



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO

INGENIERÍA QUÍMICA

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR
REFORMADO CATALÍTICO EN FASE
ACUOSA DE DISOLUCIONES DE
METANOL. CATALIZADOR DE
PLATINO

Alumno/a *Izquierdo Oraá, Oihane*

Fecha *Junio 2014*

Director/a

*Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz
Jose Luis Ayastuy Arizti*

Curso Académico

2013/14

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES	1
1.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	1
1.3. REFORMADO EN FASE ACUOSA.....	2
1.3.1. Consideraciones termodinámicas	3
1.3.2. Consideraciones cinéticas y catalíticas	3
1.3.3. Reactivos	3
2. OBJETIVOS	4
3. PLAN DE TRABAJO.....	5
4. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS	6
4.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR DE PLATINO	6
4.2. ESTUDIO TERMODINÁMICO.....	6
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	8
4.3.1. Espectroscopía de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)	8
4.3.2. Difracción de rayos X	8
4.3.3. Adsorción física.....	9
4.3.4. Adsorción química	12
4.3.5. Técnicas a temperatura programada.....	14
4.3.5.1. Reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada.....	15
4.3.5.2. Desorción a temperatura programada	16
4.3.5.3. Termogravimetría	17
4.3.6. Espectroscopía infrarroja.....	17
4.4. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS.....	18

4.4.1.	Equipo de reacción	18
4.4.2.	Sistema de análisis	19
4.4.2.1	Cromatografía gaseosa	19
4.4.2.2	Espectrómetro de masas	19
5.	RESULTADOS.....	22
5.1.	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	22
5.1.1.	Propiedades estructurales	22
5.1.1.1.	Difracción de rayos X	22
5.1.2.	Mecanismo de descomposición del metanol.....	23
5.1.2.1.	Desorción a temperatura programada de metanol	24
5.1.2.2.	Espectroscopía infrarroja a temperatura programada	26
5.1.3.	Propiedades texturales.....	27
5.1.3.1.	Adsorción física	27
5.1.3.2.	Adsorción química	28
5.1.4.	Propiedades ácidas	29
5.1.4.1.	Desorción a temperatura programada de amoníaco.....	29
5.1.5.	Propiedades redox	31
5.1.5.1.	Reducción a temperatura programada	31
5.2.	ESTUDIO TERMODINÁMICO. DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE REACCIÓN.....	33
5.3.	COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES	35
5.3.1.	Distribución de productos. Mecanismo de reacción	37
5.3.2.	Caracterización de los catalizadores usados.....	38
6.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	41
6.1.	RESUMEN.....	41
6.2.	CONCLUSIONES.....	41

7. NOMENCLATURA	43
8. BIBLIOGRAFÍA	46

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

El enorme impacto que ocasiona el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía sobre el planeta, unido al incremento del coste del petróleo y la dependencia energética del mismo, son factores que aceleran el interés en modificar las actuales fuentes de energía hacia fuentes de energía renovables.

En los últimos años, ha aparecido un gran número de opciones de fuentes de energía más sostenibles, y se han analizado sus ventajas, desventajas y aspectos económicos. Entre las distintas alternativas propuestas existe un nexo común: a largo plazo, el hidrógeno parece ser el combustible más conveniente. Cuando se utiliza como combustible en las pilas de combustible, permite alcanzar eficiencias energéticas más elevadas que las obtenidas con motores de combustión interna, y además durante su combustión los únicos productos son calor y agua.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que presentan la propiedad de transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica de forma eficiente, limpia y pueden ser flexibles en el tipo de combustible requerido. Además se pueden utilizar tanto en unidades portátiles como estacionarias. El principio de funcionamiento en el que se basan es el inverso al de la reacción electrolítica; oxígeno e hidrógeno se combinan para formar agua con producción de energía eléctrica y desprendimiento de calor.

Mientras que las pilas de combustible de hidrógeno tienen un bajo impacto en el medio ambiente, el método actual para producir hidrógeno es el reformado con vapor a elevadas temperaturas a partir de hidrocarburos (gas natural o petróleo), fuente de energía no renovable.

1.2. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

El beneficio medioambiental completo de generar electricidad a partir de pilas de combustible se consigue cuando el hidrógeno se produce a partir de materias primas renovables, mediante procesos que dan lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero netas cercanas a cero. En este apartado se revisa el estado de las tecnologías de producción de hidrógeno.

El hidrógeno es un portador de energía (vector energético), no una fuente de energía. Puede almacenar y dispensar energía útil, pero no existe típicamente por sí mismo en la naturaleza, sino que se obtiene a partir de los compuestos que lo contienen (agua, hidrocarburos, alcoholes o biomasa). Se puede producir a partir de diferentes tecnologías: procesos térmicos o catalíticos (reformado de hidrocarburos, procesado de materias renovables como bioaceites, gasificación de biomasa o de carbón), procesos electrolíticos (electrolisis del agua), y fotolíticos (a partir del agua, usando la luz solar mediante materiales biológicos y electroquímicos).

El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno. Otras técnicas de obtención de hidrógeno son la oxidación parcial y el reformado autotérmico. Desde el punto de vista de su aplicación para pilas de combustible como fuente de energía, el reformado con vapor de hidrocarburos es el

proceso que produce mayor concentración de hidrógeno en el producto y menores emisiones de CO₂ por mol de hidrógeno producido. Sin embargo, debido a su naturaleza endotérmica, requiere un mayor aporte energético.

El reformado con vapor en fase acuosa supone una estrategia potencial para lograr hidrógeno renovable convirtiendo los intermedios derivados de la biomasa a hidrógeno mediante este proceso (Aqueous Phase Reforming, APR).

La producción de hidrógeno mediante el proceso APR tiene varias ventajas sobre el reformado con vapor de los hidrocarburos:

- El proceso APR elimina la necesidad de vaporizar los reactivos, lo que supone una reducción de los requerimientos energéticos.
- Sucede a temperaturas y presiones en las que la reacción WGS se ve favorecida, haciendo posible la generación de hidrógeno con bajas cantidades de CO en un único reactor.
- A las presiones en las que se trabaja (normalmente 15-50 bar) el efluente producido, rico en hidrógeno, puede ser purificado con efectividad mediante adsorción por cambio de presión (PSA) o tecnologías de membrana.
- Este proceso transcurre a bajas temperaturas, evitando reacciones no deseadas de descomposición, típicas cuando los hidrocarburos se calientan a altas temperaturas.
- Es posible producir H₂ y CO₂ a partir de hidrocarburos en un único reactor, a baja temperatura, en contraste con el proceso de reformado con vapor, que utiliza varios reactores (reformador primario y secundario, WGS de alta y baja temperatura y un metanizador).

1.3. REFORMADO EN FASE ACUOSA

Durante el proceso de reformado con vapor para la producción de hidrógeno, ocurren muchas reacciones competitivas entre sí que generan grandes cantidades de hidrocarburos ligeros no deseados y CO, siendo el problema de este último el posible envenenamiento de los electrodos en las pilas de combustible poliméricas.

Como alternativa a este proceso se encuentra el reformado en fase líquida. El reformado en fase líquida de disoluciones acuosas fue introducido por primera vez por Dumesic y cols. (2002), y supone una transformación catalítica de hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa que permite la producción de hidrógeno. En la primera etapa, el compuesto oxigenado se transforma en H₂ y CO, dándose la reacción de reformado. El monóxido de carbono reacciona entonces con agua presente en exceso mediante la reacción Water Gas Shift (WGS), para producir más hidrógeno y CO₂.

Etapa 1. Reacción de reformado



Etapa 2. Reacción WGS



1.3.1. Consideraciones termodinámicas

Las reacciones de reformado catalítico suceden en un único reactor a temperaturas entre 200 y 250 °C, y presiones por encima de la presión de saturación del agua (entre 15 y 40 bar, para las temperaturas de reacción), a las cuales la reacción WGS se ve favorecida, haciendo posible la producción de hidrógeno con bajas concentraciones de CO en una sola etapa, y en un único reactor. Las bajas temperaturas minimizan las reacciones de descomposición y por tanto, evitan la carbonización y la desactivación del catalizador.

1.3.2. Consideraciones cinéticas y catalíticas

La coexistencia de H₂, CO y CO₂ con varios intermedios en la mezcla, hacen de la selectividad una cuestión difícil en el proceso APR, porque la formación de alcanos mediante metanación y reacciones de Fischer-Tropsch ocurren a bajas temperaturas. Es función del tipo de metal, naturaleza del soporte, naturaleza de la alimentación y condiciones de reacción.

Las reacciones catalíticas que tienen lugar en la producción de hidrógeno a través del proceso APR implican la ruptura de los enlaces C-C, C-H y O-H. El catalizador no debe promover la ruptura del enlace C-O, para evitar la síntesis de alcoholes no deseados, ni la hidrogenación de CO o CO₂. Además, el catalizador debe promover la reacción del CO (producido simultáneamente con el H₂) con agua para producir más H₂ y CO₂ (reacción WGS). Esta reacción permite aumentar la cantidad de hidrógeno formada, mientras que reduce la cantidad de CO presente en la corriente de producto, produciendo una corriente "limpia" de hidrógeno.

Los metales de transición muestran elevada actividad en la ruptura de los enlaces C-C, y por lo tanto, podrían ser catalizadores eficaces para el reformado de hidrocarburos oxigenados. Según Davda y cols. (2005), el platino y el paladio generalmente proporcionan mayor selectividad que otros metales como el níquel, rutenio y rodio, mayor actividad para la rotura del enlace C-C y la reacción WGS, y menor actividad para la reacción de metanación. Un aspecto muy importante para el uso económico de catalizadores de metales preciosos es su recuperación. Este procedimiento se simplifica mediante el uso de un soporte para los metales. El soporte proporciona una elevada superficie física para la dispersión del metal catalítico en pequeñas partículas, que es necesario para lograr una elevada área metálica superficial. Catalizadores de metales preciosos se utilizan frecuentemente soportados en materiales porosos tales como carbón activado, γ -alúmina, sílice y polímeros de sílice-alúmina, entre otros, con una elevada variedad de propiedades (tamaño de partícula, área superficial, volumen de poro y tamaño, resistencia mecánica...). Las propiedades catalíticas finales dependen de la combinación del tipo de metal y la naturaleza del soporte.

1.3.3. Reactivos

El glicerol se produce en grandes cantidades como subproducto del proceso de transesterificación para producir biodiesel. Procesos catalíticos eficientes que puedan convertir glicerol en productos de alto valor son muy deseados. Este producto es ideal para el proceso APR, ya que los compuestos oxigenados con una relación de oxígeno-carbono uno son preferidos.

En el presente trabajo se utiliza metanol para el almacenamiento de hidrógeno, debido a que es líquido a temperatura ambiente y contiene 12,5% de hidrógeno. Esta sustancia, igual que el glicerol, tiene una relación oxígeno-carbono uno, y se trata del alcohol más sencillo con el que comenzar a trabajar.

2. OBJETIVOS

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, y la contaminación causada por el aumento continuo de la demanda de energía hacen de la biomasa una fuente de energía alternativa atractiva para la producción de hidrógeno. Actualmente se produce a partir de gas natural y petróleo, fuentes de energía no renovables, pero podría ser generado a partir de derivados oxigenados de la biomasa.

Sin embargo, las tecnologías de generación de hidrógeno a partir de biomasa, tales como la descomposición enzimática de azúcares, reformado con vapor y gasificación tienen una baja producción de hidrógeno y/o requerimientos complejos de procesamiento. El reformado en fase acuosa surge como una alternativa interesante a estos problemas.

El objetivo que persigue la línea de investigación en la que se engloba este trabajo es la obtención de hidrógeno desde disoluciones acuosas de metanol (aproximadamente del 10% de metanol), considerando estos compuestos como una forma de almacenar hidrógeno y obtenerlo a baja temperatura “on-board” en un vehículo mediante el reformado en fase acuosa. El reto es conseguir un sistema catalítico de pequeño volumen y rápida respuesta a las demandas de hidrógeno con elevado rendimiento y calidad apropiada (<10 ppm de CO) para las pilas de combustible PEM.

Los objetivos planteados en el siguiente trabajo se centran en la preparación y caracterización de un catalizador de platino soportado en alúmina, y la puesta en marcha de un reactor discontinuo de mezcla perfecta a presión para la evaluación de catalizadores en el proceso de reformado en fase líquida.

3. PLAN DE TRABAJO

Para alcanzar los objetivos previstos se estableció el siguiente plan de trabajo:

- Elección del catalizador para el proceso en función de la información bibliográfica disponible.
- Preparación y caracterización del catalizador. Determinación de la composición y naturaleza de las especies presentes en el catalizador, y de sus propiedades estructurales, ácidas, texturales y redox.
- Puesta en marcha de un sistema de reacción discontinuo de mezcla perfecta a presión.

4. MATERIALES, METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y EQUIPOS

4.1. SÍNTESIS DEL CATALIZADOR DE PLATINO

Para la reacción de reformado con vapor de metanol objeto de estudio de este trabajo, se ha empleado platino como parte activa, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte. Según Lin (2013), y Tang y cols. (2009), el platino es uno de los metales que presenta mayor selectividad hacia hidrógeno, y muestra elevada actividad en la ruptura de los enlaces C-H y C-C, además de favorecer la reacción WGS y ser inactivo en la rotura del enlace C-O, para evitar la formación de alcanos indeseados. Los metales tienen normalmente altas energías superficiales, y por esa razón, una tendencia pronunciada a reducir su área superficial a medida que crece el tamaño de partícula. Por eso, cuando se utilizan como catalizadores, normalmente son dispersados en soportes de elevada área superficial, preferentemente en óxidos como alúminas, con el objetivo de estabilizar partículas pequeñas bajo condiciones de reacción. El Pt soportado en alúmina ha demostrado ser el catalizador más selectivo para la formación de hidrógeno con una selectividad mayor del 90% (Lin (2013)). La carga de platino suele estar comprendida entre 0,5-5%, por lo que se ha decidido elegir un valor intermedio del 3%.

Puesto que la fase activa elegida es un metal noble altamente costoso como es el platino, se pretende depositar el metal sobre la superficie del soporte distribuyéndolo de la manera más dispersa posible, de tal modo que todo el metal sea potencialmente accesible a los reactivos. Entre los diferentes métodos existentes para la preparación de catalizadores, en el presente trabajo se ha elegido el de impregnación, debido a la simplicidad y efectividad de este método.

La alúmina elegida ha sido calcinada a 850 °C, y tamizada para lograr un diámetro de partícula en el intervalo 0,04-0,08 mm. El precursor del platino ha sido la sal de nitrato tetraaminplatino $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$.

El catalizador se ha preparado del siguiente modo: Una vez disuelta la cantidad de sal necesaria para obtener un 3% de platino en el catalizador, se introduce en el balón, donde se encuentra la alúmina, a vacío. Después de dos horas a 30 °C, prácticamente todo el líquido se ha evaporado, se detiene el proceso y se deja secar el catalizador durante aproximadamente 10 horas en la estufa a 110 °C. Posteriormente, se extrae el catalizador del balón y se dispone en la mufla, para calcinarlo durante 5 horas, a 350 °C. La etapa de calcinación se realiza para descomponer el precursor y dar el óxido, que posteriormente se reduce con hidrógeno, y se consigue el platino en su forma activa.

4.2. ESTUDIO TERMODINÁMICO

La presión del sistema necesaria para mantener la mezcla de reacción en fase líquida se determina a partir del procedimiento de cálculo que se presenta a continuación, para una temperatura de reacción y composición de la alimentación determinadas.

La ley de Raoult es una relación de equilibrio entre la presión, temperatura, y composición en las fases líquida y vapor del sistema. La ley de Raoult modificada tiene en cuenta las posibles desviaciones de la idealidad de la fase líquida.

$$\gamma_i x_i P_i^{\text{sat}} = y_i P \quad (3)$$

La representación exacta de los datos de presión de vapor en un amplio intervalo de temperaturas requiere una ecuación de cierta complejidad. La ecuación de Wagner relaciona la temperatura con la presión de vapor mediante la temperatura reducida y la presión reducida:

$$\ln(P_r) = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^{2.5} + D\tau^5}{1 - \tau} \quad (4)$$

$$\tau = 1 - T_r \quad (5)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6)$$

$$P_r = \frac{P^{\text{sat}}}{P_c} \quad (7)$$

Sabiendo los datos de equilibrio líquido-vapor con la temperatura de un sistema a una presión dada, es posible determinar los coeficientes de actividad para dicho sistema. Éstos se basan en los modelos para la energía libre de Gibbs, en los que la desviación del comportamiento ideal se puede expresar como una función de exceso relacionada con los coeficientes de actividad.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln(y_i) \quad (8)$$

La Ecuación (8) se puede tratar con diversos modelos, para estimar los coeficientes de actividad en mezclas líquidas y su dependencia con la concentración.

