

Universidad Mayor de San Andrés
Facultad de Ciencias Puras y Naturales
Carrera de Ciencias Químicas



“Óxidos mesoporosos Ni-Cu/SiO₂ sintetizados por la ruta de los atranos para su evaluación preliminar en el reformado de etanol”

Tesis de Licenciatura

Postulante: Maggy Marianela Alacama Quispe

Tutores: Dr. Saúl Cabrera Medina
Msc. Pedro Crespo Alvizurri
Dr. Waldo Yapu

2010

*Dedicado a:
Mis amados padres
René y Justina*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mis tutores que con su paciencia y tolerancia hicieron posible la conclusión de este trabajo, guiándome siempre con sus consejos y observaciones, al Dr. Waldo Yapu, Lic. Pedro Crespo que con su peculiar temperamento hizo mis de clases muy amenas y agradables y su apoyo fue fundamental y Dr. Saúl Cabrera, a quien admiro y respeto pues guió mis pasos hasta este día con paciencia y tolerancia a quien le estoy muy agradecida por toda la confianza y apoyo constante.

A mis profesores a quienes les debo mis conocimientos hasta ahora adquiridos, pues todas sus anécdotas y experiencias nos sirvieron para orientarnos, en el camino de la investigación y la ciencia.

A mis amados padres a quienes les debo mi existencia y quien soy ahora, pues con sus ejemplos y gran cariño me orientaron en el camino de la rectitud y honestidad: Rene y Justina. A mis queridos hermanos con quienes comparto mi vida y son parte de mi ser: Ruth, Henry, Flavia y Magna y a mis sobrinos queridos Amaya, Gerardo y Ariadne.

A mis amigos que me acompañaron en el transcurso de la carrera en las buenas y en las malas y con quienes compartí una parte importante de mi vida: Jhonny, Delia, Maritza, Virginia, Rodolfo, Zulma, su esposo Walter, Benigno, Sonia, Wilma, Angelica, Lidia, Cesario, Edgar, Raul, Nilton, Luz, Gladys, Lucy, Veronica, Maria Luisa, Lourdes, Carlos, Freddy, Luis, Jorge y a mi mejor amigo que estuvo a mi lado en momentos malos y buenos Gustavo.

A aquellas personas que tuve el gusto de conocer en el campo laboral a través de FAUTAPO, a los programadores con quienes tuve el gusto de trabajar y compartir momentos muy gratos: Renato, Juan Pablo, José Luis, William, José Luis y Willy.

A aquellos que hicieron posible este trabajo con su apoyo y colaboración: al Dr. Francisco Gracia quien hizo posible mi estancia en Santiago y me dio la oportunidad

de conocer ese maravilloso país y quien me brindo todo su apoyo en todo momento, al Dr. Paulo Araya, feje del laboratorio de Catálisis y Energía en la Universidad de Chile y por supuesto al Dr. Sichem Gerrero, quien con mucho cariño me apoyo en mis actividades desarrolladas y a quien recuerdo siempre con profundo agradecimiento y respeto.

A quienes hicieron muy grata mi estancia en Santiago y a quienes llevo siempre en mi memoria: Francisco, Gonzalo, Marcelo, Ivana, Julian, Xavier, Lorena, Mauricio y como olvidar al siempre tan afectuosos Dn. Sergio a quien siempre recuerdo por su temperamento tan especial, también a Dn. Juanito y Dn. Juan Luis.

A mi querida tía Clari quien con tanto cariño me brindo techo y refugio en su casa con su familia y a quien le estaré siempre agradecida, a su esposo Dn. Germán, sus hijos Gonzalo, Carolina, Francisco y a sus nietos Ignacio, Isabel y al bebe que no alcance a conocer, Guido.

También quiero mencionar a la familia Aranda, que por varios años me dieron su apoyo y comprensión a mis amigos Blanquita, su esposo Gonzalo, Sra. Blanca y Dr. Guillermo, pero muy especialmente a mi querida Nairita que a pesar de la distancia y el tiempo está conmigo en pensamiento y de corazón.

A los administrativos que nos colaboran en todo: a Dña. Genarita, siempre tan cariñosa y amable; Silvia, Blanquita y Dn. Willy, nuestros bibliotecarios; Julio, Dn. Justino, Dña. Zaida y Dña. Katy.

Al proyecto de Valoración y aplicación del gas boliviano para obtención de alcoholes y oleofinas pesadas, financiado por la cooperación Sueca ASDI/SAREC, que con el respaldo económico, hicieron posible el avance de mi tema de investigación.

RESUMEN

Se obtuvieron materiales catalíticos aplicando una combinación de dos técnicas de síntesis: los procesos Sol-Gel y la primera es la ruta de los atranos, mediante el cual se obtuvo sílica mesoporosa y los óxidos mixtos $\text{CuO}_X/\text{SiO}_2$, donde X toma valores desde 0 a 0,15; partiendo de estos materiales se obtuvieron los óxidos $\text{NiO}_Y\text{-CuO}_X/\text{SiO}_2$ con una proporción constante para el níquel, donde la agregación de este metal se realizó mediante la técnica convencional de impregnación por vía húmeda.

Estos materiales, al igual que el soporte son analizados por diferentes técnicas de caracterización, así como IR, UV-Vis, DR-X a altos y bajos ángulos, mediante quimisorción de N_2 (BET) se determina la superficie de los óxidos y en los materiales que contienen los metales, se aplica la determinación de TPR- H_2 y a través del análisis por inducción de plasma acoplado (ICP) se determina la composición en cobre y níquel de los mismos.

Posteriormente, se realizan las pruebas catalíticas preliminares en un microreactor de cuarzo en lecho fijo a temperatura programada usando en cada caso aproximadamente 100mg de cada catalizador con una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ que tiene una relación molar igual a 8 e identificando los gases no condensables obtenidos mediante cromatografía de gases, estos son CH_4 , H_2 , CO y CO_2 que siguen rutas de descomposición dependiendo de los metales presentes en el soporte.

INDICE GENERAL

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	ii
Resumen	iv
Índice General.....	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tablas.....	ix

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción	2
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos específicos.....	4
1.3. Antecedentes.....	4
1.3.1. Materiales porosos.....	4
1.3.2. Surfactantes	6
1.3.2.1 Clasificación de surfactantes	7
1.3.2.2. Comportamiento de los surfactantes en medio acuoso	9
1.3.3. Óxidos de silicio	10
1.3.4. Procesos SOL-GEL	13
1.3.5. Síntesis de óxidos de silicio y la ruta de los atranos	14
1.3.5.1 Obtención de Óxidos y Oxo-hidróxidos mixtos	15
1.3.5.2. Formación de las mesofase	16
1.3.6. Fenómeno de catálisis	17
1.3.7. Catálisis heterogénea	18
1.3.8. Energía de hidrogeno	19
1.3.8.1. Reformado de etanol.....	20
1.4. Referencias bibliográficas	22

CAPITULO 2

Metodología de síntesis y caracterización

2.1. Metodología de síntesis de materiales mesoporosos	27
2.1.1. Síntesis de Sílica mesoporosa, por la ruta de los atranos	27
2.1.2. Síntesis de óxidos mesoporosos mixtos Cu-SiO ₂ por la ruta de los atranos ...	28
2.1.3. Síntesis de óxidos mesoporosos NiO _y -CuO _x / SiO ₂	29
2.2. Caracterización	30
2.2.1. Plasma Acoplado por Inducción (I.C.P.)	30
2.2.2. Porosimetría –BET	31

2.2.3. Difracción de Rayos X – DRX	32
2.2.4. Análisis por Infrarrojo (IR)	33
2.2.5. Temperatura de Reducción Programada (H ₂ - TPR)	34
2.3. Evaluación catalítica.....	36
2.4. Referencias bibliográficas	38

CAPITULO 3

Resultados y discusión

3.1. Estrategias de síntesis y caracterización de materiales	40
3.1.1. Óxido de silicio mesoporoso SiO ₂	40
3.1.2. Óxidos mesoporosos NiO/SiO ₂	47
3.1.3. Óxidos mesoporosos CuO _x /SiO ₂	54
3.1.4. Óxidos mesoporosos NiO _y -CuO _x / SiO ₂	59
3.2. Evaluación catalítica en el reformado de etanol con vapor de agua.....	63
3.2.1. Muestra Ni-Si	63
3.2.2. Muestra Si–Cu1 Ni	66
3.2.3. Muestra Si-Cu3 Ni	69
3.2.4. Resultados comparativos entre Si-Ni y Si-Cu ₃ Ni	71
3.3. Referencias bibliográficas	74

CAPITULO 4.

Conclusiones y Recomendaciones	73
Apéndices	77
Anexos	87

Índice de figuras

CAPITULO 1

Figura No 1.1. Esquema de un sólido laminar pilareado.....	5
Figura No 1.2. Representación esquemática de una interfase aceite/agua	7
Figura No 1.3. Estructura esquematizada del surfactante, CTAB	9
Figura No 1.4. Comportamiento del surfactante en medio acuoso	10
Figura No 1.5. Estructuras de los óxidos de silicio	11
Figura No 1.6. Topología del sistema a) MCM-48, b) SBA-1 y c) SBA-16	13
Figura No 1.7. Procesos Sol - Gel a) con precursores de óxidos o sales inorgánicas b) con precursores de soluciones de alcóxidos	14
Figura No 1.8. Estructuras de los precursores:	15
Figura No 1.9. Obtención de óxidos y oxo – hidróxidos	15
Figura No 1.10. Mecanismos de formación de mesofases: Teoría del Cristal Líquido	16
Figura No 1.11. Mecanismo propuesto por Davis y colaboradores	16
Figura No 1.12. Combustión de CO dentro de un proceso de catálisis heterogénea	19
Figura No 1.13. Rutas de reacción del reformado de etanol	22

CAPITULO 2

Figura No 2.1. Tratamiento térmico en la etapa de síntesis	28
Figura No 2.2. Horno aplicado para el desarrollo de la etapa de impregnación	30
Figura No 2.3. Equipo de Plasma acoplado por inducción Perkin Elmer Aplicado	31
Figura No 2.4. Equipo de fisisorción de nitrógeno MICROMETRICS ASAP 2010	32
Figura No 2.5. Equipo Difractómetro Siemens D-5000	33
Figura No 2.6. Equipo de Infrarrojo marca Beckman ACCULAB II (4)	34
Figura No 2.7. Tratamiento y pre-tratamiento y tratamiento en el proceso de reducción	35
Figura No 2.8. Sistema aplicado para la Reducción a Temperatura Programada	36
Figura No 2.9. Tratamiento térmico: Pre-tratamiento de la muestra y tratamiento en el Reformado de etanol	37
Figura No 2.10. Sistema aplicado para la evaluación catalítica	37

CAPITULO 3

Figura No 3.1. Proceso de hidrólisis del silatrano	42
Figura No 3.2. Difracto de Rayos X a ángulos bajos del compuesto mesoestructurado de silicio	43
Figura No 3.3. Difracto de Rayos X a bajos ángulos de la sílice mesoporosa obtenida después de la etapa de calcinación	44
Figura No 3.4. Difracto de Rayos X a ángulos altos, de la Sílica mesoporosa obtenida después del proceso de calcinación a 500°C durante 4 horas	45
Figura No 3.5. a) Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno sobre el óxido de silicio mesoporoso; b) distribución de poros	46

Figura No 3.6. Microscopia electrónica de Transmisión (TEM) de sílica mesoporosa con orden regular de poros hexagonales	46
Figura No 3.7. Espectro infrarrojo del óxido de silicio mesoporoso	47
Figura No 3.8. Espectro de infrarrojo de la muestra NiO/SiO ₂	48
Figura No 3.9. Espectro y transiciones UV-Visible de la muestra Si-Ni mesoporoso	49
Figura No 3.10 Índices de coordinación del óxido de níquel.	50
Figura No 3.11. Difracto de Rayos-X a ángulos bajos de la muestra Si-Ni	51
Figura No 3.12. Difracto de Rayos X de la muestra Si-Ni sintetizada por impregnación de sílice mesoporosa carbonato de níquel	51
Figura No 3.13 TPR-H ₂ de la muestra Si-Ni, donde se identifican tres interacciones del óxido de níquel con el soporte	52
Figura No 3.14. Difracto de Rayos-X a ángulos bajos de materiales mesoporosos Cu-Si ...	55
Figura No 3.15. Difracción de rayos x a ángulos altos de las muestras que contienen óxidos de silicio y cobre	56
Figura No 3.16. Temperatura versus consumo de hidrogeno para las muestras que contiene cobre en la matriz	58
Figura No 3.17. Difractos de rayos-X a ángulos altos de las muestras que contienen níquel y cobre dentro de la matriz de sílica mesoporosa	60
Figura No 3.18. Temperatura de reducción versus hidrogeno consumido de (Si-Cu ₃ y Si-Cu ₃ Ni)	62
Figura No 3.19. Rutas de reacción del reformado de etanol: deshidrogenación y deshidratación.....	64
Figura No 3.20. Selectividad de productos gaseosos generados con respecto al incremento de temperatura, usando la muestra Si-Ni	65
Figura No 3.21. Selectividad de los productos gaseosos generados, con el incremento de temperatura usando como catalizador la muestra Si-Cu ₁ Ni	67
Figura No 3.22. Selectividad de los productos gaseosos generados con respecto a la tempeartura, usando el catalizador Si-Cu ₃ Ni	70
Figura No 3.23. Selectividad de CO ₂ con las muestras de Si-Ni y Si-Cu ₃ Ni.....	73
Figura No 3.24. Selectividad de CO resultantes de las muestras Si-Ni y Si-Cu ₃ Ni	73
Figura No 3.25. Selectividad de H ₂ con las muestras de Si-Ni y Si-Cu ₃ Ni.....	71

APENDICES

Figura No A.1. Diagrama del sistema de para quimisorción de gases en la superficie de catalizadores que contienen metales nobles	78
Figura No A.2. Diagrama del sistema aplicado para la determinación de TPR	81
Figura No A.3. Fotografía del sistema usado para la determinación de TPR,	82
Figura No A.4. Esquema de funcionamiento y componentes del sistema aplicado para la evaluación de catalizadores en el Reformado de etanol	84
Figura No A.5. Fotografía del sistema montado en la universidad de Chile- Departamento de Catálisis y Energía	85

Índice de tablas

CAPITULO 1

Tabla No 1.1. Clasificación de materiales según el tamaño de poro.....	5
Tabla No 1.2. Cuadro comparativo de las características de los catalizadores homogéneos y heterogéneos	17
Tabla No 1.3. Algunas aplicaciones de materiales en catálisis heterogénea	18

CAPITULO 2

Tabla No 2.1. Relaciones molares para la síntesis de materiales mixtos mesoestructurados de cobre y silicio	29
--	----

CAPITULO 3

Tabla No 3.1. Distancias entre planos D y dimensión de celda de la sílica mesoestructurada (parámetro de celda)	43
Tabla No 3.2. Distancias entre planos D y dimensión de celda de la sílica mesoporosa.....	44
Tabla No 3.3. Espectro vibracional Si-Ni	47
Tabla No 3.4. Colores absorbidos y complementarios generados por las transiciones del níquel octaédrico y tetraédrico	49
Tabla No 3.5. Superficies BET de sílice pura mesoporosa y sílice Impregnada con níquel (Si-Ni)	52
Tabla No 3.6. Composición teórica y experimental de los óxidos mixtos Si-Cu sintetizados por procesos Sol-Gel y la ruta de los atranos	54
Tabla No 3.7. Rendimiento de los óxidos mesoporosos obtenidos por la ruta de los atranos de composición CuO/SiO ₂	55
Tabla No 3.8. Superficies de los óxidos mixtos Si-Cu	57
Tabla No 3.9. Resultados ICP de las muestras que contienen níquel y cobre en la matriz	59
Tabla No 3.10. Resultados de porosimetría y superficie BET de las muestras de composición NiO _y -CuO _x /SiO ₂ y las relaciones	60
Tabla No 3.11. Selectividad de los productos gaseosos generados la muestra Si-Ni	65
Tabla No 3.12. Selectividad de productos gaseosos generados usando Si-Cu1Ni	67
Tabla No 3.13. Selectividad de los productos gaseosos con Si-Cu3 Ni	69

ANEXOS

Tabla No An.1. Valores obtenidos de las pendientes de concentración, en la calibración del cromatógrafo	88
Tabla No An.2. Alturas de los picos formados con el incremento de temperatura en mm, usando la muestra Si-Ni	88
Tabla No An.3. Volúmenes de gases producidos en la reacción transformados a través de los resultados obtenidos de la calibración del cromatógrafo	89

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción:

En los últimos años se han desarrollado varias investigaciones referentes a los procesos de síntesis de materiales que desembocan en la denominada “Ciencia de Materiales”, es así que también se estudian las aplicaciones que se les da a las mismas, ya que se ha visto que pueden aplicarse tanto en procesos catalíticos industriales, como en procesos de adsorción que son indispensables para el desarrollo de un proceso, por lo cual la necesidad de aplicar materiales porosos, ha hecho que el estudio tanto de su síntesis, como sus características estructurales y propiedades fisicoquímicas, sea de gran interés en la comunidad científica ¹⁻¹², pues se ha visto que una gran variedad de materiales de distinta composición, pueden ser aplicados en procesos de absorción, separación y transformación, constituyendo así los denominados “Procesos Catalíticos”, que aceleran las reacciones, involucran la aplicación de materiales para la obtención de productos, con el objetivo de mejorar la selectividad y rendimientos.

Entre estos materiales, se han mostrado con mayor interés las arcillas pilarizadas, por sus elevadas superficies, sin embargo la deficiencia que muestra es en el control, regularidad del tamaño y forma de poro ¹³⁻¹⁴, son una característica perjudicial en el desarrollo de procesos catalíticos, por lo cual se ha buscado la forma de controlar estas propiedades agregando agentes direccionales, que dependiendo del tamaño de surfactante y la proporción adicionada en la etapa de síntesis, forma estructuras diferentes, llegando así a producir un nuevo grupo de materiales sintéticos mesoporosos tipo zeolíticos reportados por Mobil Oil ¹⁻², denominados M41S ^{1-2, 14}, dentro de este último grupo se destacan el MCM-50 laminar, MCM-48 de estructura cúbica y MCM-41 que presenta un orden hexagonal, formando así una nueva familia de materiales mesoporosos, donde también están otros como los materiales SBA-15 que muestran una estructura hexagonal cristalina.

Con la finalidad de sintetizar materiales se han formado técnicas de síntesis que se agruparon en dos: los métodos tradicionales como el método hidrotermal, pirolisis

polimérica, entre otros; y los métodos no tradicionales, donde destaca el método Sol-Gel, que consiste en la obtención de sólidos cerámicos y/o vidrios inorgánicos para la obtención de materiales homogéneos y mostro resultados importantes en los productos encontrados ¹⁵.

Los procesos Sol-Gel, que parten del usos de precursores atómicos, tales como sales disueltas o moleculares, como los alcóxidos, ha permitido preparar una gran variedad de materiales con composiciones variables y aplicables varios procesos de interés ^{1-2, 16-18}.

Una de las mayores aplicaciones de los materiales porosos en proceso industriales está basada en su propiedad catalítica, entre los factores claves se puede destacar altas superficies, una buena distribución del catalizador en la matriz y resistencia a condiciones estresantes de reacción, esos parámetros deben ser guiados a partir del proceso de síntesis, por lo que estos procesos, constituyen en la parte medular para una buena relación morfológica: estructura - propiedad ¹⁹.

Una gran variedad de materiales catalíticos, que contienen en su composición activantes como níquel y/o cobre, dispersos en una gran variedad de soportes como óxidos de magnesio, alúminas, sílicas, óxidos de zinc, óxidos de magnesio y otros, están siendo aplicados en diversas reacciones tales como reformado de metano ²⁰⁻²³, desulfuración de gasolina y diesel, procesos de Fischer-Tropsch, reformado de metanol²³⁻²⁶, obtención de gas de síntesis a partir de metano, deshidrosulfuración, oxidación parcial de metanol, reducción de NO con metanol²⁸, procesos fotocatalíticos, oxidación anaeróbica de isobutano²⁹, ciclodimerización de acetileno, oligomerización de etileno y propileno.

Un proceso de gran interés científico, tecnológico e industrial, es la generación de gas hidrogeno, mediante el Reformado de Etanol como fuente energética alternativa y como posible sustituyente de los hidrocarburos, el cual está siendo estudiado en la actualidad como posible sustituyente de los hidrocarburos, mediante catálisis heterogénea, generando 6 moles de H₂ por mol de etanol ³⁰⁻⁴³. Actualmente, se busca optimizar estos procesos aplicando catalizadores de distinta composición Ni, Cu o Ni/Cu y otros metales de transición como Co, Zn, con variados soportes, tales como aluminas, óxidos de lantano, óxidos de magnesio, zirconias, óxidos de cerio, óxidos

de zinc y silicas ⁴¹⁻⁴⁵, mostrándose en muchos casos, resultados favorables en la generación de hidrogeno ⁴¹⁻⁴⁵, sin embargo no se ha identificado la utilización de Ni-Cu dispersos en óxidos de silicio mesoporosos sintetizados por la ruta de los atranos, que hayan sido aplicados como soportes.

1.2. Objetivos

1.2.1. General:

Caracterizar óxidos mesoporosos de Ni-Cu_x/SiO₂ sintetizados por la ruta de los atranos para su evaluación preliminar en la relación estructura - propiedad para el reformado de etanol.

1.2.2. Específicos:

- Sintetizar óxidos mesoporosos:
Ni-Cu_x/ SiO₂ con x desde 0 hasta 0,15 y proporción constante de níquel por la ruta de los atranos y por el proceso de impregnación.
- Caracterizar estructural y químicamente los óxidos mesoporosos Ni-Cu_x/SiO₂ a través de Difracción de rayos-X, porosimetría – BET, análisis químico ICP y reducción del metal mediante temperatura de reducción programada (TPR).
- Evaluar preliminarmente la actividad catalítica de los óxidos Ni-Cu_x/ SiO₂ a través del reformado de etanol.

1.3. Antecedentes

1.3.1. Materiales porosos

Un gran número de reacciones y procesos químicos, tienen lugar en la interfase entre un medio fluido y un sólido poroso, donde el resultado final de la interacción depende de las características del sistema poroso del sólido Este hecho ha conducido al desarrollo de nuevas metodologías específicas para la síntesis de materiales con la porosidad más adecuada en función a requerimientos ¹⁻². Como ejemplos muy aplicados podemos citar al carbón activado, la alúmina y la sílice, que pueden modificarse, mediante un control adecuado de su etapa de síntesis, sin embargo, su

aplicación no solo depende de este factor sino también por una buena distribución de poros que en este tipo de materiales es muy dispersa, lo cual impide la aplicación efectiva en procesos que requieren de absorción selectiva de ciertas moléculas. Por el contrario, esta función es cumplida por una familia de silico-aluminatos llamadas zeolitas, que actúan como tamices moleculares adsorbiendo solo aquellas moléculas suficientemente pequeñas, por lo que se encuentran clasificadas en el grupo de materiales microporosos¹⁻². El tamaño de sus aperturas es característico de cada zeolita y está determinado por su estructura cristalina.

Los materiales porosos, exhiben propiedades de adsorción, separación y catálisis, por los cual la naturaleza de la superficie de estos materiales juega un rol importante en una reacción, que puede ser aplicada en diversos campos. A continuación mostramos, en la Tabla No 1.1, una clasificación de materiales porosos según el tamaño de poro².

Materiales	Tamaño de poro Å	Diámetro de poro Å	Ejemplo
Macroporosos	Mayores a 500		Sílica gel
Mesoporosos	Entre 20-500	15-100 Å	Materiales M41S
Microporosos	Menores A 20	6 x 13,2- 2,8 x 4,4	Zeolitas

Tabla No 1.1. Clasificación de materiales según el tamaño de poro, diámetro de poro y ejemplos^{2y 65}.

Los materiales usados en procesos catalíticos, fueron inicialmente las arcillas y materiales zeolíticos, pero estos muestran desventajas trascendentales en su estructura, que mencionaremos a continuación, por lo que actualmente se busca el control sus propiedades, mediante diferentes métodos de síntesis¹³⁻¹⁴.

Es así que las arcillas y zeolitas que se encuentran en la naturaleza o pueden ser sintetizados, están compuestos principalmente por silicatos y aluminatos, donde también se encuentran una gran variedad de óxidos de metales en las estructura como: óxidos de hierro, sodio, potasio y otros¹³.

En 1955 Barrer y MacLeod, sintetizaron la primera arcilla pilarizada, creando así una nueva clase de material poroso, que podían ser utilizados como catalizadores heterogéneos en diferentes procesos industriales ya que pueden formarse unidades estructurales polimerizadas muy estables que llegan a formar capas bidimensionales

donde los átomos de oxígeno son compartidos en el tetraedro de óxido de silicio ¹³. Podemos observar un esquema de materiales laminares en la Figura No 1.1.

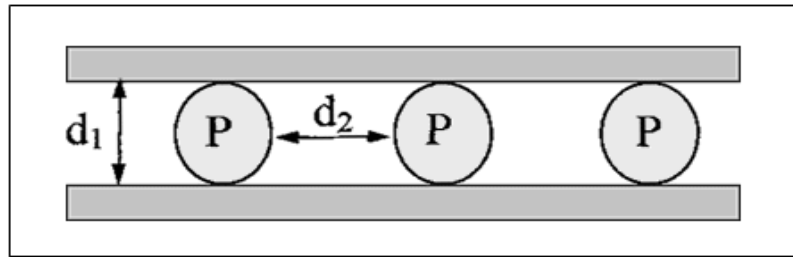


Figura No 1.1. Esquema de un sólido laminar pilareado que muestra la formación de poros donde d_1 es el espacio interlaminar que define la altura del poro; d_2 es la separación lateral y P son los agentes pilarizantes ¹⁴.

Las arcillas pilarizadas son materiales que modificaron su porosidad mediante la aplicación de compuestos químicos que funcionan como pilares de dimensiones moleculares denominados pilarizantes, los primeros agentes pilarizantes usados fueron las aminas primarias a cuaternarias y otros de naturaleza orgánica; sin embargo, los materiales orgánicos no muestran resistencia a elevadas temperaturas, lo cual es indispensable en un proceso catalítico ¹³⁻¹⁴ donde se identificaron a los óxidos de silicio debido a su estabilidad térmica son interesantes para la síntesis de materiales catalíticos.

1.3.2. Surfactantes

En los últimos años, los surfactantes han tenido aplicación y usos en biotecnología, microelectrónica, grabado electrónico, producción de jabones, detergentes, dispersantes, espumantes, bactericida, inhibidores de corrosión, antiestático y otros, también son conocidos como agentes tensioactivos y humectantes que bajan la tensión superficial de un líquido entre dos líquidos.

