under H₂ atmosphere, first at 400°C for 1h in a tubular quartz reactor and then at 400°C for 15 min in the load-lock XPS chamber. Transmission electron microscopy (TEM) images of the reduced catalysts were acquired using a JEOL 2100F field emission gun electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) detector. The fresh samples were reduced at 400°C for 1h in a pure H₂ stream, while used samples were measured without any treatment. The particle size was determined by counting 300 particles. The temperature-programmed surface reaction (TPSR) measurements were carried out in conventional dynamic vacuum equipment coupled to a quadrupole mass spectrometer (SRS RGA-200). The catalysts were reduced before experiments in hydrogen flow at 400 °C and were degassed in a high vacuum at the same temperature. The adsorption was then carried out using a 40 Torr pulse of HCOOH at 40°C. Once the gas phase was evacuated, the desorption step was carried out at a programmed temperature, analyzing the gases released employing a mass spectrometer.

2.3. Catalytic test

The catalytic activity measurements for the formic acid decomposition in the vapor phase were carried out in a conventional fixed-bed flow reactor. The catalysts were pretreated in H₂ flux at 400°C for 1 h and then, cooled in N₂ flux at the reaction temperature. A mixture of formic acid diluted with N₂ was fed to the reactor using a saturator-condenser at 15 °C (HCOOH concentration equal to

6%, with a flow of 25 mL min⁻¹). The reactants and products were analyzed by gas chromatography with a Carboxen 1000 column and a TCD detector.

3. Results

3.1. Catalysts characterization

Figure 1 shows the diffractograms obtained for the Ni/SiO₂ and Ni over the binary supports after reduction in hydrogen at 400 °C for 1h. From XRD patterns, the characteristic diffraction broad peak centered on $2\theta = 23^\circ$ confirmed the amorphous nature of silica in Ni/SiO₂ sample. No reflections from CaO species were observed in the diffraction patterns obtained for the Ca(X)-SiO₂ supported catalysts.

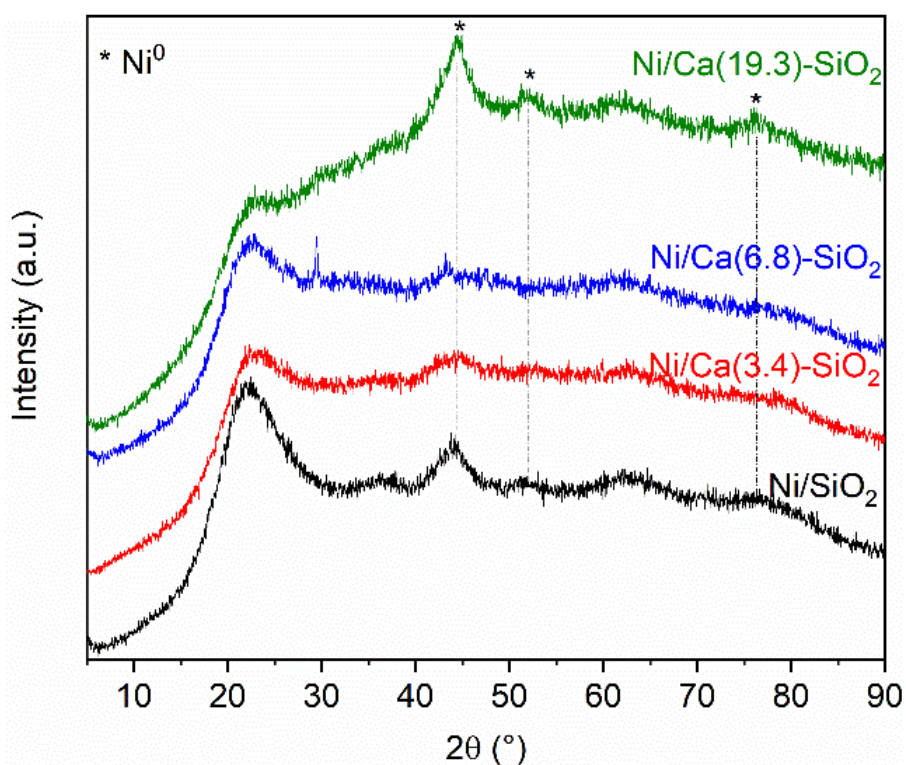


Figure 1. X-ray diffractograms of reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(X)-SiO₂ catalysts.

The XRD patterns of Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts exhibit broad peaks which could be assigned to Ni species. The XRD peaks at $2\theta = 44.5$, 51.9 and 76.4° indicate the presence of metallic nickel (JCPDS 04-0850), although small broad peaks at $2\theta = 37.2$, 43.3 and 62.9° reveal that there is also oxidized nickel phase (JCPDS 47-1049) [21].

The FT-IR spectra of the reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts were analyzed (Figure 2). FTIR spectra show a broad band at 3528-3596 cm⁻¹, which corresponds to the stretching vibration mode of the O-H bond from the silanol group (Si-OH). The band at 1050-1080 cm⁻¹ is assigned to the asymmetric stretching vibration of the siloxane bonds (Si-O-Si). The network Si-O-Si symmetric bond stretching vibrations are found at 620-900 cm⁻¹ whereas the network O-Si-O bending vibration modes are observed at 469-481 cm⁻¹. It is noted that the bands decrease in intensity as the content of Ca wt.% increases [20]. For the Ca promoted sample, with 19.3 wt.% of Ca, the broad band at 1458 cm⁻¹, associated with the band at 876 cm⁻¹, are assigned to asymmetric C-O stretch and out of plane deformation, respectively, of monodentate carbonate species on the CaO phase [22].

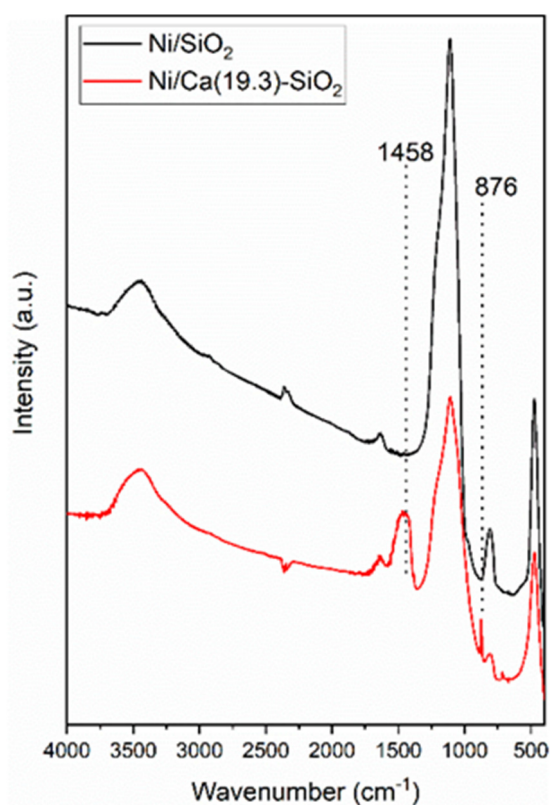


Figure 2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts.

The XPS analysis of the reduced catalysts was carried out to study the presence of different surface Ni species (Figure 3). Both samples presented the Si 2s peak at 154.8 eV and the O 1s simple signal centered at 533 eV, corresponding mainly to the photoemission of the oxygen atoms presented on the siliceous support [23]. The Ca 2p_{3/2} core level spectrum from the reduced sample shows binding energy of 348.2 eV [24].

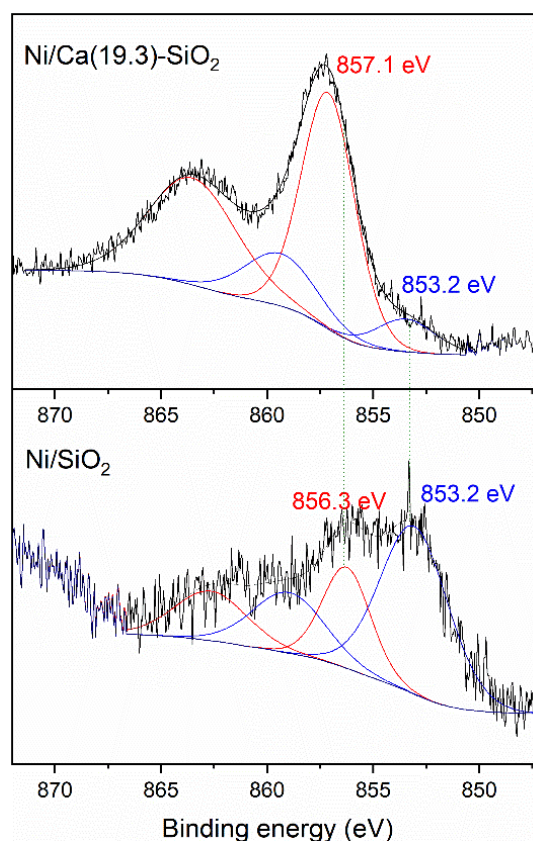


Figure 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of Ni 2p_{3/2} region of reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts.

Figure 3 shows a difference in the Ni 2p_{3/2} spectra; the Ni catalysts exhibited a peak at 853.2 eV associated with reduced Ni species and another contribution related with octahedral Ni²⁺ clusters at 856.3 and 857.1 eV for Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂, respectively [25]. This difference in the binding energy values could be related to a different interaction between the Ni and the support. In both catalysts, a reduced nickel fraction was observed under the treatment conditions carried out prior to the catalytic tests. This Ni⁰/Ni²⁺ surface ratio was higher for the Ni/SiO₂ catalyst. From the deconvolution of the spectra, the surface concentration of Ni⁰ was estimated with respect to the total of surface Ni species; resulting 70% and 13% for Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂, respectively.

The reducibility of the supported nickel catalysts was studied by temperature-programmed reduction (TPR). TPR is a powerful tool for the study of the reduction behavior of oxidized phase, as NiO, and obtaining of the strength of the oxide-support interaction. Figure 4 shows the TPR profiles of the catalysts where can be observed two main reduction peaks. Peaks in the 200–300 °C range attributed to the reduction of superficial oxygen [11] are not detected in these solids. Peaks above 300 °C represent reductions in Ni(II) species with different interactions with the support. Peaks between 300 °C and 600 °C can be attributed to Ni(II) species with low support interaction, as NiO. Due to high mobility, this Ni(II) phase can be easily reduced and shows a low reduction temperature. Peaks above 600 °C refer to Ni(II) with moderate/strong support interaction [26]. Reduction peaks at higher temperatures appear as Ca is added, which suggests this addition increases the interaction of Ni(II) with the support. The reduction temperature increased with the Ca loading. These results are consistent with those observed by XPS experiments.

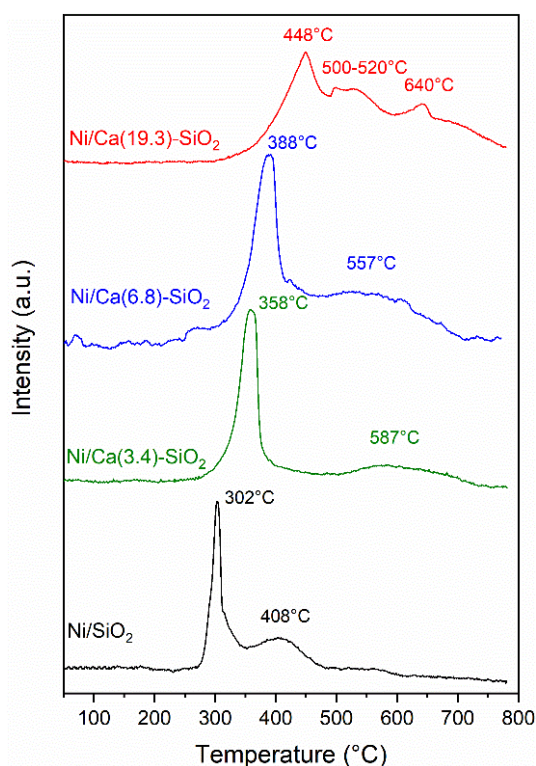


Figure 4. Temperature-programmed reduction (TPR) profiles of Ni/SiO₂ and Ni/Ca(X)-SiO₂.

The TEM images of the undoped and doped Ca(19.3) materials are shown in Figure 5. It can be seen that the nickel particles are evenly distributed over the support. To estimate the average size, 300 particles were measured. Values of 5.1 and 4.8 nm for the undoped and doped catalyst, respectively, were obtained. Thus, the doping with Ca did not modify the average size of the particles, but did slightly modify the particle size distribution (see histograms in Figure 5).

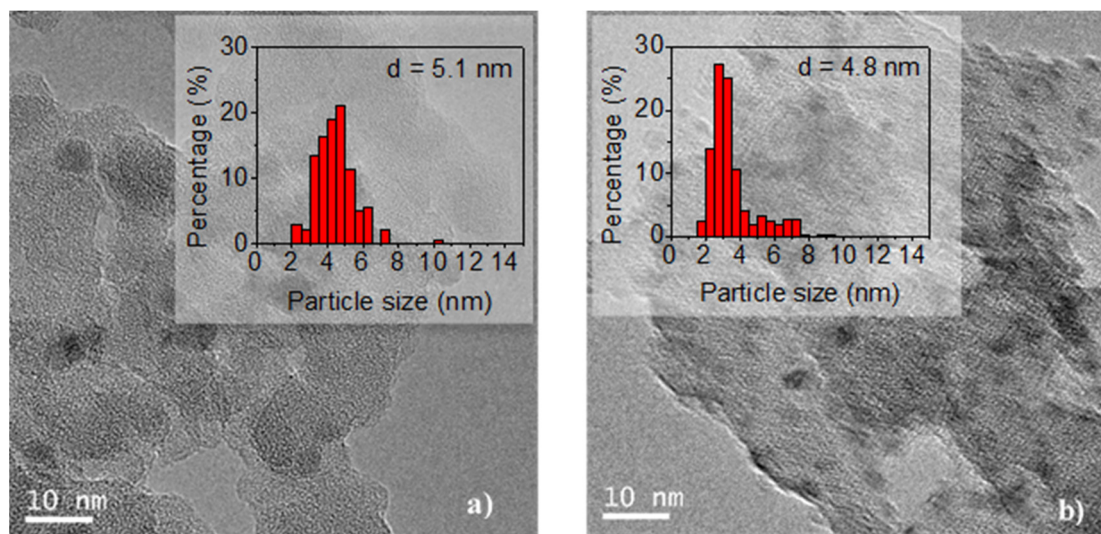


Figure 5. Transmission electron microscopy (TEM) images of reduced samples: a) Ni/SiO₂ and b) Ni/Ca(19.3)-SiO₂; the histograms were included.

Figure 6 shows the images obtained in the STEM mode and the EDX mapping of nickel (green), calcium (red) and silicon (white) revealed that Ni and CaO particles are evenly distributed on SiO₂. In addition, the EDX images showed that Ni particles coincided in space with CaO phase supporting the metal-support interaction revealed by the XPS and TPR experiments.

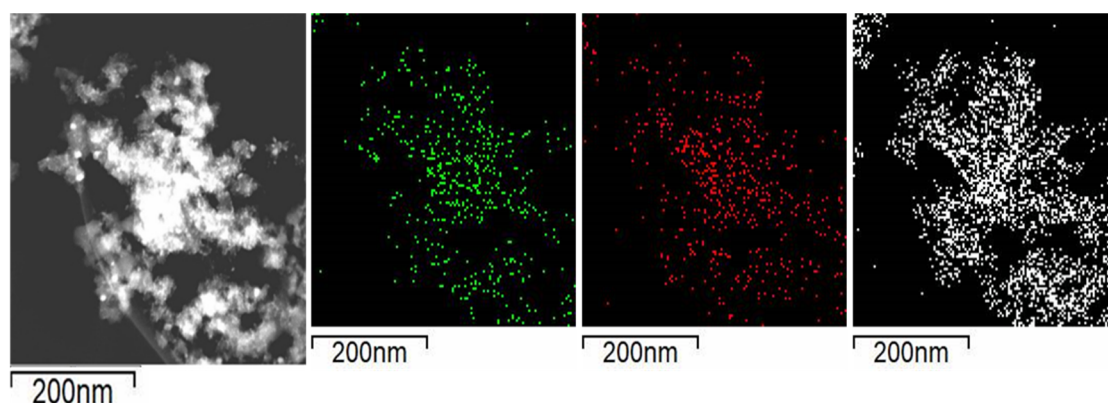
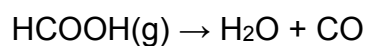
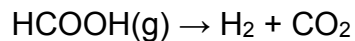


Figure 6. Selected area for the EDX mapping in reduced Ni/Ca(19.3)-SiO₂; mapping of nickel (green), calcium (red) and silicon (white).

3.2. Catalytic performance in fixed-bed reactor

Ni catalysts supported on SiO₂ and on Ca-SiO₂ were used in the decomposition reaction of formic acid to produce hydrogen. The catalytic activity of all materials was evaluated by operating the reactor in the experiments with a mass/flow ratio (W/F) equal to $5 \cdot 10^{-5}$ g h ml⁻¹. The decomposition of formic acid can give as products:



The values of reaction temperature for which the materials reach a 50% or 100% conversion of formic acid and its H₂ selectivity are compared in Table 1.

Table 1. Catalytic activity of Ni solids: Temperature reaction and H₂ selectivity for 50% and 100% of HCOOH conversions (W/F = $5 \cdot 10^{-5}$ g h ml⁻¹; feed composition: 6% HCOOH/N₂).

Catalyst	Ca/Ni ratio	T _{50%}	S _{50%}	T _{100%}	S _{100%}	H ₂ /CO ₂ ratio
Ni/SiO ₂	-	148	91	180	87	1.01
Ni/Ca(3.4)-SiO ₂	1	153	93	180	91	1.08
Ni/Ca(6.8)-SiO ₂	2	153	93	180	90	1.04
Ni/Ca(19.3)-SiO ₂	5.6	145	92	160	92	0.95

It can be observed that the Ni/SiO₂ catalyst reached the 50% conversion at a temperature of 148 °C and 100% at 180 °C, while the selectivity was 91 and 87%, respectively (Table 1). In the catalysts supported on binary systems, the selectivity was higher in all cases. It is important to note that the catalyst with the highest Ca content (19.3 wt%) reached 100% conversion at 160 °C, this being 20 °C lower than the undoped one.

Liu et al. [27] reported the study of the effect of different temperature pretreatment and atmosphere on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming of methane. They observed that materials treated in He compared with those treated in H₂ achieved better yields. During the pretreatment with He, a small fraction of Ni particles was reduced. However, a short period of exposure to reactants was sufficient to achieve the formation of metallic Ni nanoparticles particularly active under reaction conditions [27]. This phenomenon could explain the high activity of the Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst even though a low proportion of surface metallic species was observed after the reduction treatment.

Figure 7 shows the conversion of formic acid as a function of the reaction temperature for the series of Ni catalysts. The light-off curves were made following the same procedure in all the samples. After the reduction of the catalytic material, it was cooled in N₂ flux to 60 °C, and then the reaction mixture was fed with a concentration of HCOOH of 6% in N₂. After the curve measured from 0 to 100% (1st evaluation-Figure 7), the temperature was lowered to leave it in isothermal conditions and to measure the stability of the samples (Figure 8). After 16 h of reaction, the temperature was lowered and the complete curve was again measured from 0 to 100% (2nd evaluation-Figure 7) of the light off curve. The behavior throughout the conversion range shows the same tendency observed in Table 1. The catalysts were relatively stable under the conditions tested, although it can be observed that the points corresponding to the 2nd evaluation are below those obtained in the 1st, probably due to a restructuring of the material at the temperature reached (160-180 °C) and with conversion values close to 100%. In the Ca(19.3)-SiO₂ catalyst this behavior is less marked.

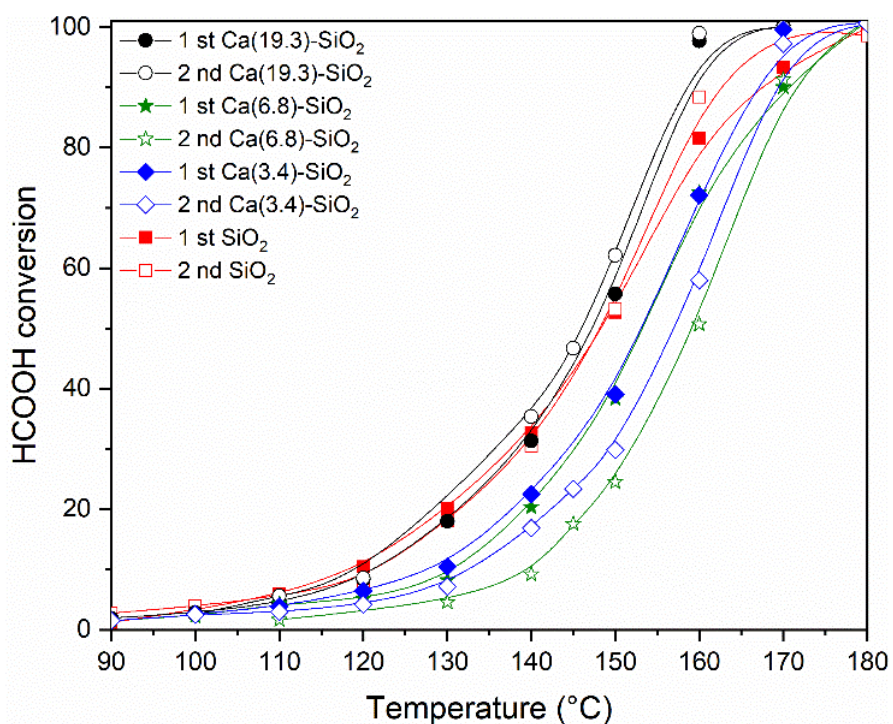


Figure 7. Catalytic activity of Ni solids after reduction at 400°C at different reaction temperature. The HCOOH conversions are plotted as function of the reaction temperature ($W/F = 5 \times 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$; feed composition: 6% HCOOH/N₂).