El modelo de Wilson es un modelo semiempírico, y es capaz de predecir sistemas fuertemente no ideales, siempre que sean miscibles.

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) \quad (9)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + x_1 A_{21}) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) \quad (10)$$

Los coeficientes A_{12} y A_{21} se calculan a partir de la Ecuación (9) y Ecuación (10).

Combinando la Ecuación (8) con la Ecuación (9) y Ecuación (10) se obtiene la expresión para la energía libre de Gibbs de exceso según el modelo de Wilson.

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21}) \quad (11)$$

La Ecuación (11) debe ajustarse mediante regresión no lineal a partir de datos experimentales. Los parámetros A_{12} y A_{21} son independientes de la presión. Conociendo los coeficientes de actividad para una presión dada, es posible determinar estos parámetros y posteriormente,

determinar los coeficientes de actividad para una presión distinta, y establecer la presión de reacción necesaria para mantener el estado líquido, a partir de la Ecuación (3).

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.3.1. Espectroscopía de masas por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

El análisis químico de una muestra comprende la determinación cuantitativa de los elementos que la constituyen, tanto si se encuentran a nivel mayoritario como en trazas. La espectrometría de masas por acoplamiento inductivo es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización a presión atmosférica que junto a un espectrómetro de masas (MS) a vacío, constituye el equipo de ICP-MS.

La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados.

Procedimiento experimental

El resultado del análisis de un material mediante ICP depende considerablemente de la preparación de la muestra. Las determinaciones sólo son posibles si los elementos a medir se encuentran en disolución o en la forma adecuada para romper los enlaces quedando como átomos libres.

El procedimiento de disgregación ha consistido en añadir H_2SO_4 al 98 % y HNO_3 al 40%, a la cantidad de muestra que esté aproximadamente en el centro del intervalo lineal de absorbancia y concentración para cada metal. Seguidamente se colocan las muestras con ácido sobre un baño de arena a una temperatura de 50 °C. Una vez disgregado el sólido, se procede a cuantificar el contenido metálico de la muestra. El análisis se ha llevado a cabo en los laboratorios de SGIker de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

4.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se utiliza hoy en día como una de las herramientas de caracterización más importantes en la síntesis de materiales sólidos. Es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada).

Los rayos X son radiación electromagnética con una longitud de onda de alrededor de 1 Å, del mismo tamaño aproximadamente que un átomo. El descubrimiento de los rayos X permitió a los científicos estudiar la estructura cristalina a nivel atómico. La difracción de rayos X se ha utilizado en dos áreas principales: la caracterización de los materiales policristalinos, y la determinación de su estructura. Cada sólido cristalino tiene un espectro de rayos X característico, que puede usarse como 'huella digital' para su identificación. Una vez el material está identificado, la cristalografía de rayos X se utiliza para determinar su estructura. Se puede determinar el tamaño y forma de la celda unidad de cualquier compuesto cristalino mediante esta técnica.

El análisis de fases cualitativo identifica las fases presentes en la muestra, comparando las posiciones de las líneas y las distribuciones de intensidades de un conjunto de reflexiones del

catalizador con una base de datos. Las hojas JCPDS son las más utilizadas para esto. Para la identificación de las fases cristalinas de un catalizador, hay que tener en cuenta todos los elementos que han tomado parte en la preparación del catalizador, y todos los cationes o aniones adicionales involucrados en el proceso de síntesis.

La muestra debe estar formada por un elevado número de pequeñísimos cristales idealmente orientados al azar. En general, un espectro de rayos X de un material policristalino proporciona información acerca de la posición, la intensidad integrada, la anchura y la forma de los picos de difracción, a partir de una serie de valores experimentales (posiciones angulares, 2θ , espaciados d_{hkl} , intensidades I/I_0 , donde I_0 es la reflexión máxima representada por 100). Estos valores son característicos de los materiales cristalinos, y dependen de las dimensiones de la celda unidad y de la estructura cristalina.

Analizando el perfil del pico de difracción, es posible calcular el tamaño del cristal mediante la Ecuación de Scherrer.

$$D_1 = \frac{57,3K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (12)$$

Las características de interés del material pueden causar una ampliación del pico de difracción, incluyendo el tamaño del cristal o las dislocaciones. Para determinar la ampliación experimental debida únicamente a los parámetros del material, β , la ampliación debido a la instrumentación del difractómetro, b , se debe restar a la ampliación total, B .

$$\beta^2 = B^2 - b_1^2 \quad (13)$$

Si asumimos que las líneas de difracción de ambos, de la instrumentación y de la muestra, tienen forma Gaussiana, los efectos de ampliación se relacionan a través de la Ecuación (13).

Cabe mencionar que utilizando la ecuación de Scherrer se obtienen tamaños de cristal y no tamaños de partícula (una partícula puede estar compuesta por varios cristales). El tamaño del cristal, por lo general, se toma como la raíz cúbica del volumen de un cristal. Esto presupone que todos los cristales tienen el mismo tamaño y forma.

El análisis se ha llevado a cabo en los laboratorios de SGIker de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco/EHU.

4.3.3. Adsorción física

La adsorción física o fisisorción de gases es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización del área superficial de materiales sólidos. Ciertos fenómenos como la condensación capilar proporcionan información acerca de la estructura de los poros (distribución del tamaño de poro y volumen de los poros).

En la interfase sólido-gas las moléculas de la fase gaseosa pueden rebotar sobre la superficie, de acuerdo con la teoría cinética de los gases, o adherirse a ella. Este caso representa el fenómeno de la adsorción. Dependiendo de la intensidad y la naturaleza de las fuerzas de enlace implicadas, hay una distinción entre adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción).

En la fisisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals, y la energía de interacción (E_a) entre el sólido (adsorbente) y la molécula adsorbida (adsorbato) es próxima a la energía de condensación de la fase gaseosa. Este hecho implica que la molécula fisisorbida mantiene su identidad. La adsorción física es un proceso no selectivo, ya que se observa cada vez que un gas se pone en contacto con la superficie de un sólido para condiciones de presión y temperatura cercanas a las de su licuefacción.

El equilibrio se representa mediante isothermas de adsorción que muestran la cantidad adsorbida como función de la presión de equilibrio del gas en contacto con el sólido. En la práctica se utiliza la presión relativa P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de medida (77 K en el caso del nitrógeno).

Determinar las isothermas de adsorción-desorción supone medir la cantidad de gas adsorbida (o desorbida) en la superficie del sólido a una determinada temperatura. La isoterma de desorción raramente se puede superponer a la de adsorción; esta irreversibilidad en términos de adsorción se muestra como una histéresis. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación capilar en el interior de los poros.

La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 1. Aunque los cinco primeros fueron propuestos por Brunauer, Deming L., Deming W. y Teller, como la clasificación BDDT o clasificación de Brunauer, posteriormente se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación de la IUPAC. De manera similar se han clasificado los ciclos de histéresis correspondientes a sistemas mesoporosos en cuatro categorías, representados en la Figura 2.

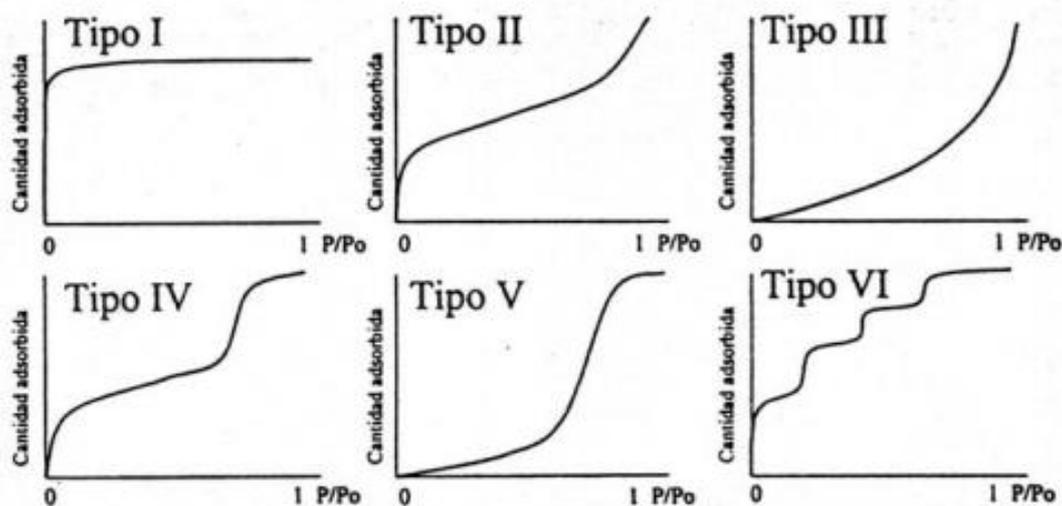


Figura 1. Clasificación de la IUPAC de las isothermas de fisisorción de gases

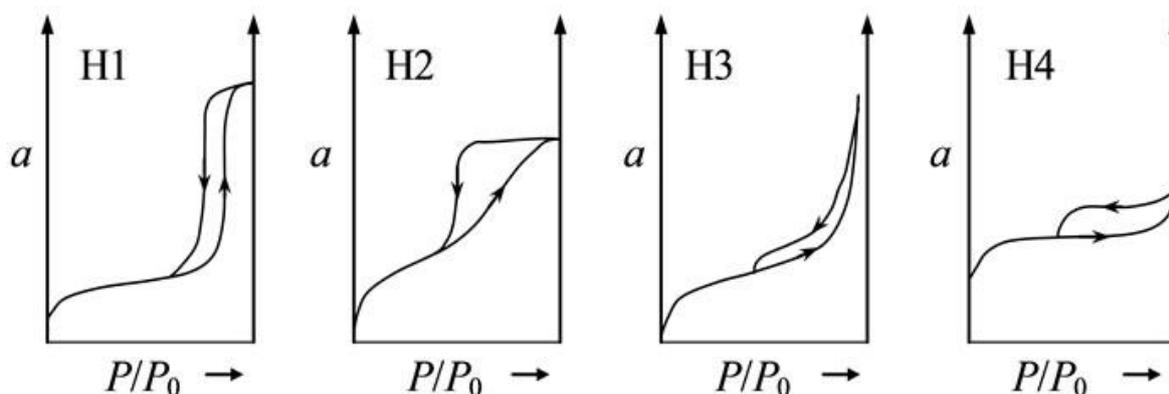


Figura 2. Clasificación de la IUPAC de los ciclos de histéresis

La isoterma de tipo I se observa en sólidos microporosos (tamaños de poro < 2 nm), como zeolitas o carbones activos. La isoterma tipo II se asocia a sólidos que aparentemente no tienen macroporos o porosidad. La isoterma de tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se adsorben más capas sobre la superficie del sólido. Ocurre una transición de fase cuando la fase gaseosa condensa en el poro, bajo los efectos de las interacciones con la superficie del sólido. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis.

La histéresis H1 normalmente se asocia a sólidos compuestos de aglomerados dando lugar a distribuciones de tamaño de poro estrecho y uniforme. La histéresis H2 se corresponde con sólidos porosos donde la distribución del tamaño y forma de poro no es uniforme. Los tipos H3 y H4 se observan en agregados que forman poros en forma de rendijas de tamaño no uniforme (H3) y uniforme (H4).

La interpretación de las isotermas de adsorción aporta gran cantidad de información de la textura del adsorbente. Los principales parámetros que se pueden determinar son la superficie específica, la distribución del tamaño de poro y el volumen específico de poros.

Se han formulado varios modelos para describir las isotermas de adsorción; dependiendo del tipo de materiales a estudiar, se utilizará uno u otro. El más común para describir la adsorción física es el modelo BET. El área específica superficial de los sólidos meso- y macroporosos se puede medir mediante el modelo Brunauer–Emmett–Teller (BET).

En la práctica se utiliza una expresión lineal en el rango donde se da la formación de la monocapa ($0,05 < P/P_0 < 0,35$):

$$\frac{P_1}{V(P_0 - P_1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P_1}{P_0} \quad (14)$$

La determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa se obtiene representando $P/[V(P_0 - P)]$ frente a P/P_0 , y mediante un ajuste lineal se obtienen los valores de la pendiente $(C-1)/V_m C$ y la ordenada en el origen $1/V_m C$. A partir de estos resultados se obtienen los valores de la constante C y el volumen de la monocapa (V_m).

Una vez conocido el volumen de la monocapa, se calcula la superficie BET.

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_A V_m A_m}{V_{\text{mol}}} \quad (15)$$

Uno de los métodos más extendidos para la determinación del volumen y de la distribución de tamaños de poro es el BJH (Barrer, Joyner y Halenda). El estudio de los sólidos mesoporosos está basado en el fenómeno de condensación capilar, y su expresión cuantitativa está dada por la ecuación de Kelvin, que relaciona la presión de condensación del adsorbato P con el radio del poro r_p .

$$r_p = -\frac{2\sigma V_{\text{mol}} \cos\phi}{RT \ln(P/P_0)} \quad (16)$$

La distribución del tamaño de poros se obtiene graficando la curva dV/dr_p vs. r_p . De todos los métodos de cálculo, el método BJH es el más utilizado y el más simple.

Procedimiento experimental

La determinación de la superficie específica, el volumen de poros y la distribución del tamaño de poros, tanto del soporte como del catalizador, se ha realizado a partir de un ensayo de fisisorción. Para ello se ha empleado un equipo Micromeritics modelo TriStar II 3020, que consta de un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y almacenamiento de gases, una zona de muestra, un sistema de presiones y un sistema intermedio que conecta las diferentes partes. Las muestras han sido sometidas a un proceso de limpieza superficial in situ consistente en una desgasificación con nitrógeno gas, a 13,6 MPa durante 15 horas.

A continuación se realiza la fisisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Se mide la temperatura de éste (-196 °C), ya que la correspondiente presión de saturación de nitrógeno servirá para marcar el límite de la isoterma de adsorción y punto en el que debe iniciarse la desorción. La cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio viene dada por la diferencia entre la cantidad de gas admitida y el volumen libre a la presión de equilibrio. El proceso de adsorción consiste en añadir volúmenes conocidos de gas adsorbato a la muestra, y recoger los valores de presión de equilibrio alcanzados hasta llegar a la presión de saturación. Seguidamente se efectúa la desorción, eliminando consecutivamente volúmenes conocidos de gas hasta volver a un valor de presión determinado. Éste se fisisorbe sobre la superficie de la alúmina mediante un enlace débil. Sabiendo cuanto nitrógeno se introduce y el tamaño de una molécula de nitrógeno es posible determinar la superficie específica de la muestra.

4.3.4. Adsorción química

La actividad de los catalizadores heterogéneos es una propiedad fundamentalmente superficial. Esto significa que es posible reducir la cantidad total de componente activo sin alterar la actividad global del catalizador, aumentando la relación superficie/volumen del componente activo, es decir, extendiéndolo sobre la superficie del soporte. La relación superficie/volumen del componente activo se denomina dispersión. La técnica más común utilizada para la medida de esta propiedad es la quimisorción.

La técnica de quimisorción consiste en unos métodos analíticos bien establecidos para evaluar el área superficial del metal y el grado de dispersión. El principio de esta técnica se basa en

determinar la cantidad de gas necesario para cubrir el metal activo con una monocapa de adsorbato.

Con el objetivo de determinar este parámetro, se realiza un experimento para observar la cantidad de gas adsorbida a distintas presiones. Representando estos valores se obtiene una isoterma de adsorción, del tipo I de la clasificación de la IUPAC (Figura 1). La diferencia consiste en que los enlaces son selectivos y muy intensos, tales como los que conllevan una transferencia electrónica formando enlaces químicos, que pueden llegar incluso a disociar las moléculas de adsorbato en átomos. Además son de difícil reversibilidad, y la capacidad de adsorción aumenta progresivamente con la temperatura.