Los surfactantes son moléculas anfífilas, esta palabra es derivada de raíces griegas donde *amphi*, significa, ambos lados o alrededor y *philos* significa amigo. Por lo cual una sustancia anfífilica tiene una doble afinidad, la cual define desde el punto de vista físico-químico como una característica doble polar y apolar ^{1-2, 46-49}.

Típicamente un anfífilo tiene una molécula que se puede dividir en dos partes: una polar, denominada cabeza, que contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, ácido sulfónico,

sulfonato, fosfato, amina, etc; por otro lado un grupo apolar, denominado cola, compuesto en general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede contener halógenos. En ciertos casos. La parte polar puede ser una cadena de silicona o de polióxido de propileno. En la Figura No 1.2 podemos ver una estructura esquematizada del surfactante y su comportamiento en un medio polar y apolar ⁴⁸⁻⁴⁹.

La parte polar tiene afinidad por los solventes polares como el agua, por lo cual se la llama también hidrófila, mientras que la parte apolar tiene afinidad por los solventes orgánicos, por lo que se denomina también hidrófobo como hidrocarburos, aceites o grasas que es repelida por el agua ⁴⁶⁻⁴⁹.

Debido a su doble afinidad, esta no se encuentra cómoda ni en solventes orgánicos ni inorgánicos. Esto conduce a una frontera de dos fases condensadas que tienen una tendencia en migrar hacia una interfase, por lo que se los llama también surfactantes, como contracción de dos palabras inglesas “surface-active substances” ⁴⁹.

Todas las aplicaciones que se les puede dar, está basada en la capacidad de adsorberse en una interfase.

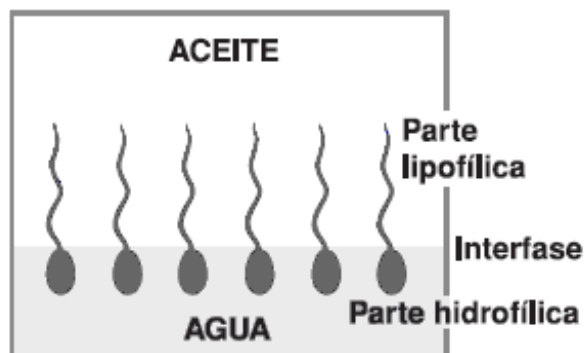


Figura No 1.2. Representación esquemática de una interfase aceite/ agua con moléculas de surfactante adsorbidas en ambas fases. Comportamiento de los surfactantes en medio polar y apolar ⁴⁷.

1.3.2.1. Clasificación de los surfactantes:

Podemos clasificar a los surfactantes de acuerdo al tipo de molécula, más particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en solución, por lo que tenemos:

- **Surfactantes aniónicos:**

Estos se disocian en un ión anfifílico y un catión, que por lo general es un metal alcalino o un amonio cuaternario, a este grupo como alquilbenceno, sulfonatos, jabones o sales de ácidos carboxílicos grasos, espumantes como el laurel éster sulfato etc ^{1-2, 48}.

- **Surfactantes no-iónicos:**

En solución acuosa no forman iones, pues su parte hidrófila está constituida por moléculas polares no ionizadas orgánicas polares. Gran parte de estos surfactantes son alcoholes o fenoles etoxilados ^{1-2, 48}.

- **Surfactantes catiónicos:**

Son aquellos que se disocian en un catión anfifílico y un anión del tipo halogenado. Se usan en aplicaciones especiales donde la carga positiva del anfífilo produce ventajas como enjuagante. En la mayoría de los casos corresponde a un grupo amonio cuaternario ^{1-2, 48}.

- **Otros surfactantes:**

La combinación en la misma molécula de un grupo con la tendencia y de un grupo con tendencia catiónica produce un surfactante anfótero, como aminoácidos, beteinas o los fosfolípidos. Según el pH del medio una de las dos disociaciones prevalece ^{1-2, 48}.

En general, la factibilidad para el intercambio se incrementa cuando el impedimento estérico del grupo alcóxido R decrece y también depende de la naturaleza del átomo metálico así los alcóxidos de metales de transición presentan intercambio muy rápidas en comparación con el TEOS.

El hexadecil trimetilamonio (CTAB) es un surfactante catiónico que consta de una cadena de 16 carbonos, muestra un diagrama de fases CTAB/H₂O conveniente para su aplicación en la formación de mesofases hexagonales, que se muestra en su diagrama de fases y es resultado de su geometría ^{2, 48}. El diagrama de su estructura es mostrado a continuación.

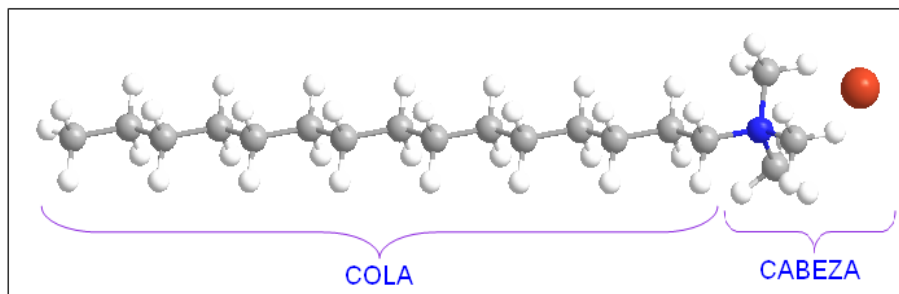


Figura No 1.3. Estructura esquematizada del surfactante, CTAB dibujada mediante el programa ChemBio Office. Donde se muestra la parte polar-cabeza y apolar-cola, en la molécula.

1.3.2.2. Comportamiento de los surfactantes en medio acuoso

La formación de micelas de surfactante en medio acuoso, se debe a la necesidad de disminuir las repulsiones estéricas de la molécula, es así que las colas hidrófobas se agrupan entre ellas al igual que las cabezas, favoreciendo la formación de estructuras, que describimos a continuación:

A concentraciones bajas, las moléculas de surfactante se encuentran aisladas, pero al incrementar su concentración, se organizan con interacciones cabeza-cabeza y cola-cola para disminuir la interacción polar con el disolvente, generando un organización transitoria, que pasa rápidamente a formar agregados esféricos denominados micelas, que están constituidas entre 50 y 100 unidades de surfactante, este proceso inicia con una concertación determinada, que se conoce como concentración micelar critica (CMC1), si el incremento de concentración continua, estas micelas se transforman a especies de bastones o cilíndricos, formando la llamada fase hexagonal, este nuevo y esta concentración limite es llamada CMC2. Si la concentración incrementa se llega a formar micelas esféricas y aun a mayores concentraciones se llega a la fase laminar, donde las tres últimas forman parte de la región de cristal liquido¹⁻², esto puede verse en la figura a continuación.

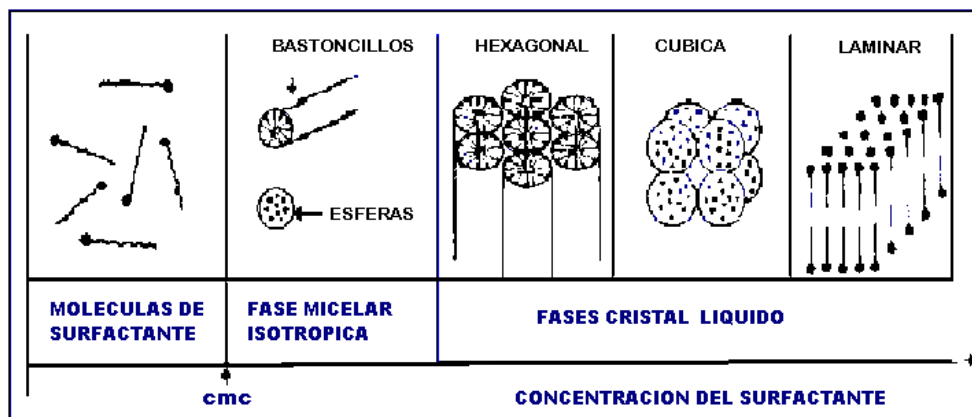
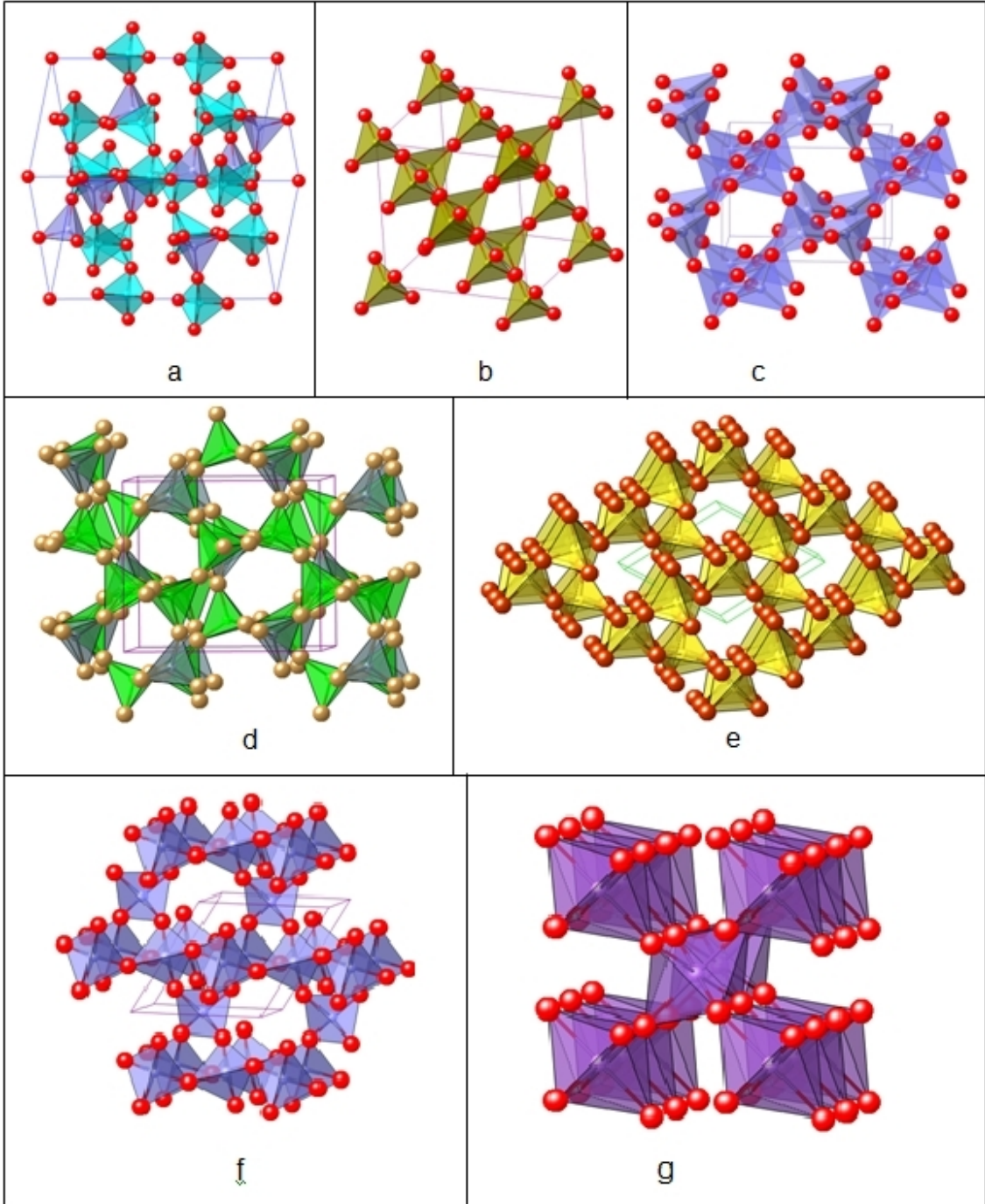


Figura No 1.4. Comportamiento del surfactante en medio acuoso con el incremento de la concentración: formación de micelas. Según la teoría del cristal líquido¹⁻².

1.3.3. Óxidos de silicio

El óxido de silicio, es uno de los más abundantes en la superficie del planeta y existen en varias formas alotrópicas, como coesita, keatita, cristobalita, estilobita, tridimita y cuarzo siendo esta la estructura más estable debido a la rigidez de sus tetraedros. Los encontramos en arenas, sedimentos y rocas arenosas. Estas estructuras son mostradas en la Figura No 1.5.

Desde hace varias décadas se ha aplicado a la sílice como materia prima principal en la formación de materiales vítreos, en procesos de separación en cromatografía en capa fina y como adsorbente de líquidos o gases debido la elevada superficie que presenta⁵², por lo cual son también usados como matrices en la síntesis de catalizadores ya que es importante la superficie de contacto como también la regularidad en el tamaño y forma en los poros, los que pueden alojar moléculas de un tamaño definido actuando como tamices moleculares⁵³.



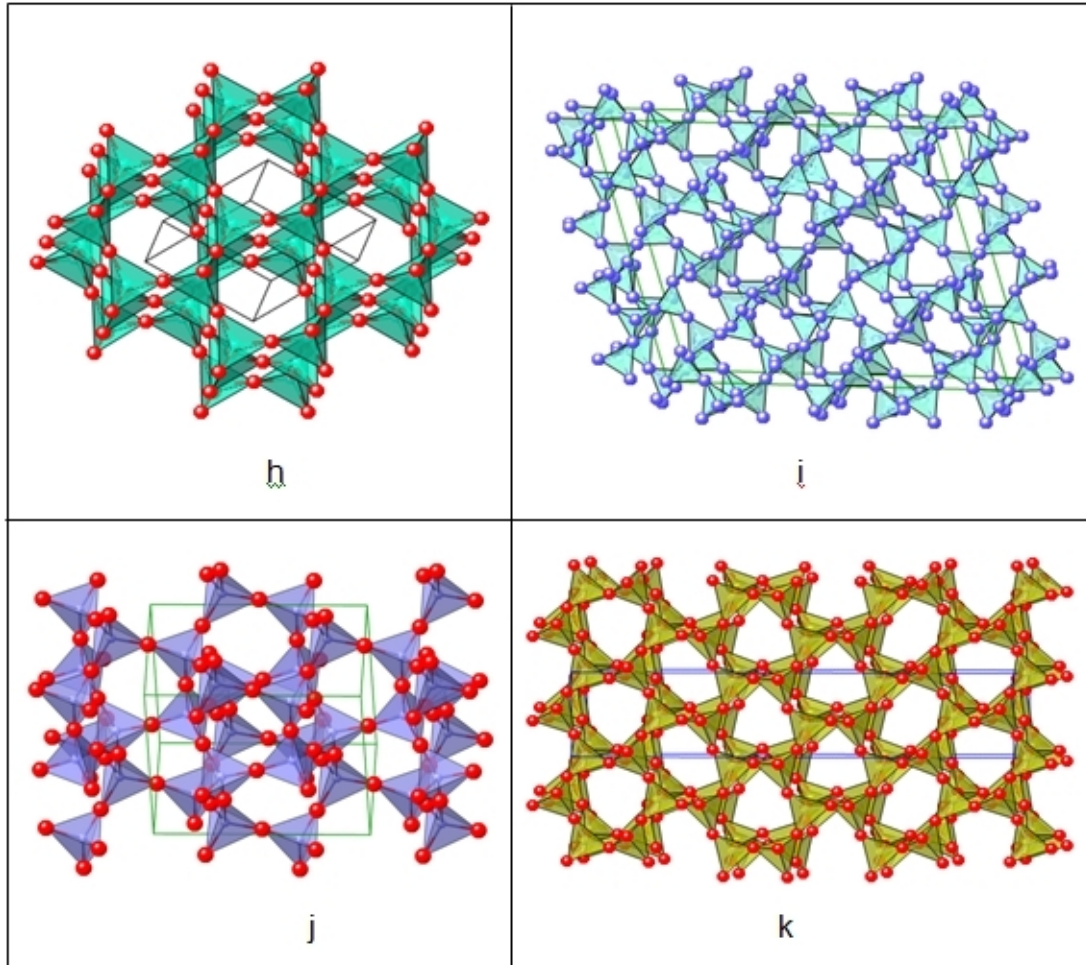


Figura No 1.5. Estructuras de los óxidos de silicio construidos por Crystal Maker através de su base de datos: a) Coesita; b) Cristobalita 0; c) Cristobalita Alpha; d) Keatita; e) Alpha cuarzo; f) Beta cuarzo; g) Estilobita; h) Trimidita Hexagonal; i) Trimidita monoclinica; j) Trimidita Ortorombica; k) Trimidita Ortorombica OP.

La pilarización de zeolitas y arcillas ha conducido a la formación de materiales sintéticos microporosos tipo zeolíticos reportados por Movil Oil denominados M41S¹⁻², dentro de este grupo se destacan el MCM-50 laminar, MCM-48 de estructura cúbica y MCM-41 que presenta un orden hexagonal y llego a formar una nueva familia de materiales mesoporosos. Estos materiales fueron sintetizados en condiciones similares variando la concentración de surfactante adicionada, por lo cual la elección de un direccionante y su concentración es también un factor importante². Algunas estructuras sintetizadas mediante la aplicación de surfactantes son mostrados en la Figura No 1.6.

La importancia que se ha dado a la síntesis de óxidos de silicio, radican en la aplicación de los mismos, que como se menciona anteriormente, muestran reacciones de absorción y ahora son aplicados como soportes, en catálisis heterogénea debido al control de la estructura porosa y la factibilidad de agregación de metales de transición dentro de la matriz.

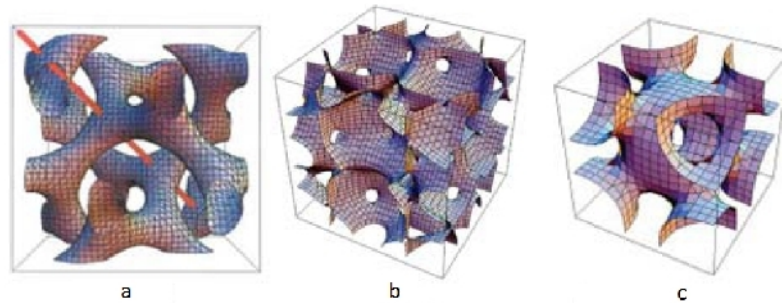


Figura No 1.6. Topología del sistema de poros de algunas estructuras mesoporosas a) MCM-48, b) SBA-1 y c) SBA-16 ⁷²

1.3.4. Procesos SOL-GEL

El término “proceso sol-gel” implica la obtención de sólidos cerámicos y/o vidrios inorgánicos los cuales por procesos de química húmeda, tales como la precipitación, la coprecipitación y la termohidrólisis producen una polimerización inorgánica generando soles y/o geles, los cuales por secado y/o posterior sinterización generan la estructura del óxido deseado. Usando precursores inorgánicos como sales disueltas y orgánicos como alcóxidos de metales ¹⁻².

Ambos tipos de precursores, mostraron velocidades muy altas de formación de geles, lo cual tuvo como consecuencia una baja formación y ordenamiento estructural, en las mesoestructuras y por ende una baja estructuración de poros en los productos mesoporosos, por lo cual se buscaron nuevos precursores que retarden las velocidades de reacción, sin impedir las, encontrando así un nuevo precursor del tipo atrano que mostraron un elevado control estructural, por lo cual este método es actualmente usado para la síntesis de materiales catalíticos. En la Figura No 1.7, se ilustra, de forma general, los procesos Sol-Gel, con los dos tipos de precursores aplicados: inorgánicos y alcóxidos de metales.

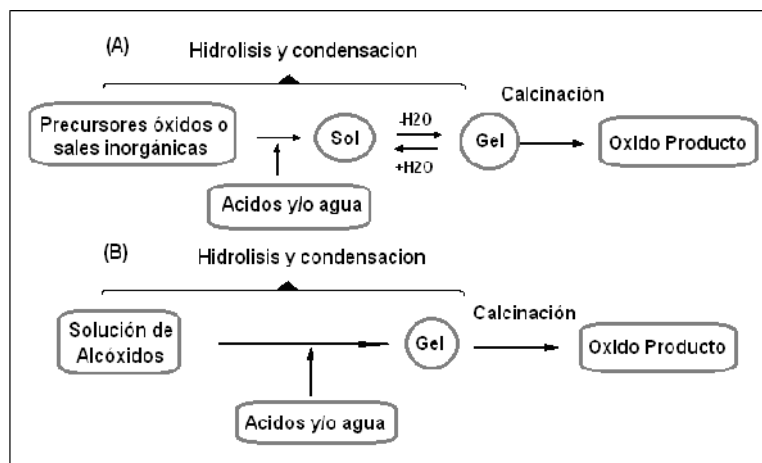


Figura No 1.7. Procesos Sol- Gel a) con precursores de óxidos o sales inorgánicas b) con precursores de soluciones de alcóxidos ¹⁻².

1.3.5. Síntesis de óxidos de silicio y la ruta de los atranos

Los precursores más usados, para la síntesis de materiales MCM41, son el trietanol amina y alcóxidos del metal de interés, en nuestro caso, ortosilicato de tetraetilo (TEOS), que debido a la facilidad en su manipulación, es usado para la síntesis de diferentes materiales zeolíticos o sílices ¹⁻². Es también importante mencionar la reactividad frente al agua, siendo inestable en medio acuoso, pero mostrando cierta inercia ante las reacciones de hidrólisis y condensación. Las estructuras de estos reactivos mencionados están graficados en la Figura No 1.8.

Mediante la aplicación de nuevos precursores, se ha logrado controlar la formación de las estructuras, gracias a la cinética de reacción y la aplicación de precursores tipo atrano; que debido a impedimento estérico molecular, hace que las reacciones sean más lentas en comparación con los precursores inorgánicos tales como las sales de metales, que si bien llegaban a formar los productos en reacciones muy rápidas, no llegaban a establecer un orden estructural en las matrices ¹⁻².

Cabe destacar la gran variedad de materiales sintetizados mediante la ruta de los atranos donde se encuentran V^{5+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} ¹⁻², también materiales de distinta composición con prometedoras aplicaciones catalíticas en evaluación ⁵⁰⁻⁵¹.

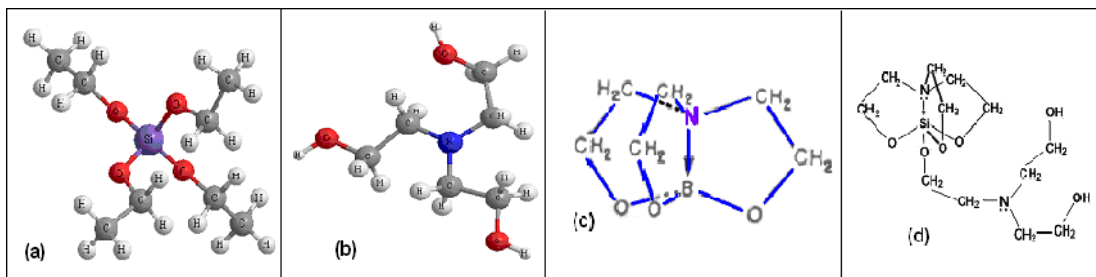


Figura No 1.8. Estructuras de los precursores: a) precursor tetraetil ortosilano; b) trietanol amina; c) estructura general de un compuesto tipo atrano; d) del silatrano.

1.3.5.1. Obtención de Óxidos y Oxo-hidróxidos mixtos

La estabilidad de alcóxidos en medios acuoso han hecho posible la formación de estructuras mixtas tipo atrano, donde el medio de reacción, para el caso, es la trietanolamina, el cual es aplicado como alcohol entrante, que se comporta como ligando quelante. Por el que se han llegado a obtener materiales multicomponentes y distribución homogénea, pues estos procesos dependen principalmente de la velocidad de hidrólisis, autocondensación y autocondensación cruzada de cada componente, donde el control cinético es el factor que determina la homogeneidad del óxido final. La condensación resulta de la formación de $M-O-M'^{1-2}$. En la siguiente figura mostramos las rutas de reacción ya mencionadas.

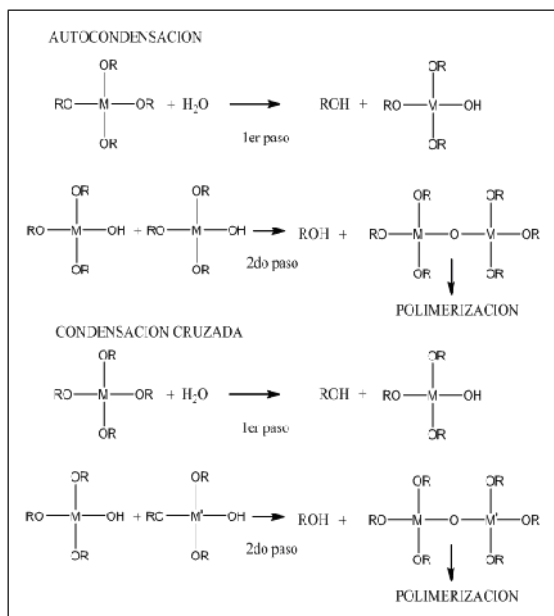


Figura No1.9. Obtención de óxidos y oxo-hidróxidos: Autocondensación y Condensación cruzada entre dos M y M' ¹⁻².

1.3.5.2. Formación de las mesofases:

Las investigaciones han permitido establecer varias rutas de polimerización y formación de las mesofases basados en análisis y resultados: a continuación mencionamos algunas de ellas:

a) Cristal líquido:

La formación de las mesofases fue estudiada por los investigadores de la Mobil Oil, sugiriendo el mecanismo denominado cristal líquido (LCT), en dos etapas; donde, primeramente las moléculas de surfactante se organizan como un cristal líquido y posteriormente las moléculas inorgánicas de sílice, formando la mesofase inorgánica-orgánica mediante de varias etapas de hidrólisis y condensaciones, equilibrando la carga de las moléculas de surfactante, como se puede ver en la Figura No 1.10.

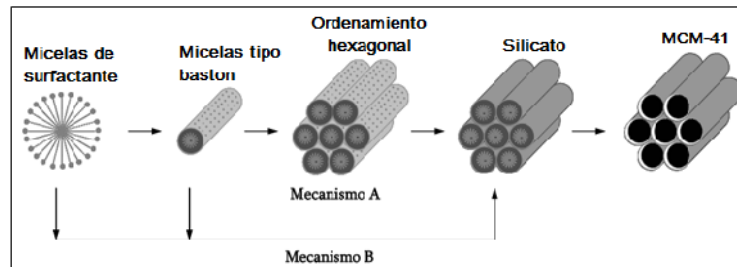


Figura No 1.10. Mecanismos de formación de mesofases Cristal Líquido (LCT), para la obtención de materiales mesoporosos.¹⁻²

b) Davis y colaboradores propusieron, que la formación de la fase hexagonal está basado en la interacción inicial de micelas orgánicas cilíndricas, con especies de silicatos. Estas últimas se ordenan en dos o tres mono capas de sílica en torno a la superficie externa de la micela, para posteriormente agrupares entre ellas y obtener un orden a largo alcance característico de la fase hexagonal, donde el calentamiento y la agitación conducen a la estabilidad de la mesoestructura formada, el mecanismo se observa en la Figura No 1.11.

