

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**RELACIÓN ENTRE LA MOVILIDAD DE OXÍGENO Y LA ACTIVIDAD  
CATALÍTICA EN EL REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR  
OXIDATIVO**

**César Andrés Rodríguez Monroy**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2017



# RELACIÓN ENTRE LA MOVILIDAD DE OXÍGENO Y LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL REFORMADO DE ETANOL CON VAPOR OXIDATIVO

**César Andrés Rodríguez Monroy**  
Químico

Monografía Magistral presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias-Química**

Director:  
Rafael Alberto Molina Gallego  
Químico Ph.D.

Línea de Investigación:  
Catálisis heterogénea  
Grupo de Investigación:  
Estado Sólido y Catálisis Ambiental



Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2017

## Agradecimientos

Este trabajo final fue culminado gracias al apoyo de mi familia. Sin lugar a dudas merece todos los agradecimientos por entender el trabajo que requiere realizar un posgrado, las largas noches sin dormir, los fines de semana sintiendo mi ausencia y demás sacrificios que no valdrían la pena sin su motivación constante.

Gracias a mi padre por todos los consejos y su apoyo. A mi madre por su preocupación y respaldo y a mi hermanito por el amor incondicional y su paciencia. A mi abuelita Cristina, mi abuelita Mercedes, mi tía Marlene, mi tía Vilma, mi prima Luz y mi prima Luchis por su confianza, consejos y cariño.

Quiero agradecer de forma sincera al profesor Rafael Molina y la profesora Sonia Moreno por confiar en mí y abrirme las puertas del grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA). Los profesores y compañeros que conocí en el grupo de investigación influyeron de forma positiva en mi formación a través de este posgrado, cabe exaltar la paciencia y compromiso que tuvo el profesor Rafael desde que ingrese a trabajar con él, aportando en todo momento a mi formación académica, personal e investigativa. Así como el gran apoyo y disponibilidad de la profesora Sonia.

Gracias a los profesores Jose Carriazo, Nelson Castellanos y Mauricio Velásquez, por aportar y seguir en mi proceso formativo, en especial al profesor Carlos Daza por las conversaciones y debates académicos que tanto me apasionaban en los seminarios del grupo.

A mi gran amiga Zuli Martínez, quién fue mi apoyo desde el inicio de la maestría y con quien me acople de forma perfecta para el trabajo en equipo, con su ayuda pude crecer como persona y como profesional, mi gratitud es infinita y no podré devolver todo lo que recibí de una amistad transparente y constructiva.

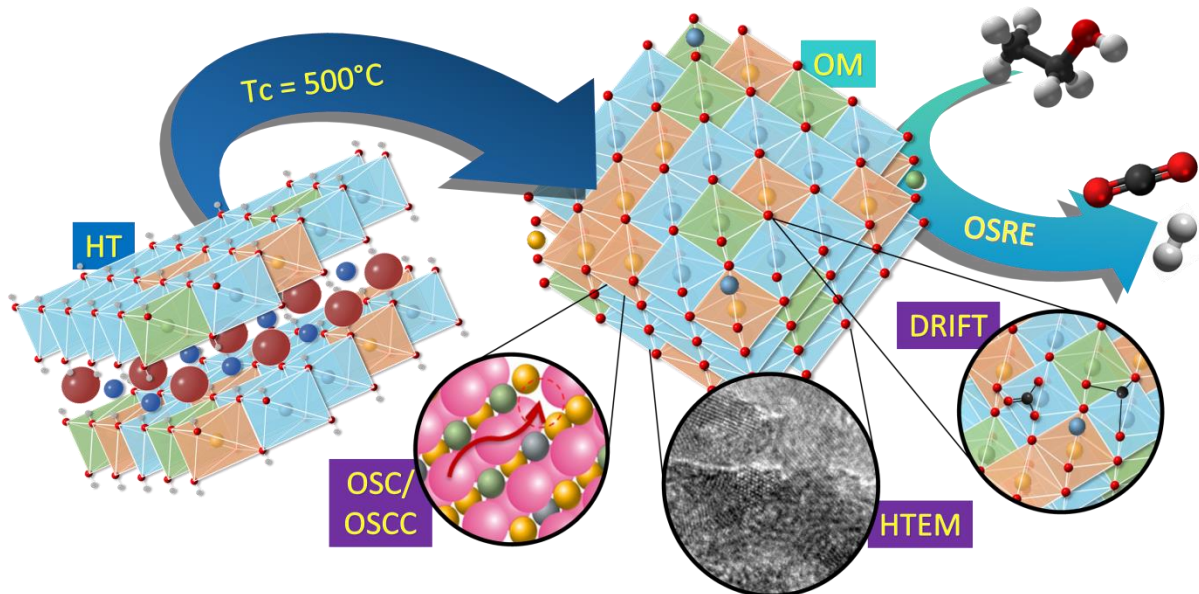
A mi querida Mónica Muñoz por guiarme y enseñarme tantas cosas que fueron el pilar de este trabajo y de mi formación, su orientación y su cariño edificaron una amistad sincera que valoro día a día y espero que nunca cese nuestro trato fraternal.

A mis compañeros del laboratorio ESCA Jahaziel, Juanito, Juan Carlos, Osquitar, Virginia, Anderson, Katherin, William y Wandy quienes se convirtieron en una familia para mí, gracias por sus aportes académicos y colaboración que me llevaron a vivir momentos especiales con cada uno, los quiero mucho a todos.

## Resumen

Este trabajo centra su atención en el estudio de la relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE), mediante la revisión bibliográfica de literatura especializada en los temas correspondientes a la producción de hidrógeno, a través del reformado catalítico OSRE, los materiales empleados para esta reacción con sus propiedades particulares y la movilidad de oxígeno de los catalizadores y como contribuye en la reacción, empleando óxidos mixtos de Ni y Co provenientes de sólidos tipo hidrotalcita, promovidos con Ce y Pr. La estrategia experimental se enfocó en la evaluación de las propiedades redox utilizando técnicas como el intercambio isotópico de oxígeno (IE  $^{18}\text{O}_2$ ) y la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa y parcial (OSCC/OSC). Igualmente se estudió el efecto de algunos parámetros de síntesis como la asistencia de ultrasonido y microondas, así como la incorporación de promotores (Ce-Pr) en la movilidad de oxígeno de los catalizadores y sus propiedades redox.

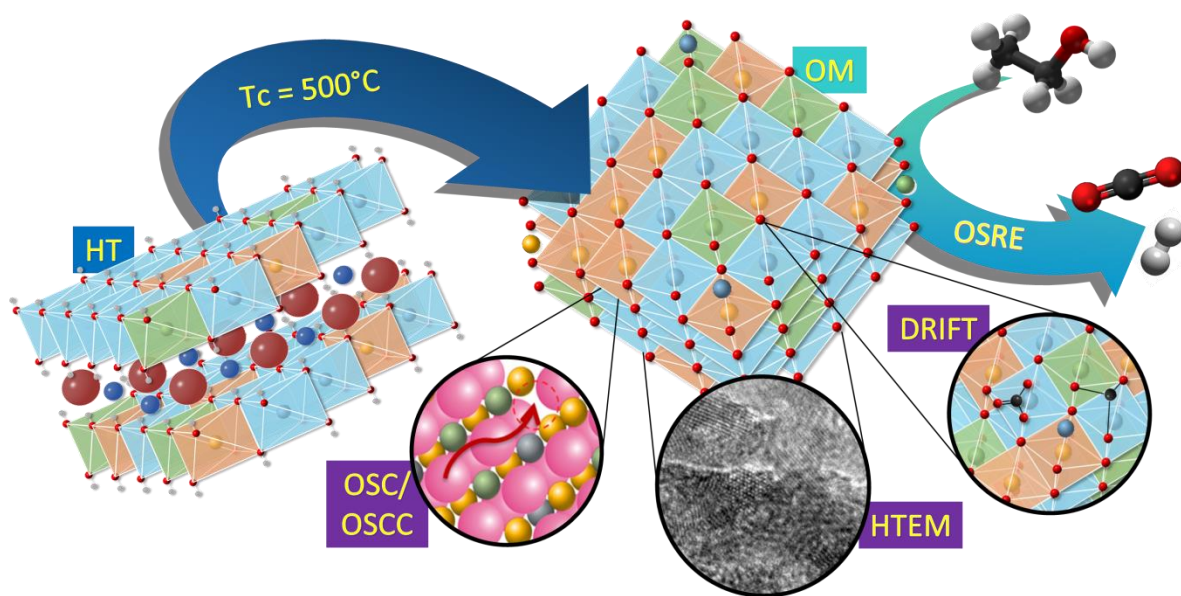
Palabras Clave: Intercambio isotópico de oxígeno, movilidad de oxígeno, OSC, OSCC, OSRE.



## Abstract

This work focuses on the study of the relationship between oxygen mobility and catalytic activity in the oxidative steam reforming of ethanol (OSRE), through the bibliographic review of specialized literature in the topics corresponding to the hydrogen production, through the OSRE catalytic reforming, the materials used for this reaction with their particular properties and the oxygen mobility of the catalysts and how it contribute in the reaction, using mixed oxides of Ni and Co from hydrotalcite-type solids, promoted with Ce and Pr. The experimental strategy focused on the evaluation of redox properties using techniques such as isotopic oxygen exchange (IE  $^{18}\text{O}_2$ ) and full and partial oxygen storage capacity (OSCC / OSC). The effect of some synthesis parameters such as ultrasound and microwave assistance was also studied, as well as the incorporation of promoters (Ce-Pr) in the oxygen mobility of the catalysts and their redox properties.

Keywords: isotopic oxygen exchange, oxygen mobility, OSC, OSCC, OSRE.



## Contenido

	Pág.
Capítulo 1 .....	1
1. Estado del arte: OSRE .....	1
1.1. Introducción: Panorama ambiental y energético mundial .....	2
1.1.1. El hidrógeno como vector energético .....	3
1.1.2. Ruta energética del H <sub>2</sub> .....	4
1.1.2.1. Celda de combustible (FC) de hidrógeno .....	5
1.1.3. Producción de hidrógeno .....	7
1.1.3.1. Producción de hidrógeno por reformado de etanol .....	8
1.1.3.1.1. Reformado con vapor (SRE) .....	9
1.1.3.1.2. Oxidación parcial de etanol (POE) .....	10
1.1.3.1.3. Reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE) .....	10
1.1.3.1.4. Factores termodinámicos del OSRE .....	11
1.1.3.1.5. Desactivación de los catalizadores en OSRE .....	12
1.1.3.1.6. Estrategias para controlar la desactivación .....	12
1.2. Conclusiones .....	13
1.3. Bibliografía .....	13
Capítulo 2 .....	17
2. Hidrotalcitas y Óxidos Mixtos en el OSRE .....	17
2.1. Introducción .....	18
2.2. Hidróxidos de doble capa: sólidos tipo hidrotalcita (HT) .....	18
2.2.1. Sustituciones isomorficas .....	19
2.3. Síntesis de Hidrotalcitas .....	20
2.3.1. Síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación simultánea .....	21
2.3.2. Síntesis de hidrotalcitas empleando ultrasonido (US) .....	21
2.3.3. Síntesis de hidrotalcitas empleando microondas (MW) .....	22
2.4. Aplicaciones de las HT .....	22
2.5. Generalidades de los óxidos mixtos (OM) .....	23
2.6. Aplicaciones de los OM .....	24
2.7. Defectos en los óxidos metálicos .....	24
2.7.1. Vacancias de oxígeno: Origen e influencia .....	25
2.8. Mecanismo de reacción Mars-Van Krevelen .....	25

2.9. Incorporación de promotores .....	27
2.10. Conclusiones.....	27
2.11. Bibliografía .....	28
Capítulo 3 (modulo experimental).....	32
3. Relación entre la actividad catalítica y la movilidad de oxígeno .....	32
3.1. Movilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno .....	33
3.2. Métodos de medición de las propiedades redox.....	33
3.2.1. Reducción a temperatura programada (TPR) .....	34
3.2.2. Oxidación a temperatura programada (TPO) .....	35
3.2.3. Desorción a temperatura programada (TPD) .....	35
3.2.4. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC y OSCC) .....	35
3.2.5. Intercambio isotópico ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ).....	38
3.3. Control de la movilidad de oxígeno .....	39
3.3.1. Tamaño de partícula.....	39
3.3.2. Fases y orientaciones cristalinas.....	40
3.3.3. Carga de los metales.....	40
3.3.4. Cantidad de vacancias en los materiales .....	40
3.4. Modulo experimental.....	41
3.5. Metodología.....	42
3.5.1. Síntesis por coprecipitación simultanea tradicional.....	42
3.5.2. Síntesis por coprecipitación simultanea asistida por Microondas (MW).....	43
3.5.3. Síntesis por coprecipitación simultanea asistida por Ultrasonido (US) .....	43
3.5.4. Síntesis por reconstrucción de OM promovidos con Ce-Pr.....	43
3.5.5. Técnicas de caracterización fisicoquímica .....	44
3.6. Resultados y discusión.....	45
3.6.1. Caracterización fisicoquímica de los sólidos .....	45
3.6.1.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	46
3.6.1.2. Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) .....	48
3.6.1.3. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC y OSCC) .....	56
3.6.1.4. Intercambio isotópico ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) .....	61
3.6.2. Correlación entre OSRE y movilidad de oxígeno .....	63
3.7. Conclusiones.....	65
3.8. Bibliografía .....	65
4. Anexos .....	69
4.1. Lista de figuras.....	70



4.2. Lista de tablas .....	72
4.3. Soportes de caracterización .....	73
4.3.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	73
4.3.2. Análisis textural (Sortometría de N <sub>2</sub> líquido) .....	75
4.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	76
4.4. Productos .....	77



## Introducción General

La presente monografía orienta sus esfuerzos en una revisión bibliográfica enmarcada en el estudio de la producción de hidrógeno vía reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE) utilizando catalizadores, en particular óxidos mixtos obtenidos a partir de hidrotalcitas.

Es reconocido que la movilidad de oxígeno en los óxidos mixtos es un factor importante en los procesos catalíticos que involucran la presencia de  $O_2$  en el medio de reacción. Bajo estas condiciones, el catalizador debe presentar sobre su superficie un gran número de sitios que sean capaces de unirse con las moléculas de oxígeno y, adicionalmente, poseer una gran habilidad para donar y aceptar electrones, es decir, exhibir buenas propiedades redox.

Los catalizadores empleados para la producción de  $H_2$  vía reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE) requieren una alta estabilidad frente a las condiciones óxido-reductoras de la corriente de alimentación y la capacidad de efectuar ciclos redox durante la transformación de etanol<sup>[1]</sup>. Estas características están ligadas a la composición del material, a la presencia de defectos (vacancias de oxígeno, dislocaciones, etc.) y a la incorporación de promotores redox, entre otros<sup>[2]</sup>.

La literatura especializada en el OSRE establece que los catalizadores más activos contienen metales nobles o metales menos costosos como el Ni y Co. Como soportes catalíticos se han empleado  $Al_2O_3$ , MgO,  $SiO_2$ , ZnO,  $CeO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$  y  $La_2O_3$ <sup>[1-3]</sup>, encontrándose que estos tienen una marcada influencia sobre el comportamiento catalítico, ya que la selectividad a  $H_2$  y la estabilidad catalítica dependenden de la distribución y la fuerza de los sitios básicos y de las propiedades redox del sólido<sup>[4, 5]</sup>.

Igualmente, en el grupo de investigación ESCA del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, se han sintetizado, caracterizado y empleado catalizadores derivados de precursores tipo HT basados en Ni y Co los cuales registran buena actividad para el rompimiento de los enlaces C-H y para la producción de  $H_2$ <sup>[6-12]</sup>. Los trabajos centrados en catalizadores para el OSRE han empleado técnicas de caracterización generales como DRX, TPR- $H_2$ , Sortometría, IR, Raman, Microscopias, etc.<sup>[3-6, 8]</sup>, y algunas específicas como EXAFS, XANES, XPS<sup>[13, 14]</sup>.

Sin embargo, y a la luz de la importancia del proceso, aún no se han estudiado las propiedades de movilidad de oxígeno de los catalizadores y su efecto en la actividad catalítica del OSRE<sup>[13, 15-18]</sup>. Por lo tanto, es evidente la necesidad de promover la investigación en torno a la naturaleza química del sólido y a las interacciones que se generan entre las fases activas y el soporte, lo cual permitirá un acercamiento a la comprensión del efecto de las propiedades de almacenamiento y transporte de oxígeno sobre la actividad catalítica en el reformado de etanol.

En este sentido, los objetivos y estrategia del desarrollo de esta monografía se enfocan en la caracterización complementaria de los óxidos mixtos de Co y Ni, evaluados previamente en el OSRE<sup>[10]</sup> y preparados mediante diferentes metodologías de síntesis, con el fin de realizar una evaluación de las propiedades redox, la capacidad de almacenamiento de oxígeno y su movilidad, así como su relación con el desempeño en reformado de etanol OSRE.

Para lograr lo anterior, se emplearon técnicas como la capacidad de almacenamiento de oxígeno en condiciones dinámicas (OSC), la capacidad de almacenamiento de oxígeno completa (OSCC) e intercambio isotópico de oxígeno  $^{18}\text{O}_2$ . El conjunto de estas técnicas permiten poner en evidencia las especies de oxígeno más lábiles o reactivas que pueden participar en las reacciones de reformado y, al mismo tiempo, determinar la habilidad redox de los materiales y simular la transferencia de electrones en el mecanismo de esta reacción. Adicionalmente, estos análisis brindan información acerca de la capacidad de re-oxidación del material empleando el oxígeno de la fase gaseosa, la cual es una propiedad determinante para favorecer la oxidación o gasificación de los subproductos carbonáceos que poco a poco se generan y acumulan en la superficie del catalizador.

El **esquema I** ilustra la estructura de la presente monografía. Así, para el desarrollo de la revisión bibliográfica exhaustiva, en el *Capítulo 1* se aborda la producción de hidrógeno por el reformado de etanol; enfocándonos en los procesos redox que pueden tener relación con la movilidad de oxígeno de los catalizadores heterogéneos empleados en la actualidad, resaltando la alta demanda energética que presentan los países hoy en día y los tres principales procesos catalíticos para obtener este vector energético.

El *Capítulo 2* contextualiza el origen, estructura, principales propiedades y procesos de síntesis de los precursores tipo hidrotalcita empleados en los procesos OSRE, así como la generación de sus respectivos óxidos mixtos y sus principales características como potenciales catalizadores.

Finalmente, el *Capítulo 3* profundiza las propiedades redox de los óxidos mixtos, las técnicas de caracterización redox y las que permiten evaluar la movilidad de oxígeno con la relación en la actividad catalítica para el OSRE. Para ello, y dado el vacío ya mencionado establecido en la literatura y desarrollado en los *Capítulos 1* y *2*, se genera en éste tercer capítulo un módulo orientado a sentar las primeras bases experimentales que den soporte a las premisas y efectos que el OSC/OSCC genera en el reformado de etanol.



## Bibliografía

1. Mattos, L.V., et al., *Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation*. Chemical reviews, 2012. **112**(7): p. 4094-4123.
2. Srinivas, D., et al., *Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2003. **246**(2): p. 323-334.
3. Llorca, J., et al., *Hydrogen from Bioethanol-Chapter 7*. Renewable Hydrogen Technologies, 2013 (Elsevier: Amsterdam): p. 135-169.
4. Da Silva, A.M., et al., *The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO<sub>2</sub> for the oxidative steam reforming of ethanol*. Catalysis Today, 2011. **164**(1): p. 234-239.
5. De Lima, S.M., et al., *Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst*. Journal of Catalysis, 2009. **268**(2): p. 268-281.

6. Montanez, M.K., R. Molina, and S. Moreno, *Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen Production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(16): p. 8225-8237.
7. Muñoz, M., et al., *Síntesis y empleo de catalizadores de cobalto para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor oxidativo de etanol*. Revista de investigaciones Universidad del Quindío, 2013. **1**(24).
8. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(24): p. 18827-18842.
9. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. Catalysis Today, 2013. **213**: p. 33-41.
10. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(19): p. 10074-10089.
11. Han, S.J., et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> aerogel catalyst*. International journal of hydrogen energy, 2013. **38**(35): p. 15119-15127.
12. Vicente, J., et al. *Hydrogen Production By Steam Reforming Of Ethanol Over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts*. in *Icheap-9: 9th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1*. 2009.
13. Andonova, S., et al., *Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **105**(3): p. 346-360.
14. Mondal, T., K.K. Pant, and A.K. Dalai, *Oxidative and non-oxidative steam reforming of crude bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2015. **499**: p. 19-31.
15. Oakley, J.H. and A.F. Hoadley, *Industrial scale steam reforming of bioethanol: A conceptual study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(16): p. 8472-8485.
16. He, H., H. Dai, and C. Au, *Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE= Ce, Pr) solid solutions*. Catalysis today, 2004. **90**(3): p. 245-254.
17. Deganello, F. and A. Martorana, *Phase analysis and oxygen storage capacity of ceria-lanthana-based TWC promoters prepared by Sol-Gel routes*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **163**(2): p. 527-533.
18. Duprez, D., et al., *Oxygen storage and mobility on model three-way catalysts*. Topics in Catalysis, 2001. **16**(1-4): p. 49-56.

## Capítulo 1

---

### 1. Estado del arte: OSRE

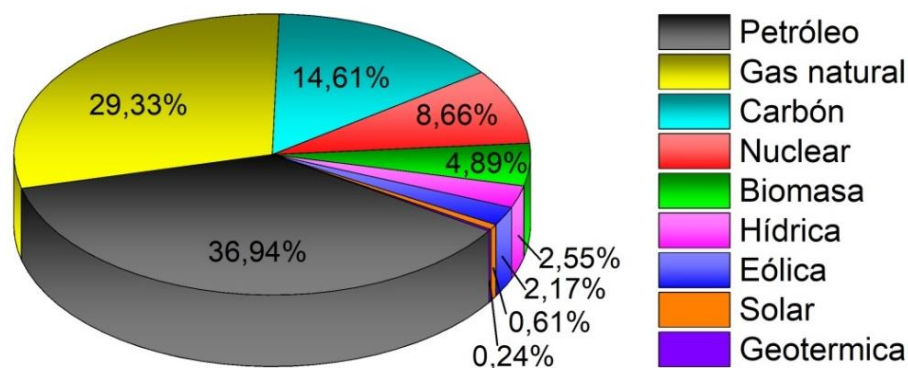
El presente capítulo describe brevemente el panorama energético mundial actual y su proyección para la próxima década. En dicho escenario se hace énfasis en el hidrógeno como un potencial vector energético que podría estar cambiando drásticamente la canasta energética mundial. Entre los distintos procesos para generar hidrógeno se destaca como fuente el bioetanol cuya transformación se describe a partir del reformado con vapor, oxidación parcial y reformado con vapor oxidativo. Estas tres rutas se comparan en función de sus condiciones de reacción y rendimientos hacia hidrógeno, siguiendo sus aspectos termodinámicos y describiendo la desactivación de los catalizadores y las estrategias para disminuirla.

## 1.1. Introducción: Panorama ambiental y energético mundial

La salud de la población humana es sensible a cambios en los patrones climáticos, estos afectan directamente a través de cambios en la temperatura y precipitación con la aparición de ondas de calor, inundaciones, sequías e incendios<sup>[1]</sup>. Por tal motivo, la variación en la temperatura es un factor de riesgo, ya sea por encima o por debajo del rango de temperatura en unos cuantos grados<sup>[2]</sup>. En consecuencia, actualmente se busca atenuar el aumento del calentamiento global, con una serie de estrategias entre las cuales está el uso de fuentes renovables para producir energía y eliminar la dependencia de los combustibles fósiles que son los principales generadores de contaminantes por su uso en los sectores de transporte y energía<sup>[3]</sup>.

En los últimos años la problemática ambiental y en particular el uso de combustibles fósiles han forzado el progreso científico y tecnológico, a través de la búsqueda y puesta en funcionamiento de procesos verdes para generar energía de fuentes renovables y con la menor generación de contaminantes posibles.

Como se puede apreciar en la **Figura 1.1**, existe una fuerte dependencia de nuestra sociedad por los recursos energéticos no renovables, donde los principales protagonistas son el petróleo, el carbón y el gas natural. El petróleo ha sido sin duda el recurso natural y fuente energética más importante de la humanidad en el último siglo. Esta fuente no renovable aporta el mayor porcentaje del total de energía que se consume en el mundo actualmente. Aunque se conoce de su existencia y utilización desde épocas milenarias, la historia del petróleo como elemento vital y factor estratégico de desarrollo es relativamente reciente.



**Figura 1.1** Consumo energético global en el 2015 adaptado de<sup>[4]</sup>.

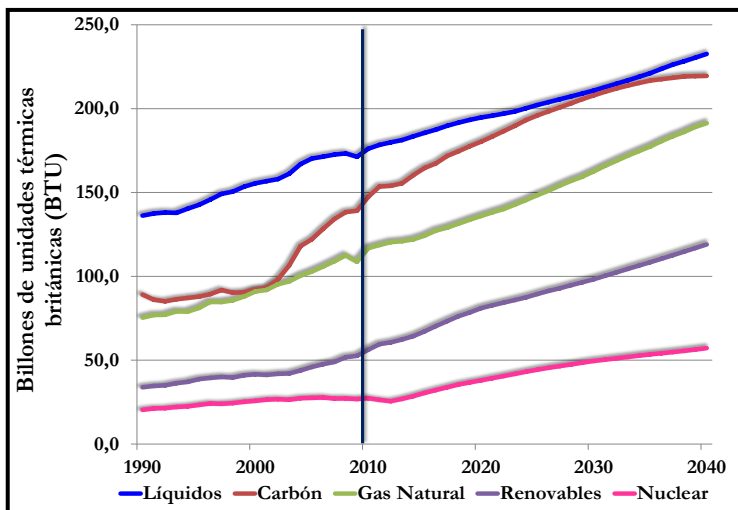
No obstante, el nivel actual de emisiones de carbono supera en más de 32% el del siglo pasado, reflejado en la acumulación de gases de efecto invernadero (Greenhouse gas - GHG por sus siglas en inglés)<sup>[3]</sup>. Su principal causa, de acuerdo a algunos expertos es el consumo mundial de petróleo, que al 2016 creció 1,9 millones de barriles por día (b/d), un crecimiento mayor que en el del 2014 que fue de 1,1 millones b/d<sup>[5]</sup>; estos dos años han sido críticos para la industria petrolera pero más aún para el medio ambiente. Los países vinculados a la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OECD por sus siglas en inglés) hasta el 2015 frenaron su oferta energética, pensando en la sostenibilidad



energética. El rango de consumo energético actual es abrumador, teniendo en cuenta que 1 millón de toneladas equivalente de petróleo (Mtoe) son  $1.163 \times 10^4$  GWh<sup>[6]</sup> y un gigawatt hora (GWh) equivale a un millón de vatios por hora, estas cantidades son empleadas para consumos de grandes países.

A pesar de las prevenciones de la OECD al frenar su oferta energética de petróleo, muchos países aún no se vinculan a estas políticas (No-OECD) y la demanda energética crece a una velocidad alarmante por la sobrepoblación mundial<sup>[5]</sup>. Por consiguiente, los combustibles fósiles se ven disminuidos en disponibilidad para cubrir la producción mundial de energía. En la actualidad el mercado global de energía esta alrededor de los 1.5 trillones de dólares y se soporta predominantemente en combustibles fósiles<sup>[3]</sup>.

Durante la última década el consumo global de la energía primaria creció un 2.1% en promedio, mientras que se espera que el consumo de los combustibles líquidos crezca (entre los años 2010 y 2040) con un ritmo anual promedio del 0,9%<sup>[7]</sup> como se ilustra en la **Figura 1.2**. Esto sugiere que la industria de la refinería del petróleo continuará creciendo.



De hecho, la administración de información de energía de los Estados Unidos (EIA) espera que la demanda mundial de crudo crezca cerca de 123 millones de barriles por día (bbd) para el año 2025 y, la organización de los países exportadores de petróleo (OPEC) ha estimado que la producción para ese mismo año apenas será de 61 millones de barriles por día, lo cual corresponde a menos de la mitad de la demanda.

**Figura 1.2** Demanda de energía primaria de combustibles fósiles a nivel global<sup>[7]</sup>.

Si bien el contexto descrito sugiere que la industria de la refinería de petróleo continuara creciendo, también es cierto que el desarrollo de procesos para generar energía a partir de fuentes renovables está llamado a ir desplazando poco a poco el uso de fuentes fósiles. En este escenario las fuentes no convencionales ilustradas en la **Figura 1.1** podrán convertirse en jugadores estratégicos en la canasta energética del futuro o bien como fuente directa o indirecta. En este último grupo la biomasa y la hídrica son parte importante en la producción de hidrógeno, considerado como uno de los vectores energéticos que ha captado el interés de muchos sectores (científico, tecnológico e industrial). A continuación se contextualizara el alcance de esta fuente.

### 1.1.1. El hidrógeno como vector energético

El hidrógeno ha sido postulado como uno “generadores de energía del futuro”<sup>[8-14]</sup>. Los criterios científicos y tecnológicos que dan soporte a tal postulación son principalmente que el hidrógeno es un portador de energía de alta calidad, que puede ser usado con alta

eficiencia al generar pocas emisiones y puede ser usado para el transporte, la calefacción, la generación de energía, y podría reemplazar a los combustibles actuales en todos sus usos. De otro lado, el H<sub>2</sub> exhibe el mayor valor energético por masa entre todos los combustibles químicos y es regenerativo<sup>[10]</sup>. En efecto, la  $\Delta G$  No se encuentra el origen de la referencia. ilustra el contenido energético específico de diferentes combustibles, evidenciando la superioridad del H<sub>2</sub> en este aspecto, con un valor de 141,9 kJ g<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>, aportando más de tres veces el contenido energético de combustibles como la gasolina o el diesel. Por este motivo se ha empleado la combustión del hidrogeno para producir vapor de agua como una emisión no contaminante que libera una energía alrededor de los 237,2 kJ·mol<sup>-1</sup> ( $\Delta G$ )<sup>[15]</sup>.

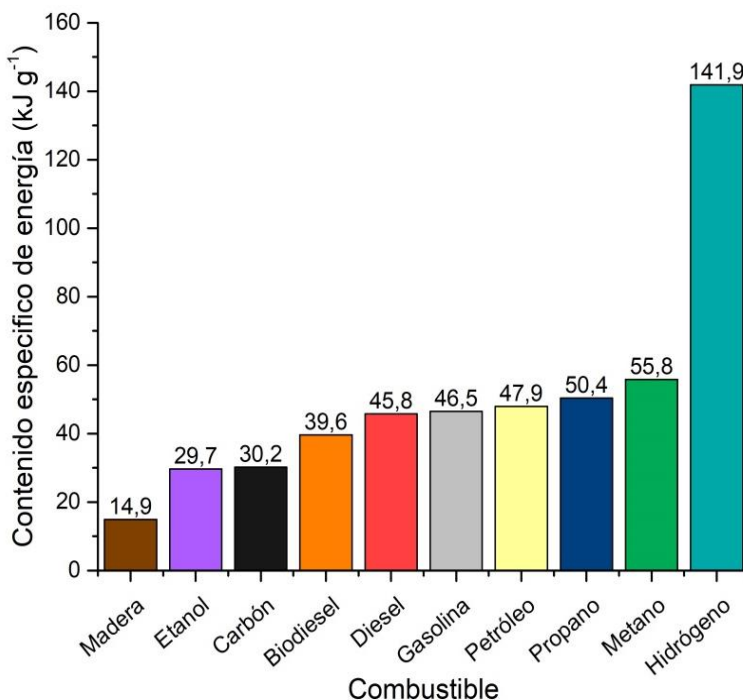


Figura 1.3 Energía específica de diferentes combustibles adaptado de<sup>[10]</sup>.

Por otra parte, el hidrógeno tiene una propiedad electroquímica atractiva que le permite ser usado en una celda de combustible. Además, el hidrogeno se puede almacenar en diferentes formas: en estado gaseoso para su almacenamiento a gran escala, en forma líquida adecuada para el transporte aéreo y espacial o en forma de hidruros metálicos para su almacenamiento a pequeña escala<sup>[10]</sup>.

No obstante en el proceso de desarrollo del conocimiento que permita alcanzar el objetivo, han surgido una serie de inconvenientes como la selección de una fuente adecuada de hidrogeno, así como la facilidad en el transporte y el almacenamiento, suscitando numerosas investigaciones en esta campo<sup>[3, 8, 11, 16]</sup>.

Actualmente, países como España, Estados Unidos, Alemania, Japón y otros interesados en el uso de hidrógeno como fuente energética, han hecho un gran avance en el desarrollo de ésta nueva forma de energía con numerosos automóviles movidos con celdas de combustible de hidrógeno que circulan por carreteras europeas gracias a la iniciativa de la Unión Europea. Igualmente existe en Alemania y Japón entre otros países, estaciones de servicio, “hidrogenas”, que suministran hidrógeno, gas a presión e hidrógeno líquido<sup>[17]</sup>.

### 1.1.2. Ruta energética del H<sub>2</sub>

La línea guía fundamental e infraestructura para el desarrollo de la energía sustentable a partir del hidrógeno inicio en el 2005. La **Figura 1.4** ilustra la ruta de avance teniendo en

consideración el ambiente y el desarrollo sustentable<sup>[3]</sup>, así como la inversión a nivel tecnológico que permita la infraestructura para lograr la producción en masa <sup>[18]</sup>.

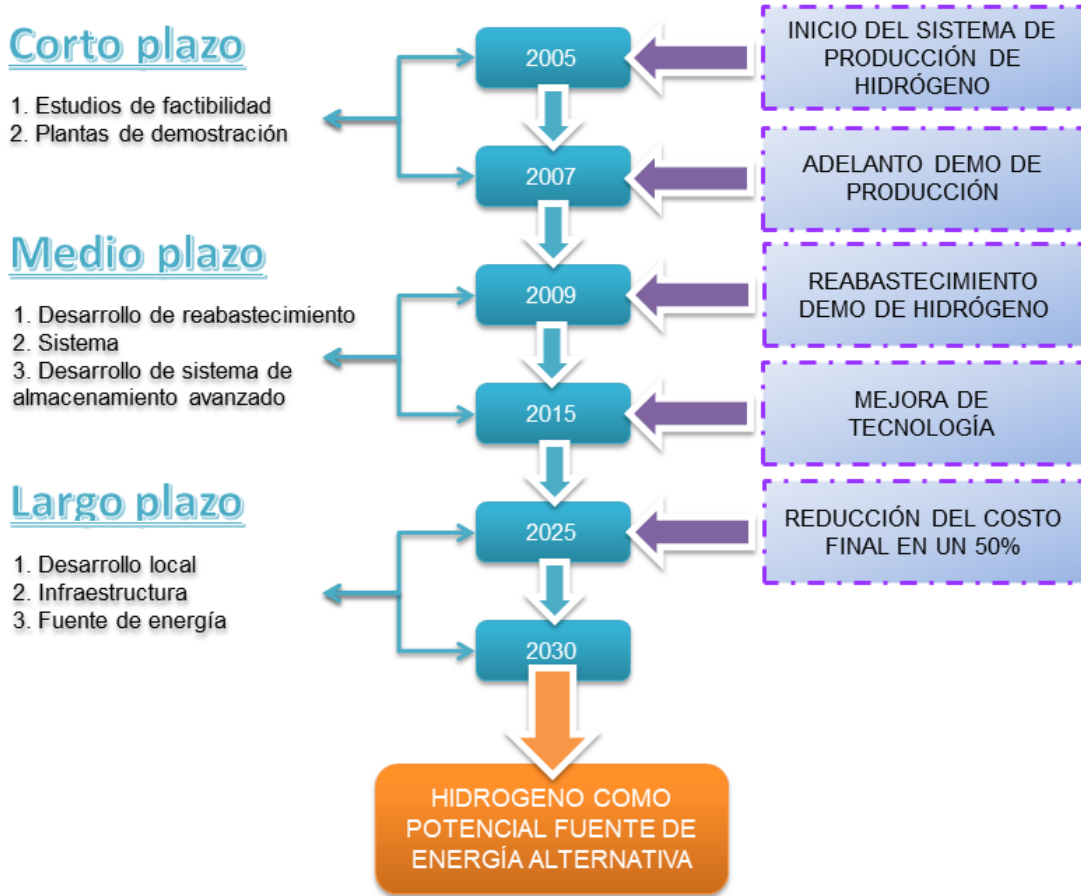


Figura 1.4 Ruta de la energía de Hidrógeno adaptado de<sup>[3]</sup>.