Gracias a la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y un sitio activo en la superficie del adsorbente, el número de átomos activos (metálicos) se puede determinar simplemente midiendo la cantidad del gas adsorbido, si se conoce el factor estequiométrico entre el gas y el metal en el proceso de adsorción.

$$N_s = \frac{V_m N_A X_m}{V_{mol}} \quad (17)$$

X_m es el factor estequiométrico. Este factor corresponde al número de átomos activos superficiales que reaccionan con cada molécula de adsorbato.

Extrapolando la parte recta de la isoterma de adsorción a presión cero es posible obtener el volumen de la monocapa de gas adsorbida sobre la superficie del metal, V_m . El volumen correspondiente a la monocapa, se obtiene generalmente empíricamente ajustando el volumen adsorbido a un tipo de isoterma de adsorción, comúnmente a la de Langmuir.

$$V = \frac{V_m bP^{1/2}}{1 + bP^{1/2}} \quad (18)$$

Dependiendo de la naturaleza del metal y los gases, y de las condiciones de operación, pueden coexistir especies de enlaces fuertes y débiles en la superficie del metal, y la quimisorción puede ser en parte reversible. La cantidad de hidrógeno quimisorbido reversiblemente se determina entonces mediante mediciones de readsorción, después de la evacuación del gas a la misma temperatura. Se realizan dos isotermas que representan la adsorción total (H_T) y reversible (H_{rev}) de hidrógeno, y la adsorción irreversible de hidrógeno (H_{irr}) viene dada por la diferencia ($H_T - H_{rev}$), tal y como se observa en la Figura 3.

El grado de dispersión se define como el cociente entre el número de átomos de metal accesibles y el número total de átomos de metal en la superficie del soporte; dicho de otro modo, la fracción de metal expuesta a un fluido externo.

$$D = \frac{nvM}{V_m} \quad (19)$$

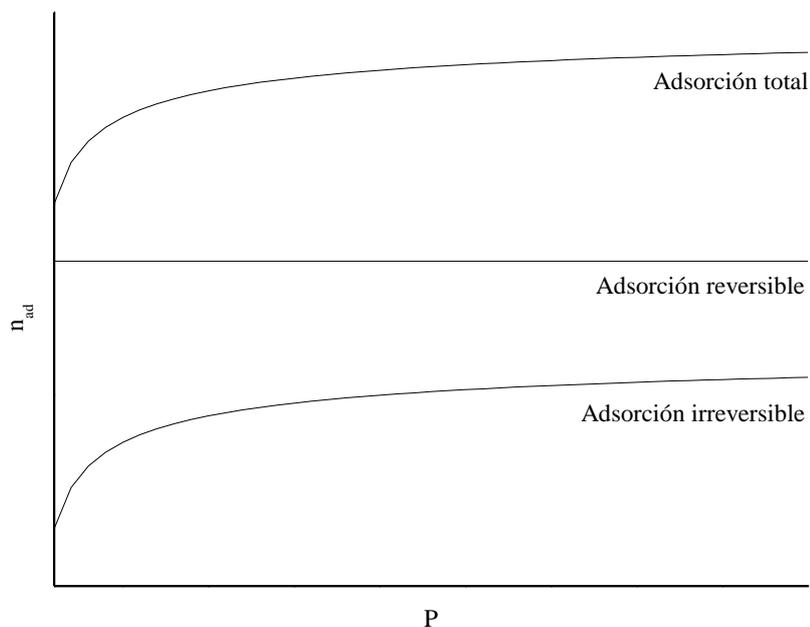


Figura 3. Determinación del volumen de la monocapa. Isotermas de adsorción total, reversible e irreversible

La superficie metálica se calcula como el cociente del número de átomos superficiales de metal accesibles y el número de átomos por unidad de área de plano cristalino.

$$S = \frac{\sigma_2 n v N_A}{V_m} \quad (20)$$

El tamaño medio de partícula metálica se calcula asumiendo que tiene forma esférica.

$$d = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho S} \quad (21)$$

Procedimiento experimental

La quimisorción con hidrógeno se realiza en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2020.

El acondicionamiento aplicado ha sido el siguiente: desgasificación previa hasta conseguir un vacío de 10 μmHg (para confirmar que no hay ninguna entrada de aire), desorción a 110 $^{\circ}\text{C}$ durante media hora, prerreducción a 100 $^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de hidrógeno durante media hora, y a continuación a 350 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y desgasificación a 360 $^{\circ}\text{C}$ en alto vacío, y descenso de temperatura hasta 35 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.5. Técnicas a temperatura programada

Las técnicas a temperatura programada son aquellas que analizan las variaciones sufridas por un catalizador al modificar la temperatura.

4.3.5.1. Reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada

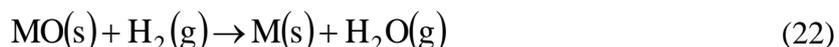
La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica ampliamente utilizada en catálisis para la caracterización química de sólidos, cuando éstos son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Mediante esta técnica se puede identificar las fases del metal y las interacciones de éste con el soporte, y determinar la reducibilidad y la temperatura de reducción del catalizador.

La esencia de esta técnica es la reducción de un sólido mediante un gas (normalmente hidrógeno diluido en un gas inerte) al mismo tiempo que la temperatura del sistema aumenta de manera lineal. El experimento permite determinar la cantidad total de hidrógeno consumido mediante distintos analizadores, TCD por ejemplo. Para un proceso simple de reducción, el número de especies reducibles en el reactor comenzará a disminuir a una cierta temperatura, para llegar al final hasta cero.

La oxidación a temperatura programada (TPO) es una técnica igualmente valiosa para la investigación de la cinética y mecanismos de los materiales reducidos. En este caso el catalizador se encuentra en su forma reducida y se ve sometido a un incremento de temperatura programada, pero en este caso fluye sobre la muestra una mezcla oxidante de oxígeno disuelto en un gas inerte. La aplicación cíclica de TPR y TPO proporciona información acerca del comportamiento redox de los materiales catalíticos.

Un perfil de reducción típico consiste en una serie de picos. Cada pico representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente determinado del sólido. La posición del pico es determinada por la naturaleza del componente, y el área del pico refleja la concentración de ese componente presente en el sólido.

En un análisis TPR, el óxido del metal (MO) reacciona con el hidrógeno (H₂), reduciendo el sistema para formar el metal (M) y vapor de agua (H₂O).



En el caso del análisis TPO, el metal (M) se oxida con oxígeno (O₂), formándose la especie oxidada (MO).



Procedimiento experimental

Los ensayos de reducción a temperatura programada se han realizado en un equipo Micromeritics modelo AutoChem II, provisto de un detector de conductividad térmica. Las muestras de Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ situadas en un reactor de cuarzo en forma de U se acondicionan, limpiando la superficie con una corriente de helio hasta 350 °C. A continuación se enfría hasta 50 °C y se introduce una corriente de 5% O₂/He para asegurar un estado de oxidación del platino bien definido, subiendo la temperatura hasta 350°C. Después de 15 minutos en este punto, se hace fluir helio para eliminar todo el oxígeno sobrante, y se baja de nuevo la temperatura hasta 0 °C. Posteriormente comienza la reducción, introduciendo una mezcla de 5% H₂/Ar, hasta 500°C durante 30 minutos. La corriente gaseosa se analiza por el TCD.

En el ensayo de oxidación a temperatura programada del Pt/Al₂O₃ previamente reducido se introduce un flujo de helio durante 10 minutos, para limpiar la superficie de posibles impurezas que se hayan depositado sobre la muestra, y a continuación se hace fluir una corriente de 5% O₂/He, hasta 600 °C, oxidando así la muestra.

4.3.5.2. Desorción a temperatura programada

El carácter ácido-básico de los catalizadores sólidos es un factor determinante para su aplicación en muchas reacciones industriales. Esta técnica estudia la caracterización de la basicidad y acidez de un sólido mediante la desorción a temperatura programada (TPD).

La técnica TPD está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, siendo el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas los más utilizados.

La temperatura correspondiente al nivel máximo de la señal de desorción es representativa de la fuerza del enlace entre el adsorbato y la superficie. La aparición de varios máximos se puede interpretar como debido a la existencia de heterogeneidad de la superficie, que en este caso contendría sitios de adsorción de diferentes fuerzas. Esta técnica se suele usar para determinar la acidez de ciertos sólidos, habitualmente con amoníaco. De este modo, midiendo la cantidad de base adsorbida y la posición de los picos de desorción se puede obtener información sobre el número total de centros activos y su fuerza. Sin embargo, para una caracterización exhaustiva de la acidez de un material la técnica TPD debería complementarse con otro tipo de técnicas como la espectroscopía infrarroja, ya que el experimento TPD no ofrece información acerca de la naturaleza de los centros ácidos (Lewis o Brønsted).

Procedimiento experimental

Los ensayos de desorción a temperatura programada se han realizado en un equipo Micromeritics modelo AutoChem II, provisto de un detector de conductividad térmica. Las muestras de Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ se acondicionan, limpiando la superficie con una corriente de helio a 300 °C, previo paso a la adsorción de amoníaco. A continuación se enfría hasta 90 °C con helio para comenzar la adsorción. Esta etapa se lleva a cabo introduciendo pulsos de amoníaco en helio de 1 mL (10% NH₃/He). La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie de la muestra, las demás capas se encuentran fisisorbidas. Antes de realizar la desorción se eliminan estas capas fisisorbidas mediante una corriente de helio. Finalmente la desorción se realiza a través de una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 600 °C.

Se ha realizado también un TPD de metanol en fase vapor en Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ para observar su descomposición. Para ello se ha utilizado un equipo Micromeritics modelo AutoChem 2910. En el caso del Pt/Al₂O₃ se realiza una etapa previa de calentamiento con un 5% H₂/Ar hasta 300 °C para su reducción. A continuación, en ambos casos se hace pasar por la muestra He saturado de metanol, y se sube la temperatura a 600 °C, para que se dé la desorción. A la salida del AutoChem se dispone un espectrómetro de masas, por lo que es posible determinar en qué productos se descompone el metanol.

4.3.5.3. Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se la somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. Los análisis registran el cambio producido en el sólido debido principalmente a volatilizaciones o descomposiciones térmicas. Es frecuente el uso de esta técnica en catalizadores en condiciones de post-reacción, utilizando oxígeno para quemar los posibles depósitos carbonosos depositados sobre el catalizador.

La representación de la masa o porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada del termograma frente al tiempo o a la temperatura, es decir, la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Un parámetro importante en las curvas DTG es la temperatura del máximo, que es la temperatura de máxima velocidad de reacción.

Procedimiento experimental

El equipo empleado para la realización de los ensayos termogravimétricos ha sido una termobalanza equipada con un sistema automático de control y una terminal de adquisición y tratamiento de datos.

Se calientan las muestras con dos rampas de 10 °C/min, en los intervalos de temperatura de 25-150 °C y 150-850 °C, con un caudal de aire de 50 cm³/min, y se hace pasar una corriente de oxígeno para que reaccione con el coque. Se dispone de un espectrómetro de masas, que permite determinar la naturaleza de los productos de la combustión.

4.3.6. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

En principio, cada molécula presenta un espectro infrarrojo característico, debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. En la zona del espectro electromagnético con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm⁻¹) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

Procedimiento experimental

Se ha realizado un TPD de metanol mediante espectroscopía infrarroja, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en el TPD de metanol realizado en el AutoChem.

El TPD de metanol se ha realizado en un espectrofotómetro Nicolet Protegé 460 ESP, equipo provisto con una cámara Spetra-Tech de alta temperatura con ventanas de KBr y un detector MCT refrigerado con nitrógeno líquido. Los espectros se han registrado en el intervalo 3500-1000 cm^{-1} aproximadamente, y se han analizado con el programa OMNIC.

En primer lugar, se hace pasar aire a través de la cámara donde se dispone la pastilla, para eliminar los gases de su interior que puedan interferir en el análisis. A continuación, una vez introducidas las pastillas de Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la cámara, se hace pasar un caudal de He a 50 cm^3/min , y se analiza la corriente de salida a distintas temperaturas, para obtener el 'background', esto es, la señal producida por los gases de la cámara. Después se hace pasar por la pastilla He saturado de metanol a 35 °C, durante 30 minutos, para que se adsorba sobre la pastilla. Una vez pasado este tiempo se limpia la superficie con un flujo de He durante 45 minutos a 35 °C, para eliminar los restos de metanol que no se han adsorbido. Posteriormente, se analiza el espectro infrarrojo a distintas temperaturas, observando los productos desorbidos en cada una de ellas.

4.4. EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS

4.4.1. Equipo de reacción

El análisis del comportamiento del catalizador estudiado se ha efectuado en un reactor diseñado a escala de laboratorio, en el que se han reducido al máximo las limitaciones de transferencia de masa y energía. Es un sistema diseñado para estudios cinéticos heterogéneos que permite trabajar a alta presión y en un amplio intervalo de temperatura.

El equipo está formado por un reactor discontinuo, constituido por un tubo de acero inoxidable con un diámetro exterior de 52,5 mm y un diámetro interior de 45,5 mm. El volumen total del tubo es de aproximadamente 300 cm^3 .

Se dispone de una pieza de sujeción, que sirve de soporte al tubo, con cuatro orificios roscados por los que pasan cuatro tornillos roscados. Gracias a esta conexión, el reactor queda acoplado al sistema de agitación y refrigeración, y a la entrada y salida de gases.

Asimismo se dispone de un termopar en el interior del reactor que permite controlar la temperatura mediante un controlador programable de tipo PID.

La mezcla de reacción se calienta hasta la temperatura deseada mediante una manta calefactora que envuelve al reactor.

Con el objetivo de analizar los gases de reacción producidos, se alimenta una corriente de argón continua al reactor que arrastra estos gases. El argón fluye desde la botella, siempre a una presión mayor que la del interior del reactor, a través de una serie de tuberías y válvulas, hasta llegar a una válvula de tres vías, donde el flujo se puede dirigir por bypass y mezclarse con los productos de reacción a la salida del reactor, o borbotear a través de la mezcla líquida y arrastrar los vapores. Esta opción tiene el inconveniente de arrastrar mucho vapor de agua y de metanol, por lo que se dispone de un dedo frío aguas abajo de este punto, para condensar los vapores de los reactivos.

En la botella de argón se dispone de un indicador y controlador de presión, para controlar la presión en la línea aguas abajo de estos dispositivos. También se dispone de un controlador del caudal de argón, aguas arriba del reactor. En el reactor se ubica otro indicador de presión, y en la línea aguas abajo de éste se coloca una válvula controladora e indicadora de presión, para controlar la presión a la salida del reactor.

El diagrama del equipo de reacción se muestra en la Figura 4.

Por otro lado, se ha diseñado un sistema de análisis en línea con el reactor que permite la obtención rápida de datos experimentales con objeto de conocer el transcurso de la concentración de los reactivos y productos.

4.4.2. Sistema de análisis

Los métodos de análisis utilizados para la determinación de la concentración de reactivos y productos han sido: cromatografía gaseosa para la fase líquida, y un espectrómetro de masas para el análisis en continuo de los gases.

4.4.2.1 Cromatografía gaseosa

La cromatografía es una técnica mediante la cual los componentes de una mezcla se separan según las diferentes velocidades con que se desplazan a través de una fase estacionaria cuando son transportados por una fase móvil. La separación se produce debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de las mezclas entre la fase estacionaria y la fase móvil.

El análisis del seguimiento de los reactivos se ha realizado mediante el cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 Series Plus. Se ha utilizado una columna HP-5MS, con una longitud de 30 m y un espesor de 0,25 μm . El intervalo de temperaturas en el que puede operar es de -80 a 330 $^{\circ}\text{C}$, y se ha utilizado un split de 1:200.

4.4.2.2 Espectrómetro de masas

La espectrometría de masas constituye una técnica en la que los iones obtenidos de una sustancia se separan según su relación de masa a carga iónica, dando lugar al espectro de masas característico de la muestra.