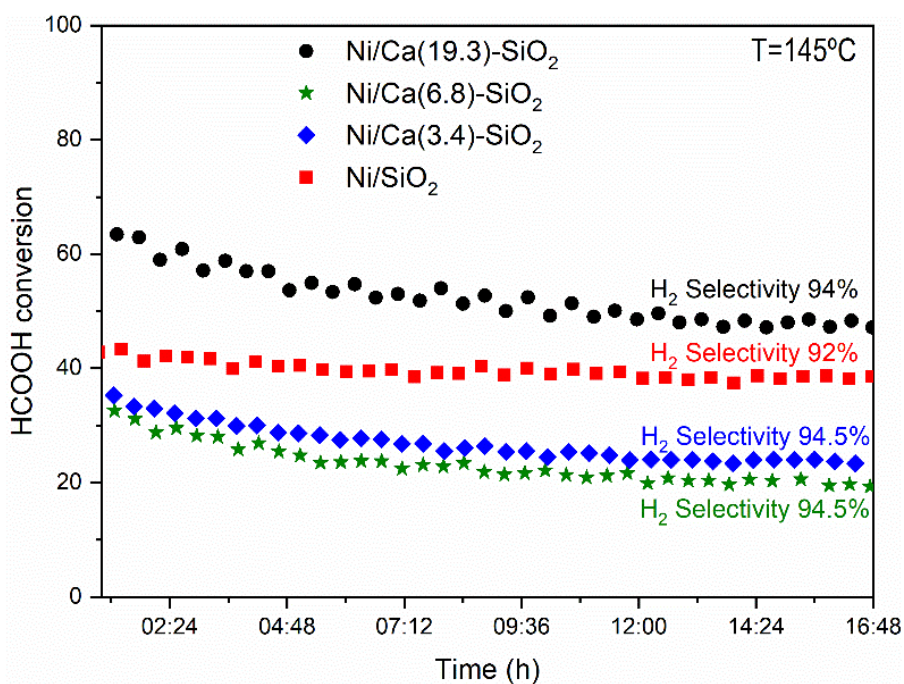


Figure 8. Stability test of the catalysts after reduction at 400°C in the fixed-bed reactor. (Reaction temperature = 145°C, $W/F = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g h ml}^{-1}$, feed composition: 6% HCOOH/N₂).

The doping of K in Pd catalysts supported over SiO₂, Al₂O₃ and activated carbon has been previously reported [28]. These authors observed a significant effect of improvement in the catalytic behavior of noble metal for the formic acid decomposition. As a reaction mechanism they proposed, as a first step, the formation of a phase containing liquid formic acid condensed in the pores of the catalyst and this phase provides a reservoir for the formation of formate ions with the participation of K⁺ ions; that later decompose to form CO₂ and H₂. In our materials, since the support is a non-porous material, condensation of formic acid is not likely to occur in pores however, formates could form in the alkaline earth oxyhydroxide phase in the doped catalysts, these species being the reaction intermediates.

3.3. Study of the adsorbed species under reaction conditions:

Temperature programmed surface reaction and FTIR experiments

Temperature programmed surface reaction (TPSR) experiments were carried out to try to understand the differences in the catalytic performance. The catalysts were reduced before experiments in hydrogen flow at 400 °C and were degassed in high vacuum at the same temperature. The adsorption was then performed using a pulse of 40 Torr of HCOOH at 40°C. Once the gas phase was evacuated, the evolution of the masses desorbed as a function of temperature was followed by mass spectroscopy. The TPSR experiments for the Ni catalysts are shown in Figure 9. Among the detected gases are the evolution of H₂, CO₂, CO, H₂O, and HCOOH ($m/z = 2, 44, 28, 18$ and 29 , respectively). At lower temperature (<100 °C) the desorption of the unreacted HCOOH is observed and above 80 °C the decomposition process begins to produce H₂ and CO₂ and minority CO and H₂O. It can be observed that the undoped catalyst exhibits lower adsorption of HCOOH and subsequent lower production of H₂ and CO₂. In all the samples, the molar ratio CO₂/H₂ produced was equimolar, as corresponds to the decomposition of formic acid (Table1). These values were calculated by integrating the H₂ and CO₂ signals and taking into account the relative calibration of these gases.

There are two regions marked on the profiles: the first part corresponds to the decomposition of formic acid (up to 180 °C) and the second part corresponds

to the decomposition of surface or mass species (formates, bicarbonates, carbonates). The second part is closely related to the basic component of the catalyst. These samples doped with Ca present the H₂ and CO₂ desorption at a higher temperature. This could indicate greater stability of the species, for example, formate or bicarbonate species, which store hydrogen.

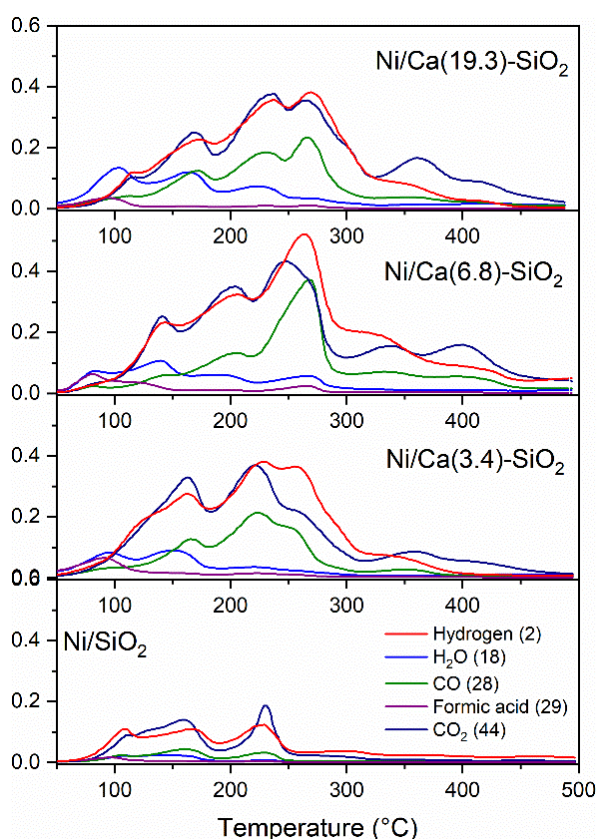


Figure 9. Temperature programmed surface reaction profiles of Ni catalysts after 40 Torr pulse of HCOOH at 40°C.

3.4. Characterization of used catalysts

The FT-IR spectra of the used Ni catalysts were analyzed (Figure 10). Figure 10 a) shows FTIR spectrum of used Ni/SiO₂ catalyst; the reduced one was included for comparison. It can be clearly observed that the spectra are identical before and after the catalytic test, and the signals described above are present. Figure 10b) shows the spectrum of used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst; the reduced one was included for comparison.

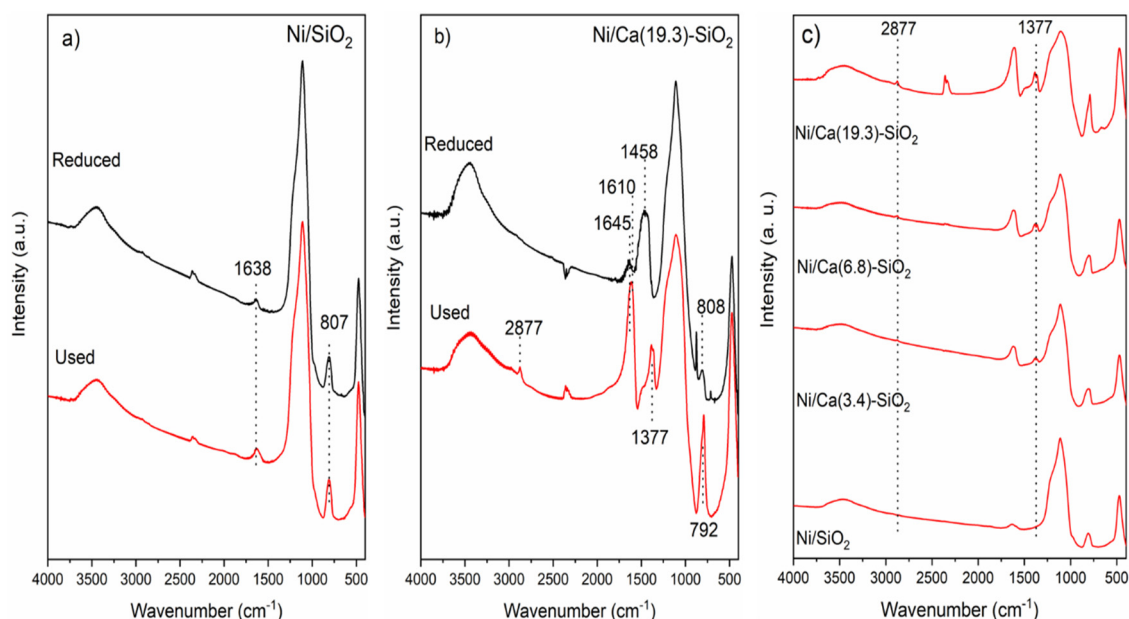


Figure 10. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of a) reduced and used Ni/SiO₂, b) reduced and used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ and c) used Ni/Ca(X)-SiO₂ catalysts.

For all the samples, the fingerprints of SiO₂ at 475, 805 and 1115 cm⁻¹ related to the Si-O-Si, Si-OH and Si-O bonds, respectively, are observed. The characteristic bands of surface monodentate carbonate species at 1458 and 876 cm⁻¹ are not present in the used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst. In addition to SiO₂ bands, characteristic bands of formate species at 2877 and 1377 cm⁻¹ are observed in the calcium doped solids used in reaction (Figure 10 b and 10 c). These bands are very weak in the spectrum of Ca(3.4)-SiO₂ but they are more intense at high X values (Ca(19.3)-SiO₂). The signal centered at 1645 cm⁻¹ and the shoulder at 1240 cm⁻¹ revealed the presence of asymmetric C-O stretching a C-O-H bending modes, respectively, of bicarbonate species [22, 29]. For all the Ca-SiO₂ supported catalysts, the presence of formate and bicarbonate species in the catalysts after the reaction was confirmed by FTIR (Figure 10 c) and were consistent with TPSR experiments.

Figure 11 shows the diffractograms obtained for the used Ni/SiO₂ and Ni/Ca-SiO₂ catalysts. The characteristic diffraction broad peak centered on $2\theta = 23^\circ$ confirmed the amorphous nature of the SiO₂ support. After reaction experiments, the diffraction patterns obtained for the Ca(X)-SiO₂ supported catalysts exhibit reflections from CaO species centered at 15.8, 26.5, 30.7° [11]. The used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst, as well as the reduced one, present broad peaks

assigned to Ni species, indicating the presence of both metallic and oxidized Ni particles. This result is consistent with those observed through TPR and XPS experiments. For Ni/SiO₂ catalyst, the peaks at 44.3, 51.7 and 76.2° are assigned to metallic Ni particles. Comparison with the fresh reduced samples (Figure 1) reveals that in the case of the Ni/SiO₂ sample the reflections corresponding to Ni⁰ became sharper, which suggest that in the absence of the Ca promoter nickel is affected by the reaction conditions.

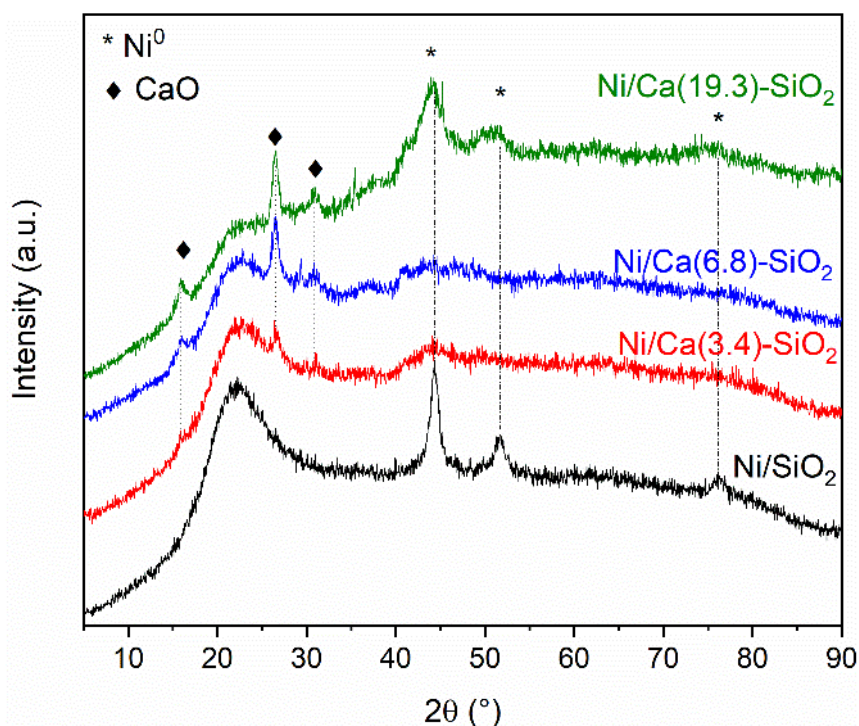


Figure 11. X-ray diffractograms of used Ni/SiO₂ and Ni/Ca(X)-SiO₂ catalysts.

The TEM images of the undoped and doped Ca materials are shown in Figure 12. It can be observed that the nickel particles are evenly distributed over the support.

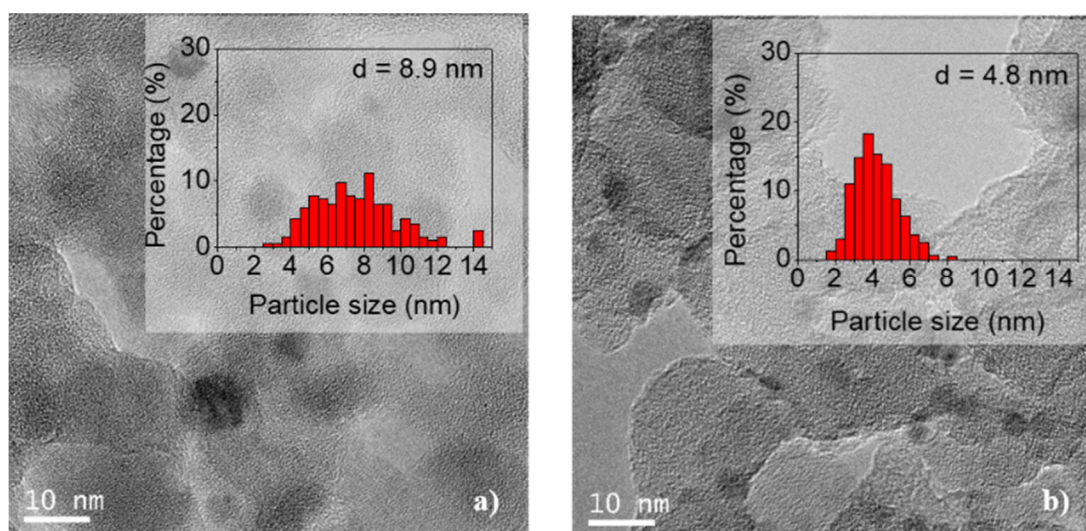


Figure 12. TEM images of used samples: a) Ni/SiO₂ and b) Ni/Ca(19.3)-SiO₂; the histograms were included.

The estimated particle size using around 300 particles was 8.9 and 4.8 nm for the undoped and doped catalyst, respectively. The histogram of the Ni/SiO₂ particles was modified during the catalytic test, the distribution and average particle size are doubled with respect to those of the reduced sample. However, the doping with Ca modified the interaction of the metal with the support and the Ni particles remained stable during the catalytic test (see histograms in Figure 12). These findings are in agreement with the XRD results discussed above.

The stability in the average size of the nickel particles in the used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst could explain the difference in the behavior of this material with respect to the others presenting an equal performance in both catalytic tests (1st and 2nd evaluation in Figure 7). In addition, it can justify the highest stability of this catalyst during the long term experiments of this reaction (Figure 8).

Figure 13 shows the images obtained in the STEM mode and the EDX mapping of nickel (green), calcium (red) and silicon (white) revealed that Ni and CaO particles are evenly distributed on SiO₂ and coincide in occupying the same space on the support.

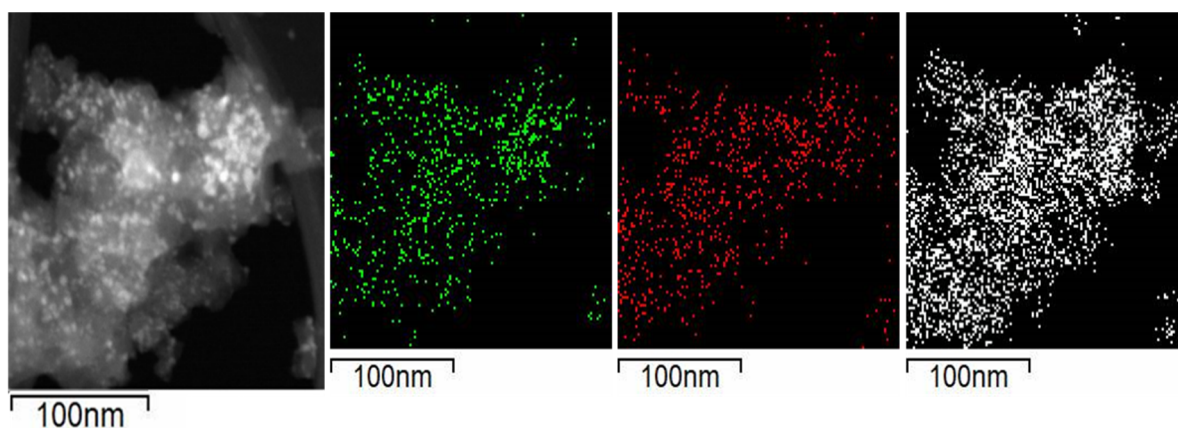


Figure 13. Selected area for the EDX mapping for used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst; mapping of nickel (green), calcium (red) and silicon (white).

4. Conclusions

Ni catalysts supported on SiO₂ and on Ca-SiO₂ were synthesized. These materials were employed in the formic acid decomposition reaction to produce hydrogen. On the catalytic system, calcium species act as structural promoters by stabilizing the dispersed metallic phase against sintering. In addition, this additive also acts as chemical promoter by influencing the acid-base properties of support and the interaction metal-support.

The XRD patterns for Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts indicated the presence of metallic and oxidized nickel particles after the reduction step at 400 °C. The reduction temperature increased with the Ca loading. These results are consistent with those of the XPS and XRD experiments. The average size of Ni particles was measured for the two samples, undoped and doped catalyst, being 5.1 and 4.8 nm, respectively. The incorporation of Ca did not modify the average size of the particles, but did slightly modify the particle size distribution.

The Ni/SiO₂ catalyst reached 50% of formic acid conversion at a temperature of 148 °C and 100% at 180 °C, while the selectivity was 91 and 87%, respectively. For the catalysts supported on binary systems, the selectivity was higher in all cases. It is important to note that the catalyst with the highest Ca content (19.3 wt%) reached 100% conversion at 160 °C, this being 20 °C lower than that of the undoped one. The doping with Ca modified the interaction of the metal with the support and the Ni particles remained stable during the catalytic test. However, for Ni/SiO₂ catalyst the distribution and average particle size are doubled during

reaction with respect to those of the reduced sample. The stability in the average size of the nickel particles in the used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst could explain the difference in the behavior of this material to the others. Moreover, this catalyst was relatively stable under the reaction conditions used presenting an equal performance in two sequential catalytic tests.

The TPRS experiments reveal that at lower temperature (<100 °C) the desorption of the unreacted HCOOH is observed and above 80 °C the decomposition process begins to produce H₂ and CO₂ and minority CO and H₂O. It can be observed that the undoped catalyst exhibits lower adsorption of HCOOH and subsequent lower production of H₂ and CO₂. In the Ca-SiO₂ supported catalysts, the presence of formate and bicarbonate species in the catalysts after the reaction was confirmed by FTIR and were consistent with TPRS experiments.

Acknowledgments: This research was supported by the Spanish Agencia Estatal de Investigación (AEI) under project CTQ-2017-89443-C3-3-R.