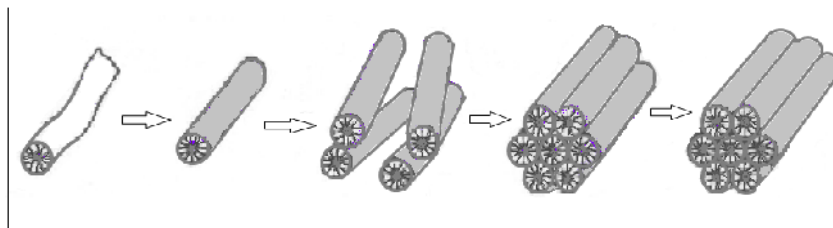


Figura No 1.11. Mecanismo propuesto por Davis y colaboradores¹.

c) Steel y colaboradores propusieron mediante resultados de ^{14}N NMR, que una vez agregados los silicatos, las moléculas de surfactante generan la fase hexagonal y los silicatos se organizan en capas laminares que por agitación se intercalan con las estructuras formadas de surfactante, generando la fase hexagonal ¹.

d) Monnier y Stucky, propusieron un mecanismo de solapación de densidades de cargas, sugiriendo que la fase hexagonal se forma a partir de la laminar ¹.

1.3.6. Fenómeno de catálisis

Las reacciones catalizadas mediante algún material catalítico, no solo se observa en los procesos de obtención de productos industriales, sino también en nuestro organismo que continuamente requiere de cambios a altas velocidades ³⁶⁻³⁷.

Catalizador es una sustancia, compuesto o elemento que acelera una reacción, formando enlaces entre los reactivos moleculares y facilitando la formación de productos, lo cual involucra transformaciones químicas sin sufrir cambios. Pueden encontrarse en fases diferentes o iguales a los reactivos por lo que se los clasifica en homogéneos y heterogéneos ³⁶⁻³⁷. Sin embargo, estos estados de agregación y las composiciones hacen que actúen de modo diferente frente a las reacciones, como podemos mostrar en la Tabla No 1.2:

Característica	Homogeneos	Heterogeneos
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Variable
Condiciones de reacción	Ligero	Violento
Tiempo de vida de los catalizadores	Variable	Larga
Sensibilidad a decaimiento	Bajo	Alto
Problemas para la difusión	Ninguna	Dificultad a resolver
Reciclaje de catalizadores	Usualmente difícil	Puede fácilmente hacerse
Propiedades estéricas y electrónicas	Fácilmente cambiable	Variación no posible
Mecanismos	Existen modelos realísticos	No son obvios

Tabla No 1.2: Cuadro comparativo de las características de los catalizadores homogéneos y heterogéneos ³⁵.

1.3.7. Catálisis heterogénea:

En la actualidad, este tipo de proceso, es usado principalmente en procesos industriales, donde se obtiene un alto porcentaje de productos mediante la aplicación de las mismas, debido a la estabilidad térmica y su facilidad de separación, donde se aplican generalmente catalizadores en estado sólido, como por ejemplo la obtención de combustibles, reactivo y otros, que mostramos en la tabla No 1.3, a continuación:

Reacción	Catalizador
Craqueo catalítico en crudo de petróleo	Zeolitas
Reformado de nafta	Pt, Pt -Re, Pt- Ir
Alquilación	H ₂ SO ₄ , HF, ácidos sólidos
Polimerización de etileno y propileno	Cr, Ti Clx/ Mg Cl ₂
Epoxidación de etileno a óxido de etileno	Ag
Reformado de metano a gas de síntesis	Ni
Metanación	Ni
Hidrogenación de combustibles vegetales	Ni
Ácido sulfúrico	Óxidos de vanadio
Reformado de etanol	Ni, Cu
Reformado de metanol	Cu
Reformado de metano	Ni
Gas de síntesis	NiO
Hidrogenación de dimetil oxalato	Cu

Tabla No 1.3. Algunas aplicaciones de materiales en catálisis heterogénea para la industria del petróleo y obtención de reactivos³⁶, generación de hidrogeno²⁵⁻²⁶.

Una propiedad muy importante para la síntesis de materiales catalíticos es el tamaño de poro, pues ésta limita la capacidad de adsorber y alojar moléculas en las cavidades a aquellas moléculas lo suficientemente pequeñas como para penetrar en su interior, es decir que actúan como tamices moleculares. Si el tamaño de poro indica la clase de moléculas que pueden ser absorbidas, su cantidad esta expresada por el volumen de poro.

Los estudios realizados, han coincidido en identificar a cinco etapas las cuales ocurren en fase fluida, las mencionamos a continuación ³⁶:

1. Difusión de las moléculas reaccionantes, desde la fase fluida hasta la superficie del catalizador
2. Adsorción de las moléculas reaccionantes, en la superficie del catalizador, donde se ha encontrado experimentalmente que pueden existir dos tipos de atracción, una con intensidad ligera, denominada adsorción física y otra con mayor intensidad parecida a las de formación de enlaces químicos y es denominado adsorción química o quimisorción.
3. Reacción en la superficie catalítica.
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida.

La comprensión de todas estas etapas, para la determinación de una ecuación de velocidad, hace muy compleja su evaluación.

Un ejemplo muy ilustrativo donde se pueden distinguir estas etapas se muestra a continuación en la Figura No 1.12, donde se ve la combustión de monóxido de carbono a dióxido de carbono ⁵⁵.

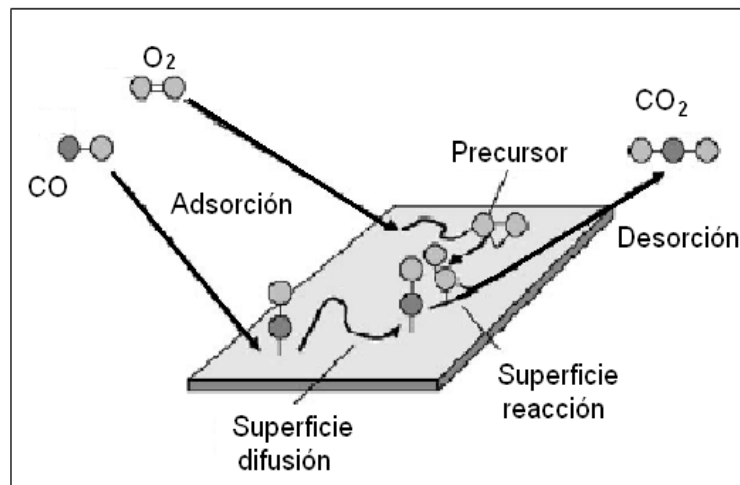


Figura No 1.12. Combustión de CO dentro de un proceso de catálisis heterogénea, en esta podemos observar las etapas que engloba un fenómeno de catálisis heterogénea ³⁶.

1.3.8. Energía de hidrógeno

El modelo energético actual se basa mayoritariamente en el consumo de combustibles fósiles no renovables, usados para el transporte, generación de energía eléctrica y

transformación a materiales mediante procesos industriales, que incrementan su demanda debido crecimiento poblacional, por lo que estas demandas son menos sostenibles ³⁷.

También se han visto grandes desventajas frente al medio ambiente pues los gases generados por explotación, combustión, combustión incompleta y presencia de otros materiales presentes en los productos petroleros, han causado un elevado índice de contaminación atmosférica, que es un tema latente en nuestros tiempos, con consecuencias cada vez más notorias en nuestro medio, donde destacamos “el efecto invernadero” ³⁷.

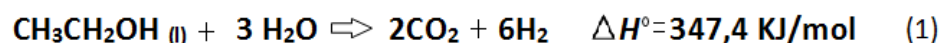
Existen también hipótesis que pronostican el agotamiento de petróleo y gas natural hasta antes del 2050, por lo cual se han visto nuevas formas alternativas de energía, donde podemos mencionar, la energía solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica y generación de hidrogeno, con el objetivo aplicarlas para la disminución de la producción de gases de invernadero, que son: NO_x, SO_x, VCO, CO₂ y CO ³⁷.

1.3.8.1. Reformado de etanol

El hidrógeno es considerado actualmente como una nueva estrategia energética, la cual muestra grandes ventajas tanto en el aspecto ambiental, disminuyendo la producción de gases de invernadero y su potencial aplicación radica en el campo energético e industrial, como posible sustituyente de los combustibles, en celdas de combustible como fuentes de poder aplicables tanto a nivel doméstico como industrial ³⁰⁻⁴³.

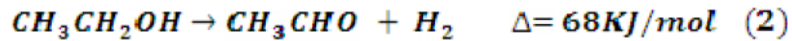
Una opción actualmente estudiada que muestra grandes ventajas y facilidad en su obtención es: el reformado de etanol, que por su reacción global muestra elevada producción de hidrogeno, lo que se puede observar en las siguientes reacciones ^{30-43, 57}:

Reacción principal del reformado de etanol:

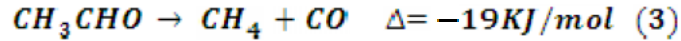


Sin embargo, éste es un proceso complejo donde el camino a seguir depende del catalizador, por lo que los productos son resultado de varias reacciones como:

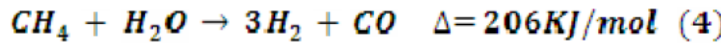
Ruta 1. Deshidrogenación de etanol:



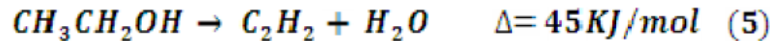
Descarbonilación de acetaldehído:



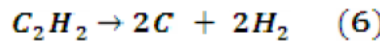
Reformado de metano:



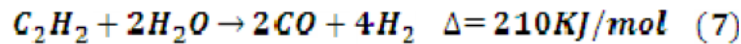
Ruta 2. Deshidratación de etanol:



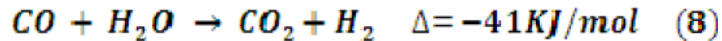
Descomposición de eteno a carbono:



Reformado de etileno:



Cambio de agua a gas:



En la actualidad, la reacción (1) es la buscada, que es resultado de las dos rutas principales; sin embargo, no se ha llegado a optimizar la aplicación de catalizadores, por lo cual se realizan estudios intensivos para encontrar o sintetizar el catalizador adecuado que muestre selectividad, actividad y estabilidad en la reacción.

Se han estudiado una gran variedad de materiales de distinta composición, usando una gran variedad de matrices tales como: alúminas, óxidos de lantano, óxidos de magnesio, zirconias, óxidos de cerio, óxidos de zinc y sílicas se introducen generalmente metales de transición que han mostrado buenas actividades como: Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Rh y Pt³⁰⁻⁴³, debido a su costo el más estudiado actualmente es el níquel que ha mostrado buena actividad y selectividad⁴⁴⁻⁴⁵ en la obtención de hidrogeno; sin embargo, un producto formado es el eteno, producto de la deshidratación de etanol, que es precursor para la formación de carbono el cual se deposita en la superficie por lo que el material sufre un envenenamiento y se desactiva, tal como estudiaron varios autores. También se ha visto que otro problema encontrado en la síntesis de materiales, es la fuerte interacción del soporte con el metal níquel⁴¹⁻⁵⁸, por lo que la etapa de reducción se hace más difícil, tal como se ve

en soportes de alúmina y sílica, por lo cual no solo se busca incorporar otro metal que facilite la etapa de reducción, sino también que intervenga en la formación de carbono.

Las dos rutas de la reacción descritas mediante las reacciones anteriores, son mostradas en la Figura No 1.13, para una mejor comprensión.

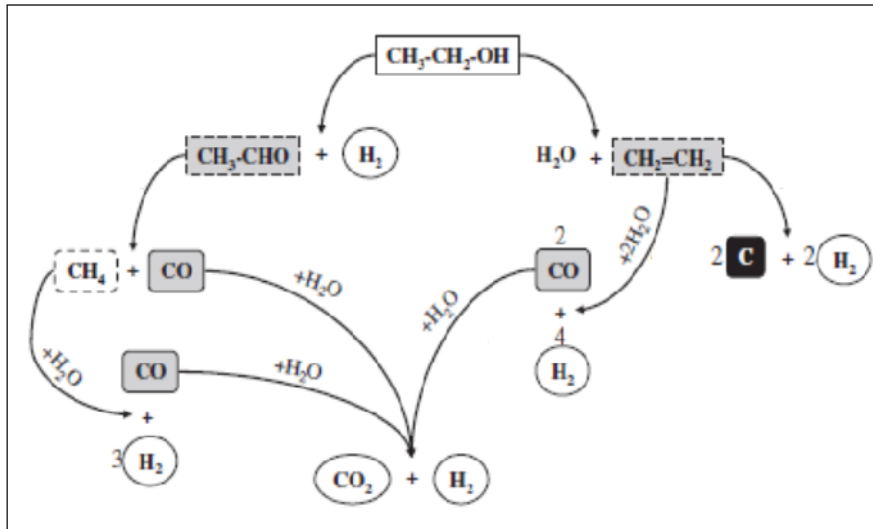


Figura No 1.13. Rutas de reacción del reformado de etanol: deshidrogenación y deshidratación⁴⁵

Entre los materiales hasta ahora estudiados, se mostró que el níquel actúa como un buen catalizador; sin embargo, debido a la ruta de deshidratación, los catalizadores tienen un tiempo de vida, por lo que se busca la combinación de metales catalíticos que puedan favorecer la reacción^{41, 43 y 44} tal como se está estudiando actualmente.

1.4. Referencias bibliográficas

1. S. Cabrera, Química de medios organizados para la obtención de nuevas aluminas, aluminosilicatos y ALPOs mesoporosos con tamaño de poro modulable. Tesis para obtener el título de Dr. en Ciencias 1999, 17-18.
2. Jamal El Haskoiri. Materiales mesoporosos ternarios. Control de la estabilidad de la pared inorgánica. Tesis para obtener el título de Dr. En ciencias, 2000, 19-20
3. Jean Marcel R. Gallo, Chiara Bisio, Leonardo Marchese, Heloise O. Pastore. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 632–635.
4. Martinez y C. Lopez. Rev. Mexicana de Ing. Química. 2006, 167.
5. Manuel Lozano Ramos. Metátesis del 1-hexano con catalizadores de óxido de molibdeno soportado sobre alumina mesoporosa Sol-Gel. Tesis para obtener el título de ingeniero, 2005.

6. Maria Carolina Sáenz, Carlos Andrés Báez quintero, José de Jesús Díaz Velásquez y Gerardo Rodríguez Niño. Ing. E. Inv. 2007.
7. Miguel Hernandez, José Velasco, Fernando Rojas Eduardo Campos, Victor Lara, Jorge Torrez, Martha Salgado. Rev Int. de Cont. 2003, 191
8. Deyanira angeles Beltran, ana Maricela Maubert, Leticia Lomas, victor Lara, Jorge Cardenas, Guillermo negron. Journal of the Mexican Chemical Society. 222003, 155.
9. Alma Vásquez, Salvador Castillo, Violeta Mugica, Marina Moran. XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Cancún Mexico. Octubre 2002.
10. Navio, J.; Colon, G.; Macias, M.; Real, C.; Litter, M. "Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and characterization" *Appl. Catal. A* 1999, 177, 111-120.
11. Brinker, J.; Scherer, G. *SOL-GEL SCIENCE*, Academic Press INC., Harcourt Brace Jovanovich, 1990.
12. Livage, J. "Sol – gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions", *Catal. Today* 1998, 41, 3-19.
13. Fernando J. Luna y Ulf Schuchardf. Argilas pilarizadas una introducao. Divulgacao. Agosto 1998, 104 (arcillas pilareadas)
14. Sibeles Pergher, Avelino Corma, Vicente Fornes. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Quimica Nova* vol22, 1999.
15. J.S. Beck, I.C. Vartuli, W. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, Higgins, J.L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834
16. Orlando Prieto Estudio teórico experimental de la reaccion de hidrólisis del Si(OCH₂CH₂N) (silatrano), como precursor ideal de procesos Sol-Gel, tesis de licenciatura presentada en la carrera de Ciencias Químicas en Octubre 2002.
17. M. Ormachea, V. Choque, R. Pujro, P. Amoros, A. Kiennemman, P. Crespo, S. Cabrera. , *Rev. Bol. Quim.* 2003, 20, 69
18. R. Pujro, P. Crespo, V. Choque, M. Ormachea, P. Amoros, A: Kiennemman, S. Cabrera, *Rev. Bol. Quim.* 2003, 20, 72
19. Choque Valerio, Pujro Richard, Ormachea Mauricio, Amoros Pedro, Kiennemman Alain, Crespo Pedro, Cabrera Saul. *Rev. Bol Quim*, 2003, 64
20. Aaron Wold. *Journal of Chemical Education.* 1980, 531
21. Jie Sun, Xin- Ping Qiu, Feng Wu, Wen-Tao Zhu. *Hydrogen Energy*, 2005, 437
22. Yu-Chuan Lin, Keith Hohn, Susan Stagg – Williams. *Applied Catalysis*, 2007, 164.
23. Agustín Galetti, Manuel Gomez, Luis Arrua, Alberto Marchi, Maria Abello. *Catalysis Communications*, 2008, 1201.
24. J. Liberatori, R. Ribeiro, D. Zanchet, F. Noronha, J. Bueno. *Applied Catalysis*, 2007, 197.
25. Layla Saeed, Al-Mazroaid, Michael Bowker, Philip Davies, Amanda Dickinson, Jane Greaves, david James, Lucy Millard. *Catalysis Today*, 2007, 46.
26. Caixia Qi, John Amphlett, Brant Peppley. *Hydrogen Energy*, 2007, 5098.
27. Qingjie Ge, Yu Lian, Xingdong Yuan, Xinohong Li, Kaoru Fujimoto.

- Catalysis Communications, 2008, 256.
28. A.Hameed, M. A. Gondal. *J. Molecular Cat.* 2005, 35
 29. Julian R.H. Ross, Patricia Clancy. *Catalysis Today.* 2007, 3.
 30. Susumu Hikasudami, Kayo Kikutano, Katsutoshi Nagaoka, Takanori Inoue, Yusaku Takita. *Applied Catalysis.* 2008, 345.
 31. Jie Sun, Xin-Ping Qiu, Feng Wu, Wen-Tao Zhu. *Hydrogen Energy,* 2005, 437
 32. Yu-Chuan Lin, Keith Hohn, Susan Stagg – Williams. *Applied Catalysis,* 2007, 164.
 33. Agustín Galetti, Manuel Gomez, Luis Arrua, Alberto Marchi, Maria Abello. *Catalysis Communications,* 2008, 1201.
 34. J. Liberatori, R. Ribeiro, D. Zanchet, F. Noronha, J. Bueno. *Applied Catalysis,* 2007, 197.
 35. N. Laorisipojana, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul, *Applied Catalysis,* 2007, 180.
 36. Athanasios Fatsikostas y Xenophon Verykios. *Journal of Catálisis,* 2004, 439.
 37. Jordi Llorca, Jean-Alain Dalmon, Pilar Ramiraz, Narcís Homs. *Applied Catalysis,* 2003, 261-269
 38. Min Hye Youn, Jeong Gil Seo, Pil Kim, Jae Jeong Kim, Ho-In Lee, In Kyu Song. *Journal of Power Sources,* 2006, 1270.
 39. Andrzej Denis, Wieslaw Grzegorzczak, Wojciech Gac, Andrzej Machocki. *Catalysis Today,* 2008, 1016.
 40. Evandro B. Pereira, Narcís Homs, Salvador Martí, J.L.G. Fierro, Pilar Ramírez de la Piscina. *Journal of Catálisis,* 2008, 206.
 41. Dae Hyun Kim, Jung Shik Kang, Yun Joo Lee, Nam Kuk Park, Young Chul Kim, Suk In Hong, Dong Ju Moon. *Catalysis Today,* 2008, 228.
 42. Fernando Mariño, Graciela Baronetti, Matias Jobbagy, Miguel Laborde. Cu-Ni-K/Al₂O₃ supported catalysis for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Applied Catalysis,* 2003, 41-54
 43. V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos. *Cat. Today,* 2002, 141.
 44. Fernando Mariño, Graciela Baronetti, Miguel Laborde, M. Boveri. *Hydrogen Energy,* 2001, 1
 45. A. Carrero, J. A. Calles, A. J. Vizcaíno. *Applied Catalysis.* 2007. 82. GeH₂
 46. J.A. Vizcaíno, A. Carrero, J. A. Calles. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2006, 1450. Gen H₂
 47. Jorge Medina Valtierra. Materiales inorgánicos con poros ordenados. Artículo de divulgación Científica, Mexico-Aguascalientes. Categoría de los poros inorgánicos. Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes.
 48. Hercilio Rivas y Xiomara Gutierrez. Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. *Fisico-Química.* September No 1 1999, 54
 49. Jean Salager. Módulo de enseñanza de fenómenos interfaciales. Cuaderno FIRP S300-PP. Universidad de Los Andes. Merida Venezuela. 2002.
 50. Jean Salager y Alvaro Fernandez. Módulo de enseñanza de fenómenos

interfaciales. Cuaderno FIRP S301-PP. Universidad de Los Andes. Merida-Venezuela.. 2004.

51. Richard Pujro “Estudio de la síntesis y caracterización de óxidos mixtos porosos $\text{Al}_2\text{Ti}_x\text{O}_{3+2x}$ obtenidos por la ruta de los atranos”; tesis de licenciatura presentada en la carrera de ciencias químicas el año 2006.
52. Gustavo García Mendoza. “Óxidos de aluminio obtenidos por la ruta de los atranos para su evaluación preliminar como matriz de craqueo catalítico ”; tesis de licenciatura presentada en la carrera de ciencias químicas el año 2008.
53. Antonio Silvera y Javier Juvinao. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. 2004, 73 (adsorción en silicas)
54. Joaquin Perez Pariente. Liberación de Fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas. Monografía XIX. Real academia Nacional de Farmacia,
55. Dmitry Murzin, Tapio Salmi. Catalytic Kinetics. Ed. Elsevier Science y technology. 2005. 6, 43
56. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Ed. Copyright WILEY-VCH GmbH y Co. KGaA. 2, 11. 2003
57. Magdalena Momirlan, T. Veziroglu. Internacional. Journal of Hydrogen Energy.2005, 795.
58. A. Infantes Molina, J. Merida-Robles, P. Braos-Garcia, E. Rodríguez-castellon, E. Finocchio. G. Busca, P. Maireles-torrez and A. Jiménez-López. Níkel supported on porous sílica as catalysts for the gas-phase hydrogenation of acetonitrile. J. Of Catalysis. 2004, 479-488.

CAPITULO 2

METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

CAPITULO 2

Metodología de síntesis y caracterización

El desarrollo experimental de esta investigación, se realizó en tres etapas: la primera es la síntesis de los materiales mesoporosos basado inicialmente en la formación del soporte mediante los procesos Sol-Gel y la ruta de los atranos; la segunda es la caracterización de los mismos mediante técnicas químicas y físicas; finalmente la tercera que consiste en la evaluación preliminar en el reformado de etanol; las condiciones a las que se realizaron estas etapas son descritas a continuación.

2.1. Metodología de síntesis de materiales mesoporosos

2.1.1. Síntesis de Sílica mesoporosa, por la ruta de los atranos:

Para la síntesis de la matriz de sílica mesoporosa, se aplicó el método estandarizado por Haskouri², consistiendo en 5 etapas importantes: donde la primera es la síntesis del precursor atrano: la segunda es la adición del surfactante; la tercera es la etapa de hidrólisis y condensación; la cuarta consiste en el envejecimiento de los compuestos mesoestructurados sintetizados; y la calcinación de los mismos para la obtención de los materiales mesoporosos¹⁻². A continuación describimos las condiciones de realización: **Síntesis del precursor atrano (silatrano):** Para esta etapa de síntesis, el medio de reacción y reactivo quelante es la trietanolamina, que se calentó a una temperatura de 160°C en medio básico, para seguidamente adicionar de forma gradual el alcoxido de silicio (tetraetilortosilano) a la misma temperatura.

- **Adición del surfactante (CTAB):** El director estructural seleccionado, debido a sus propiedades y favorable para la obtención de materiales mesoporosos con estructura hexagonal, es el bromuro de cetilmetil amonio (CTAB); este se adicionó posterior al alcoxido a la misma temperatura.
- **Hidrólisis y condensación:** Una vez formado el precursor atrano y adicionado el surfactante, se enfrió la muestra hasta alcanzar una temperatura de 80°C para la adición de agua en el medio e iniciar así los procesos de hidrólisis y condensación.

- **Envejecimiento:** Posteriormente la muestra se sometió a envejecimiento durante un día a temperatura ambiente, con el objetivo de establecer mesofases mas organizadas y la formación de las estructuras hexagonales sea favorecida.
- **Calcinación:** Las muestras resultantes de los procesos anteriores son filtradas y secadas, para luego seguir con la etapa de calcinación que tienen por objetivo, eliminar la materia orgánica presente en las mesoestructuras, y dejar un esqueleto inorgánico hexagonal formado solo por sílica. Esta etapa se desarrollo hasta alcanzar una temperatura de 500°C durante 4 horas.

Las relaciones molares de los precursores aplicadas, tanto por Haskouri² y para la síntesis de la sílica mesoporosa, son descritas a continuación:



El tratamiento térmico al cual fue sometida la muestra para la obtención de sílica mesoporosa: síntesis del los precursores atranos, envejecimiento y calcinación, se muestra a continuación en la Figura No 2.1

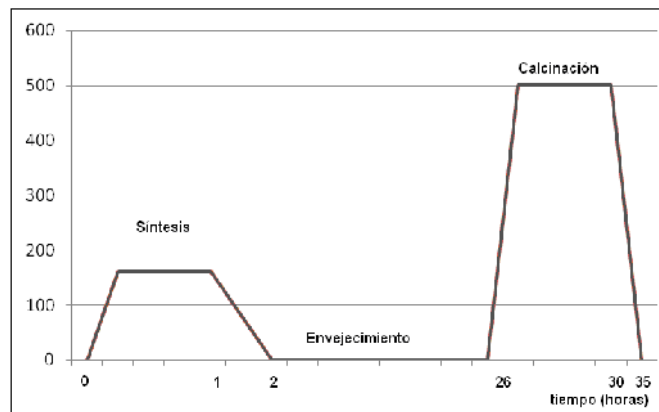


Figura No 2.1. Tratamiento térmico en la etapa de síntesis para la obtención de sílica mesoporosa y los materiales mesoporosos mixtos silicio-cobre.