Para el análisis del seguimiento de los productos gaseosos se ha utilizado el siguiente espectrómetro de masas, dispuesto en línea con el reactor: OMNI Star Gas analysis system. Se han seguido las masas moleculares en el intervalo 2-50, con el objetivo de medir todos los compuestos de reacción.

4.4.3. Procedimiento experimental de reacción y análisis

En las reacciones realizadas se han utilizado 150 mL de una disolución metanol-agua, con una composición del 10 % en masa de metanol, y aproximadamente 1 g de catalizador reducido a 300 $^{\circ}\text{C}$. Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 6.

Una vez depositada la mezcla con el catalizador en el reactor, éste se presuriza, hasta alcanzar una presión 3 bares superior a la presión de saturación correspondiente a la temperatura a la que se realiza dicha reacción, y se pone en marcha el programa de temperatura.

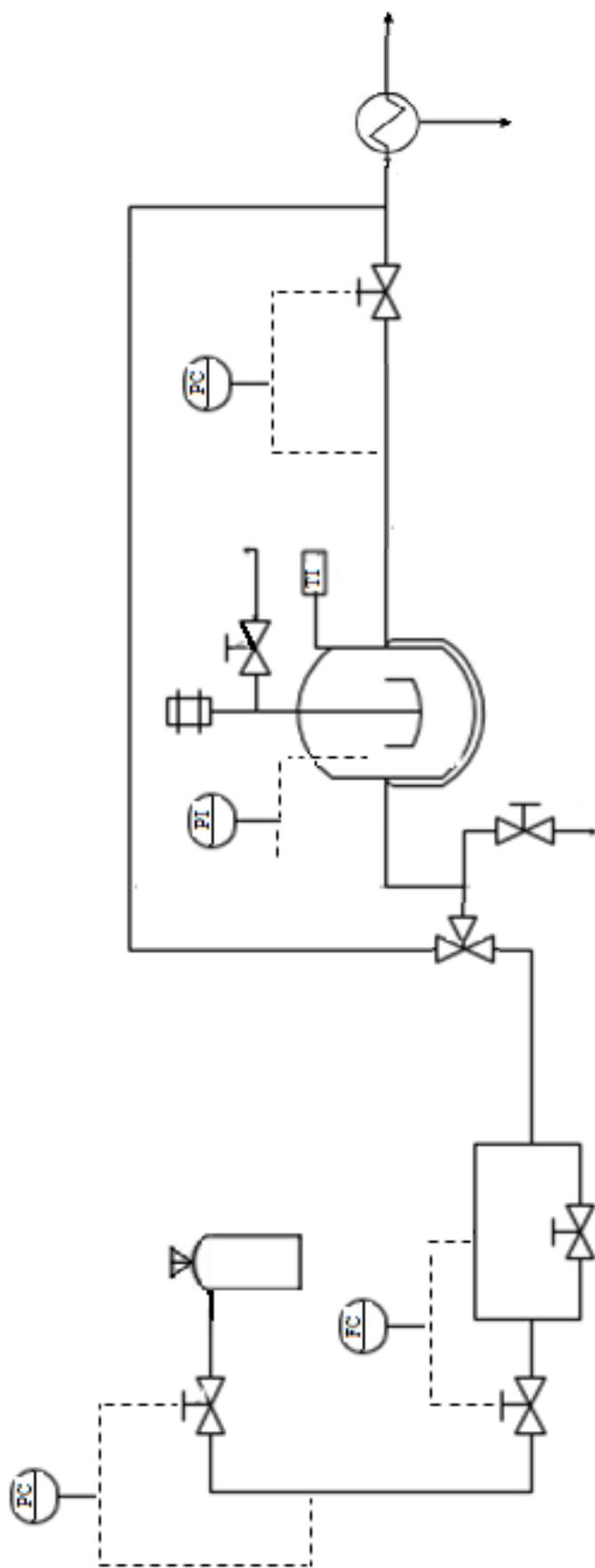


Figura 4. Diagrama de flujo del equipo experimental de reacción

Hasta que se alcanza la temperatura de reacción se dispone de una agitación suave, para no favorecer el transcurso de la reacción hasta alcanzarse la temperatura objetivo, incrementándose hasta 800 rpm una vez alcanzada dicha temperatura. Esta velocidad de agitación se ha considerado lo suficientemente alta como para afirmar la ausencia de control difusional externo. A su vez, el tamaño de catalizador (0,04-0,08 mm) se considera lo suficientemente pequeño como para estimar que no hay control difusional interno.

Por el reactor circula un flujo continuo de argón, en el que se diluyen los gases que salen del reactor, y se llevan hasta el espectrómetro de masas, donde se analiza cualitativamente su composición. Así, es posible seguir la evolución de los productos gaseosos con el tiempo. A su vez, cada cierto tiempo se extraen muestras de la mezcla líquida del reactor, y se analizan cromatográficamente.

Cada experimento tiene una duración de 2 horas una vez alcanzada la temperatura de reacción.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En este estudio se ha preparado y caracterizado un catalizador del 3% de platino soportado sobre alúmina, así como el soporte de alúmina, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos para el catalizador. La denominación empleada para designar a estos dos compuestos ha sido Pt/Al₂O₃ y Al₂O₃, para el catalizador de platino soportado y la alúmina, respectivamente.

Con el fin de corroborar la composición del catalizador se ha procedido a la determinación de la composición elemental de las muestras mediante ICP. El análisis muestra que la carga de platino en el catalizador es del 3,06%, valor muy similar al nominal, del 3%.

5.1.1. Propiedades estructurales

5.1.1.1. Difracción de rayos X

La Figura 5 muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de Pt/Al₂O₃ calcinada y reducida.

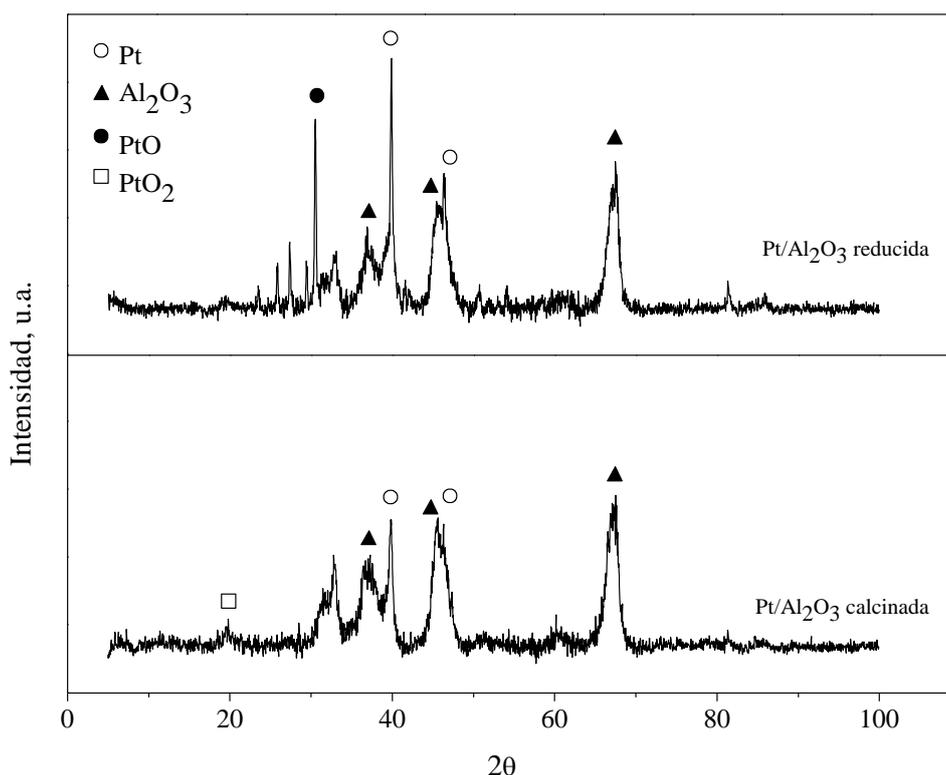


Figura 5. Difractogramas de las muestras de Pt/Al₂O₃ calcinada y reducida

En los difractogramas de las muestras calcinada y reducida de la Figura 5 se pueden observar los picos más intensos correspondientes al platino y a la alúmina.

Es bien sabido que la interacción del oxígeno con superficies de platino puede conducir a la formación de óxidos de platino (PtO_x). La figura correspondiente a la muestra reducida

muestra un pico bastante definido a una intensidad $2\theta = 30,1^\circ$, debido a una especie oxidada del platino, el PtO, con estructura cúbica. En el difractograma de la especie calcinada se observa un pico casi inapreciable a una intensidad $2\theta = 21^\circ$, formado debido a la presencia de la especie PtO₂. La razón por la que este pico es tan pequeño se debe a que el PtO₂ tiene una estructura amorfa, y debido a la falta de cristalinidad no se ve bien reflejado en el difractograma. El PtO₂ es la especie oxidada del platino más común, por lo que éste se reduce a PtO al reducir el catalizador.



Adicionalmente, a partir de los difractogramas de rayos X se puede cuantificar el tamaño de cristal a partir de la relación existente entre la anchura de los picos y el tamaño del cristal, mediante la Ecuación (12).

Se han utilizado los siguientes parámetros en la Ecuación (12):

$$K = 0,9$$

$$B = 0,14$$

$$\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$$

En la Tabla 1 se muestra el tamaño medio del cristal del platino en las muestras reducida y calcinada.

Tabla 1. Tamaño medio de cristal del Pt en las muestras reducida y calcinada

	2θ	Anchura (2θ) 1/2	d (nm)
Pt/Al ₂ O ₃ reducido	39,796	0,304	31,3
Pt/Al ₂ O ₃ calcinado	39,761	0,742	11,6

Se han utilizado los picos más intensos de ambos componentes para calcular el tamaño del cristal mediante la Ecuación (12).

Después del tratamiento de reducción de las muestras, el tamaño de partícula de platino se incrementó notablemente. A elevadas temperaturas las partículas de platino tienden a unirse en 'clusters' de mayor tamaño, hecho que se corrobora con los resultados obtenidos.

5.1.2. Mecanismo de descomposición del metanol

Mediante el TPD de metanol y la espectroscopía infrarroja a temperatura programada, es posible determinar las especies adsorbidas en la superficie del catalizador cuando se hace pasar a través de ella un flujo de metanol disuelto en un inerte. El estudio de su evolución es fundamental para tratar de determinar el mecanismo de reacción.

A continuación se presentan las posibles rutas de descomposición del metanol. Los principales intermedios encontrados son el dimetil éter (CH₃-O-CH₃) y el formiato (CHOO⁻).

5.1.2.1. Desorción a temperatura programada de metanol

Las especies formadas no se han determinado cuantitativamente, sino cualitativamente, ya que el objetivo de este experimento es únicamente observar en qué productos se descompone el metanol.

El espectro másico de la descomposición del metanol sobre la Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el aumento de temperatura se muestra en la Figura 6.

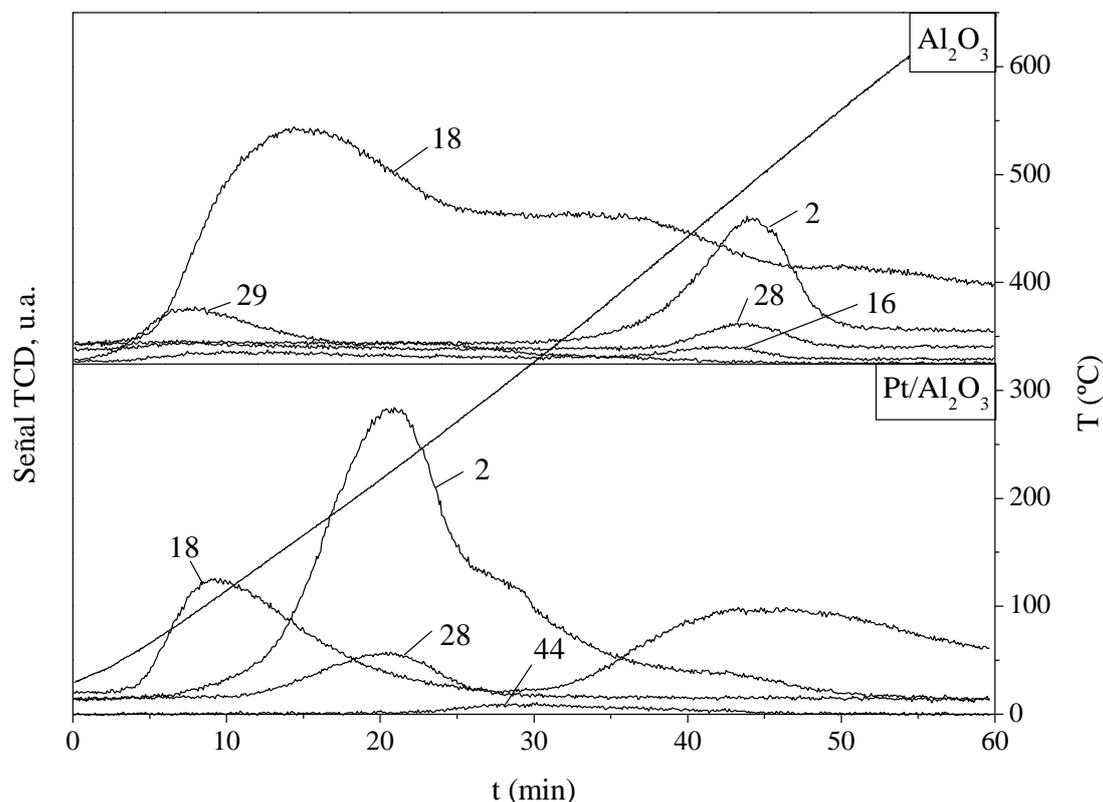


Figura 6. Evolución del espectro másico con la temperatura durante la adsorción del metanol sobre Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los compuestos formados se han seguido con las masas de sus iones que proporcionaban mayor señal. Así, el hidrógeno se ha seguido con la masa 2, el metano con la masa 16, el agua con la masa 18, el CO con la masa 28, el dimetil éter y formiato con la masa 29, y el CO_2 con la masa 44.

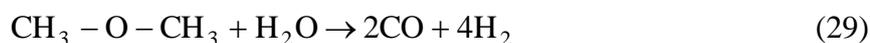
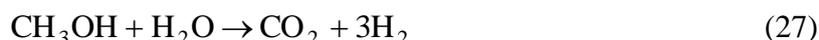
En ambos espectros se aprecia la aparición de agua a $80\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. Este pico se atribuye a la desorción de esta especie, que se encontraba fisisorbida sobre las superficies tanto del soporte como del catalizador, tal y como afirman McInroy y cols. (2005).

En el caso de la alúmina se observa la aparición de un pico en la señal 29 a unos $200\text{ }^\circ\text{C}$, que se ha asociado a la presencia de DME. La deshidratación del metanol sobre alúmina para producir DME se puede realizar principalmente por dos posibles rutas. En la primera, el metanol se habría descompuesto en especies metoxi ($-\text{O}-\text{CH}_3$), y éstas habrían reaccionado con una molécula de metanol no disociada, mientras que en la segunda habrían reaccionado dos especies metoxi entre sí. Un estudio de Matyshak y cols. (1999) afirma que el DME se forma a partir de la interacción de dos especies metoxi.



A la vez que DME también se forma agua, hecho que explica el continuo ascenso de la señal de la misma.

A 400 °C comienza la deshidrogenación del metanol que no ha reaccionado, y del DME producido para dar lugar a los productos H_2 , CO y CH_4 . A continuación se presentan las posibles reacciones paralelas que tienen lugar en la formación de tales productos. En su estudio de descomposición de metanol sobre Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cao y cols. (2009), afirman que el hidrógeno se puede producir a partir de las siguientes reacciones:



Además, el metano formado también puede ser debido a la reacción de metanación.



La señal correspondiente a CO_2 es prácticamente nula, por lo que se puede afirmar que predominan las reacciones que conducen a CO .

El perfil obtenido en el TPD de metanol sobre alúmina es consistente con los notificados por DeVore y cols. (2004).

La temperatura de aparición de metano coincide con la de formación del formiato, por lo que la formación de metano también puede atribuirse al formado en la reacción de dos especies metoxi para formar formiato, mediante el mecanismo indicado en la Figura 7, (McInroy y cols. (2005)).