5. References

1. L. Jia, D. A. Bulusheva, S. Beloshapkin, J. R.H. Appl. Catal. B: Env. 160–161 (2014) 35–43.
2. Z.L. Wang, J.M. Yan, H.L. Wang, Y. Ping, Q. Jiang. Sci. Rep. 2 (2012) 598–604.
3. F. Solymosi, Á. Koós, N. Liliom, I. Ugrai. J. Catal. 279 (2011) 213–219.
4. E. Iglesia, M. Boudart. J. Catal. 81 (1983) 224–238.
5. VV. Thyssen, T.A. Maia,; E.M. Assaf. Fuel.105, (2013) 358–363.
6. VV. Thyssen, E.M. Assaf. J Braz Chem Soc. 25 (2014) 2455–2465.
7. VV. Thyssen, T.A. Maia, E.M. Assaf. J Braz Chem Soc. 26 (2015) 22–31.
8. VV. Thyssen, F. Georgetti, E.M. Assaf. Int J Hydrogen Energy. 42 (2017) 16979–16990.
9. G. Meng, G. Lu. Catal. Commun. 54 (2014) 55–60.
10. A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys. J. Catal. 232 (2005) 96–101.
11. D. Yang, J. Li, M. Wen, C. Song. Catal. Today. 139 (2008) 2–7.
12. L. Xu, H. Song, L. Chou. ACS. Catal. 2 (2012) 1331–1342.
13. J. Park, E. McFarland. J. Catal. 266 (2009) 92–97.
14. H. Y. Kim, H. M. Lee, J. Park. J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 7128–7131.
15. L. Xu, H. Song, L. Chou. Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 7307–7325.
16. G. Larsen, G. Haller. Catal. Lett. 3 (198), 103–110.
17. P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides. Appl. Catal. B: Environ. 101 (2011) 738–746.
18. T. Borowiecki, A. Denis, M. Rawski, A. Gołębiowski, K. Stołecki, J.Dmytrzyk, A. Kotarba. Appl. Surf. Sci. 300 (2014) 191–200.
19. Z. Alipour, M. Rezaei, F. Meshkani. J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2858–2863.
20. J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S.G. Carrazán. Appl. Catal. A: Gen. 474 (2014) 114–124.

21. T.A. Le, J.K. Kang, E.D. Park. *Appl. Catal. A: Gen.* 581 (2019) 67-73.
22. G. Mutch, J. Anderson, D. Vega-Maza. *Appl. Energy.* 202 (2017) 365-376.
23. B.M. Faroldi, E.A. Lombardo, L.M. Cornaglia. *Appl. Catal. A: Gen.* 369 (2009) 15–26.
24. B. Faroldi, J. Múnera, J. Falivene, I. Rodríguez-Ramos, A. Gutiérrez García, L. Tejedor Fernández, S.G. Carrazán, L. Cornaglia. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 42 (2017) 16127-16138.
25. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R. St.C. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
26. V.V. Thyssen, F. G. E. Nogueira, E.M. Assaf. *Int. J. Res. Eng. Sci.* 5(2017) 54–62.
27. D. Liu, R. Lau, A. Borgna, Y. Yang. *Appl. Catal. A.* 358 (2009) 110-118.
28. L. Jia, D. A. Bulusheva, J. R. H. Ross. *Catal. Today.* 259 (2016) 453-459.
29. J. Anderson, C. Rochester. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 82 (1986) 1911-1922.

ANEXOS

Estabilidad de nanopartículas de Rh y Ni soportadas en la reacción de reformado seco de metano

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c,
I. Rodríguez Ramos^c, ,

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ UNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/CSIC, Madrid, España

*E-mail: silviag@usal.es

RESUMEN

En este trabajo se analiza la estabilidad de catalizadores de baja carga de Rh (0,2; 0,36 y 0,6% p/p) soportados sobre sistemas binarios CaO-SiO₂ con 27 % de CaO en la reacción de reformado seco de metano en reactor de flujo convencional a 550 °C. Se compara también el comportamiento de estos catalizadores con otros de níquel con un contenido de 5 % y 10 % soportados sobre CaO(27)-SiO₂. Rh(0.2)/CaO(27)-SiO₂-R resultó ser el único estable después de 24 h de reacción lo cual puede atribuirse a la alta dispersión de las nanopartículas de Rh analizadas mediante HRTEM. Sin embargo, los catalizadores con mayor contenido de rodio son muy heterogéneos, observándose en las micrografías HRTEM, zonas con alta densidad de nanopartículas de Rh y otras zonas donde no se detectan estas partículas. Así, la inestabilidad de estos catalizadores en la reacción de DRM puede deberse a la aglomeración de las partículas de Rh. En los catalizadores de Ni, la distribución de las nanopartículas de Ni es muy irregular al igual que ocurre con el Rh en Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 % y 0.6 %, aunque este fenómeno es menos apreciable dado que el contenido de Ni es muy superior. Así, los catalizadores son estables después de 24 h de reacción en DRM, aunque su estabilidad es significativamente menor a la del Rh(0.2)/CaO(27)-SiO₂-R. Esto pone de manifiesto que la alta dispersión de las partículas del metal es indispensable para mantener la estabilidad del catalizador, ya que una aglomeración importante de las mismas podría originar la desactivación observada en los catalizadores Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 % y 0.6 % .

Palabras clave (nanopartículas, rodio, níquel, DRM)

ABSTRACT

The stability of low Rh loading catalysts (0.2, 0.36 and 0.6% w/w) supported on binary systems CaO-SiO₂ with 27% CaO was evaluated in the reaction of dry reforming of methane in a conventional flow reactor at 550 °C. The behavior of these catalysts is also compared with other nickel containing 5% and 10% supported on CaO(27)-SiO₂. Rh(0.2)/CaO(27)-SiO₂-R was found to be the only stable catalysts after 24 h of reaction which can be attributed to the high dispersion of Rh nanoparticles analyzed by HRTEM. However, catalysts with higher content of rhodium are very heterogeneous. Areas with a high density of Rh nanoparticles and other areas where these particles are not detected have been observed in the HRTEM micrographs. Thus, the instability of these catalysts in the DRM reaction may be due to Rh particle agglomeration. For Ni catalysts, the distribution of the Ni nanoparticles is very irregular as is the case of Rh (X)/CaO (27) -SiO₂-R, X = 0.36% and 0.6%, although this phenomenon is less noticeable since the Ni content is much higher. Thus, the Ni catalysts are stable after 24 h reaction, although its stability is much lower than for Rh(0.2)/CaO (27)-SiO₂-R. This shows that the high dispersion of metal particles is needed to maintain the stability of the catalyst, since a significant metal agglomeration as in Rh (X)/CaO (27) -SiO₂-R, X = 0.36% and 0.6% could cause deactivation.

Keywords (nanoparticles, rhodium, nickel, DRM)

1. Introducción

Los catalizadores utilizados en la reacción de reformado seco de metano, pueden desactivarse a causa de los depósitos carbonosos y se envenenan con azufre y otras impurezas presentes en la alimentación. Para evitar la formación de depósitos de carbón, deberían emplearse temperaturas superiores a 750 °C y relaciones CH_4/CO_2 menores que la unidad. Sin embargo, desde un punto de vista industrial es deseable operar a temperaturas inferiores y con relaciones CH_4/CO_2 próximos a la unidad [1,2,3]. Por ello, muchos de los estudios de la reacción de reformado de metano con CO_2 se centran en el desarrollo de nuevos catalizadores que inhiban la formación de depósitos carbonosos dentro del rango de operación donde la formación de depósitos es favorable.

La formación de depósitos carbonosos depende de varios parámetros, como el metal activo, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte, entre otros. Así, existen estudios acerca de la actividad catalítica de varios metales (Cu, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir o Pt) sobre múltiples soportes (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , ZnO , SiC , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , zeolitas, entre otros). La mayoría de los metales nobles reducen la formación de depósitos carbonosos y muestran una elevada actividad en el reformado, pero tienen un elevado coste lo cual impide su uso en aplicaciones a gran escala. Por otra parte, los catalizadores de níquel, catalizadores convencionales en el reformado con vapor, son más adecuados desde un punto de vista económico, pero favorecen el depósito de carbón. El control del tamaño de partícula de Ni y la combinación metal-soporte podrían ayudar a evitar los depósitos carbonosos.

Así, la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de un catalizador metálico puede variar en función del soporte y la carga metálica. La naturaleza del soporte afecta a la actividad catalítica del metal debido a que modifica el área superficial activa y las propiedades ácido-base. Puesto que el reformado seco implica la adsorción y disociación del CO_2 , el carácter básico del catalizador favorece la reacción.

Por este mismo motivo, la adición de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como MgO o CaO , en forma de solución sólida con el soporte, previene la formación de depósitos de carbono. Además, dificultan la sinterización de las

partículas metálicas catalizadoras de la reacción [2,3,4].

Mediante la investigación realizada en nuestros laboratorios se ha puesto de manifiesto que la configuración del soporte binario CaO(X)-SiO_2 con un porcentaje (X) de CaO del 27 % en peso era la más apropiada para soportar baja carga de Rh (0.36 % y 0.6 %) con alta actividad, estabilidad y con baja o nula formación de carbono grafitico cuando se utilizó como sal precursora de Rh el $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5].

Así, continuando con esta línea de investigación, en este trabajo se analiza la estabilidad de partículas de Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 % en peso) y Ni (5 % y 10 % en peso) soportadas sobre el CaO(27)-SiO_2 en la reacción de reformado seco de metano, preparadas mediante el método de impregnación a humedad incipiente y utilizando como sales precursoras de los metales, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

2. Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

2.1.1. Soporte binario CaO(27)-SiO_2

El soporte binario se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO_2 (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900 °C) con la cantidad necesaria de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Panreac PA) para obtener un contenido de 27 % de CaO . El soporte impregnado se dejó reposar durante 2 h y luego se secó en estufa a 80 °C durante toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6 h a 550 °C en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27 % en peso de CaO .

2.1.2. Catalizadores $\text{Rh(X)/CaO(27)-SiO}_2$ y $\text{Ni(X)/CaO(27)-SiO}_2$

La impregnación del soporte binario con los metales Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) y Ni (5 % y 10 %) se realizó utilizando como sales precursoras, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (Aldrich) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac), respectivamente, utilizando el mismo procedimiento y protocolo experimental detallado en la sección anterior.

La denominación de los catalizadores será $\text{Rh(X)/CaO(27)-SiO}_2$ y $\text{Ni(X)/CaO(27)-SiO}_2$, siendo X el porcentaje en peso del metal (0.2 %, 0.36 % y 0.6 % para el Rh y 5 % y 10% para el Ni, respectivamente.

2.1.3. Pretratamiento de reducción de los catalizadores

2.1.3.a. Test de estabilidad. Reactor convencional de lecho fijo.

El catalizador (50 mg) fue molido y tamizado (150 μm) antes de realizar las pruebas de estabilidad. A continuación, se cargó en un reactor tubular de cuarzo (diámetro interno 5 mm) y se colocó en un horno eléctrico, adosando al reactor un termopar para controlar la temperatura del lecho catalítico. El catalizador se calentó en atmósfera inerte de Ar a 550 °C durante 1 h y luego se redujo in situ en H_2 a la misma temperatura durante 2 h. Finalmente, el reactor se alimentó con la mezcla reaccionante cuya composición fue 32 % CH_4 , 32 % CO_2 y 36 % Ar a presión atmosférica.

Para realizar los test de estabilidad de los catalizadores de rodio, estos se mantuvieron 24 h en reacción utilizando una relación W/F elevada ($W/F = 2.67 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido estuviesen próximas a los valores de equilibrio. Para analizar la estabilidad de los catalizadores, la relación W/F se disminuyó a un valor de $1.33 \times 10^{-6} \text{ g h mL}^{-1}$ obteniéndose conversiones de metano y de dióxido de carbono menores del 10 %. En el caso de los catalizadores de níquel, la estabilidad de los mismos se analizó con una relación W/F de $4.46 \times 10^{-6} \text{ g h mL}^{-1}$. La temperatura del test catalítico fue de 550 °C para ambos tipos de catalizadores. En estas condiciones es posible calcular la velocidad de reacción de la siguiente forma:

$$R_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4} / (W / (F \cdot y_{\text{CH}_4})) \quad (1)$$

donde, R_{CH_4} es la velocidad de reacción del metano, X_{CH_4} es la conversión de metano, W masa de catalizador, F flujo total en la alimentación e y_{CH_4} es la composición del metano en la mezcla de alimentación.

La conversión de metano se ha calculado a partir de:

$$X_{\text{CH}_4} = ([\text{CH}_4]_{\text{entrada}} - [\text{CH}_4]_{\text{salida}}) / [\text{CH}_4]_{\text{entrada}} \quad (2)$$

2.1.3.b. Superficie específica de los catalizadores reducidos

Las medidas se realizan sobre los catalizadores reducidos con el mismo protocolo del apartado anterior.

2.3.1c. Microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El catalizador de Rh (100 mg) se redujo en una corriente de 30 mL/min de H_2 a 550 °C durante 2 h. Una vez reducido se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se molió hasta tamaño polvo en un mortero de ágata. Finalmente, se suspendió en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitó usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu (Lacey Carbon Film coated copper grid 3.0, 200 mesh, Pelco).

Las muestras de Ni se redujeron de forma similar a las de Rh, excepto que fueron pasivadas antes de ser colocadas en el vial. Una vez reducidas se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en atmósfera de H_2 , para posteriormente ser pasivadas, lo cual se llevó a cabo haciendo pasar una mezcla de 5 % de aire en inerte (N_2) durante toda la noche.

Se añadirá la letra C ó R, al final del nombre del soporte y de los catalizadores para indica si las muestras están calcinadas o reducidas.

2.1.4. Tamaño de partícula en HRTEM

El tamaño promedio de partícula se calculó mediante la media aritmética de los diferentes tamaños de partícula de todas las partículas contadas.

El tamaño de partícula área media o tamaño superficial promedio se calculó mediante [6]:

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (3)$$

donde, d_i es el diámetro de partícula y n_i es el número de partículas en cada incremento de diámetro.

3. Resultados y discusión

3.1. S_{BET} y difracción de rayos-X del soporte binario y de los catalizadores Rh(X)/CaO(27)- SiO_2 y Ni(X)/CaO(27)- SiO_2 calcinados (C) y reducidos (R)

Las superficies específicas, calculadas a partir de Brunauer, Emmett y Teller [2] se muestran en la **tabla 1**.

El valor de la superficie específica del soporte binario disminuye fuertemente después de la impregnación del SiO_2 (S_{BET} 219 m^2g^{-1}), con 27 % p/p de CaO (**tabla 1**). Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el difractograma del

soporte binario calcinado experimenta un ensanchamiento en la zona de 2θ comprendida entre 25° y 38° , respecto al difractograma de la sílice (no mostrado). Dicho ensanchamiento podría corresponder a la formación incipiente de las fases cristalinas CaO y/o Ca_2SiO_4 , respectivamente [JCPDS 37-1497, JCPDS 31-298].

Este ensanchamiento también se observa en los difractogramas de los catalizadores de Rh y Ni soportados sobre $\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$ calcinados. Los difractogramas de los catalizadores después de la reducción a 500°C son similares a lo de los catalizadores calcinados, detectándose solamente un ensanchamiento en la región 2θ comprendida entre $25\text{-}38^\circ$, al igual que en las muestras calcinadas (no mostrados).

Tabla 1. Superficie específica de los catalizadores de Rh y Ni soportados calcinados.

Catalizador	S_{BET} (m^2g^{-1})
$\text{SiO}_2\text{-C}$	219
$\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$	85
$\text{Rh}(0.2)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$	94
$\text{Rh}(0.36)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$	91
$\text{Rh}(0.6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$	83
$\text{Ni}(5)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$	84
$\text{Ni}(10)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-C}$	84

En la serie de catalizadores de rodio, la superficie específica permanece casi sin cambios cuando se impregna el $\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$ con los porcentajes indicados de Rh o Ni. Las diferencias observadas en el caso de las muestras de Rh se encuentran aproximadamente dentro del error de la técnica.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C de todas las muestras corresponden al tipo II según la clasificación de la IUPAC y en todos los casos se observa un bucle de histéresis H3. Todas las muestras son mesoporosas.

Las superficies específicas del soporte binario y los catalizadores de Rh y Ni soportados

reducidos no se modifican tras el pretratamiento de reducción.

3.2. Análisis de las partículas metálicas y de las estructuras nanocristalinas de los catalizadores $\text{Rh}(X)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$ y $\text{Ni}(X)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$ reducidos (R) mediante HRTEM

En la micrografía del $\text{Rh}(0.2)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$ (**figura 1**) no se han podido detectar las partículas de Rh debido a la falta de contraste y de resolución del TEM ya que las partículas de menos de 1 nm no se verían.

Si las partículas son muy pequeñas es muy probable que el Rh esté bien disperso y no existan aglomeraciones.

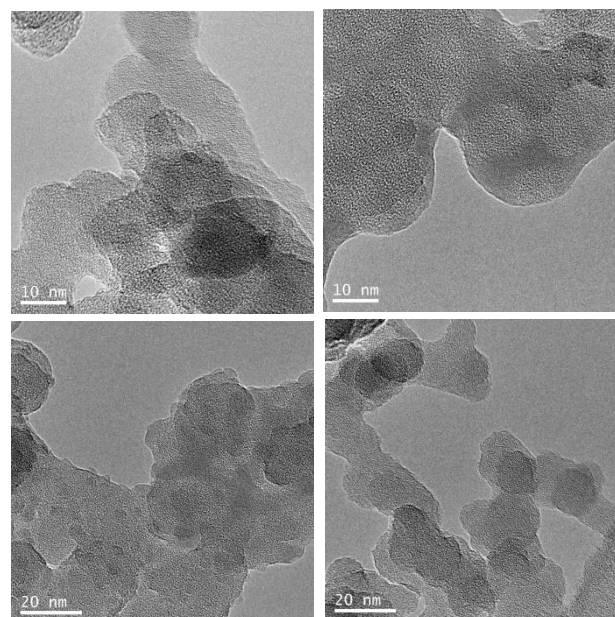


Figura 1. Micrografías HRTEM de $\text{Rh}(0.2)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2\text{-R}$.

Los catalizadores de Rh con con mayor porcentaje de metal, $X=0.36$ y 0.6 , (**figuras 2 y 3**) son muy heterogéneos y presentan, en su mayoría, zonas donde no se detectan partículas de Rh. Por otra parte, debido a la falta de contraste y de resolución del TEM partículas de menos de 1 nm no se verían. Pero el hecho más importante que se refleja en las fotografías TEM es que ambos catalizadores presentan grandes extensiones donde no hay partículas (fotos A en ambos catalizadores). Además, las pocas partículas que hay en el catalizador están situadas en zonas de alta densidad (fotos B en ambos catalizadores). Estas partículas son de tamaño relativamente pequeño.

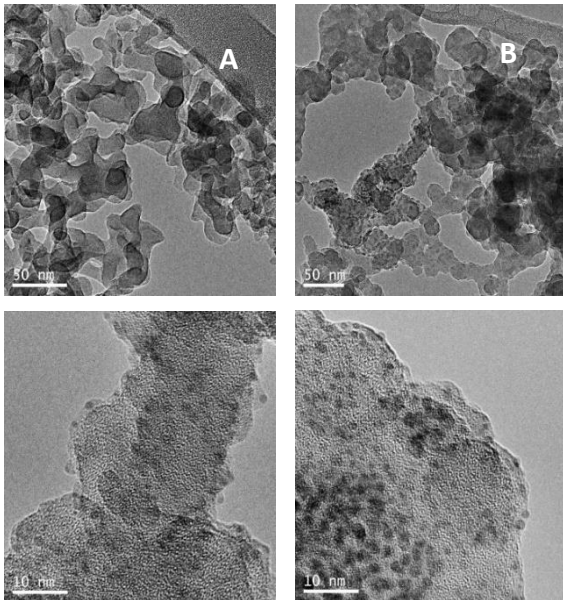


Figura 2. Micrografías HRTEM de Rh(0.36)/CaO (27)-SiO₂-R

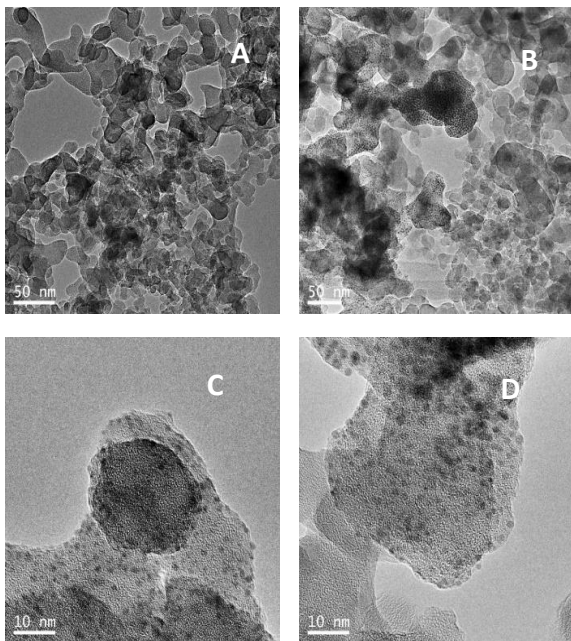


Figura 3. Micrografías HRTEM de Rh(0.6)/CaO(27)-SiO₂-R

Así existen zonas con muy poco contenido en Rh (fotos A en ambos catalizadores) y algunas zonas con gran concentración de partículas de Rh (fotos B de cada catalizador).

Las micrografías C y D corresponden a un análisis de mayor resolución de las zonas con alta densidad de partículas de rodio detectadas en la micrografía B.

El conteo de las partículas de Rh en estos catalizadores da un tamaño de partícula muy próximo (tabla 2).