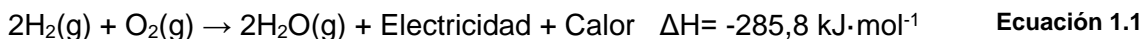
En el caso de Colombia el Gobierno lanzó una ambiciosa política llamada Programa de Uso Racional y Eficiente de Energía y Fuentes no Convencionales (PROURE, 2010), del Ministerio de Minas y energía cuyo principal objetivo es crear mecanismos de mayor impacto e importancia que permite asegurar el abastecimiento energético, la competitividad de la economía nacional, la protección del consumidor, la protección del medio ambiente y la promoción de las fuentes energéticas no convencionales como un asunto de interés social, público y de conveniencia nacional de acuerdo con lo establecido en la ley<sup>[19]</sup>.

Gracias a estas políticas, Colombia implementó la ley 1715 del 2014 que regula la integración de energías renovables no convencionales al sistema energético nacional, desarrollando por primera vez una planta de hidrógeno en Reficar empleado para el hidrot ratamiento e hidrosulfuración de crudos<sup>[20]</sup>. Sin embargo, en Colombia aún no se emplea el hidrógeno como fuente de producción energética.

#### 1.1.2.1. Celda de combustible (FC) de hidrógeno

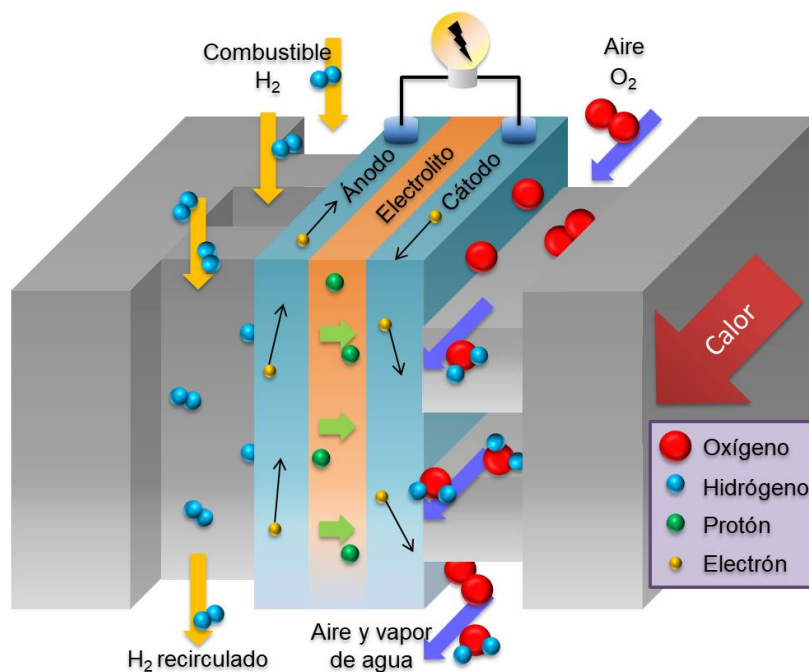
Las celdas de combustible que funcionan con hidrógeno se han convertido en una de las fuentes que han captado el interés del mundo científico y tecnológico por su aplicación

energética para enfrentar los retos ambientales en el siglo XXI<sup>[8, 9]</sup>. La celda de combustible es un dispositivo electroquímico cuyo funcionamiento es similar a una batería. Consiste en la generación de electricidad mediante el uso de químicos, en este caso el H<sub>2</sub>. La combustión teórica completa del hidrógeno usando aire como fuente de oxígeno sigue la fórmula general indicada en la **Ecuación 1.1** que libera una alta cantidad de energía para ser usado como combustible<sup>[21]</sup>.



Las celdas de combustible se han propuesto como una alternativa eficiente y limpia para la generación de energía primaria al tener alta eficiencia en la conversión energética y generar pocos contaminantes comparados con los motores de combustión<sup>[12]</sup>. Una de las ventajas es que, a diferencia de las baterías, estas celdas no generan desgaste en sus electrodos y actualmente están en uso en pequeñas aplicaciones como generadores de emergencia y algunos motores para carreras de autos<sup>[21, 22]</sup>.

Las celdas están compuestas de un electrodo cargado negativamente (Cátodo) y un electrodo cargado positivamente (Ánodo), un circuito que conecta el ánodo con el cátodo y una membrana electrolítica<sup>[13]</sup> como se ilustra en la **Figura 1.5**.



**Figura 1.5** Principio de funcionamiento de una Celda de Combustible adaptado de<sup>[21]</sup>.

El funcionamiento de las celdas es muy simple. En primer lugar el H<sub>2</sub> almacenado en un tanque entra por unas rejillas de alimentación a la cámara donde está el ánodo que generalmente es de Pt, Ru o Ni y sirve para catalizar la reacción indicada en la **Ecuación 1.2**, en la cual las moléculas de hidrógeno se adsorben en la superficie del ánodo, se disocian y se ionizan produciendo protones (H<sup>+</sup>) y electrones (e<sup>-</sup>)<sup>[21, 23]</sup>.



Las membranas poliméricas electrolíticas (PEM por sus siglas en inglés) empleadas solo son permeables para los protones y no para los electrones generados en la reacción. Por este motivo, los electrones pasan por el circuito externo que conecta el ánodo con el cátodo en el cual se encuentran con átomos de oxígeno que han sido disociados por el cátodo de Ti con los protones que realizan la difusión por la membrana y los electrones del circuito eléctrico formando así vapor de agua como lo indica la **Ecuación 1.3**<sup>[21, 23]</sup>.



La combinación de la **Ecuación 1.2** y la **Ecuación 1.3** generan la **Ecuación 1.1** mencionada anteriormente, en la que se observa la cantidad de energía producida por la reacción a través de calor y electricidad. La electricidad generada en el circuito eléctrico es la principal característica del proceso. No obstante, con el fin de aprovechar el calor producido por la reacción, mejorar la eficiencia eléctrica y la calidad de la combustión al disminuir las pérdidas de energía se han realizado varias modificaciones a estas celdas. Por ejemplo, se ha cambiado el grafito por grafeno, por fullerenos o se ha funcionalizado para mejorar las propiedades de transporte eléctrico<sup>[22]</sup>. Igualmente se han las membranas electrolíticas poliméricas por intercambiadores iónicos con óxidos metálicos principalmente de La y Ce [llamadas celdas de combustible de óxido solido (SOFCs)<sup>[24]</sup>] o también se han reemplazado dichas membranas por microorganismos<sup>[25]</sup>.

### 1.1.3. Producción de hidrógeno

Toda la energía que utilizamos, incluido el hidrógeno, se produce a partir de tres recursos de energía primaria: los combustibles fósiles, la energía nuclear y las energías renovables, como lo ilustra la **Figura 1.6**. En efecto, el hidrógeno no es una fuente de energía, pero si es un vector o portador de energía. Esto quiere decir que necesita ser producido de las fuentes primarias de energía. Entre los principales sistemas están la gasificación del carbón y la biomasa, reformado de gas natural, energía nuclear por ciclos térmicos, electrolisis utilizando energía eólica e hidroeléctrica, por actividad metabólica bacteriana, fotocatalisis o por el reformado de biocombustibles<sup>[26]</sup>. El termino biocombustible se refiere a todo combustible líquido, gas o sólido predominantemente producido por la biomasa<sup>[27]</sup>.

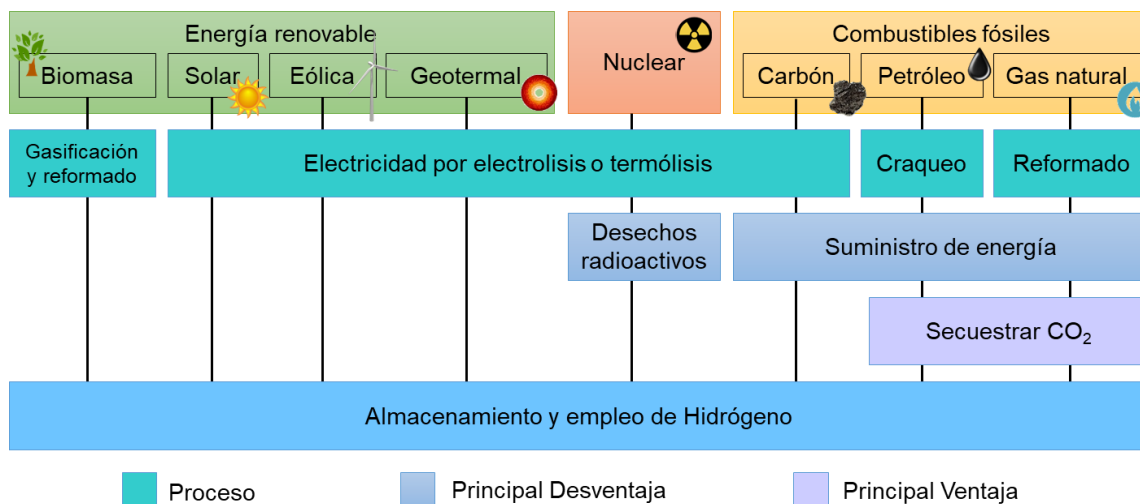


Figura 1.6 Vías de producción de hidrógeno<sup>[1]</sup>.

En la tierra, el hidrógeno se encuentra combinado con otros elementos. Por ejemplo, en el agua, el hidrógeno se combina con el oxígeno. En los combustibles fósiles, se combina con el carbono como el petróleo, el gas natural o el carbón. El desafío es separar el hidrógeno de otros compuestos naturales de una manera eficiente y económica. La **Figura 1.6** ilustra los diferentes procesos para generar hidrógeno de las tres fuentes principales.

En la actualidad casi la mitad del hidrógeno se obtiene del gas natural o del craqueo del petróleo, denominándolo “hidrógeno negro” al tener como desventaja un alto suministro energético que requiere el proceso. La electrolisis del agua apenas representa el 5% del total de la producción de hidrógeno. Si la electricidad empleada se obtiene de energías renovables (solar, eólica, geotérmica) se puede hablar de “hidrógeno verde”<sup>[28]</sup>.

La electrolisis es un método para producir hidrógeno usando diferentes sustancias químicas. En este sistema, el  $H_2O$  reacciona en una celda con una membrana PEM para producir  $H_2$  y  $O_2$ <sup>[1]</sup>. Es uno de los métodos más empleados. Alemania cuenta con la mayor planta de producción de hidrógeno a nivel mundial operativa desde el 2015 por Siemens y RheinMain University of Applied Sciences<sup>[29]</sup>, empleando el proceso de electrolisis para la obtención de  $H_2$  a escala industrial. También en Fukushima, empresas como Toshiba y Thoku Electric Power se unieron para construir una planta para producir  $H_2$  por electrolisis que supere a la que existe en Alemania, esperando que esté en funcionamiento para el año 2020<sup>[30]</sup>.

Actualmente el reformado catalítico de la biomasa ha despertado un gran interés como proceso óptimo y no tan dañino como los empleados anteriormente. El reformado con vapor es una tecnología bien establecida que permite la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos y agua<sup>[10]</sup>.

### 1.1.3.1. Producción de hidrógeno por reformado de etanol

En dicho contexto, varias fuentes para la producción de hidrógeno han sido evaluadas y reportadas. Entre ellas, el bioetanol ha sido considerado una de las mejores opciones como fuente renovable de hidrógeno<sup>[12]</sup>. En efecto, el reformado de etanol ha sido postulado como uno de los procesos del futuro para producir hidrógeno<sup>[31, 32]</sup>. En la actualidad, a pesar de los distintos estudios reportados, se presentan variaciones significativas en los parámetros evaluados, lo cual hace difícil la conjugación de la información.

Uno de los procesos más llamativos para obtener hidrógeno como vector energético es el reformado catalítico de etanol porque ofrece una alta efectividad, alta rentabilidad comparada con otras técnicas más costosas como la electrolisis del agua y gasificación de la biomasa<sup>[1, 33]</sup>. El etanol es una de las fuentes más aptas para obtener hidrógeno a través de su reformado, gracias a propiedades únicas como su alta capacidad para producir  $H_2$ , facilidad en el manejo y su alta producción a nivel mundial. Actualmente Estados Unidos tiene la mayor producción mundial de etanol superando a Brasil con el doble de capacidad y diez veces más que la producción de la Unión Europea<sup>[27]</sup>.

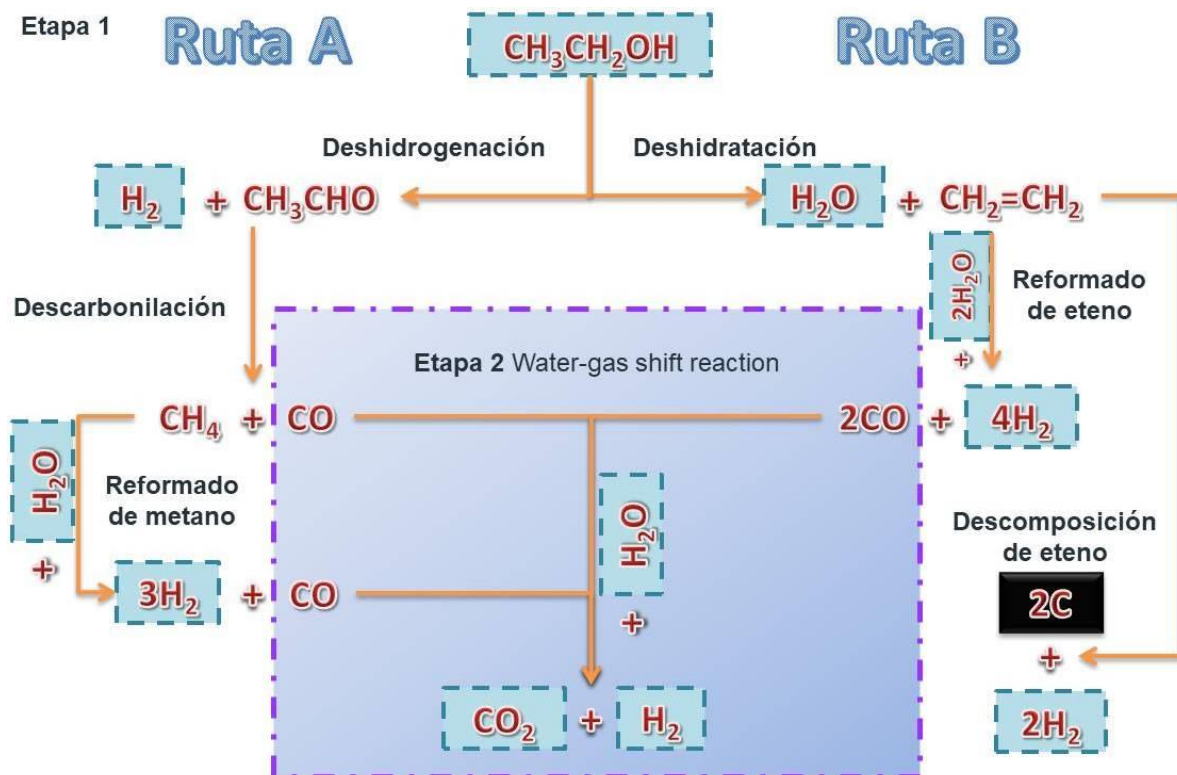
Existen tres rutas actualmente para el reformado de etanol: el reformado con vapor (SRE), la oxidación parcial de etanol (POE) y el reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE).

### 1.1.3.1.1. Reformado con vapor (SRE)

El primer método en emplearse para la obtención catalítica de hidrógeno a partir de bioetanol fue el reformado con vapor (SRE)<sup>[34, 35]</sup>. El proceso es endotérmico con una reacción principal y reacciones paralelas, donde deshidrogenaciones del bioetanol pueden formar acetaldehído mientras que descomposiciones sencillas generan metano, eteno y monóxido de carbono como subproductos no deseados. Por ello se trabaja con excesos de vapor de agua para que la reacción genere H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como productos mayoritarios<sup>[36]</sup>. La **Ecuación 1.4** describe la reacción ideal de reformado sin los subproductos de la reacción real.



Todas las reacciones paralelas pueden generarse a través de diferentes mecanismos, dependiendo de las condiciones de reacción, el uso de los catalizadores y el tipo de reactor usado. En la **Figura 1.7** se ilustran las principales rutas del reformado de bioetanol con vapor. Las dos rutas posibles dependen de la naturaleza del catalizador, de los sitios metálicos, ácidos y básicos en la superficie. Lo más importante es reducir la formación de carbono y por tal motivo la ruta ideal sería la A, pero esto solo se logra con el equilibrio correcto de los sitios metálicos y básicos del catalizador. Si se tiene un alto número de sitios ácidos el proceso seguirá la ruta B formando depósitos carbonaceos<sup>[31]</sup>.



**Figura 1.7** Rutas del reformado de bioetanol y productos adicionales para el SRE adaptado de<sup>[36]</sup>.

Los productos de conversión como el metano reducen la cantidad de hidrógeno formado. Para superar este problema se eleva la temperatura a más de 600°C incrementando así la

concentración de H<sub>2</sub> y disminuyendo la de CH<sub>4</sub><sup>[27]</sup>. También se han desarrollado reactores con membrana para la producción de CO<sub>2</sub> libre de hidrógeno para disminuir el costo de purificación y superar el equilibrio termodinámico por la eliminación continua del hidrógeno de la zona de reacción<sup>[37]</sup>. La reacción catalítica se ha llevado a cabo con metales nobles Ru, Rh, Pd, Pt, Ir y Au<sup>[12, 37, 38]</sup>, metales de transición como Ni, Cu, Mn, Co y Fe en soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> a temperaturas entre 600 a 850°C<sup>[27, 39-42]</sup>.

#### 1.1.3.1.2. Oxidación parcial de etanol (POE)

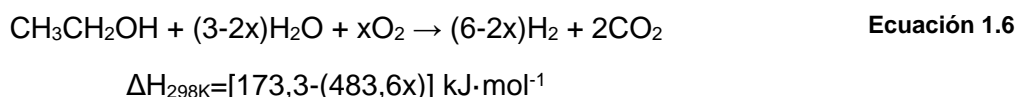
El método llamado oxidación parcial de etanol (POE) consiste en una combustión incompleta en la cual, en vez de hacer reaccionar el etanol con una corriente de oxígeno, se genera una combustión con un defecto de oxígeno, obtenido de la mezcla con monóxido de carbono e hidrógeno<sup>[43]</sup>. Es una reacción altamente exotérmica<sup>[44]</sup> que trabaja a presión atmosférica según la **Ecuación 1.5**.



Este proceso permite trabajar a temperaturas menores a las necesarias en el SER, gracias a la adición de oxígeno para el proceso<sup>[45]</sup>.

#### 1.1.3.1.3. Reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE)

Observando que por el POE la producción de hidrógeno es menor que en el SER, pero permite trabajar a temperaturas menores por ser una reacción exotérmica, se implementa el último método llamado reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE), en el cual se realiza la oxidación con vapor de agua que contiene oxígeno a 550°C. Este proceso sigue el mismo mecanismo que el SRE pero con un ambiente químico propicio como el POE, combinando los dos procesos para realizar de manera auto-sostenible la reacción y maximizar la producción de hidrógeno en el proceso<sup>[12, 38, 43]</sup>. La reacción depende de la mezcla del vapor oxidativo con respecto al oxígeno empleado, como se observa en la **Ecuación 1.6**.



La adición de oxígeno a la mezcla de agua etanol disminuye el consumo de vapor en la reacción<sup>[12]</sup>. Debido a los óptimos resultados en su actividad catalítica, el OSRE se ha propuesto como el proceso más llamativo para el reformado de etanol. En dicho contexto se ha reportado catalizadores con metales nobles como Rh, Ru, Pt, Ir<sup>[12, 38, 46]</sup>. Sin embargo, debido a su alto costo y baja abundancia, se han propuesto también metales como el Ni y el Co que presentan alta actividad y más bajo costo que los metales nobles<sup>[35, 38, 47-51]</sup>.

La **Tabla 1.1** resume las condiciones para estos procesos. Como se puede deducir, el SRE tiene buenos rendimientos pero temperaturas muy altas de reacción, mientras que el POE permite trabajar a bajas temperaturas pero su rendimiento hacia hidrógeno es pobre. Por el contrario, el OSRE permite trabajar a temperaturas inferiores al SRE con buenos rendimientos hacia H<sub>2</sub>.



**Tabla 1.1** Parámetros comparativos de las rutas de reformado de etanol<sup>[12, 37, 38, 40, 42, 45, 50, 52, 53]</sup>.

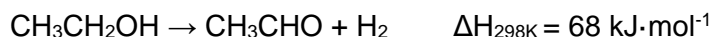
Parámetro	SRE	POE	OSRE
Temperatura de trabajo	600-800°C	200-400°C	450-550°C
Presión de trabajo	1 atm	1 atm	1 atm
Rendimiento a H <sub>2</sub>	50-70%	40-50%	60-70%
Gases de reacción	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>
Catalizador	PtKCo/CeO <sub>2</sub> , Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> y CuNi/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	PtNi/CeO <sub>2</sub> y Rh/SiO <sub>2</sub>	PtKCo/CeO <sub>2</sub> , Pt-Ni/ CeO <sub>2</sub> , Ni/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> y Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ventajas	Buenos rendimientos hacia hidrógeno	Trabaja a bajas temperaturas	Impide la desactivación por la oxidación de los depósitos carbonáceos
Desventajas	Requiere elevadas temperaturas y se desactiva fácilmente	Los productos de reacción son gases contaminantes	Requiere mayor cuidado en las cantidades estequiométricas

Para estos procesos se encuentra una patente (**WO 2011089279 A1**) correspondiente a catalizadores para el reformado oxidativo de alcoholes expedida en el 2011 que involucra todas las reacciones con temperaturas inferiores a los 500°C<sup>[54]</sup>, una patente (**WO2008125976 A2**) como procedimiento para la obtención de hidrógeno establecida en el 2008<sup>[55]</sup> y otra patente (**WO 2012066174 A9**) correspondiente al sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire publicada en el 2014, para dispositivos capaces de producir una corriente rica en hidrógeno<sup>[56]</sup>. En la actualidad, no existe planta alguna que produzca hidrógeno por reformado catalítico, sin embargo, los planes de estudio están llevando a la inversión de grandes empresas para su construcción.

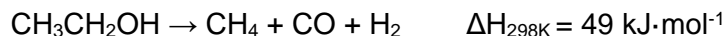
#### 1.1.3.1.4. Factores termodinámicos del OSRE

La **Ecuación 1.6**, descrita anteriormente, ilustra el proceso global del OSRE. Sin embargo, varias reacciones pueden ocurrir en el proceso dependiendo del catalizador utilizado y de los factores termodinámicos de cada reacción<sup>[50, 57]</sup>. A continuación se mencionan las reacciones principales.

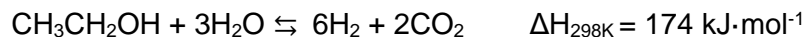
La deshidrogenación del etanol puede generar acetaldehído, para lo cual requiere fuertes sitios básicos y metálicos (M<sup>0</sup>) en la superficie:



Descomposición de acetaldehído y etanol:



Los sitios metálicos, favorecen la transformación del etanol, metano o acetaldehído:



La reacción de water gas shift (WGSR):



La formación de coque:



Todas las reacciones anteriores son posibles y en la mayoría de los casos se tiene una mezcla de varias de ellas. Por tal motivo, el diseño y síntesis del catalizador debe tener en cuenta la complejidad del proceso y responder adecuadamente a las rutas correctas gobernadas por factores termodinámicos para favorecer ciertas reacciones. No obstante, algunas reacciones como la formación de coque por su entalpia de reacción exotérmica se verán más favorecidas a diferencia de las reacciones endotérmicas involucradas<sup>[57]</sup>.

#### 1.1.3.1.5. Desactivación de los catalizadores en OSRE

Los metales como el Ni y el Co presentan problemas de desactivación por hidratación en el proceso de reformado, la deposición de carbono y la sinterización de la fase activa<sup>[12]</sup>. La hidratación en el proceso de reformado se debe a la alta afinidad de las partículas metálicas con el vapor de agua, causando una hidratación de la fase activa y en consecuencia su desactivación. En el caso de los depósitos carbonáceos, estos son formados por sólidos que tienen un amplio carácter ácido en metales como el Fe y Al, propiciando la reacción ilustrada en la sección 1.1.3.1.4 para la formación de coque<sup>[58]</sup>. La sinterización se debe a la baja estabilidad que puedan presentar los sistemas sólidos, causando la pérdida de área superficial gracias a las fuertes condiciones de reacción y a los largos tiempos en los procesos industriales que los catalizadores deben soportar<sup>[50]</sup>.

#### 1.1.3.1.6. Estrategias para controlar la desactivación

La modificación del soporte catalítico es una de las estrategias más empleadas para evitar la desactivación de los catalizadores, porque dependiendo de la naturaleza del soporte se puede influenciar fuertemente la estabilidad del catalizador durante el reformado de etanol asistiendo en la remoción de precursores de carbón o suprimiendo su formación<sup>[37]</sup>.

De la misma forma se han realizado modificaciones fisicoquímicas de los catalizadores de Ni logrando sólidos con alta actividad catalítica y larga estabilidad, a través de la introducción de MgO<sup>[59, 60]</sup> en la estructura del sólido. Los sitios básicos generados por el magnesio ayudan a adsorber las moléculas de CO y oxidarlas rápidamente impidiendo la formación de coque. Algunos trabajos emplean metales de tierras raras como Ce o Pr por su alta movilidad de oxígeno para impedir esta formación de depósitos carbonáceos en la superficie<sup>[48, 61]</sup>.

Otra estrategia es la pasivación de azufre de los catalizadores, que bloquea los sitios de paso donde la acumulación de coque se ha iniciado. De hecho la misma corriente gaseosa del OSRE presenta las condiciones oxidantes propicias para oxidar los depósitos carbonáceos por la acción del vapor de agua y el oxígeno. También se han empleado diferentes soportes como el  $\text{CeO}_2$ , el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y las hidrotalcitas para evitar la sinterización de la fase activa de Ni, ya que su temperatura de Tammann es igual a  $600^\circ\text{C}$ , formando catalizadores altamente estables mecánica y térmicamente<sup>[37, 41, 52, 61]</sup>.

## 1.2. Conclusiones

La búsqueda bibliográfica registrada en el presente capítulo reafirma la postulación del hidrógeno como uno de los generadores de energía del futuro, frente a los aportes de otros combustibles renovables y no renovables. Además, cuenta con una llamativa aplicación en celdas de combustible como fuente potencial de alta energía y combustión limpia.

De otro lado, la literatura especializada indica que el reformado con vapor oxidativo (OSRE) es, en la actualidad, un proceso eficiente para la producción de  $\text{H}_2$  gracias a sus altos rendimientos hacia este gas y las bajas temperaturas empleadas en la reacción frente a otros procesos de reformado. Sin embargo, la revisión bibliográfica deja claro la importancia del empleo de catalizadores con características específicas como buena basicidad, buenas propiedades redox y alta resistencia térmica-mecánica para evitar la desactivación.

Los procesos industriales para producir hidrógeno en la actualidad a partir de fuentes renovables se limitan a los métodos electrolíticos. Aunque gracias a las patentes y a las diferentes investigaciones se busca implementar plantas que lleven a cabo la reacción en diferentes países OSRE.

## 1.3. Bibliografía

1. Suleman, F., I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, *Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(19): p. 8364-8375.
2. Woodward, A., et al., *Climate change and health: on the latest IPCC report*. The Lancet, 2014. **383**(9924): p. 1185-1189.
3. Ahmed, A., et al., *Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future*. International journal of hydrogen energy, 2016. **41**(3): p. 1369-1380.
4. Petroleum, B., *BP Statistical Review of World Energy June 2015, 2015*. URL: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>, 2015.
5. Agency, B., *BP Statistical Review of World Energy* London, June 2017. **66<sup>th</sup> edition**.
6. Agency, I.E., *Key world energy statistics*. International Energy Agency - OECD, 2016.
7. Council, W.E., *World Energy Resources*. World Energy Council, 2016.
8. Bolat, P. and C. Thiel, *Hydrogen supply chain architecture for bottom-up energy systems models. Part 1: developing pathways*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(17): p. 8881-8897.

9. Haneda, T., et al., *Technological assessment of residential fuel cells using hydrogen supply systems for fuel cell vehicles*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(42): p. 26377-26388.
10. Suleman, F., I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, *Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options*. international journal of hydrogen energy, 2015. **40**(21): p. 6976-6987.
11. Marchenko, O. and S. Solomin, *The future energy: Hydrogen versus electricity*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(10): p. 3801-3805.
12. Greluk, M., et al., *Steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol over PtKCo/CeO<sub>2</sub> catalyst*. Fuel, 2016. **183**: p. 518-530.
13. Gurz, M., et al., *The meeting of hydrogen and automotive: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(36): p. 23334-23346.
14. González-Gil, R., et al., *Hydrogen production by ethanol steam reforming over multimetallic RhCeNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structured catalyst. Pilot-scale study*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(38): p. 16786-16796.
15. Balat, M., *Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(15): p. 4013-4029.
16. Wang, Y., et al., *Storage system of renewable energy generated hydrogen for chemical industry*. Energy Procedia, 2012. **29**: p. 657-667.
17. Edwards, P.P., et al., *Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future*. Energy policy, 2008. **36**(12): p. 4356-4362.
18. He, C., et al., *Hydrogen refueling station siting of expressway based on the optimization of hydrogen life cycle cost*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(26): p. 16313-16324.
19. Amariz, A.D.M. *Estudio de factibilidad de la economía del hidrógeno en Colombia*. in *WEEF 2013 Cartagena*. 2013.
20. Muñoz, A.L., *Producción de hidrógeno a partir de energía solar. Panorama en Colombia*. ELEMENTOS Universidad de América, Bogotá, Colombia, 2015. **5**(5): p. 95-111.
21. Wilberforce, T., et al., *Modelling and simulation of Proton Exchange Membrane fuel cell with serpentine bipolar plate using MATLAB*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(40): p. 25639-25662.
22. You, P. and S. Kamarudin, *Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview*. Chemical Engineering Journal, 2017. **309**: p. 489-502.
23. Wilberforce, T., et al., *Advances in stationary and portable fuel cell applications*. International journal of hydrogen energy, 2016. **41**(37): p. 16509-16522.
24. Zhang, Y., Y. Chen, and M. Yan, *An open circuit voltage equation enabling separation of cathode and anode polarization resistances of ceria electrolyte based solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2017. **357**: p. 173-178.
25. Montpart, N., et al., *Low-cost fuel-cell based sensor of hydrogen production in lab scale microbial electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(45): p. 20465-20472.
26. Ortiz, A.L., M.M. Zaragoza, and V. Collins-Martínez, *Hydrogen production research in Mexico: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(48): p. 23363-23379.
27. Ruocco, C., et al., *Pt-Ni based catalyst for ethanol reforming in a fluidized bed membrane reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(44): p. 20122-20136.

28. Velazquez Abad, A. and P.E. Dodds, *Production of Hydrogen A2 - Abraham, Martin A*, in *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. 2017, Elsevier: Oxford. p. 293-304.
29. Nieuwenhuis, P. and P. Wells, *New Business Models for Alternative Fuel and Alternative Powertrain vehicles; an infrastructure perspective*. New Business Models for Alternative Fuel and Powertrain Vehicles, 2012.
30. Wang, Z., et al., *Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies*. International journal of hydrogen energy, 2012. **37**(21): p. 16287-16301.
31. Casanovas, A., et al., *Finding a suitable catalyst for on-board ethanol reforming using exhaust heat from an internal combustion engine*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(19): p. 13681-13690.
32. Han, X., et al., *Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir catalysts supported on Ce–La solid solution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(16): p. 11177-11186.
33. Dincer, I. and C. Acar, *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*. international journal of hydrogen energy, 2015. **40**(34): p. 11094-11111.
34. Ma, R., et al., *Experimental and Simulation Studies of the Production of Renewable Hydrogen through Ethanol Steam Reforming in a Large-Scale Catalytic Membrane Reactor*. Chemical Engineering Journal, 2016. **303**: p. 302–313.
35. Zhao, X. and G. Lu, *Improving catalytic activity and stability by in-situ regeneration of Ni-based catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming via controlling of active species dispersion*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(32): p. 13993-14002.
36. Alacama, M., et al., *Catalizadores Ni-Cu/MCM-41 sintetizados por la ruta de los atranos para el reformado de etanol*. Revista Boliviana de Química, 2010. **27**(1): p. 67-74.
37. da Silva, A.M., et al., *Study of the performance of Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts for SR of ethanol in a conventional fixed-bed reactor and a membrane reactor*. international journal of hydrogen energy, 2015. **40**(11): p. 4154-4166.
38. Palma, V., et al., *Oxidative steam reforming of ethanol on mesoporous silica supported Pt Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **42**(3): p. 1598-1608.
39. Ortiz, A.L., M.M. Zaragoza, and V. Collins-Martínez, *Thermodynamic analysis of the ethanol chemical looping autothermal reforming with CO<sub>2</sub> capture*. international journal of hydrogen energy, 2015. **40**(48): p. 17180-17191.
40. Ando, Y. and K. Matsuoka, *Role of Fe in Co–Fe particle catalysts for suppressing CH<sub>4</sub> production during ethanol steam reforming for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(30): p. 12862-12868.
41. Han, S.J., et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> aerogel catalyst*. International journal of hydrogen energy, 2013. **38**(35): p. 15119-15127.
42. Hammoud, D., et al., *Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn–Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen: preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(2): p. 1283-1297.
43. Pirez, C., et al., *Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2016. **518**: p. 78-86.