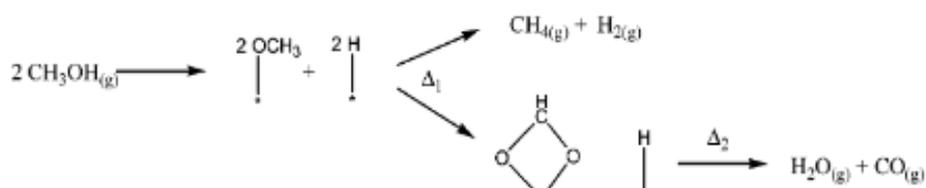


Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de especies de formiato a partir de metanol adsorbido sobre la alúmina

Tal y como se observa en la Figura 7, la descomposición se da formándose especies metoxi ($-\text{O}-\text{CH}_3$), seguido de la escisión del enlace $\text{C}-\text{H}$ o $\text{C}-\text{O}$. La escisión del enlace $\text{C}-\text{H}$ conduce a formaldehído (CH_2O), formil (CHO) y finalmente CO . La otra ruta implica la escisión del enlace $\text{C}-\text{O}$, resultado en especies hidrocarbonadas (metano).

Por otro lado, atendiendo al perfil obtenido con el catalizador de platino se puede observar que la deshidrogenación del metanol ocurre a una temperatura mucho más baja que en el caso anterior, siendo despreciable la reacción de deshidratación a DME y formación de formiato. La formación de H_2 y CO se da por tanto a $200\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, mediante la reacción de descomposición del metanol (Ecuación (26)), a una temperatura $200\text{ }^\circ\text{C}$ más baja que utilizando únicamente alúmina.

La temprana formación de CO y H_2 en el catalizador reducido Pt/Al_2O_3 indica que el Pt es el sitio promotor de la producción de H_2 y CO_2 . A aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observa otro breve ascenso en la señal de hidrógeno, y un descenso más pronunciado del CO . Esto es debido a la reacción WGS (Ecuación (2)). La formación de metano es despreciable.

5.1.2.2. Espectroscopía infrarroja a temperatura programada

El segundo experimento realizado para determinar el mecanismo de descomposición del metanol se trata de la espectroscopía infrarroja a temperatura programada.

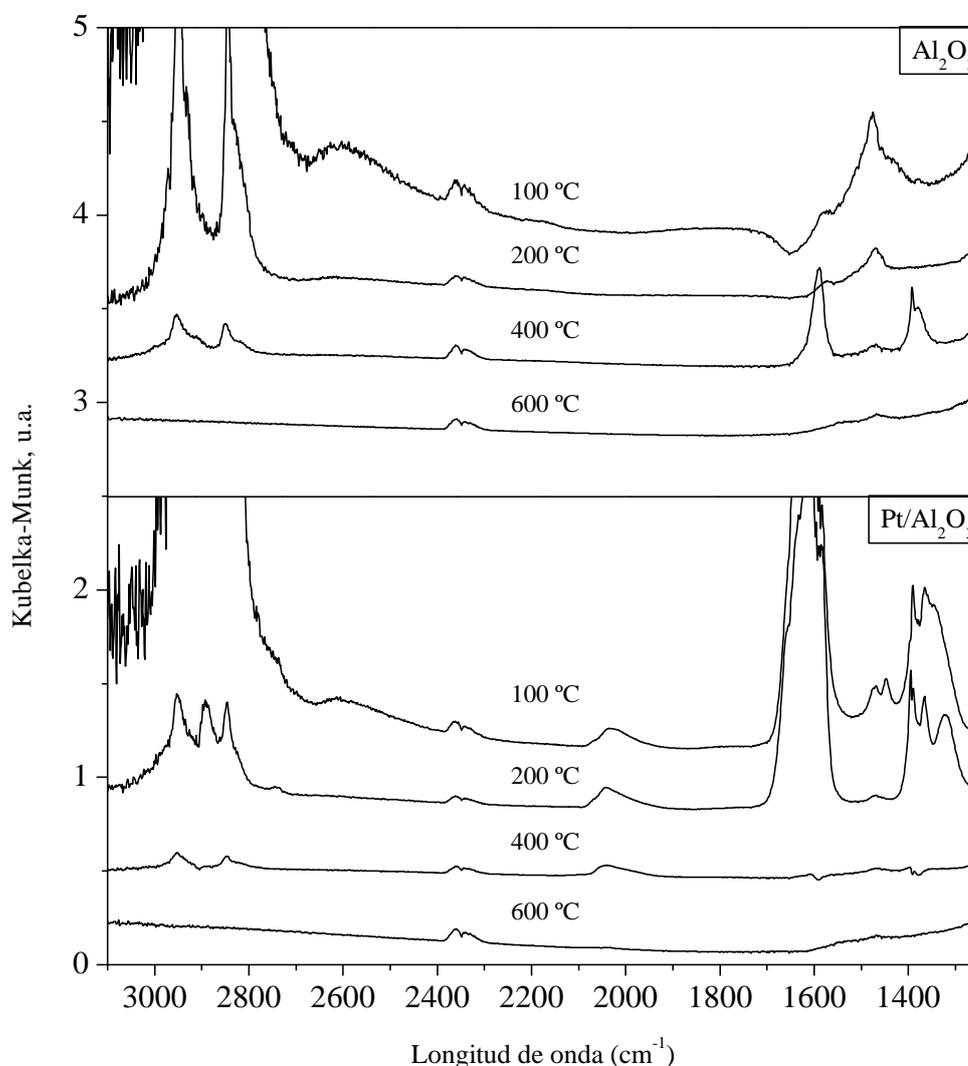


Figura 8. Evolución del espectro infrarrojo con la temperatura durante la adsorción del metanol sobre la Al_2O_3 y Pt/Al_2O_3

La Figura 8 muestra la evolución de los espectros infrarrojos de metanol al aplicar una rampa de temperatura desde 100 a 600 °C, en el intervalo de longitud de onda 1250-3050 cm^{-1} .

En ambos espectros se observan las bandas correspondientes a las especies metoxi (2825 y 2944 cm^{-1}). La señal de las especies metoxi disminuye con la temperatura, hasta desaparecer a 600 °C, resultado acorde con el TPD de metanol, (Figura 6).

La banda presente en el espectro correspondiente al catalizador a una longitud de onda de 2052 cm^{-1} corresponde al CO. Su ausencia en el espectro de la alúmina parece indicar que la descomposición del metanol a H_2 y CO únicamente se da sobre el catalizador.

5.1.3. Propiedades texturales

5.1.3.1. Adsorción física

El perfil de la isoterma de adsorción-desorción del nitrógeno a su temperatura de ebullición, 77 K, depende de la estructura del sólido poroso. En la Figura 9 se muestra la representación del volumen de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa de las muestras del soporte y catalizador. El perfil de las isotermas de las dos muestras se ajusta al tipo IV según la clasificación de la IUPAC, correspondiente a sólidos mesoporosos. Estas curvas se caracterizan por la presencia de un ciclo de histéresis entre la curva de adsorción y desorción. Se observa un aumento en la cantidad de volumen adsorbido a presiones relativas elevadas como consecuencia del fenómeno de adsorción capilar en los poros.

El perfil de histéresis está relacionado con la estructura de los poros. Así, se puede establecer que tanto la Al_2O_3 , como el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan una serie de poros estrechos cilíndricos uniformes (H1), según la clasificación de la IUPAC.

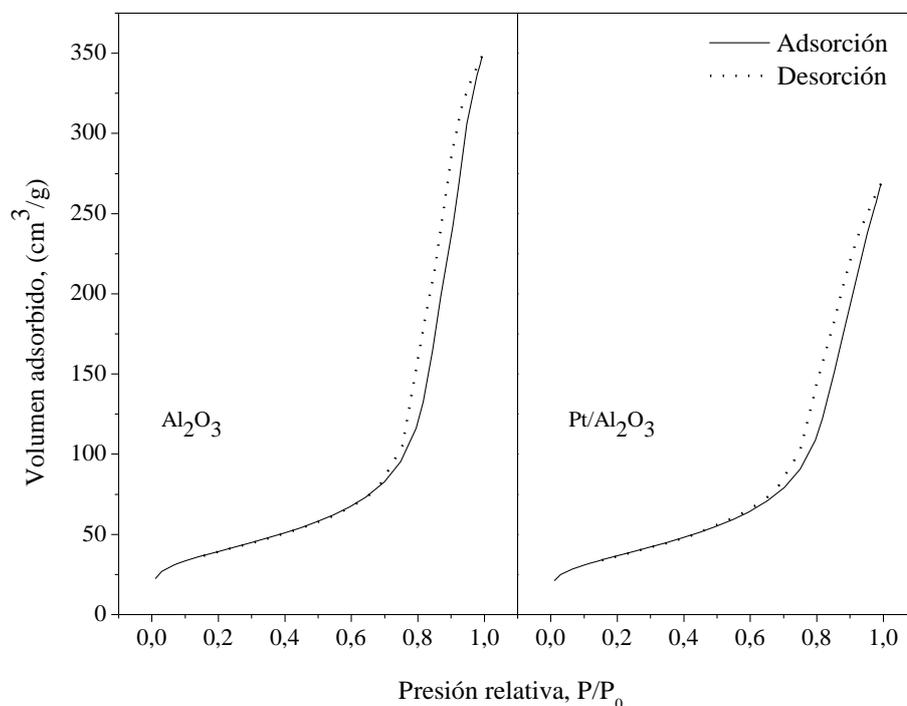


Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno de la Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La Al_2O_3 presenta un área superficial de $142 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el área del $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de $133 \text{ m}^2/\text{g}$. La adición de la fase activa provoca una disminución en el área. La distribución de tamaño de poro y el tamaño de poro medio se ha calculado aplicando el método BJH. Las distribuciones de poro representadas en la Figura 10 reflejan unos valores de tamaño de poro aproximadamente de 10 nm en ambos casos, valores que confirman que las dos muestras están compuestas fundamentalmente por mesoporos.

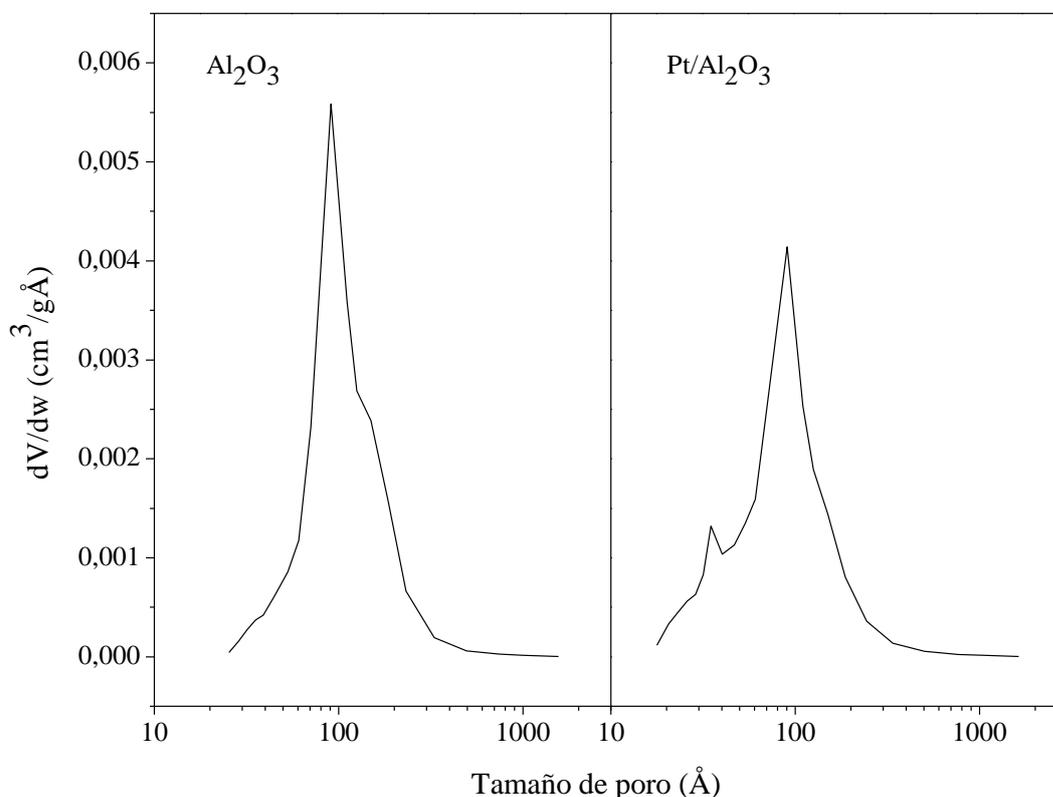


Figura 10. Distribución de tamaño de poro de la Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

El volumen de poros (V_p) se ha determinado a $P/P_0 = 0,978$. El volumen total de poros para la Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de $0,52$ y $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Con la incorporación de la fase activa al catalizador, el volumen total de poros disminuye.

5.1.3.2. Adsorción química

Para el platino, la quimisorción de hidrógeno es el mejor método para determinar áreas metálicas. El propio metal sólo presenta problemas cuando el tamaño de los cristalitas es extremadamente pequeño porque se puede alterar la estequiometría de quimisorción, pero para tamaños superiores a 1 nm , la estequiometría es de un átomo de platino superficial por átomo de hidrógeno adsorbido.

Representando los datos de presión relativa frente al volumen de H_2 adsorbido, se calcula el valor de la ordenada en el origen, que resulta ser $0,842 \text{ cm}^3/\text{g STP}$. Este valor es el correspondiente al volumen de la monocapa, esto es, al volumen adsorbido de hidrógeno.

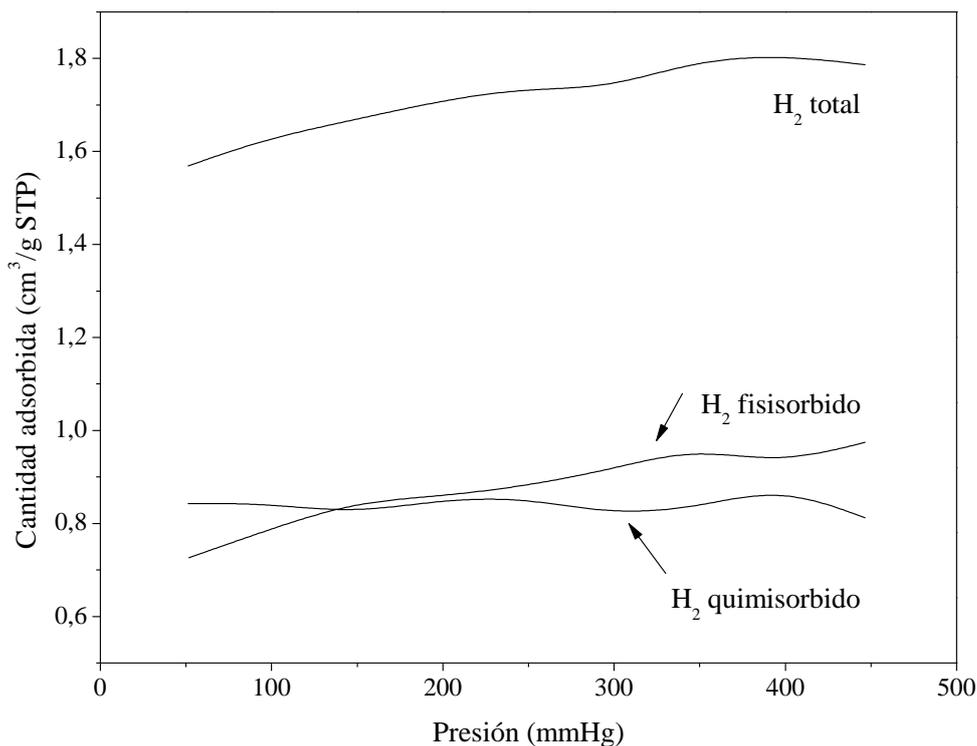


Figura 11. Variación de la cantidad de H₂ total, fisisorbido y quimisorbido con la presión relativa

Para el catalizador Pt/Al₂O₃ se obtiene una dispersión del 48,8% para un tamaño de cristal de 2,3 nm. El área superficial del metal por gramo de catalizador es de 3,6 m²/g.