Tabla 2. Tamaño de partícula medio y superficial promedio

Catalizador	Tamaño medio (nm)	$\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$
Rh(0.6)/CaO-SiO ₂	1.5	1.9
Rh(0.36)/CaO-SiO ₂	1.4	2.0

Pero un análisis detallado de la distribución de tamaño de partícula (figura 4) muestra que el catalizador Rh(0.36)/CaO(27)-SiO₂-R presenta mayor porcentaje de partículas pequeñas respecto al catalizador Rh(0.6)/CaO(27)-SiO₂-R.

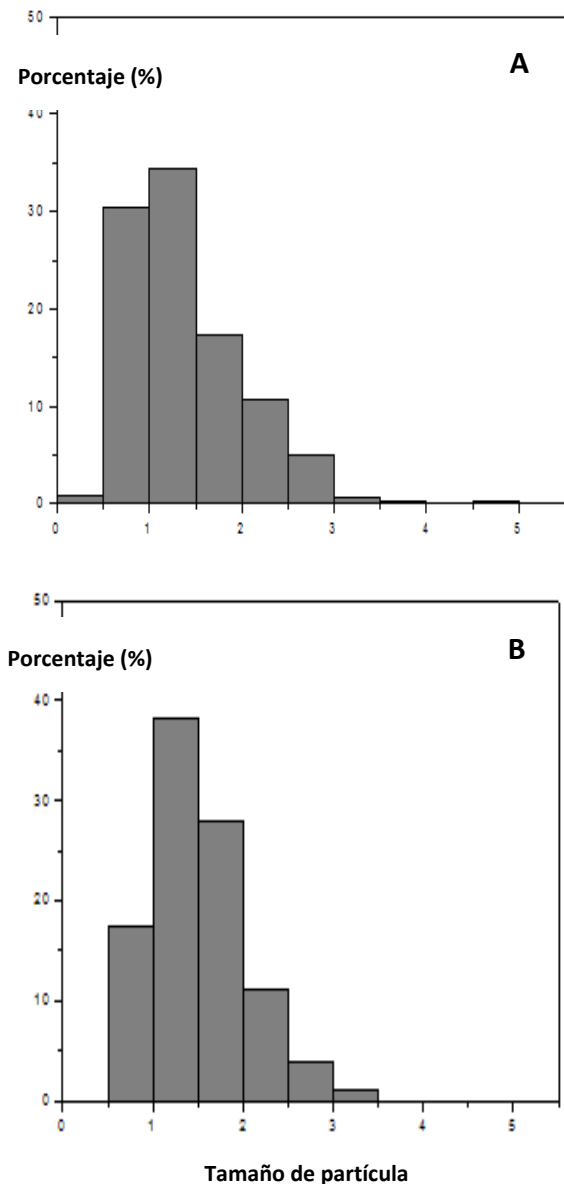


Figura 4. Histogramas de A) de Rh(0.36)/CaO (27)-SiO₂-R y B) de Rh(0.6)/CaO (27)-SiO₂-R. **Figura 5.** Micrografías HRTEM de Ni(5)/CaO(27)-SiO₂-R

La distribución de las partículas Ni en el soporte para los catalizadores Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5 y 10 (figuras 5 y 6) es muy irregular al igual que ocurre con el Rh en los catalizadores Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 y 0.6 (figuras 2 y 3) aunque este fenómeno es menos apreciable dado que el contenido en Ni es muy superior

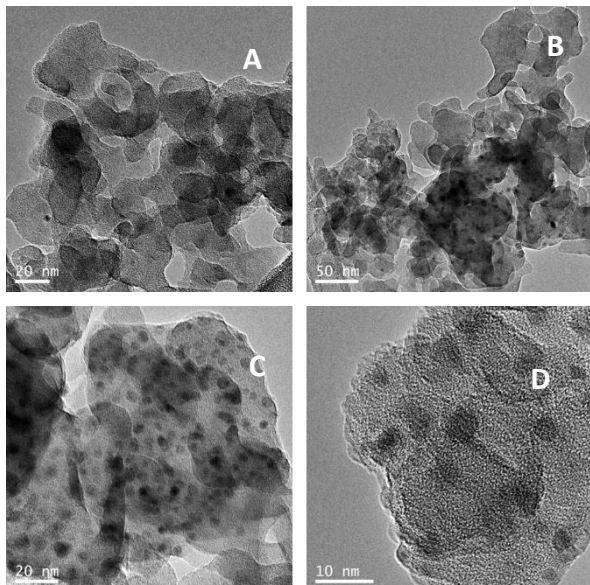


Figura 5. Micrografía HRTEM de Ni(5)/CaO(27)-SiO₂-R

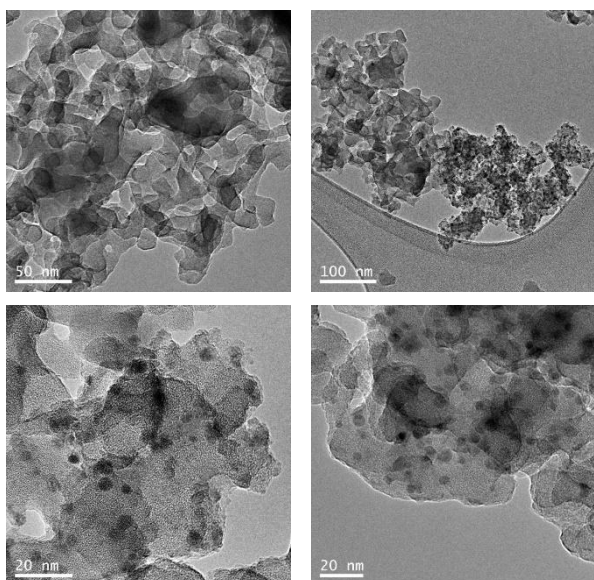


Figura 6. Micrografías HRTEM de Ni(10)/CaO(27)-SiO₂-R

El contraste del NiO respecto al soporte binario CaO-SiO₂ (mezcla de óxidos) es muy bajo, por esa razón sería muy difícil distinguirlo del CaO-SiO₂. De la misma forma que no distinguimos el CaO de la sílice. Habría alguna posibilidad si el Ni permaneciese metálico. Esto es difícil porque es muy sensible al aire. Aunque si se pasiva (sección 2.3.5c), enfriando en hidrógeno después de la reducción y cambiando a una mezcla 5% aire en inerte, se consigue una

oxidación superficial que protege el núcleo de la partícula. Aunque en partículas pequeñas es difícil de controlar.

Las micrografías C y D corresponden a un análisis de mayor resolución de las zonas de alta densidad de partículas de níquel.

De esta forma lo que se observa en TEM son solo las partículas de Ni pasivadas, es decir cubiertas por una película de NiO. El núcleo de Ni de mayor densidad electrónica es lo que se está observando. De hecho los bordes de la partículas de Ni no están bien definidos debido a la falta de contraste del NiO.

3.3. Actividad y estabilidad de los catalizadores de Rh y Ni en la reacción de DRM en reactor convencional de lecho fijo

Los resultados de los test de estabilidad para los catalizadores de Rh y Ni soportados sobre CaO(27)SiO₂, en reactor convencional de lecho fijo, se muestran en la **tablas 3 y 4**.

Tabla 3. Test de estabilidad de Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-R^a, X= 0.2, 0.36 y 0.6, a 550 °C. R_{CH4}= velocidad de reacción [mol g⁻¹_{catalizador} h⁻¹]

Catalizador	R _{CH4} (1h)	R _{CH4} (24h)	H ₂ /CO ^b
Rh(0.2)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.51	0.50	0.24
Rh(0.36)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.77	0.49	0.37
Rh(0.6)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.53	0.41	0.39

(sección 2.5.1)

^aW/F= 1.33 x10⁻⁶ g mL⁻¹ h

^bCalculados a partir de las conversiones a 1h

Sólo es estable después de 24 h en reacción, el catalizador con menor contenido de rodio.

Tabla 4. Test de estabilidad de Ni(X)/CaO(27)SiO₂-R^a, X= 5 y 10, a 550 °C. R_{CH4}= velocidad de reacción [mol g⁻¹_{catalizador}h⁻¹] (sección 2.5.1)

Catalizador	R _{CH4} (1h)	R _{CH4} (24h)	H ₂ /CO ^b
Ni(5)/CaO-SiO ₂ -R	0.36	0.35	0.36
Ni(10)/CaO-SiO ₂ -R	0.14	0.11	0.36

^aW/F=4.46x10⁻⁶ g mL⁻¹h. ^bCalculados a partir de las conversiones a 1h.

Los catalizadores de Ni son estables después de 24 h de reacción, aunque los valores de velocidad de reacción son significativamente menores que para los catalizadores de Rh, en particular para el catalizador Ni(10)/CaO-SiO₂-R.

4. Conclusiones

La estabilidad del Rh(0.2)/CaO(27)-SiO₂-R después de 24 h de reacción en DRM puede atribuirse a la alta dispersión de las partículas de Rh en este catalizador.

Por el contrario, los catalizadores con mayor contenido de rodio (0.36 % y 0.6 %) son muy heterogéneos tal y como se detecta mediante HRTEM. En las micrografías se observan zonas con alta densidad de nanopartículas de Rh y otras zonas donde no se detectan estas partículas. Así, la inestabilidad de estos catalizadores en la reacción de DRM puede deberse a la aglomeración de las partículas de Rh.

Los catalizadores de Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5 % y 10 % son estables después de 24 h de reacción en DRM, aunque su estabilidad es significativamente menor a la del Rh(0.2)/CaO(27)-SiO₂-R, en particular para el catalizador Ni(10)/CaO(27)-SiO₂-R.

En estos catalizadores, la distribución de las nanopartículas de Ni es muy irregular al igual que ocurre con el Rh en Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 % y 0.6 %, aunque este fenómeno es menos apreciable dado que el contenido de Ni es muy superior.

Esto pone de manifiesto que la alta dispersión de las partículas del metal es indispensable para mantener la estabilidad del catalizador, ya que una aglomeración importante de las mismas como ocurre en el caso de los catalizadores Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.36 % y 0.6 % origina su desactivación-

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad, España (proyecto CTQ2014-52956-C3-3-R) por el apoyo económico

6. Referencias

1. Haghghi, M. Sun, Z. Wu, J. Bromly, J. Wee, H.L. Ng, E. Wang, Y. Zhang, D. Proc. Combust. Inst. 31 (2007) 1983.
2. Wang, S. Lu, G. Q. Millar. G.J. Energy & Fuels. 10 (1996) 896.
3. Bradford, M.C.J. Vannice, M.A. Cat. Rev.-Sci. Eng. 41 (1999) 1.
4. Hu, Y.H. Ruckenstein, E. Adv. Catal. 48 (2004) 297.

5. Múnera, J. Faroldi, B. Frutis, E. Lombardo, E. Cornaglia, L. González Carrazán, S. Applied Catalysis A: General 474 (2014) 114.

6. Adams, C. R. Benesi, H. A. Curtis, R. M. Meisenheimer. R. G. J. Catal. 1 (1962) 336.

Nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO₂ estables para la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante reformado seco de metano en reactor de membrana

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c, ,

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ UNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/CSIC, Madrid, España.

*E-mail: silviag@usal.es

1. Introducción

En este trabajo se analiza el efecto de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO(27)-SiO₂, obtenidas a partir de tres sales precursores de rodio diferentes, RhCl₃·3H₂O, (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O y Rh(NO₃)₃, en la obtención de hidrógeno ultrapuro mediante la reacción de reformado seco de metano (DRM) en reactor de membrana.

2. Experimental

2.1. Soporte binario CaO(27)-SiO₂: se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO₂ (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900 °C) con la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Panreac PA) para obtener un contenido de 27 % de CaO. [1].

2.2. Catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂. La impregnación del soporte binario con Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) se realizó utilizando como sales precursoras, Rh(NO₃)₃ (Aldrich), RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O (Alfa Aesar) respectivamente, utilizando el mismo protocolo experimental de la sección anterior. La denominación de los catalizadores será Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso de Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) y PY (el precursor de la sal de Rh)= N, Cl₃ y Cl₆, respectivamente.

2.3. Test de estabilidad en reactor de lecho fijo. Antes de las pruebas de estabilidad en la reacción de DRM, los catalizadores (50 mg) fueron molidos, tamizados (150 μm) y pre-tratados en atmósfera inerte de Ar a 550 °C durante 1 h y luego de H₂ in situ a la misma temperatura durante 2 h. Para realizar los tests de estabilidad, los catalizadores se mantuvieron 24 h en reacción (32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica) utilizando una relación W/F elevada (W/F = 2.67 x10⁻⁵ g h mL⁻¹) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido de carbono estuviesen próximas a los valores de equilibrio. Para analizar la estabilidad de los catalizadores, la relación W/F se disminuyó a un valor de 1.33 x10⁻⁶ g h mL⁻¹ obteniéndose conversiones de metano y de dióxido de carbono menores del 10 %. *Tests en reactor de membrana.* Para estos tests, se empaquetó 1g de catalizador para cada prueba, diluida con cuarzo molido (70/100) (2g) con el fin de obtener la altura necesaria de lecho catalítico. El catalizador se pre-trató en atmósfera de Ar a 550 °C y luego se redujo in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2 h, antes de someterse a la reacción de DRM.

3. Resultados y discusión

Los resultados de los tests de estabilidad para los catalizadores de Rh soportados sobre CaO(27)SiO₂ se muestran en la Tabla 1. Los catalizadores indicados en colores son activos, estables y no presentan depósitos carbonosos después del test de larga duración, por lo cual son aptos para ser probados en reactor de membrana.

Tabla III.5. Test de estabilidad de Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R^a, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh (N= Rh(NO₃)₃, Cl₃= RhCl₃.3H₂O y Cl₆= (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O), a 550 °C. R_{CH4}= velocidad de reacción [mol g⁻¹catalizador h⁻¹]

Catalizador	R _{CH4} (1h) mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	R _{CH4} (24h) mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	H ₂ /CO ^b
Rh(0.2 N)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.51	0.50	0.24
Rh(0.36 N)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.77	0.49	0.37
Rh(0.6 N)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.53	0.41	0.39
Rh(0.2 Cl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.44	0.15	0.87
Rh(0.36 Cl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.99	0.61	0.31
Rh(0.6 Cl ₃)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.34	0.34	0.53
Rh(0.2 PCl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	n.m	n.m	n.m
Rh(0.36 Cl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	1.10	1.10	0.54
Rh(0.6 Cl ₆)/CaO(27)-SiO ₂ -R	0.84	0.84	0.52

^a W/F= 1.33 x10⁻⁶ g mL⁻¹ h

^b Calculados a partir de las conversiones a 1h

Las conversiones de metano obtenidas en reactor de membrana son mayores que las conversiones obtenidas en reactor de lecho fijo. Utilizando un área de permeación alta (8 x 10⁻⁴ m²), la conversión aumenta con el incremento del flujo de gas de barrido. Cuando la velocidad de gas de barrido fue de 90 mL min⁻¹, la conversión superó entre 31%-40 % al valor de la conversión de equilibrio.

La figura 1 muestra el efecto del flujo de gas de barrido sobre la recuperación de H₂ (hidrógeno permeado/hidrógeno producido) para los tres tipos de catalizadores de Rh estudiados.

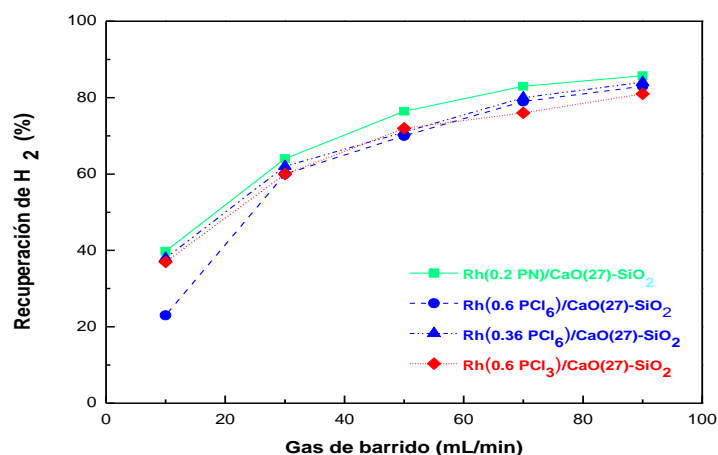


Figura 1. Efecto del gas de barrido sobre la recuperación de H₂ en reactor de membrana para Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 0.2, 0.36 y 0.6 y PY= sal precursora de Rh. W/F: 1.5 x 10⁻³ g mL⁻¹ h⁻¹ y área de permeación 8 x 10⁻⁴ m².

La recuperación de H₂ se incrementa desde un 22 % hasta un 83 % para el catalizador Rh(0.6 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R, y desde aproximadamente un 40 % hasta un 81%, 84% y 86% para Rh(0.6 PCl₃)/CaO(27)-SiO₂-R, Rh(0.36 PCl₆)/CaO(27)-SiO₂-R y Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂-R, respectivamente, cuando el flujo de gas de barrido alcanza el mayor valor de 90 mL/min.

4. Conclusiones. La alta recuperación de H₂ obtenida con estos catalizadores puede atribuirse a las altas actividades de los mismos, el área de permeación utilizada y el flujo de gas de barrido empleado.

Estabilidad de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO-SiO₂, obtenidas a partir de diferentes sales precursoras de Rh, en la reacción de reformado seco de metano

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c, ,

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España.

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ UNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/CSIC, Madrid, España.

*E-mail: silviag@usal.es

1. Introducción

En este trabajo se analiza el efecto que pueden ejercer tres sales precursores de rodio diferentes, c en la estabilidad de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO/SiO₂ en la reacción de reformado seco de metano. En estudios previos [1], se ha demostrado que la configuración del soporte binario con un porcentaje de CaO de 27 % en peso era la más apropiada para soportar baja carga de Rh utilizando RhCl₃·3H₂O como sal precursora de Rh, con alta actividad, estabilidad y exenta de depósitos carbonosos en la reacción de reformado seco de metano (DRM).

2. Experimental

2.1. Soporte binario CaO(27)-SiO₂: se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO₂ (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900 °C) con la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Panreac PA) para obtener un contenido de 27 % de CaO. El soporte impregnado se dejó reposar durante 2 h y luego se secó en estufa a 80 °C toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6 h a 550 °C en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27 % en peso de CaO [1].

2.2. Catalizadores Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂. La impregnación del soporte binario con Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 %) se realizó utilizando como sales precursoras, Rh(NO₃)₃ (Aldrich), RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O (Alfa Aesar) respectivamente, utilizando el mismo protocolo experimental de la sección anterior. La denominación de los catalizadores será Rh(X PY)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso de Rh (0.2 %, 0.36 % y 0.6 % y PY (el precursor de la sal de Rh)= N, Cl₃ y Cl₆, respectivamente. Los catalizadores se pre-tataron en atmósfera inerte de Ar a 550 °C durante 1 h y luego se redujeron in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2 h para probarse finalmente en la reacción de DRM con una mezcla de reacción cuya composición fue 32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica durante 24 h.

3. Resultados y discusión

La estabilidad de las nanopartículas de Rh se ha analizado mediante HRTEM tanto en los catalizadores reducidos como después del test de DRM de larga duración. En la figura 1 se muestran los resultados para los catalizadores con 0.2 % y 0.36 % en peso de Rh. En el Rh(0.2 N)/CaO(27)-SiO₂ reducido (A) no se detectan las partículas de Rh probablemente porque sean más pequeñas de un 1 nm (resolución del equipo). Es muy probable que el Rh esté bien disperso. Después del test (B), se han encontrado partículas de Rh, aunque muy pocas y concentradas en sitios puntuales con tamaño entre 1-1.5 nm. El catalizador con 0.36 % de Rh presenta grandes extensiones donde no hay partículas de Rh. Las partículas están concentradas en determinadas zonas (C) y tienen un tamaño promedio de 1.4 nm. El tamaño de las partículas Rh después de reacción (D) es algo superior (1.7 nm) al medido para las muestras frescas reducidas. No se detectan depósitos carbonosos en ninguno de los dos catalizadores

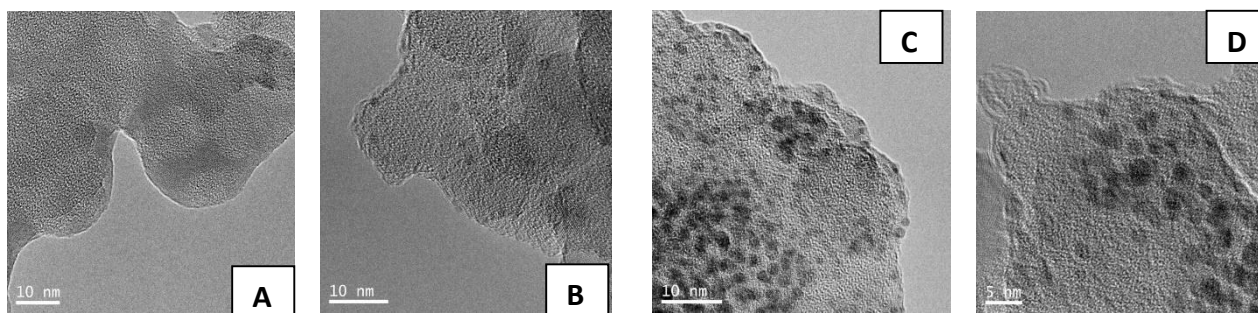
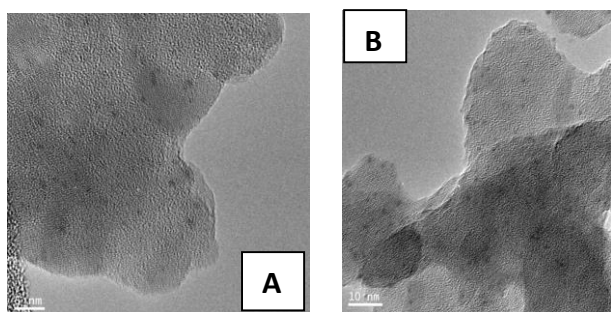


Fig. 1. Rh(0.2 N)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado. Rh(0.36 N)/CaO(27)-SiO. C, reducido y D, usado.