44. Rodrigues, C.P., et al., *Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol*. *Catalysis Today*, 2016. **273**: p. 12-24.
45. Tóth, M., et al., *Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016. **411**: p. 377-387.
46. Castaño, M.G., et al., *Pt vs. Au in water-gas shift reaction*. *Journal of Catalysis*, 2014. **314**: p. 1-9.
47. Muñoz, M., et al., *Síntesis y empleo de catalizadores de cobalto para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor oxidativo de etanol*. *Revista de investigaciones Universidad del Quindío*, 2013. **1**(24).
48. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. **37**(24): p. 18827-18842.
49. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014. **39**(19): p. 10074-10089.
50. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo-MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(17): p. 12284-12294.
51. Espitia-Sibaja, M., et al., *Effects of the cobalt content of catalysts prepared from hydrotalcites synthesized by ultrasound-assisted coprecipitation on hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol (OSRE)*. *Fuel*, 2017. **194**: p. 7-16.
52. Da Silva, A.M., et al., *The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO<sub>2</sub> for the oxidative steam reforming of ethanol*. *Catalysis Today*, 2011. **164**(1): p. 234-239.
53. Vicente, J., et al. *Hydrogen Production By Steam Reforming Of Ethanol Over Ni/SiO<sub>2</sub> Catalysts*. in *Icheap-9: 9th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1*. 2009.
54. Carrilero, B.I., et al., *Catalizadores para el reformado oxidativo de alcoholes*, 2011, Google Patents.
55. Rosa, I.M.F., et al., *Procedimiento para la obtención de hidrógeno*, 2008, Google Patents.
56. Caubilla, A.J.M. and B.R.M. González, *Sistema procesador de etanol integrado en un sistema de propulsión independiente de aire*, 2014, Google Patents.
57. Mondal, T., K.K. Pant, and A.K. Dalai, *Catalytic oxidative steam reforming of bio-ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(6): p. 2529-2544.
58. Daza, C., et al., *Syngas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **378**(2): p. 125-133.
59. Han, S.J., et al., *Hydrogen production by steam reforming of ethanol over dual-templated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. *Catalysis Today*, 2016. **265**: p. 103-110.
60. Wurzler, G.T., et al., *Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO-supported Ni-based catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2016. **518**: p. 115-128.
61. Daza, C.E., et al., *High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane*. *Fuel*, 2010. **89**(3): p. 592-603.

## Capítulo 2

---

### 2. Hidrotalcitas y Óxidos Mixtos en el OSRE

El presente capítulo introduce los sólidos laminares tipo hidrotalcita (HT), también llamados hidróxidos de doble capa (LDH), como precursores óptimos de catalizadores para la reacción de reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE). Entre los distintos métodos de síntesis, se hace énfasis en el proceso de coprecipitación simultánea y sus distintas variables que incluyen el uso de ultrasonido (US) y de microondas (MW) en la formación de estas estructuras. Se describe la obtención de los óxidos mixtos (OM) a partir de los precursores tipo hidrotalcita, haciendo énfasis en sus propiedades y aplicaciones.

Igualmente se contextualiza el efecto de los defectos cristalinos que presentan en su estructura, en especial las vacancias de oxígeno reconocidas como fundamentales en los procesos de oxidación–reducción al seguir el mecanismo Mars-Van Krevelen. Finalmente se analiza el efecto de la incorporación de promotores como el Ce en este tipo de estructuras.

## 2.1. Introducción

Para incrementar la estabilidad de las partículas metálicas y evitar su desactivación se emplean usualmente diferentes estrategias, como el uso de estructuras precursoras que pueden generar un control en los tamaños de partícula metálica, presentar fuertes sitios básicos de Lewis como soportes o promotores, y promover una alta interacción entre la fase activa y la estructura<sup>[1]</sup>.

En la literatura existen diversos reportes con sistemas tipo hidrotalcita como precursores de catalizadores. Al comparar estos sólidos con metales soportados sobre fases oxídicas, se encuentra que las hidrotalcitas superan la actividad catalítica de diversos sólidos, gracias a que la estabilidad e interacciones del catalizador, sobrepasan a los catalizadores sintetizados por algún método de impregnación<sup>[1]</sup>.

## 2.2. Hidróxidos de doble capa: sólidos tipo hidrotalcita (HT)

Las hidrotalcitas (HT) son sólidos, pertenecientes a la familia de arcillas aniónicas de fórmula  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$  cuando son naturales. La hidrotalcita fue descubierta en Suecia alrededor de 1842 y se denominó hidrotalcita por su contenido de agua y parecido físico a un talco<sup>[2]</sup> sus yacimientos se localizan principalmente en zonas volcánicas en formaciones de “lava acojinada o almohadillada”<sup>[3]</sup> asociadas con carbonatos. En su forma natural contienen varias impurezas de Fe, Mn y Zn desde su génesis secundaria y otros metales dependiendo de su lugar de formación, generando de esta forma una baja estabilidad<sup>[4]</sup>. Sin embargo, no son muy abundantes en la corteza terrestre, salvo en pocas formaciones geológicas.

Poseen una estructura muy similar a la brucita  $Mg(OH)_2$ , en donde el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo y, al unirse estos octaedros compartiendo sus aristas, forman capas laminares del orden de 0,5 nm de espesor por 20-1000nm de ancho. Cuando existen remplazos de algunos Mg por Al se forma la hidrotalcita y el arreglo residual adquiere una carga positiva que es compensada por iones con cargas negativas ubicados entre las láminas<sup>[5]</sup> ya sea agua o carbonatos (**Figura 2.1**).

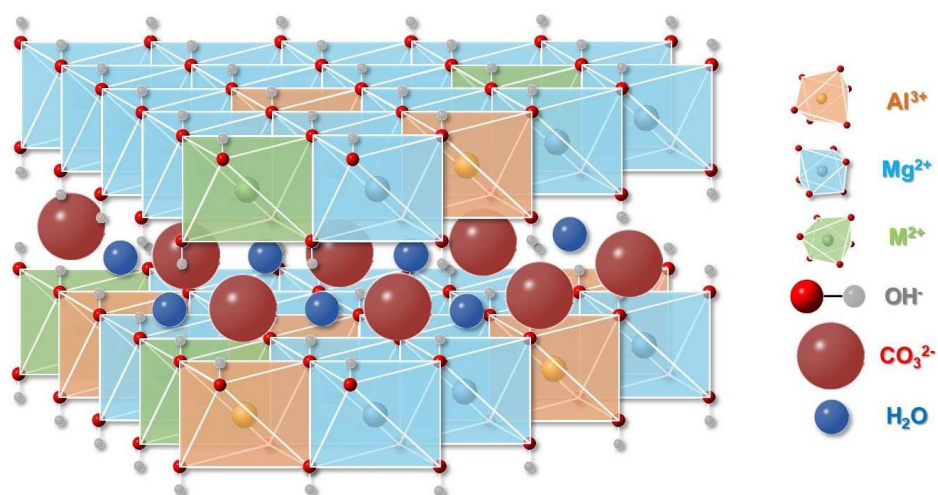


Figura 2.1 Estructura de hidrotalcita adaptada por el grupo ESCA.



El tipo de aniones interlaminares depende del método de síntesis. Entre los aniones mas comunes están carbonato, nitrato, cloruro, sulfato, carboxilato y heteropolianiones. Dependiendo del tamaño iónico que tengan estos aniones cambiara el espacio entre las láminas y su interacción. Sin embargo, estos aniones pueden ser intercambiados en medio acuoso u orgánico<sup>[6]</sup> y, por esta razón, las HT también son usadas como intercambiadores aniónicos.

### 2.2.1. Sustituciones isomorficas

Las hidrotalcitas pueden generar sustituciones isomorficas en las láminas por metales M<sup>+</sup> que aporten actividades catalíticas particulares como se ilustra en la **Figura 2.1**. Estas sustituciones regularmente siguen las reglas de Hume-Rothery<sup>[7]</sup>, las cuales establecen cuatro condiciones que deben cumplir las soluciones sólidas para lograr la miscibilidad total, como se enuncian a continuación:

1. El primer factor corresponde al tamaño de los átomos o iones, condicionando que los átomos deben tener un tamaño semejante, con una diferencia de radio atómico que no debe superar el 15% para no generar desviaciones en la red, es decir, cambios en la cristalinidad por las distancias interatómicas. Adicionalmente es evidente que siempre debe conservarse la neutralidad del sólido.
2. El segundo criterio es la estructura cristalina de los metales, porque si se presentan grandes diferencias se tendrían transiciones de diferentes fases a través de la red.
3. En tercer lugar, los iones deben tener la misma valencia, porque si se tiene una alta diferencia de electrones de valencia, el sistema esta propenso a generar compuestos en vez de soluciones sólidas.
4. El cuarto criterio es la electronegatividad de los átomos que conforman la red que debe ser cercana ( $\pm 0,4$  e.u) para facilitar una interacción conjunta y equivalente.

En la **Tabla 2.1** se evidencia la evaluación de estas reglas para átomos que conforman la estructura HT (Mg y Al) y otros metales que pueden realizar sustituciones isomorficas. Es el caso del Ni y del Co que, por sus propiedades similares y en particular la diferencia menor al 15%, permitiría una miscibilidad total mientras que el Ce y el Pr exceden este porcentaje de tolerancia, y por lo tanto no se incorporan en los sitios octaédricos de la red brucítica, y se ubican en la superficie de las láminas.

**Tabla 2.1** Aplicación de las reglas de Hume-Rothery<sup>[8, 9]</sup>.

Elemento	Radio atómico (Å)	Diferencia de tamaño (%)*	Estructura cristalina**	Electronegatividad (Pauling)	Valencia
Mg	1,60	---	HCP	1,31	2+
Al	1,43	---	FCC	1,61	3+
Co	1,25	12,58	HCP	1,88	2+ y 3+
Ni	1,24	13,28	FCC	1,91	2+ y 3+
Ce	1,82	27,27	FCC	1,12	3+ y 4+
Pr	1,65	15,38	HCP	1,13	3+ y 4+

\* Las diferencias de tamaño son calculadas con el radio atómico del Al que sería el metal sustituido en la HT.

\*\* Las siglas de las estructuras cristalinas corresponden a hexagonal de empaquetamiento compacto por sus

siglas en ingles HCP (Hexagonal Close Packed) y cubica centrada en las caras por sus siglas en ingles FCC (Face Centered Cubic)<sup>[10]</sup>.

Si se cumple solo algunas de las reglas se podría esperar algún grado de miscibilidad. No obstante de los cuatro criterios el de mayor jerarquía es el geométrico gobernado por la diferencia de radios (**Ecuación 2.1**).

$$\text{Diferencia de tamaño \%} = \left( \frac{|r_{\text{soluta}} - r_{\text{solvente}}|}{r_{\text{solvente}}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

De otro lado, las estructuras cristalinas HCP y FCC son termodinámicamente favorecidas ya que ganan más entropía de volumen libre que las otras simetrías de empaquetamiento. Las dos tienen un factor de empaque de 0,74 y un número de coordinación de 12 en sus átomos metálicos<sup>[9, 11]</sup> por lo cual, aunque difieren en su apilamiento, esto no genera una gran diferencia y se ha encontrado que varios sólidos tienen la coexistencia de las dos estructuras en su red cristalina<sup>[12]</sup>.

Como ya se mencionó anteriormente, las HT naturales tienen aplicaciones restringidas por su baja cristalinidad, altos contenidos de impurezas y estructura cristalina inestable. Sin embargo, teniendo en cuenta el gran potencial que ofrece su estructura para manipular sus propiedades y generar sólidos con alta estabilidad, buena distribución, alta basicidad, bajos tamaños de partícula, se ha generado un gran interés científico por el estudio de la síntesis de estos materiales<sup>[13]</sup>.

### 2.3. Síntesis de Hidrotalcitas

La síntesis de HT ha demostrado la versatilidad de estos materiales y se ha generado una clasificación dependiendo de la cantidad de sustituciones isomorfas que posea, conservando su relación entre cationes metálicos divalentes  $M^{2+}$  y trivalentes  $M^{3+}$  dada por la fórmula general  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot mH_2O$ , donde  $x$  es la tasa de proporción entre los metales ( $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ ) con un rango óptimo de 0,2 a 0,4 generando así tres tipos de HT: las binarias, las ternarias y las cuaternarias, haciendo referencia a dos, tres o cuatro cationes divalentes o trivalentes que pueden llegar a ser incorporados respectivamente<sup>[14]</sup>.

Un gran número de reportes científicos, incluidos trabajos del grupo ESCA, han demostrado las excelentes propiedades de estos materiales sintéticos para diversos procesos catalíticos como la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, la minimización de la sinterización de las fases activas, la reducción de especies carbonáceas formadas en la superficie por las reacciones gracias a sus propiedades básicas dadas por el Mg de la estructura y la generación de pequeños tamaños de partícula cuando se realiza la descomposición térmica de estos sólidos<sup>[15-21]</sup>.

Las cualidades descritas anteriormente varían de acuerdo al método de síntesis que se emplee para obtener las HT. Actualmente estos materiales pueden sintetizarse por métodos como el sol-gel<sup>[22]</sup>, la coprecipitación simultánea<sup>[18, 21]</sup>, autocombustión<sup>[23]</sup>, hidrotérmico<sup>[24]</sup>, hidrólisis de urea<sup>[25, 26]</sup>, electroquímico<sup>[25, 27]</sup> y microemulsión reversa<sup>[28]</sup>. En cada uno de estos métodos puede variar el tamaño de las láminas, el espaciado interlaminar y la dispersión de las fases activas. A continuación se describe brevemente los métodos de síntesis más reportados en los últimos años.

### 2.3.1. Síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación simultánea

El método de coprecipitación simultánea es uno de los más empleados para la obtención de HT por sus bajos costos y baja complejidad, formando sólidos con montajes experimentales sencillos y sin un alto costo en reactivos a diferencia de otros métodos como el sol gel, o el uso de equipos costosos como el que se utiliza en el método electroquímico. Las estructuras HT son obtenidas por coprecipitación simultánea, agregando sales de los metales a introducir (conservando la relación estequiométrica de la fórmula de HT) en un agente precipitante controlando el pH, la velocidad de agitación y la temperatura para luego realizar un proceso de envejecimiento por un periodo prolongado<sup>[29-31]</sup>.

Al formarse núcleos de cristalización por goteo y bajo agitación, los cristales pueden comenzar a crecer en múltiples lugares simultáneamente. Mientras el líquido circunde el cristal en formación los átomos se unirán de forma ordenada manteniendo la geometría de la red y creciendo de forma alargada gracias a los ejes de cristalización para formar las láminas. Los tamaños de lámina dependen de la velocidad con que se forman y crecen los núcleos. La velocidad de crecimiento está ligada a la temperatura del sistema. Cuando se genera una sobresaturación y las láminas comienzan a chocar entre ellas se pueden generar algunos defectos.

### 2.3.2. Síntesis de hidrotalcitas empleando ultrasonido (US)

El ultrasonido (US) inicia con el descubrimiento del efecto Doppler en 1842, el cual enuncia que la frecuencia de las ondas varía de acuerdo al foco del emisor o el receptor de la onda. Este fenómeno fundamentó el desarrollo de diversas aplicaciones varios años después como el uso del sonar en los equipos submarinos, para luego ser implementado en la medicina y radioterapia, generando un nuevo enfoque en la medicina diagnóstica. De otro lado, el ultrasonido ha sido empleado también en diversos campos como el estudio de materiales y la síntesis de los mismos dando origen a la sonoquímica en 1927<sup>[32]</sup> la cual estudia los efectos químicos producidos por la propagación de ultrasonidos en el medio de síntesis o de reacción.

El proceso US en el medio de síntesis corresponde al uso de una frecuencia alrededor de 16 kHz en la solución, presentando un fenómeno de cavitación en el cual se forman, se expanden y se destruyen pequeñas burbujas en el líquido cuando es irradiado con esta intensidad, generando altas presiones y temperaturas entre los 1000 a 10000 K. Estos pequeños puntos dentro de la solución son enfriados rápidamente por el líquido circundante creando sólidos con características y propiedades particulares<sup>[30, 33]</sup>.

Sin embargo, la síntesis por ultrasonido puede afectar la reproducibilidad al variar factores como el solvente, la frecuencia y la temperatura. Además, las propiedades de los materiales sintetizados con US son muy diferentes al método convencional, pues las HT tienen un tamaño de partícula menor y una mayor área superficial, esto debido al cambio en la presión que favorece la transferencia de masa y la formación de puntos calientes de elevada temperatura, gracias a esto se puede reducir el tiempo de síntesis de las hidrotalcitas, eliminando el paso de envejecimiento<sup>[30]</sup>.

### 2.3.3. Síntesis de hidrotalcitas empleando microondas (MW)

Las microondas (MW) fueron empleadas por primera vez en 1946 como fuente de calentamiento donde, por reglamentación todos los dispositivos deben funcionar en el mismo rango de especificaciones en el cual la temperatura puede elevarse 10°C por segundo<sup>[34]</sup>. El método genera en si un campo de microondas que es una unión entre un campo magnético y un campo eléctrico cambiando su dirección a una frecuencia de 2.45 GHz. Al inducir esta frecuencia a la solución, las partículas con un momento dipolar inducido como el agua se intentan alinear con el campo eléctrico oscilante irradiado, produciendo una agitación a una alta frecuencia e impidiendo agregaciones entre las partículas. El aumento de temperatura es producido por el desfase de la frecuencia irradiada por el equipo y el de las moléculas de agua, de tal forma que al cambiar la potencia de irradiación se pueden tener diferentes temperaturas generadas en la solución por distintos desfases de ondas generados, es decir, diferente energía que se manifiesta en forma de calor<sup>[35]</sup>.

La síntesis de HT con MW también ha sido ampliamente empleada para disminuir los tiempos de envejecimiento requeridos en el método por coprecipitación simultánea, ya que es mucho más eficiente en su forma de calentamiento que los métodos que utilizan convección, conducción o radiación para transmitir la temperatura desde la superficie al interior, pues las MW aumentan la temperatura desde el interior de la mezcla, utilizando frecuencias de 0,3 a 300 GHz y una longitud de onda de espacio libre de  $1 \times 10^5$  mm a 1 mm<sup>[36]</sup>.

Pero no toda la energía generada por el desfase se manifiesta en calor. Otra cantidad de energía electromagnética es absorbida por los materiales, generando en algunos casos reacciones de óxido-reducción con mecanismos que aún están en discusión o un calentamiento volumétrico en el material que no se lograría por otros métodos convencionales<sup>[37]</sup>, guiando a materiales con tamaños de partícula menores (síntesis de nanomateriales), baja distribución de tamaño de partícula, alta pureza, alta cristalinidad y propiedades fisicoquímicas mejoradas como la resistencia térmica y mecánica<sup>[34]</sup>.

## 2.4. Aplicaciones de las HT

Como se ha mencionado anteriormente, las HT pueden presentar diferentes propiedades dependiendo del método de síntesis. Se han empleado como absorbentes en medicina para remover citotoxinas presentes en el cuerpo, como intercambiadores iónicos para intercalar nucleótidos<sup>[38]</sup> y para la remoción de contenidos contaminantes en aguas como algunos cloruros y fosfatos<sup>[39]</sup>, como capturadores de CO<sub>2</sub>, vehículos de moléculas bioactivas cuando son sintetizadas por el método sol-gel<sup>[40]</sup>, también en polimerización y magnetización<sup>[41]</sup>, como nano-catalizadores utilizados en fotoquímica y electroquímica<sup>[42]</sup> y soportes catalíticos para reacciones de óxido-reducción como el OSRE aportando alta basicidad por su fase periclase MgO<sup>[15, 16]</sup>. Una de las aplicaciones más llamativas de las estructuras tipo HT es la obtención de óxidos mixtos por calcinación como se describe a continuación.

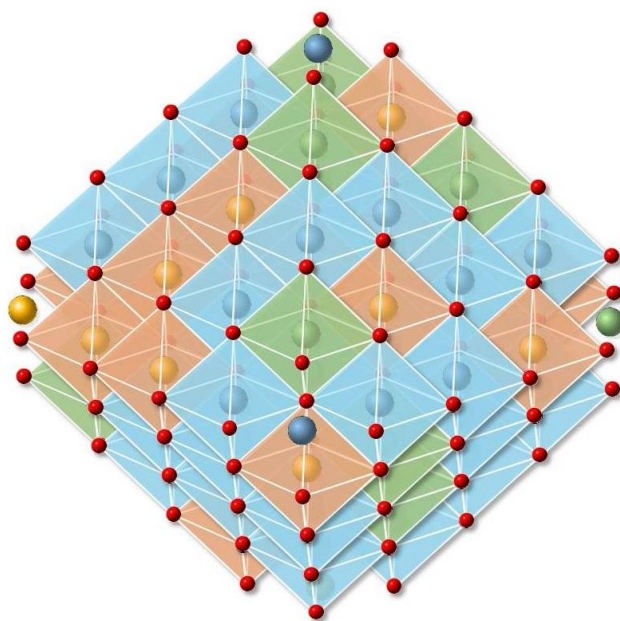
## 2.5. Generalidades de los óxidos mixtos (OM)

Se denomina óxido mixto (OM) a aquellos óxidos que contienen cationes de más de un elemento químico o cationes de un mismo elemento pero en diferentes estados de oxidación. Al tener más de un metal en su estructura estos óxidos evitan los efectos de sinterización al someterse a altas temperaturas. Existe un interés en las diferentes propiedades texturales y catalíticas que aporta la incorporación de iones hetero-metálicos a la matriz de estos óxidos en las investigaciones actuales<sup>[43]</sup>.

Entre los diferentes métodos de síntesis de óxidos mixtos, las HT han venido ocupando un lugar privilegiado como precursores dada las distintas alternativas que ofrecen para controlar diversas propiedades. En efecto, los óxidos mixtos sintetizados por esta vía presentan altas áreas específicas con fases metálicas altamente dispersas (bajos tamaños de partícula)<sup>[13, 44]</sup>. Variando parámetros de síntesis como el empleo de microondas y ultrasonido, se logran iguales o mejores propiedades que aquellos obtenidos por métodos convencionales<sup>[45]</sup>. Estos óxidos provenientes de HT ilustrados en la **Figura 2.2** han sido ampliamente reportados como materiales muy activos por su homogeneidad estructural, alta dispersión de la fase activa y la presencia de sitios acido-base muy útiles en las reacciones de catálisis<sup>[23, 46]</sup>.

Dependiendo del gas empleado en la calcinación se obtendrán diferentes tamaños de cristal. Por ejemplo, al usar aire los tamaños pueden oscilar entre los 40 y los 50 nm, pero al emplear nitrógeno están en un rango de 14 a 56 nm, esto depende de las fases que se formen en los óxidos mixtos y esto repercutirá en su actividad catalítica. Al calcinar a mayores temperaturas aumentarán los tamaños de grano de los OM<sup>[47]</sup>.

Los óxidos mixtos que provienen de HT tienen una propiedad muy particular llamada "efecto memoria" que consiste en la reconstrucción de la estructura laminar por la presencia



de algunos iones adecuados (carbonatos generalmente<sup>[25]</sup>) y agua, aumentando la cristalinidad de la fase periclasa, seguida por la formación de la espinela. Sin embargo, lo que se busca en las reacciones catalíticas es la estructura de los OM, por tal motivo, la calcinación de estas estructuras se lleva a cabo a temperaturas de 500°C o superiores, para que no exhiban la habilidad de regeneración completa a la estructura tipo HT<sup>[29, 48]</sup>.

**Figura 2.2** Partícula de OM adaptada por el grupo ESCA.

## 2.6. Aplicaciones de los OM

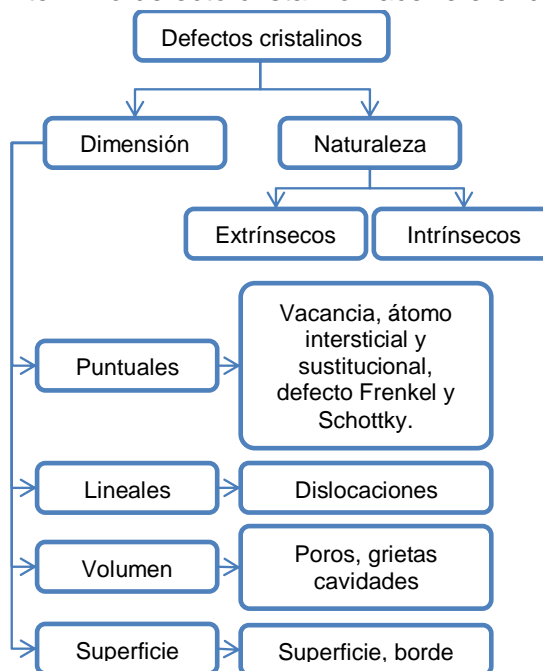
Los óxidos metálicos mixtos tienen varias aplicaciones gracias a sus diversas propiedades pues cubren todo el rango de los metales conductores hasta los aislantes<sup>[43]</sup>. En fotocatalisis son empleados para la generación de especies de oxígeno reactivas (ROS por sus siglas en inglés), por ejemplo, en la degradación de pesticidas organofosforados gracias a nanoestructuras (3 a 4 nm) de OM Ti-Fe para disminuir la toxicidad de los tratamientos convencionales, gracias a la adición de dopantes que alteran la estequiometría, causan desordenes en las latitudes de los cristales incrementando el número de los centros activos para una degradación estequiométrica<sup>[49]</sup>. Este dopaje con otros metales también afecta el band-gap o “banda prohibida” en OM de Al-Ta aportando la posibilidad de manipular las propiedades magnéticas de estos materiales, combinando las propiedades dieléctricas favorables y suprimiendo sus desventajas individuales<sup>[50]</sup>.

Los OM también han sido empleados en la obtención de biodiesel a partir de la transesterificación de triglicéridos que contienen aceites y alcoholes como el metanol, reemplazando así catalizadores homogéneos que no permiten su reutilización por los procesos de neutralización de los ácidos grasos y su difícil separación de los productos de reacción<sup>[47]</sup>. También son de uso corriente en la combustión total de compuestos orgánicos volátiles (VOCs por sus siglas en inglés)<sup>[23]</sup> y reducción selectiva de NOx<sup>[23, 51]</sup>.

## 2.7. Defectos en los óxidos metálicos

Los óxidos mixtos, como ya se ha mencionado, presentan propiedades llamativas al tener como precursores las HT<sup>[52, 53]</sup>, pues tienen iones aliovalentes al realizar sustituciones isomorfas que generan defectos cristalinos<sup>[43]</sup>. El término defecto cristalino hace referencia a la perturbación en la periodicidad geométrica de la red cristalina, son estos los que otorgan propiedades particulares a cada sólido tales como la deformación plástica, la resistencia a la rotura, la conductividad eléctrica, el color, la difusión, etc<sup>[54, 55]</sup>.

Estas imperfecciones tienen dos tipos de naturaleza, una intrínseca y otra extrínseca, como se ilustra en la **Figura 2.3**. La naturaleza intrínseca tiene un origen natural del material, como impurezas desde su formación, mientras que la naturaleza extrínseca hace referencia a manipulaciones en el método de síntesis, tales como procesos de dopaje o tratamientos térmicos<sup>[56, 57]</sup> entre muchos otros que permitan orientar la generación controlada de los distintos tipos de defectos que presentan los sólidos.



**Figura 2.3** Esquemización y clasificación de los defectos presentes en los materiales cristalinos.

En el contexto de la presente monografía, es de particular interés las vacantes de oxígeno, las cuales se describirán a continuación.

### 2.7.1. Vacancias de oxígeno: Origen e influencia

Las vacancias son uno de estos subgrupos generados por la presencia de iones que poseen una valencia diferente de los iones originales de la red, el solidificado de la estructura de los óxidos mixtos o por vibraciones atómicas en la red que dejan lugares vacíos en la red cristalina<sup>[56]</sup>. El número de vacantes se incrementa con la temperatura (**Ecuación 2.2**), y son uno de los defectos más comunes en todos los sólidos cristalinos<sup>[58]</sup>. Gracias a estos defectos los óxidos mixtos presentan propiedades especiales de movilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno en su estructura<sup>[53]</sup>, muy importantes en reacciones de óxido reducción explicadas por el mecanismo Mars-Van Krevelen.

$$N_L = N \cdot e^{-Q_L/KT} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La **Ecuación 2.2** corresponde a la concentración de vacancias en el equilibrio donde,  $N_L$  es el número de vacancias por  $\text{cm}^3$ ,  $N$  el número total de posiciones atómicas por  $\text{cm}^3$ ,  $Q_L$  la energía de activación en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K$  la constante de Boltzman equivalente a  $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  y  $T$  la temperatura absoluta en Kelvin<sup>[55]</sup>.

Un método conocido para generar estas vacancias es la auto-combustión como método de síntesis, pues mejora la capacidad de adsorber especies de oxígeno en la superficie gracias a la rápida formación de los óxidos, creando defectos puntuales como vacantes aniónicas que favorecen la movilidad de oxígeno en la estructura<sup>[23]</sup>. Otros métodos para la creación de vacantes son los tratamientos térmicos, el control de la atmosfera de síntesis y el dopaje con cationes de alto radio atómico.

## 2.8. Mecanismo de reacción Mars-Van Krevelen

Es aceptado en la literatura<sup>[59, 60]</sup> que las reacciones redox sobre OM siguen el mecanismo Mars-Van Krevelen, en el cual varios ciclos de oxidación y reducción ocurren en la superficie del catalizador durante todo el proceso catalítico.

En este mecanismo, los óxidos metálicos participan en la reacción aportando el oxígeno a los reactivos<sup>[60, 61]</sup>. En la primera etapa, las moléculas difunden hasta la superficie del material y son adsorbidas por este formando un estado reactivo-catalizador que funciona como un par redox. El reactivo es comúnmente un compuesto orgánico (ej: hidrocarburos de bajo peso molecular) y el catalizador un óxido metálico, que aporta el oxígeno para la oxidación de los compuestos orgánicos; es aquí donde las vacancias de oxígeno son importantes pues al aportar aniones  $\text{O}^{2-}$  a los reactivos para su oxidación se generan estos defectos, pero al mismo tiempo se puede transferir  $\text{O}^{2-}$  de la red cristalina hacia la vacancia generada dependiendo de la movilidad de oxígeno que tenga el catalizador<sup>[58]</sup> y, a su vez, la vacancia que dejó el oxígeno transferido de la red puede regenerarse a través de una reoxidación al introducir una corriente de oxígeno gaseoso para mantener el funcionamiento del catalizador por varios ciclos<sup>[61]</sup> (**Figura 2.4**).

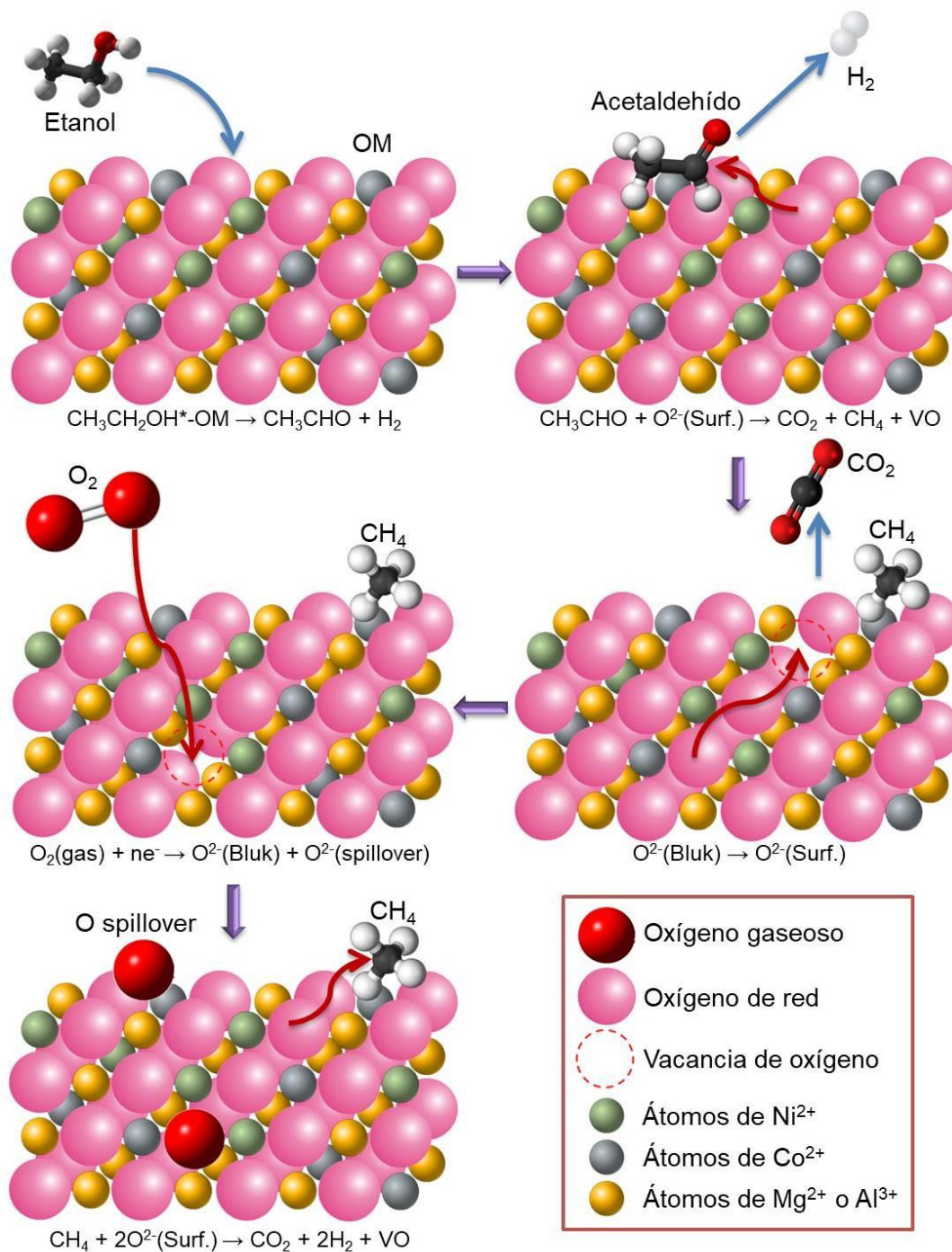


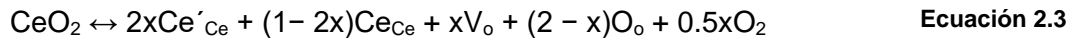
Figura 2.4 Esquema mecanismo Mars-Van Krevelen.

Estos defectos aniónicos han sido estudiados en óxidos mixtos originados a partir de HT <sup>[51]</sup> mostrando una gran dependencia con la movilidad de oxígeno, siguiendo reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y mostrando una fuerte influencia en el comportamiento de los sólidos.