El equipo usado para la etapa de calcinación de la sílica mesoestructurada se muestra en la Figura No 2.2 b.

2.1.2. Síntesis de óxidos mesoporosos mixtos Cu-SiO₂ por la ruta de los atranos:

El procedimiento aplicado para la obtención de materiales mesoporosos mixtos Silicio-cobre, se basó en el método estandarizado por Haskouri¹⁻² y consiste en 5 etapas importantes realizadas con las condiciones de síntesis son descritas a continuación:

- **Síntesis de los precursores atrano (silatrano y cupatrano):** El medio de reacción es la trietanolamina, que se calentó a una temperatura de 160°C previa disolución de hidróxido de sodio al cual se adiciona de forma gradual el tetraetilortosilano a la misma temperatura y la posterior adición del metal como Sulfato de cobre heptahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), hasta disolución completa.
- **Adición del surfactante (CTAB):** La adición del director estructural se realiza a la misma temperatura, de forma similar a la adición del surfactante, para la síntesis de sílica mesoestructurada.
- **Hidrólisis y condensación:** Una vez que se formaron los atranos en el medio, se enfrió la muestra hasta alcanzar una temperatura alrededor de 80°C para la adición de agua en el medio e iniciar así los procesos de hidrólisis y condensación de ambos atranos.
- **Envejecimiento:** Posteriormente la muestra se sometió a envejecimiento durante un día a temperatura ambiente.
- **Calcinación:** Los productos resultantes de los procesos anteriores filtrados y secados, siguen un proceso de calcinación hasta alcanzar una temperatura 500°C durante 4 horas. El sistema aplicado para el desarrollo de esta etapa se muestra en la Figura No 2.2 b

Las relaciones molares aplicadas para las síntesis de estos materiales son descritas a continuación:



Donde x toma los valores siguientes: 0,1; 0,2; 0,3 . Las relaciones molares son mostradas en la Tabla No 1.

Nombre de muestra	Si	Cu	TEAH ₃	CTAB	NaOH	H ₂ O
Si-Cu1	2	0,1	7	0,52	0,5	180
Si-Cu2	2	0,2	7	0,52	0,5	180
Si-Cu3	2	0,3	7	0,52	0,5	180

Tabla No 2.1. Relaciones molares para la síntesis de materiales mesoestructurados de cobre y silicio.

2.1.3. Síntesis de óxidos mesoporosos de $\text{NiO}_y\text{-CuO}_x/\text{SiO}_2$:

Actualmente, la técnica de impregnación, es muy aplicada para la síntesis de materiales catalíticos, los cuales son aplicados en diferentes procesos y reacciones.

Esta basada en la agregación gradual de un metal dentro de una matriz, con la finalidad de dispersar al metal en ella.

- **Para la síntesis de NiO/SiO₂:**

Se usó una solución de carbonato de níquel (NiCO₃), sobre la matriz de sílica mesoporosa, previamente sintetizada por la ruta de los atranos, el sistema aplicado para esta síntesis se muestra en la Figura 2.2 a,. Posteriormente se seco el producto resultante a temperatura ambiente y se llevo a calcinación, alcanzando una temperatura de 500°C durante 4 horas, esta muestra se denomino Si-Ni.

- **Para la síntesis de materiales NiO_y-CuO_x/SiO₂:**

Para la síntesis de estos materiales, se usó la misma muestra de Carbonato de níquel disuelta en medio acuoso y se adicionó paulatinamente en las matrices de sílica y cobre previamente sintetizadas. Luego fueron secadas a temperatura ambiente y calcinadas a 500°C durante 4 horas. Las muestras fueron denominadas Si-Cu1Ni, Si-Cu2Ni y Si-Cu3Ni; el sistema aplicado para esta etapa de calcinación se muestra en la Figura No 2.2 b.



a)

b)

Figura No 2.2 a) Horno aplicado para el desarrollo de la etapa de impregnación de las muestra, b) Horno usado para el desarrollo de la etapa de calcinación como etapa final de obtención de los materiales mesoporosos.

2.2. Caracterización:

2.2.1. Plasma Acoplado por Inducción (I.C.P.)

La determinación de la composición porcentual de los metales presentes en los productos sintetizados es indispensable para llegar a la relación molar de los productos que se están formando, se realizó mediante un equipo de plasma Inducido.

Todas las muestras sintetizadas, exceptuando la muestra de sílica son analizadas, mediante la técnica y las características del equipo fueron

- Marca: Emission Spectrometer Perkin Elmer
- Modelo: Plasma 400
- Flujo: Gas argón
- Velocidad de lectura 6 muestras/min
- Secuencial
- Fuente de emisión: Plasma de argón



Figura No 2.3. Equipo de Plasma acoplado por inducción Perkin Elmer aplicado para el análisis de la composición de las muestras.

2.2.2. Porosimetría –BET

La técnica de fisisorción de gases es la mas usada para determinar las areas superficiales y la distribución de poros de un catalizador. Este fenómeno ocurre cuando un gas, en este caso el nitrógeno, es adsorbido en un sólido desgasificado originándose fuerzas de Van der Walls. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción y esta consta de un proceso de adsorción y de desorción y si estos dos procesos no coinciden se produce una histéresis ³.

La sílica mesoporosa y los materiales catalíticos compuestos por cobre-níquel y sílica, fueron analizados a través de este método y los resultados obtenidos son importantes para definir la clasificación de estos materiales con respecto a la

superficie, tamaño y volumen de poro y fueron realizados en un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno.

- Marca: MICROMETRICS
- Modelo: ASAP 2010



Figura No 2.4. Equipo de fisisorción de nitrógeno MICROMETRICS ASAP 2010 Usado para determinar la superficie BET, volumen y tamaño de poro de las muestras.

2.2.3. Difracción de Rayos X– DRX

Este fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina, nos permite la identificación de fases cristalinas, por lo cual es una técnica muy usada tanto para la determinación de estructuras de minerales.

Con el objetivo de determinar estructura de las muestras y encontrar posteriormente la relación estructura –propiedad se realiza esta etapa sobre las muestras sintetizadas, tanto las muestras $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$; $\text{NiO}_y\text{-CuO}_x/\text{SiO}_2$ y sobre la sílica mesoporosa, en un equipo de las características siguientes:

- Nombre del equipo: Difractómetro
- Marca: Siemens
- Modelo: D-5000
- Longitud de onda: 1.5418 Ångstrom.
- Lámpara aplicada: Cu (K alfa, monocromador de Grafito)
- Energía usados: Generador de Alta Tensión con 30 mA y 40 KV

- Velocidad de barrido: 0.02° por cada 1 segundo.



Figura No 2.5. Equipo Difractómetro Siemens D-5000, usado para determinar la estructura de los materiales

2.2.4. Análisis por Infrarrojo (IR)

La información otorgada por la técnica de Infrarrojo, es referente a la vibración de enlaces formados dentro de una muestra analizada, por lo que esta técnica es importante para determinar la fuerza de interacción del soporte con los metales insertados y definir las características de los materiales catalíticos analizados. Esta técnica fue aplicada sobre la muestra Si-Ni. Para la caracterización de los productos obtenidos y en este trabajo, se usa un espectrómetro de IR marca Beckman bajo las siguientes condiciones ⁴.

- Fuente de Nichrom
- Velocidad de barrido rápida.
- Barrido de la muestra 12 minutos.
- Rango espectral $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$.
- Fuente de alimentación 110 V.
- Eje de transmitancia del doble haz.



Figura No 2.6. Equipo de Infrarrojo marca Beckman ACCULAB II (4).

2.2.5. Temperatura de Reducción Programada (H₂- TPR)

La importancia de determinar la temperatura a la cual los metales que se encuentran dentro de una matriz, se reducen, cumple el objetivo de darnos la información de las condiciones a las cuales podemos activar el catalizador, para su posterior aplicación y determinación de condiciones de aplicación de los catalizadores en una reacción. Para la determinación de la temperatura de reducción de los metales cobre y/o níquel, dentro de la matriz de sílica, se colocó la muestra en un tubo de cuarzo en forma de U.

La temperatura a la cual se sometió a las muestras tratadas, se encuentra en un intervalo de temperatura ambiente hasta 550°C con un ascenso de velocidad de 10°C /min.

Inicialmente las muestras pasaron por una etapa Pretratamiento que consiste en la oxidación de la muestra mediante flujo de oxígeno a 20ml/min, con el objetivo de eliminar las impurezas de la muestra y tener las mismas en estado oxidado. Esta etapa se desarrolló por un lapso de aproximadamente 5 horas, que inició a una temperatura ambiente y con un ascenso hasta 100°C en 30 minutos para luego proseguir con un calentamiento paulatino que alcanza hasta los 300°C para posteriormente descender lentamente hasta temperatura ambiente. Posteriormente se aplicó sobre la muestra flujo de una mezcla gaseosa de 5% de H₂ en argón, con un incremento de temperatura de 10°C/min hasta alcanzar los 550°C, como límite de calibración del equipo usado.

El gas de salida del reactor se encontraba conectado a una celda de conductividad térmica, conectada en línea a un ordenador para la adquisición de datos, determinando el consumo de hidrogeno, pasando antes por un baño de etanol y nitrógeno liquido con el objetivo de condensar el agua formada por la reacción de reducción que de forma general que denotamos de la siguiente manera: $MO_x + H_2$ reduce el metal a $M + XH_2O$. Los datos obtenidos, representan al potencial generado por el flujo de hidrógeno saliente y el tiempo en el que son tomados, son transformados a unidades arbitrarias que representan la disminución de gas hidrogeno por el consumo de la muestra y se relacionan con la temperatura gradual programada inicialmente, por lo que los resultados encontrados muestran la temperatura a la cual el metal pasa a estado reducido.

El tratamiento térmico al cual se sometieron las muestras en la etapa de pre-tratamiento y reducción, se muestra en la Figura No 2.7 y el sistema que se uso para el desarrollo de esta etapa se muestra en la Figura No 2.8.

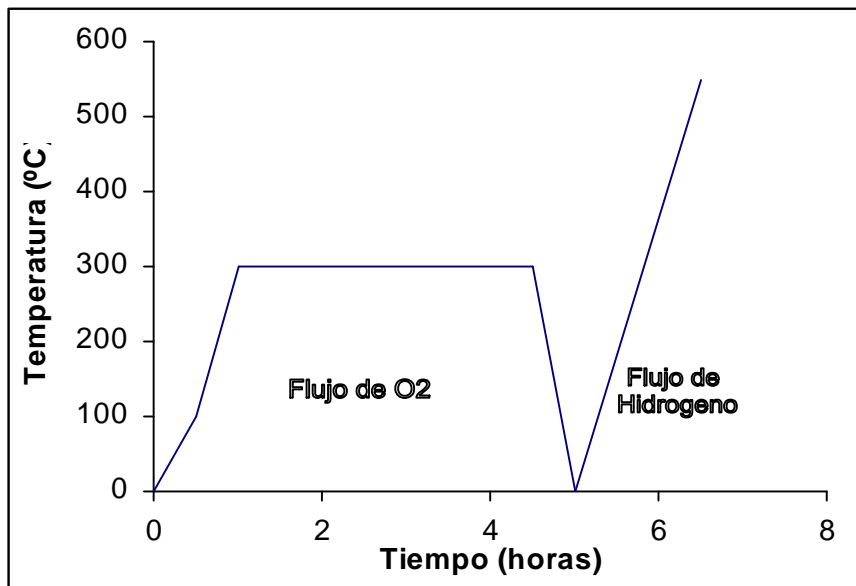


Figura No 2.7. Tratamiento y pre-tratamiento y tratamiento en el proceso de reducción de las muestras que contiene Cu y/o Ni en la matriz.



Figura No 2.8. Sistema aplicado para la determinación de la Reducción a Temperatura Programada de metales con flujo de hidrogeno (H_2 -TPR).

2.3. Evaluación catalítica

Evaluación preliminar en reformado de etanol

Para poder evaluar la actividad catalítica de los catalizadores, se usaron microreactores de cuarzo y para cada análisis se uso 0,100 g de muestra en estado oxidado que posteriormente es reducido con flujo de 5% H_2 en Ar e incrementando la temperatura desde la ambiental, hasta 500°C en una hora y un enfriamiento paulatino en condiciones ambientales.

La mezcla de agua/ etanol con relación molar de 8, es agregada mediante un flujómetro de inyección a una velocidad de 0,8 ml/h que es transformado a la fase gaseosa mediante una resistencia que rodea en ingreso del reactor, donde su temperatura es regulada mediante el uso de controladores y programadores de temperatura que llevan los productos líquidos de la fase líquida a gaseosa a una temperatura constante de 160°C, con flujo de gas nitrógeno a 90ml/h. La toma de muestras se realiza cada 15 minutos en intervalos de 50°C como se observa en el diagrama térmico de pre-tratamiento y tratamiento, en la etapa de evaluación catalítica, en la Figura No 2.9.

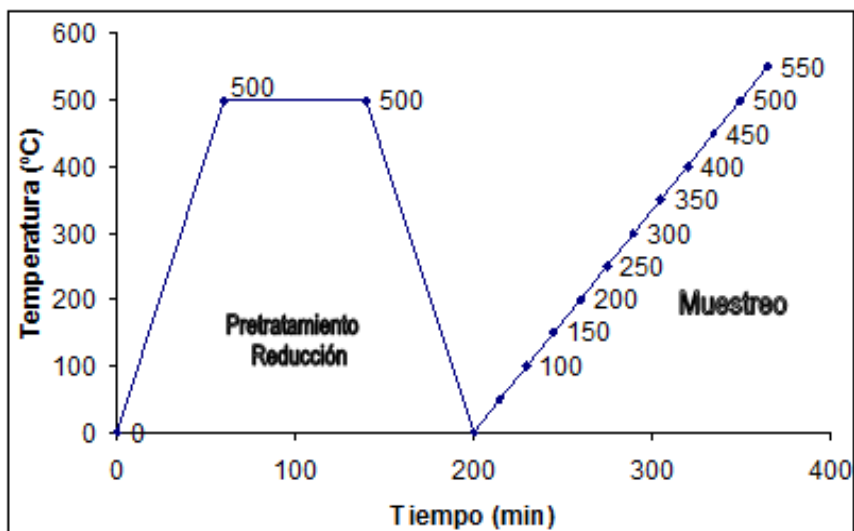


Figura No 2.9. Tratamiento térmico: Pre tratamiento (reducción) de la muestra y tratamiento en el Reformado de etanol (temperatura de muestreo).

La mezcla de productos formados es condensada en la salida inferior del reactor con dos trampas para líquidos las cuales llegan a -10°C y -50°C , con mezclas de alcohol y agua en el primer caso y una mezcla de nitrógeno líquido y alcohol en el segundo caso. El microreactor usado para la evaluación preliminar de las muestras se encuentra a continuación en la Figura No 2.10.



Figura No 2.10. Sistema aplicado para la evaluación catalítica en el Reformado de etanol.

El análisis de los productos formados se realiza una vez reducidos los catalizadores tomando alícuotas de $300\mu\text{L}$ mediante una inyección a un cromatógrafo de gases,

Autosystems XL Perkin Elmer, conectado a un transcriptor, para identificar y cuantificar los productos gaseosos no condensables formados con un detector TDC con un flujo constante de gas helio como gas portador que arrastra los productos, para su lectura. Estas se realizan en intervalos de temperatura de 50°C iniciando en 100°C y con muestreos cada 15 minutos.

La calibración del cromatógrafo se realizó aplicando gases patrón de Scott Specialty Gases.

2.4. Referencias bibliográficas:

1. Saúl Cabrera Medina, Química de medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPOs mesoporosos con tamaño de poro modulable. Tesis para obtener el título de Dr. en Ciencias 1999.
2. Jamal El Haskoiri. Materiales mesoporosos ternarios. Control de la estabilidad de la pared inorgánica. Tesis para obtener el título de Dr. En ciencias, 2000.
3. Katherin Alejandra Rojas Jara. Estudio de catalizadores de cobre para la producción de hidrogeno a partir de etanol. Tesis de grado para obtener el título de ingeniero químico, 2006.
4. Gustavo García Mendoza. Óxidos de aluminio obtenidos por la ruta de los atranos para su evaluación preliminar como matriz de craqueo catalítico. Tesis para obtener el título de Lic. en ciencias Químicas, 2008
5. Francisco Javier Díaz Trincado. Efecto de la variable de pre tratamiento sobre la dispersión de catalizadores Rh/SiO₂. Tesis para obtener el grado de ingeniero químico. 2001.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO 3

Resultados y discusión

3.1. Estrategias de síntesis y caracterización de materiales

3.1.1. Óxido de silicio mesoporoso SiO₂

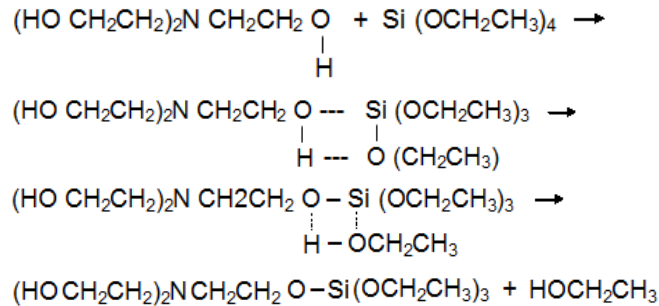
Cabe destacar que mediante el método Sol-Gel se ha logrado obtener una gran variedad de materiales altamente homogéneos, tanto en el gel de partida como en el producto final, los cuales pueden tener composiciones variables mostrando una mezcla íntima a nivel atómico¹⁻². Es así que se ha identificado al TEOS (tetraetilortosilano - alcoxido de silicio) y TEAH₃ (trietanolamina - amina terciaria) como los precursores ideales para la síntesis de Silatrano (complejo organometálico quelante) el cual muestra inercia frente a las reacciones de hidrólisis y condensación a razón de dos causas: una, el impedimento estérico que generan las posiciones de los grupos orgánicos y la otra desde el punto de vista electrónico donde se plantea que los cationes tienen una densidad de carga negativa debido a que la TEAH₃ cede una densidad de carga bastante elevada pero todavía deben completar la esfera de coordinación mediante al menos un enlace adicional, por lo que los ataques nucleófilicos son lentos, como se ve en estudios realizados por Prieto (2002)³.

Etapa 1. Formación del precursor silatrano: mediante la disolución de hidróxido de sodio en trietanolamina a una temperatura de 160°C (descrita en el Capítulo 2) donde existe una reacción en equilibrio entre estos componentes que no afecta las reacciones de formación del precursor silatrano¹⁻², la reacción involucrada es:

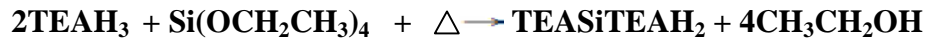


La relación molar experimental entre Si/NaOH es 2Si/0,5NaOH la cual regula la velocidad de reacción de formación de las mesoestructuras, pues mediante estudios anteriores se determinó que una relación molar de Si/NaOH menor o la ausencia de hidróxido, la precipitación de los materiales mesoestructurados se da hasta tres días y una relación 2Si/3NaOH se vio que la precipitación de los productos mesoestructurados es inmediata y se desfavorece el ordenamiento estructural².

Para la síntesis del precursor atrano se adiciono tetraetilortosilano que se disuelve a la temperatura de 160°C donde la reacción ocurre por alcoholisis de tetraetilortosilano con trietanolamina mediante mecanismos de sustitución nucleofílica (SN₂) sucesivas³ y en proporciones estequiometrias, conduce a la formación del producto quelante buscado¹⁻², donde la primera etapa de reacción se realiza mediante el siguiente mecanismo:



Posteriormente se realizan las etapas de sustitución completando la coordinación del TEA al catión metálico a través de sus tres grupos alcoxidos. El exceso de trietanolamina no solo cumple el papel de reactivo sino también como medio de reacción para la formación del silatrano, que toma una coloración amarillenta característica de los compuestos tipo atrano, una vez agregado el alcoxido de silicio, lo cual se verifica experimentalmente. La reacción estequiométrica de obtención de silatrano, es:



Etapla 2. Adición del surfactante CTAB (Bromuro de cetilmetil amonio): al producto anterior se adiciono el surfactante a la misma temperatura, como se describió en el Capítulo 2, pues la disolución del surfactante se da por la constante dielectrica del medio ya que trietanolamina tiene $\epsilon = 28$ en comparación con la del agua que tiene un valor de $\epsilon = 78,5$ da lugar a la solubilidad del CTAB, la proporción en la que debe ser agregada considera que el sistema binario agua-surfactante se encuentre en zonas próximas a la Concentracion Micelar Critica (cmc), ya que proporciones bajas generan estructuras esféricas y su incremento forma fases cristal líquido como: hexagonal (H), cubica (C) y laminar (L), como se reporta en estudios realizados¹⁻³. La proporción adicionada corresponde al 4,2% que en el diagrama de fases agua/surfactante no se corresponde a una concentración menor a la cmc, para a

formación de la fase hexagonal se ve desplazada a consecuencia del efecto de p^H del medio que modifica la relación $TEAH_3/CTAB/H_2O$ a consecuencia de la interacción con las otras especies existentes en el medio, como el silatrano formado, por lo que el silatrano que permiten alcanzar la zona de cristal líquido, como se ha encontrado en estudios similares reportados anteriormente¹⁻³.

Etapa 3. Etapa de hidrolisis y condensación: se ha observado que la agregación de agua como se ha descrito en el Capítulo 2, inicia los procesos de hidrolisis y condensación de forma inmediata, pues el mecanismo se inicia a través de una reacción de sustitución sobre el complejo $Si(TEA)H_2$ de forma que $TEAH_2$ en la posición apical que es reemplazada por un grupo hidroxilo dando lugar a la formación de especies del tipo $TEASiOH$, el ingreso de un nucleófilo fuerte (OH^-) favorece la ruptura del enlace dativo N-Si y la rápida sustitución de los restantes grupos alcoxido de la TEA quelada. La ausencia de especies con Na, muestra que NaOH actúa como catalizador y los procesos de condensación inician ante la presencia de los grupos OH que se generan por las reacciones de hidrolisis, así como se reportó por Prieto³. Este proceso se observa en la Figura No 3.1.

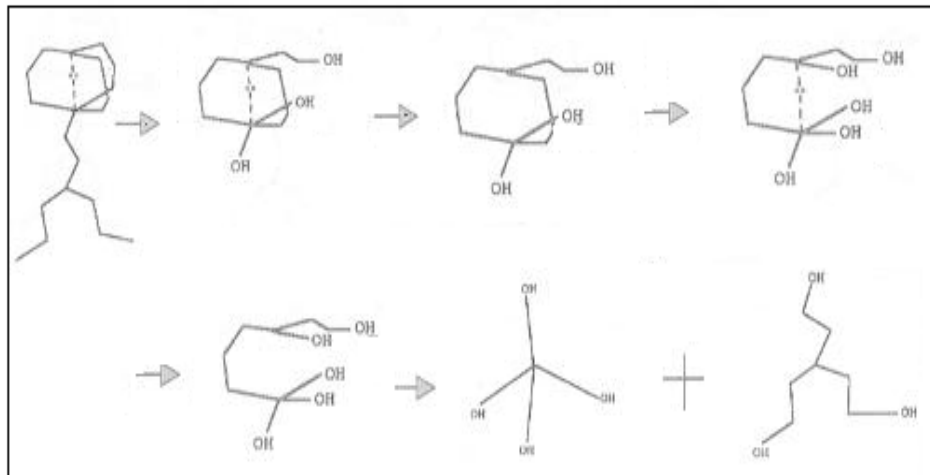


Figura No 3.1. Proceso de hidrólisis del silatrano.

Etapa 4. Proceso de envejecimiento de los materiales mesoestructurados: esta etapa se realizó durante un día después de la agregación de agua, así como se describió en el Capítulo 2, la formación de las mesoestructuras se verificó experimentalmente por la formación de una solución tipo emulsión, donde el producto filtrado, lavado y secado mostro los siguientes resultados mediante el análisis Difracción de Rayos X a

ángulos bajos (Figura No 3.2) y se observa los cuatro picos característicos de los planos d(100), d(110), d(200) y d(210) correspondientes a una estructura hexagonal. Los valores de 2θ , los valores de D (distancia entre planos) igual a 38,39 y el parámetro de celda a_0 igual a 44,33 son, tabulados en la Tabla No 3.1.

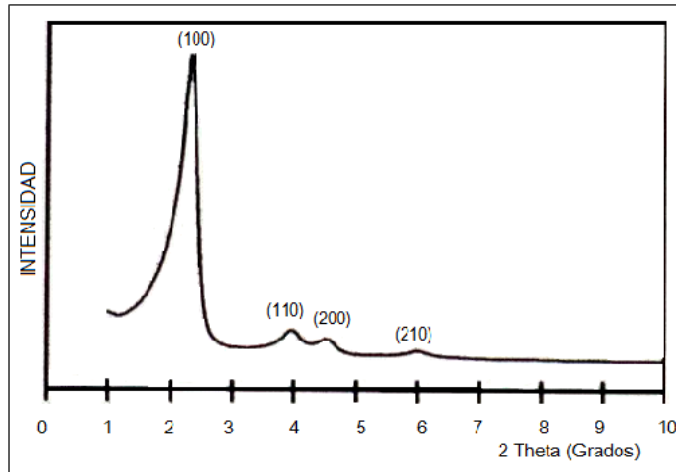


Figura No 3.2. Difracción de Rayos X a ángulos bajos del compuesto mesoestructurado de silicio.

Plano	2θ	D (Å)	a_0 (Å)
100	2,3°	38,39	44,33
110	3,9°	22,68	
200	4,5°	19,64	
210	6°	14,74	

Tabla No 3.1. Distancias entre planos D y dimensión de celda de la sílica mesoestructurada (parámetro de celda).