En la figura 2 se muestran los resultados para el catalizador preparado a partir de la sal precursora RhCl₃·3H₂O. La micrografía A para el catalizador reducido, muestra partículas de Rh bien dispersas con un tamaño promedio de 1 nm. El catalizador usado (B) es similar al reducido no detectándose depósitos carbonosos.

Fig. 1 Rh(0.6 Cl₃)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado.

La figura 3 muestra los resultados para los catalizadores Rh(X Cl₆)/CaO(27)-SiO₂, X= 0.36 y 0.6. En la micrografía A para el catalizador con un 0.36 % se detecta que el Rh está bien disperso y se ha estimado un tamaño de partícula de 1.1 nm. Después del test (B) el tamaño de partícula no varía lo cual indica que no ha habido sinterización de las partículas después de reacción. No se detecta la presencia de depósitos carbonosos en los aglomerados de catalizador en las fotos de menor resolución (50 nm, no mostrada). En el catalizador con un 0.6 % de Rh (C) se observa una buena dispersión de Rh con un tamaño en torno a 1 nm. Por lo general, no se observa la presencia de depósitos carbonos en los aglomerados del catalizador en las fotos de menor resolución. Sin embargo, luego de realizar fotografías en distintas zonas del catalizador se han encontrado algunos de pósitos de carbón con morfología de nanotubo. Como se observa en la figura D, la presencia de estos depósitos parece que está asociado a partículas de Rh de tamaño grande (mayores de 6 nm) las cuáles son muy poco abundantes en el catalizador.

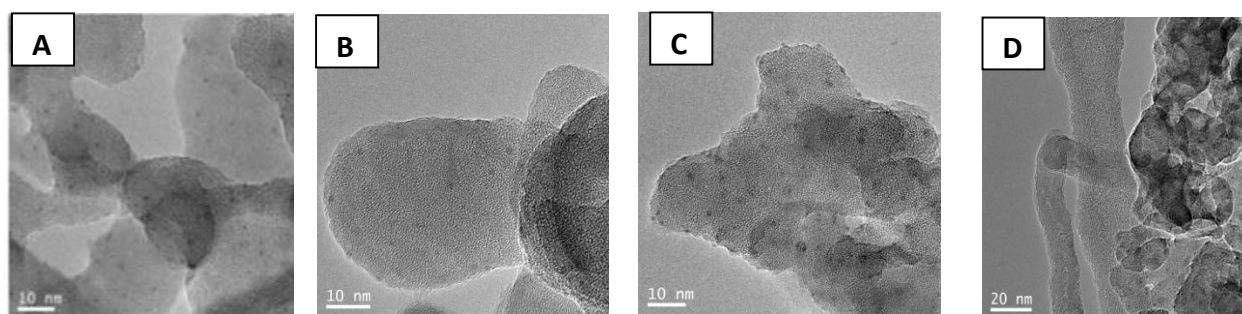


Fig. 1 Rh(0.36 Cl₆)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B, usado. Rh(0.6 Cl₆)/CaO(27)-SiO. C, reducido y D, usado.

4. Conclusiones. Según la sal precursora de Rh utilizada para la preparación de los catalizadores se obtienen nanopartículas de Rh muy dispersas sobre el soporte o concentradas en determinadas zonas. Después del test de larga, se observan en algunos casos nanotubos de carbono asociados a partículas de Rh grandes (6nm).

Nanopartículas de Rh estables y dispersas soportadas en CaO-SiO₂ para el reformado en seco de metano en reactores de membrana

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnera^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c

^a Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España. *E-mail: silviag@usal.es

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQUNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.

^c Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/ CSIC, Madrid, España
*E-mail: silviag@usal.es

Resumen

La estabilidad y dispersión de nanopartículas de Rh (0,2, 0,36 y 0,6% en peso) soportadas en CaO(27)-SiO₂ obtenidas a partir de tres sales precursoras de rodio diferentes, Rh(NO₃)₃, RhCl₃.3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O han sido analizadas mediante microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM) después de 48 horas de reacción en el reformado seco de metano (DRM). Este trabajo pone de manifiesto que la estabilidad y dispersión de nanopartículas de Rh soportadas sobre CaO(27)-SiO₂ en la reacción de DRM están relacionadas al al tipo de sal precursora de Rh que se utilice en la preparación de los catalizadores. En estudios previos [1], se ha demostrado que la composición del soporte binario con un porcentaje de CaO de 27% en peso era la más apropiada para soportar baja carga de Rh utilizando RhCl₃.3H₂O como sal precursora de Rh, con alta actividad, estabilidad y exenta de depósitos carbonosos en la reacción de reformado seco de metano (DRM).

Palabras clave: Rh, Nanopartículas, Soportes binarios de SiO₂, Hidrógeno puro, Reactor de membrana.

Abstract

The stability and dispersion of Rh nanoparticles (0.2, 0.36 and 0.6 wt%) supported on CaO(27)-SiO₂ obtained from three different rhodium precursor salts, Rh(NO₃)₃, RhCl₃.3H₂O and (NH₄)₃[RhCl₆].H₂O y, have been analyzed by high resolution transmission microscopy (HRTEM) after 48 hours on stream in the dry methane reforming reaction (DRM). This work shows that the stability and dispersion of Rh nanoparticles supported on CaO/SiO₂ in the DRM reaction are related to the type of Rh precursor salt used for the catalysts' preparation. In previous studies [1], it has been shown that the composition of the binary support with a CaO percentage of 27% by weight was the most appropriate to support low Rh load using RhCl₃.3H₂O as Rh precursor salt, with high activity, stability and free of carbonaceous deposits in the dry methane reforming reaction (DRM).

Keywords: Rh, nanoparticles, SiO₂ binary supports, Pure hydrogen, Membrane reactor.

1. Introducción

El catalizador requerido para producir H_2 a partir de reformado de gas natural en reactores de membrana además de ser activo, debe de ser estable y no formar carbón gráfico que pueda dañar la membrana. Existen numerosos estudios de catalizadores en esta reacción enfocados a reducir la formación de carbón y conseguir formulaciones catalíticamente estables [2]. La formación de depósitos carbonosos, depende de varios parámetros tales como, el metal utilizado como fase activa, su estructura cristalina, las interacciones metal soporte o la basicidad del soporte.

La bibliografía muestra que se han seguido dos caminos para tratar de alcanzar este objetivo. Una línea de trabajo consiste en utilizar metales no-nobles como níquel [3] y modificar el soporte para intentar reducir la formación de carbón y otra es la utilización de metales nobles (Rh, Pt) más costosa pero que no generan carbón [4].

La naturaleza del soporte afecta la actividad catalítica del metal ya que modifica la superficie específica y las propiedades ácido-base del catalizador. Debido a que, en la reacción de DRM el CO_2 (ácido) se adsorbe y disocia sobre el catalizador, el carácter básico del catalizador podría promover la reacción. Por esta razón la adición de CaO sobre el soporte SiO_2 podría prevenir la formación de depósitos carbonosos y evitar la sinterización del metal.

En este trabajo, se analizan las propiedades estructurales de catalizadores con baja carga de Rh y alta dispersión soportados sobre CaO(27)- SiO_2 , preparados a partir de diferentes sales precursoras de Rh. Por otra parte, la carga de cantidades muy pequeñas de Rh sobre el soporte binario, podría reducir el coste del catalizador.

2. Experimental

2.1a. Soporte binario CaO(27)- SiO_2 : se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO_2 (AEROSIL 200, previamente calcinada a $900^\circ C$) con la cantidad necesaria de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Panreac PA) para obtener un contenido de 27% de CaO. El soporte impregnado se dejó reposar durante 2h y luego se secó en estufa a $80^\circ C$ toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6h a $550^\circ C$ en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27% en peso de CaO [1].

2.1b. Catalizadores calcinados Rh(X)/CaO(27)- SiO_2 -C: La impregnación del soporte binario con Rh (0.2%, 0.36% y 0.6%) se realizó utilizando como sales precursoras, $Rh(NO_3)_3$ (Aldrich) y $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ y $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ (Alfa Aesar), respectivamente, utilizando el mismo protocolo experimental de la sección anterior.

La denominación de los catalizadores será Rh(X)/CaO(27)- SiO_2 , siendo X el porcentaje en peso del metal. Y añadiendo C, R o U al final del nombre para el catalizador calcinado, reducido o usado, respectivamente.

2.1.c. Catalizadores reducidos Rh(X)PY)/CaO(27)- SiO_2 -R: los catalizadores se redujeron en H_2 en una corriente de 30 mL/min de H_2 a $550^\circ C$ durante 2 h.

2.2. Microscopia de transmisión de alta resolución HRTEM)

Los análisis mediante esta técnica de los catalizadores reducidos y usados se llevaron a cabo con un microscopio Jeol 2100F. Las imágenes se obtuvieron con las siguientes condiciones de operación: electrones producidos por un cañón de emisión de campo operado a 200 kV, con una resolución de 0.24 nm, un tamaño de haz TEM entre 20-200 nm, una magnificación entre 2000x-1500000x y un vacío de 10^{-5} Pa.

Los catalizadores reducidos (ver 2.1.c) se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se molieron hasta tamaño polvo en un mortero de ágata. Finalmente, se suspendieron en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitaron usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu (Lacey Carbon Film coated copper grid 3.0, 200 mesh, Pelco).

2.3. Difracción de rayos-X en polvo.

Los difractogramas de los catalizadores calcinados y reducidos preparados a partir de la sal precursora $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ se midieron en un difractómetro XD-D1 Shimadzu utilizando la radiación $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.5458 \text{ \AA}$ a 40 mA y 35 kV. La velocidad de barrido fue de 1° min^{-1} en el intervalo $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Los difractogramas de los catalizadores preparados a partir de las sales precursoras $Rh(NO_3)_3$ y $(NH_4)_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 Kristalloflex utilizando las condiciones de registro de 30 mA y 40 kV. La radiación, velocidad de barrido e intervalo fueron los mismos que los utilizados en el difractómetro Shimadzu.

2.4. Tests catalíticos en reactor convencional de lecho fijo (tests de estabilidad)

Los catalizadores se pre-trataron en atmósfera inerte de Ar a 550°C durante 1h en reactor de lecho fijo y luego se redujeron in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2h. Después de la reducción, la temperatura se ajustó a 550°C en atmósfera de Ar y finalmente, los catalizadores se mantuvieron 48 h en reacción (32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica) utilizando una relación W/F elevada (W/F = 2.67 x10⁻⁵ g h mL⁻¹) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido de carbono estuviesen próximas a los valores de equilibrio (catalizadores usados, Rh(X)/CaO(27)-SiO₂-U).

3.Resultados y discusión

Los difractogramas del soporte binario y de los catalizadores, Rh(X PN)/CaO(27)-SiO₂, Rh(XPCl₃)/CaO(27)-SiO₂ y Rh(XPCl₆)/CaO(27)-SiO₂, X= 0.2, 0.36 y 0.6% calcinados y reducidos muestran la señal correspondiente a la sílice amorfa y un ensanchamiento en la zona 2θ comprendida entre 25° y 38°. Dicho ensanchamiento podría corresponder a la formación incipiente de las fases cristalinas CaO, Ca₂SiO₄ y/o CaCO₃, respectivamente [JCPDS 37-1497, JCPDS 31-298, JCPDS 5-586].

Sin embargo, no se ha podido detectar ninguna fase de rodio o de rodio reducido, en estos catalizadores, lo cual sugiere que las partículas son muy pequeñas y se hace necesario un análisis mediante otra técnica de caracterización, para poder determinar el tamaño, distribución y estabilidad de nanopartículas de Rh.

El tamaño de partícula, la distribución y la estabilidad de nanopartículas de Rh (0.2, 0.36 y 0.6% en peso) soportadas en CaO(27)-SiO₂ obtenidas a partir de tres sales precursoras de rodio, Rh(NO₃)₃, RhCl₃·3H₂O y (NH₄)₃[RhCl₆]·H₂O, han sido analizados por HRTEM, tanto para las muestras reducidas como después de 48 horas de reacción en la reacción de DRM.

En las micrografías para los catalizadores reducidos en atmósfera de H₂ con Rh 0.2% en peso, preparado a partir del precursor de nitrato (Fig.1A), las partículas de Rh probablemente no se detecten porque son más pequeñas que 1 nm (resolución del equipo). Es muy probable que el Rh esté bien disperso. Después de 48 h de

reacción, se encontraron partículas de Rh (Fig.1B), aunque muy pocas, las cuáles estaban concentradas en sitios específicos con tamaños entre 1-1.5 nm.

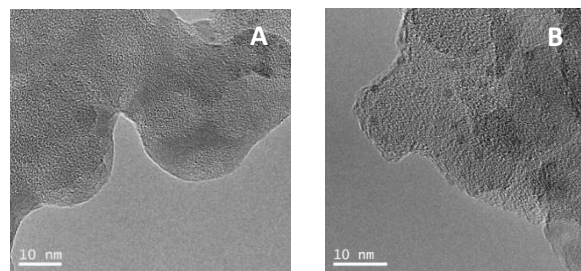


Figura 1. Micrografías HRTEM de Rh(0.2 PN)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido y B usado.

Los catalizadores reducidos con Rh 0.36% (Fig. 2) y 0.6% (no mostrado, similar a la Fig. 2), preparados a partir del precursor nitrato presentan grandes extensiones donde no hay partículas de Rh (Fig. 2A). Las partículas se concentran en ciertas zonas (Fig. 2B) y tienen un tamaño promedio de 1,4 nm. El tamaño de las partículas después de la reacción (Fig 2 D.) es algo mayor (1,7-2,1 nm). No se detectan depósitos carbonosos en ninguno de los dos catalizadores.

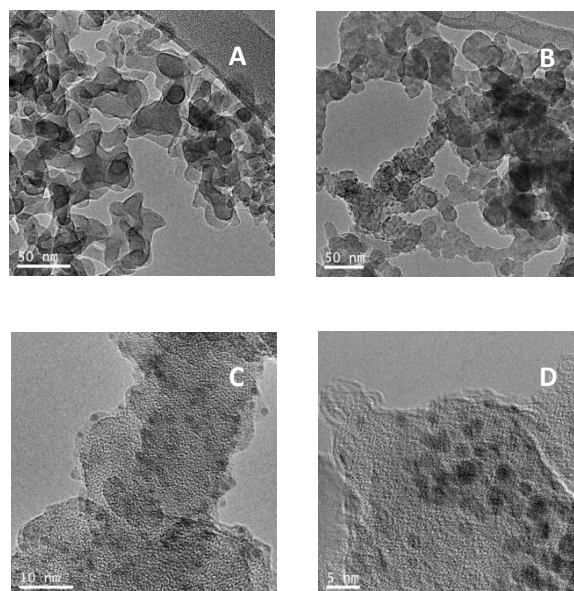


Figura 2. Micrografías HRTEM de Rh(0.36 PN)/CaO(27)-SiO₂: A, reducido, B) reducido: zona de alta densidad de partículas de Rh, C) reducido: micrografía de mayor resolución de la zona de alta densidad de partículas de Rh (B) y D usado.

La micrografía para el catalizador reducido preparado a partir de la sal precursora $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con Rh 0.6% en peso (Fig. 3A) muestra partículas de Rh bien dispersas con un tamaño medio de 1 nm. El catalizador usado es similar al reducido (Fig. 3B) y no se detectan depósitos carbonosos.

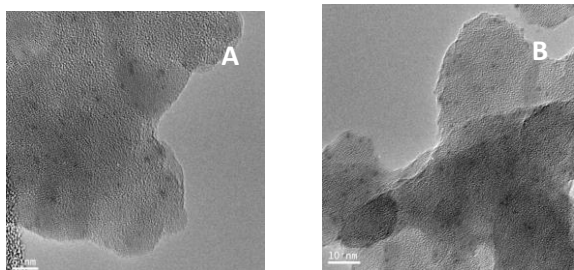


Figura 3. Micrografías HRTEM de $\text{Rh}(0.6 \text{ PCl}_3)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$: A, reducido y B usado.

Los resultados para los catalizadores obtenidos a partir de la sal precursora $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, muestran que el Rh está bien disperso y se ha estimado un tamaño de partícula de 1,1 nm para el catalizador reducido con Rh 0.36% en peso (Fig 4A). Después de reacción, el tamaño de partícula no cambia, lo que indica que no ha habido sinterización de las partículas después de la reacción (Fig. 4B).

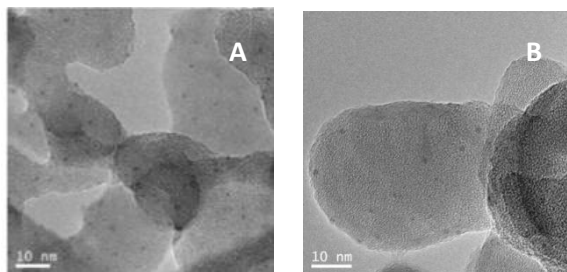


Figura 4. Micrografías HRTEM de $\text{Rh}(0.36 \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$: A, reducido y B usado.

En el catalizador reducido con Rh 0.6% en peso, se observa una buena dispersión de Rh con un tamaño de alrededor de 1 nm (Fig. 5A). En general, la presencia de depósitos de carbono en los aglomerados de catalizador no se observa en las fotos con menor resolución. Sin embargo, después de tomar fotografías en diferentes áreas del catalizador, se han encontrado algunos depósitos de carbono con morfología de nanotubos. La presencia de estos depósitos parece estar asociada con grandes partículas de Rh (más de 6 nm) que son muy escasas en el catalizador (Fig. 5B).

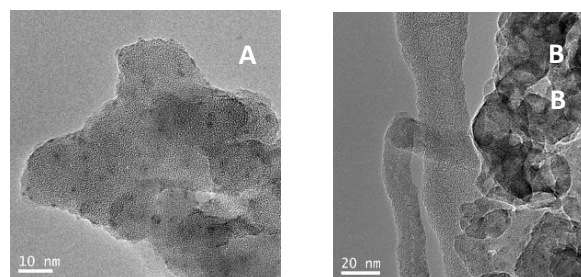


Figura 5. Micrografías HRTEM de $\text{Rh}(0.6 \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$: A, reducido y B, usado.

4. Conclusiones

De acuerdo a la estabilidad, dispersión homogénea de las partículas de Rh, tamaño de partícula en torno a 1nm y ausencia de depósitos carbonosos, se determina que los catalizadores adecuados para su prueba en reactor de membrana en la reacción de DRM serán: $\text{Rh}(0.2 \text{ PN})/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$, $\text{Rh}(0.6 \text{ PCl}_3)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$, $\text{Rh}(0.36 \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$ y $\text{Rh}(0.6 \text{ PCl}_6)/\text{CaO}(27)\text{-SiO}_2$.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CTQ2014-52956-C3-3-R del Ministerio de Economía y Competitividad, España, la financiación de este trabajo.

6. Bibliografía

- [1] J. Múnera, B. Faroldi, E. Frutis, E. Lombardo, L. Cornaglia, S. González Carrazán, *App. Catal. A. Gen.* 474 (2014) 111.
- [2] M.C. Bradford, M.A. Vannice, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 41 (1999) 1.
- [3] Z. Zhou, O. Yokota, T. Tatsuaki, T. Yashima, *App. Catal. A. Gen.* 253 (2003) 381.
- [4] H. Vidal, S. Bernal, R. Baker, G. Cifredo, D. Finol, J. Rodríguez-Izquierdo, *App. Catal. A. Gen.* 208 (2001) 111.

Análisis mediante HRTEM de nanopartículas de Ni soportadas en CaO-SiO₂ en el reformado en seco de metano

M. Camino Manjarrés^a, S.R.G. Carrazán^{a,*}, B. Faroldi^b, J. Múnica^b, L.M. Cornaglia^b, E. Gallegos^c, I. Rodríguez Ramos^c

^a *Departamento de Química Inorgánica/Facultad de Ciencias Químicas/Universidad de Salamanca, Salamanca, España. *E-mail: silviag@usal.es*

^b *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQUNL-CONICET/Facultad de Ingeniería Química/Universidad del Litoral, Santa Fe, Argentina.*

^c *Grupo de Diseño Molecular de Catalizadores Heterogéneos/Instituto de Petroquímica/ CSIC, Madrid, España
E-mail: silviag@usal.es

Resumen

En este trabajo se analiza mediante HRTEM, la estabilidad, dispersión y el tamaño de partícula de nanopartículas de Ni soportadas en CaO(27)-SiO₂ después de 24 horas de reacción en el reformado seco de metano (DRM). La distribución de las partículas de Ni en el soporte es muy irregular, es decir existen zonas con muy poco contenido de Ni, en ambos catalizadores y algunas zonas con gran concentración de partículas de Ni, tanto en los sólidos pretratados en atmósfera de hidrógeno como en los usados en en la reacción de DRM, observándose en estos últimos la formación de gran cantidad de fibras de carbono.