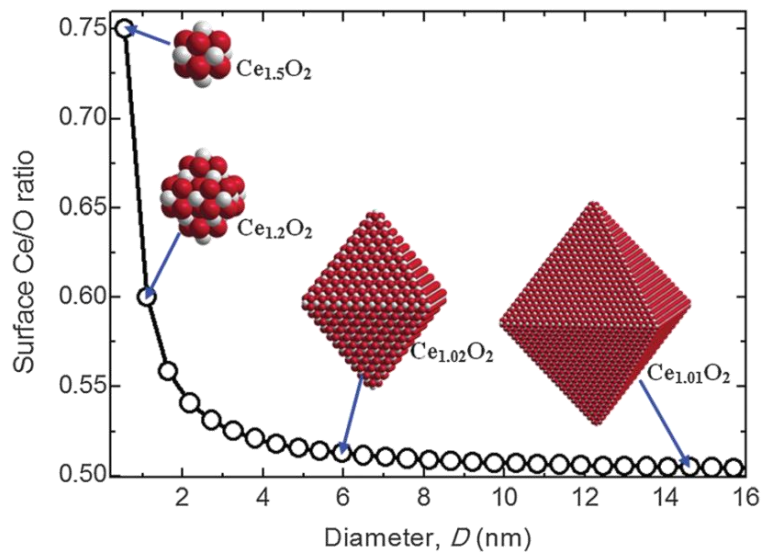
## 2.9. Incorporación de promotores

Otro factor que influye en las reacciones de óxido reducción que se han estudiado es la adición de promotores de tierras raras como el  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  y  $Pr^{3+}/Pr^{4+}$ , ya que presentan facilidad en oxidarse y reducirse generando defectos puntuales<sup>[62]</sup> en el material por su cambio de carga, otorgándoles el nombre de acumuladores de oxígeno por facilitar la movilidad es esta especie en el catalizador. El Ce puede tomar dos conformaciones cubicas, la fluorita y el rutilo, sin embargo, por estabilidad la fluorita siempre se verá favorecida. El Ce puede fácilmente crear vacancias de oxígeno al cambiar de estado de oxidación  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  como se indica en la **Ecuación 2.3**<sup>[63]</sup>.



en donde las vacancias de oxígeno ( $V_o$ ) son formadas por la liberación de  $x$  moles de oxígeno de la red ( $O_o$ ) generando  $2x$  moles de  $Ce^{3+}$  ( $Ce'_{Ce}$ ) y dejando  $1-2x$  moles de  $Ce^{4+}$  ( $Ce_{Ce}$ ). Este proceso promueve una movilidad de oxígeno por los átomos liberados de la red hacia los sistemas en contacto con las partículas de fluorita. La incorporación de estructuras tipo fluorita como Ce, Zr y Ce-Zr presentan una alta movilidad de oxígeno en la red que previene los precursores de coque en la superficie del catalizador al oxidar rápidamente los centros de carbono formados<sup>[64, 65]</sup>.

La influencia del tamaño en las partículas de Ce se ve reflejada en la **Figura 2.5**, evidenciando que a medida que el diámetro disminuye la cantidad de Ce/O que hace parte de la superficie es mayor lo cual generará una mayor movilidad de oxígeno. Por el contrario, a diámetros de partícula mayores los átomos que pertenecen al centro del bulk no se podrán reducir con facilidad<sup>[66]</sup>.



**Figura 2.5** Razón de Ce/O en la superficie en función del diámetro<sup>[66]</sup>.

Para incorporar partículas de Ce en los óxidos mixtos se ha reportado el empleo del método de síntesis por la técnica de reconstrucción<sup>[20, 67]</sup>, en el cual se regresa la estructura a su forma hidrotalcita y se agrega el Ce, Pr o Zr por medio de complejos con EDTA. Luego son calcinadas nuevamente obteniendo los óxidos mixtos con las estructuras tipo fluorita en su superficie<sup>[20, 67]</sup>.

## 2.10. Conclusiones

Las hidrotalcitas son materiales versátiles que permiten ciertas sustituciones isomórficas para introducir en sus estructuras diferentes fases activas en reacciones específicas, aportando características adicionales como la alta basicidad del MgO para propiciar las

reacciones de deshidrogenación y evitar la formación de depósitos carbonaceos. Los diferentes métodos de síntesis de hidrotalcitas (HT) aportan características adicionales como una mejora en la cristalinidad del material y menores tamaños de partícula.

Los óxidos mixtos (OM) obtenidos de la descomposición térmica de las hidrotalcitas presentan una alta distribución de los sitios activos así como una buena estabilidad térmica y mecánica. Esto favorece su funcionamiento en varios ciclos de reducción y oxidación y les permite seguir el Mecanismo Mars-Van Krevelen haciéndolos más resistentes a la desactivación por sinterización en los procesos redox.

Las vacancias de oxígeno (OV) presentes en los OM son fundamentales en la movilidad de oxígeno que presenta el sólido. La incorporación de promotores como el Ce, Pr y Zr, contribuyen a la liberación de oxígeno a través de la generación de estos defectos puntuales en la estructura fluorita.

## 2.11. Bibliografía

1. Dębek, R., et al., *A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane*. Catalysts, 2017. **7**(1): p. 32.
2. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
3. Lalla, E., et al., *Raman-IR vibrational and XRD characterization of ancient and modern mineralogy from volcanic eruption in Tenerife Island: Implication for Mars*. Geoscience Frontiers, 2016. **7**(4): p. 673-681.
4. Manasse, E., *Rocce eritree e di Aden della collezione Isse*. Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Processi Verbali, 1915. **24**: p. 92.
5. Petrolini, D.D., et al., *Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous-macroporous Al-Mg hydrotalcites*. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. **240**: p. 149-158.
6. Thuy, D.N., et al., *Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors*. Progress in Organic Coatings, 2016. **101**: p. 331-341.
7. Watson, R.E. and L.H. Bennett, *Hume-Rothery Parameters and Phases A2 - Buschow, K.H. Jürgen*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, R.W. Cahn, et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 3843-3849.
8. Takrori, F.M. and A. Ayyad, *Surface energy of metal alloy nanoparticles*. Applied Surface Science, 2017. **401**: p. 65-68.
9. Sheng, G. and C.T. Liu, *Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase*. Progress in Natural Science: Materials International, 2011. **21**(6): p. 433-446.
10. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. 2005: Wiley.
11. Duguet, É., et al., *Patchy colloidal particles for programmed self-assembly*. Comptes Rendus Chimie, 2016. **19**(1): p. 173-182.
12. Chutia, A., et al., *Adsorption of formate species on Cu (h, k, l) low index surfaces*. Surface Science, 2016. **653**: p. 45-54.
13. Wiyantoko, B., et al., *Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios*. Procedia Chemistry, 2015. **17**: p. 21-26.
14. Linares, C.F., et al., *Applications of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreatment reactions*. Fuel Processing Technology, 2015. **132**: p. 105-110.

15. Daza, C., et al., *Syngas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method*. Applied Catalysis A: General, 2010. **378**(2): p. 125-133.
16. Daza, C.E., et al., *High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane*. Fuel, 2010. **89**(3): p. 592-603.
17. Montanez, M.K., R. Molina, and S. Moreno, *Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen Production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(16): p. 8225-8237.
18. Muñoz, M., et al., *Síntesis y empleo de catalizadores de cobalto para la producción de hidrógeno a partir del reformado con vapor oxidativo de etanol*. Revista de investigaciones Universidad del Quindío, 2013. **1**(24).
19. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2012. **37**(24): p. 18827-18842.
20. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. Catalysis Today, 2013. **213**: p. 33-41.
21. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *The effect of the absence of Ni, Co, and Ni–Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(19): p. 10074-10089.
22. Tanios, C., et al., *Syngas production by the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni–Co–Mg–Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(17): p. 12818-12828.
23. Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Catalytic oxidation of VOCs on MnMgAlOx mixed oxides obtained by auto-combustion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **398**: p. 358-367.
24. Zurita, M.J.P., et al., *Hydrotalcite type materials as catalyst precursors for the Catalytic Steam Cracking of toluene*. Fuel, 2015. **154**: p. 71-79.
25. Sikander, U., S. Sufian, and M. Salam, *A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017.
26. Zhu, X., et al., *Layered double oxide/activated carbon-based composite adsorbent for elevated temperature H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(30): p. 9244-9253.
27. Ma, W., et al., *Synthesized of macroporous composite electrode by activated carbon fiber and Mg–Ca–Al(NO<sub>3</sub>) hydrotalcite-like compounds to remove bromate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. **481**: p. 393-399.
28. Xu, J., et al., *Synthesis of Hierarchical Flower-Like Mg<sub>2</sub>Al–Cl Layered Double Hydroxide in a Surfactant-Free Reverse Microemulsion*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017.
29. Wierzbicki, D., et al., *Copper, cobalt and manganese: Modified hydrotalcite materials as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia. The influence of manganese concentration*. Comptes Rendus Chimie, 2015. **18**(10): p. 1074-1083.
30. Zhao, S., et al., *Enhancement effects of ultrasound assisted in the synthesis of NiAl hydrotalcite for carbonyl sulfide removal*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **32**: p. 336-342.
31. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo–MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(17): p. 12284-12294.

32. Lee, E. and Y.-U. Kwon, *Multi-component electrocatalyst for low-temperature fuel cells synthesized via sonochemical reactions*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **29**: p. 401-412.
33. Casanovas, A., et al., *Finding a suitable catalyst for on-board ethanol reforming using exhaust heat from an internal combustion engine*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(19): p. 13681-13690.
34. Mirzaei, A. and G. Neri, *Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **237**: p. 749-775.
35. Zhang, Y., et al., *A study of the mechanism of microwave-assisted ball milling preparing ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016. **409**: p. 6-9.
36. Jiang, T., et al., *Influence of microwave irradiation on boron concentrate activation with an emphasis on surface properties*. Applied Surface Science, 2016. **385**: p. 88-98.
37. Fukushima, J. and H. Takizawa, *Enhanced reduction of copper oxides via internal heating, selective heating, and cleavage of Cu–O bond by microwave magnetic-field irradiation*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **172**: p. 47-53.
38. Aisawa, S., et al., *Intercalation of nucleotides into layered double hydroxides by ion-exchange reaction*. Applied Clay Science, 2005. **28**(1): p. 137-145.
39. Cao, Y., et al., *Removal of Harmful Constituents from Geothermal Water by Selected Anion Clays*. Procedia Earth and Planetary Science, 2017. **17**: p. 161-164.
40. López-Salinas, E., et al., *New Gallium-substituted hydrotalcites: [Mg<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>) x/2 · mH<sub>2</sub>O*. Journal of Porous Materials, 1996. **3**(3): p. 169-174.
41. Evans, D.G. and X. Duan, *Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine*. Chemical Communications, 2006(5): p. 485-496.
42. Shekoohi, K., et al., *Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization*. MethodsX, 2017. **4**: p. 86-94.
43. Khaleel, A. and M. Nawaz, *The effect of composition and gel treatment conditions on the textural properties, reducibility, and catalytic activity of sol–gel-prepared Fe (III)–Cr (III) bulk mixed oxides*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. **488**: p. 52-57.
44. Stošić, D., et al., *Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7*. Catalysis Communications, 2017. **89**: p. 14-18.
45. Wierzbicki, D., et al., *Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO<sub>2</sub> methanation*. Catalysis Communications, 2016. **83**: p. 5-8.
46. Zardin, L. and O.W. Perez-Lopez, *Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: Effect of the catalyst activation with H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(12): p. 7895-7907.
47. Kocík, J., M. Hájek, and I. Troppová, *The factors influencing stability of Ca–Al mixed oxides as a possible catalyst for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, 2015. **134**: p. 297-302.
48. Hammoud, D., et al., *Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn–Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen: preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(2): p. 1283-1297.
49. Henych, J., et al., *Degradation of organophosphorus pesticide parathion methyl on nanostructured titania-iron mixed oxides*. Applied Surface Science, 2015. **344**: p. 9-16.

50. Zaffora, A., et al., *The influence of composition on band gap and dielectric constant of anodic Al-Ta mixed oxides*. *Electrochimica Acta*, 2015. **180**: p. 666-678.
51. Perdomo, C., et al., *Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium*. *Applied Surface Science*, 2016. **383**: p. 42-48.
52. Lino, A.V.P., E.M. Assaf, and J.M. Assaf, *Hydrotalcites derived catalysts for syngas production from biogas reforming: Effect of nickel and cerium load*. *Catalysis Today*, 2017. **289**: p. 78-88.
53. Liu, H., et al., *La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures*. *Fuel*, 2016. **182**: p. 8-16.
54. Li, L., et al., *Insight into the effect of oxygen vacancy concentration on the catalytic performance of MnO<sub>2</sub>*. *ACS Catalysis*, 2015. **5**(8): p. 4825-4832.
55. Nowick, A.S., *Anelastic relaxation in crystalline solids*, M.S. Series, Editor. 2012, Elsevier.
56. Jaffari, G.H., et al., *Identification and quantification of oxygen vacancies in CeO<sub>2</sub> nanocrystals and their role in formation of F-centers*. *Applied Surface Science*, 2016.
57. Zhang, L., et al., *Effect of doping elements on oxygen vacancies and lattice oxygen in CeO<sub>2</sub> CuO catalysts*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016. **4**(3): p. 2785-2794.
58. Védrine, J.C. and I. Fechete, *Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides*. *Comptes Rendus Chimie*, 2016. **19**(10): p. 1203-1225.
59. Aneghi, E., et al., *Surface-structure sensitivity of CO oxidation over polycrystalline ceria powders*. *Journal of Catalysis*, 2005. **234**(1): p. 88-95.
60. Saqlain, M.A., et al., *A DFT+ U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub> catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2016. **519**: p. 27-33.
61. Lewandowski, M., et al., *Scanning tunneling microscopy evidence for the Mars-van Krevelen type mechanism of low temperature CO oxidation on an FeO (111) film on Pt (111)*. *Catalysis Today*, 2012. **181**(1): p. 52-55.
62. Pérez, A., et al., *Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed Cu/CoMgAl oxides obtained from hydrotalcites*. *Applied Catalysis A: General*, 2011. **408**(1): p. 96-104.
63. Broqvist, P., et al., *ReaxFF Force-Field for Ceria Bulk, Surfaces, and Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(24): p. 13598-13609.
64. Sadykov, V., et al., *Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: design and performance*. *international journal of hydrogen energy*, 2015. **40**(24): p. 7511-7522.
65. da Silva, A.M., et al., *Study of the performance of Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts for SR of ethanol in a conventional fixed-bed reactor and a membrane reactor*. *international journal of hydrogen energy*, 2015. **40**(11): p. 4154-4166.
66. Sun, C. and D. Xue, *Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(34): p. 14414-14419.
67. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Promoter effect of Ce and Pr on the catalytic stability of the Ni-Co system for the oxidative steam reforming of ethanol*. *Applied Catalysis A: General*, 2016. **526**: p. 84-94.

## Capítulo 3 (modulo experimental)

---

### 3. Relación entre la actividad catalítica y la movilidad de oxígeno

El presente capítulo se centra en la descripción del efecto de la movilidad de oxígeno que presentan los óxidos mixtos, las técnicas fisicoquímicas de análisis para este tipo de propiedades redox y la correlación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica, particularmente en la reacción OSRE.

Conjugando resultados catalíticos en procesos OSRE previamente reportados con un modelo experimental diseñado para caracterizar sólidos mediante técnicas como temperatura programada (TPX), capacidad de almacenamiento de oxígeno parcial y completa (OSC y OSCC) e intercambio isotópico (IE), se analiza el efecto que tiene la movilidad de oxígeno en otras propiedades como el tamaño de partícula, fases y orientaciones cristalinas, carga de los metales y especies híbridas en los catalizadores.

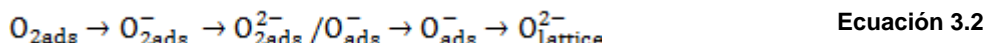
### 3.1. Movilidad y capacidad de almacenamiento de oxígeno

La capacidad que tiene la superficie de un sólido para oxidarse o reducirse depende principalmente del metal del cual este formado. En general, para que el mecanismo de la oxidación-reducción de un catalizador se pueda dar, el sólido debe presentar un par redox en su estructura, exhibir alta conductividad eléctrica para favorecer el transporte electrónico y poseer una alta movilidad de oxígeno aniónico para asegurar su reoxidación<sup>[1]</sup>. El mecanismo básico es el indicado en la **Ecuación 3.1**.



Estas reacciones pueden tener dos caminos esencialmente, dependiendo de la vía por el cual el oxígeno participe en la oxidación y del tipo del catalizador. Los óxidos mixtos, al poseer dos o más iones metálicos en su estructura, crean una red con átomos de oxígeno y son estos los que son aportados para llevar a cabo la reacción sin presencia de oxígeno gaseoso hasta que se desactive, para poder reactivarse posteriormente al ingresar una corriente rica en este gas<sup>[2]</sup>.

Siguiendo la reacción de oxidación reducción se pueden establecer diferentes especies de oxígeno dependiendo del mecanismo y del catalizador. Las especies más usuales se indican en la **Ecuación 3.2**.



Estas especies dependen del camino que sigan en el proceso de la reacción (**Tabla 3.1**). Si prefiere reacciones nucleofílicas (interfaciales), donde se presentan especies de oxígeno extraído de la red creando vacancias aniónicas o, por el contrario, si las reacciones son electrofílicas (extrafaciales) donde el oxígeno adsorbido reacciona y el de red no participa; sin embargo, esto último es poco usual en los óxidos metálicos<sup>[3]</sup>.

**Tabla 3.1** Especies de oxígeno según el tipo de reacción<sup>[4]</sup>.

Tipo de oxígeno	Especies involucradas
Oxígeno Electrofílico	$1/2\text{O}_2^{2-}$ , $\text{O}_2^{2-}$ y $\text{O}^{2-}$
Oxígeno Nucleofílico	M=O, M-O-M ( $\mu$ -oxo)

Para el caso de los óxidos mixtos de Ni y Co, se espera que el desorden de la estructura tipo espinela por el dopaje con elementos de tierras raras aumente la movilidad de oxígeno de la red y la interacción metal soporte observando tamaños más pequeños de nanopartículas con alta actividad y estabilidad frente a la coquización y a la sinterización<sup>[5]</sup>.

### 3.2. Métodos de medición de las propiedades redox

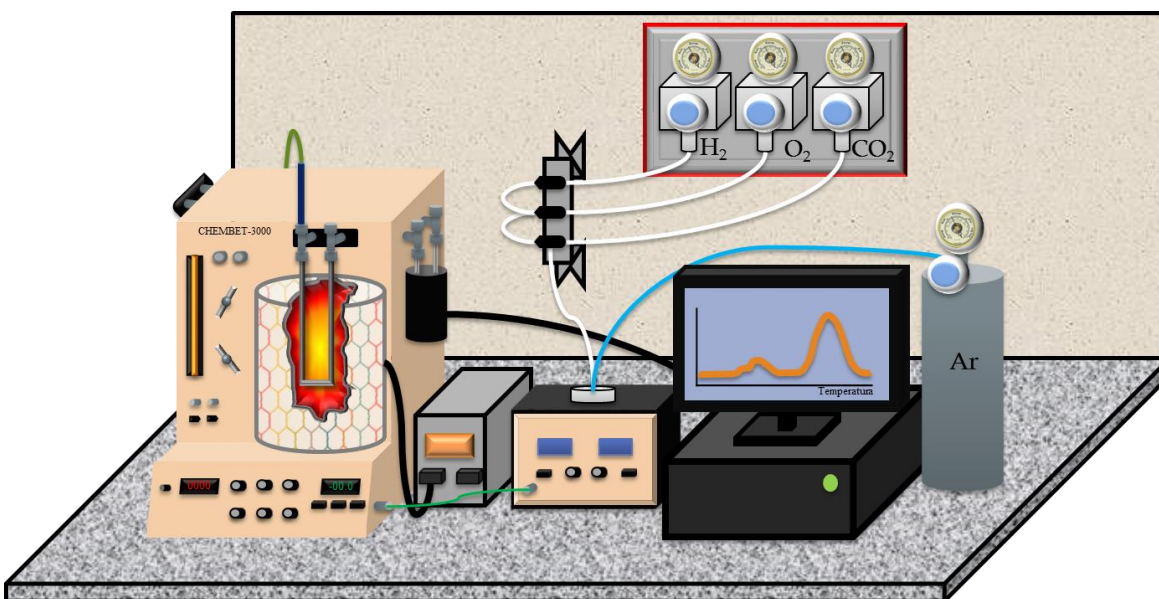
Para medir estas propiedades redox, se han reportado técnicas a temperatura programada denominadas TPX, en donde X puede ser reducción (R), oxidación (O) o desorción (D) según el caso, cada una aporta información específica sobre estas propiedades redox. Sin embargo, en la literatura especializada también se mencionan técnicas de intercambio isotópico (IE) y capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC/OSCC).

A continuación se explican estas técnicas enfatizando en su principio, montaje experimental, información obtenida y la relación de estas con las actividades catalíticas reportadas en la literatura.

### 3.2.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

Es un proceso dinámico utilizado para caracterizar óxidos metálicos, óxidos mixtos y óxidos metálicos dispersados en un soporte<sup>[6, 7]</sup>. En esta técnica se sigue el principio de reducción de los metales a analizar, dependiendo de su estado de oxidación.

El montaje experimental utilizado se ilustra en la **Figura 3.1**. Antes de realizar un análisis, el equipo debe estar bien calibrado bajo parámetros que eliminen posibles artefactos. El sólido a analizar se coloca en un reactor de cuarzo en U y se procede a su desgasificación hasta  $T=250^{\circ}\text{C}$  en flujo de Ar durante 1 hora para limpiar la superficie de posibles interferencias y compuestos adsorbidos en su superficie. Luego, el sólido se enfría hasta temperatura ambiente y se cambia el flujo de gas por una mezcla de gas reductora de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  para proceder a realizar la rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta una temperatura determinada<sup>[8, 9]</sup>.



**Figura 3.1** Equipo para análisis a temperatura programada (CHEMBET-3000 grupo ESCA).

Este procedimiento crea un perfil de reducción en función de la temperatura registrado por el Software, obteniendo así información del número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador por zonas de temperatura. Esta técnica presenta alta sensibilidad por su detector de conductividad térmica (TCD) y permite determinar fenómenos importantes como la interacción metal-soporte, el efecto de la adición de promotores en los catalizadores y efectos de pretratamiento sobre la reducibilidad de los catalizadores<sup>[7]</sup>.

De hecho, esta técnica permite estudiar las fases reducibles cuya concentración pueda estar por debajo del límite de detección de Difracción de Rayos X (DRX). Para reacciones de oxidación-reducción este análisis contribuye a definir las condiciones de reactivación del catalizador<sup>[6, 8]</sup>.



### 3.2.2. Oxidación a temperatura programada (TPO)

Este proceso empleado para la caracterización de catalizadores metálicos y metales en soportes sólidos, sigue el principio de oxidación, aplicando temperaturas correspondientes a la oxidación de los metales presentes en el material<sup>[10, 11]</sup>.

Con el mismo montaje experimental de la **Figura 3.1**, se realiza una desgasificación a 400°C con flujo de He como gas inerte para limpiar la superficie durante 1 hora y luego se enfría hasta temperatura ambiente. Posteriormente, bajo atmosfera oxidante O<sub>2</sub>/He, se inicia una rampa de temperatura de 10°C min<sup>-1</sup> hasta la temperatura deseada. La quimisorción del oxígeno forma un complejo intermedio que permite la reacción de oxidación de los centros metálicos presentes en el catalizador<sup>[9, 10]</sup> y genera un perfil de oxidación en función de la temperatura. La información, de importancia en reacciones de craqueo y reformado, se puede utilizar para determinar la cantidad de especies reducidas que tiene el material y las temperaturas de oxidación de estas, así como para estudiar la cinética de la formación de coque en los catalizadores y la eliminación del carbón por combustión<sup>[11, 12]</sup>.

### 3.2.3. Desorción a temperatura programada (TPD)

Este método se emplea para caracterizar sitios ácidos o básicos con diferentes moléculas sonda, así como las especies que pueden desorberse desde la matriz misma del sólido. En este caso, para las propiedades redox, la desorción de O<sub>2</sub> es de vital importancia en el análisis de óxidos metálicos, óxidos mixtos y óxidos metálicos soportados.

Las vacancias de oxígeno, muy importantes en los procesos redox, se pueden evaluar en los sólidos gracias a la temperatura programada de desorción de oxígeno. Como ya se mencionó en la **Ecuación 3.2**, se ha establecido la existencia de varios tipos de oxígeno presentes en los sólidos según la temperatura de desorción. Estos son conocidos como O<sub>2</sub> alfa (α), beta (β), gamma (γ) y delta (δ) con rangos de temperatura definidos entre 20-250, 250-450, 450-650, 650-950 °C respectivamente<sup>[13, 14]</sup>.

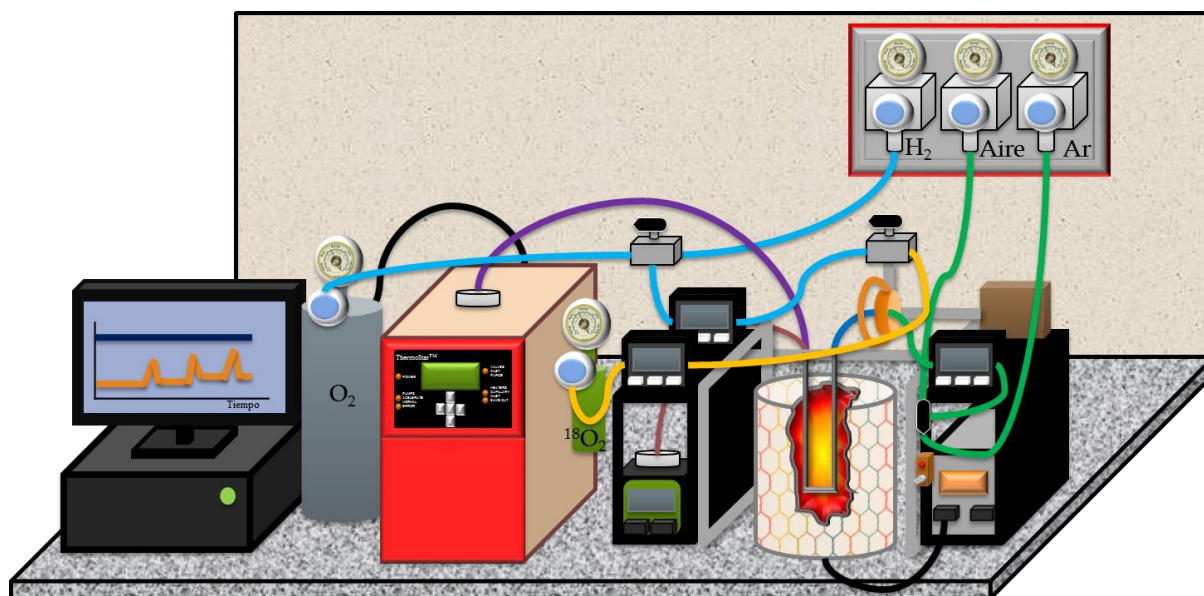
El protocolo para la determinación experimental utiliza el mismo montaje de la **Figura 3.1**. Con cierta cantidad de sólido, se realiza la adsorción de O<sub>2</sub> a 400°C durante 1 hora. Luego se lleva a temperatura ambiente y se cambia el flujo por He durante 1 hora para limpiar la superficie del material. Posteriormente se inicia la rampa de calentamiento (10°C min<sup>-1</sup>) hasta la temperatura deseada para la desorción de las especies<sup>[8]</sup>.

El uso de espectrometría de masas (MS) en vez de un detector de conductividad térmica (TCD), aumenta la sensibilidad de la técnica y permite distinguir los diferentes productos de las reacciones de oxidación, reducción y desorción de los catalizadores.

### 3.2.4. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC y OSCC)

Las técnicas de OSC (capacidad de almacenamiento de oxígeno parcial) y OSCC (capacidad de almacenamiento de oxígeno completa) son empleadas para evaluar la reactividad del oxígeno superficial y del bulk respectivamente, la cual está relacionada directamente con la movilidad de oxígeno y las propiedades redox<sup>[15, 16]</sup>.

El procedimiento se basa en una titulación con gases de  $O_2$  e  $H_2$  en sistema estático, realizado en un montaje experimental como el ilustrado en la **Figura 3.2**. Para ello, se utiliza una cantidad de sólido mezclado con carburo de silicio ( $SiC$ ) en un reactor en U, ubicado en un horno tubular. Para el pretratamiento se introduce un flujo de aire seco ( $10 \text{ ml min}^{-1}$ ) durante 1 hora a  $550^\circ\text{C}$  de forma continua. Luego se cambia el flujo por  $Ar$  ( $10 \text{ ml min}^{-1}$ ) como gas de arrastre por la misma vía continua y se encienden los detectores de masas y la válvula de ingreso esperando 15 minutos en este proceso verificando que la señal de  $^{32}O_2$  no sea detectada<sup>[16, 17]</sup>.



**Figura 3.2** Montaje grupo ESCA para inyección de pulsos  $H_2/O_2$  y  $^{18}O_2$  OSC/OSCC/IE.

Después del pretratamiento se procede al análisis de OSC. Manteniendo la temperatura en  $550^\circ\text{C}$  y el flujo de  $Ar$  se inyectan pulsos alternados de  $H_2$  y  $O_2$  de un volumen conocido (Loop  $50 \mu\text{l}$ ) realizando varios ciclos, para conocer la cantidad de oxígeno más disponible en los sólidos. De otro lado, para la determinación de OSCC, luego del pretratamiento se realizan pulsos sucesivos de  $H_2$  hasta la saturación del sólido, seguidos de pulsos sucesivos de  $O_2$  para reoxidar el sólido hasta que no se observe consumo de oxígeno<sup>[16, 17]</sup>.

La **Figura 3.3** ilustra de forma detallada cada uno de los pasos o etapas para los procesos de OSC y OSCC. El *paso 1*, para un ciclo en OSC, es la inyección de las moléculas de  $H_2$  que van a difundir hasta la superficie del sólido. La *etapa 2* implica una adsorción química en la superficie, generando una reducción de las especies metálicas. *El paso 3*, desorción de agua, deja en la superficie metales reducidos. *Paso 4* generación de vacancias de oxígeno. *La etapa 5* consiste en la inyección de oxígeno, generando la adsorción disociativa de especies  $O^{2-}$ , que difunden a través del sólido y llenan las vacancias generadas en los pasos anteriores. *Finalmente, el paso 6* es la oxidación de los centros metálicos. En este proceso en su conjunto, permite apreciar la movilidad de oxígeno parcial, es decir los oxígenos que están más disponibles en la superficie para las reacciones de redox.

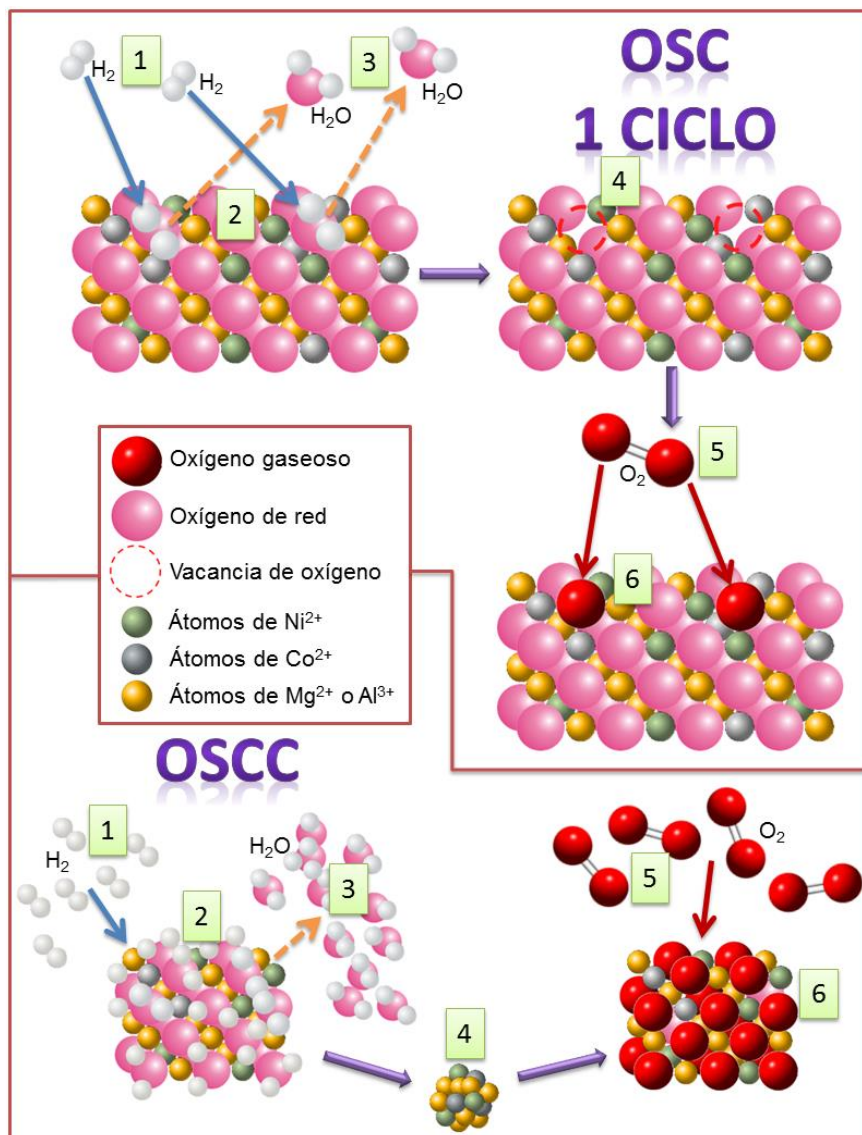


Figura 3.3 Pasos de los procesos de OSC y OSCC.

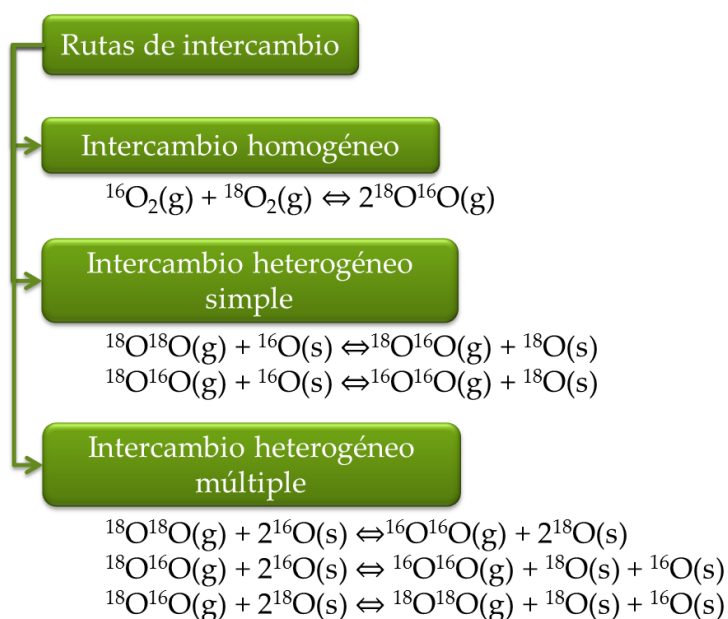
Para el proceso de OSCC, se hacen pulsos sucesivos de  $H_2$  (paso 1) generando la adsorción disociativa de hidrógeno en la superficie (paso 2), seguido de la producción de agua (paso 3) y reducción de los átomos metálicos del bulk (paso 4). Cuando se alcanza la saturación y se inyectan los pulsos de  $O_2$  (paso 5) se genera la reoxidación del sólido (paso 6). En teoría, el proceso de reducción y oxidación son equivalentes, es decir, su consumo de hidrógeno será igual al de oxígeno planteando una reacción redox reversible. Sin embargo, en la literatura se reportan diferencias en los consumos de  $H_2$  y  $O_2$ <sup>[16]</sup>, debido a que algunos sólidos forman estados reducidos u oxidados muy estables, variando la equivalencia en la relación redox, de acuerdo a la composición de los materiales.

Las concentraciones de los gases de salida son monitoreados generalmente por espectrometría de masas, calculando la OSC y OSCC con base a la cantidad de oxígeno consumido durante la etapa de reoxidación. Esta movilidad de oxígeno dependerá de la temperatura a la que se realice el proceso y los metales que conforman los sólidos.