Donde el parámetro de celda es a_0 :

$$a_0 = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Las condiciones de síntesis hasta ahora definidas fueron establecidas y patentadas por Cabrera et-al¹⁻² por lo cual asumimos las siguientes relaciones molares, para la síntesis de sílica mesoestructurada:



Etapas 5. Proceso de calcinación: este proceso se realizó a una temperatura de 500°C durante 4 horas, para la eliminación del surfactante de la mesoestructura como se describió en el Capítulo 2 obteniendo materiales sólidos de baja densidad de color

blanco, característico de la sílice, las cuales se sometió al análisis mediante difracción de Rayos X a ángulos bajos que en la Figura No 3.3, donde se identificó la disminución del ordenamiento hexagonal, causada por la salida de la materia orgánica que se verificó en la disminución de la intensidad de los picos característicos que se observó con claridad en el pico correspondiente al plano 210 que pierde intensidad. Mediante estos resultados de Difracción de Rayos-X a ángulos bajos se obtienen los datos en un ángulo $2,6^\circ$ para el plano correspondiente a d100 donde el tamaño de celda D equivalente a $33,96 \text{ \AA}$ y parámetro de celda a_0 es igual $39,21 \text{ \AA}$, estos datos son tabulados en la Tabla No 3.2, donde también se identifica los ángulos correspondientes para los planos d110, d200 y d210.

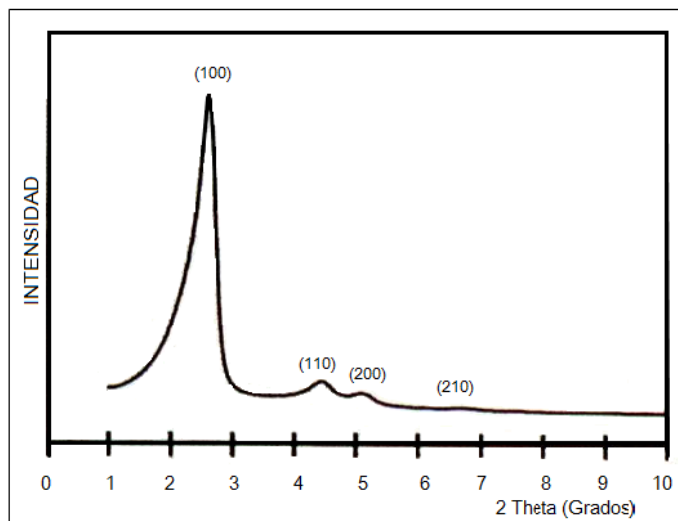


Figura No 3.3. Difracto de Rayos X a ángulos bajos de la sílice mesoporosa obtenida después de la etapa de calcinación.

Plano	2θ	D (Å)	a_0 (Å)
100	$2,6^\circ$	33,96	39,21
110	$4,5^\circ$	19,64	
200	$5,2^\circ$	17	
210	$6,8^\circ$	13,01	

Tabla No 3.2. Distancias entre planos D y dimensión de celda de la sílice mesoporosa.

Comparativamente en las Tablas No 3.1 y 3.2 se identifica un desplazamiento a ángulos superiores de los picos correspondientes a los compuestos mesoestructurados con respecto a los materiales mesoporosos, lo que genera una disminución en el

parámetro de red, este comportamiento es característico de los materiales mesoporosos MCM-41.

La misma muestra se sometió a análisis DR-X a altos ángulos, donde no se observó la presencia de picos característicos a las fases ordenadas de planos cristalinos, sino se observa la banda amorfa característica de los materiales no cristalinos, los que verifica la fase amorfa correspondiente a la muestra de sílica mesoporosa, como mostramos a continuación en la Figura No 3.4.

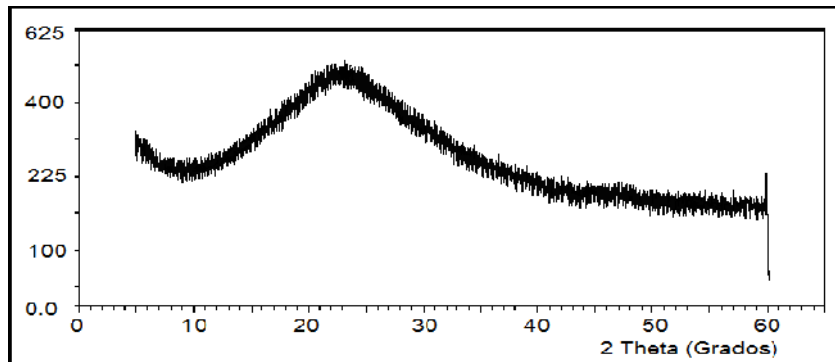


Figura No 3.4. Difracto de Rayos X a ángulos altos, de la Sílica mesoporosa obtenida después del proceso de calcinación a 500°C durante 4 horas.

En la Figura No 3.5 se muestran los resultados obtenidos mediante análisis de superficies BET donde se identifica el aumento brusco del volumen de nitrógeno adsorbido aproximadamente a una presión relativa de 0,30 corresponde al llenado de los mesoporos que ésta relacionado con el tamaño de poro, mientras que su amplitud que se ve como el intervalo de presiones parciales, esta relacionado con la distribución de poros, donde se puede ver la curva de adsorción que se reproduce de la misma forma que la curva de desorción por lo que no se observa histéresis y el proceso es reversible como se ve en la curva **a** de la Figura No 3.5, este comportamiento es típico de los materiales mesoporosos. Los aglomerados de partículas tienen un tamaño aproximadamente uniforme y están regularmente ordenadas, que se identificó mediante el pico **b** de la Figura No 3.5. Este comportamiento corresponde al grupo IV en la clasificación de isothermas IUPAC correspondiente a los materiales mesoporosos. Los resultados encontrados mediante esta técnica son:

- Superficie BET: 1266 m²/g

- Tamaño de poro: 25 Å
- Volumen de poro: 0,31 cm³/g

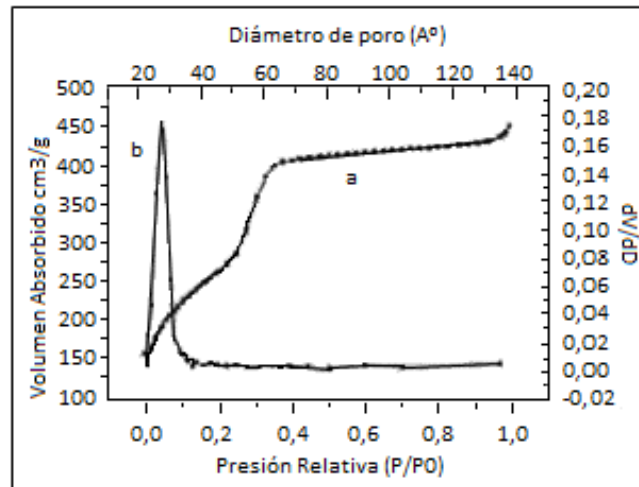


Figura No 3.5. a) *Isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno sobre el óxido de silicio mesoporoso; b) distribución de poros.*

En la Figura No 3.6, se observa los resultados Microscopia Electrónica de Transmisión donde de la configuración del se puede observar el sistema poroso hexagonal identificando claramente las zonas con estructura hexagonal que tienen un tamaño de poro alrededor de 20nm, valor que se encuentra en el intervalo de materiales mesoporosos, consistente con los resultados de porosimetría, anteriormente mostrados.

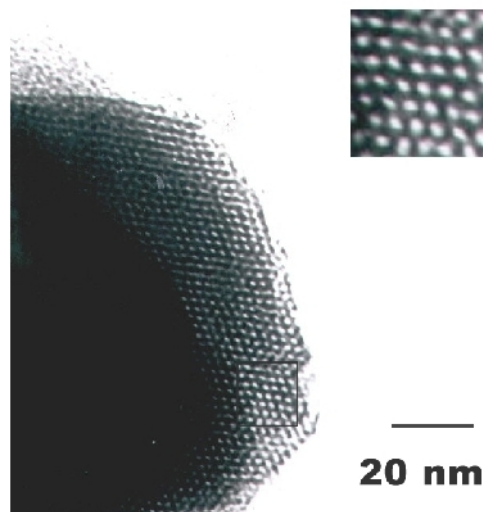


Figura No 3.6. *Microscopia electrónica de Transmisión (TEM) de sílica mesoporosa con orden regular de poros hexagonales.*

En la Figura No 3.7 podemos ver el resultado obtenido mediante el análisis Infrarrojo de la sílice mesoporosa, donde se observa las diferentes vibraciones características del óxido de silicio: vibración de balanceo Si-O-Si a 473 cm^{-1} ; vibración estiramiento simétrico Si-O-Si a 836 cm^{-1} ; vibración Si-OH 982 cm^{-1} ; vibración simétrica Si-O-Si 1091 cm^{-1} ; vibración simétrica Si-O-Si cm^{-1} ; vibración H_2O 1636 cm^{-1} ; vibración O-H del agua 3455 cm^{-1} , conforme a reportes de investigaciones anteriores ^{1 y 4}. Los mismos valores son tabulados en la Tabla No 3.3.

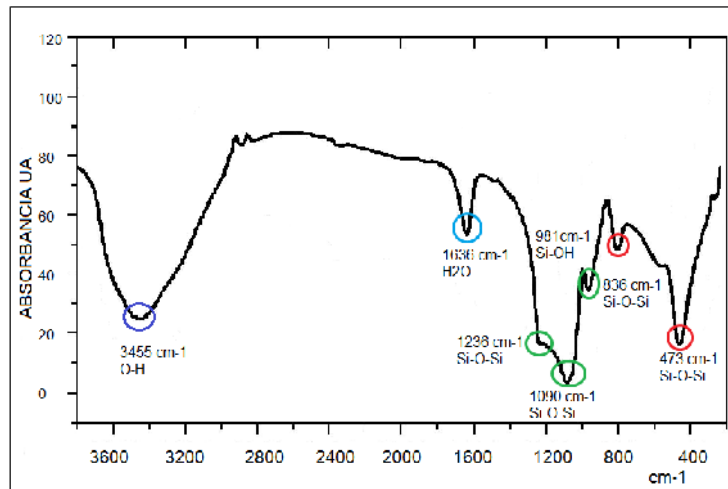


Figura No 3.7. Espectro infrarrojo del óxido de silicio mesoporoso, sintetizado por la ruta de los atranos y los procesos Sol-Gel

No de onda cm^{-1}	Vibración
473	Vibración de balanceo Si-O-Si
836	Vibración estiramiento simétrico Si-O-Si
982	Vibración Si-OH
1091	Vibración simétrica Si-O-Si
1236	Vibración Si-O-Si
1636	Vibración H_2O
3455	Vibración O-H del agua

Tabla No 3.3. Espectro vibracional de la muestra Si-Ni.

3.1.2. Óxidos mesoporoso NiO/SiO₂

Actualmente la síntesis de materiales catalíticos está basada en la aplicación del método de impregnación que distribuye una cantidad del metal dentro de un soporte. Aplicando este mismo principio se puede insertar el metal níquel, que se identificó

como el metal activante en la reacción de reformado de etanol, sobre soportes mixtos de Si-Cu, pues se ha visto por estudios anteriores que la interacción del níquel con los soportes de sílice y alúmina son fuertes, siendo dificultosa la etapa de reducción, por lo que la intervención de otro metal como el cobre es necesaria.

Los resultados obtenidos para el óxido mesoporos mixto NiO/SiO₂ por Inducción de plasma acoplado (ICP) muestran que el porcentaje de níquel, en la sílice es de 2,96% correspondiente a una relación molar de Si/Ni = 31,8, lo que implica que podemos encontrar 31,8 moles de sílice por cada mol de níquel en la estructura.

Mediante los resultados por análisis infrarrojo, mostrados en la Figura No 3.8 realizados a la misma muestra se identificaron las siguientes vibraciones: a 457 y 686 cm⁻¹ correspondientes a la vibración de deformación de Si-OH; en 800 cm⁻¹ se identificó la vibración de valencia de Si-OH; a 1100 cm⁻¹ se encuentra las vibraciones asimétricas de O-Si de la sílice; 1071cm⁻¹ se identificó a la vibración característica de Si-O-Ni; y a 1643 cm⁻¹ de identificó la vibración de flexión de -OH del agua presente debido a que la sílice llega a absorber agua. El desplazamiento de 1100 cm⁻¹ de la vibración característica de SiO₂ a 1071 cm⁻¹, se debe a la formación de estructuras amorfas en la matriz a causa de la vibración del grupo Si-O-Ni, estos resultados son coherentes con estudios similares realizados ²⁻⁵.

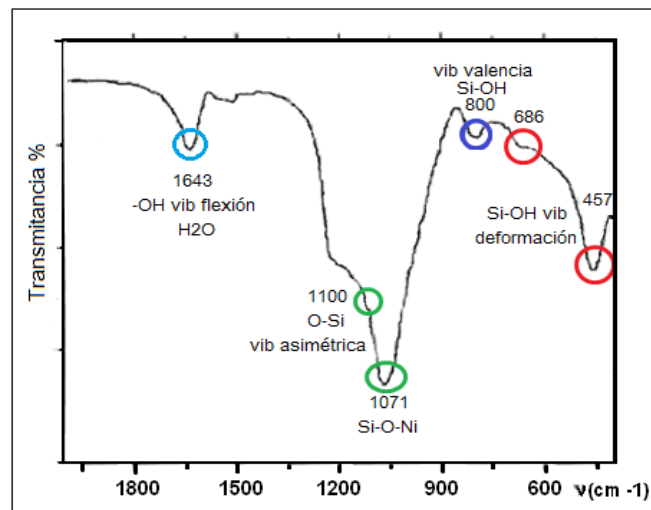


Figura No 3.8. Espectro de infrarrojo de la muestra NiO / SiO₂ sintetizada por la técnica de impregnación

El espectro UV-Vis de la muestra Si-Ni obtenido se muestra en la Figura No 3.10, donde se identificó las siguientes transiciones para el catión Ni (II) en entornos

octaédricos y tetraédricos son: en entornos de coordinación octaédricos, se identifica bandas de adsorción en la región visible que se asigna a las transiciones de spin permitidas de ${}^3A_{2g}$ a ${}^3T_{1g}$ que ocurre a 720nm, la transición de ${}^3A_{2g}$ a ${}^3T_{1g}$ que se identifica a 418nm, se identificó la transición prohibida de ${}^3A_{2g}$ a 1E_g a 650nm. Es así que también se identifican señales correspondientes a un entorno tetraédricos para el oxido de níquel, estas transiciones corresponden a transferencia de carga desde los orbitales sigma y pi de los ligandos oxo a los orbitales 2E_g del metal: donde la transición del orbital (sigma) a 2E_g ocurre a 260 nm y del orbital (pi) a 2E_g se ve a una longitud de 300nm, coherente con resultados obtenidos en investigaciones realizadas anteriormente por Haskouri ²

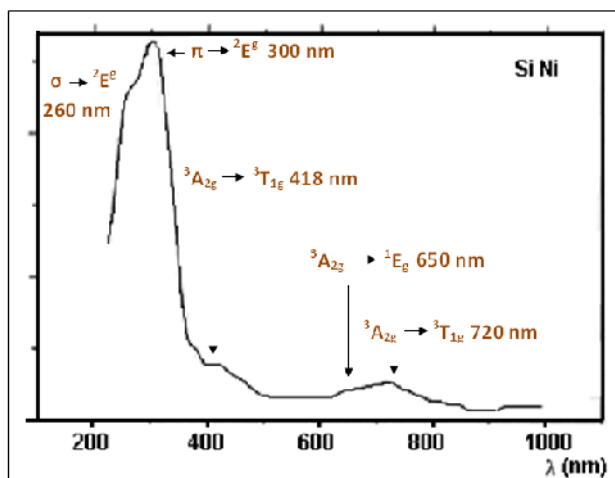


Figura No 3.9. Espectro y transiciones UV-Visible de la muestra Si-Ni mesoporoso.

Por las transiciones identificadas en los resultados anteriormente descritos, se puede concluir que en la muestra Si-Ni, existen ambas estructuras alotrópicas correspondientes al óxido de níquel, con índice de coordinación tetraédrica y octaédrica, que se verifica mediante la coloración de la muestra Si-Ni, donde se observan experimentalmente los colores de las transiciones descritas anteriormente, son tabulados en la Tabla No 3.4, donde se muestra la relación de colores absorbidos y complementarios, para la muestra Si-Ni.

Longitud de onda (nm)	Color absorbido	Color complementario
720	Purpura	Verde
418	Violeta	Verde-amarillo
650	Rojo	Verde-azulado

Tabla No 3.4. Colores absorbidos y complementarios generados por las transiciones del níquel octaédrico y tetraédrico.

La aplicación de los óxidos de níquel, debido a sus propiedades por lo que se usan actualmente como colorantes en la preparación de vidrios y porque puede formar dos estructuras, es también usado como modificador en los mismos procesos ⁶, estas son las estructuras son octaédrica y tetraédrica, con un número de coordinación de 6 y 4 respectivamente que mostramos en la Figura No 3.9, ya que la relación entre su radio atómico Ni/O igual a 0,54 con respecto a la relación de Si/O igual a 0,29: se encuentra entre las fronteras de la coordinación tetraédrica y octaédrica⁶.

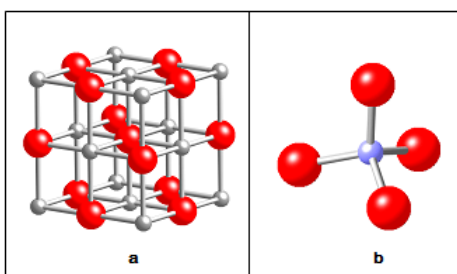


Figura No 3.10. Índices de coordinación del óxido de níquel: a) celda unidad del óxido de níquel con número de coordinación 6 (base de datos Cristal Maker) b) níquel con índice de coordinación 4.

En la Figura No 3.11 se muestran los resultados obtenidos mediante análisis por DR-X a ángulos bajos, por lo que se observa la disminución del ordenamiento hexagonal pues, se observa solo un pico a un ángulo de $2,8^\circ$, lo que corresponde a una distancia entre planos D equivalente a $31,52 \text{ \AA}$, el parámetro de celda a_0 , resultante corresponde a un valor igual a $36,40 \text{ \AA}$; estas variantes se deben al ingreso de níquel en la estructura; sin embargo, según los resultados de UV-Vis discutidos anteriormente, se vio que existen dos tipos de óxido de níquel formados, uno con número de coordinación de 4 (tetraédrica) y otra con número de coordinación 6 (octaédrica); el níquel octaédrico, se deposita en la superficie de la sílica rompiendo las paredes hexagonales del soporte y provocando que los huecos hexagonales tiendan a tener estructuras irregulares por lo que la muestra pierde la estructura hexagonal, y las estructuras tetraédricas del óxido de níquel, llegan a sustituir átomos de silicio pero por el tamaño variado entre los átomos de silicio y níquel, este último no llega a estructurar las paredes de los huecos hexagonales sino tiende a romper paredes por lo

cual la distancia entre planos aumenta con respecto a la sílice mesoporosa y se pierde el ordenamiento hexagonal.

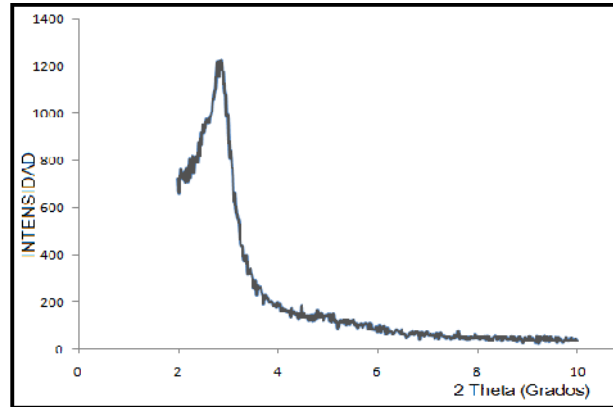


Figura No 3.11. Difracto de Rayos-X a ángulos bajos de la muestra Si-Ni

También se verifica la formación de material amorfo a través de los resultados de DR-X a ángulos altos de la misma muestra Si-Ni que se ve en la Figura No 3.12, donde no se identifican picos característicos, ni la formación de fases cristalinas, también se observa la presencia de una banda entre 14° y 35° correspondiente a la fase amorfa y la disminución de intensidad de esta banda, con respecto al difracto de R-X de la muestra de sílice que se mostro anteriormente en la Figura No 3.4 a consecuencia de la pérdida del ordenamiento hexagonal causada por la presencia de níquel en la matriz.

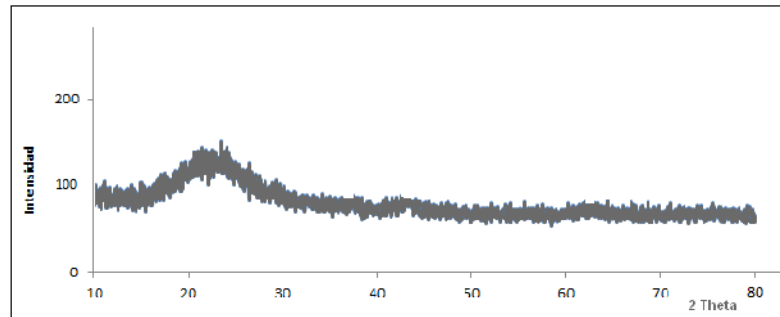


Figura No 3.12. Difracto de Rayos X de la muestra Si-Ni sintetizada por impregnación de sílice mesoporosa carbonato de níquel.

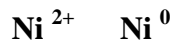
Los resultados de Porosimetría y superficie BET son comparados con los resultados obtenidos del oxido de silicio mesoporoso y la muestra impregnada, donde se observa una disminución de la superficie (Tabla No 3.5), corroborando los resultados anteriores pues esta disminución es causada por la inserción del níquel no solo en la

superficie, factor por lo que el tamaño de poro debiera disminuir; sin embargo, la estructura tetraédrica del níquel puede ingresar en la matriz llegando a sustituir a los átomos de silicio, por lo que la fase hexagonal es alterada por ruptura en sus paredes, y los huecos incrementan su tamaño al igual que su volumen, modificando las estructuras de los mesoporos.

Muestra	Superficie BET m ² /g	Volumen de poro cm ³	Tamaño de poro Å
SiO ₂	1266	0,31	25
Si-Ni	655,8	0,34	33

Tabla No 3.5. Superficies BET de sílice pura mesoporosa y la muestra de sílice Impregnada con níquel (Si-Ni).

Para la realización de la determinación de la temperatura programada de reducción (TPR) de la muestra Si-Ni, se siguieron los pasos y condiciones descritos en el Capítulo 2, cumpliendo con la etapa de tratamiento y pretratamiento. La reacción de reducción de óxido de níquel está dada de la siguiente manera:



El resultado del análisis de la muestra se observa en la Figura No 3.13, para inmediatamente discutirla.

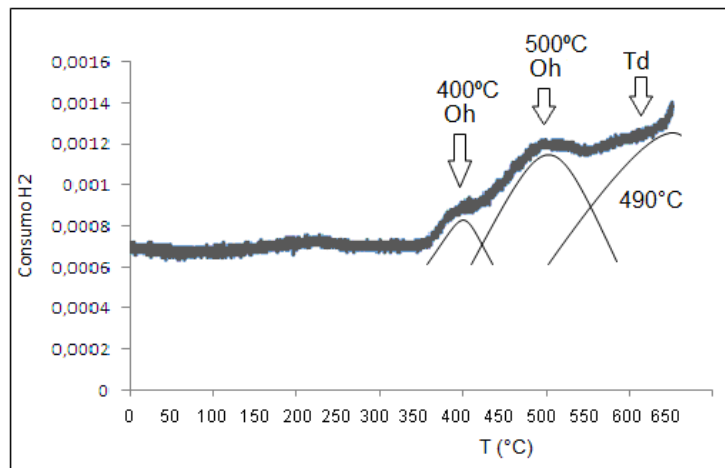


Figura No 3.13. TPR-H₂ de la muestra Si-Ni, donde se identifican tres interacciones del óxido de níquel con el soporte

La formación de ambas estructuras, que se verificó mediante los resultados obtenidos por el análisis de UV-Vis de la muestra Si-Ni, mostraron que el níquel puede adoptar dos índices de coordinación: 4 y 6, ambos interactúan fuertemente con los oxígenos

de sílice, ocasionando que estos óxidos de níquel no puedan reducirse con facilidad, por lo cual sugerimos que existen tres tipos de interacciones con el soporte: uno corresponde a óxidos de níquel octaédricos que se encuentran en la superficie de sílice, pues la técnica aplicada para su inserción implica una adición superficial en la paredes de los huecos del soporte; por lo que, este tipo de óxido de níquel, que no comparte átomos de oxígeno con la sílice lo cual le da más factibilidad de reducción pues la fuerza de enlace no es muy elevada esto se puede mostrar como una banda que empieza en 350°C hasta llegar a 400°C; otro tipo de óxido de níquel también es octaédrico que se encuentra compartiendo átomos de oxígeno en mayor proporción que el anterior y se encuentra entramado en el soporte en entornos octaédricos dentro en la matriz, por lo que estos requieren de mayor energía para su reducción en comparación con el caso anterior pues esta reacción se hace más dificultosa y se puede ver como una banda que inicia aproximadamente en 390°C y alcanza su punto máximo a 500°C; sin embargo aún están los óxidos de níquel que tiene coordinación 4 los cuales, constituyen el tercer tipo de óxido de níquel presente en la matriz, estos pueden sustituir a los átomos de silicio en la estructura y se encuentran compartiendo los 4 oxígenos con átomos de oxígeno y estos a su vez están ligados a átomos de silicio, esta etapa muestra señales de inicio a una temperatura de 490°C y su conclusión se encuentra fuera del intervalo estudiado, por lo que la fuerza de interacción de este tipo de óxido de níquel con el soporte es mayor que en los dos casos anteriores. Esto puede observarse con la evolución de los procesos de reducción a temperatura programada donde el consumo de hidrógeno no llega a reducir a los óxidos de níquel en su totalidad.

Algunos investigadores (Infantes et-al)⁷, también han encontrado resultados similares, donde la reducción del óxido de níquel en un soporte de sílice, inician a temperaturas superiores a 500°C, mostrando su pico máximo a 600 y 725°C y concluyendo el proceso de reducción a temperaturas superiores de 850°C, debido a las fuertes interacciones del óxido de níquel con la sílice e identificando tres tipos de interacciones con el soporte, debido a la técnica de síntesis practicada; sin embargo, en otras investigaciones, se ha reportado la importancia del método de síntesis de los catalizadores; tal como reporta Vizcaíno et.al⁸, que sobre sílicas comerciales con

superficie igual a 210,6 m²/g impregno el 14% de níquel, donde se encontró un pico de reducción del óxido de níquel a 340°C: sin embargo, también es evidente la formación de estructuras cúbicas correspondientes a la fase cristalina del óxido de níquel debido a la proporción del mismo en el soporte y la baja fuerza de interacción del níquel con el soporte por lo que los picos de reducción son inferiores a los obtenidos en este trabajo, también se identificó un hombro pequeño atribuida a la formación de NiSiO₃ que tiene una fuerte interacción con el soporte, consistente a trabajos similares realizados. Se puede también mencionar los resultados obtenidos por Ermakova et-al⁵, mediante nuevas técnicas de síntesis de materiales catalíticos, donde se identificaron picos de reducción para el óxido de níquel a 240°C y 255°C: sin embargo, las superficies alcanzadas oscilan entre 400 m²/g y 7 m²/g en muestras conteniendo 90% de óxido de níquel y 10% de sílice.