Comparando el tamaño de cristal de platino calculado mediante quimisorción con el obtenido a partir del ensayo de rayos X, se observa que su valor difiere mucho utilizando una técnica u otra. Atendiendo a análisis de quimisorción realizados sobre un catalizador de Pt/Al₂O₃ preparado en condiciones parecidas reportados por El Doukkali y cols. (2012), y teniendo en cuenta que el pico de difracción a partir del cual se ha calculado el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer es el resultado de la contribución de varios picos, se ha tomado el tamaño de platino calculado por quimisorción como correcto.

5.1.4. Propiedades ácidas

5.1.4.1. Desorción a temperatura programada de amoníaco

El estudio de desorción a temperatura programada del amoníaco quimisorbido es una técnica ampliamente utilizada para la determinación de la acidez de los catalizadores sólidos. El amoníaco es una molécula adecuada para este propósito debido a su fuerte basicidad, su habilidad para adsorberse en sitios de fuerzas distintas y su pequeño diámetro cinético, que permite localizar sitios ácidos en poros muy estrechos.

En la Figura 12 se muestran los perfiles de la señal de TCD asociados a los ensayos de TPD de amoníaco sobre las muestras de Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃.

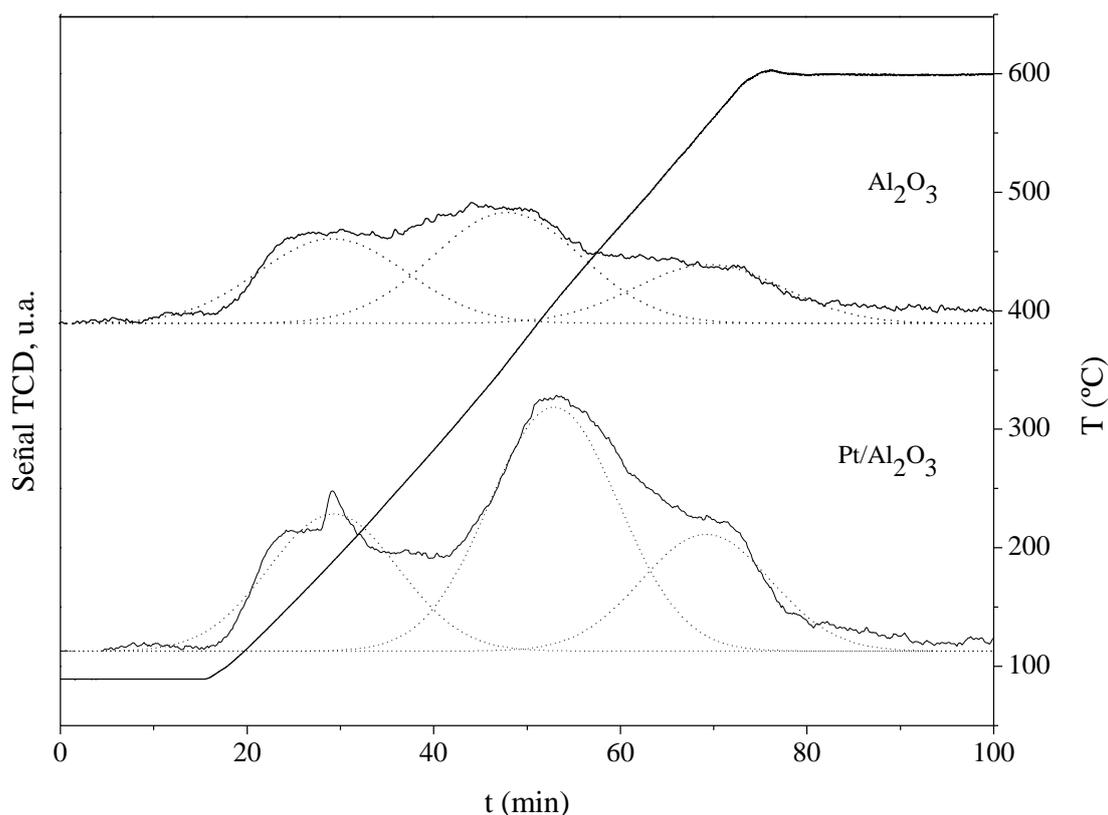


Figura 12. Perfil de la señal TCD en la desorción a temperatura programada de amoníaco en Al_2O_3 y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A partir de la forma y posición de los picos es posible determinar el número y la fuerza de los diferentes centros ácidos presentes en la alúmina y el platino soportado. El área de los picos es proporcional a la cantidad de amoníaco desprendido, y por tanto al número de centros ácidos presentes en las muestras que interactúan con las moléculas de amoníaco. Por otro lado, la temperatura a la cual aparecen los picos de desorción proporciona información acerca de la fuerza ácida de estos centros. Cuanto mayor sea la fuerza de los centros ácidos, más fuertemente retendrán la molécula de amoníaco y mayor será la temperatura necesaria para que se desorban.

Desde el punto de vista de la temperatura de reacción, la ventaja que presenta esta técnica radica en que incluye el intervalo de temperatura de reacción (150-200 °C), proporcionando información acerca de la existencia, tipo y cantidad de los sitios ácidos presentes.

Los intervalos utilizados para la determinación de la acidez para la alúmina se basan en los reportados por Akarmazyán y cols. (2014): Acidez débil (<150-200°C), acidez fuerte (>150-200 °C).

El TPD de la alúmina muestra 3 picos. El primer pico sucede a una temperatura entorno a los 150 °C, característica de la acidez débil, otro a unos 350 °C, acidez fuerte, y el último a unos 450 °C, también acidez fuerte.

En cuanto al Pt/Al₂O₃, también se observan 3 picos diferenciados, a aproximadamente las mismas temperaturas que los picos mostrados en el TPD de la alúmina. El primero corresponde a una acidez débil, y los otros dos a acidez fuerte.

La Tabla 2 muestra los valores de acidez total para las dos muestras, así como la distribución de la fuerza ácida.

Tabla 2. Acidez total y distribución de la fuerza ácida ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)

	Acidez total	Acidez débil, A	Acidez fuerte, B	A/B
Al ₂ O ₃	493,08	163,98	329,10	0,50
Pt/Al ₂ O ₃	1009,18	277,95	731,22	0,38

La acidez total de la γ -Al₂O₃ concuerda con los resultados de Rodrigues y cols. (2012), y Turco y cols. (2007).

Los resultados de la Tabla 2 reflejan que tanto la acidez fuerte como la acidez total aumentan con la incorporación del platino en la alúmina, esto es, aumenta el número de centros ácidos. La acidez en el caso del Pt/Al₂O₃ también puede ser debida a la presencia de especies oxidadas. Atendiendo al cociente A/B de la Tabla 2 (acidez débil/acidez fuerte) se aprecia que la presencia del platino provoca un aumento en la acidez fuerte respecto a la alúmina.

Según Lin (2013), los sitios ácidos provocan la deshidratación del metanol. En la APR sucede tal reacción. La deshidratación se ve catalizada por ácidos, por lo que se puede deducir que cuanto más ácido sea el catalizador la conversión del metanol será mayor. Se puede afirmar que el catalizador de platino posee ambas funciones ácidas y metálicas para el reformado en fase acuosa. Atendiendo a los resultados de la Tabla 2, se conseguirá mayor conversión con el catalizador Pt/Al₂O₃.

5.1.5. Propiedades redox

5.1.5.1. Reducción a temperatura programada

Las muestras fueron sometidas a una reducción a temperatura programada bajo un caudal de hidrógeno para determinar sus propiedades redox. En la Figura 13 se observan los resultados de los ensayos TPR realizados sobre las muestras de Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃.

Los estudios de TPR pueden dar información acerca de la reducibilidad y el estado de oxidación del metal. La temperatura de reducción es un índice de la fuerza de las interacciones soporte metal. A medida que la temperatura aumenta, mayor es la fuerza de interacción. Para el platino, la alúmina es uno de los soportes con el que forma mayores fuerzas de interacción según Lin (2013).

La alúmina es un soporte no reducible, hecho que pone de manifiesto la Figura 13, al no formarse ningún pico en el ensayo TPR.

Se puede observar en el TPR del Pt/Al₂O₃ un pico en el rango de temperaturas entre 100 y 300 °C. Este pico está centrado en aproximadamente 200 °C, y podría ser el resultado de la contribución de varios picos, que pueden atribuirse a la reducción de las especies PtO_x, y a la interacción del platino con el soporte de Al₂O₃. Rodrigues, y cols. (2012) también afirman que este pico puede deberse a la formación de especies Pt(OAl)₄ posteriores al tratamiento térmico, debido a las interacciones entre el platino y el soporte. Como se observa en los

resultados del ensayo de rayos X, los óxidos que pueden estar presentes en la muestra son el PtO y el PtO₂, que pueden reducirse para dar Pt y PtO, respectivamente.

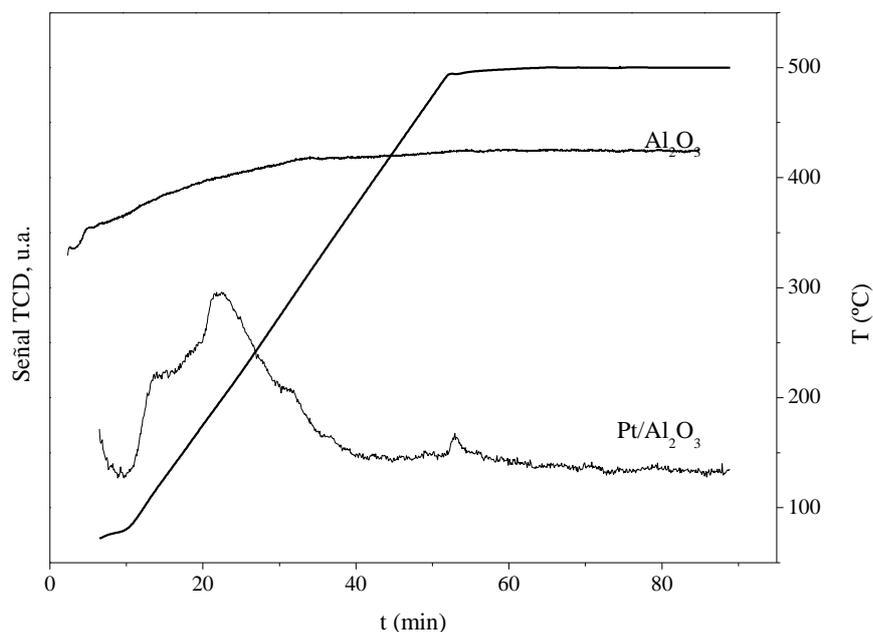


Figura 13. Perfiles TPR de la Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃

Además también se ha realizado un ensayo de oxidación a temperatura programada, seguido del ensayo de reducción a temperatura programada del catalizador Pt/Al₂O₃, para ver su facilidad para la oxidación. El perfil TPO obtenido se muestra en la Figura 14. Se aprecia la aparición de un pequeño pico a una temperatura a 600 °C, lo cual muestra que el catalizador no se oxida fácilmente una vez en estado reducido.

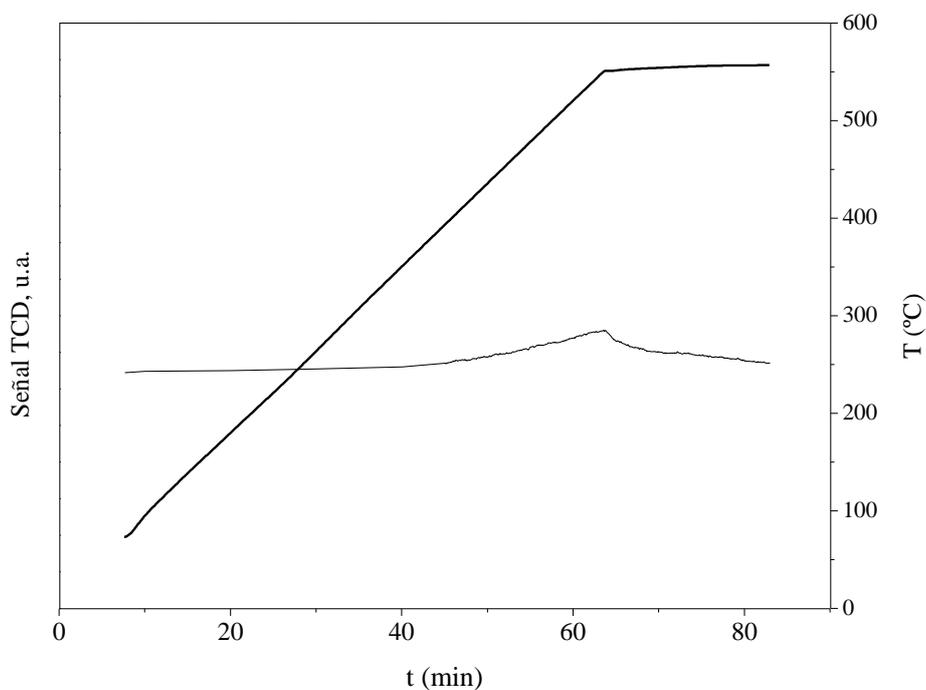


Figura 14. Perfiles TPO del Pt/Al₂O₃

5.2. ESTUDIO TERMODINÁMICO. DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN DE REACCIÓN

Se ha realizado un estudio termodinámico para determinar la presión necesaria para mantener el estado líquido de la reacción, para la composición de alimentación elegida y distintas temperaturas del sistema.

Como se observa en la Ecuación (3) y Ecuación (4), la temperatura de reacción es función de la presión total del sistema, y del equilibrio entre las sustancias que componen la mezcla. No se dispone de datos de equilibrio para la presión de trabajo en el proceso APR (16-38 bar) para la mezcla metanol-agua, por lo que en el siguiente apartado se procede a calcularlos, y determinar así la presión necesaria para las temperaturas de reacción. Se va a utilizar una mezcla de metanol agua de composición 10 % de metanol en masa, y unas temperaturas de reacción entre 180-230 °C. A las presiones y temperaturas de trabajo la mezcla no se va a comportar idealmente, por lo que se utiliza la ley de Raoult modificada para determinar la composición de cada componente en el vapor (y_i), para una composición en el líquido (x_i) y una temperatura dada. La presión de saturación se calcula con la Ecuación (4), y para determinar los coeficientes de actividad se utiliza el modelo de Wilson.