### 3.2.5. Intercambio isotópico ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )

El intercambio isotópico  $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$  evidencia la capacidad de intercambio de las especies de oxígeno presentes en los materiales<sup>[15, 16]</sup>, permitiendo la visualización de los diferentes caminos que toma el oxígeno en los óxidos mixtos para el reformado de etanol. La fuerza impulsora para la reacción de intercambio es el gradiente de concentración de oxígeno isotópico de la corriente gaseosa con el sólido, permitiendo así diferentes rutas de reacción para cada sólido<sup>[18]</sup>.

El montaje experimental empleado corresponde al ilustrado en la **Figura 3.2**. Se emplea una rampa de temperatura ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) y se realizan inyecciones o pulsos de oxígeno isotópico ( $^{18}\text{O}_2$ ), notando las diferentes variaciones de los productos en la temperatura a la que se encuentren y observando los posibles intercambios generados en los catalizadores. Se realiza el seguimiento de tres masas correspondientes a  $^{16}\text{O}_2$  32 uma,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  34uma y  $^{18}\text{O}_2$  36 uma<sup>[13, 16, 17]</sup>. Dependiendo de la cantidad de cada una de las masas encontrada en la corriente gaseosa de salida se puede clasificar el mecanismo de intercambio en tres tipos, ilustrados en la **Figura 3.4**, en los cuales se observa la formación de diferentes especies en el sólido y en la fase gaseosa<sup>[19, 20]</sup>.



**Figura 3.4** Rutas de intercambio isotópico en los óxidos mixtos<sup>[19, 20]</sup>.

La primera ruta de intercambio homogéneo indica una combinación de oxígeno isotópico con el oxígeno gaseoso presente, son independientes del sólido y no se observa muchos cambios en las cantidades relativas de cada una de las masas durante el test. Cuando ya se involucra el sólido en el proceso, se puede generar un intercambio simple en el cual el oxígeno isotópico comienza la sustitución con los átomos del sólido involucrando un átomo de  $^{16}\text{O}$  de la red en cada reacción química, pero algunos sólidos también pueden presentar un intercambio heterogéneo múltiple en el cual se involucran 2 átomos de  $^{16}\text{O}$  los cuales generan un cambio drástico en las masas incluyendo una desaparición de la masa  $^{18}\text{O}_2$  36 uma y el incremento de  $^{16}\text{O}_2$  32 uma<sup>[16, 17, 20]</sup>.

Los sólidos óptimos para las reacciones redox son los que alcanzan un intercambio heterogéneo simple y, aún mejor, el intercambio heterogéneo múltiple que poseen la mejor movilidad de oxígeno<sup>[21]</sup>.

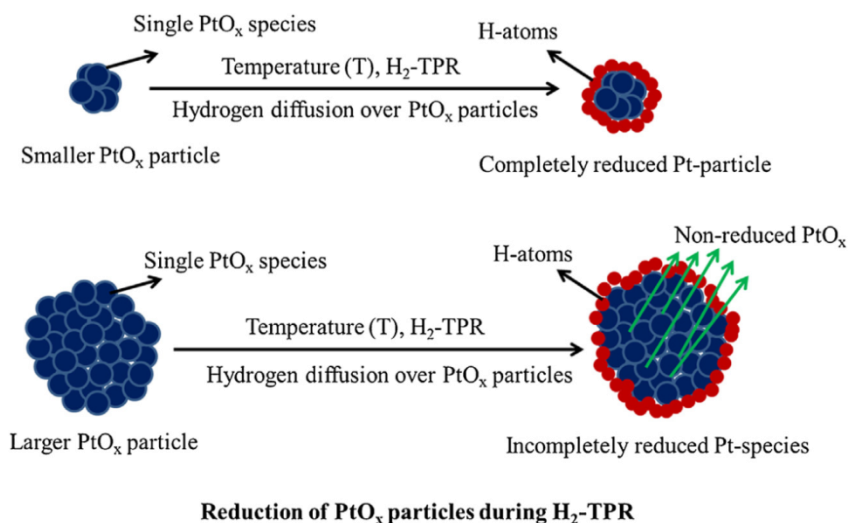
### 3.3. Control de la movilidad de oxígeno

Conociendo la relevancia de la movilidad de oxígeno, algunos trabajos se han enfocado en modificar o controlar ciertas propiedades para guiar las reacciones hacia mejores conversiones, altos rendimientos hacia los productos deseados y altas actividades catalíticas gracias a la química del estado sólido y al conocimiento aplicado en la síntesis de los catalizadores para generar características particulares como las que se describen a continuación.

#### 3.3.1. Tamaño de partícula

Las reacciones de óxido reducción son consideradas sensibles al tamaño, siendo este un factor crucial para la movilidad de oxígeno que se pueda generar.

En la **Figura 3.5** se observa que las partículas más pequeñas se reducen más fácilmente y en un porcentaje mayor en comparación con tamaños de partícula mayores en donde se encuentran más especies metálicas en un volumen mayor y las especies internas de la red tendrán una baja posibilidad de reducirse debido a la interferencia de las partículas exteriores y al bajo contacto con los átomos reductores de la superficie<sup>[22]</sup>. En contraste y como se había mencionado en la sección **2.9**, la mayoría de los átomos de las partículas pequeñas son átomos superficiales, lo que garantiza una interacción total de bulk con las moléculas reactivas.



**Figura 3.5** Representación esquemática de la reducción de diferentes tamaños de partícula<sup>[22]</sup>.

En consecuencia los altos tamaños de partícula, superiores a 6 nm, no favorecen las reacciones redox porque no todo el bulk participa en la reducción u oxidación, disminuyendo el porcentaje de reducibilidad de los catalizadores. Con pequeños tamaños de partícula la interacción es alta y se favorecen las reacciones redox con altos rendimientos<sup>[23]</sup>.

### 3.3.2. Fases y orientaciones cristalinas

Las reacciones de oxidación han sido catalogadas como reacciones sensibles a la estructura por Boudart<sup>[24]</sup> y Taylor<sup>[25]</sup>, mostrando que la estructura y, en especial, determinadas orientaciones cristalográficas serán fundamentales para ciertos tipos de reacciones. Sin embargo, el comportamiento dinámico de las reacciones con los sólidos hace que el estudio de los sitios activos y las fases involucradas sea bastante complejo. A pesar de esto, en la actualidad gracias a caracterizaciones *in situ* e *in operando* se conoce que fase es activa para cada reacción y los rendimientos que genera.

La mezcla o presencia de diferentes orientaciones cristalográficas tiende a disminuir la actividad al no ser que todas sean activas para la reacción de interés. Por tal motivo, ciertos trabajos centran su atención en el control de las nanoestructuras guiando las superficies expuestas hacia una cara cristalográfica prioritaria, creando sitios únicos de reacción o "single-site"<sup>[26]</sup>, como sitios activos equivalentes (iguales) a través de la estructura del sólido.

Por ejemplo, la cara (110) en nanotubos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxida predominante moléculas de CO a bajas temperaturas<sup>[27]</sup>, mientras que nanolaminas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  con cara (112) expuesta son particularmente activas para la oxidación de  $\text{CH}_4$ <sup>[28, 29]</sup>.

El crecimiento de nanocristales de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  altamente estables se orienta por deposición gaseosa de estos átomos en un soporte con una cara cristalográfica determinada, guiando a una orientación cristalográfica de la fase activa específica. Esta síntesis se efectúa con el empleo de nanoestructuras de Ag (100) o Ir (100) como soporte formando así las faces (100) y (111) del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  respectivamente. Estos crecimientos guiados provocan orientaciones específicas basándose en el ajuste de las partículas del soporte con el óxido formado, encontrando que la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (111) es más activa a las reacciones de oxidación que la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (100)<sup>[30]</sup>.

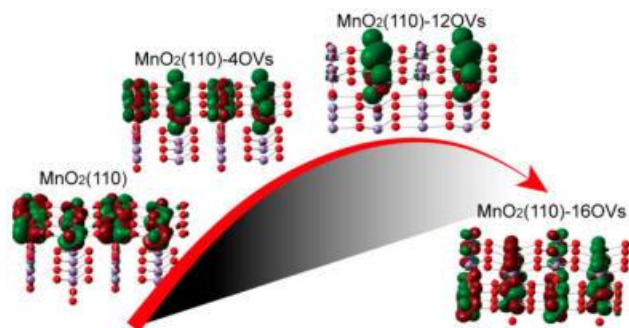
### 3.3.3. Carga de los metales

La carga de los metales también genera cambios en la movilidad de oxígeno, ya que las diferencias en las cargas de los metales crea vacancias de oxígeno por efectos de compensación variando la reactividad del sólido. A través de los diferentes métodos de síntesis se busca controlar estos efectos, ya que dependiendo del método se pueden generar reacciones de oxidación o reducción que varían la carga de los metales, afectando su temperatura de reducción y la naturaleza de los átomos oxígenos presentes en el sólido<sup>[31]</sup>.

### 3.3.4. Cantidad de vacancias en los materiales

Las vacancias de oxígeno (OV) son importantes para la geometría y la estructura electrónica en sólidos. Como ya se insinuó, la cantidad de vacancias de oxígeno puede variar en los catalizadores con el método de preparación o el contenido de las fases activas<sup>[32]</sup>. Este efecto ha sido estudiado por métodos computacionales (DFT) analizando los dos extremos los cristales perfectos generan una estructura altamente estable disminuyendo de esta manera su actividad, pero también a altas concentraciones de

vacantes de oxígeno la red se desestabiliza energéticamente, colapsando. Como se ilustra en la **Figura 3.6**, la cantidad de vacancias sigue un tipo de comportamiento tipo semi-volcán para la estabilidad de los sólidos, generando las mejores actividades catalíticas en el rango óptimo de OV para cada sólido<sup>[33]</sup>.



**Figura 3.6** Estabilidad estructural del MnO<sub>2</sub> al variar la cantidad de OVs<sup>[33]</sup>.

### 3.4. Modulo experimental

La revisión bibliográfica descrita hasta ahora en la presente monografía permite concluir, entre otros aspectos, que la reacción OSRE requiere de estudios más profundos y sistemáticos, que la movilidad de oxígeno en los catalizadores utilizados para dicha reacción podrían jugar un papel muy importante pero que aún no existen estudios al respecto. En dicho contexto, se ha decidido asumir el reto planteado e iniciar un estudio experimental que permita un acercamiento a la evaluación del posible efecto de la movilidad de oxígeno en óxidos mixtos derivados de HT y utilizados como catalizadores en OSRE.

Para tal fin se retomó un estudio anterior realizado en el grupo de investigación ESCA en el cual se evaluaron óxidos mixtos provenientes de precursores tipo hidrotalcita (preparados por coprecipitación simultánea asistida por ultrasonido y microondas), que tenían Ni y Co como metales activos frente a esta reacción y que posteriormente fueron promovidos por Ce y Pr para el reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE)<sup>[34-36]</sup>. Estos catalizadores altamente estables mecánica y térmicamente, registraron un alto rendimiento a la producción de hidrógeno como lo sugiere la estequiometría de la reacción global (ver sección 1.1.3.1.3).

Las condiciones de reacción para el proceso fueron establecidas a partir de un análisis de simulación termodinámica (método de minimización de la energía de Gibbs por Aspen Plus™), que permitió establecer las cantidades, flujos y temperatura óptima del proceso, llevando a cabo la reacción catalítica en un reactor de lecho fijo a 1 atm de presión y 550°C y analizando los productos de reacción por cromatografía de gases (GC). Los resultados obtenidos con los catalizadores más representativos se registran en la **Tabla 3.2**<sup>[34-36]</sup>.

La selección de los diez (10) catalizadores (**Tabla 3.2**) obedece el interés de poder contar con diferencias entre estos que permitan evaluar al menos tres aspectos:

- i) Efecto de los metales en la movilidad de oxígeno.
- ii) Efecto de la metodología de síntesis en las propiedades redox.
- iii) Efecto del promotor.

**Tabla 3.2** Rendimiento de la conversión catalítica del etanol por el OSRE<sup>[34-36]</sup>.

Sólidos	mol/mol EtOH				
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	Total
OM-Co	2,96	0,81	0,51	0,20	4,48
OM-1Ni2Co	2,99	0,86	0,55	0,36	4,76
OM-1Ni1Co	3,24	0,90	0,43	0,29	4,86
OM-2Ni1Co	3,09	0,85	0,47	0,29	4,70
OM-Ni	3,01	0,83	0,49	0,34	4,67
OM60US-1Ni1Co	3,34	0,96	0,43	0,24	4,97
OM60MW-1Ni1Co	3,33	0,96	0,45	0,24	4,98
OM-1Ni1Co5Ce	3,50	0,97	0,48	0,30	5,25
OM-1Ni1Co5Pr	3,40	0,92	0,51	0,31	5,14
OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr	3,50	1,02	0,48	0,35	5,35

Los productos de reacción sugieren que la cantidad molar de los compuestos obtenidos no varía mucho con cada uno de los catalizadores, lo que indica que el sistema se encuentra en el equilibrio termodinámico, para ver pequeñas diferencias es necesario observar la reacción en función de su rendimiento total.

### 3.5. Metodología

Los diez catalizadores seleccionados de acuerdo a los resultados previamente reportados<sup>[34-36]</sup> fueron reproducidos siguiendo exactamente la misma metodología reportada. Posteriormente, los óxidos mixtos fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas organizadas en dos bloques principales: i) técnicas de caracterización básicas que verifican la reproducibilidad de los catalizadores, como difracción de rayos x (DRX) para comprobar su correspondencia estructural, Sortometría de N<sub>2</sub> líquido para verificar sus propiedades texturales y Reducción a temperatura programada de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>) relacionando sus consumos de H<sub>2</sub> y ii) caracterización complementaria no reportada previamente, con técnicas como Microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM) para determinar tamaño de partícula y planos cristalográficos presentes, Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) para determinar naturaleza, fuerza y cantidad de los sitios básicos, intercambio isotópico de oxígeno (IE <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) para determinar los tipos de difusión de átomos en los sólidos y Capacidad completa y parcial de almacenamiento de oxígeno (OSC-OSCC) para determinar una relación con la actividad catalítica y las propiedades redox que presentan los sólidos. A continuación se describen muy brevemente los métodos de síntesis reproducidos de los óxidos mixtos de Ni y/o Co.

#### 3.5.1. Síntesis por coprecipitación simultanea tradicional

Los precursores tipo hidrotalcita (HT) fueron preparados por el método de coprecipitación simultanea tradicional agregando por goteo a una disolución de carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,3M) las disoluciones acuosas de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y/o Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, manteniendo el pH constante en 10,5 con la adición de hidróxido de sodio (NaOH 1M), al finalizar la adición se mantuvo la agitación durante una hora y



seguidamente se inició el proceso de “envejecimiento” durante 18 horas, todo lo anterior a una temperatura de 65°C. Finalmente el gel obtenido se lavó con agua desionizada y se seca a 80°C durante 24 horas. Los sólidos obtenidos fueron macerados y tamizados por una malla de 100 µm. La carga nominal de Ni y/o Co fue en 20% en peso de fase activa. La nomenclatura asumida es HT-*a*Ni*b*Co, donde HT es hidrotalcita con  $M^{2+}/Mg^{2+} = 0,5$  y  $M^{2+}/Al^{3+} = 3$ , *a* = moles de Ni y *b* = moles de Co. Los óxidos mixtos fueron obtenidos mediante la descomposición térmica de las HT en aire a 500°C durante 16 horas y se indican con la nomenclatura OM-*a*Ni*b*Co<sup>[34]</sup>.

### 3.5.2. Síntesis por coprecipitación simultanea asistida por Microondas (MW)

Para disminuir el tiempo de síntesis de las HT se substituyó el envejecimiento durante 18 horas, por un tratamiento con microondas. El gel HT-1Ni1Co obtenido al finalizar la adición de la disolución se mantiene a 65°C durante 1 hora y seguidamente se somete a la radiación por microondas durante 60 minutos en un horno SHARP modelo R-211 HL(W) a una potencia de 640W. De forma consecutiva el gel se lava con agua desionizada, se seca a 80°C durante 24 horas. El sólido se macera y se tamiza por una malla de 100 µm. La nomenclatura para la hidrotalcita (HT) obtenida corresponde a la forma HT60MW-1Ni1Co, donde 60 es el tiempo de exposición a la radiación en minutos y las siglas “MW” que abrevian el termino microondas en inglés. El óxido mixto es obtenido bajo las mismas condiciones registradas en la sección 3.5.1 adaptando la nomenclatura OM60MW-1Ni1Co<sup>[36]</sup>.

### 3.5.3. Síntesis por coprecipitación simultanea asistida por Ultrasonido (US)

En este método el gel HT-1Ni1Co es sometido a un baño de ultrasonido durante 60 minutos en un equipo BRANSON 2510 de 50kHz. El sólido obtenido se lava con agua desionizada, se seca a 80°C durante 24 horas, se macera y se tamiza por una malla 100 µm. Se adopta la nomenclatura HT60US-1Ni1Co. El óxido mixto es obtenido bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.5.1 adaptando la nomenclatura OM60US-1Ni1Co<sup>[36]</sup>.

### 3.5.4. Síntesis por reconstrucción de OM promovidos con Ce-Pr

Para los catalizadores promovidos con Ce y Pr, en primer lugar se prepararon las soluciones de [Ce(EDTA)]<sup>-1</sup> y/o [Pr(EDTA)]<sup>-1</sup> agregando por goteo soluciones de las sales de nitrato de las tierras raras (0,015M) en una solución de sal tetrasódica de EDTA (0,015M) a pH 10,5 y se dejó envejecer durante dos horas, a continuación se empleó el método de reconstrucción, en el cual el efecto memoria del OM-1Ni1Co es utilizado al introducir 2 g del sólido en agua y agregar lentamente los complejos acuosos de [Ce(EDTA)]<sup>-1</sup> y/o [Pr(EDTA)]<sup>-1</sup> dejándolos en contacto durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido obtenido se lavó y se secó a 80°C durante 24 h y se denominaron HT-1Ni1CocCedPr siendo *c* y *d* las relaciones molares de los promotores. Los óxidos mixtos fueron obtenidos bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.5.1 adaptando la nomenclatura OM-1Ni1CocCedPr<sup>[35]</sup>.

### 3.5.5. Técnicas de caracterización fisicoquímica

#### *i) Técnicas reportadas*

Las técnicas de caracterización fisicoquímicas de Difracción de rayos X (DRX), Análisis textural por fisisorción de N<sub>2</sub> y Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>), se realizaron bajo los parámetros anteriormente reportados en la literatura para verificar la reproducibilidad de los sólidos obtenidos<sup>[34-36]</sup>.

#### *i) Técnicas no reportadas*

##### ***Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM)***

Los sólidos fueron dispersados en etanol y sonicados en un baño de ultrasonido durante 20 min, luego fueron depositados en una rejilla de carbón para ser observados en TEM. Se usó un microscopio FEI-Tecni F20 Super Twin TMP con una cámara GATAN US 1000XP-P y un detector EDX Oxford Instruments X-MAX a un voltaje de operación de 200 kV. La distribución de tamaños de partícula y planos cristalográficos fueron determinados por el software Digital Micrograph realizando un conteo de 200 a 250 partículas semiesféricas de los agregados en cada uno de los sólidos.

##### ***Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT)***

La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) fue medida en un espectrómetro FT-IR (IR Tracer-100) equipado con una cámara de reacción de alta temperatura Harrick Praying Mantis para los estudios de reflectancia difusa con transformada de Fourier de los catalizadores<sup>[37]</sup>. Se realizaron dos tipos de experimentos.

En primer lugar fue la comprobación de las especies carbonato del sólido que provienen de la síntesis y/o la adsorción de CO<sub>2</sub> del ambiente, para esta prueba se tomó el óxido mixto “fresco” justo después de su calcinación y se llevó a la cámara de DRIFT, sin realizar ninguna adsorción de la superficie se comienza la rampa de temperatura (10 °C min<sup>-1</sup>) con un flujo de Nitrógeno como gas de arrastre de 10 mL min<sup>-1</sup> y se toman los espectros a 30, 150, 250, 350, 450 y 550 °C para determinar los carbonatos presentes en el OM, para cada punto se mantuvo constante la temperatura durante 30 min y se llevó a temperatura ambiente para adquirir cada espectro colectando 150 scans a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y fueron convertidos a un espectro de adsorción usando la función Kubelka-Munk .

En el segundo experimento se midió la basicidad de los catalizadores mediante la adsorción de CO<sub>2</sub> como molécula sonda, llevando a la cámara los sólidos y realizando una desgasificación durante 1 hora a 400 °C (rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>) con Nitrógeno como gas de arrastre a 10 mL min<sup>-1</sup>. Luego se lleva a temperatura ambiente y se toma el espectro de la superficie “limpia”. Posteriormente se suspende el flujo de N<sub>2</sub> y se introduce un flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> durante 20 min. Al final se detiene el flujo y se regresa a Nitrógeno 10 mL min<sup>-1</sup>. Luego de quince minutos se toma el espectro de CO<sub>2</sub> adsorbido (30 °C) y se inicia la rampa de calentamiento (10 °C min<sup>-1</sup>). Para la adquisición de espectros se sigue la misma metodología que el experimento anterior con temperaturas de 150, 250, 350, 450 y 550 °C, usando también la función Kubelka-Munk para cada uno y se normalizaron por el área superficial BET de cada sólido.

### **Capacidad de almacenamiento de oxígeno parcial y completa (OSC-OSCC)**

Como se indicó en la sección 3.2, los análisis de OSC y OSCC fueron llevados a cabo utilizando la infraestructura diseñada, montada y reportada previamente<sup>[16, 17]</sup>, basada en una técnica de pulsos de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. La capacidad de almacenamiento de oxígeno completa (OSCC) fue medida mezclando en un reactor en U 30 mg de óxido mixto y 100 mg de carburo de silicio (SiC). Luego, se realizó un pretratamiento con un flujo de aire (10 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 hora a 550 °C, seguido de un cambio a un flujo de argón (10 mL min<sup>-1</sup>) como gas de arrastre. Luego de 10 min se inyectaron pulsos sucesivos de 50 µL de H<sub>2</sub> (99,99%) hasta la máxima reducción a esa temperatura verificando que los pulsos sean estables después de la saturación. Posteriormente se inyectan pulsos de 50 µL de O<sub>2</sub> (15,2% en He) para reoxidar el sólido hasta que el consumo disminuya y se estabilicen los pulsos inyectados. La composición de la corriente gaseosa de salida fue monitoreada por espectrometría de masas (Omnistar mass spectrometer), haciendo un seguimiento de la relación masa-carga de m/z = 2, 18, 44, 32 y 4 correspondientes a H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y He respectivamente. Se empleó el Software OriginPro 2016 para cuantificar las áreas bajo cada pico y el consumo de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> por el volumen conocido del loop (50 µL), expresando la OSCC en µmolO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> de catalizador.

Para la capacidad de almacenamiento de oxígeno parcial (OSC), también llamada capacidad en condiciones dinámicas, se mezcló en el reactor en U 30 mg del óxido mixto con 100 mg de carburo de silicio (SiC). Se realizó el pretratamiento con un flujo de aire (10 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 hora a 550 °C, luego con un flujo de argón (10 mL min<sup>-1</sup>) se hizo una limpieza del oxígeno que quedo en exceso y se procede a inyectar pulsos de H<sub>2</sub> (99,99%) y O<sub>2</sub> (15,2% en He) alternados de 50 µL, la composición del gas de salida se siguió por espectrometría de masas (Omnistar mass spectrometer) con el consumo de hidrógeno y oxígeno<sup>[16, 17]</sup>.

### **Intercambio con oxígeno isotópico (IE <sup>18</sup>O<sub>2</sub>)**

El intercambio isotópico <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O se realizó en el equipo señalado en la sección 3.2.5, el cual fue puesto a punto y reportado previamente<sup>[16, 17]</sup>. Se pesó 30 mg de catalizador con 100 mg de carburo de silicio (SiC) y se dispuso en el reactor en U. Los sólidos fueron pretratados con un flujo de aire (10 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 hora a 550 °C, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y se inició una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>. En los puntos 200, 260, 340, 400, 480 y 550 °C se mantiene la temperatura constante durante 5 minutos y se inyectan tres pulsos de 20 µmL <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. La composición del gas de salida fue monitoreada por espectrometría de masas (Omnistar mass spectrometer) siguiendo las señales de la relación masa-carga m/z = 36, 34 y 32 correspondientes a <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O y <sup>16</sup>O<sub>2</sub> respectivamente. Se empleó el Software OriginPro 2016 para cuantificar las áreas bajo cada pico asociadas a la concentración relativa de cada masa<sup>[16, 17]</sup>.

## **3.6. Resultados y discusión**

### **3.6.1. Caracterización fisicoquímica de los sólidos**

La **Tabla 3.3** registra los resultados de las caracterizaciones del primer bloque, correspondientes a las técnicas de caracterización básicas. Estas, individualmente y en su

conjunto, verifican la reproducibilidad de los catalizadores, dado el alto nivel de correspondencia con la literatura<sup>[34-36]</sup> lo cual pone en evidencia la exitosa reproducibilidad del método de síntesis. En el Anexo 4.3 se registran las diferentes caracterizaciones de este bloque como soporte a esta afirmación.

**Tabla 3.3** Técnicas de caracterización DRX, Sortometría, TPD-CO<sub>2</sub> y TPR-H<sub>2</sub>.

Técnica	Parámetro	Óxido Mixto (OM)									
		OM-Co	OM-1Ni2Co	OM-1Ni1Co	OM-2Ni1Co	OM-Ni	OM60US-1Ni1Co	OM60MW-1Ni1Co	OM-1Ni1Co5Pr	OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr	OM-1Ni1Co5Ce
DRX	$a_{(200)}^1$ (nm)	0,440	0,441	0,446	0,445	0,446	0,445	0,446	0,445	0,448	0,444
	$a_{(311)}^2$ (nm)	0,849	0,865	---	---	---	---	---	---	---	---
	$D_p^3$ ( $\pm 3$ nm)	4	5	4	4	3	3	4	4	4	4
Sortometría	Área BET ( $\pm 10$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	184	215	239	237	279	262	280	197	198	200
	$V_p$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,452	0,440	0,451	0,340	0,254	0,301	0,332	0,465	0,453	0,448
	Ancho de poro (nm)	11,5	8,8	11,0	10,8	5,5	4,7	6,3	8,4	8,0	7,4
TPD-CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> adsorbido ( $\pm 10$ $\mu$ mol CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )	132	150	199	210	169	268	280	157	156	155
TPR-H <sub>2</sub>	T < 500°C	1,76	0,81	0,48	0,29	---	0,89	0,92	0,21	0,44	0,91
	T > 500°C	4,72	5,78	6,27	6,23	6,46	6,14	6,00	5,41	5,21	5,27
	Consumo total de H <sub>2</sub> ( $\pm 0,3$ mmol H <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> )	6,49	6,59	6,75	6,52	6,46	7,04	6,92	5,62	5,65	6,18

<sup>1</sup> Se utiliza la reflexión  $d_{(200)}$  en  $2\theta \approx 43,5^\circ$  de la fase periclase,  $a_{\text{óxido}} = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ .

<sup>2</sup> Se utiliza la reflexión  $d_{(311)}$  en  $2\theta \approx 36,1^\circ$  de la fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $a_{\text{óxido}} = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ .

<sup>3</sup> Se usa el plano (200) para los óxidos de Ni y el (311) para el OM-Co y OM-1Ni2Co, calculado con la ecuación de Scherrer.

### 3.6.1.1. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Dada la relación ya planteada (sección 3.3) entre la movilidad de oxígeno y el tamaño de partícula, se procedió a evaluar esta última mediante la técnica TEM de alta resolución.

La **Figura 3.7** ilustra una magnificación de 71kx con escala de 100 nm de los óxidos mixtos evidenciando un arreglo en forma de agregados. Igualmente se pueden observar algunas diferencias entre estos. Así, el OM-1Ni1Co posee zonas voluminosas con agregados de varias partículas del óxido que lo hacen de gran espesor por su alto contraste<sup>[38, 39]</sup>, mientras que el OM60MW-1Ni1Co presenta agregados de capas sencillas de bajo espesor

con contrastes más claros. Este resultado es atribuido al método de preparación, ya que la asistencia con microondas produce mejor cristalinidad y mayor organización en estos agregados generando menor volumen y bajo espesor<sup>[40, 41]</sup>. En lo referente al OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr se observa, además de los agregados, algunas laminas que podrían evidenciar la facilidad de reconstrucción de estas estructuras a la forma hidrotalcita.

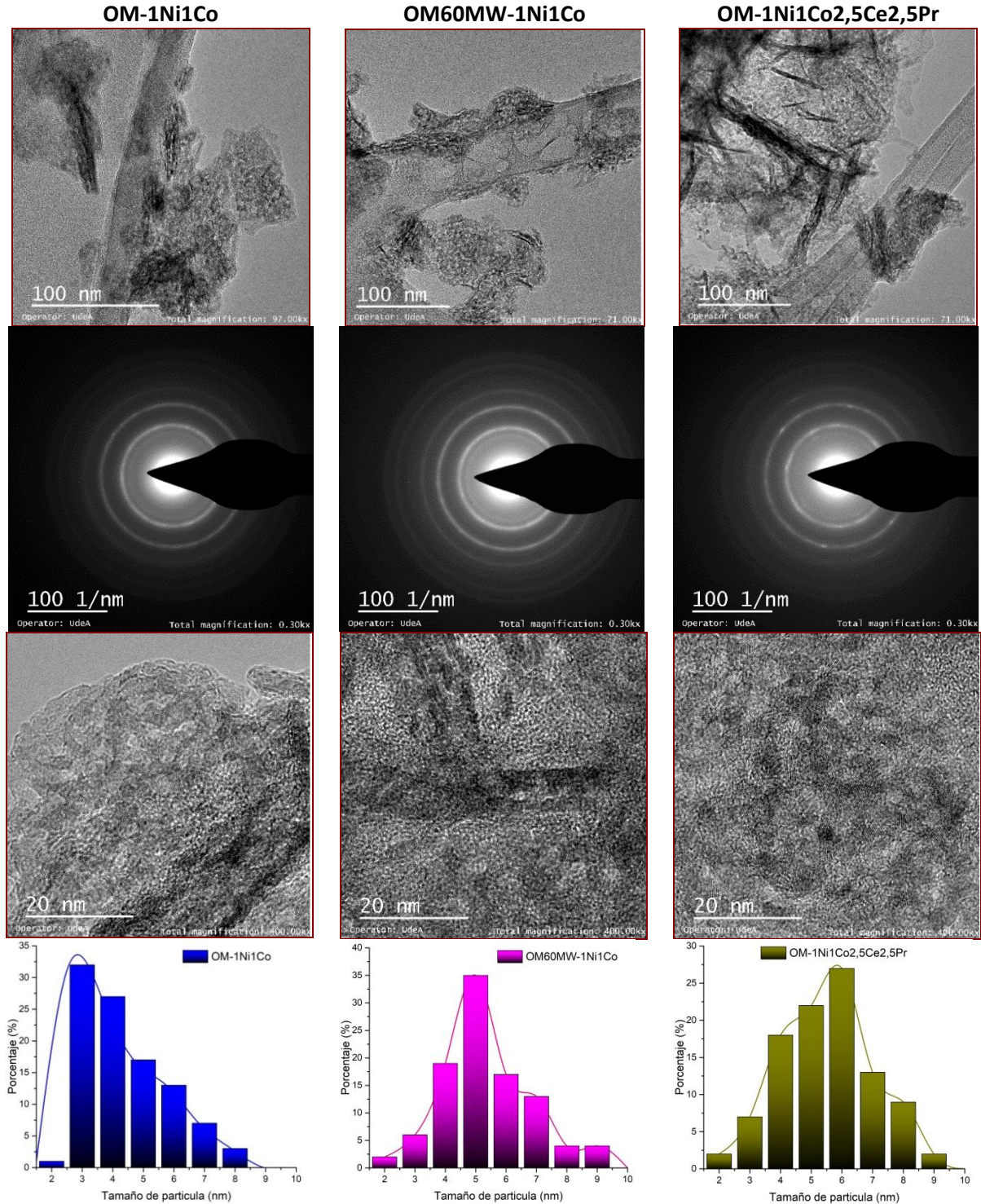


Figura 3.7 Micrografías TEM de OM-1Ni1Co, OM60MW-1Ni1Co y OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr.

Utilizando el patrón de difracción de anillos (PDA) para la identificación de fases cristalinas, se tiene en cuenta que para la dirección de un haz de electrones, un cristal individual producirá un haz reflejado a partir de un plano particular ( $hkl$ ), tal que el ángulo entre este y el haz incidente sea  $2\theta$ , satisfaciendo la ley de Bragg<sup>[42]</sup>. La distancia interplanar  $d_{hkl}$  fue calculada para el OM-1Ni1Co como se ilustra en la **Tabla 3.4**, sugiriendo que los planos principales de tales óxidos son muy similares al tener todos las mismas distancias de anillo [(311), (200) y (111)]<sup>[39]</sup>. Al compararlos con DRX, el pequeño desfase se atribuye a los picos anchos de DRX y a los anillos gruesos de PDA.

**Tabla 3.4** Valores de  $hkl$  y distancia interplanar y su comparación con DRX.

D (mm)	$hkl$	$h^2+k^2+l^2$	$d_{hkl}^1$	$d_{hkl}^2$	Error
10,98	311	11	2,731	2,684	0,047
12,72	200	4	2,358	2,303	0,055
17,88	111	3	1,678	1,646	0,032

<sup>1</sup> Utilizando la ecuación  $d_{hkl} = K'/D$ , donde  $K' = 30$  mm.

<sup>2</sup> Empleando la ecuación  $d_{hkl} = a/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$  con los datos de DRX.

Estos patrones de PDA tienen el mismo diámetro (D) en cada uno de los anillos para los óxidos mixtos. Sin embargo, el OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr refleja con mayor intensidad ciertos puntos en los anillos<sup>[43]</sup>, lo cual se atribuye a partículas de Ce-Pr en esos planos<sup>[42]</sup>. A pesar de su notable intensidad por su alta cristalinidad, no se logran observar por DRX pero si por TEM. De hecho, con una mayor magnificación de 400kx a una escala de 20 nm, se alcanzan a observar planos cristalográficos propios de las partículas de Ce y Pr, a diferencia del OM-1Ni1Co y el OM60MW-1Ni1Co que, a esta magnificación, no son claros los planos cristalográficos de la superficie.

El tamaño de partícula encontrado por TEM difiere ligeramente del calculado en DRX. Esto se presenta porque la ecuación de Scherrer mide el promedio de los tamaños de estas partículas y asume que son esféricas pero, como se puede notar en la **Figura 3.7**, las partículas de los óxidos no son perfectamente esféricas y los aglomerados pueden tener varios tamaños como lo ilustran los histogramas. Para el OM-1Ni1Co los tamaños de partícula oscilan entre 3, 4 y 5 nm<sup>[44, 45]</sup>, mientras que para el OM60MW-1Ni1Co el tamaño de partícula se centra en 5 nm <sup>[41, 46]</sup>, mientras que en el caso del OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr, el tamaño aumenta a valores de 4, 5, 6 y 7 nm por la incorporación de los promotores y la reconstrucción de las partículas. Estos tamaños están gobernados, en gran medida por el método de síntesis<sup>[41, 46]</sup>.