3.1.3. Óxidos mesoporosos CuO_x/SiO₂

Mediante la síntesis de materiales mesoestructurados mixtos por la ruta de los atranos, podemos regular las velocidades de hidrólisis y condensación para los precursores atranos formados, tal como el silatrano y el cupratrano que a través de esta ruta llego a tener una distribución homogénea del metal en el soporte de sílice, con concentraciones variables de cobre para obtener un material altamente poroso y elevada distribución del metal².

En la Tabla No 3.6 se muestra los resultados encontrados por ICP de las muestras mesoporosas sintetizadas por la ruta de los atranos, que contienen en su composición óxidos de silicio y cobre:

Muestra	%Cu Teórico	%Cu ICP	Error%
SiCu1	5	4,5	10
SiCu2	9,5	10,1	6
SiCu3	13,7	15	9

Tabla No 3.6. Composición teórica y experimental de los óxidos mixtos Si-Cu sintetizados por procesos Sol-Gel y la ruta de los atranos.

Los materiales mesoporos obtenidos muestran intensidad negruzca del óxido de cobre incrementa a medida que la concentración de cobre incrementa característica del Cu²⁺, consistente con el análisis químico, Plasma Acoplado por Inducción (ICP), que

muestra una elevada inserción de Cu en las estructuras que muy próximas a las teóricas, como se observa en la Tabla No 3.6; sin embargo, podemos ver en la Tabla No 3.7, que los rendimientos, para la obtención de sílicas mesoporosas dopadas con cobre, son menores al 100% debido a las reacciones en equilibrio dadas en la etapa de síntesis.

Muestra	Relación molar Teórica	Masa teórica (g)	Masa Experimental (g)	% Rendimiento
SiO ₂	0	4,818	3,3812	70,2
SiCu1	20	5,118	4,17	81,5
SiCu2	10	5,436	4,281	78,7
SiCu3	6,6	5,754	3,456	67,7

Tabla No 3.7. Rendimiento de los óxidos mesoporosos obtenidos por la ruta de los atranos de composición CuO/SiO₂

Los resultados de DR-X a ángulos bajos de los óxidos mixtos Si-Cu, en la Figura No 3.14, se observa el decrecimiento en la intensidad de los picos correspondientes a la estructura hexagonal (planos d100, d110, d200 y d210) que disminuyen a medida que el porcentaje de cobre incrementa, por lo que la presencia de cobre causa una pérdida en el ordenamiento de la estructura y el material resultante se encuentra menos organizado con respecto a la sílica mesoporosa, es así que para la muestra Si-Cu3 solo se identifica un pico correspondiente al plano d100 y en la muestra Si-Cu1 se observa la disminución en la intensidad del pico d110.

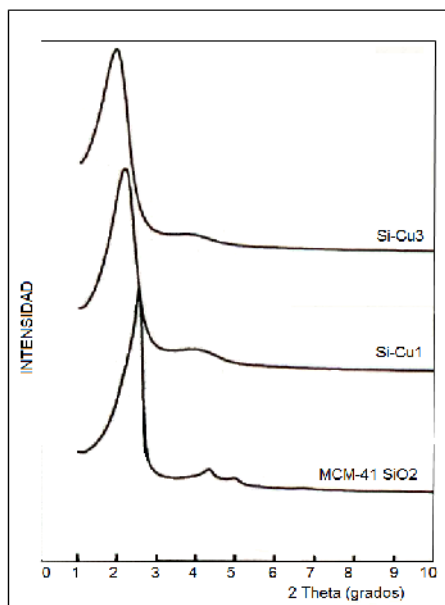


Figura No 3.14. Difracto de Rayos-X a ángulos bajos de materiales mesoporosos Cu-Si; que muestran la pérdida del ordenamiento hexagonal con el incremento de cobre en la matriz.

En la Figura No 3.15 se ven los resultados del análisis DR-X a ángulos altos de las muestras de composición Si-Cu donde se identifican picos característicos a la estructura monoclinica del óxido de cobre correspondientes al plano -111 a un ángulo 2θ igual a $35,5^\circ$ y segundo pico correspondiente al plano 111 a un ángulo 2θ en un ángulo igual a $38,7^\circ$ también se observa encuentran en la muestra Si-Cu3, que contiene mayor proporción de óxido de cobre se distinguen ligeramente otros picos de menor intensidad correspondientes a la misma fase cristalina los que hace aparentemente forman parte del backgraum, estos corresponden: plano 200 en un ángulo $39,1^\circ$ el plano -202 a un ángulo $48,9^\circ$; el plano 020 a un ángulo $53,6^\circ$ y el plano 202 a un ángulo $58,6^\circ$. La intensidad de los picos incrementa con el incremento en el porcentaje de cobre donde se ve que la muestra Si-Cu1 tiene picos de menos intensidad con respecto a la muestra a Sui-Cu2 y está a su vez picos de menor intensidad con respecto a la muestra Si-Cu3.

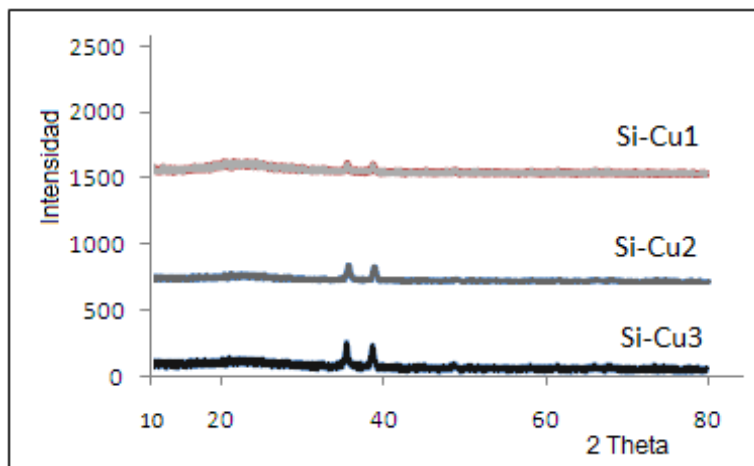


Figura No 3.15. Difracción de rayos x a altos ángulos de las muestras que contienen óxidos de silicio y cobre en la estructura sintetizadas por la ruta de los atranos.

Los parámetros de celda para la estructura monoclinica del óxido de cobre formada son: $a=4,6530 \text{ \AA}$; $b=3,4100 \text{ \AA}$ y $c=5,1080 \text{ \AA}$ y los ángulos $\alpha=90^\circ$; $\beta=99,48^\circ$ y $\gamma=90^\circ$, conforme a reportes bibliográficos que muestran la formación de la estructura monoclinica del óxido de cobre ⁹, donde el cobre tiene un numero de coordinación 4 dentro de una estructura cuadrado planar.

Los resultados mostrados en la Figura No 3.15, también denotan una separación de fases, muy probablemente en la etapa de calcinación de las muestras, por lo que los óxidos de cobre forman microdominios cristalinos, que se incrementan a medida que se incrementa la concentración del cobre en el soporte.

En la Tabla No 3.8 se encuentran tabulados los resultados de porosimetría de las muestras que contiene cobre y silicio en la estructura, donde se identifica la disminución de la superficie del material mesoporoso a medida que incrementa la proporción de cobre en el mismo pues la muestra Si-Cu1 muestra mayor superficie que la muestra Si-Cu2 y está a su vez mayor superficie que la muestra Si-Cu3, pues como se discutió anteriormente el óxido de cobre sale de la estructura provocando fracturas en las paredes y formando estructuras microordenadas de óxido de cobre por lo que la superficie disminuye. El contenido de cobre influencia en la superficie pues mientras mayor es su contenido, más se ve afectado el soporte es por tanto que también se encuentra una relación molar de Si/Cu obtenida a través de los resultados ICP encontrados anteriormente. Estos resultados muestran que a mayor proporción de cobre, menor la superficie, ya que los huecos hexagonales son deformados por la presencia del metal óxido de cobre, que manteniendo su estructura cristalina tiende a deformar la paredes hexagonales del soporte.

Muestra	Superficie m ² /g	nSi/nCu
SiO ₂	1266	0
Si-Cu1	670,96	22,2
Si-Cu2	601,96	9,3
Si-Cu3	601,86	5,7

Tabla No 3.8. Superficies de los óxidos mixtos Si-Cu sintetizados por la ruta de los atranos.

La reacción de reducción del óxido de cobre, está dada a continuación:



A través de las condiciones de tratamiento y pre-tratamiento de las muestras de composición Si-Cu (detallados en el Capítulo 2) para su reducción, se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura No 3.16, donde se identifica para la muestra Si-Cu3 un pico de reducción a una temperatura máxima a 330°C, para la muestra Si-Cu2 a 365°C y para la muestra Si-Cu1 a 350°C. Análogamente la muestra Si-Cu3, contiene

un 15% de cobre y mediante los resultados encontrados en DR-X que mostro picos de cristalinidad se verifico una separación de fases entre el óxido de cobre y el soporte por lo que la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 ocurre a menores temperaturas y en una sola etapa, ya que estos óxidos se encuentran en la superficie del soporte y a diferencia de las otras muestras se ve que estos, encuentran su punto de reducción a temperaturas mayores, es así que se debe reiterar el proceso de síntesis practicado por el cual se identifican microdominios de óxido de cobre homogéneamente distribuidos en el soporte y a medida que la concentración del metal disminuye la fuerza de interacción del metal con el soporte incrementa causando que la temperatura de reducción sea mayor como se verifica en las muestras Si-Cu1 y Si-Cu2, como se ve en el diagrama de TPR donde la interacción es más fuerte y muestra la tendencia de formación de dos picos de reducción en el caso de la muestra Si-Cu1, es decir una reducción en dos etapas debido al incremento de la fuerza de interacción del metal con la matriz de sílice.

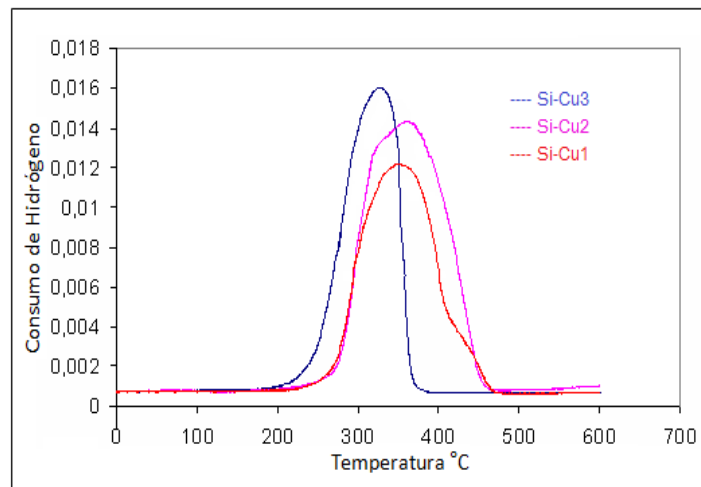


Figura No 3.16. Temperatura versus consumo de hidrogeno. Diagramas de temperatura de reducción programada para las muestras que contiene cobre en la matriz.

A diferencia de otras investigaciones realizadas por Vizcaíno et-al donde han identificado una temperatura de reducción del cobre de 210°C y un pequeño pico a 280°C atribuido a la fuerte interacción del cobre con la sílica, esto se realizó sobre muestras de sílicas comerciales con un contenido de 14% de cobre agregado por impregnación⁸, estos resultados verifican que la fuerza de interacción del metal con el

soporte son menores que los reportados en este trabajo debido al método de síntesis practicado para la inserción de cobre en el soporte.

3.1.4. Óxidos mesoporosos $\text{NiO}_y/\text{CuO}_x \text{SiO}_2$

Los materiales de composición Cu y/o Ni son usados actualmente en diferentes reacciones catalíticas debido a las buenas actividades que han mostrado en diferentes procesos por lo que son también usados en la reacción de reformado de etanol para la obtención de hidrogeno y la optimización de catalizadores de esta composición está en etapa de estudio.

La síntesis de estos materiales se realizó sobre los materiales Si-Cu mediante la técnica de impregnación para la obtención de las muestras Ni-Cu/SiO₂ que mediante análisis de análisis ICP mostraron los resultados que son tabulados en la Tabla No 3.9, donde se ve que la inserción del níquel en la matriz tiene un comportamiento regular ya que los porcentajes encontrados son aproximados entre sí, ahora sobre el porcentaje de cobre vemos una disminución con respecto a las muestras originales Si-Cu, mostrados en la Tabla No 3.6 anteriormente, debido a la inserción del níquel en la matriz.

Muestra	ICP Resultados	
	%Cu	%Ni
Si-Cu1Ni	4,01	2,35
Si-Cu2Ni	8,2	2,58
Si-Cu3Ni	13,8	2,6

Tabla No 3.9. Resultados ICP de las muestras que contienen níquel y cobre en la matriz.

En la Figura No 3.17 se observan los resultados del análisis estructural de difracción de Rayos X a ángulos altos de las muestras compuestas por Si-CuNi, donde se identifican solamente picos característicos a la estructura monoclinica del óxido de cobre que como se discutió anteriormente sufre una separación de fases por lo que se identifican microdominios cristalinos respectivos a la estructura monoclinica del óxido de cobre y no se observa la formación de picos característicos a la estructura cubica del óxido de níquel. Los picos encontrados corresponden al plano -111 a un

ángulo 2θ igual a $35,5^\circ$ y el otro pico característico es el plano 111 a un ángulo 2θ igual a $38,7^\circ$. La intensidad de los picos encontrados corresponde a la composición porcentual de los mismos, por lo que la muestra Si-Cu3Ni, muestra los picos de mayor intensidad con respecto a las otras muestras Si-Cu1Ni y Si-Cu2Ni que tienen menor porcentaje de cobre en la matriz.

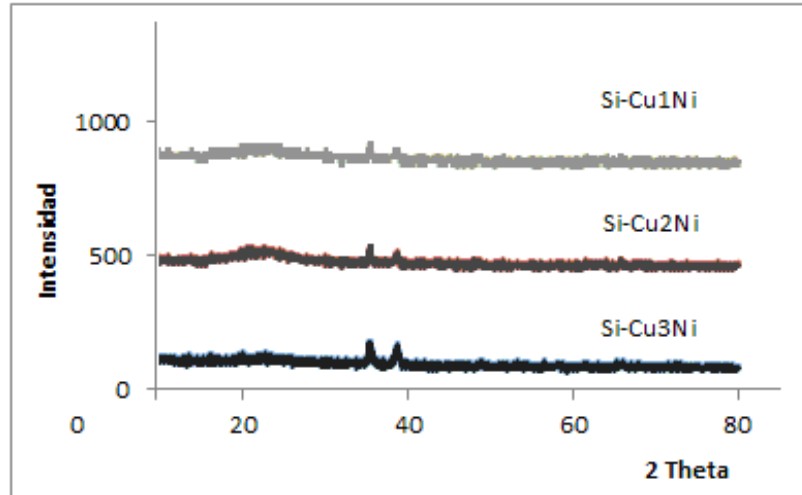


Figura No 3.17 Difractos de rayos-X a ángulos altos de las muestras que contienen en su estructura níquel y cobre.

A diferencia de las muestras sintetizadas por la técnica de impregnación otros métodos reportados en bibliografía (Vizcaíno et-al)⁸, donde han identificado la formación de ambos metales que muestran picos correspondientes a la fase cristalina del óxido de cobre monoclinico y níquel con una estructura cúbica de manera independiente, lo que no se observa en las muestras sintetizadas en este trabajo.

En la Tabla No 3.10 se tabulan los resultados obtenidos de Porosimetría y superficie BET de las muestras Si-CuNi, comparadas con los resultados obtenidos de la muestra SiO₂ y Si-Ni.

Muestra	Superficie BET m ² /g	Volumen Poro cm ³	Tamaño Poro A°	nSi/nCu	nSi/nNi	nSi/n(Ni+Cu)
SiO ₂	1266	0,31	25	0	0	0
Si-Ni	655,8	0,34	33	0	31,8	31,8
SiCu1Ni	656,3	0,51	33	24,3	38,3	14,9
SiCu2Ni	592,1	0,65	35	11,2	32,7	8,3
SiCu3Ni	462,2	0,66	38	6,1	30,1	5,1

Tabla No 3.10. Resultados de porosimetría y superficie BET de las muestras de composición NiO_y-CuO_x/SiO_2 y las relaciones molares de los metales en la matriz.

Los resultados mostrados en la Tabla anterior muestran la disminución en la superficie entre los materiales Si-CuNi con las muestras Si-Cu (Tabla No 3.8) lo que sugiere que la esta disminución es consecuencia de la inserción de níquel en la superficie del soporte; sin embargo, considerando que la inserción del metal níquel que se realizó por impregnación al igual que con la muestra Si-Ni, no se observa un decrecimiento semejante al mostrado entre las muestras SiO_2 y Si-Ni donde la disminución de superficie es elevada, esto sugiere que la inserción del metal cobre y la posterior inserción de níquel por la técnica de impregnación, no llegan a insertarse dentro de la matriz de sílica como cuando la se tenía solamente sílica por la presencia del óxido de cobre por lo tanto los óxidos de níquel se forman en la superficie de los huecos del soporte y no interactúan fuertemente con la matriz que ahora contiene cobre y silicio.

Este decrecimiento en la superficie que se ve entre las muestras que están compuestas por Si-Cu-Ni, también se fundamenta por la concentración de metales en la matriz que se relaciona los resultados de ICP (Tabla No 3.10), pues mientras mayor sea la concentración de metal en el soporte menor es la superficie del material catalítico, por lo que se ve que la muestra Si-Cu₃Ni muestra la menor superficie con respecto a la muestra Si-Cu₂Ni y esta a su vez con la muestra Si-Cu₁Ni.

En la Figura No 3.18 se grafican los resultados obtenidos mediante los procesos de reducción a temperatura programada de las muestras Si-Cu₃ y Si-Cu₃Ni, donde se identifica la reducción del óxido de cobre y níquel mostrando un pico correspondiente a la reducción de los mismos con un desplazamiento de temperatura desde 330°C (para la muestra Si-Cu₃) a 345°C (para la muestra Si-Cu₃Ni) que se relaciona con la fuerza de interacción de los metales níquel y cobre con el soporte. Como se describió en el Capítulo 2, la muestra Si-Cu₃Ni fue sintetizada por dos métodos: *i*) la adición del cobre por la ruta de los atranos para la obtención de un material homogéneamente distribuido y *ii*) la adición de níquel sobre la muestra Si-Cu₃ por la técnica de impregnación. La presencia de cobre en el soporte ocasiona que las partículas de níquel posteriormente adicionados, disminuyan de tamaño por lo que su reducción del

níquel es más factible en comparación con la muestra Si-Ni (Figura No 3.13), encontrando así un pico equivalente a la reducción de ambos metales en el intervalo de temperatura experimental.

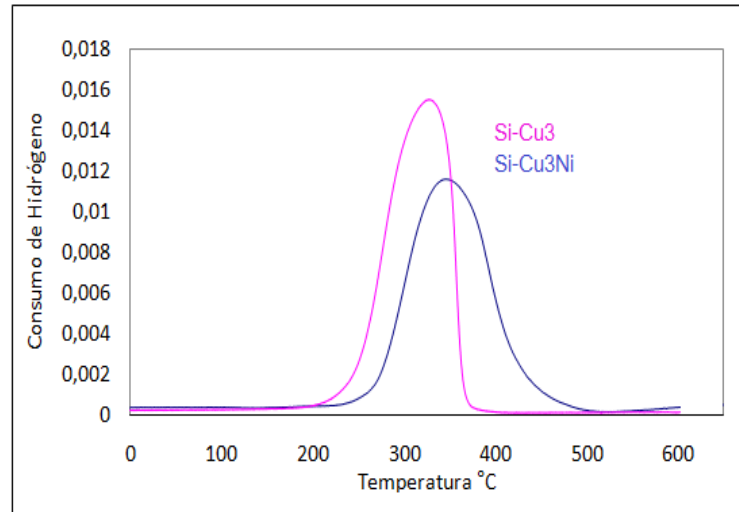


Figura No 3.18. Temperatura de reducción versus hidrogeno consumido para las muestras que contienen cobre y níquel en la matriz de sílice (Si-Cu3 y Si-Cu3Ni).

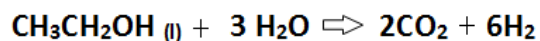
La formación de un solo pico de reducción es atribuida también a la formación de estructuras cristalinas pues tanto el cobre como el níquel tienen la misma estructura cristalina en estado metálico correspondiente a la estructura cúbica y debido a que la concentración de cobre (13,8%) es superior a la del níquel (2,6%) el níquel llega a insertarse en la estructura del cobre ocasionando una reducción simultánea de ambos metales y la disminución en la temperatura de reducción del níquel con respecto a la muestra Si-Ni, este efecto también es consecuencia de la baja interacción del metal níquel con el soporte, pues como se vio en los resultados UV-Vis para la muestra Si-Ni (Figura No 3.10), se llegaba a formar estructuras de níquel con índices de coordinación 4 y 6 que interactuaban fuertemente con el soporte y dificultaban su reducción (Figura No 3.13), este efecto se ve minimizado debido al ingreso de cobre que ahora interviene en la formación de estas estructuras disminuyendo la interacción del níquel con el soporte.

Las investigaciones realizadas por, Vizcaíno et-al, donde se ha estudiado la reducción de ambos metales (con contenido de níquel 7% y cobre 7%) soportados en sílicas comerciales y sintetizadas por el método de impregnación, han identificado dos picos de reducción que se encuentran en un intervalo de 180-300°C, el primero a 210°C

correspondiente a la reducción de cobre y el otro a 250°C correspondiente a la reducción del níquel, donde también se observa que los picos se encuentran sobrepuestos, este efecto es atribuido al bajo crecimiento cristalino del níquel debido a la presencia de cobre, por lo que la interacción del níquel con el soporte es menor y llega a reducirse en temperaturas menores⁸. Estos resultados difieren con los encontrados en este trabajo pues se identificó solo un pico de reducción para ambos metales.

3.2. Evaluación preliminar catalítica en el reformado de etanol con vapor

La reacción de reformado de etanol, es considerada como una forma alternativa de obtención de energía para el uso de pilas de combustible por la generación y transformación de gas hidrógeno, altamente aplicable tanto en la industria como a nivel domestico. Se basa en una reacción de formación de gas hidrógeno a partir de etanol en presencia de agua, donde la reacción estequiométrica (Capítulo 1, pag.) es:



Los productos principales buscados para la reacción de reformado de etanol son H₂ y CO₂ lo que corresponde a una selectividad en H₂ igual a 75% V/V y 25% V/V para el CO₂, esta relación permite evaluar los procesos de reacción. En varios estudios se han identificado una variedad de productos que dependen de la ruta de reacción (Figura No 1.13) que son dependientes de las condiciones de reacción, entre ellas y una de las más importantes las características del catalizador empleado.

3.2.1. Muestra Si-Ni

La muestra Si-Ni obtenida por la ruta de los atranos fue activada por un proceso de reducción con flujo H₂/Ar. La reacción catalítica fue desarrollada con una relación molar H₂O/EtOH igual a 8, con un muestreo de los productos generados de cada 15 minutos y un incremento de 50°C, iniciando el muestreo a una temperatura de 100°C, (Capitulo 2, pag 36).

Los resultados del proceso catalítico para la muestra Si-Ni (Tabla No 3.11 y Figura No 3.20) permiten identificar a: 350°C la presencia de H₂, CO₂, CO y CH₄ que son

productos de las reacciones de deshidrogenación de etanol (Reacción 2) y deshidratación (Reacción 5) ⁸⁻¹³ (Figura No 3.19), ambas rutas son favorecidas por el catalizador con níquel ⁹ y se identifican los productos CO, CH₄ y CO₂ debido a la ruptura de los enlaces C-C ocasionado por la presencia de níquel⁸⁻¹¹ conforme a investigaciones anteriores.

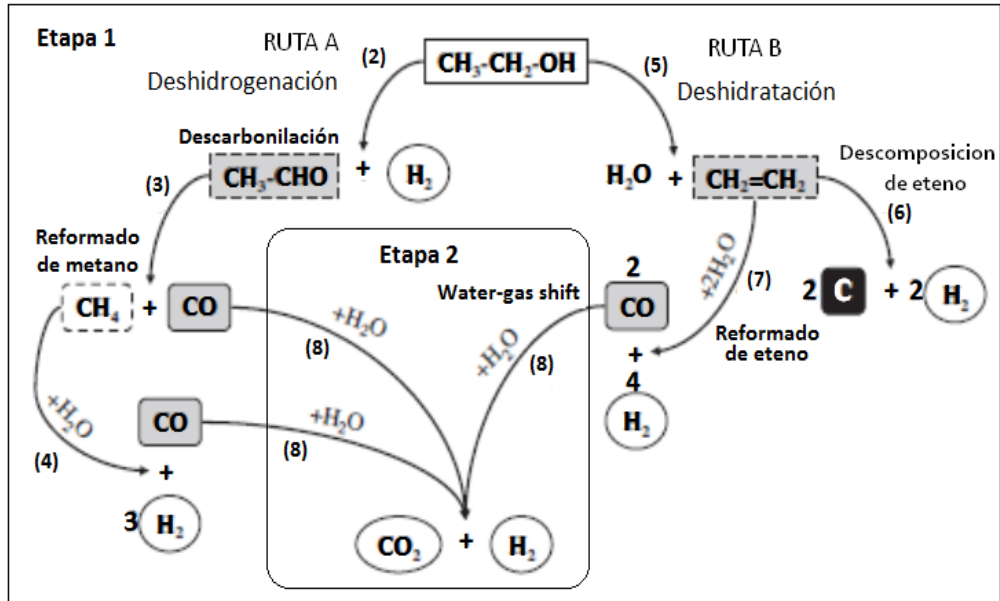


Figura No 3.19. Rutas de reacción del reformado de etanol: deshidrogenación y deshidratación ⁸

Tem°C	S CO ₂	S H ₂	S CH ₄	S CO	SCO ₂ /SH ₂	SH ₂ /SH ₂	SCH ₄ /SH ₂	SCO/SH ₂
100	0	0	0	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0
350	18	56.7	9.9	15.5	0.32	1	0.17	0.27
400	18.1	57	9.9	15	0.32	1	0.17	0.26
450	17.7	66.3	6.6	9.3	0.27	1	0.1	0.14
500	24.1	62.7	5.5	7.7	0.38	1	0.09	0.12
550	36.4	53.1	4.6	5.8	0.69	1	0.09	0.11

Tabla No 3.11. Selectividad de los productos gaseosos generados con respecto al incremento de temperatura y productos gaseosos producidos aplicando la muestra Si-Ni.