Su cálculo es más complejo, ya que es necesario conocer los coeficientes de Wilson, A_{12} y A_{21} , para determinar los coeficientes de actividad a partir de la Ecuación (9) y Ecuación (10). Como se disponen de los datos de equilibrio del sistema metanol-agua a presión atmosférica se realiza el proceso inverso; se calculan los coeficientes de actividad a una atmósfera, y a partir de éstos, la relación de exceso de Gibbs (Ecuación (8)) y los coeficientes A_{12} y A_{21} (Ecuación (11)), tal y como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Determinación de los coeficientes de actividad y la energía de Gibbs en exceso a partir de los datos de equilibrio a una atmósfera del sistema metanol-agua

x_1	y_1	T (°C)	P (bar)	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	γ_1	γ_2	g^E/RT
0,02	0,13	96,4	1,01	3,13	0,88	2,16	1,01	0,025
0,04	0,23	93,5	1,01	2,85	0,79	2,04	1,02	0,047
0,06	0,30	91,2	1,01	2,64	0,73	1,94	1,03	0,064
0,08	0,37	89,3	1,01	2,48	0,68	1,86	1,03	0,075
0,10	0,42	87,7	1,01	2,35	0,64	1,80	1,02	0,080
0,15	0,52	84,4	1,01	2,10	0,56	1,66	1,02	0,096
0,20	0,58	81,7	1,01	1,91	0,50	1,53	1,06	0,128
0,30	0,67	78,0	1,01	1,67	0,43	1,34	1,11	0,163
0,40	0,73	75,3	1,01	1,52	0,39	1,21	1,18	0,175
0,50	0,78	73,1	1,01	1,40	0,35	1,13	1,26	0,176
0,60	0,83	71,2	1,01	1,30	0,33	1,07	1,36	0,160
0,70	0,87	69,3	1,01	1,21	0,30	1,04	1,46	0,138
0,80	0,92	67,6	1,01	1,14	0,28	1,02	1,54	0,100
0,90	0,96	66,0	1,01	1,07	0,26	1,01	1,63	0,056
0,95	0,98	65,0	1,01	1,03	0,25	1,01	1,71	0,041

Mediante un ajuste no lineal de la Ecuación (11) se obtienen los coeficientes A_{12} y A_{21} :

$$A_{12} = 0,366$$

$$A_{21} = 1,059$$

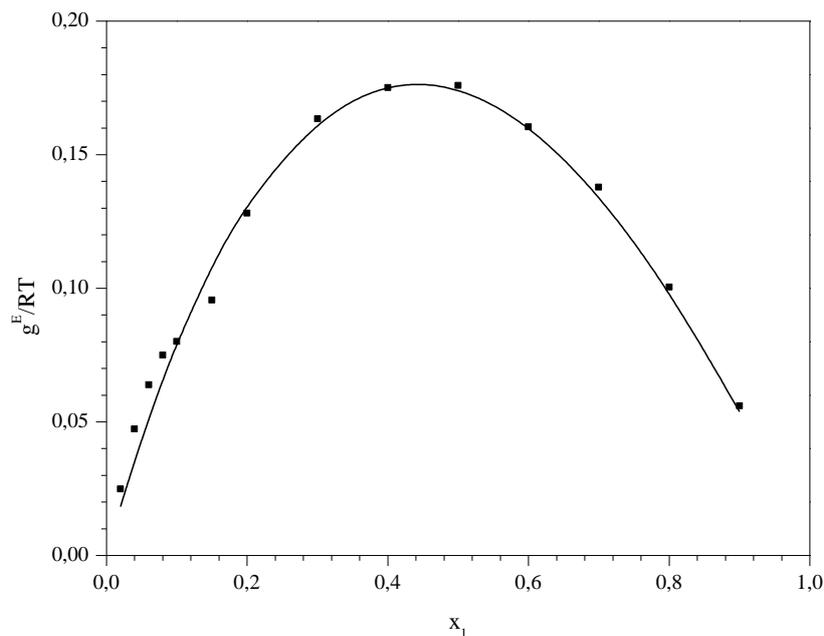


Figura 15. Obtención de los parámetros A_{12} y A_{21} mediante ajuste no lineal

Una vez calculados estos coeficientes de Wilson, se determinan los coeficientes de actividad con la Ecuación (9) y Ecuación (10), se determina la temperatura de reacción con la Ecuación (4), y la presión del sistema mediante la Ecuación (3). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Determinación de las presiones de reacción a partir de los coeficientes calculados por el método de Wilson

x_1	x_1 (% mol)	y_1 (% mol)	γ_1	γ_2	T (°C)	T (K)	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	P (bar)
0,1	0,06	0,267	2,16	1,01	180	453	27,02	9,98	12,87
0,1	0,06	0,258	2,16	1,01	200	473	40,16	15,48	19,74
0,1	0,06	0,252	2,16	1,01	220	493	57,85	23,09	29,19
0,1	0,06	0,249	2,16	1,01	230	503	68,78	27,85	35,08

Para comparar los resultados obtenidos, también se han calculado las presiones de reacción con otros modelos termodinámicos, mediante el programa de simulación Unisim HYSYS. Tal y como se aprecia en la Tabla 5 los resultados obtenidos no difieren mucho de un modelo a otro.

Tabla 5. Determinación de la presión de reacción por distintos métodos termodinámicos

T (°C)	P(bar)		
	NRTL	UNIQUAC	WILSON calculado
180	12,19	12,47	12,87
200	18,64	19,13	19,74
220	27,48	28,28	29,19
230	32,98	33,97	35,08

Este estudio se ha realizado considerando una mezcla únicamente de metanol-agua. Sin embargo, a medida que sucede la reacción la composición de la mezcla cambia. Se dará un margen de 3 bares sobre la presión calculada, para asegurar el estado líquido durante toda la reacción.

5.3. COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

Para evaluar el comportamiento catalítico del catalizador sintetizado, se han realizado ensayos a distintas temperaturas y presiones de reacción, con una disolución acuosa del 10% de metanol. En la Tabla 6 se muestran las condiciones en las que se han realizado los ensayos.

Tabla 6. Temperatura y presión de las reacciones realizadas

Catalizador	P (bar)	T (°C)	Peso del catalizador (g)	Volumen de disolución (cm ³)
Pt/Al ₂ O ₃	16	180	0,98	150
Pt/Al ₂ O ₃	23	200	1,02	150
Pt/Al ₂ O ₃	38	230	0,94	150
-	38	230	-	150

En el eje de abscisas de la Figura 16 se ha representado la señal del espectrómetro de masas de cada producto entre la presión total del sistema. Cabe señalar que las señales no son proporcionales a la cantidad de producto, por lo que no se ha podido determinar la selectividad a hidrógeno del metanol en la reacción. Para ello debería haberse realizado un calibrado previo. Sin embargo, se puede suponer que las cantidades producidas de CH₄ y CO son menores que las de H₂ y CO₂, ya que su señal ha sido de un orden de magnitud menor.

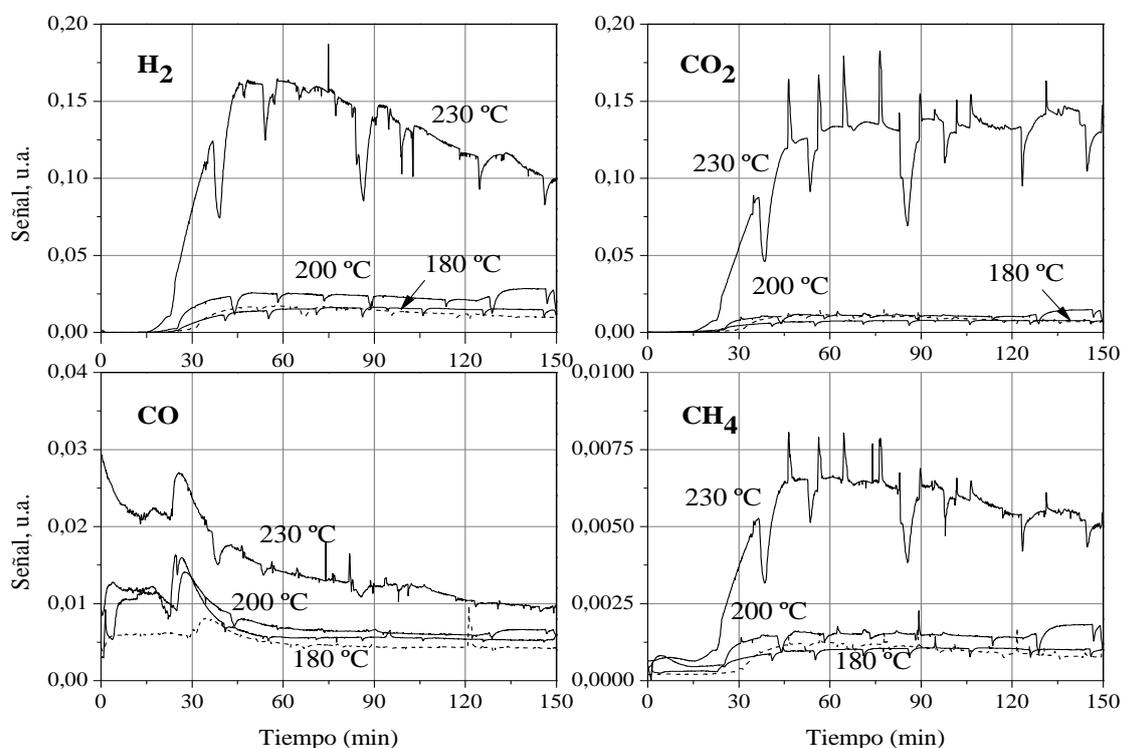


Figura 16. Perfiles de distribución de los productos de la reacción APR (H₂, CO, CO₂ y CH₄) para distintas temperaturas de reacción

En la Figura 16 se ha representado la evolución de los productos de reacción, durante las dos horas de reacción, más el tiempo necesario para el calentamiento. En los cuatro experimentos se llegó a la temperatura de reacción a los 30 minutos aproximadamente. La línea discontinua de las gráficas se corresponde con el ensayo sin catalizador a 230 °C. Se puede apreciar que la cantidad de producto obtenido en este caso es aproximadamente igual a la obtenida en el ensayo con catalizador a 180 °C. A 200 °C la cantidad formada de producto es un poco mayor, por lo que puede afirmarse que con la concentración de metanol de la alimentación y con la cantidad de catalizador y volumen de mezcla utilizados, el catalizador de Pt/Al₂O₃ es activo a partir de esta temperatura aproximadamente. A 230 °C se observa un aumento notable de la cantidad de productos.

No se ha realizado ensayos a mayor temperatura, debido a que la presión necesaria para mantener el estado líquido supera los 40 bar, presión máxima del sistema de seguridad del reactor.

Se ha estimado una conversión del 5% para la reacción a 230 °C. Analizando los vapores condensados en el dedo frío, se ha comprobado que la cantidad de metanol presente es muy superior a la del agua, esto es, se está produciendo una destilación de los reactivos, pero en cantidades desiguales, debido a la mayor presión de vapor del metanol. Debido a este problema, la conversión calculada a partir de las muestras extraídas del reactor es muy superior a la real. Se ha realizado un ensayo en blanco a 230 °C, sin catalizador, para estimar la cantidad de metanol evaporada durante la reacción. Según esto, se ha estimado que la conversión de metanol a 230 °C ha sido de un 5%.

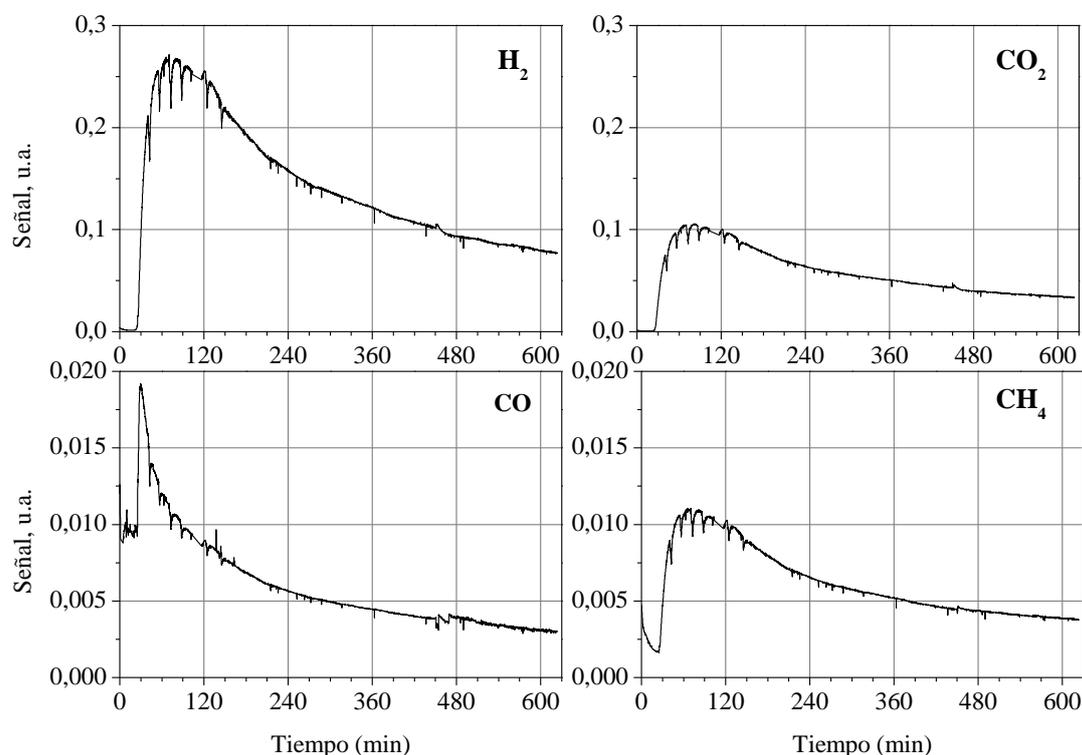


Figura 17. Perfiles de distribución de los productos de la reacción APR (H₂, CO, CO₂ y CH₄) con el sistema interno de condensación

Se ha realizado un ensayo a 230 °C, con un sistema de enfriamiento dispuesto en la parte superior del reactor a modo de serpentín, con el objetivo de condensar los vapores de los reactivos. Durante el ensayo se ha comprobado que se logra el objetivo propuesto, ya que la

cantidad que condensa en el dedo frío es mínima. Además, el tiempo de reacción en este caso ha sido de 10 horas. En la Figura 17 se comprueba que la disminución de actividad durante las primeras dos horas es mínima, se mantiene prácticamente el estado estacionario, y a partir de este tiempo comienza a disminuir la producción de hidrógeno, hasta la tercera parte de la cantidad inicial producida, indicador de la disminución de la velocidad de reacción. Esto puede ser debido a la disminución de la concentración del metanol presente en la mezcla, o a la disminución de la actividad del catalizador, como consecuencia de su desactivación. Se ha tomado una muestra de la mezcla líquida una vez finalizada la reacción, y se ha comprobado que la disminución de la cantidad de metanol ha sido pequeña. Por tanto, parece ser que la disminución de la producción de hidrógeno sucede debido a la disminución de la actividad del catalizador.

5.3.1. Distribución de productos. Mecanismo de reacción

La reacción sobre el catalizador de Pt/Al₂O₃ ha dado lugar a la formación de diversos productos e intermedios de reacción. Los más significativos han sido el H₂, CO, CO₂ y CH₄.

El proceso APR busca lograr la mayor selectividad posible a hidrógeno a partir de metanol, logrando a su vez una baja cantidad de CO, esto es, convertir el CO formado a CO₂ y H₂ a partir de la WGS.

En los ensayos del TPD de metanol e infrarrojos se observó cómo el metanol se descomponía en varios intermedios antes de transformarse en los productos de reacción principales. Durante las reacciones se siguió la masa 29 con el espectrómetro de masas, que podía deberse al formiato, dimetil éter o metanol. Este último también produce señal para la masa 31 y 32. Las masas 29, 31 y 32 tuvieron la misma tendencia durante todas las reacciones, por lo que el dimetil éter y el formiato no se encontraban en los productos. Esto puede ser debido a que los intermedios se transforman tan rápidamente en los productos que las concentraciones de estos compuestos intermedios están en valores muy bajos para su detección.

Se puede afirmar que el metanol reacciona, y se forma hidrógeno y monóxido de carbono mediante la reacción de reformado (Ecuación (1)).

Tanto en la Figura 16 como en la Figura 17 se puede observar, en las gráficas correspondientes al CO, cómo a los 30 minutos de operación, esto es, una vez que da comienzo la reacción, aumenta la señal de CO, y a continuación disminuye rápidamente. En cambio, la de H₂ y CO₂ aumentan constantemente una vez iniciada la reacción. Esto sucede debido a la reacción WGS (Ecuación (2)), que produce H₂ y CO₂ a partir del CO formado en la reacción de reformado y H₂O.

También se ha observado la formación de metano. Ésta es una reacción indeseada, ya que el metano consume hidrógeno, mediante la reacción de metanación del CO (Ecuación (31)) y de CO₂.



Se concluye por tanto que la alta selectividad a hidrógeno sucede gracias a la alta actividad de la parte activa del catalizador, el platino, a las reacciones de deshidrogenación (rotura del enlace C-H), frente a la rotura de enlaces C-O, además de favorecer la reacción WGS.

5.3.2. Caracterización de los catalizadores usados

La pérdida de actividad durante el proceso APR se asocia frecuentemente con la pérdida de los centros activos del catalizador por sinterización o por deposición de residuos carbonosos (de Vlieger y cols. (2012)). Una vez realizadas las reacciones, se han recuperado los catalizadores con el objetivo de determinar si se ha producido la desactivación del catalizador por deposición de residuos carbonosos. Para ello, las muestras han sido analizadas por termogravimetría.