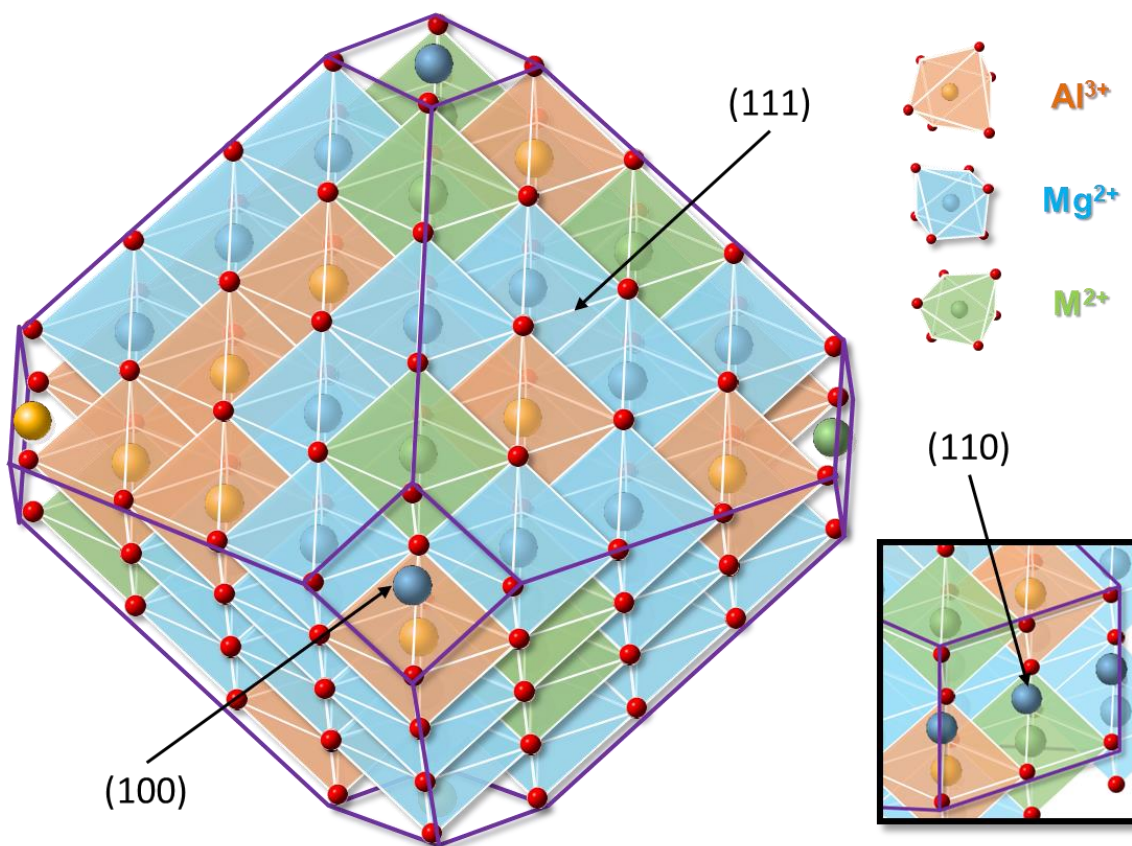
En conclusión los sólidos obtenidos tienen alta cristalinidad en forma de agregados de partículas semiesféricas con tamaño nanométrico entre 3 y 7 nm, y guardan coherencia a los observadas mediante DRX.

### 3.6.1.2. Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT)

La adsorción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como molécula sonda para generar carbonatos registra una división de la banda vibracional de estiramiento  $\nu_3$  localizada en 1415 cm<sup>-1</sup>, dependiendo de la geometría del ion adsorbido a altas o bajas frecuencias vibracionales<sup>[47]</sup>. La nomenclatura de estos carbonatos se ha desarrollado para diferenciar cada una de las especies presentes en los diferentes ambientes químicos, guiándose primariamente por el

número de átomos de oxígeno que tiene conexión directa con la superficie (por enlaces covalentes o iónicos), el número de enlaces de la especie con los sólidos y el sitio exacto de unión. Estos últimos pueden ser esquinas, pliegues, escalones, terrazas, vacancias o planos de la superficie del catalizador<sup>[47]</sup>. La **Figura 3.8** ilustra los posibles planos superficiales de adsorción de CO<sub>2</sub> y de moléculas básicas de los OM.

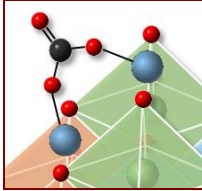
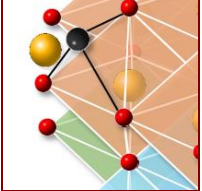
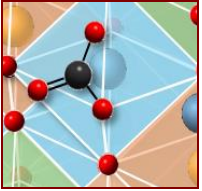
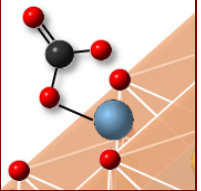
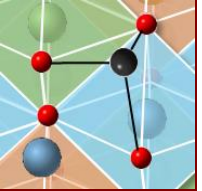
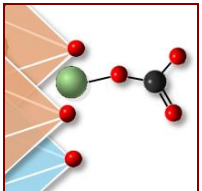
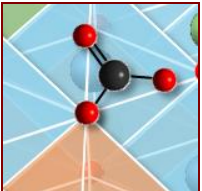
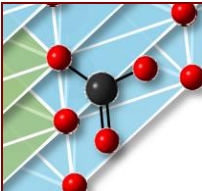
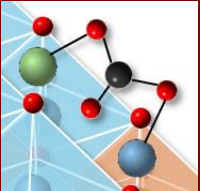
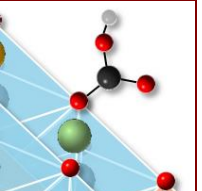
Los oxígenos de los carbonatos formados son clasificados en tres tipos: el primero se refiere a los alfa (α) que son aquellos oxígenos de los carbonatos que forman enlace con la superficie, el segundo tipo es el beta (β) y son los oxígenos propiamente de la red cristalina que tiene enlace directo con el carbón y el tercer tipo son los gama (γ) que corresponden a los oxígenos de los iones carbonato que no tienen ningún enlace con la superficie del óxido mixto<sup>[47]</sup>.



**Figura 3.8** Caras activas para la adsorción de CO<sub>2</sub>.

Otra forma más común de clasificarlos es de acuerdo al número de enlaces que comparte la especie carbonato con la superficie del óxido, es decir, si tiene 1 enlace con la superficie se denomina monodentado, si comparte 2 enlaces bidentado y si son 3 enlaces tridentado<sup>[48]</sup>. La **Tabla 3.5** ilustra las especies carbonato con su nomenclatura según el número de enlaces y ubicación, reportadas en la literatura a partir de estudios computacionales (DFT) y su coherencia con trabajos experimentales<sup>[47]</sup>.

**Tabla 3.5** Tabla de las especies carbonato presentes en la superficie y su estiramiento  $\nu^{471}$ .

<b>Numero de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	$\nu_{3alta}$ 1670	$\nu_{3alta}$ 1645	$\nu_{3alta}$ 1600	$\nu_{3alta}$ 1550	$\nu_{3alta}$ 1520
<b>Asignación</b>	Carbonatos bidentados en pliegue o esquina (100)	Carbonatos tridentados en escalones (100)	Carbonatos monodentados vecinales en bordes	Carbonatos monodentados en plano (110)	Carbonatos tridentados en plano (110)
<b>Modelo de esferas<sup>1</sup></b>					
<b>Numero de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	$\nu_{3alta}$ 1480	$\nu_{3alta}$ 1435	$\nu_{3baja}$ 1400	$\nu_{3baja}$ 1360	$\nu_2$ 1225
<b>Asignación</b>	Carbonatos monodentados en divacancias	Carbonato monodentado en plano (111)	Carbonatos monodentados en plano (111)	Carbonatos tridentados en la cara (110)	Carbonatos de hidrogeno
<b>Modelo de esferas<sup>1</sup></b>					

<sup>1</sup> Los átomos de color negro son átomos de carbono, los átomos rojos son átomos de oxígeno y los átomos de color verde, amarillo y azul metales de la estructura del óxido mixto.

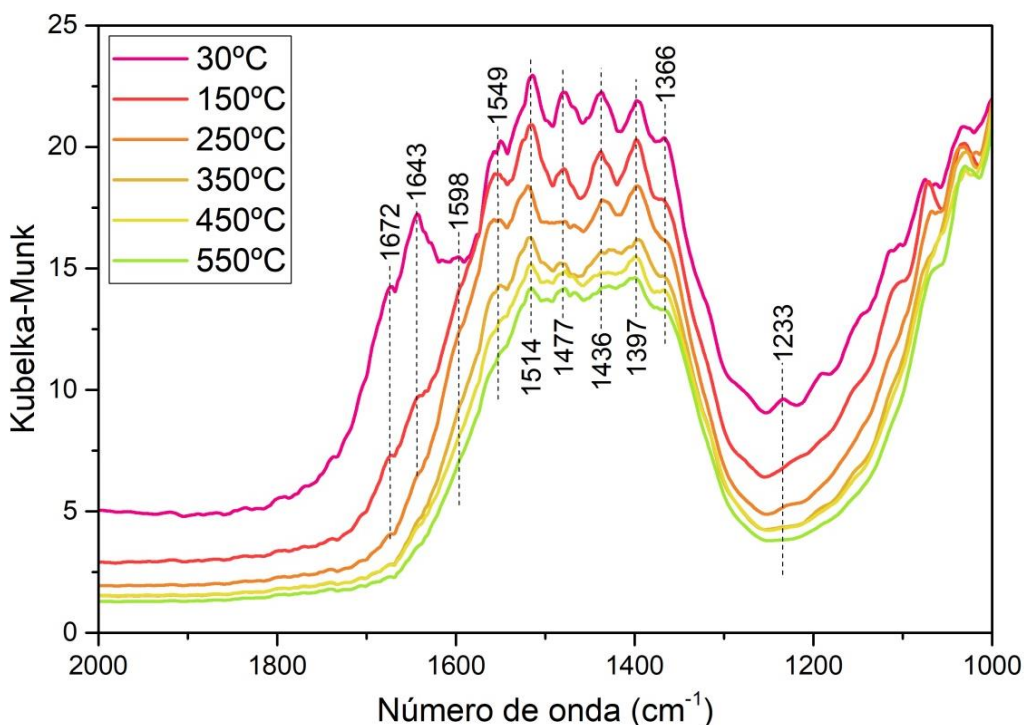
Lo expuesto anteriormente soporta el estudio de la basicidad usando el CO<sub>2</sub> como molécula sonda como un método adecuado para determinar la influencia de dicha propiedad en las reacciones catalíticas. De otro lado teniendo en cuenta que los OM obtenidos a partir de HT se caracterizan, entre otras propiedades, por tener una basicidad propia, lleva a plantear el uso del DRIFT-CO<sub>2</sub> como un medio importante para evaluar dicha propiedad química en los óxidos mixtos<sup>[45]</sup>.

En dicho contexto, se realizó un estudio de los carbonatos presentes en el sólido, siguiendo el protocolo descrito en la sección 3.5.5, sin realizar ninguna desgasificación ni adsorción de CO<sub>2</sub> para determinar especies carbonato presentes en el sólido a condición atmosférica. Como se ilustra en la **Figura 3.9**, el OM-1Ni1Co fresco en condiciones normales presenta gran cantidad de especies carbonatos. Estas pueden tener su origen en la síntesis dada la presencia de los aniones de compensación carbonato de la interlamina que en el momento de la calcinación son bastante estables y quedan en la estructura del OM. Otra posibilidad es por la fácil adsorción de CO<sub>2</sub> proveniente de la atmosfera. Aun así, estos carbonatos superficiales no son detectados por DRX seguramente por su alta distribución como se evidencio en sus difractograma (Anexo 4.3.1).

En el espectro DRIFT se evidencia las diversas naturalezas de los carbonatos como se ilustra en la **Tabla 3.5**, notando que cada especie tiene una fuerza y cantidad diferente por el efecto de la temperatura. Los carbonatos más estables (mayor fuerza) con números de onda de 1300 a 1550 cm<sup>-1</sup>, corresponden a los carbonatos monodentados y tridentados que se encuentran en planos o terrazas que les genera alta estabilidad, mientras que los de 1643, 1672 y 1598 cm<sup>-1</sup>, bidentados, tridentados y monodentados respectivamente, son



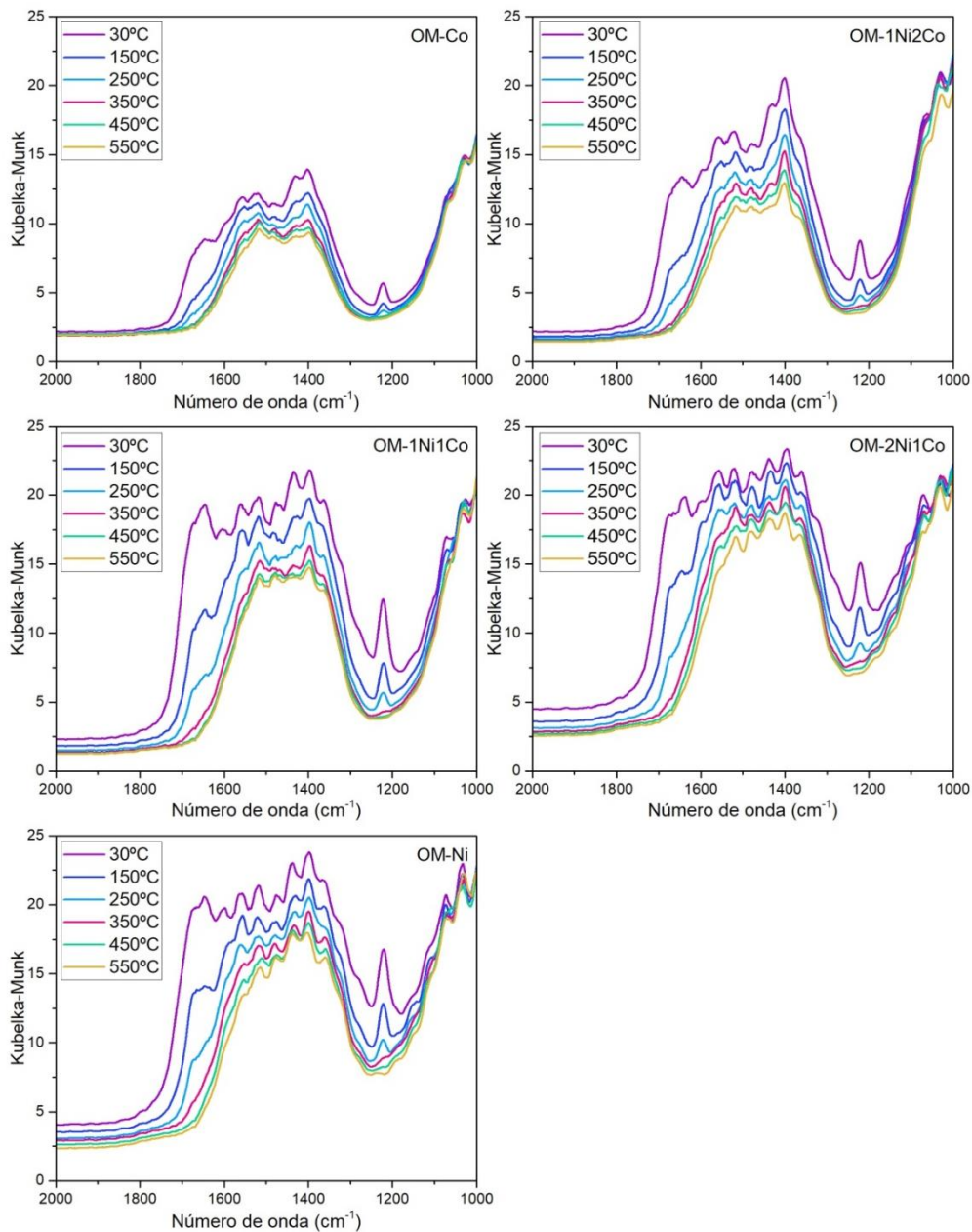
especies carbonato formadas en defectos poco estables y por eso se pierden fácilmente al incrementar la temperatura. Es de notar que los carbonatos de hidrógeno de  $1233\text{ cm}^{-1}$  son muy pocos en la superficie y con una fuerza baja.



**Figura 3.9** Espectro DRIFT de la superficie del OM-1Ni1Co sin adsorber CO<sub>2</sub>.

De otra parte, y conociendo la alta basicidad del sólido se procedió a realizar la prueba con los óxidos mixtos limpiando la superficie (desgasificación) y adsorbiendo CO<sub>2</sub> (sección 3.5.5), generando los espectros DRIFT ilustrados en la **Figura 3.10**. Como se puede observar, se registra una notable diferencia con el experimento anterior en el sólido OM-1Ni1Co, indicando un aumento en las intensidades de 1672, 1643, 1400 y 1230 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a carbonatos bidentados, tridentados, monodentados y carbonatos de hidrógeno respectivamente sobre ciertas ubicaciones, mostrando el efecto de la adsorción de CO<sub>2</sub> en la cámara de alta temperatura del DRIFT.

Frente al comportamiento que registran los OM en el DRIFT-CO<sub>2</sub>, se evidencia que todos los sólidos presentan la misma naturaleza por su procedencia de precursores HT. Sin embargo, cada uno presenta diferencias en la cantidad y fuerza que tienen estos carbonatos, registrando una tendencia de aumento en las intensidades con los sólidos que poseen altos contenidos de Ni. Esto se atribuye a la organización estructural que poseen los sólidos<sup>[49]</sup>, ya que el NiO forma una fuerte solución sólida con la matriz HT, mientras que el Co genera espinelas segregadas que disminuyen los sitios de adsorción de CO<sub>2</sub> por el MgO. Además, el Ni sirve como centro básico de adsorción para moléculas como el CO<sub>2</sub>, lo que corrobora el aumento de la basicidad con altas cantidades de Ni<sup>[50]</sup>.



**Figura 3.10** Espectros DRIFT de CO<sub>2</sub> adsorbido por los óxidos mixtos.

Con el objetivo de establecer una tendencia semicuantitativa de la fuerza de los sitios básicos, se procedió a determinar el área total bajo la curva de cada uno de los espectros ilustrados en la **Figura 3.10** en función de la temperatura y normalizadas por el área BET de cada sólido. Los resultados se representan en la **Figura 3.11**. Como se puede observar, los catalizadores con mayor contenido de Ni generan la mayor cantidad de sitios básicos. A medida que se incrementa el contenido o presencia de Co, los sitios básicos disminuyen.

Sin embargo después de los 400°C la pendiente para todos los sólidos es casi igual, así que la diferencia entre los distintos catalizadores dependerá de la cantidad de sitios básicos a una temperatura determinada. Así, por ejemplo, la diferencia en el comportamiento

catalítico de cada uno de los sólidos en la reacción OSRE a 550°C estará dada por su respectiva concentración y distribución de sitios básicos a esa temperatura y podrá entonces influir en la ruta que siga la OSRE, es decir, hacia la hidrogenación (Ruta A) o hacia la formación de coque (Ruta B), mencionadas en la sección 1.1.3.1.3.

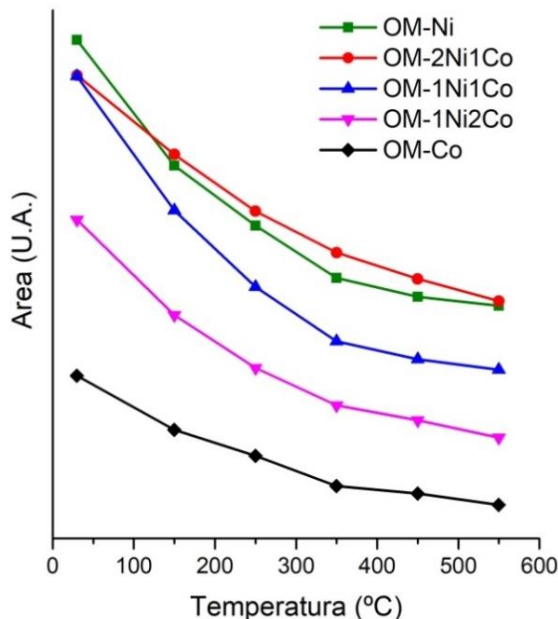


Figura 3.11 Área integrada normalizada por el área superficial para las bandas de CO<sub>2</sub> adsorbido de 1200-1700 cm<sup>-1</sup> sitios básicos para los óxidos mixtos en función de la temperatura.

### Efecto del método de síntesis

Con el fin de evaluar el efecto del método de síntesis en la generación de sitios básicos, se lleva a cabo una comparación de los espectros DRIFT de CO<sub>2</sub> adsorbido por el óxido mixto 1Ni1Co obtenido por los tres procesos: a) Coprecipitación simultánea (Cp), b) Cp asistida con ultrasonido y c) Cp asistida con microondas. Como se puede observar en la Figura 3.12, el método de síntesis no afecta la naturaleza de los carbonatos pero si la cantidad y la fuerza.

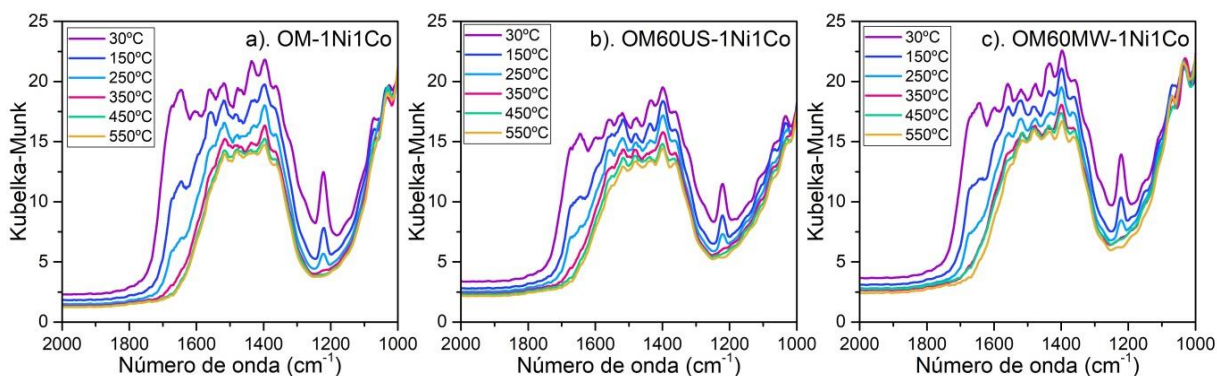
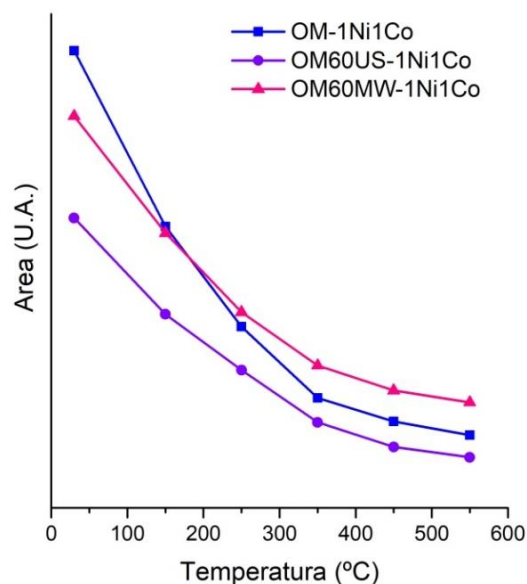


Figura 3.12 Espectros DRIFT de CO<sub>2</sub> adsorbido por los óxidos mixtos 1Ni1Co obtenidos por a) coprecipitación, b) asistencia de ultrasonido y c) microondas.



Al relacionar el área normalizada de los espectros en función de la temperatura (**Figura 3.13**), se puede observar que el uso de US o MW genera una menor pendiente, sugiriendo un incremento en la fuerza de los sitios básicos. Este efecto ha sido reportado<sup>[51]</sup> y es atribuido al grado de cristalinidad donde, un mayor ordenamiento estructural, favorece la fuerza de los sitios básicos. De otro lado, si observamos la tendencia a 550°C (temperatura de reacción OSRE) tenemos que la cantidad de sitios básicos a esa temperatura disminuye en el orden OM60MW-1Ni1Co > OM-1Ni1Co > OM60US-1Ni1Co. Esta tendencia está relacionada con el tamaño de partícula (4 > 4 > 3 nm respectivamente) dado a que a menor tamaño disminuye los sitios básicos por área superficial<sup>[49]</sup>.

**Figura 3.13** Área integrada normalizada por el área superficial para las bandas de CO<sub>2</sub> adsorbido de 1200-1700 cm<sup>-1</sup> en función de la temperatura para los OM obtenidos por (■) Coprecipitación, (●) Cp asistida con ultrasonido y (▲) Cp asistida con microondas.

### Efecto de promotores

Con el objetivo de evaluar el efecto de promotores como el Ce y el Pr en los óxidos mixtos Ni-Co, se seleccionó el OM-1Ni1Co dado que presenta un alto rendimiento para la reacción OSRE. A dicho óxido se procedió a la incorporación de Ce y Pr en diferentes proporciones, evaluando como la cantidad incorporada de estos metales varía la basicidad de los OM.

La **Figura 3.14**, ilustra los espectros DRIFT de CO<sub>2</sub>. Como se puede observar, se registra un cambio en la intensidad de las bandas registradas (se puede asumir dada la normalización realizada), para las especies carbonatos de hidrógeno, carbonatos bidentados y monodentados, indicando un efecto directo de los promotores en la disminución de los sitios básicos.

De otro lado, una comparación entre los espectros de Ce y Pr indica que no hay diferencia alguna en su forma pero si en la cantidad y fortaleza de los sitios. Esto sugiere que, estructuralmente, los dos promotores de tierras raras se encuentran ubicados en sitios similares en los óxidos mixtos. Como se había expuesto anteriormente en la sección **2.2.1**, estas partículas se ubicarán siempre en la galería o exterior de las láminas y al ser calcinadas, quedarán bien distribuidas en la superficie.

Igualmente, es de anotar que el efecto del Ce en la disminución de basicidad es mayor que la que genera el Pr<sup>[52]</sup> (

**Figura 3.15**). Sin embargo, en ambos casos se podría esperar que el efecto fuera contrario dado el carácter básico de los respectivos óxidos de Ce y Pr. Este aparente anómalo comportamiento se podría atribuir a que las partículas cúbicas de estos promotores se ubican en la superficie obstruyendo sitios básicos de adsorción del Mg, así como la disminución del área superficial que provoca la inserción de estos promotores. Este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente en la literatura<sup>[35, 53]</sup>.

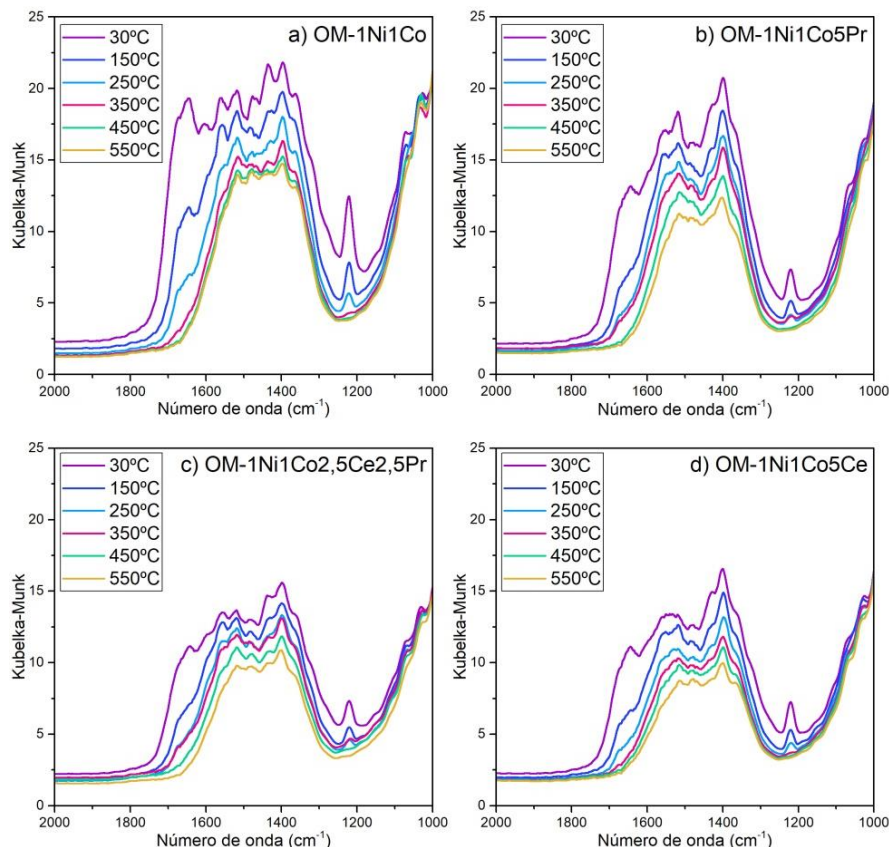


Figura 3.14 Espectros DRIFT de CO<sub>2</sub> adsorbido por los óxidos mixtos promovidos por Ce y Pr.

Como se puede apreciar en la

**Figura 3.15**, a pesar de que la cantidad de sitios básicos disminuye la fuerza de estos aumenta con respecto al OM-1Ni1Co, gracias a la basicidad tipo Brönsted que aporta el Ce y a la diferencia de electronegatividad que aportan los elementos de tierras raras a la estructura del óxido mixto<sup>[54]</sup>. En efecto como se señaló en la sección 2.2.1, el Ce y Pr tienen menor electronegatividad de Pauling que el Ni y el Co, generando un cambio en la polaridad metal-oxígeno y, como consecuencia una diferencia en la fuerza de adsorción del CO<sub>2</sub><sup>[55]</sup>.

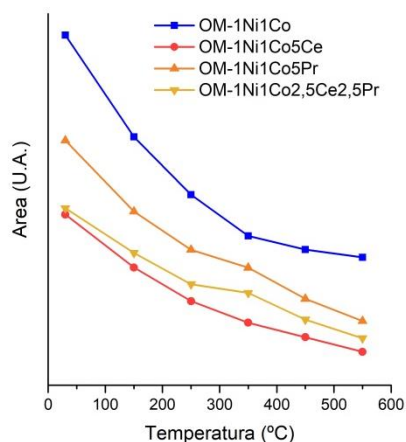


Figura 3.15 Área integrada normalizada por el área superficial para las bandas de CO<sub>2</sub> adsorbido de 1200-1700 cm<sup>-1</sup> en función de la temperatura de los OM promovidos con Ce y Pr.

En resumen, el origen, la concentración o cantidad y la fuerza de los sitios básicos en un óxido mixto obtenido a partir de hidrotalcitas es dependiente de distintos parámetros como la naturaleza de los metales involucrados (incluyendo los promotores), el tamaño de partícula, la morfología y la textura, pasando evidentemente por el método de síntesis. La **Tabla 3.6** registra el efecto positivo (+ = incremento) o negativo (- = disminución) de los distintos parámetros mencionados sobre la cantidad total de sitios básicos, así como la fuerza a 550°C.

**Tabla 3.6** Parámetros de incremento o disminución de los sitios básicos.

Parámetro	Cantidad a 550°C	Fuerza
Ni	+	-
Co	-	+
Ce	-	+
Pr	-	+
Tamaño de partícula bajo	-	+
Área BET alta	+	+
US	-	+
MW	+	+

Finalmente, es de resaltar la notable correlación entre la tendencia obtenida para la determinación de sitios básicos derivados de análisis de DRIFT-CO<sub>2</sub> con los reportados mediante TPD-CO<sub>2</sub> (**Tabla 3.3**)<sup>[34-36]</sup>.

### 3.6.1.3. Capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC y OSCC)

La capacidad de almacenamiento de oxígeno parcial y completo se evaluó a 550°C que corresponde a la temperatura de reacción del OSRE.

La **Tabla 3.7** reporta el promedio de la cantidad de oxígeno consumido en dos ciclos de análisis de tres pulsos de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, evidenciando que el sólido con mayor OSC es el OM-1Ni1Co. Esto se atribuye a que al presentar cantidades equimolares de los metales Ni y Co, las fases oxidicas son altamente estables y no presentan tensiones en la red ni en la superficie, permitiendo que la reducción y la oxidación de este se pueda efectuar con facilidad.

**Tabla 3.7** Capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos mixtos a 550°C.

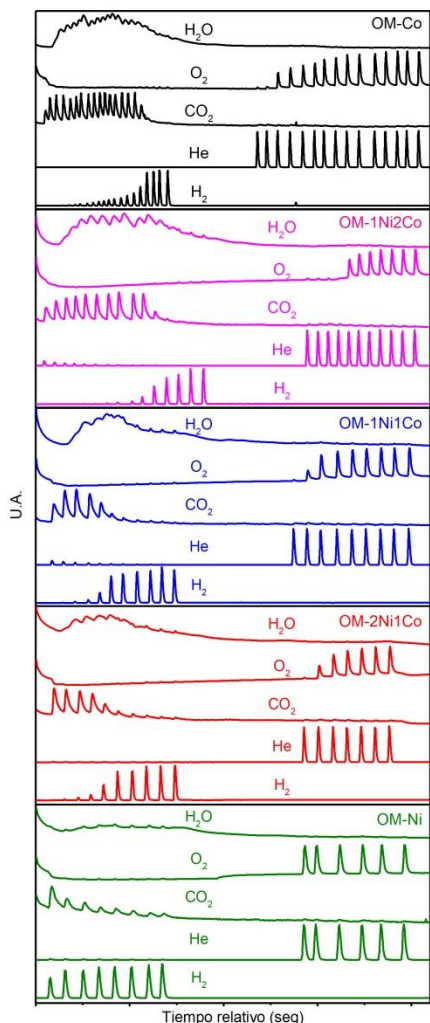
Sólido	OSC (μmol O <sub>2</sub> /g) ciclos de tres pulsos de H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	
OM-Co	4,32	4,15
OM-1Ni2Co	4,55	4,69
OM-1Ni1Co	7,04	6,80
OM-2Ni1Co	3,21	3,74
OM-Ni	1,13	1,06

Por otra parte, el OM-Ni presenta los valores más bajos de consumo de oxígeno, lo cual resalta coherentemente el resultado obtenido en el TPR-H<sub>2</sub> en el cual este sólido no registró especies reducibles a temperaturas menores de 550°C (ver **Tabla 3.3**). Por tanto, el oxígeno detectado podría corresponder a algunos átomos que se adsorben levemente en la superficie, satisfaciendo coordinaciones de átomos metálicos como el Ni, Mg o Al que tienen deficiencia en estos átomos de oxígeno.

Sin embargo, esta capacidad de almacenamiento parcial solo expone una pequeña parte de la movilidad del sólido. Para observar la capacidad completa se realiza una OSCC<sup>[17]</sup> de los óxidos, mediante una reducción completa con pulsos de H<sub>2</sub> y seguidamente la oxidación con pulsos de O<sub>2</sub> hasta saturación del sólido.

La **Figura 3.16** ilustra los espectros de registro de la relación masa/carga de la salida gaseosa a través del tiempo para cada sólido. Como se puede observar, con cada pulso de hidrógeno inyectado se produce tanto H<sub>2</sub>O como CO<sub>2</sub>, ambos producto de la reacciones de reducción de los óxidos mixtos. El dióxido de carbono, como ya se había expuesto en los experimentos DRIFT realizados, está presente en la estructura de los catalizadores como oxicarbonatos mixtos y la cantidad de picos de CO<sub>2</sub> encontrados en cada sólido corresponde a la facilidad para reducir la superficie. De hecho, el OM-Ni que no presentaba especies reducibles en la zona de baja temperatura (T<500°C) en TPR (ver **Tabla 3.3**), registra un pequeño consumo para reducir los carbonatos superficiales y producir una cantidad de CO<sub>2</sub> superior a la cantidad de agua que se produce, corroborando la baja reducción de este sólido.