Palabras clave: Ni, Nanopartículas, Soportes binarios de SiO₂, Dry reforming of methane.

Abstract

In this work, the stability, dispersion and particle size of Ni nanoparticles supported in CaO (27)-SiO₂ after 24 hours of reaction in dry methane reforming (DRM) is analyzed by HRTEM. The distribution of the Ni particles in the support is very irregular, both in the solids pretreated in hydrogen atmosphere and in those used in the DRM reaction, this means that, there are areas with very little Ni content, in both, reduced and used catalysts and some areas with a high concentration of Ni particles. The formation of a large amount of carbon fibers is also detected in the used catalysts.

Keywords: Rh, nanoparticles, SiO₂ binary supports, Dry reforming of methane.

1. Introducción

El objetivo de este trabajo es desarrollar catalizadores con alta actividad, bajo depósito de carbón y alta producción de hidrógeno en la reacción de DRM utilizando catalizadores de Ni soportados.

La naturaleza del soporte afecta la actividad catalítica del metal ya que modifica la superficie específica y las propiedades ácido-base del catalizador. Dado que en la reacción de DRM el CO₂ (ácido) se adsorbe y disocia sobre el catalizador, el carácter básico del catalizador podría promover la reacción. Por esta razón la adición de MgO, La₂O₃, u CaO sobre el soporte SiO₂ podría prevenir la formación de depósitos carbonosos y evitar la sinterización del metal. En este trabajo se ha elegido el CaO dado que éste es un material de partida de bajo coste.

Algunos autores [1,2] han investigado el efecto del Ca sobre catalizadores de Ni en la reacción de DRM. Hour y col [1] han mostrado que una pequeña cantidad de Ca aumenta la actividad de sólidos Ni/Al₂O₃, mientras que una gran cantidad de Ca origina una pobre estabilidad del catalizador, debido al depósito de coque.

En este trabajo, se analizan catalizadores con 5% y 10 % en peso de Ni soportados en CaO(27)SiO₂, en la reacción de DRM con el objeto de estudiar el efecto del CaO sobre la estabilidad, dispersión y distribución de tamaño de partícula del Ni.

2. Experimental

2.1a. Soporte binario CaO(27)-SiO₂: se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente de la SiO₂ (AEROSIL 200, previamente calcinada a 900°C) con la cantidad necesaria de Ca(NO₃)₂·4H₂O (Panreac PA) para obtener un contenido de 27% de CaO. El soporte impregnado se dejó reposar durante 2 h y luego se secó en estufa a 80°C toda la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó durante 6 h a 550°C en atmósfera de oxígeno para obtener tras la calcinación un 27% en peso de CaO [1].

2.1b. Catalizadores calcinados Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-C: la impregnación del soporte binario con el metal Ni (5% y 10%) se realizó utilizando como sal precursora Ni(NO₃)₂·6H₂O (Panreac), utilizando el mismo procedimiento y protocolo experimental detallado en la sección anterior.

La denominación de los catalizadores será Ni(X)/CaO(27)-SiO₂, siendo X el porcentaje en peso del metal. Y añadiendo C, R o U al final del nombre para el catalizador calcinado, reducido o usado, respectivamente.

2.1.c. Catalizadores reducidos Ni(X)PY/CaO(27)-SiO₂-R: los catalizadores se redujeron en H₂ en una corriente de 30 mL/min de H₂ a 550°C durante 2 h.

2.2. Microscopia de transmisión de alta resolución HRTEM)

Los análisis mediante esta técnica de los catalizadores reducidos y usados se llevaron a cabo con un microscopio Jeol 2100F. Las imágenes se obtuvieron con las siguientes condiciones de operación: electrones producidos por un cañón de emisión de campo operado a 200 kV, con una resolución de 0.24 nm, un tamaño de haz TEM entre 20-200 nm, una magnificación entre 2000x-1500000x y un vacío de 10⁻⁵ Pa.

Los catalizadores reducidos (ver 2.1.c) se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se molieron hasta tamaño polvo en un mortero de ágata. Finalmente, se suspendieron en un vial con aproximadamente 4 mL de etanol y se agitaron usando un baño de ultrasonidos durante unos minutos. Con ayuda de una pipeta Pasteur se añadió un par de gotas de dicha suspensión a una rejilla de microscopia de Cu (Lacey Carbon Film coated copper grid 3.0, 200 mesh, Pelco).

2.3. Tests catalíticos en reactor convencional de lecho fijo (tests de estabilidad)

Los catalizadores se pre-trataron en atmósfera inerte de Ar a 550°C durante 1h en reactor de lecho fijo y luego se redujeron in situ en H₂ a la misma temperatura durante 2h. Después de la reducción, la temperatura se ajustó a 550°C en atmósfera de Ar y finalmente, los catalizadores se mantuvieron 48 h en reacción (32 % CH₄, 32 % CO₂ y 36 % Ar a presión atmosférica) utilizando una relación W/F elevada (W/F = 2.67 x 10⁻⁵ g h mL⁻¹) de tal forma que los valores de las conversiones de metano y de dióxido de carbono estuviesen próximas a los valores de equilibrio (catalizadores usados, Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-U).

3. Resultados y discusión

La distribución de las partículas Ni en el soporte para los catalizadores Ni(X)/CaO(27)-SiO₂-R, X= 5% y 10% (figuras 1 y 2) es muy irregular, es decir existen zonas con muy poco

contenido de Ni, en ambos catalizadores (Figs. 1A y 2A) y algunas zonas con gran concentración de partículas de Ni (Figs. 1B y 2B).

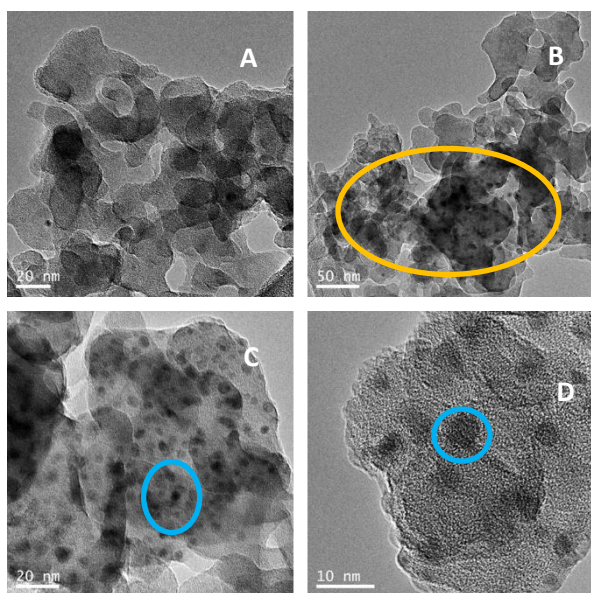


Figura 1. Micrografías HRTEM de Ni(5)/CaO(27)-SiO₂-R. Círculo amarillo: indica zona de alta densidad de partículas de Ni. C y D: micrografías de mayor resolución de las zonas de alta densidad (B) de partículas de Ni. Círculo azul: partícula de Ni.

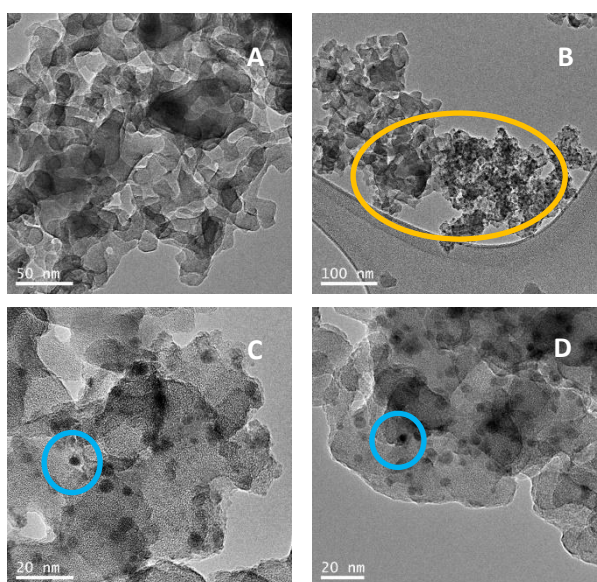


Figura 2. Micrografías HRTEM de Ni(10)/CaO(27)-SiO₂-R. Círculo amarillo: indica zona de alta densidad de partículas de Ni. C y D:

micrografías de mayor resolución de las zonas de alta densidad (B) de partículas de Ni. Círculo azul: partícula de Ni.

El contraste del NiO respecto al soporte binario CaO-SiO₂ (mezcla de óxidos) es muy bajo, por esa razón sería muy difícil distinguirlo del CaO-SiO₂. De la misma forma que no distinguimos el CaO de la sílice. Habría alguna posibilidad si el Ni permaneciese metálico. Esto es difícil porque es muy sensible al aire. Aunque si se pasiva (sección 2.2.), enfriando en hidrógeno después de la reducción y cambiando a una mezcla 5% aire en inerte, se consigue una oxidación superficial que protege el núcleo de la partícula. Aunque en partículas pequeñas es difícil de controlar.

Las micrografías C y D corresponden a un análisis de mayor resolución de las zonas de alta densidad de partículas de níquel.

De esta forma lo que se observa en TEM son solo las partículas de Ni pasivadas, es decir cubiertas por una película de NiO. El núcleo de Ni de mayor densidad electrónica es lo que se está observando. De hecho, los bordes de las partículas de Ni no están bien definidos debido a la falta de contraste del NiO.

La distribución de las partículas Ni en el soporte después de la reacción de DRM, es similar a la encontrada en los catalizadores reducidos, encontrándose zonas con gran concentración de partículas de Ni y muchas zonas sin partículas de Ni.

El conteo de las partículas observadas en TEM nos permite hacer el cálculo del tamaño de partícula para los catalizadores reducidos, obteniéndose valores de 4.9 nm para el catalizador que contiene mayor carga de metal (10Ni), que es ligeramente superior al que contiene menor carga de Ni (5 %) que es de 4.7 nm (Figs 3A y 4 A), respectivamente. Para los catalizadores usados, estos valores son de 4.9 nm y 3.5 nm, respectivamente.

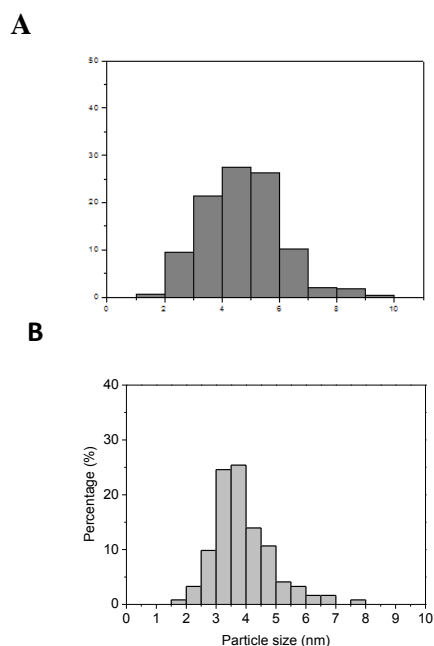


Figura 3. Histogramas para Ni (5) /CaO(27)-SiO₂ A) reducidos y B) usados.

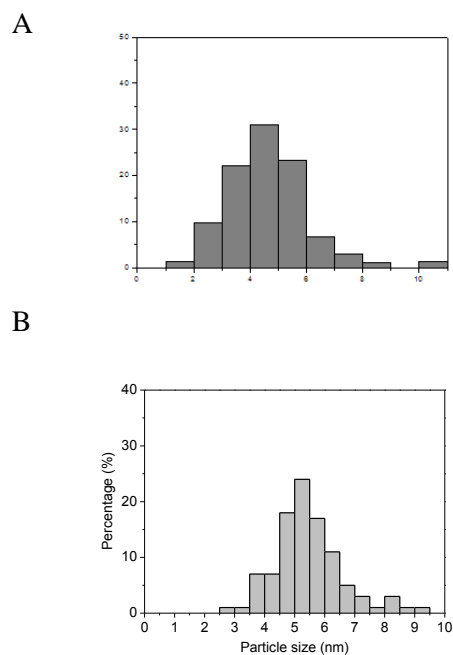


Figura 4. Histogramas para Ni (10) /CaO(27)-SiO₂ A) reducidos y B) usados.

Se observan muchas partículas de Ni encapsuladas y la formación de gran cantidad de fibras de carbono (whiskers) para ambos catalizadores usados (Figuras 5 y 6).

En la Fig. 5B es difícil observar si la partícula de Ni está en el extremo de la fibra de carbono.

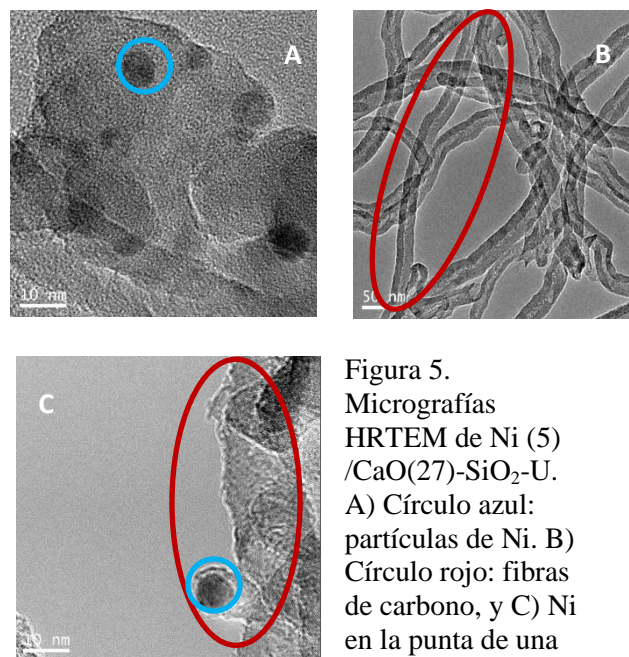


Figura 5. Micrografías HRTEM de Ni (5) /CaO(27)-SiO₂-U. A) Círculo azul: partículas de Ni. B) Círculo rojo: fibras de carbono, y C) Ni en la punta de una fibra de C.

Hay que tener en cuenta el método de preparación de las muestras para TEM (ver 2.2), en el cual se prepara una suspensión del catalizador en etanol y se aplica ultrasonidos. Los ultrasonidos pueden arrancar las fibras del catalizador, por lo cual sería imposible determinar cual es el principio o final de la fibra (Fig. 5B).

Sin embargo sí que se detecta la partícula de Ni en el extremo de la fibra de carbono en la Fig. 5C.

Un comportamiento similar muestra el catalizador Ni (10) /CaO(27)-SiO₂-U (Fig. 6).

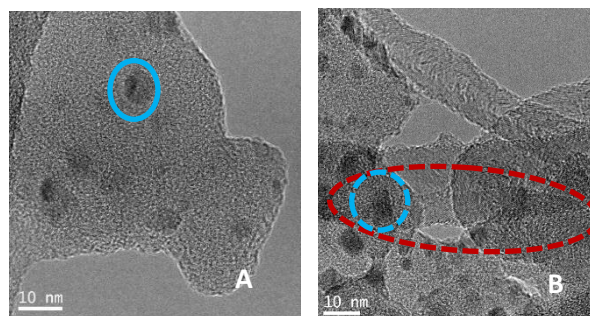


Figura 6. Micrografías HRTEM de Ni (10) /CaO(27)-SiO₂-U. Círculo azul: partícula de Ni. Círculo rojo: fibras de carbono.

En la Fig 6.B se observa la partícula de Ni en el extremo de la fibra.

4. Conclusiones

La distribución de las partículas de Ni es muy irregular en el soporte de SiO₂ modificado con CaO, existiendo dos tipos de zonas, una con alta concentración de partículas de Ni y otras con pequeña concentración de las mismas, tanto en los sólidos reducidos como en los probados en la reacción de DRM.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CTQ2014-52956-C3-3-R del Ministerio de Economía y Competitividad, España, la financiación de este trabajo.

6. Bibliografía

[1] J. Hou, O. Yokota, T. Tatsuaki, T. Yashima, *App. Catal. A. Gen.* 253 (2003) 381.

[2] H.S. Roh, K.W. Jun, *Surv. Asia.* 12 (2008) 239.



**II Jornadas de Jóvenes Investigadores
en Ciencia y Tecnología Químicas
- 28 y 29 de Noviembre de 2019 -**

D/D^a

Marta Camino Manjarrés

Ha asistido a la

II Jornadas de Jóvenes Investigadores
en Ciencia y Tecnología Químicas

celebrado en Salamanca los días 28 y 29 de Noviembre de 2019
y ha presentado una comunicación

POSTER

con el título

Nanopartículas de Ni soportadas en CaO-SiO₂ en el reformado seco
de metano: Análisis mediante HRTEM.

Organiza:

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Químicas
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



J. R. L.



Article

Hydrogen Production by Formic Acid Decomposition over Ca Promoted Ni/SiO₂ Catalysts: Effect of the Calcium Content

B. Faroldi ^{1,2,*}, M. A. Paviotti ², M. Camino-Manjarrés ³, S. González-Carrazán ³,C. López-Olmos ¹ and I. Rodríguez-Ramos ^{1,*} ¹ Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain; cristina.lopez.olmos@csic.es² Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina; apaviotti@fiq.unl.edu.ar³ Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; mcamino@usal.es (M.C.-M.); silviag@usal.es (S.G.-C.)

* Correspondence: bfaroldi@fiq.unl.edu.ar (B.F.); irodriguez@icp.csic.es (I.R.-R.); Tel.: +345854765 (I.R.-R.)



Received: 3 October 2019; Accepted: 23 October 2019; Published: 25 October 2019

Abstract: Formic acid, a major product of biomass processing, is regarded as a potential liquid carrier for hydrogen storage and delivery. The catalytic dehydrogenation of FA to generate hydrogen using heterogeneous catalysts is of great interest. Ni based catalysts supported on silica were synthesized by incipient wet impregnation. The effect of doping with an alkaline earth metal (calcium) was studied, and the solids were tested in the formic acid decomposition reaction to produce hydrogen. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction (TPR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), and programmed temperature surface reaction (TPSR). The catalyst doped with 19.3 wt.% of Ca showed 100% conversion of formic acid at 160 °C, with a 92% of selectivity to hydrogen. In addition, all the tested materials were promising for their application, since they showed catalytic behaviors (conversion and selectivity to hydrogen) comparable to those of noble metals reported in the literature.

Keywords: hydrogen production; formic acid decomposition; nickel catalyst; calcium oxide promoter; silica support

1. Introduction

Hydrogen (H₂) has significant advantages as an energy vector compared to petroleum or other conventional fossil fuels, although currently there are problems associated with its production, storage, and transportation that must be solved [1]. One possible solution for mobile applications, such as fuel cells, is to produce H₂ in situ by a reaction such as the reforming of methanol, although these reactions have been associated with the generation of CO₂, a greenhouse gas. There would be a significant advantage if H₂ was produced from a chemical product derived from biomass since, in it, the CO₂ formed in parallel must be considered a product of a carbon-neutral balance process. Formic acid is a chemical substance of relatively low specific volume and has limited uses, including its application as an antibacterial and antifungal agent. It can be produced by chemical methods such as the hydrolysis of methyl formate, but it is also obtained in equimolar proportions, together with levulinic acid, by hydrolysis of cellulose raw materials derived from biomass. Currently, with the increased interest in the production of levulinic acid and other valuable chemicals from biomass, it is important to

develop processes to use the derived formic acid, since, otherwise, it constitutes a waste material [1]. In this direction, the interest in the use of the decomposition reaction of formic acid to produce H₂ has increased remarkably. Therefore, the challenge is to produce pure H₂, with minimal CO content, at the lowest possible temperature. This demand can be achieved through the careful choice of the catalyst and the reaction conditions, so a lot of research is currently being done in this direction.

The production of H₂ from formic acid using heterogeneous catalysts has been studied in liquid [2] and vapor phases [3], but, in most cases, formulations based on noble metals, such as Rh, Pt, Ru, Au, Ag, and Pd that are supported on C, Al₂O₃, and SiO₂ have been investigated [1–3]. For the vapor-phase reaction, Solymosi et al. [3] found the following order of activity on a set of carbon-supported noble metals: Ir > Pt > Rh > Pd > Ru. They reported that the decomposition of formic acid started at and above 77 °C on all catalysts, and that decomposition was complete at 200–250 °C. On the other hand, in the case of non-noble metals, the activities of supported Ni catalysts have been measured, proving to be active at relatively higher temperatures (>220 °C) than noble metal catalysts [4].

Ni catalysts with different support matrices show adequate activity and selectivity for H₂ production in various processes [5–8]. SiO₂ stands out among the supports used due to its high surface area and low acidity [5,6,8]. Alkaline-earth metal oxides act as structural promoters by increasing the dispersion of the active phase and stabilizing the dispersed metallic phase against sintering [9–12]. Also, these additives act as chemical promoters by influencing the acid–base properties of support [13–15] or the electron density of dispersed metal crystallites [16,17]. In particular, the use of CaO as a promoter has exerted a positive effect on the increase in the interaction of the Ni with the support and the resistance of the Ni catalysts to the sintering [18–20].