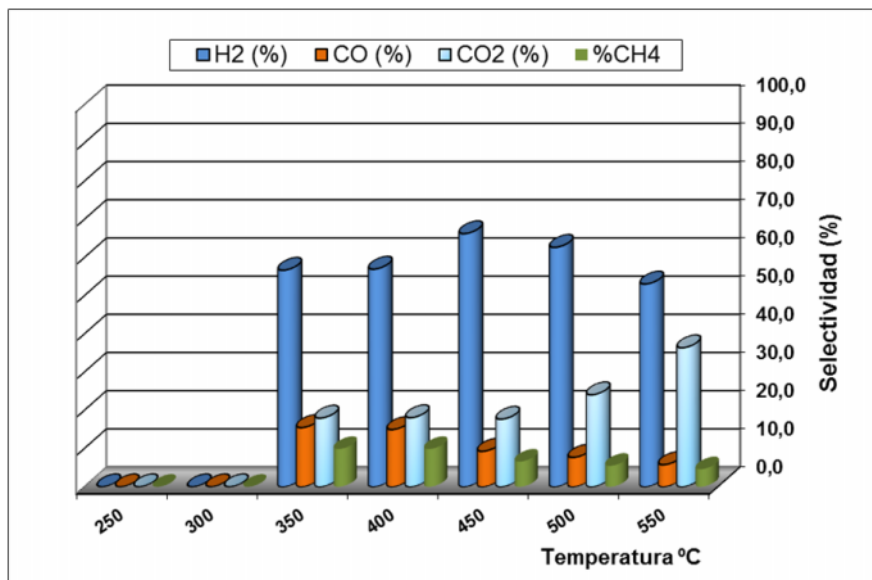


Figura No 3.20. Selectividad de productos gaseosos generados con respecto al incremento de temperatura y los productos gaseosos formado, usando la muestra Si-Ni.

Se observa en todo el proceso la presencia de H₂, CO, CO₂ y CH₄ lo que sugiere que la Etapa 1 (Reacciones 2, 3, 4, 5, 6 y 7) son tan favorecidas como la Etapa 2 (Reacción 8) y no se identificó eteno consistente con su rápida descomposición así mismo esta sugiere que el acetaldehído se descompone rápidamente característico con catalizadores de níquel⁹.

Conforme al incremento de la temperatura se observa que a temperaturas medias (400 °C -450 °C) se favorece la presencia de metano lo cual puede ser originado por un incremento de las velocidades de reacción de la Ruta A de deshidrogenación (Reacciones 2, 3 y 4) y la Ruta B de deshidratación (Reacciones 5, 6 y 7) donde se favorece la Ruta A. Por otro lado la reacción de reformado no parece ser favorecida dado que la concentración de metano incrementa en este rango de calentamiento.

A mayores temperaturas se observa un incremento sustancial de CO₂ con una ligera disminución de CO esto sugiere que la reacción de wáter gas shift (Reacción 8) se ve favorecida pero al mismo tiempo la reacción 6 que ocasiona el depósito de carbono empieza a envenenar al catalizador y desfavorecer la formación de los otros productos. Donde la proporción CO₂/H₂ es mayor, CO/H₂ y la relación CO₂/CO es

alta lo que sugiere que tanto la etapa 1 y 2 son favorecidas pero al etapa 2 (reacción de wáter gas shift) es la más favorecida.

3.2.3. Muestra Si-Cu1Ni

La muestra Si-Cu1Ni fue sintetizada por: la ruta de los atranos para la inserción de cobre con un contenido de 4,01% en la silica y el níquel con un porcentaje de 2,35% que fue adicionado por impregnación siendo reducida por flujo constante de H₂/Ar. como se describio en el Capitulo 2 pag 36, la relación molar de H₂O/EtOH empleada fue de 8.

Los resultados del proceso catalítico encontrados con el catalizador Si-Cu1Ni (Tabla No 3.12 y Figura No 3.21) permiten identificar a: 350°C la presencia de H₂, CO₂, CO y CH₄ que son productos de las reacciones de deshidrogenación de etanol (Reacción 2) y deshidratación (Reacción 5)⁸⁻¹³ (Figura No 3.19), ambas rutas son favorecidas por el catalizador con níquel⁹ y se identifican los productos H₂, CO, CH₄ y CO₂ debido a la ruptura de los enlaces C-C ocasionado por la presencia de níquel⁸⁻¹¹ conforme a investigaciones anteriores.

Tem°C	S CO ₂	S H ₂	S CH ₄	S CO	SCO ₂ /SH ₂	SH ₂ /SH ₂	SCH ₄ /S H ₂	SCO/SH ₂
100	0	0	0	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0
350	5.3	41.8	25.5	27.4	0.13	1.00	0.61	0.66
400	7.6	60.2	15.7	16.4	0.13	1.00	0.26	0.27
450	8.1	63.6	14.4	13.9	0.13	1.00	0.23	0.22
500	7.4	58.3	15.2	19.1	0.13	1.00	0.26	0.33
550	7	55.1	16.8	21.1	0.13	1.00	0.30	0.38

Tabla No 3.12. Selectividad de productos gaseosos generados, con respecto al incremento de temperatura usando Si-Cu1Ni.

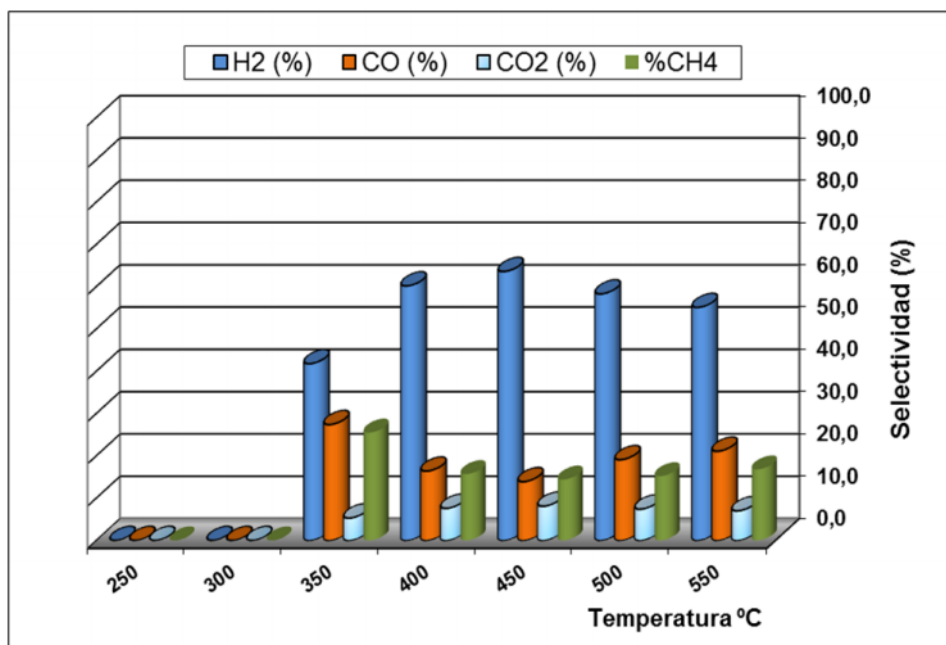


Figura No 3.21. Selectividad de los productos gaseosos generados, con respecto al incremento de temperatura, usando como catalizador la muestra Si-Cu1Ni.

Los resultados encontrados muestran que tanto las etapas 1 (Reacciones 2, 3, 4, 5, 6 y 7) y la etapa 2 (Reacción 8) que se encuentran graficados en la Figura No 3.19, se ven favorecidas por la presencia de níquel, pues este metal favorece la ruptura de los enlaces C-C que es consistente con reportes bibliográficos⁹⁻¹³. La relación CO_2/H_2 es constante y el comportamiento tanto de CH_4 como CO tienen un comportamiento constante frente al incremento de temperatura reportando valores medios casi constantes en la selectividad de CO , CH_4 y CO_2 no apreciándose cambios sustanciales.

No se ha identificado eteno ni acetaldehído consistente con su rápida descomposición característica de la presencia de níquel, pues estas descomposiciones se realizan en velocidades elevadas.

La Ruta A y Ruta B mantiene velocidades de reacción constantes, pero el H_2 llega a un máximo a temperatura 450°C (66,3 % de selectividad) posteriormente disminuye en alguna medida conforme al incremento de temperatura esto sugiere que existe cierto nivel de envenenamiento consistente a la presencia de níquel.

3.2.2. Muestra Si–Cu 3 Ni:

Esta muestra Si–Cu₃N fue sintetizada por: la ruta de los atranos para la síntesis de silico-cupratos y el níquel por impregnación, el contenido de los metales en el soporte son 13,8% de cobre y 2,6% de níquel, la misma fue reducida con flujo de H₂/Ar y empleando una relación molar de H₂O/EtOH igual a 8. Los resultados experimentales encontrados se encuentran tabulados en la Tabla No 3.13 y graficados en la Figura No 3.22

Tem°C	S CO ₂	S H ₂	S CH ₄	S CO	SCO ₂ /SH ₂	SH ₂ /SH ₂	SCH ₄ /S H ₂	SCO/SH ₂
100	0	0	0	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0
350	0	54	16.5	29.5	0	1.00	0.31	0.55
400	0	68.7	10.7	20.6	0	1.00	0.16	0.30
450	0	58.4	15.6	26	0	1.00	0.27	0.45
500	0.7	64.5	11.3	23.5	0.01	1.00	0.18	0.36
550	1.1	68	13	17.8	0.02	1.00	0.19	0.26

Tabla No 3.13. Selectividad de los productos gaseosos producidos con respecto al incremento de temperatura y los productos formados, usando el catalizador Si-Cu₃Ni.

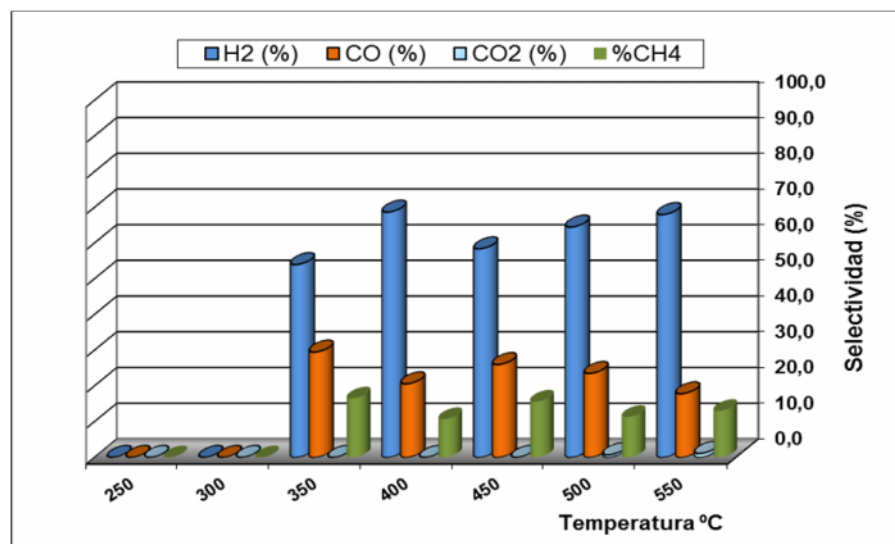


Figura No 3.22. Selectividad de los productos gaseosos generados empleando Si-Cu₃Ni.

Se ha observado en el proceso la formación de: CO, H₂ y CH₄. Se observa en la Tabla No 3.13 que la selectividad en CO₂ se hace nula siendo la selectividad de los otros productos casi constante, esto sugiere que la Etapa 1 (Reacciones 2, 3, 4, 5, 6, y 7) es altamente favorecida frente a la Etapa 2 (Reacción 8) consistente con el elevado contenido de cobre⁸.

Con el incremento de la temperatura se observa la formación de CO, CH₄ y H₂ consistente con los procesos de la Ruta A (Reacciones 2, 3 y 4) y la Ruta B (Reacciones 5, 6 y 7) que ocurren pero estos procesos concluyen en la formación de CO no ocurriendo la reacción de water gas shift (Reacción 8).

Con el incremento de la temperatura no se observa una disminución de la selectividad del H₂ teniendo un valor medio de 62% aproximadamente, esto sugiere que el catalizador al tener altos contenidos de cobre con relación al níquel casi no presenta envenenamiento.

3.2.4. Resultados comparativos entre las muestras Si-Ni y Si-Cu₃Ni

Comparando el proceso catalítico entre los catalizadores Si-Ni y Si-Cu₃Ni:

Se observa que para el caso de la Etapa 2 que corresponde a la reacción de water gas shift (Reacción 8) es completamente desfavorecida por el incremento de cobre en el catalizador, esto es consistente con la ausencia de CO₂ en los productos obtenidos con el catalizador Si-Cu₃Ni (Figura No 3. 23).

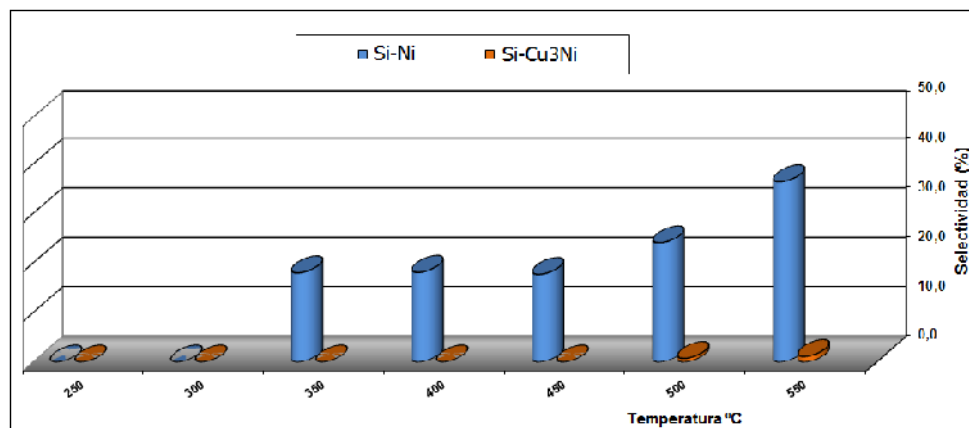


Figura No 3.23. Selectividad de CO₂ con las muestras de Si-Ni y Si-Cu₃Ni

Se observa que en ningun caso se tiene la presencia de etileno, lo que ha sugerido que tampoco se tiene la presencia de altos contenidos de acetaldehido esto sugiere que la descomposicion de estos productos intermedios es violenta.

Se identifico que en ambos casos, tanto para el catalizador Si-Ni y Si-Cu₃Ni se favorece la formación de CO (Figura No 3.24), pero para el catalizador el Si-Cu₃Ni la selectividad en CO es mayor que para Si-Ni favoreciéndose los productos tipo gas de síntesis (CO y H₂) con el catalizador con alto contenido de Cobre (relación SCO/SH₂ de 0,39 para el catalizador Si-Cu₃Ni y 0,20 para el de Si-Ni).

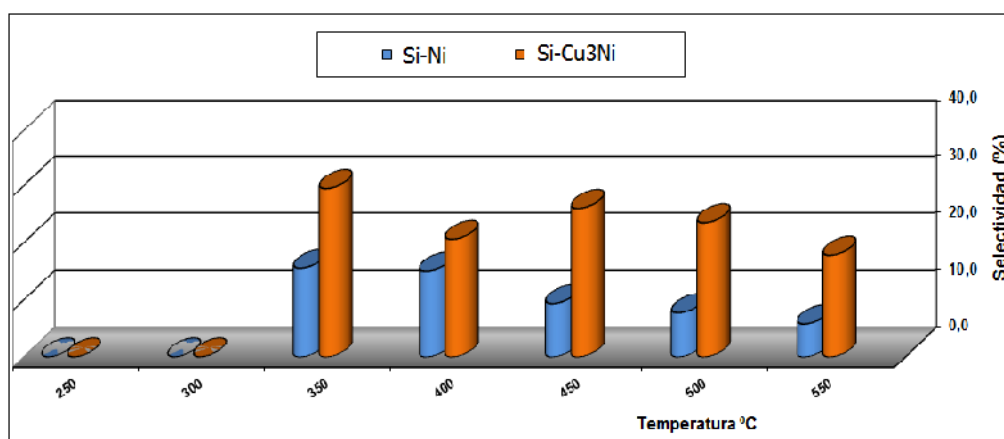


Figura No 3.24. Selectividad de CO resultantes de las muestras Si-Ni y Si-Cu₃Ni.

También se ha observado que la presencia de cobre favorece una disminución del envenenamiento del catalizador, esto es consistente con el comportamiento de las selectividades del H₂ para ambas muestras Figura No 3.25 donde se observa que a altas temperaturas (500 – 550 C) en el catalizador Si-Ni existe una disminución en la selectividad de H₂ a diferencia del catalizador con alto contenido en cobre donde el hidrogeno producido es casi constante. Este comportamiento se debe a que el dopaje con cobre en la primera etapa del proceso de síntesis del catalizador evita la generación de macropartículas grandes de Ni⁰, dado que este elemento, que ha sido introducido por impregnación, se dispersa en la estructura cristalina del metal Cu⁰ en el proceso de reducción evitándose la formación de partículas de Ni⁰ grandes que suelen ser centros de envenenamiento⁸.

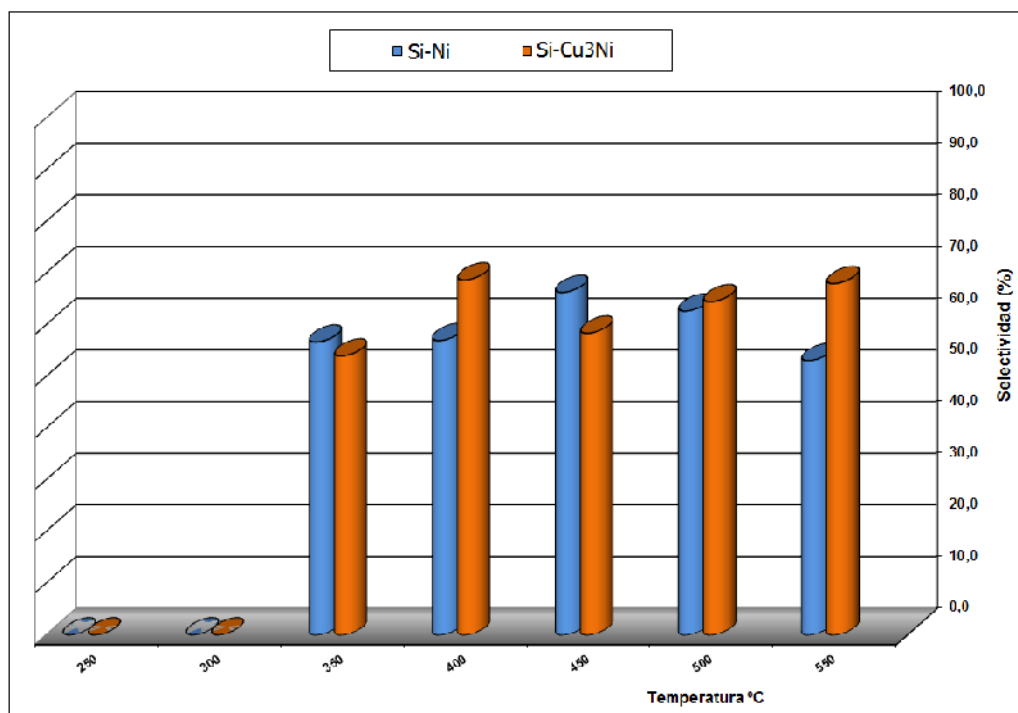


Figura No 3.25. Selectividad de H₂ con las muestras de Si-Ni y Si-Cu₃Ni

3.3. Referencias Bibliográficas:

1. S. Cabrera, Química de medios organizados para la obtención de nuevas aluminas, aluminosilicatos y ALPOs mesoporosos con tamaño de poro modulable. Tesis para obtener el título de Dr. en Ciencias 1999, 17-18.
2. Jamal El Haskoiri. Materiales mesoporosos ternarios. Control de la estabilidad de la pared inorgánica. Tesis para obtener el título de Dr. En ciencias, 2000, 19-20
3. Orlando Prieto Estudio teórico experimental de la reacción de hidrólisis del Si(OCH₂CH₂N) (silatrano), como precursor ideal de procesos Sol-Gel, tesis de licenciatura presentada en la carrera de Ciencias Químicas en Octubre 2002.
4. J. Gonzales Hernandez, J. Perez Robles, F. Ruiz, J. Martínez. Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por Sol-Gel: Revisión. Superficies y vacío. Vol 11, 2000.
5. M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. Catalysis Today 77 (2002) 225–235.
6. Jose Maria Fernandez Navarro. El vidrio. Consejo de investigaciones científicas instituto de cerámica y vidrio. Madrid 1985, 491-492,493

7. A. Infantes Molina, J. Merida-Robles, P. Braos-Garcia, E. Rodríguez-castellon, E. Finocchio. G. Busca, P. Maireles-torrez and A. Jiménez-López. Níkel supported on porous sílica as catalysts for the gas-phase hydrogenation of acetonitrile. *J. Of Catalysis*. 2004, 479-488.
8. J.A. Vizcaíno, A. Carrero, J. A. Calles. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni Supported catalysts. *International journal of hydrogen energy*. 2007, 1450-1461.
9. A. Carrero, J. A. Calles, A. I. Vizcaino, Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysis prepared by direct synthesis and impregnation. *Applied Catalysis*. 2007, 82-94.
10. Athanasios N. Fatsikostas, Xenophon E. Verykios. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *Journal Catalysis*. 2004, 439-452.
11. Fernando Mariño, Graciela Baronett, Matías Jobbagy, Miguel Laborde. Cu-Ni-K/ Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming. Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction. *Applied Catalysis*. 2003, 41-54
12. V.Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos. Oxidate reforming of Biomasa ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis today*, 2002, 141-144.
13. Narcis Homs, Jordi Llorca, Pilar Ramirez. Low temperature steam-reforming of ethanol over ZnO supported Ni and Cu catalyits. *Catalysis today*.2006, 361-366.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO 4.

Conclusiones y recomendaciones

1. A partir de este trabajo y los resultados obtenidos en la etapa de caracterización de los materiales sintetizados, se llega a las siguientes conclusiones:

- La aplicación de agentes direccionales en la etapa de síntesis tal como el CTAB, establece la formación de materiales de estructura hexagonal con elevadas superficies, es así que se alcanzó para la sílica mesoporosa un valor de $1266\text{m}^2/\text{g}$, tamaño de poro de 25 \AA y un volumen de poro de $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- El níquel adicionado en la matriz de sílica exhibe dos tipos de interacciones con el soporte a consecuencia de los números de coordinación del níquel correspondientes a 6 y 4, por lo que el níquel permanece en la superficie de la sílica y penetra dentro de la estructura rompiendo paredes que consecuentemente ocasionan la disminución del ordenamiento hexagonal y una disminución considerable de la superficie del material resultante.
- Mediante la ruta de los atranos y uso de surfactantes se llega a obtener materiales de elevadas superficies y con elevada distribución de un agente dopante dentro de un soporte, estos factores disminuyen a medida que la concentración de dopante incrementa, por lo que en las muestras Si-Cu se identifican zonas con microdominios cristalinos correspondientes a la estructura monoclinica del óxido de cobre que están homogéneamente distribuidos en el soporte y estos crecen con la concentración de cobre.
- Mediante la ruta de los atranos se llega a dopar sílicas con contenidos de dopante que muestran valores experimentales muy próximos a los teóricos, por lo que esta técnica es recomendable para la síntesis de materiales catalíticos con una concentración de dopante más precisa.
- Mientras menor sea la concentración un dopante en un soporte, agregado por la ruta de los atranos, la distribución y la fuerza de interacción del dopante con el soporte incrementa, por lo que la energía necesaria para realizar una etapa de reducción incrementa a medida que la concentración del dopante disminuye, como se encontró en las muestras de composición Si-Cu.

- La dispersión de níquel en la matriz de sílica en los catalizadores con cobre, incrementa como consecuencia de la presencia de cobre inicial que evita la formación de macropartículas de níquel por lo que su reducción alcanza a valores menores de temperatura, donde el níquel metálico (estructura cúbica) se encuentra disperso en la estructura cristalina del cobre metálico (estructura cubica) formado en el proceso de reducción.
 - Las superficies de los materiales Cu/SiO₂ disminuyen ligeramente con la impregnación de Ni en la obtención de Ni-Cu/SiO₂, esto es debido a la baja interacción del níquel con el precursor Cu/SiO₂ por causa de la presencia del cobre por lo que el Ni ya no puede penetrar fácilmente en la matriz de sílica.
2. Los resultados obtenidos mediante las pruebas preliminares aplicando los catalizadores sintetizados se concluye:

Para el catalizador Ni/SiO₂:

- La presencia de níquel favorece las reacciones de deshidrogenación, deshidratación y las reacciones de formación de gas de síntesis, identificadas como la etapa 1 de reacción, así mismo este metal favorece fuertemente la transformación del CO a CO₂ en presencia del agua (reacción de wáter gas shift), identificada como etapa 2.
- La selectividad en hidrogeno alcanza un valor máximo de 66% a 450°C por lo que se confirma la buena actividad del níquel como catalizador en la reacción de reformado de etanol produciéndose las rutas de deshidrogenación (ruta A) y deshidratación (ruta B) hasta llegar a formar CO₂
- El envenenamiento de catalizadores ocurre fundamentalmente por la reacción de descomposición de eteno la cual produce el depósito de carbono en la superficie el cual disminución la selectividad de hidrógeno a altas temperaturas (500–550°C).

Para los catalizadores Ni – Cu/SiO₂:

- El incremento de cobre en el material catalítico disminuye la reacción de descomposición de eteno favoreciendo un menor envenenamiento del catalizador.
- El contenido de Cu en los catalizadores desfavorece la reacción de water gas shift evitándose en el caso extremo la generación de CO₂.

Finalmente, la comparación de la actividad catalítica para los catalizadores Ni/SiO₂ y Ni – Cu/SiO₂ muestra que:

- El catalizador de Ni es altamente efectivo para la reacción de reformado de etanol, pero se produce un alto envenenamiento por lo que la actividad es disminuida a altas temperaturas, la incorporación de altos contenidos de Cobre promueve un buen comportamiento catalítico para la obtención de gas de síntesis a partir de alcoholes, favoreciendo una disminución del envenenamiento del catalizador.
- El control de la cantidad de cobre en estos catalizadores permite generar productos intermedios que sacrificando en cierta medida su actividad hacia la reacción de reformado de etanol se favorezca un control adecuado del envenenamiento (Caso del SiCu1Ni).