Como se registra en la **Tabla 3.8**, el OM-Ni tiene un consumo de 47,8 μmolH<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> necesario para reducir los carbonatos superficiales y producir una cantidad de CO<sub>2</sub> superior a la cantidad de agua que se produce, como lo sugiere el área e intensidades de los picos. Esto corrobora la baja reducción de este sólido y su reoxidación casi nula con un consumo de 13,7 μmolO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>, siendo el de menor movilidad de oxígeno entre todos los catalizadores evaluados, correspondiendo a lo reportado en la literatura para el Ni soportado en sistemas similares<sup>[56]</sup>.



Por el contrario, el OM-Co presenta un alto consumo de H<sub>2</sub> por TPR en la zona de baja temperatura y una reducción equivalente en OSCC con un consumo de 988,3 μmolH<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> indicando que se reduce fácilmente a la temperatura de reacción del proceso catalítico. La diferencia entre la cantidad consumida de hidrógeno en el TPR y la OSCC es bastante pequeña. Sin embargo, esto se atribuye al disentimiento de un análisis dinámico y otro estático respectivamente, además de la baja precisión del detector de conductividad térmica (TCD) del TPR, problema que no se tiene en la OSCC al seguir los productos de la reacción por espectrometría de masas (MS) y poder distinguir entre cada uno.

En efecto, se puede detectar con claridad a través de los espectros de masas de la corriente de salida que a medida que aumentamos el contenido de Co la reducción de los sólidos aumenta lo cual se deduce por el alto consumo de H<sub>2</sub> y la alta producción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

**Figura 3.16** Seguimiento por masas de los pulsos de la OSCC a 550°C.

A pesar de la alta reducción del OM-Co sobre los otros catalizadores, su oxidación no es estequiométrica como se aprecia en la **Tabla 3.8**. Este óxido presenta un consumo de  $426,9 \mu\text{molO}_2 \text{ g}^{-1}$  indicando que su estado reducido presenta una mayor estabilidad y por tal motivo no se oxida en la misma proporción<sup>[16]</sup>. Este comportamiento se atribuye a que las fases espinélicas formadas difieren en cristalinidad con la estructura tipo periclasa presente de MgO, formando bastantes defectos cristalinos que desestabilizan la red y favoreciendo que el óxido quede en su forma reducida.

Como consecuencia del mecanismo de la reacción OSRE, se busca que el catalizador pueda cumplir varios ciclos en la reacción, por lo cual se requiere que este se pueda reducir y oxidar fácilmente de forma estequiométrica<sup>[56]</sup>. En dicho contexto, el catalizador OM-1Ni1Co, con un consumo de  $434,2 \mu\text{molH}_2 \text{ g}^{-1}$  para su reducción y de  $545,1 \mu\text{molO}_2 \text{ g}^{-1}$  para su oxidación, es el sólido que puede presentar las mejores propiedades redox de los sólidos para la reacción catalítica.

**Tabla 3.8** Capacidad de almacenamiento completa de oxígeno a 550°C de los óxidos mixtos.

Sólido	H <sub>2</sub> ( $\pm 0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ )	O <sub>2</sub> ( $\pm 0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ )
OM-Co	988,3	426,9
OM-1Ni2Co	685,7	445,1
OM-1Ni1Co	434,2	545,5
OM-2Ni1Co	221,0	190,0
OM-Ni	47,8	13,7

Como se ilustra en la **Figura 3.17**, el consumo de oxígeno de los sólidos presenta una curva con tendencia tipo volcán. Este comportamiento, como se había mencionado en la sección 3.3 es regido por las vacancias de oxígeno presentes en el sólido, ya que al tener un alto número de vacancias la red cristalina se desestabiliza y disminuye el intercambio atómico como es el caso del OM-Co. A su vez un bajo número de vacancias de oxígeno causa una baja reactividad al tener difusiones bajas de los átomos generando sólidos muy estables con poca reactividad<sup>[57]</sup> como el caso del OM-Ni. El rango óptimo de trabajo depende de la estabilidad de la red frente a estas vacancias y la alta difusión que puedan tener los átomos. En este caso el OM-1Ni1Co que tiene cantidades equimolares de las fases activas, es el que presenta la mejor movilidad al encontrarse con la mejor capacidad para reducirse y oxidarse en la misma proporción<sup>[14, 56]</sup>.

De otro lado, el comportamiento de OSCC de los óxidos mixtos tiene alta relación con los resultados encontrados en TPR, siendo el OM-1Ni1Co el que presenta la mayor movilidad de oxígeno con  $545,5 \mu\text{molO}_2$  por gramo de catalizador.

Al evaluar la movilidad de oxígeno de los catalizadores que fueron irradiados con US y MW la composición de la corriente gaseosa de salida, ilustrada en la **Figura 3.18**, presenta un incremento en el consumo de hidrógeno por parte de los catalizadores comparados con el OM-1Ni1Co. Los valores de consumo de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> registrados en la **Tabla 3.9**, indican que las dos variaciones en el método de síntesis incrementan la movilidad de oxígeno de los catalizadores, atribuyendo estas ventajas al tamaño de partícula encontrado por TEM. Como ya se mencionó el óxido que fue asistido por microondas tiende a tamaños de



partícula más homogéneos de 5 nm, favoreciendo la reducción de los óxidos y superando al óxido mixto obtenido por la metodología convencional y al asistido por ultrasonido.

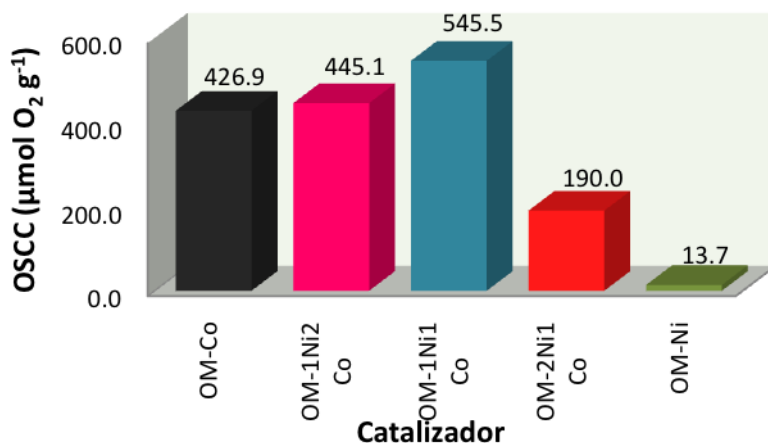


Figura 3.17 OSCC de los óxidos mixtos evaluado a 550°C.

Para los óxidos promovidos por Ce y Pr se evidencia que los eventos de reducción y oxidación aumentan (Figura 3.18). Sin embargo, tienen la particularidad de haber disminuido la cantidad de  $\text{CO}_2$ . Esto se correlaciona con su fuerza de sitios básicos anteriormente reportados en DRIFT, indicando una menor densidad de carbonatos en la superficie. Por tanto la reducción conlleva a una mayor producción de agua como se observa en los espectros obtenidos.

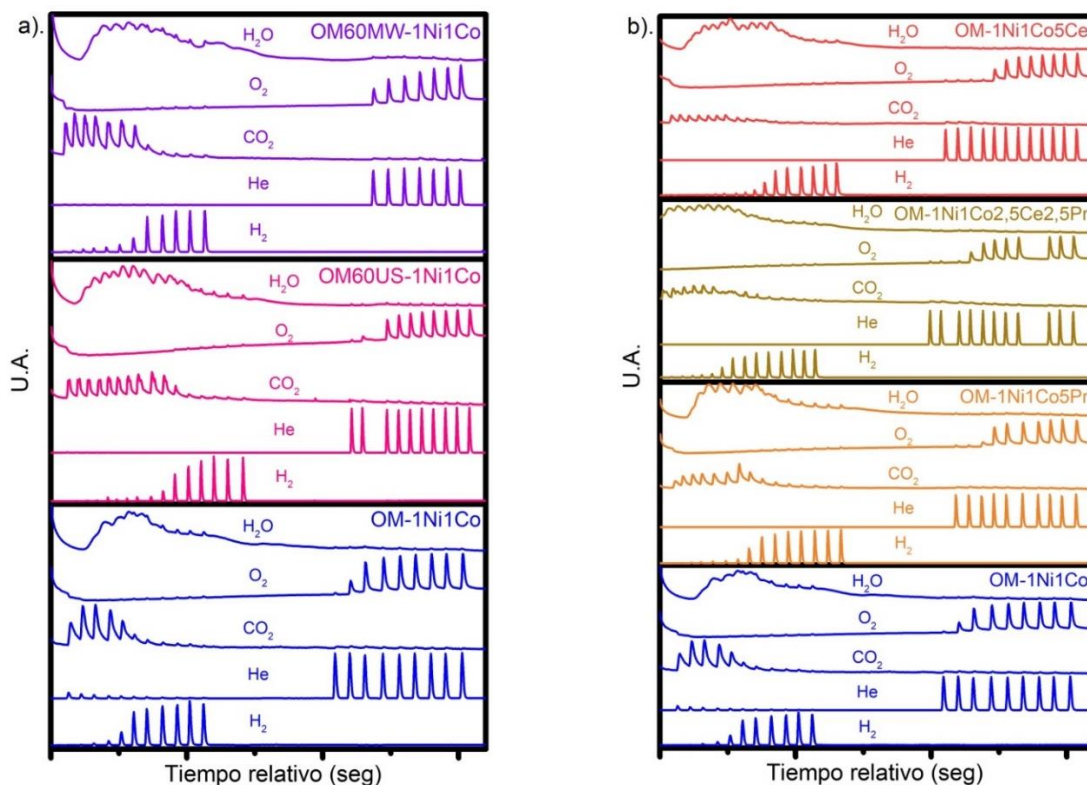


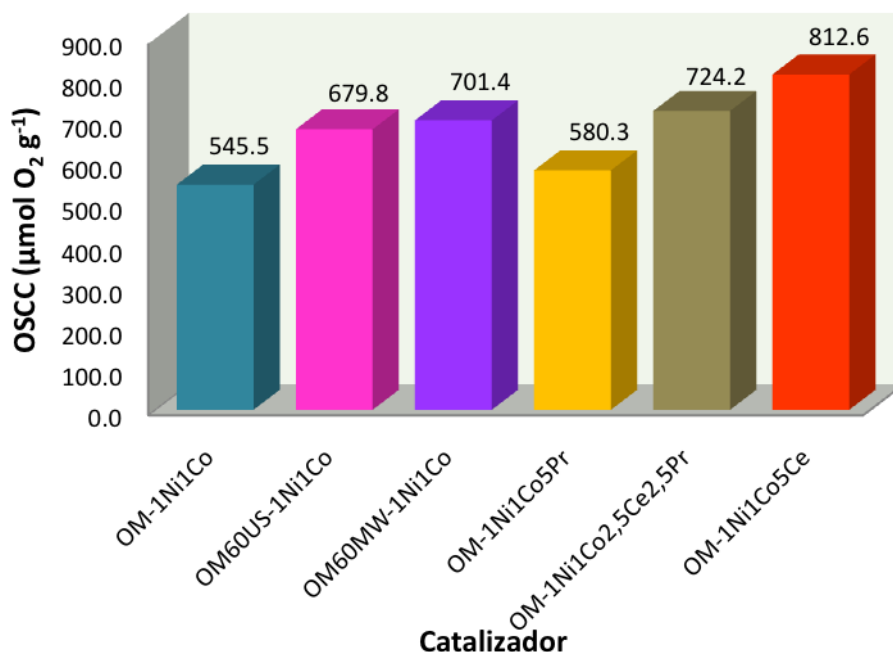
Figura 3.18 Seguimiento por masas de los pulsos de la OSCC a 550°C (a) asistidos por ultrasonido y microondas y (b) promovidos con Ce y Pr.

La **Tabla 3.9** registra los valores de los consumos de los sólidos obtenidos por ultrasonido, microondas y promovidos con Ce-Pr. El alto contenido de Ce genera la mejor movilidad, a lo cual contribuye también sus propiedades texturales como lo sugiere el aumento de la oxidación-reducción, también a medida que se incrementa el área superficial<sup>[58]</sup>. Los óxidos promovidos superan al OM-1Ni1Co en movilidad de oxígeno a pesar de que su tamaño de partícula establecido por TEM sea mayor, sugiriendo que la capacidad de variar su estado de oxidación tiene mayor influencia que el tamaño de partícula<sup>[32]</sup>.

**Tabla 3.9** Capacidad de almacenamiento completa de oxígeno a 550°C de los óxidos mixtos asistidos por ultrasonido-microondas y promovidos con Ce-Pr.

Sólido	H <sub>2</sub> ( $\pm 0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ )	O <sub>2</sub> ( $\pm 0,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ )
OM-1Ni1Co	434,2	545,5
OM60US-1Ni1Co	572,0	679,8
OM60MW-1Ni1Co	752,8	701,4
OM-1Ni1Co5Pr	603,3	580,3
OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr	780,0	724,2
OM-1Ni1Co5Ce	895,9	812,6

La **Figura 3.19** ilustra el consumo de oxígeno de los distintos óxidos mixtos, notando que al variar el método de síntesis empleando US o MW y al promover con Ce y/o Pr la movilidad de oxígeno aumenta de forma significativa<sup>[59]</sup>, así como su oxidación y reducción se mantiene casi proporcional. Esto apoya la hipótesis de que las cantidades equimolares de Ni y Co son las que definen en gran medida el comportamiento de las vacancias de oxígeno y el comportamiento redox del sólido.



**Figura 3.19** OSCC de los óxidos mixtos evaluado a 550°C.

### 3.6.1.4. Intercambio isotópico ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )

El intercambio isotópico se realizó para verificar como se pueden involucrar los átomos de oxígeno de la red en el proceso catalítico. Como se indicó en la sección 3.2, este intercambio tiene relación con la técnica de desorción a temperatura programada de oxígeno (TPD- $\text{O}_2$ ) al brindar información sobre la fortaleza de los oxígenos de la red y la facilidad con que se pueden intercambiar en los materiales.

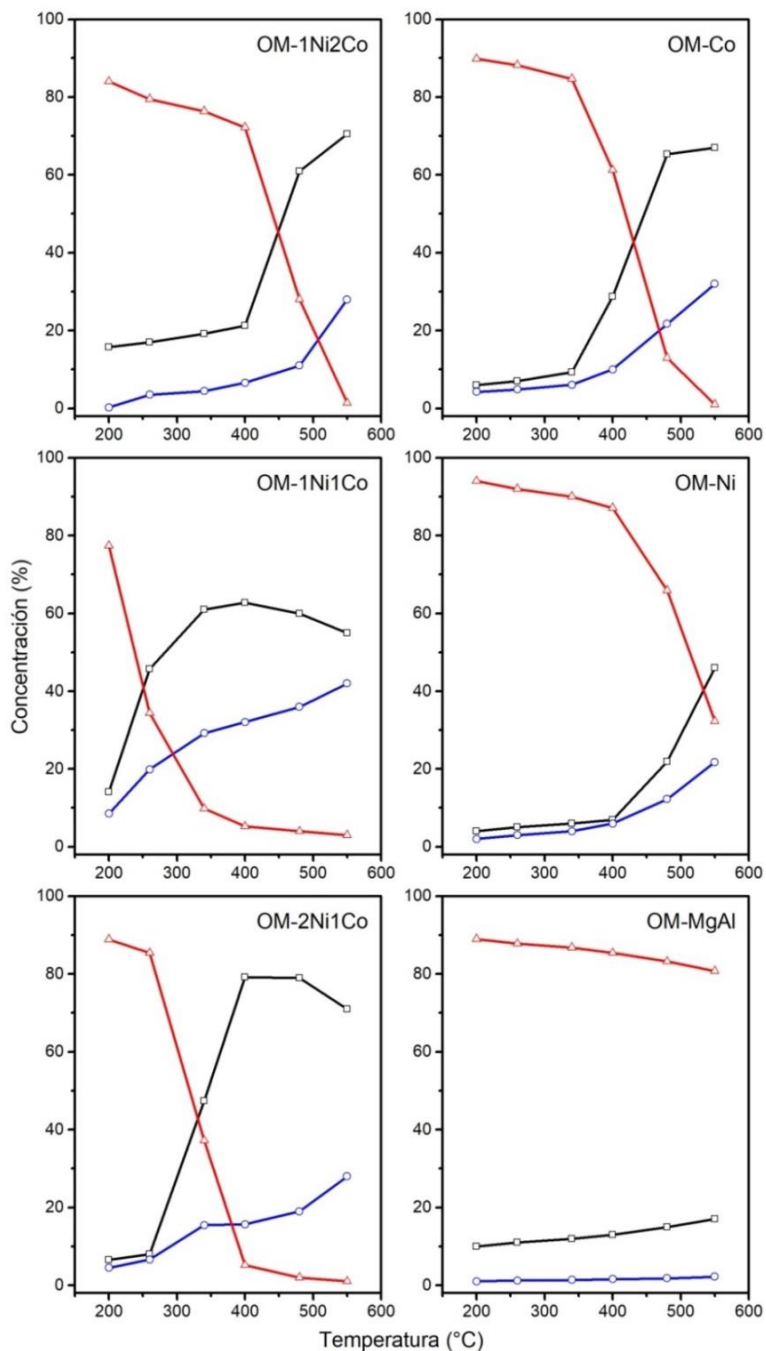
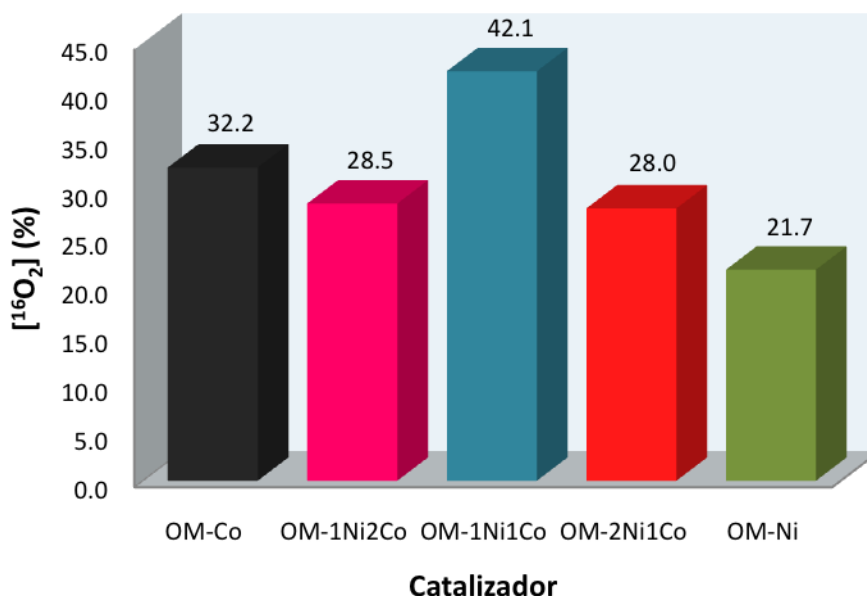


Figura 3.20 Intercambio isotópico sobre los óxidos mixtos: ( $\Delta$ )  $^{18}\text{O}_2$  [36], ( $\circ$ )  $^{16}\text{O}_2$  [32], ( $\square$ )  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  [34].

La **Figura 3.20** ilustra el intercambio isotópico de los óxidos mixtos indicando diferentes rutas según la temperatura a la que se encuentre. Las rutas (homogénea, heterogénea simple y heterogénea múltiple) probables para el intercambio varían en cuanto a la disponibilidad de los átomos de oxígeno a migrar de la red. En el caso más sencillo, el OM-MgAl correspondiente a la matriz hidrotalcita calcinada, no presenta intercambio con el  $^{18}\text{O}_2$ . Este comportamiento de intercambio nulo es un claro indicio para afirmar que cualquier intercambio que se manifieste será causado por la presencia de Ni y/o Co en la estructura.

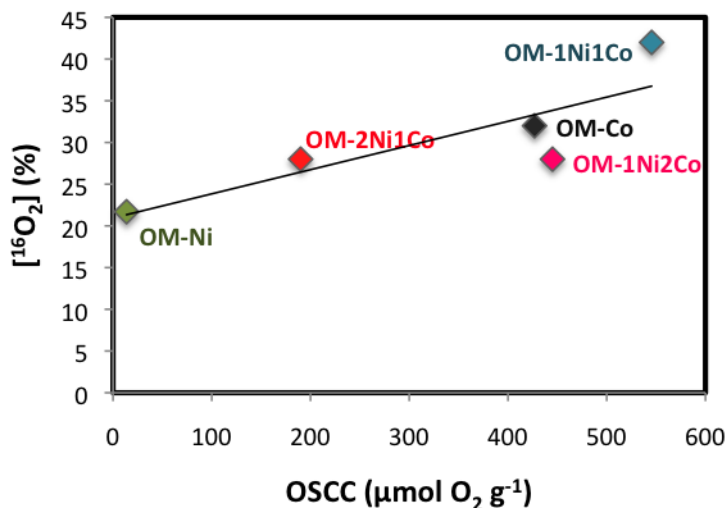
Todos los óxidos que contiene diferentes cantidades de Ni y/o Co inician con un intercambio homogéneo, en el cual las concentraciones del oxígeno isotópico no varía mucho y solo se produce una pequeña cantidad de la mezcla  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$   $m/z = 34$ . Al aumentar la temperatura alcanzan un intercambio heterogéneo simple incrementando la cantidad relativa de  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$   $m/z = 34$  en diferentes rangos de temperatura para cada óxido y la aparición de la masa  $^{16}\text{O}_2$   $m/z = 32$  como indicador del alto intercambio de los oxígenos con la red para producir moléculas de oxígeno que tienen su origen total de la red cristalina. Finalmente, y en el caso particular del OM-1Ni1Co, se alcanzó un intercambio heterogéneo múltiple disminuyendo las masas de  $^{18}\text{O}_2$   $m/z = 36$  al punto de desaparecer de la corriente de salida y observar el incremento de la  $^{16}\text{O}_2$   $m/z = 32$ .

La mayoría de los óxidos alcanzaron el intercambio heterogéneo simple a los  $550^\circ\text{C}$  como lo ilustra la **Figura 3.20**. Sin embargo, el único que alcanza un intercambio heterogéneo múltiple fue el OM-1Ni1Co a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Este comportamiento es el ideal para los catalizadores que siguen reacciones redox, porque el intercambio múltiple asegura la alta oxidación de las moléculas a temperaturas bajas sin mayores requerimientos energéticos para el proceso de oxidación.



**Figura 3.21** Porcentaje de  $^{16}\text{O}_2$  encontrado en la corriente gaseosa después del intercambio isotópico a  $550^\circ\text{C}$ .

La **Figura 3.21** ilustra el contenido de  $^{16}\text{O}_2$  establecido en la corriente gaseosa después del intercambio isotópico a  $550^\circ\text{C}$ . Como se puede apreciar, se registra un comportamiento similar al obtenido con el OSCC (**Figura 3.17**) Esta misma tendencia se da porque el intercambio isotópico obedece el mismo principio de movilidad de oxígeno que la oxidación y la reducción de los catalizadores<sup>[18, 60]</sup>.



**Figura 3.22** Relación entre la OSCC y el intercambio de  $^{16}\text{O}_2$  medidos a  $550^\circ\text{C}$ .

Por lo tanto una correlación entre el intercambio isotópico  $^{18}\text{O}_2$  y el OSCC podría ser establecida. En efecto, como lo ilustra la **Figura 3.22** donde las dos variables se relacionan tomando los respectivos valores a  $550^\circ\text{C}$ , la cantidad de  $^{16}\text{O}_2$  que se produce luego del intercambio con el oxígeno isotópico  $^{18}\text{O}_2$  es proporcional al consumo de  $\text{O}_2$  de cada sólido en el OSCC. El sólido con mejor intercambio isotópico es el OM-1Ni1Co registrando un intercambio heterogéneo múltiple con un porcentaje de 42% de  $^{16}\text{O}_2$  a  $550^\circ\text{C}$ .

### 3.6.2. Correlación entre OSRE y movilidad de oxígeno

Como objetivo final de este módulo experimental se realizó la correlación entre la actividad catalítica en el OSRE a  $550^\circ\text{C}$  con la movilidad de oxígeno establecida en los catalizadores evaluados. Para dimensionar dicho efecto y ponerlo en contraste con otros escenarios, se analiza el efecto de los distintos parámetros que pueden estar incidiendo en el comportamiento catalítico.

La **Figura 3.23** (línea azul) sugiere una tendencia de proporcionalidad entre la movilidad de oxígeno y el rendimiento en el reformado de etanol con vapor oxidativo. El OM-Ni presenta un bajo rendimiento ya que no posee una alta movilidad de oxígeno. Este sólido tiene alta cantidad de sitios básicos, como se observó en DRIFT, lo cual le permite adsorber las moléculas de etanol deshidrogenandolas hasta acetaldehído y luego, con el oxígeno presente en la corriente gaseosa se oxidan. Este proceso es más fácil para sólidos como el OM-1Ni1Co gracias a su alta movilidad de oxígeno aporta los oxígenos superficiales y de red para oxidar estas moléculas.

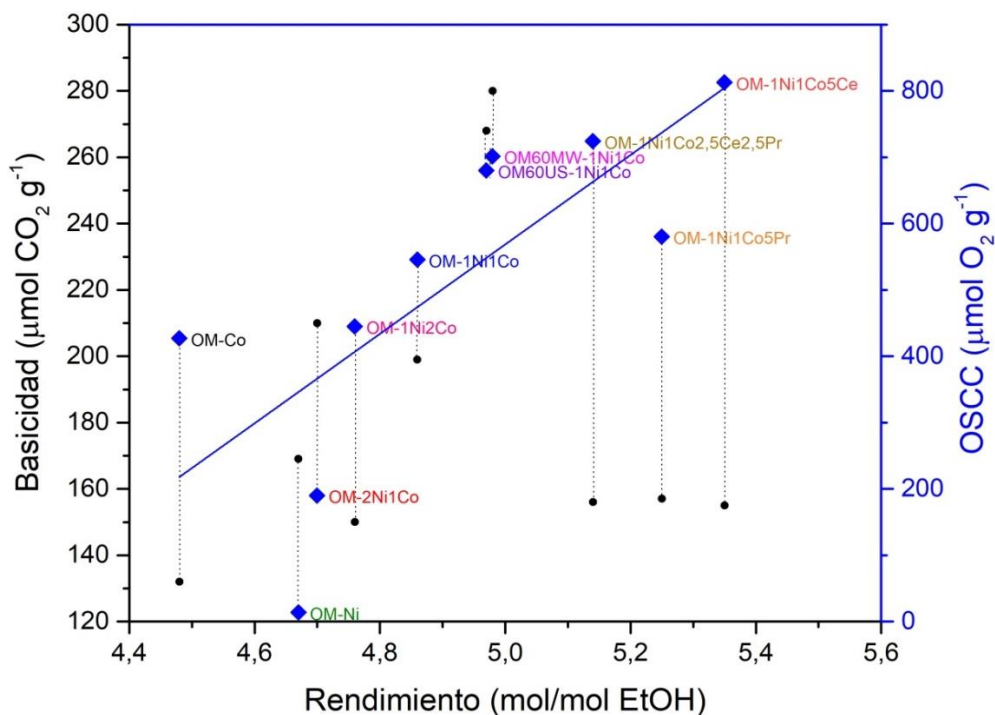


Figura 3.23 Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el OSRE.

Por otra parte, el OM-Co tiene buena movilidad de oxígeno pero baja basicidad, guiando a un rendimiento bajo. Este es el sólido más alejado de la tendencia y es por la diferencia estructural que presenta bajos sitios básicos, poca área superficial, alta cantidad de vacancias de oxígeno y altos tamaños de partícula, lo cual explica su bajo desempeño catalítico<sup>[61]</sup>.

En el contexto anterior, una explicación más completa podría deducirse para cada catalizador. Así, por ejemplo, el catalizador OM-Ni que tiene un alto contenido de sitios básicos registra simultáneamente una baja cantidad y movilidad de oxígeno, lo cual provoca niveles bajos de transformación catalítica del etanol. De otra parte, el catalizador OM-Co, que se caracteriza por tener casi 400 veces más OSCC y menos sitios básicos que el catalizador OM-Ni, registra también muy baja actividad catalítica. La diferencia en conversión catalítica entre estos dos catalizadores sugiere que los sitios básicos podrían tener una ligera mayor jerarquía que la OSCC frente a la reactividad.

Para los óxidos que fueron asistidos en su síntesis con microondas y ultrasonido se observa un aumento en el rendimiento catalítico proporcional al aumento de la movilidad de oxígeno. En efecto como ya se mencionó.

En cuanto a los óxidos promovidos con Ce y/o Pr, se tiene que a pesar de sus altos tamaños de partícula, bajas áreas superficiales y baja cantidad de sitios básicos, la movilidad de oxígeno guía a un alto rendimiento, generando los valores más altos para el OSRE.

### 3.7. Conclusiones

La revisión bibliográfica de la presente monografía indica que el proceso OSRE, si bien distintos estudios asumen que se ve afectado por la movilidad de oxígeno, también se evidencia que no existen estudios experimentales directos que soporten dicho efecto. El presente capítulo permitió el desarrollo de un módulo experimental que aborde dicho vacío.

En tal sentido, se puso en evidencia el papel fundamental de la movilidad de oxígeno en los catalizadores evaluados, en particular su efecto en la actividad catalítica del OSRE, favoreciendo su desempeño en conjunto con bajos tamaños de partícula, planos cristalográficos definidos y concentraciones específicas de vacancias de oxígeno. En su estudio, esto permitió el aumento de la movilidad de oxígeno generando mayores conversiones, con altos rendimientos hacia los productos de interés.

En los catalizadores obtenidos a partir de la síntesis asistida con microondas, la Microscopia Electrónica de Transmisión reveló formas típicas de agregados para los óxidos mixtos y diferencias estructurales indicando tamaños de partícula más uniformes y mejoras en la organización de las partículas con respecto a los otros métodos de síntesis. Adicionalmente, para el óxido promovido con CePr se observó cierta reconstrucción parcial y al mismo tiempo la ubicación de partículas de Ce y Pr en la superficie.

A pesar de la complejidad de los catalizadores estudiados en este capítulo, las técnicas empleadas aportaron la información necesaria para afirmar que la movilidad de oxígeno contribuye, sin duda, a la actividad catalítica en el OSRE.

### 3.8. Bibliografía

1. Jackson, S.D. and J.S. Hargreaves, *Metal oxide catalysis*. Vol. 1. 2009: Wiley Online Library.
2. Védrine, J.C. and I. Fechete, *Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides*. *Comptes Rendus Chimie*, 2016. **19**(10): p. 1203-1225.
3. *Chapter XXVII: New Advances in Heterogeneous Oxidative Catalysis*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, G.I. Golodets, Editor. 1983, Elsevier. p. 825-865.
4. Aboukaïs, A., et al., *EPR investigation of the nature of oxygen species present on the surface of gold impregnated cerium oxide*. *Materials Chemistry and Physics*, 2016. **170**(Supplement C): p. 285-293.
5. Sadykov, V., et al., *Structured nanocomposite catalysts of biofuels transformation into syngas and hydrogen: design and performance*. *international journal of hydrogen energy*, 2015. **40**(24): p. 7511-7522.
6. Laribi, M., K. Bachari, and M. Touati, *Elaboration of nickel-impregnated over hexagonal mesoporous materials and their catalytic application*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. **9**: p. S1388-S1393.
7. Garbarino, G., et al., *A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure*. *International journal of hydrogen energy*, 2014. **39**(22): p. 11557-11565.
8. Oemar, U., K. Hidajat, and S. Kawi, *Pd-Ni catalyst over spherical nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support for oxy-CO<sub>2</sub> reforming of methane: Role of surface oxygen mobility*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(36): p. 12227-12238.

9. Lee, S., et al., *Ni–Me/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-x</sub> (Me: Rh, Pt and Ru) catalysts for diesel pre-reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(8): p. 3207-3216.
10. Bayat, N., M. Rezaei, and F. Meshkani, *Methane decomposition over Ni–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for production of CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber*. International journal of hydrogen energy, 2016. **41**(3): p. 1574-1584.
11. Trevisan, V., et al., *Quantitative determination of carbon in titania photocatalysts by temperature programmed oxidation method*. Microchemical Journal, 2014. **112**: p. 186-189.
12. Demsash, H.D. and R. Mohan, *Steam reforming of glycerol to hydrogen over ceria promoted nickel–alumina catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(48): p. 22732-22742.
13. Sadykov, V., et al., *The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites*. Solid State Ionics, 2016. **288**: p. 76-81.
14. Wang, X., et al., *New route to CeO<sub>2</sub>/LaCoO<sub>3</sub> with high oxygen mobility for total benzene oxidation*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 95-101.
15. He, H., H. Dai, and C. Au, *Defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties of RE-based (RE= Ce, Pr) solid solutions*. Catalysis today, 2004. **90**(3): p. 245-254.
16. Perdomo, C., et al., *Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium*. Applied Surface Science, 2016. **383**: p. 42-48.
17. Castaño, M.H., R. Molina, and S. Moreno, *Catalytic oxidation of VOCs on MnMgAlOx mixed oxides obtained by auto-combustion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **398**: p. 358-367.
18. Horita, T., et al., *Visualization of oxide ionic diffusion at SOFC cathode/electrolyte interfaces by isotope labeling techniques*. Solid State Ionics, 2014. **262**: p. 398-402.
19. Novakova, J., *Isotopic exchange of oxygen <sup>18</sup>O between the gaseous phase and oxide catalysts*. Catalysis Reviews, 1971. **4**(1): p. 77-113.
20. Royer, S., D. Duprez, and S. Kaliaguine, *Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Catalysis, 2005. **234**(2): p. 364-375.
21. Sadykov, V., et al., *Oxygen mobility and surface reactivity of PrNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3+δ</sub>–Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> cathode nanocomposites*. Solid state ionics, 2014. **262**: p. 707-712.
22. Singha, R.K., et al., *Synthesis effects on activity and stability of Pt–CeO<sub>2</sub> catalysts for partial oxidation of methane*. Molecular Catalysis, 2017. **432**: p. 131-143.
23. Sun, C. and D. Xue, *Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(34): p. 14414-14419.
24. Boudart, M., *Catalysis by supported metals*. Advances in catalysis, 1969. **20**: p. 153-166.
25. Taylor, H.S., *A theory of the catalytic surface*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1925. **108**(745): p. 105-111.
26. Thomas, J.M., R. Raja, and D.W. Lewis, *Single-Site Heterogeneous Catalysts*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(40): p. 6456-6482.
27. Xie, X., et al., *Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods*. Nature, 2009. **458**(7239): p. 746-749.
28. Fei, Z., et al., *Morphology-directed synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanotubes based on modified Kirkendall effect and its application in CH<sub>4</sub> combustion*. Chemical Communications, 2012. **48**(6): p. 853-855.