In this work, Ni catalysts supported on a SiO₂ matrix are used in the decomposition reaction of formic acid in the vapor phase. The effect of doping the support with different loadings of calcium is studied. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction (TPR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), and programmed temperature surface reaction (TPSR).

2. Materials and Methods

2.1. Catalysts Preparation

Ni catalysts were supported on commercial SiO₂ AEROSIL 200 ($S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$, Degussa, previously calcined at 900 °C) or on Ca–SiO₂ solids. The binary supports were prepared by incipient wetness impregnation of SiO₂ with Ca(NO₃)₂·6H₂O (Panreac Química SLU, Castellar del Vallès, Spain). Different Ca loadings were used (3.4, 6.8, and 19.3 wt.%). The Ca–SiO₂ supports were maintained at room temperature for 12 h and then dried in an oven at 90 °C overnight. The solids thus obtained were finally calcined in flowing air, at 550 °C for 6 h. Samples are denoted as Ca(X)–SiO₂, where X stands for the nominal Ca content in wt.%.

The Ni metal was incorporated by incipient wetness impregnation with a concentration of 5 wt.%, using Ni(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, UK) as the precursor. These samples were subjected to a drying process in equal conditions to those of the binary support.

2.2. Sample Characterization

The surface area of the material was measured by BET analysis of the N₂ adsorption isotherms collected at –196 °C (ASAP 2020 Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA), with pretreatment at 200 °C for 2 h. The crystalline phases of the samples were examined by X-ray diffraction (XRD), using an X'Pert Pro PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands. The TPR experiments were carried out in a conventional fixed-bed flow reactor, and the effluent gases were continuously monitored by online mass spectrometry (Pfeiffer/Balzers Quadstar GmbH, Asslar, Germany, QMI422 QME125); the samples were heated up in a 5% H₂/Ar stream with a rate of 10 °C/min up to 800 °C. The XPS measurements were carried out using a multi-technique system (SPECS GmbH, Berlin, Germany) equipped with a dual Mg/Al X-ray source and a hemispherical PHOIBOS 150 analyzer. The catalysts were analyzed after two reduction treatments under H₂ atmosphere, first at 400 °C for 1 h in a tubular quartz reactor and then at 400 °C for 15 min in the load-lock XPS chamber. Transmission electron microscopy (TEM) images of the reduced catalysts were acquired using a JEOL,

Ltd., Tokyo, Japan, JEM 2100F field emission gun electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray

(EDX) detector. The fresh samples were reduced at 400 °C for 1 h in a pure H₂ stream, while used samples were measured without any treatment. The particle size was determined by counting 300 particles. The temperature-programmed surface reaction (TPSR) measurements were carried out in conventional dynamic vacuum equipment coupled to a quadrupole mass spectrometer (RGA-200, SRS Inc., Sunnyvale, CA, USA). The catalysts were reduced before experiments in hydrogen flow at 400 °C and were degassed in a high vacuum at the same temperature. The adsorption was then carried out using a 40 Torr pulse of HCOOH at 40 °C. Once the gas phase was evacuated, the desorption step was carried out at a programmed temperature, and the gases released were analyzed with a mass spectrometer.

2.3. Catalytic Test

The catalytic activity measurements for the formic acid decomposition in the vapor phase were carried out in a conventional fixed-bed flow reactor. The catalysts were pretreated in H₂ flux at 400 °C for 1 h and then cooled in N₂ flux at the reaction temperature. A mixture of formic acid diluted with N₂ was fed to the reactor using a saturator–condenser at 15 °C (HCOOH concentration equal to 6%, with a flow of 25 mL·min⁻¹). The reactants and products were analyzed by gas chromatography with a Carboxen 1000 column and a TCD detector.

3. Results

3.1. Catalysts Characterization

Figure 1 shows the diffractograms obtained for the Ni/SiO₂ and Ni over the binary supports after reduction in hydrogen at 400 °C for 1 h. From the XRD patterns, the characteristic diffraction broad peak centered on 2θ = 23° confirmed the amorphous nature of silica in Ni/SiO₂ sample. No reflections from CaO species were observed in the diffraction patterns obtained for the Ca(X)-SiO₂ supported catalysts.

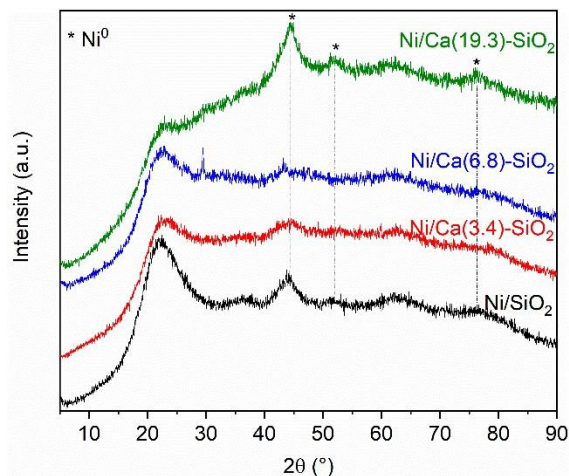


Figure 1. X-ray diffractograms of reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(X)-SiO₂ catalysts.

The XRD patterns of Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts exhibit broad peaks which could be assigned to the Ni species. The XRD peaks at 2θ = 44.5°, 51.9°, and 76.4° indicate the presence of metallic nickel (JCPDS 04-0850), although small broad peaks at 2θ = 37.2°, 43.3° and 62.9° reveal that there is also oxidized nickel phase (JCPDS 47-1049) [21].

The FTIR spectra of the reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts were analyzed (Figure 2). FTIR spectra show a broad band at 3528–3596 cm⁻¹, which corresponds to the stretching vibration mode of the O-H bond from the silanol group (Si-OH). The band at 1050–1080 cm⁻¹ is assigned to the asymmetric stretching vibration of the siloxane bonds (Si-O-Si). The network Si-O-Si symmetric bond stretching vibrations are found at 620–900 cm⁻¹, whereas the network O-Si-O bending vibration modes are observed at 469–481 cm⁻¹. It is noted that the bands decrease in intensity as the content of Ca wt.% increases [20]. For the Ca promoted sample, with 19.3 wt.% of Ca, the broad band at 1458 cm⁻¹, associated with the band at 876 cm⁻¹, is assigned

to asymmetric C-O stretch and out-of-plane deformation, respectively, of monodentate carbonate species on the CaO phase [22].

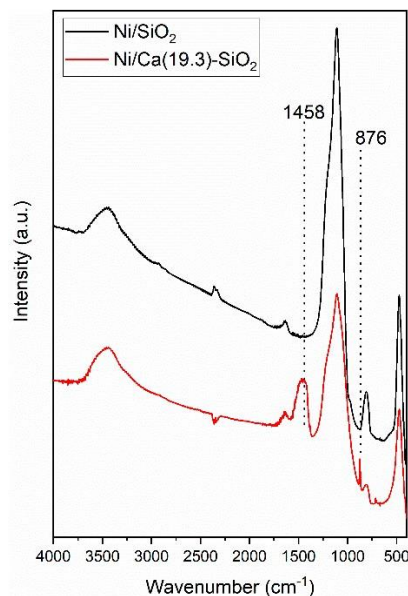


Figure 2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)SiO₂ catalysts.

The XPS analysis of the reduced catalysts was carried out to study the presence of different surface Ni species (Figure 3). Both samples presented the Si 2s peak at 154.8 eV and the O 1s simple signal centered at 533 eV, corresponding mainly to the photoemission of the oxygen atoms presented on the siliceous support [23]. The Ca 2p_{3/2} core level spectrum from the reduced sample shows binding energy of 348.2 eV [24].

Figure 3 shows a difference in the Ni 2p_{3/2} spectra; the Ni catalysts exhibited a peak at 853.2 eV associated with reduced Ni species and another contribution related with octahedral Ni²⁺ clusters at 856.3 and 857.1 eV for Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂, respectively [25]. This difference in the binding energy values could be related to a different interaction between the Ni and the support. In both catalysts, a reduced nickel fraction was observed under the treatment conditions carried out prior to the catalytic tests. This Ni⁰/Ni²⁺ surface ratio was higher for the Ni/SiO₂ catalyst. From the deconvolution of the spectra, the surface concentration of Ni⁰ was estimated with respect to the total of surface Ni species, resulting in 70% and 13% for Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂, respectively.

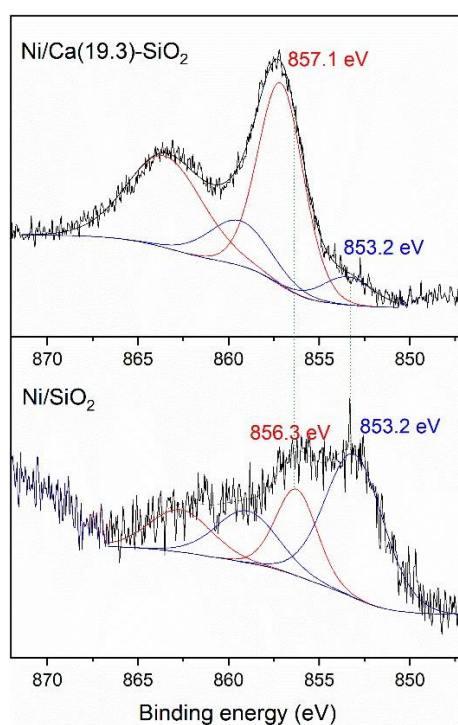


Figure 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of Ni $2p_{3/2}$ region of reduced Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts.

The reducibility of the supported nickel catalysts was studied by temperature-programmed reduction (TPR). TPR is a powerful tool for the study of the reduction behavior of oxidized phase, as NiO, and obtainment of the strength of the oxide-support interaction. Figure 4 shows the TPR profiles of the catalysts, where two main reduction peaks can be observed. Peaks in the 200–300 °C range that are attributed to the reduction of superficial oxygen [11] are not detected in these solids. Peaks above 300 °C represent reductions in Ni(II) species with different interactions with the support. Peaks between 300 °C and 600 °C can be attributed to Ni(II) species with low support interaction, as NiO. Due to high mobility, this Ni(II) phase can be easily reduced and shows a low reduction temperature. Peaks above 600 °C refer to Ni(II) with moderate/strong support interaction [26]. Reduction peaks at higher temperatures appear as Ca is added, which suggests this addition increases the interaction of Ni(II) with the support. The reduction temperature increased with the Ca loading. These results are consistent with those observed by XPS experiments.

The TEM images of the undoped and doped Ca(19.3) materials are shown in Figure 5. It can be seen that the nickel particles are evenly distributed over the support. To estimate the average size, 300 particles were measured. Values of 5.1 and 4.8 nm for the undoped and doped catalyst, respectively, were obtained. Thus, the doping with Ca did not modify the average size of the particles, but did slightly modify the particle size distribution (see histograms in Figure 5).

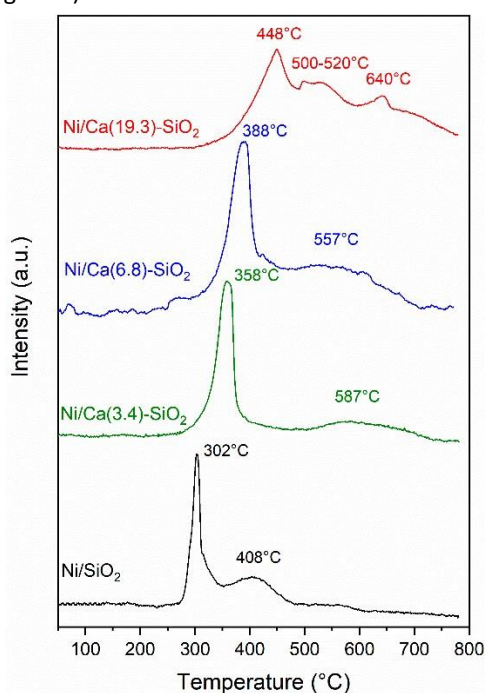


Figure 4. Temperature-programmed reduction (TPR) profiles of Ni/SiO₂ and Ni/Ca(X)-SiO₂.

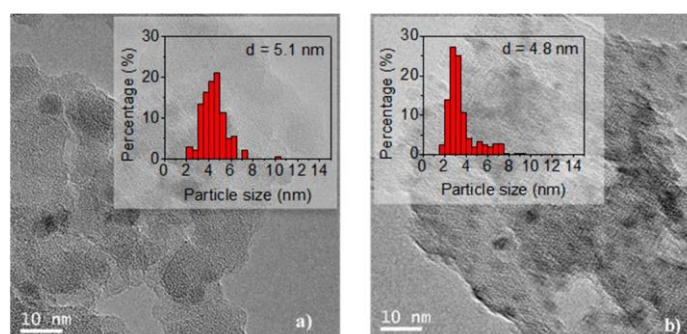


Figure 5. Transmission electron microscopy (TEM) images of reduced samples: (a) Ni/SiO₂ and (b) Ni/Ca(19.3)-SiO₂; the histograms were included.

Figure 6 shows the images obtained in the STEM mode and the EDX mapping of nickel (green), calcium (red), and silicon (white) revealed that Ni and CaO particles are evenly distributed on SiO₂. In addition, the

EDX images showed that Ni particles coincided in space with CaO phase supporting the metal-support interaction revealed by the XPS and TPR experiments.

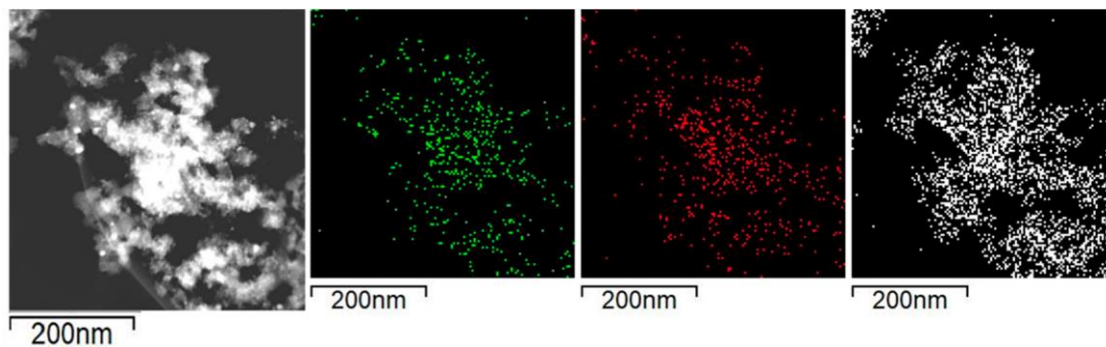


Figure 6. Selected area for the EDX mapping in reduced Ni/Ca(19.3)-SiO₂; mapping of nickel (green), calcium (red), and silicon (white).

3.2. Catalytic Performance in Fixed-Bed Reactor

Ni catalysts supported on SiO₂ and on Ca-SiO₂ were used in the decomposition reaction of formic acid to produce hydrogen. The catalytic activity of all materials was evaluated by operating the reactor in the experiments with a mass/flow ratio (W/F) equal to $5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mL}^{-1}$. The decomposition of formic acid can give the following as products:



The values of reaction temperature for which the materials reach a 50% or 100% conversion of formic acid and its H₂ selectivity are compared in Table 1.

Table 1. Catalytic activity of Ni solids: temperature reaction and H₂ selectivity for 50% and 100% of HCOOH conversions (W/F = $5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mL}^{-1}$; feed composition: 6% HCOOH/N₂).

Catalyst	Ca/Ni Ratio	T _{50%}	S _{50%}	T _{100%}	S _{100%}	H ₂ /CO ₂ Ratio
Ni/SiO ₂	-	148	91	180	87	1.01
Ni/Ca(3.4)-SiO ₂	1	153	93	180	91	1.08
Ni/Ca(6.8)-SiO ₂	2	153	93	180	90	1.04
Ni/Ca(19.3)-SiO ₂	5.6	145	92	160	92	0.95

It can be observed that the Ni/SiO₂ catalyst reached the 50% conversion at a temperature of 148 °C and 100% at 180 °C, while the selectivity was 91% and 87%, respectively (Table 1). In the catalysts supported on binary systems, the selectivity was higher in all cases. It is important to note that the catalyst with the highest Ca content (19.3 wt.%) reached 100% conversion at 160 °C, this being 20 °C lower than the undoped one.

Liu et al. [27] reported the study of the effect of different temperature pretreatments and atmospheres on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming of methane. They observed that materials treated in He compared with those treated in H₂ achieved better yields. During the pretreatment with He, a small fraction of Ni particles was reduced. However, a short period of exposure to reactants was sufficient to achieve the formation of metallic Ni nanoparticles that are particularly active under reaction conditions [27]. This phenomenon could explain the high activity of the Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst, even though a low proportion of surface metallic species was observed after the reduction treatment.

Figure 7 shows the conversion of formic acid as a function of the reaction temperature for the series of Ni catalysts. The light-off curves were made following the same procedure in all the samples. After the reduction of the catalytic material, it was cooled in N₂ flux to 60 °C, and then the reaction mixture was fed with a concentration of HCOOH of 6% in N₂. After the curve measured from 0% to 100% (1st evaluation—Figure 7), the temperature was lowered to leave it in isothermal conditions and to measure the stability of the samples (Figure 8). After 16 h of reaction, the temperature was lowered and the complete curve was again measured from 0% to 100% (2nd evaluation in Figure 7) of the light off curve. The behavior throughout the conversion range shows the same tendency observed in Table 1. The catalysts were relatively stable under the conditions

tested, although it can be observed that the points corresponding to the 2nd evaluation are below those obtained in the 1st, probably due to a restructuring of the material at the temperature reached (160–180 °C) and with conversion values close to 100%. In the Ca(19.3)-SiO₂ catalyst, this behavior is less marked.

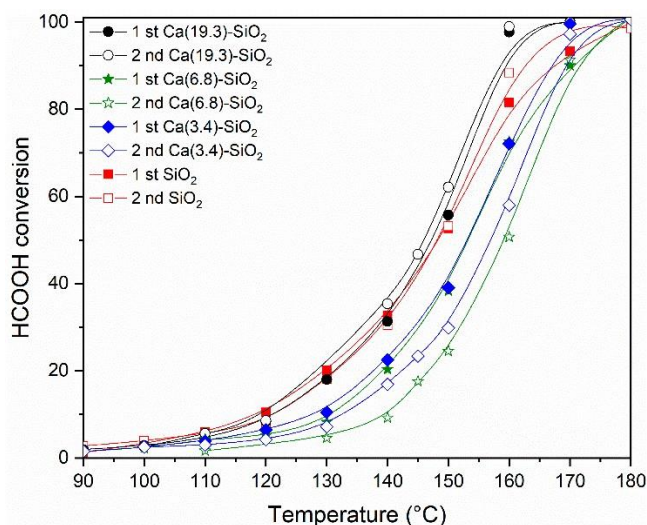


Figure 7. Catalytic activity of Ni solids after reduction at 400 °C at different reaction temperatures. The HCOOH conversions are plotted as function of the reaction temperature ($W/F = 5 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$; feed composition: 6% HCOOH/N₂).

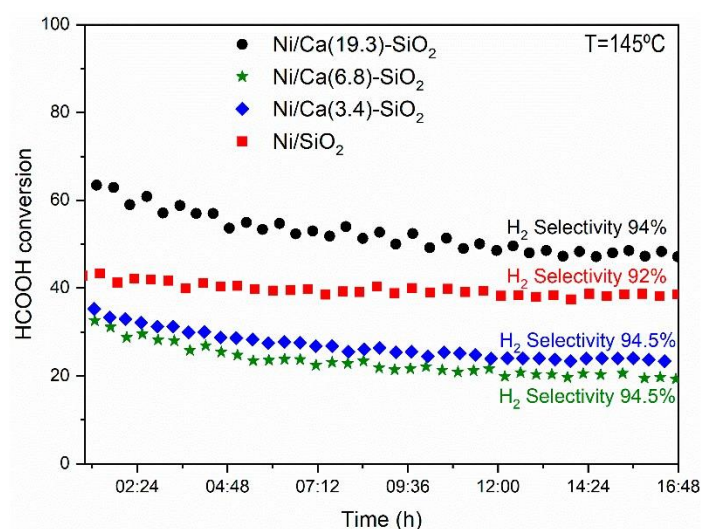


Figure 8. Stability test of the catalysts after reduction at 400 °C in the fixed-bed reactor. (Reaction temperature = 145 °C, $W/F = 5 \times 10^{-5} \text{ g h mL}^{-1}$, feed composition: 6% HCOOH/N₂.)

The doping of K in Pd catalysts supported over SiO₂, Al₂O₃, and activated carbon was previously reported [28]. These authors observed a significant effect of improvement in the catalytic behavior of noble metal for the formic acid decomposition. As a reaction mechanism, they proposed, as a first step, the formation of a phase containing liquid formic acid condensed in the pores of the catalyst; this phase provides a reservoir for the formation of formate ions with the participation of K⁺ ions that later decompose to form CO₂ and H₂. In our materials, since the support is a nonporous material, condensation of formic acid is not likely to occur in pores; however, formates could form in the alkaline earth oxyhydroxide phase in the doped catalysts, with these species being the reaction intermediates.