Recomendaciones

- La muestra Si-Ni ha mostrado una buena selectividad en la formación de hidrógeno y CO₂; sin embargo, la formación de carbono en la superficie del material hace que el catalizador tenga un tiempo de vida muy corto, por lo que sería recomendable realizar estudios con el objetivo de eliminar la formación de carbono y favorecer el reformado de etanol.
- Se han observado que la presencia de cobre favorece la actividad del catalizador evitando la deposición de carbono, pero conduce la reacción para la formación de gas de síntesis, por lo que se sugiere que se realicen investigaciones en función a la relación Ni/Cu para la optimización del catalizador en su comportamiento para el reformado de etanol.
- Se ha visto que la presencia de altas concentraciones de cobre favorecen la formación de gas de síntesis, en este contexto sería recomendable continuar los estudios de materiales de esta composición agregando un nuevo dopante el cual favorezca la reacción de reformado de metano, el cual está todavía presente entre los productos, para alcanzar un óptimo rendimiento en el proceso de formación de gas de síntesis.

APENDICE

APENDICES

A.1 SISTEMA PARA LA DETERMINACION DE TPR-H₂

El sistema usado para la determinación de las temperaturas de reducción de los metales, fue diseñado con el objetivo de determinar las variables de tratamiento de un catalizador en procesos de quimisorción¹. El diagrama del sistema se muestra a continuación en la Figura No A.1.

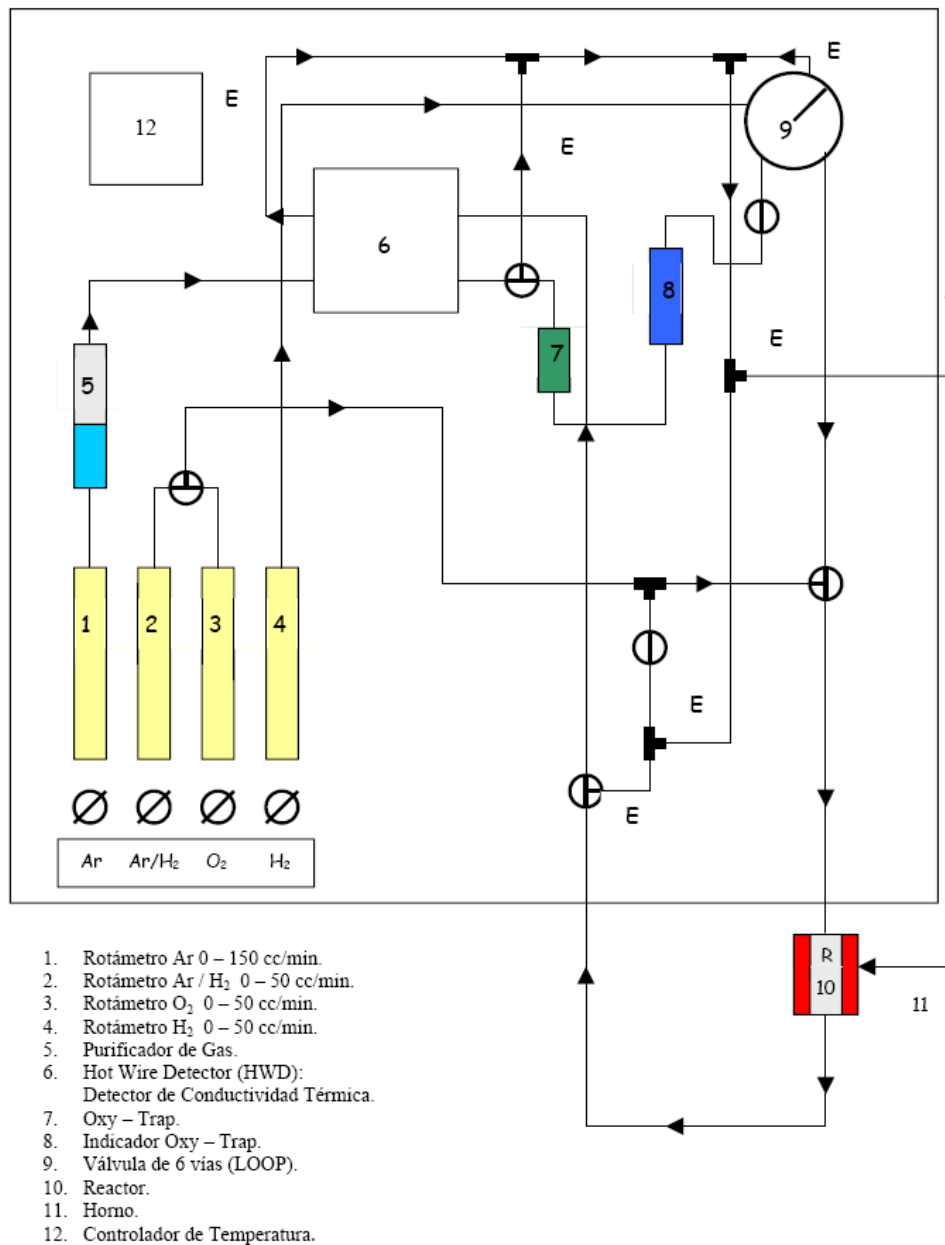


Figura No A.1. Diagrama del sistema usado para la determinación de quimisorción de gases en la superficie de catalizadores que contienen metales nobles 1.

El sistema usado, fue montado en instalaciones de la Universidad de Chile en la ciudad de Santiago, en el departamento de Catálisis y Energía de la facultad de Ingeniería, esta ensamblado con los siguientes equipos:

- **Reactor 10:** Esta constituido por un tubo en U donde se introduce el catalizador, sobre un lecho de lana mineral 1
- **Unidad de calentamiento 11 Y 12:** Este esta basado en un horno cilíndrico de alúmina y un controlador de temperatura mediante termocuplas que deben colocarse a la altura del lecho donde se encuentra el catalizador1
- **Circuito de cañerías y flujómetros 1, 2, 3, 4:** Se usaron cañerías y flujómetros que permiten el ingreso de gases en el sistema y un flujómetro manual para la medición de los flujos de salida de los gases.
- **Loop 9:** Esta es una válvula que permite el ingreso de un volumen definido de gas par su quimisorción sobre al superficie del catalizador.
- **Detector de conductividad térmica 6:** Esta opera con un inscriptor para medir la diferencia existente entre las corrientes de entrad y salida de los gases, aplicado para el consumo de hidrogeno.
- **Unidad de purificación de gases:** Para lograr que las corrientes de gases sean puras, se colocan trampas de agua y alcohol.
- Se ha visto también que este sistema no fue diseñado solo para al determinación de quimisorción de gases sobre materiales sólidos, sino también con el objetivo de poder aplicar este mismo sistema, para la determinación de la Temperatura de Reducción Programada de metales en estado oxidado El diagrama general del equipo es mostrado mas adelante en la Figura A.2

Sistema de tratamiento de Catalizadores TPR-H₂

Este sistema consta de las siguientes partes, que describimos a continuación:

- **Reactor (R):** Este consiste en un tubo de cuarzo en U, con un largo de 50cm y un diámetro interno de 1,0 cm, que se conecta a secciones de vidrio pyrex. En

su interior se introduce un soporte mecánico de lana mineral que se ubica al centro del reactor. 1

- **Unidad de tratamiento de Control de Temperatura (PCT):** Este consiste en un horno cilíndrico de alúmina no conductora que tiene un diámetro interno de 70mm y una altura de 240mm y un programador y controlador de temperatura para termocuplas, que envía pulsos de corriente al horno y establece velocidades de calentamiento constantes que son registrados por la termocupla que se encuentra a la misma altura del lecho catalítico. 1
- **Circuito de cañerías y flujómetro (F1, F2, F3):** Este circuito es de 1/8 de diámetro y 3 flujómetros digitales, los cuales cumplen la función de controlar el paso de gases al sistema y además a la salida de los gases se encuentra un flujómetro manual que consta de un tubo graduado para encontrar los flujos de los gases salientes; F1 permite el paso del gas portador helio (He); F2 permite el paso de gases Ar/H₂ o H₂/CO y F3 fija el flujo de O₂. 1
- **Unidad purificadora de gases (P1, P2):** Para evitar que el gas portador ingrese al reactor con impurezas, esta consiste en un trampa de hidrocarburos y agua (P1) y una trampa de gas oxígeno (P2), estas se ubican después del tanque una tras otra, como se observa en la Figura A.2.
- **Detector de conductividad Térmica (Celda):** Esta celda, opera conjuntamente con un inscriptor de marca Perkin Elmer y su función es la de medir las corrientes de entrada y salida de los gases, determinando el consumo de gas hidrógeno (H₂). Esta está compuesta por 4 filamentos de tungsteno dos en la entrada y dos en la salida, que detectan una diferencia entre las corrientes entrante y saliente, para posteriormente ser traducida como picos de consumo de hidrógeno, que son registrados por el inscriptor

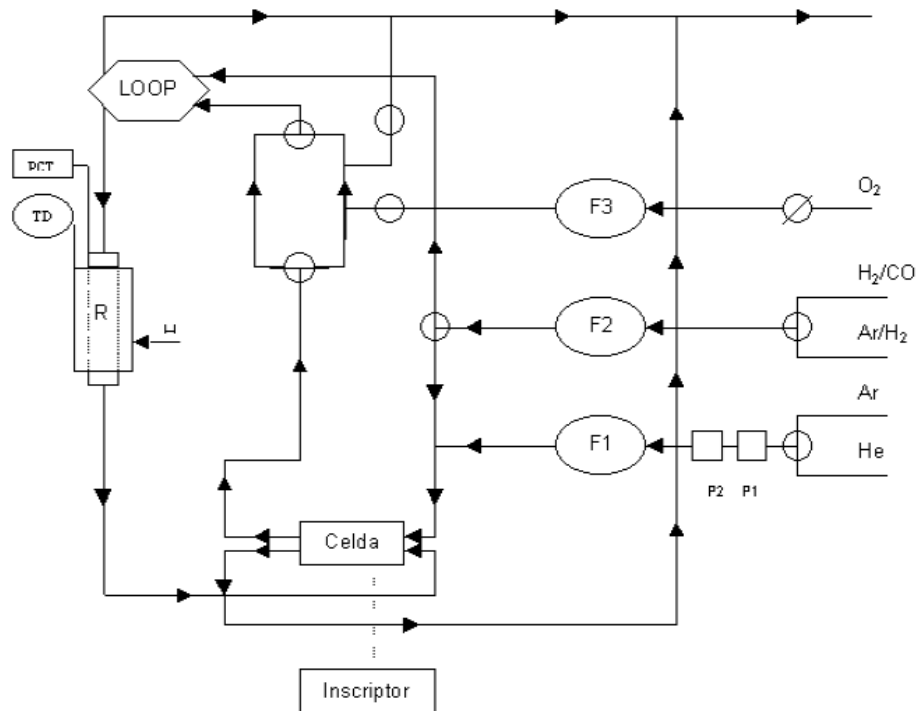


Figura No A.2. Diagrama esquematizado del sistema aplicado para la determinación de TPR con flujo de H_2 , en la determinación de la temperatura de reducción programada para catalizadores¹.

La muestra a ser tratada debe cumplir con una etapa de Pre-tratamiento y Tratamiento:

- **Pre-tratamiento:** El objetivo de esta etapa es de eliminar a través de calentamiento y flujo de oxígeno, las impurezas que pueden encontrarse en la superficie de la material y asegura que los óxidos de la muestra se encuentren en estado oxidado, para su posterior reducción.
- **Tratamiento:** Esta etapa consiste en un calentamiento paulatino de sobre la muestra y con flujo de argón y gas hidrogeno. El ascenso de temperatura esta graduado a $10^\circ/\text{min}$ hasta una temperatura máxima de 600°C , lo que hace esta etapa de Tratamiento tenga una duración de 60 minutos.

El sistema descrito anteriormente, fue desarrollado como tema de tesis por el estudiante Díaz, en la universidad mencionada anteriormente, una fotografía de la misma es mostrada a continuación en la Figura A.3.



Figura A.3. Fotografía del sistema usado para la determinación de TPR, montado en la Universidad de Chile- departamento de Catálisis y energía en la Facultad de Ingeniería

A.2. SISTEMA PARA LA EVALUACION DE CATALIZADORES EN EL REFORMADO DE ETANOL

El sistema fue desarrollado con la finalidad de medir la actividad catalítica de los catalizadores en las reacciones de reformado de etanol y reformado de metanol, un esquema de del sistema se muestra en la Figura A.4 que se observa mas adelante, esta misma esta constituida por:

- **Reactor R:** Es un horno de alúmina de dimensiones de 70mm de diámetro y una altura de 240mm y un programador y controlador de temperatura para termocuplas P2 y C2. En el interior de este, se encuentra un tubo pyrex de 50cm y un diámetro interno de 1,0 cm, que se conecta en la parte superior a la entrada de gases y en la parte inferior a la salida de los productos. En la parte media del tubo de pirex, se encuentra sobre un lecho mecánico de lana mineral, el catalizador y a la misma altura se encuentra una termocupla conectada a un controlador C2 y programador de temperatura P2.

- **Flujómetro y calentador F4, P1:** F4 es un flujómetro de inyección que inserta la mezcla líquida (alcohol y agua) al interior del sistema y P1 es un controlador y programador de temperatura. Ambos se encuentran en la salida de la mezcla líquida, para llevar a ambos compuestos a fase gaseosa e ingresen al reactor R.
- **Flujómetros F1, F2 y F3:** Estos regulan el paso de los gases H₂, He/Ar y N₂ al interior del sistema. F1 tiene la finalidad de controlar el paso de gas He al interior del sistema, como gas portador que arrastra a la mezcla en gases al reactor; también está conectada al cromatógrafo C.G, el cual requiere de este gas como gas portador en la lectura de resultados. F2 está conectado a un tanque de que contiene una mezcla de gases H₂/Ar, para realizar el pretratamiento de reducción en las muestras antes de iniciar la evaluación catalítica. F3 controla el paso de gas N₂ al sistema y es usado como gas de arrastre de los gases reactivos hacia el reactor R.
- **Trampas para líquidos T1, T2 y T3:** El objetivo de estas, es la de retener los productos condensables formados y los reactivos sin reaccionar tales como agua etanol sin reaccionar y otros productos en esta vapor. La primera (T1) consiste en un baño de agua; la segunda (T2) consiste en un baño de agua y alcohol y (T3) la tercera consiste en una mezcla de alcohol y nitrógeno líquido.
- **Cromatógrafo de gases C.G:** La marca de este equipo es Autosystems XL Perkin Elmer, con un detector TDC. Este sistema se encuentra conectado a flujo de helio como gas portador al interior del mismo y tiene por objetivo la determinación de las concentraciones de los productos gaseosos no condensables formados en la reacción. Su calibración se realizó mediante el uso de gases patrón de Scott Specialty Gases. Los detalles de su calibración son importantes para la determinación de la concentración de productos generados, debido a que los resultados obtenidos serán posteriormente transformados a volúmenes salientes y flujos molares. Para posteriormente determinar la fracción de etanol transformada a gas H₂. El detalle sobre el modo de cálculo se mostrará a continuación, mediante un ejemplo, en los Apéndices.
- **Flujómetro F5:** Este consiste en un tubo de vidrio pirex que se encuentra a la salida del sistema y nos da la información del flujo de productos salientes del

sistema que nos da un criterio de la cantidad de gases generados en la reacción y son datos importantes para el cálculo de productos generados.

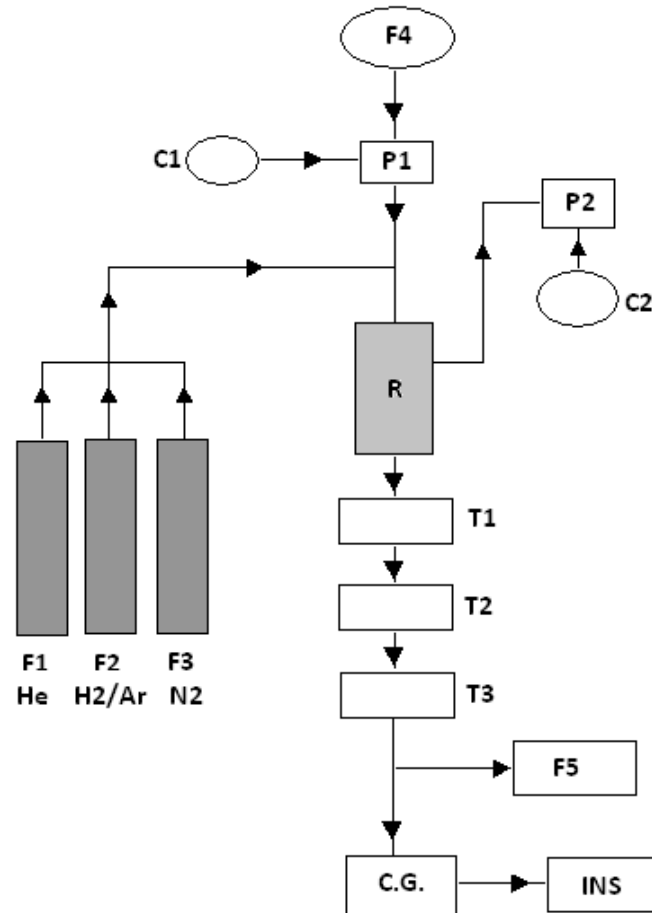


Figura No A.4. Esquema de funcionamiento y componentes del sistema aplicado para la evaluación de catalizadores en el Reformado de etanol.

- **Inscriptor (IND):** El inscriptor marca Perkin Elmer, tiene como finalidad de representar los resultados obtenidos en el cromatógrafo de gases C.G y representarlos como picos, que representan la concertación de productos resultantes del proceso realizado.

A continuación mostramos en la Figura A.5 se observa una fotografía del sistema que fue ensamblado y calibrado en instalaciones de la Universidad de Chile en la ciudad de Santiago, en el departamentito de Catálisis y energía de la facultad de Ingeniería.

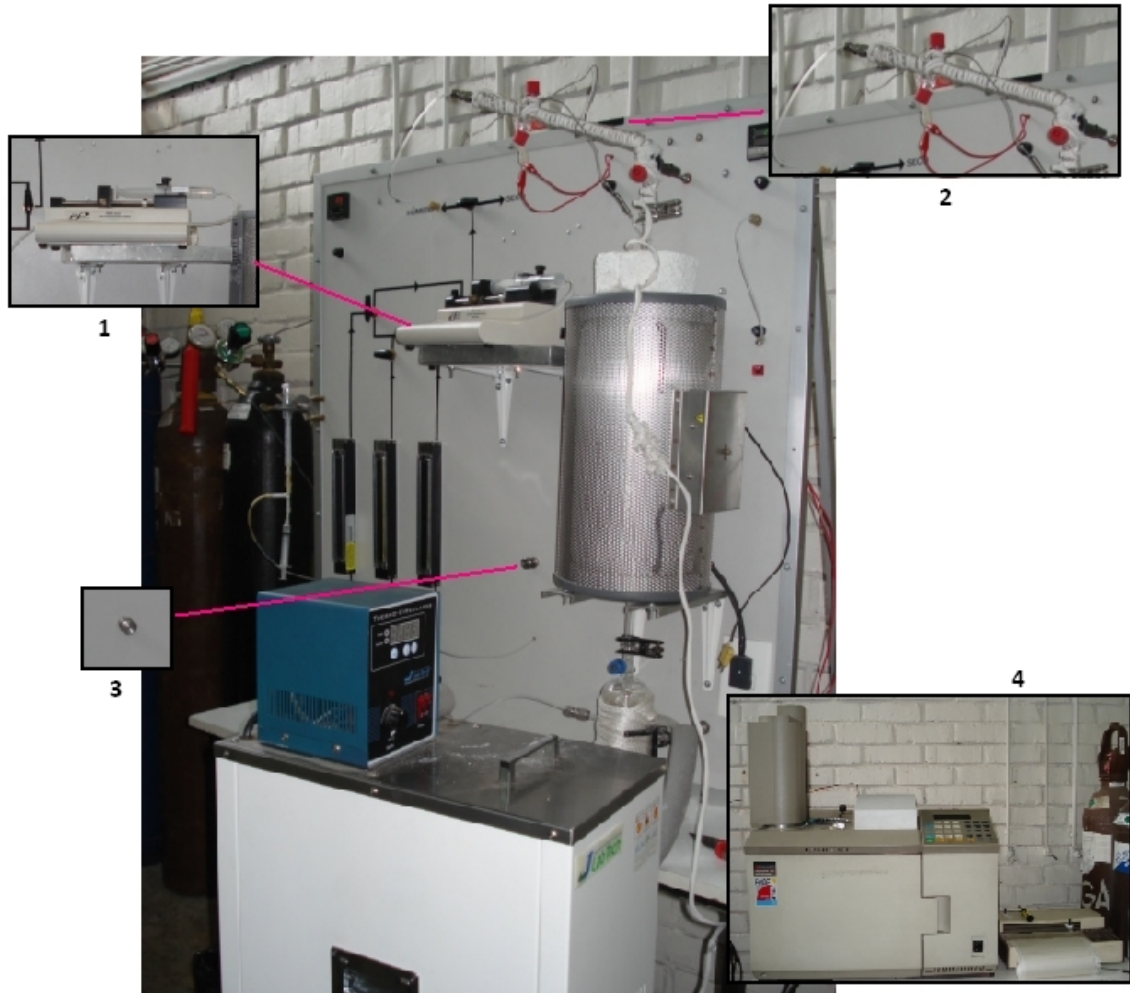


Figura No A.5. Fotografía del sistema montado en la universidad de Chile- Departamento de Catálisis y Energía: (1) Flujo metro que inserta la muestra líquida en el sistema; (2) sistema por el cual la muestra líquida es llevada al estado gaseoso por calentamiento; (3) Punto de muestreo; (4) cromatógrafo y transcriptor.

Al proceso de evaluación le antecede un pretratamiento de la muestra ambos son detalladas a continuación:

- **Pretratamiento.** Este consiste la activación del catalizador, el cual debe someterse inicialmente a reducción, mediante flujo de Gas hidrogeno con un incremento paulatino de temperatura que llega hasta los 500°C y se mantiene constante durante 3 horas, para posteriormente enfriarla hasta temperatura ambiente y proceder al proceso de evaluación catalítica de un determinado material.

- **Tratamiento y muestreo:** Esta etapa consiste aplicar gases inertes tales como nitrógeno o Helio en el sistema, que sirven como gases portadores que arrastran los productos sin alterar su composición. El calentamiento paulatino del sistema se realiza por 50°C/15min, puntos en los cuales deben determinarse los flujos salientes de los productos y el muestreo se realiza mediante inyección mecánica al cromatógrafo de gases.

A.3. Referencia bibliográficas:

1. Francisco Javier Díaz Trincado. Efecto de la variable de pre tratamiento sobre la dispersión de catalizadores Rh/SiO₂. Tesis para obtener el grado de ingeniero químico. 2001

ANEXOS

ANEXOS

En esta parte detallamos el modo de cálculo realizado para llegar de los resultados obtenidos por el cromatógrafo de gases hasta llegar los flujos molares de los productos gaseosos identificados, resultados que fueron reportados en el capítulo 3.

An.1. Metodología de cálculo:

Con la finalidad ya mencionada, iniciamos con los datos de calibración del cromatógrafo, con los cuales se construye una recta de calibración el cual consta de una pendiente para cada uno de los gases analizados (H_2 , CO, CO_2 , y CH_4). Mediante los resultados encontrados, para cada caso, se identifican alturas, anchos de picos y las pendientes de cada recta que están tabulados en la Tabla No An.1.

Gas	Pendientes	Base (mm)
CO_2	0,5862	1
H_2	4,6262	2
CH_4	0,0896	9
CO	0,0809	12,5

Tabla No An.1. Valores obtenidos de las pendientes de concentración, en la calibración del cromatógrafo.

Cada pico se encuentra en posiciones específicas, lo que facilita la identificación posterior de cada producto generado. Con los datos en la tabla anterior y las alturas de los picos encontrados que están tabulados en la Tabla No An.2.

Flujo saliente (ml/min)	Temperatura (°C)	CO_2 mm	H_2 mm	CH_4 mm	CO mm
92	100	0	0	0	0
90	150	0	0	0	0
93	200	0	0	0	0
94	250	0	0	0	0
92	300	0	0	0	0
95	350	2	0,4	0,8	1
95	400	5	1	2	2,4
100	450	11,8	2,8	3,2	5,2
103	500	19,4	3,2	3,2	5,2
105	550	23,8	2,2	2,2	2,2
106	600	24,2	1,6	1,6	3,4

Tabla No An.2. Alturas de los picos formados con el incremento de temperatura en mm, usando la muestra Si-Ni

Para cada muestra identificamos el volumen al que corresponden, de la siguiente manera: el área de cada pico representa un volumen de gas producido, es decir el área de cada pico multiplicada por la pendiente encontrada, equivale al volumen de gas generado, así llegamos a formar la Tabla No An 3, con los datos resultantes de la muestra Si-Ni:

Flujo saliente (ml/min)	Temperatura (°C)	CO ₂ μL	H ₂ μL	CH ₄ μL	CO μL
92	100	0	0	0	0
90	150	0	0	0	0
93	200	0	0	0	0
94	250	0	0	0	0
92	300	0	0	0	0
95	350	0,5862	1,85048	0,32256	0,505625
95	400	1,4655	4,6262	0,8064	1,2135
100	450	3,45858	12,95336	1,29024	1,822025
103	500	5,68614	14,80384	1,29024	1,82025
105	550	6,97578	10,17764	0,88704	1,112375
106	600	7,15164	7,40192	0,64512	1,719125

Tabla No An.3. Volúmenes de gases producidos en la reacción transformados a través de los resultados obtenidos de la calibración del cromatógrafo

La selectividad de los gases identificados, con respecto a los productos gaseosos encontrados, está dada por:

$$S_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{V_{CH_4} + V_{H_2} + V_{CO} + V_{CO_2}} \times 100$$

$$S_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{CH_4} + V_{H_2} + V_{CO} + V_{CO_2}} \times 100$$

$$S_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{CH_4} + V_{H_2} + V_{CO} + V_{CO_2}} \times 100$$

$$S_{CO} = \frac{V_{CO}}{V_{CH_4} + V_{H_2} + V_{CO} + V_{CO_2}} \times 100$$