29. Hu, L., Q. Peng, and Y. Li, *Selective synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(48): p. 16136-16137.
30. Arman, M.A., et al., *Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (100) films grown on Ag (100): Structure and chemical properties*. Surface Science, 2017. **657**: p. 90-95.
31. Liu, L., et al., *Effect of preparation method on the surface characteristics and activity of the Pd/OMS-2 catalysts for the oxidation of carbon monoxide, toluene, and ethyl acetate*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 599-608.
32. Iglesias, I., G. Baronetti, and F. Mariño, *Ceria and Ce<sub>0.95</sub>M<sub>0.05</sub>O<sub>2-δ</sub> mixed oxides (M= La, Pr, Zr): Vacancies and reducibility study*. Solid State Ionics, 2017. **309**: p. 123-129.
33. Li, L., et al., *Insight into the effect of oxygen vacancy concentration on the catalytic performance of MnO<sub>2</sub>*. ACS Catalysis, 2015. **5**(8): p. 4825-4832.
34. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(19): p. 10074-10089.
35. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Promoter effect of Ce and Pr on the catalytic stability of the Ni-Co system for the oxidative steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2016. **526**: p. 84-94.
36. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo-MgAl catalysts by microwave or sonication assisted coprecipitation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(17): p. 12284-12294.
37. Cortés, J.C., et al., *Incorporation of Ni and Mo on delaminated clay by auto-combustion and impregnation for obtaining decane hydroconversion catalysts*. Catalysis Today, 2017. **296**: p. 205-213.
38. Fuentes, E.M., et al., *The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step*. International journal of hydrogen energy, 2014. **39**(2): p. 815-828.
39. Manikandan, M., et al., *Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. **417**: p. 153-162.
40. Álvarez, M.G., et al., *Role of the synthesis route on the properties of hybrid LDH-graphene as basic catalysts*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 821-831.
41. Song, F., et al., *Obtaining well-dispersed Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation with a microwave-assisted method*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(7): p. 4174-4183.
42. Lee, C., et al., *Ag-loaded cerium-zirconium solid solution oxide nano-fibrous webs and their catalytic activity for soot and CO oxidation*. Fuel, 2018. **212**: p. 395-404.
43. Dell'Amico, D.B., et al., *Cerium (III) N, N-dibutylcarbamate as precursor to nanocrystalline cerium dioxide*. Polyhedron, 2015. **99**: p. 170-176.
44. Qwabe, L.Q., et al., *Preferential CO oxidation in a hydrogen-rich stream over gold supported on Ni-Fe mixed metal oxides for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(4): p. 2144-2153.
45. Jiang, S., et al., *Insight into the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> activation for CH<sub>4</sub> reforming over NiO-MgO: A combination of DRIFTS and DFT study*. Applied Surface Science, 2017. **416**: p. 59-68.

46. Montanez, M.K., R. Molina, and S. Moreno, *Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen Production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2014. **39**(16): p. 8225-8237.
47. Cornu, D., et al., *Lewis acido-basic interactions between CO<sub>2</sub> and MgO surface: DFT and DRIFT approaches*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(11): p. 6645-6654.
48. Kwon, H. and D.G. Park, *Infra-red study of surface carbonation on polycrystalline magnesium hydroxide*. Bull. Korean Chem. Soc, 2009. **30**(11): p. 2567-2573.
49. Zăvoianu, R., et al., *Effect of hydration temperature on the structure reconstruction of MgAlY layered materials*. Comptes Rendus Chimie, 2017.
50. Aresta, M., *My journey in the CO<sub>2</sub>-chemistry wonderland*. Coordination Chemistry Reviews, 2017. **334**(Supplement C): p. 150-183.
51. Jabłońska, M., et al., *Effect of preparation procedures on catalytic activity and selectivity of copper-based mixed oxides in selective catalytic oxidation of ammonia into nitrogen and water vapour*. Applied Surface Science, 2017. **423**: p. 498-508.
52. Du, J., et al., *Low-temperature abatement of toluene over Mn-Ce oxides catalysts synthesized by a modified hydrothermal approach*. Applied Surface Science, 2017.
53. Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *Promoting effect of Ce and Pr in Co catalysts for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*. Catalysis Today, 2013. **213**: p. 33-41.
54. Fiorenza, R., et al., *A comparison between photocatalytic and catalytic oxidation of 2-Propanol over Au/TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. **415**: p. 56-64.
55. Fiorenza, R., C. Crisafulli, and S. Scire, *H<sub>2</sub> purification through preferential oxidation of CO over ceria supported bimetallic Au-based catalysts*. international journal of hydrogen energy, 2016. **41**(42): p. 19390-19398.
56. Goicoechea, S., E. Kraleva, and H. Ehrich, *Syngas production from steam reforming of acetic acid over Ni-and Co-based catalysts supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlLaO<sub>x</sub>*. Fuel Processing Technology, 2017. **158**: p. 247-254.
57. Kraleva, E., et al., *Catalytic performance of CoAlZn and NiAlZn mixed oxides in hydrogen production by bio-ethanol partial oxidation*. international journal of hydrogen energy, 2014. **39**(1): p. 209-220.
58. Fraccari, E.P., et al., *Ce-Mn mixed oxides as supports of copper-and nickel-based catalysts for water-gas shift reaction*. Fuel Processing Technology, 2014. **119**: p. 67-73.
59. Rui, R., et al., *Structure and oxygen storage capacity of Pd/Pr/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: effects of impregnated praseodymia*. Journal of Rare Earths, 2014. **32**(2): p. 108-116.
60. Li, P., et al., *New evidence on the correlation between lattice fringe with catalytic performance for suprafacial CO and intrafacial CH<sub>4</sub> oxidations over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by isotopic <sup>18</sup>O<sub>2</sub> exchange*. Molecular Catalysis, 2017. **437**: p. 26-36.
61. Konsolakis, M., et al., *Effect of cobalt loading on the solid state properties and ethyl acetate oxidation performance of cobalt-cerium mixed oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. **496**: p. 141-149.

## **4. Anexos**

En esta sección se establecen como soporte las técnicas de caracterización para corroborar la réplica de los catalizadores sintetizados y los productos del presente trabajo.

## 4.1. Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1 Consumo energético global en el 2015 adaptado de <sup>[4]</sup> .....	2
Figura 1.2 Demanda de energía primaria de combustibles fósiles a nivel global <sup>[7]</sup> .....	3
Figura 1.3 Energía específica de diferentes combustibles adaptado de <sup>[10]</sup> .....	4
Figura 1.4 Ruta de la energía de Hidrógeno adaptado de <sup>[3]</sup> .....	5
Figura 1.5 Principio de funcionamiento de una Celda de Combustible adaptado de <sup>[21]</sup> .....	6
Figura 1.6 Vías de producción de hidrógeno <sup>[1]</sup> .....	7
Figura 1.7 Rutas del reformado de bioetanol y productos adicionales para el SRE adaptado de <sup>[36]</sup> .....	9
Figura 2.1 Estructura de hidrotalcita adaptada por el grupo ESCA.....	18
Figura 2.2 Partícula de OM adaptada por el grupo ESCA.....	23
Figura 2.3 Esquematización y clasificación de los defectos presentes en los materiales cristalinos.....	24
Figura 2.4 Esquema mecanismo Mars-Van Krevelen.....	26
Figura 2.5 Razón de Ce/O en la superficie en función del diámetro <sup>[66]</sup> .....	27
Figura 3.1 Equipo para análisis a temperatura programada (CHEMBET-3000 grupo ESCA).....	34
Figura 3.2 Montaje grupo ESCA para inyección de pulsos H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> y <sup>18</sup> O <sub>2</sub> OSC/OSCC/IE.....	36
Figura 3.3 Pasos de los procesos de OSC y OSCC.....	37
Figura 3.4 Rutas de intercambio isotópico en los óxidos mixtos <sup>[19, 20]</sup> .....	38
Figura 3.5 Representación esquemática de la reducción de diferentes tamaños de partícula <sup>[22]</sup> .....	39
Figura 3.6 Estabilidad estructural del MnO <sub>2</sub> al variar la cantidad de OVs <sup>[33]</sup> .....	41
Figura 3.7 Micrografías TEM de OM-1Ni1Co, OM60MW-1Ni1Co y OM-1Ni1Co2,5Ce2,5Pr.....	47
Figura 3.8 Caras activas para la adsorción de CO <sub>2</sub> .....	49
Figura 3.9 Espectro DRIFT de la superficie del OM-1Ni1Co sin adsorber CO <sub>2</sub> .....	51
Figura 3.10 Espectros DRIFT de CO <sub>2</sub> adsorbido por los óxidos mixtos.....	52
Figura 3.11 Área integrada normalizada por el área superficial para las bandas de CO <sub>2</sub> adsorbido de 1200-1700 cm <sup>-1</sup> sitios básicos para los óxidos mixtos en función de la temperatura.....	53
Figura 3.12 Espectros DRIFT de CO <sub>2</sub> adsorbido por los óxidos mixtos 1Ni1Co obtenidos por a) coprecipitación, b) asistencia de ultrasonido y c) microondas.....	53
Figura 3.13 Área integrada normalizada por el área superficial para las bandas de CO <sub>2</sub> adsorbido de 1200-1700 cm <sup>-1</sup> en función de la temperatura para los OM obtenidos por (■) Coprecipitación, (●) Cp asistida con ultrasonido y (▲) Cp asistida con microondas.....	54
Figura 3.14 Espectros DRIFT de CO <sub>2</sub> adsorbido por los óxidos mixtos promovidos por Ce y Pr.....	55
Figura 3.15 Área integrada normalizada por el área superficial para las bandas de CO <sub>2</sub> adsorbido de 1200-1700 cm <sup>-1</sup> en función de la temperatura de los OM promovidos con Ce y Pr.....	55
Figura 3.16 Seguimiento por masas de los pulsos de la OSCC a 550°C.....	57
Figura 3.17 OSCC de los óxidos mixtos evaluado a 550°C.....	59
Figura 3.18 Seguimiento por masas de los pulsos de la OSCC a 550°C (a) asistidos por ultrasonido y microondas y (b) promovidos con Ce y Pr.....	59

Figura 3.19 OSCC de los óxidos mixtos evaluado a 550°C.....	60
Figura 3.20 Intercambio isotópico sobre los óxidos mixtos: ( $\Delta$ ) $^{18}\text{O}_2$ [36], (O) $^{16}\text{O}_2$ [32], ( $\square$ ) $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ [34]. .....	61
Figura 3.21 Porcentaje de $^{16}\text{O}_2$ encontrado en la corriente gaseosa después del intercambio isotópico a 550°C.....	62
Figura 3.22 Relación entre la OSCC y el intercambio de $^{16}\text{O}_2$ medidos a 550°C. ....	63
Figura 3.23 Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el OSRE. ....	64
Figura 4.1 Perfiles de DRX de los precursores tipo Hidrotalcita. ....	73
Figura 4.2 Perfiles de DRX de los óxidos mixtos obtenidos (*) NiO-MgO tipo periclase, (o) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ y ( $\blacklozenge$ ) CoO. ....	73
Figura 4.3 Perfiles de difracción de los precursores HT y los OM del sistema 1Ni1Co obtenidos por coprecipitación simultánea empleando microondas y ultrasonido durante 60 min. Fase (h) hidrotalcita, (*) NiO-MgO tipo periclase, (o) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ y ( $\blacklozenge$ ) CoO.....	73
Figura 4.4 Perfiles de difracción de los precursores HT y los OM del sistema 1Ni1Co promovidos con Ce y Pr. Fase (h) hidrotalcita, (*) NiO-MgO tipo periclase, (o) $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ , ( $\blacklozenge$ ) CoO y (#) $\text{CeO}_2/\text{PrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .....	74
Figura 4.5 Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ a 77K de los A) óxidos mixtos con Ni y/o Co y B) óxidos mixtos empleando ultrasonido, microondas o promovidos con Ce-Pr.....	75
Figura 4.6 Perfiles de TPR- $\text{H}_2$ de los óxidos mixtos. ....	76
Figura 4.7 Perfiles de TPR- $\text{H}_2$ de los óxidos mixtos 1Ni1Co obtenidos por coprecipitación simultánea asistidos por ultrasonido y microondas.....	76
Figura 4.8 Perfiles de TPR- $\text{H}_2$ de los óxidos mixtos 1Ni1Co promovidos con Ce y Pr. ....	76

## 4.2. Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1.1 Parámetros comparativos de las rutas de reformado de etanol <sup>[12, 37, 38, 40, 42, 45, 50, 52, 53]</sup> .....	11
Tabla 2.1 Aplicación de las reglas de Hume-Rothery <sup>[8, 9]</sup> .....	19
Tabla 3.1 Especies de oxígeno según el tipo de reacción <sup>[4]</sup> .....	33
Tabla 3.2 Rendimiento de la conversión catalítica del etanol por el OSRE <sup>[34-36]</sup> .....	42
Tabla 3.3 Técnicas de caracterización DRX, Sortometría, TPD-CO <sub>2</sub> y TPR-H <sub>2</sub> .....	46
Tabla 3.4 Valores de hkl y distancia interplanar y su comparación con DRX.....	48
Tabla 3.5 Tabla de las especies carbonato presentes en la superficie y su estiramiento $\nu$ <sup>[47]</sup> .....	50
Tabla 3.6 Parámetros de incremento o disminución de los sitios básicos.....	56
Tabla 3.7 Capacidad de almacenamiento de oxígeno de los óxidos mixtos a 550°C. ....	56
Tabla 3.8 Capacidad de almacenamiento completa de oxígeno a 550°C de los óxidos mixtos.....	58
Tabla 3.9 Capacidad de almacenamiento completa de oxígeno a 550°C de los óxidos mixtos asistidos por ultrasonido-microondas y promovidos con Ce-Pr.....	60

### 4.3. Soportes de caracterización

#### 4.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

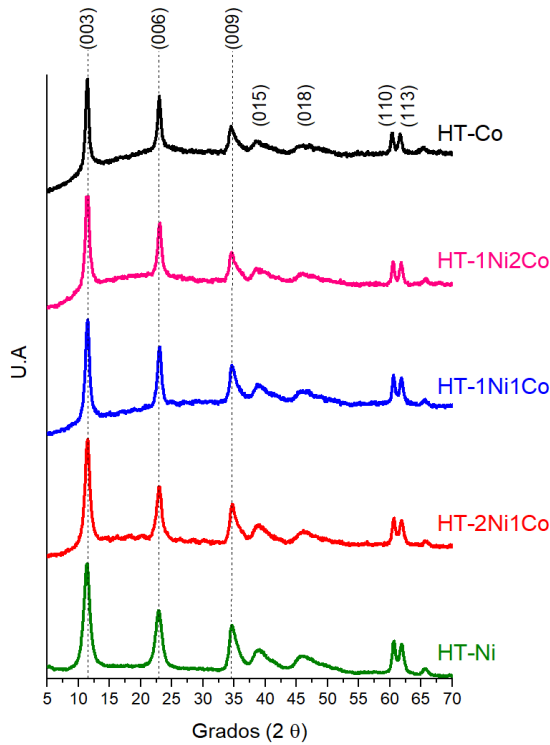


Figura 4.1 Perfiles de DRX de los precursores tipo Hidrotalcita.

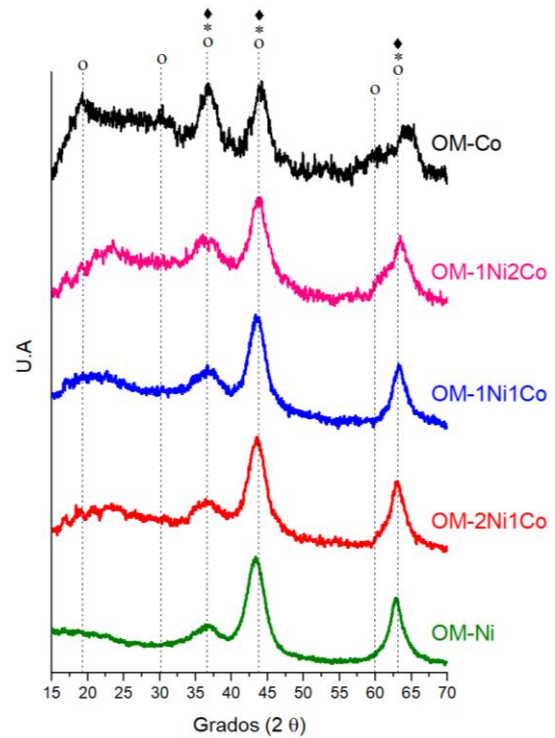


Figura 4.2 Perfiles de DRX de los óxidos mixtos obtenidos (\*) NiO-MgO tipo periclase, (o)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  y (♦)  $\text{CoO}$ .

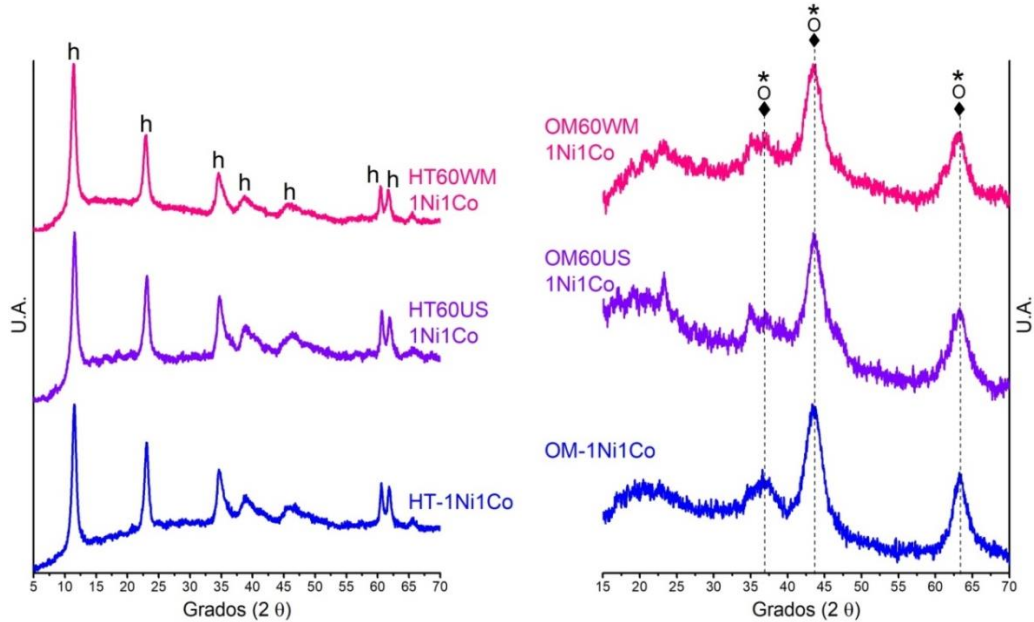
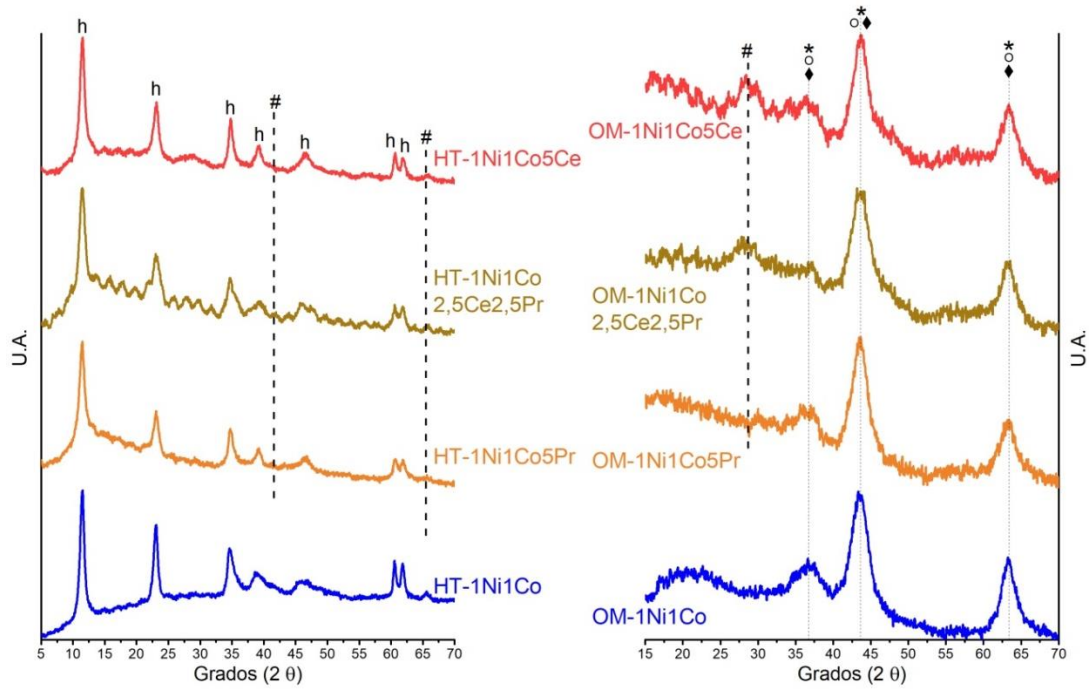


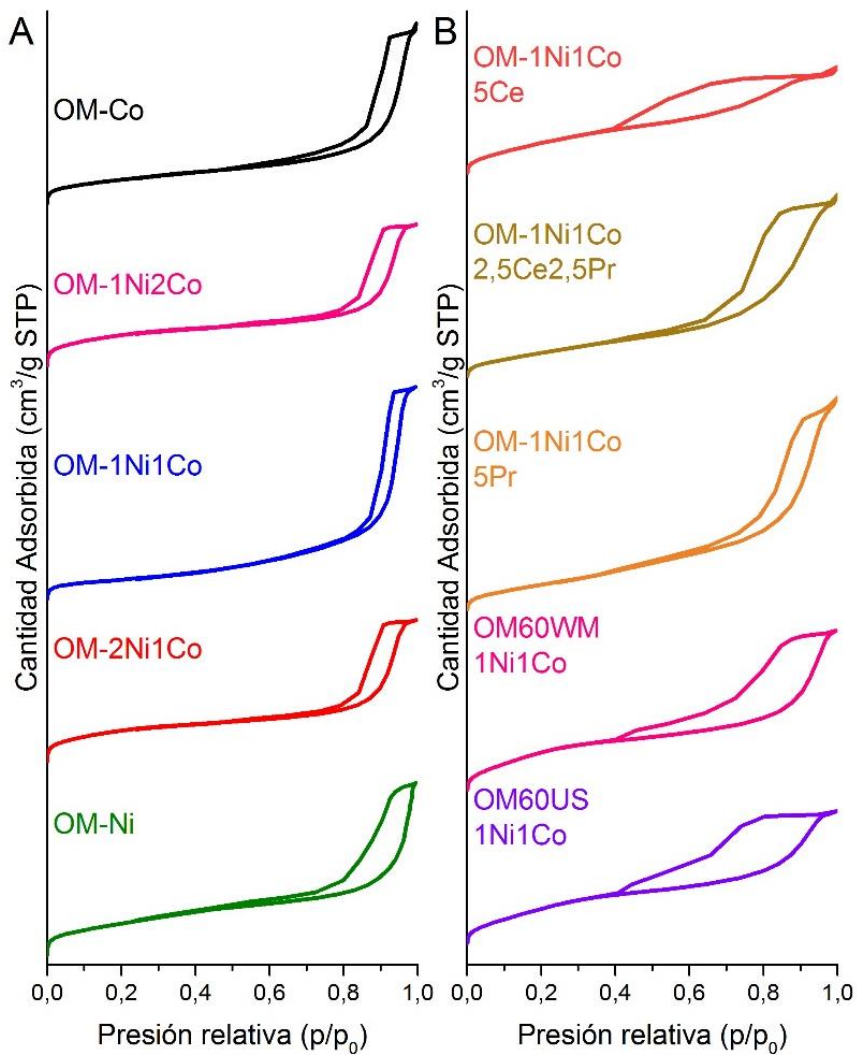
Figura 4.3 Perfiles de difracción de los precursores HT y los OM del sistema 1Ni1Co obtenidos por coprecipitación simultánea empleando microondas y ultrasonido durante 60 min. Fase (h) hidrotalcita, (\*) NiO-MgO tipo periclase, (o)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  y (♦)  $\text{CoO}$ .



**Figura 4.4** Perfiles de difracción de los precursores HT y los OM del sistema 1Ni1Co promovidos con Ce y Pr. Fase (h) hidrotalcita, (\*) NiO-MgO tipo periclase, (o)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ , (♦) CoO y (#)  $\text{CeO}_2/\text{PrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .



4.3.2. Análisis textural (Sortometría de N<sub>2</sub> líquido)



**Figura 4.5** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K de los A) óxidos mixtos con Ni y/o Co y B) óxidos mixtos empleando ultrasonido, microondas o promovidos con Ce-Pr.

### 4.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

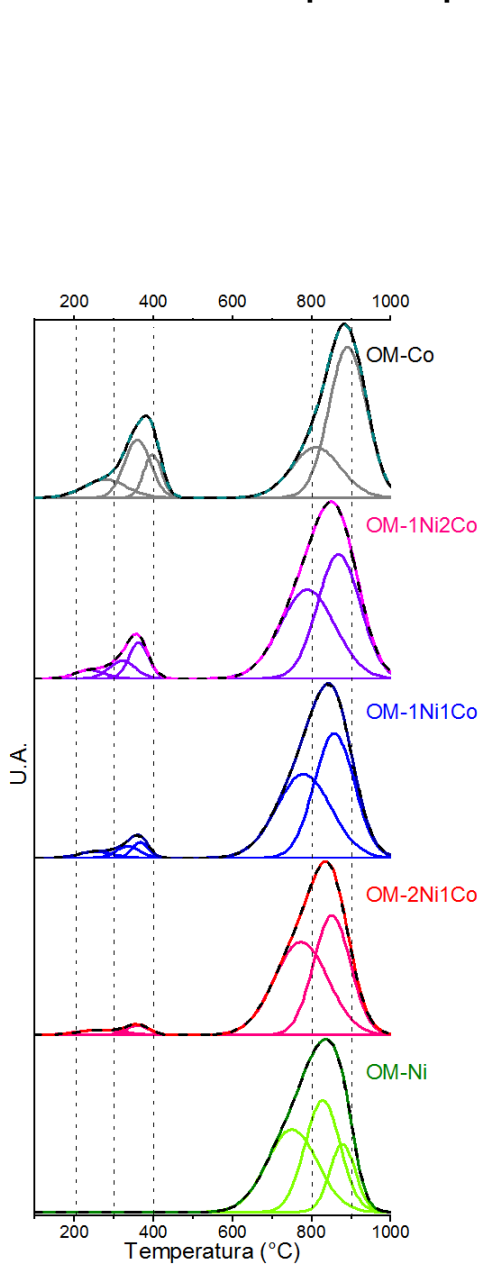


Figura 4.6 Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los óxidos mixtos.

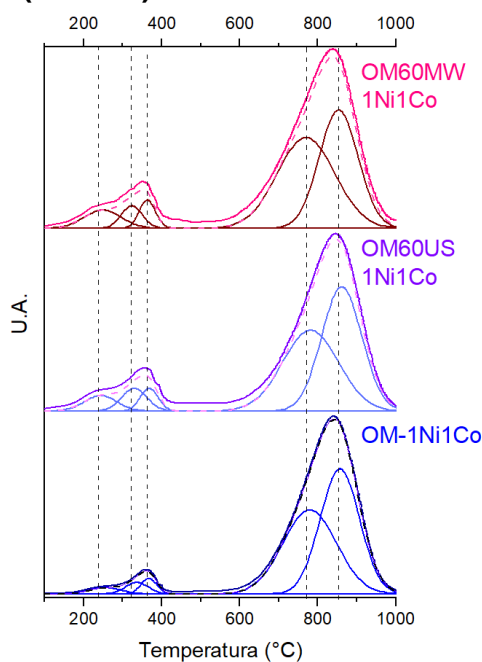


Figura 4.7 Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los óxidos mixtos 1Ni1Co obtenidos por coprecipitación simultánea asistidos por ultrasonido y microondas.

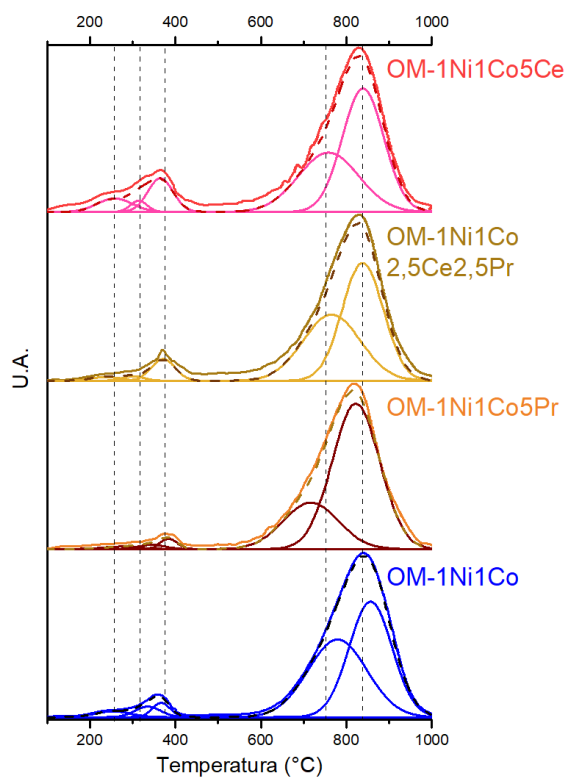



Figura 4.8 Perfiles de TPR-H<sub>2</sub> de los óxidos mixtos 1Ni1Co promovidos con Ce y Pr.

## 4.4. Productos

El presente trabajo de maestría de profundización ha permitido una presentación en un simposio nacional y un documento en estado avanzado para someterlo como artículo a revista internacional, dado el aporte logrado en el modelo experimental.


- ✓ Participación en el **X Simposio Colombiano de Catálisis** en Tunja-Boyacá en modalidad poster con el trabajo “*Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE) empleando óxidos mixtos de Ni y Co*” del 7 al 11 de Agosto del 2017.



**CHT08**  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

### Relación entre la movilidad de oxígeno y la actividad catalítica en el reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE) empleando óxidos mixtos de Ni y Co


**César Andrés Rodríguez<sup>a,\*</sup>, Sonia Moreno<sup>b</sup>, Rafael Molina<sup>c\*</sup>**  
<sup>a, b</sup> Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, AK 30 No. 45-03  
<sup>c</sup> ramolm@unal.edu.co



**Introducción**

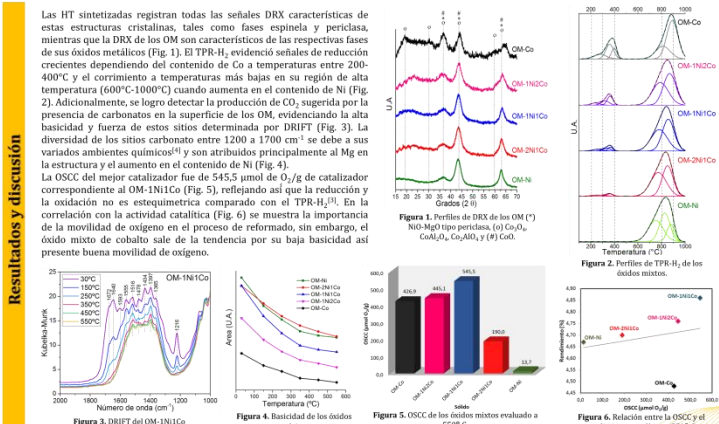
La movilidad de oxígeno en los óxidos mixtos es un factor importante en los procesos catalíticos que involucran la presencia de O<sub>2</sub> en el medio de reacción. En dichos procesos, el catalizador debe presentar sobre su superficie un gran número de sitios que sean capaces de unirse con las moléculas de oxígeno y, adicionalmente, poseer una gran habilidad para donar y aceptar electrones, es decir: exhibir propiedades redox. En el caso particular para la producción de H<sub>2</sub> vía reformado de etanol con vapor oxidativo (OSRE), los catalizadores requieren una alta estabilidad frente a las condiciones oxid-reductoras de la corriente de alimentación y la capacidad de efectuar ciclos redox durante la transformación del etanol<sup>[1]</sup>. Sin embargo, cuando se tiene un equilibrio termodinámico es difícil ver cambios con los diferentes catalizadores, pero sus propiedades pueden atribuirse a factores específicos.

**Metodología**



**Resultados y discusión**

Las HT sintetizadas registran todas las señales DRX características de estas estructuras cristalinas, tales como fases espinela y periclasa, mientras que la DRX de los OM son características de las respectivas fases de sus óxidos metálicos (Fig. 1). El TPR-H<sub>2</sub> evidenció señales de reducción crecientes dependiendo del contenido de Co a temperaturas entre 200-400°C y el cortamiento a temperaturas más bajas en su región de alta temperatura (600°C-1000°C) cuando aumenta en el contenido de Ni (Fig. 2). Adicionalmente, se logró detectar la producción de CO<sub>2</sub> sugerida por la presencia de carbonatos en la superficie de los OM, evidenciando la alta basicidad y fuerza de estos sitios determinada por DRIFT (Fig. 3). La diversidad de los sitios carbonato entre 1200 a 1700 cm<sup>-1</sup> se debe a sus variados ambientes químicos<sup>[2]</sup> y son atribuidos principalmente al Mg en la estructura y el aumento en el contenido de Ni (Fig. 4). La OSC del mejor catalizador fue de 545,5 μmol de O<sub>2</sub>/g de catalizador correspondiente al OM-1Ni1Co (Fig. 5), reflejando así que la reducción y la oxidación no es estequiométrica comparado con el TPR-H<sub>2</sub><sup>[3]</sup>. En la correlación con la actividad catalítica (Fig. 6) se muestra la importancia de la movilidad de oxígeno en el proceso de reformado, sin embargo, el óxido mixto de cobalto sale de la tendencia por su baja basicidad así presente buena movilidad de oxígeno.



**Conclusiones**

La movilidad de oxígeno contribuye sin duda a la actividad catalítica en el OSRE como lo sugiere el catalizador OM-1Ni1Co que tiene el mayor rendimiento catalítico y una OSC de 545,5 μmol de O<sub>2</sub>/g de catalizador superior a los demás sólidos. La actividad registrada por el OM-Ni se debe más a su alta basicidad y no a su movilidad que es bastante baja, pero aun así, no tiene el mejor rendimiento, por tal motivo las diferencias mostradas en el equilibrio termodinámico se atribuyen principalmente a la movilidad de oxígeno que poseen los catalizadores. Los OM obtenidos siempre tienen carbonatos en su estructura ya sea por adsorción atmosférica o por su método de síntesis denotando óxidos oxicarbonatos mixtos.

**Referencias**

- [1] Matos, L.V., et al., *Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation*, Chemical reviews, 2012, 112(7), p. 4094-4123.
- [2] Muñoz, M., S. Moreno, and R. Molina, *The effect of the absence of Ni, Co, and Ni-Co catalyst pretreatment on catalytic activity for hydrogen production via oxidative steam reforming of ethanol*, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(19), p. 10074-10089.
- [3] Pedrono, C., et al., *Storage capacity and oxygen mobility in mixed oxides from transition metals promoted by cerium*, Applied Surface Science, 2016, 383, p. 42-48.
- [4] Gerna, D., Gassini, H., Krahl, J.-M., Lauron-Pernot, H., Lewis Acido-Basic Interactions between CO<sub>2</sub> and MgO Surface: DFT and DRIFT Approaches. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116 (11), 6645-6654.