3.3. Study of the Adsorbed Species Under Reaction Conditions: Temperature Programmed Surface Reaction and FTIR Experiments

Temperature-programmed surface reaction (TPSR) experiments were carried out to try to understand the differences in the catalytic performance. The catalysts were reduced before experiments in hydrogen flow at 400 °C and were degassed in high vacuum at the same temperature. The adsorption was then performed using a pulse of 40 Torr of HCOOH at 40 °C. Once the gas phase was evacuated, the evolution of the masses

desorbed as a function of temperature was followed by mass spectroscopy. The TPSR experiments for the Ni catalysts are shown in Figure 9. Among the detected gases are the evolution of H₂, CO₂, CO, H₂O, and HCOOH (*m/z* = 2, 44, 28, 18, and 29, respectively). At lower temperature (<100 °C) the desorption of the unreacted HCOOH is observed, and, above 80 °C, the decomposition process begins to produce H₂ and CO₂ and minority CO and H₂O. It can be observed that the undoped catalyst exhibits lower adsorption of HCOOH and, subsequently, lower production of H₂ and CO₂. In all the samples, the molar ratio CO₂/H₂ produced was equimolar, as corresponds to the decomposition of formic acid (Table 1). These values were calculated by integrating the H₂ and CO₂ signals and taking into account the relative calibration of these gases.

There are two regions marked on the profiles: the first part corresponds to the decomposition of formic acid (up to 180 °C), and the second part corresponds to the decomposition of surface or mass species (formates, bicarbonates, and carbonates). The second part is closely related to the basic component of the catalyst. These samples doped with Ca present the H₂ and CO₂ desorption at a higher temperature. This could indicate greater stability of the species, for example, formate or bicarbonate species, which store hydrogen.

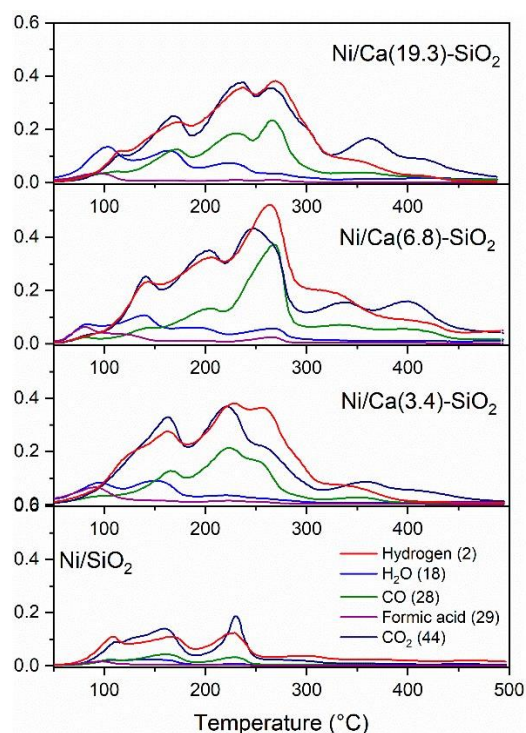


Figure 9. Temperature-programmed surface-reaction profiles of Ni catalysts after 40 Torr pulse of HCOOH at 40 °C.

3.4. Characterization of Used Catalysts

The FTIR spectra of the used Ni catalysts were analyzed (Figure 10). Figure 10a shows FTIR spectrum of used Ni/SiO₂ catalysts; the reduced one was included for comparison. It can be clearly observed that the spectra are identical before and after the catalytic test, and the signals described above are present. Figure 10b shows the spectrum of used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts; the reduced one was included for comparison.

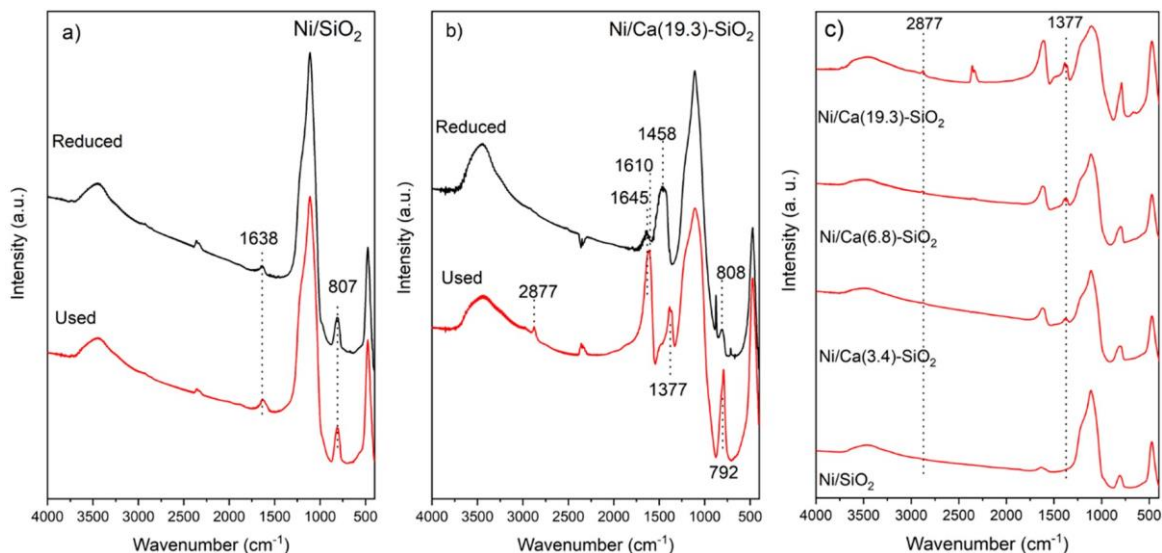


Figure 10. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of (a) reduced and used Ni/SiO₂; (b) reduced and used Ni/Ca(19.3)-SiO₂; and (c) used Ni/Ca(X)-SiO₂ catalysts.

For all the samples, the fingerprints of SiO₂ at 475, 805, and 1115 cm⁻¹ related to the Si-O-Si, Si-OH, and Si-O bonds, respectively, are observed. The characteristic bands of surface monodentate carbonate species at 1458 and 876 cm⁻¹ are not present in the used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst. In addition to SiO₂ bands, characteristic bands of formate species at 2877 and 1377 cm⁻¹ are observed in the calcium doped solids used in reaction (Figure 10b,c). These bands are very weak in the spectrum of Ca(3.4)-SiO₂, but they are more intense at high X values (Ca(19.3)-SiO₂). The signal centered at 1645 cm⁻¹ and the shoulder at 1240 cm⁻¹ revealed the presence of asymmetric C-O stretching a C-O-H bending modes, respectively, of bicarbonate species [22,29]. For all the Ca-SiO₂ supported catalysts, the presence of formate and bicarbonate species in the catalysts after the reaction was confirmed by FTIR (Figure 10c) and were consistent with TPSR experiments.

Figure 11 shows the diffractograms obtained for the used Ni/SiO₂ and Ni/Ca-SiO₂ catalysts. The characteristic diffraction broad peak centered on $2\theta = 23^\circ$ confirmed the amorphous nature of the SiO₂ support. After reaction experiments, the diffraction patterns obtained for the Ca(X)-SiO₂ supported catalysts exhibit reflections from CaO species centered at 15.8°, 26.5°, and 30.7° [11]. The used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst, as well as the reduced one, present broad peaks assigned to Ni species, indicating the presence of both metallic and oxidized Ni particles. This result is consistent with those observed through TPR and XPS experiments. For Ni/SiO₂ catalyst, the peaks at 44.3°, 51.7°, and 76.2° are assigned to metallic Ni particles. Comparison with the fresh reduced samples (Figure 1) reveals that, in the case of the Ni/SiO₂ sample, the reflections corresponding to Ni⁰ became sharper, which suggest that, in the absence of the Ca promoter, nickel is affected by the reaction conditions.

The TEM images of the undoped and doped Ca materials are shown in Figure 12. It can be observed that the nickel particles are evenly distributed over the support.

The estimated particle size using around 300 particles was 8.9 and 4.8 nm for the undoped and doped catalyst, respectively. The histogram of the Ni/SiO₂ particles was modified during the catalytic test, and the distribution and average particle size are doubled with respect to those of the reduced sample. However, the doping with Ca modified the interaction of the metal with the support and the Ni particles remained stable during the catalytic test (see histograms in Figure 12). These findings are in agreement with the XRD results discussed above.

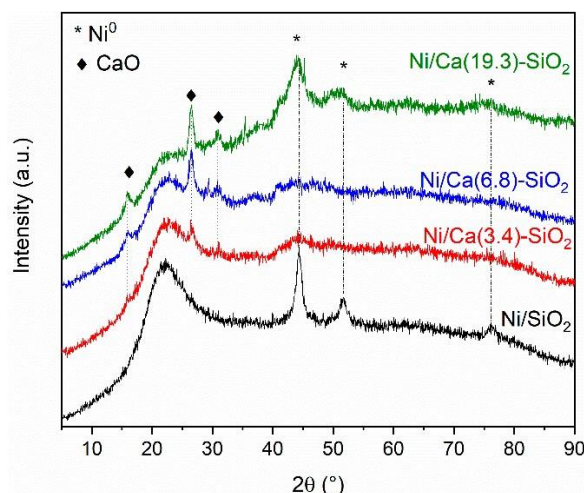


Figure 11. X-ray diffractograms of used Ni/SiO₂ and Ni/Ca(X)-SiO₂ catalysts.

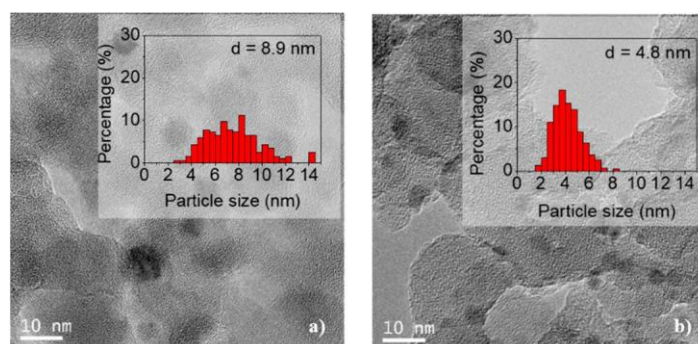


Figure 12. TEM images of used samples: (a) Ni/SiO₂ and (b) Ni/Ca(19.3)-SiO₂; the histograms were included.

The stability in the average size of the nickel particles in the used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst could explain the difference in the behavior of this material with respect to the others presenting an equal performance in both catalytic tests (1st and 2nd evaluation in Figure 7). In addition, it can justify the highest stability of this catalyst during the long-term experiments of this reaction (Figure 8).

Figure 13 shows the images obtained in the STEM mode and the EDX mapping of nickel (green), calcium (red), and silicon (white) revealed that Ni and CaO particles are evenly distributed on SiO₂ and coincide in occupying the same space on the support.

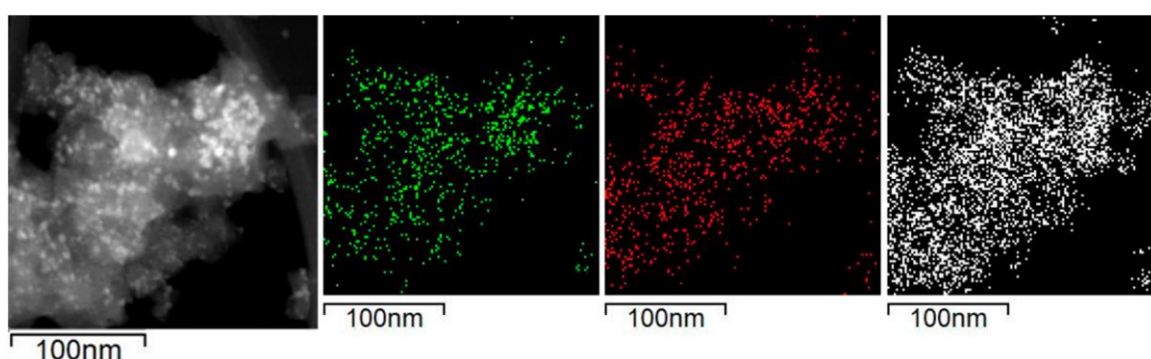


Figure 13. Selected area for the EDX mapping for used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst; mapping of nickel (green), calcium (red), and silicon (white).

4. Conclusions

Ni catalysts supported on SiO₂ and on Ca-SiO₂ were synthesized. These materials were employed in the formic acid decomposition reaction to produce hydrogen. On the catalytic system, calcium species act as structural promoters by stabilizing the dispersed metallic phase against sintering. In addition, this additive also acts as a chemical promoter by influencing the acid–base properties of support and the interaction metal–support.

The XRD patterns for Ni/SiO₂ and Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalysts indicated the presence of metallic and oxidized nickel particles after the reduction step at 400 °C. The reduction temperature increased with the Ca loading. These results are consistent with those of the XPS and XRD experiments. The average size of Ni particles was measured for the two samples, undoped and doped catalyst, being 5.1 and 4.8 nm, respectively. The incorporation of Ca did not modify the average size of the particles, but did slightly modify the particle size distribution.

The Ni/SiO₂ catalyst reached 50% of formic acid conversion at a temperature of 148 °C and 100% at 180 °C, while the selectivity was 91% and 87%, respectively. For the catalysts supported on binary systems, the selectivity was higher in all cases. It is important to note that the catalyst with the highest Ca content (19.3 wt.%) reached 100% conversion at 160 °C, this being 20 °C lower than that of the undoped one. The doping with Ca modified the interaction of the metal with the support and the Ni particles remained stable during the catalytic test. However, for Ni/SiO₂ catalyst the distribution and average particle size are doubled during reaction with respect to those of the reduced sample. The stability in the average size of the nickel particles in the used Ni/Ca(19.3)-SiO₂ catalyst could explain the difference in the behavior of this material to the others. Moreover, this catalyst was relatively stable under the reaction conditions used, presenting an equal performance in two sequential catalytic tests.

The TPRS experiments reveal that, at lower temperatures (<100 °C), the desorption of the unreacted HCOOH is observed, and above 80 °C, the decomposition process begins to produce H₂ and CO₂ and minority CO and H₂O. It can be observed that the undoped catalyst exhibits lower adsorption of HCOOH and subsequent lower production of H₂ and CO₂. In the Ca-SiO₂ supported catalysts, the presence of formate and bicarbonate species in the catalysts after the reaction was confirmed by FTIR and were consistent with TPRS experiments.

Funding: This research was supported by the Spanish Agencia Estatal de Investigación (AEI) under project CTQ-2017-89443-C3-3-R. CONICET Postdoctoral External Scholarship awarded to B. Faroldi is acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Jia, L.; Bulusheva, D.A.; Beloshapkin, S.; Ross, J.R.H. Hydrogen production from formic acid vapour over a Pd/C catalyst promoted by potassium salts: Evidence for participation of buffer-like solution in the pores of the catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *160–161*, 35–43. [[CrossRef](#)]
2. Wang, Z.L.; Yan, J.M.; Wang, H.L.; Ping, Y.; Jiang, Q. Pd/C synthesized with citric acid: An efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 598. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Solymosi, F.; Koós, Á.; Liliom, N.; Ugrai, I. Production of CO-free H₂ from Formic Acid. A Comparative Study of the Catalytic Behaviour of Pt Metals on a Carbon Support. *J. Catal.* **2011**, *279*, 213–219. [[CrossRef](#)]
4. Iglesia, E.; Boudart, M. Decomposition of formic acid on copper, nickel, and copper-nickel alloys: III. Catalytic decomposition on nickel and copper-nickel alloys. *J. Catal.* **1983**, *81*, 224–238. [[CrossRef](#)]
5. Thyssen, V.V.; Maia, T.A.; Assaf, E.M. Ni supported on La₂O₃-SiO₂ used to catalyse glycerol steam reforming. *Fuel* **2013**, *105*, 358–363. [[CrossRef](#)]
6. Thyssen, V.V.; Assaf, E.M. Ni/La₂O₃-SiO₂ catalysts applied to glycerol steam reforming reaction: Effect of the preparation method and reaction temperature. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2455–2465. [[CrossRef](#)]
7. Thyssen, V.V.; Maia, T.A.; Assaf, E.M. Cu and Ni catalysts supported on g-Al₂O₃ and SiO₂ assessed in glycerol steam reforming reaction. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 22–31. [[CrossRef](#)]
8. Thyssen, V.V.; Georgetti, F.; Assaf, E.M. Influence of MgO content as an additive on the performance of Ni/MgO-SiO₂ catalysts for the steam reforming of glycerol. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 16979–16990. [[CrossRef](#)]
9. Meng, G.; Lu, G. The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts. *Catal. Commun.* **2014**, *54*, 55–60. [[CrossRef](#)]
10. Gluhoi, A.C.; Bogdanchikova, N.; Nieuwenhuys, B.E. Alkali (earth)-doped Au/Al₂O₃ catalysts for the total oxidation of propene. *J. Catal.* **2005**, *232*, 96–101. [[CrossRef](#)]
11. Yang, D.; Li, J.; Wen, M.; Song, C. Enhanced activity of Ca-doped Cu/ZrO₂ for nitrogen oxides reduction with propylene in the presence of excess oxygen. *Catal. Today* **2008**, *139*, 2–7. [[CrossRef](#)]
12. Xu, L.; Song, H.; Chou, L. One-Pot Synthesis of Ordered Mesoporous NiO-CaO-Al₂O₃ Composite Oxides for Catalyzing CO₂ Reforming of CH₄. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1331–1342. [[CrossRef](#)]

13. Park, J.; McFarland, E. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂. *J. Catal.* **2009**, *266*, 92–97. [[CrossRef](#)]
14. Kim, H.Y.; Lee, H.M.; Park, J. Bifunctional Mechanism of CO₂ Methanation on Pd-MgO/SiO₂ Catalyst: Independent Roles of MgO and Pd on CO₂ Methanation. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7128–7131. [[CrossRef](#)]
15. Xu, L.; Song, H.; Chou, L. Ordered mesoporous MgO–Al₂O₃ composite oxides supported Ni based catalysts for CO₂ reforming of CH₄: Effects of basic modifier and mesopore structure. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 7307–7325. [[CrossRef](#)]
16. Larsen, G.; Haller, G. Metal-support effects in Pt/L-zeolite catalysts. *Catal. Lett.* **1989**, *3*, 103–110. [[CrossRef](#)]
17. Panagiotopoulou, P.; Kondarides, D.I. Effects of promotion of TiO₂ with alkaline earth metals on the chemisorptive properties and water–gas shift activity of supported platinum catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *101*, 738–746. [[CrossRef](#)]
18. Borowiecki, T.; Denis, A.; Rawski, M.; Gołębiowski, A.; Stofecki, K.; Dmytrzyk, J.; Kotarba, A. Studies of potassium-promoted nickel catalysts for methane steam reforming: Effect of surface potassium location. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *300*, 191–200. [[CrossRef](#)]
19. Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2858–2863. [[CrossRef](#)]
20. Múnera, J.; Faroldi, B.; Frutis, E.; Lombardo, E.; Cornaglia, L.; Carrazán, S.G. Supported Rh nanoparticles on CaO-SiO₂ binary systems for the reforming of methane by carbon dioxide in membrane reactors. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *474*, 114–124. [[CrossRef](#)]
21. Le, T.A.; Kang, J.K.; Park, E.D. Active Ni/SiO₂ catalysts with high Ni content for benzene hydrogenation and CO methanation. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *581*, 67–73. [[CrossRef](#)]
22. Mutch, G.; Anderson, J.; Vega-Maza, D. Surface and bulk carbonate formation in calcium oxide during CO₂ capture. *Appl. Energy* **2017**, *202*, 365–376. [[CrossRef](#)]
23. Faroldi, B.M.; Lombardo, E.A.; Cornaglia, L.M. Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃–SiO₂ oxides. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *369*, 15–26. [[CrossRef](#)]
24. Faroldi, B.; Múnera, J.; Falivene, J.; Rodríguez-Ramos, I.; Gutiérrez García, A.; Tejedor Fernández, L.; Carrazán, S.G.; Cornaglia, L. Well-dispersed Rh nanoparticles with high activity for the dry reforming of methane. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 16127–16138. [[CrossRef](#)]
25. Biesinger, M.C.; Payne, B.P.; Grosvenor, A.P.; Lau, L.W.M.; Gerson, A.R.; Smart, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730. [[CrossRef](#)]
26. Thyssen, V.V.; Nogueira, F.G.E.; Assaf, E.M. Study of the influence of nickel content and reaction temperature on glycerol steam reforming with Ni/La₂O₃-SiO₂ catalysts. *Int. J. Res. Eng. Sci.* **2017**, *5*, 54–62.
27. Liu, D.; Lau, R.; Borgna, A.; Yang, Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts. *Appl. Catal. A* **2009**, *358*, 110–118. [[CrossRef](#)]
28. Jia, L.; Bulusheva, D.A.; Ross, J.R.H. Formic Acid Decomposition over Palladium Based Catalysts Doped by Potassium Carbonate. *Catal. Today* **2016**, *259*, 453–459. [[CrossRef](#)]
29. Anderson, J.; Rochester, C. Infrared Studies of Probe Molecules adsorbed on Calcium Oxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1986**, *82*, 1911–1922. [[CrossRef](#)]