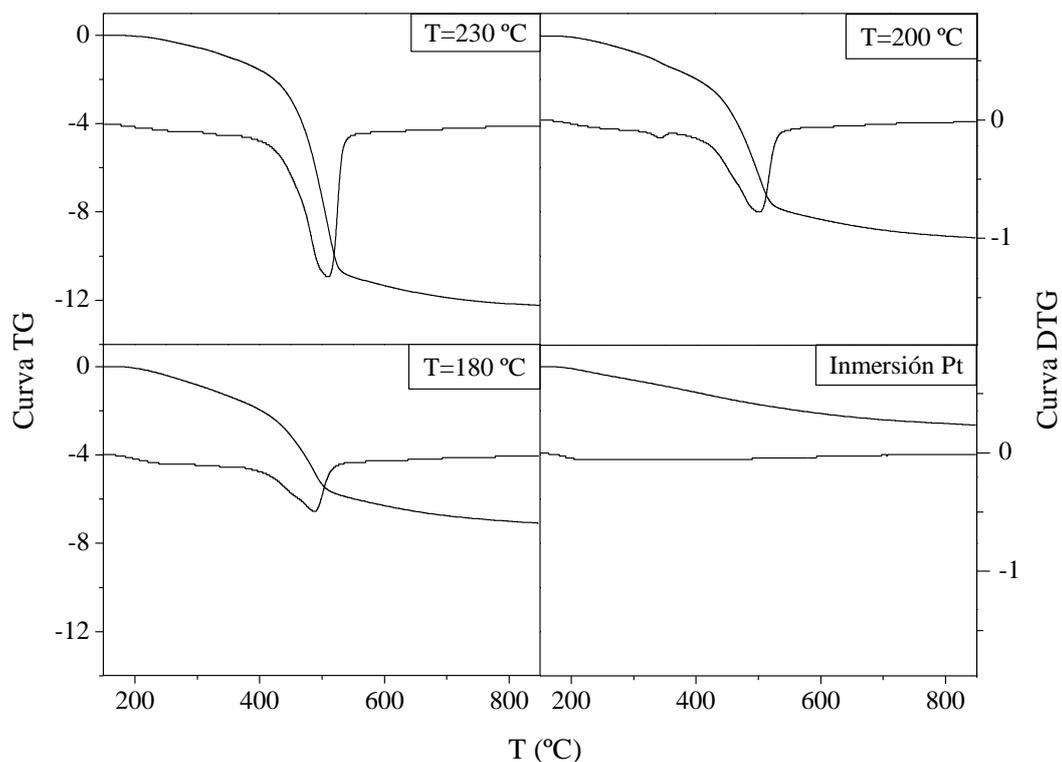


Figura 18. Curvas TG y DTG de los catalizadores utilizados en reacción a diferentes temperaturas

El volumen de oxígeno consumido se utiliza para determinar la cantidad de carbón inicial presente en el sólido, analizando los gases producidos con un espectrómetro de masas. Si hay coque presente en la muestra, se producirá la combustión del mismo, produciéndose CO y/o CO₂.

Se han realizado los análisis termogravimétricos a los catalizadores utilizados en reacción a 230, 200 y 180 °C, y también a una muestra del catalizador que no ha participado en reacción, únicamente ha sufrido una inmersión en una mezcla metanol-agua al 10%, para confirmar que en caso de obtenerse productos gaseosos de combustión, éstos serían producto de la combustión de los residuos carbonosos, y no de la descomposición del posible metanol adsorbido.

La Figura 18 muestra la pérdida de peso experimentada por cada catalizador en función de la temperatura, (curvas TG y DTG). De este modo, se observa una pérdida de peso progresiva con la temperatura. Se da una pérdida de masa a partir de 200 °C, alcanzándose el máximo en el tramo correspondiente al intervalo de 450-650 °C. Según se puede observar en la Figura 19, el único gas desprendido ha sido agua, por lo que queda descartada la presencia de residuos

carbonosos en las muestras de catalizador, puesto que no se ha formado CO ni CO₂ como productos de combustión.

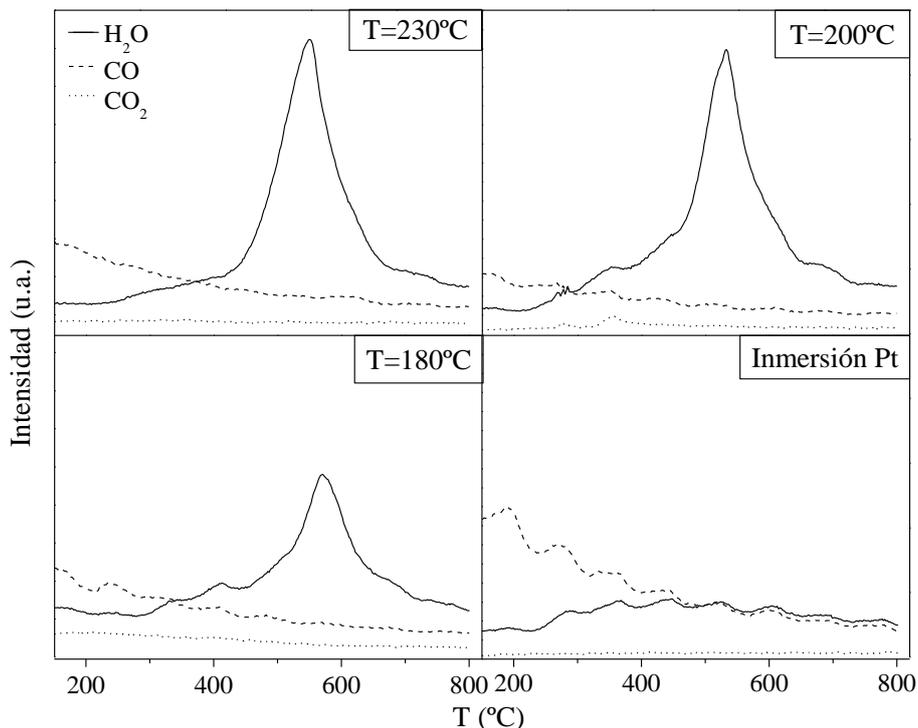


Figura 19. Evolución del espectro másico con la temperatura durante el análisis termogravimétrico de los catalizadores utilizados en reacción a diferentes temperaturas

En los estudios realizados por De Viegler y cols. (2012) con metanol y con un catalizador Pt/Al₂O₃ tampoco se aprecia desactivación de los catalizadores, en experimentos de 3 horas de duración.

En la Figura 18 se observan dos tramos en los que la muestra sufre una pérdida de peso. El primero de ellos sucede en un intervalo de temperatura de 200-400 °C, con una pérdida de masa pequeña (de un 2% en todos los casos), y el segundo tramo en un intervalo de 400-600 °C, siendo la pérdida más pronunciada. El primer tramo se puede asociar a la desorción del agua fisisorbida sobre los catalizadores. El hecho de que el porcentaje de pérdida de masa sea el mismo en todos los catalizadores y el catalizador que no ha sufrido reacción confirma esta suposición. En los análisis termogravimétricos realizados por Sajidu y Jones (2004) sobre la bohemita (γ -AlOOH), se observa como a un intervalo de temperatura entre 400 y 600 °C se produce una pérdida de un 13% de masa de la muestra, desprendiéndose agua. Ocurre debido a la formación de alúmina a partir de la reacción que se muestra a continuación,



Según esto, cabe suponer que durante las reacciones parte de la alúmina presente en los catalizadores se transformó en bohemita. En los experimentos realizados se consigue una pérdida de masa de catalizador en el intervalo de temperaturas de 400-600 °C, y únicamente se forma agua. Según Sajidu y Jones (2004) la pérdida de masa que debería haber sufrido la bohemita al transformarse en alúmina debería haber sido del 15%. En la Figura 18 se observa

que la pérdida de masa máxima se consigue con el catalizador utilizado en la reacción a 230 °C (12% de pérdida). Esto indica que parte de la alúmina mantiene su identidad durante las reacciones, y que a mayor temperatura de reacción mayor es la transformación de alúmina a bohemita. Para poder afirmar esta hipótesis, se realizó un análisis de difracción de rayos X, y se comprobó la presencia de bohemita en el catalizador, difractograma de la Figura 20. La bohemita se ha formado debido a las condiciones de reacción, en las que la alúmina reaccionaría con grupos hidroxilos formando la bohemita.

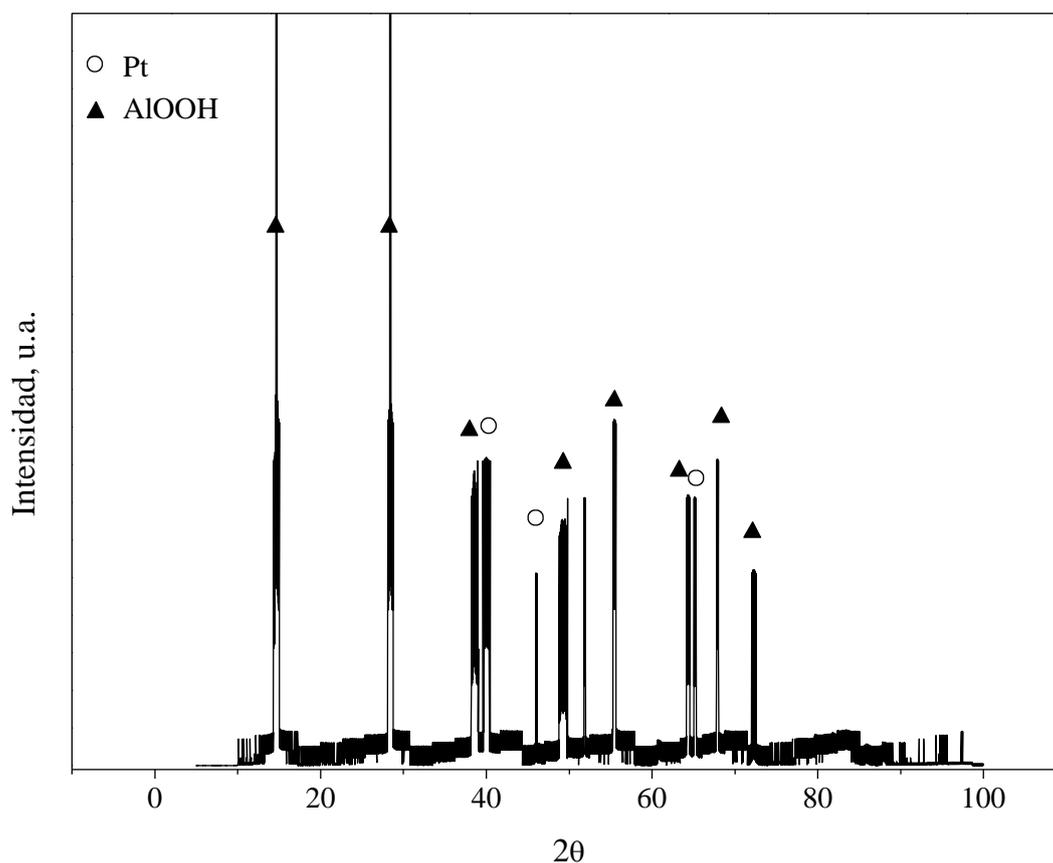


Figura 20. Difractograma del catalizador una vez utilizado en reacción

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

6.1. RESUMEN

La energía constituye la savia de la sociedad y la economía actuales. La demanda de energía continúa creciendo año tras año, y sin embargo, las fuentes de energía tradicionales basadas en combustibles fósiles son limitadas. El creciente desfase entre una demanda en aumento y una oferta en retroceso tendrá que ser compensado, utilizando fuentes de energía primaria alternativas.

En este contexto, dos tecnologías se perfilan como las formas más atractivas y medioambientalmente compatibles para producir energía: el hidrógeno, vector energético limpio que puede producirse a partir de cualquier fuente de energía primaria, y las pilas de combustible, dispositivos muy eficientes de conversión de energía. El hidrógeno y las pilas de combustible, al hacer posible la denominada economía del hidrógeno, prometen como ninguna otra tecnología disipar nuestras inquietudes en materia de seguridad del abastecimiento y cambio climático.

Sin embargo, un alto porcentaje del hidrógeno actual proviene del reformado de combustibles fósiles. El reformado en fase líquida a partir de biomasa surge como una alternativa para la producción de hidrógeno, a partir de fuentes renovables.

Este método fue introducido por primera vez por Dumesic y cols. en el año 2002, por lo que aun es necesario profundizar y optimizar el diseño de la estrategia de producción de hidrógeno mediante este método.

En este proyecto se ha analizado el comportamiento de un catalizador de platino soportado sobre alúmina en el reformado en fase líquida. En este sentido es primordial la optimización de esta tecnología. Un catalizador debe ser, no sólo altamente activo, sino también selectivo a los productos de reacción deseados, evitando los mecanismos que den lugar a productos indeseados. Además el catalizador debe ser estable, presentando una elevada resistencia a la desactivación en las condiciones de operación.

Se han estudiado las propiedades texturales del catalizador utilizando diferentes técnicas como la fisisorción de nitrógeno y la quimisorción de hidrógeno. Las propiedades estructurales se han evaluado mediante difracción de rayos X. Para el análisis de las propiedades redox se realiza la técnica de reducción a temperatura programada, y para determinar las propiedades ácidas del catalizador se han realizado ensayos de desorción a temperatura programada de amoníaco. Para evaluar el mecanismo de descomposición del reactivo se ha realizado un análisis de desorción a temperatura programada de metanol, apoyado de ensayo realizado con la técnica de espectroscopía infrarroja.

6.2. CONCLUSIONES

La fase activa del catalizador es el platino en su estado reducido, por lo que la activación del catalizador requiere una etapa previa de reducción. Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de difracción de rayos X y reducción a temperatura programada sugieren la presencia de especies de platino oxidadas sobre el catalizador, haciendo la etapa de reducción previa indispensable para la posterior reacción.

El catalizador es activo a partir de 200 °C aproximadamente. A temperaturas más bajas la actividad desciende notablemente.

Se ha preparado el catalizador por el método de impregnación, con el fin de lograr un catalizador de platino con propiedades óptimas para el proceso de reformado en fase acuosa. La elevada área superficial del catalizador (133 m²/g) y su pequeño tamaño de cristal (2,3 nm), ofrecen un buen comportamiento catalítico debido a la alta dispersión del metal sobre la superficie metálica (48,8 %), y por tanto, mayor accesibilidad a los centros activos.

Según la literatura los sitios ácidos provocan la deshidratación del metanol. A partir del análisis de desorción a temperatura programada de amoniaco se ha observado que el platino provoca un aumento de la acidez del catalizador, provocando directamente un aumento en la conversión.

Con este ensayo también se ha observado que la cantidad de hidrógeno producida al de 10 horas de reacción es un tercio de la producida en las primeras dos horas. Por lo tanto, la velocidad de reacción disminuye, bien debido a la disminución de la concentración de metanol en la mezcla, o debido a la desactivación del catalizador. El descenso de la cantidad de metanol presente en la disolución una vez transcurrido el tiempo de reacción ha sido pequeño, por lo que se puede afirmar que el descenso de la velocidad de reacción es debido a la desactivación del catalizador.

En base a la distribución de productos obtenida, se puede concluir que se produce H₂, CO₂, CO y CH₄ como productos de reacción, y que la cantidad de H₂ y CO₂ producida es un orden de magnitud mayor que la de CO, y dos con respecto al CH₄.

No se han observado intermedios de reacción, debido a que los intermedios se transforman tan rápidamente en productos finales que no se advierte su presencia. Se puede afirmar que el metanol ha sufrido una deshidrogenación para transformarse en H₂ y CO mediante la reacción de reformado, para darse a continuación, y casi simultáneamente, la WGS, produciéndose más H₂ y CO₂ a partir de CO y H₂O. También se ha observado la formación de metano. Ésta es una reacción indeseada, ya que el metano consume hidrógeno.

Se ha realizado un estudio de termogravimetría, para analizar la posible desactivación de los catalizadores debido a la deposición de materiales carbonosos sobre el catalizador. No se ha observado formación de coque. Se ha comprobado la formación de bohemita desde la γ -alúmina debido a las condiciones hidrotérmicas a las que está sometido el catalizador durante la reacción. El grado de formación de la bohemita se determina por termogravimetría y la difracción de rayos X confirma que la nueva fase formada es bohemita. A mayor temperatura de reacción mayor es la transformación de alúmina en bohemita. Según esto, la desactivación del catalizador ocurre debido a la transformación de la alúmina en bohemita debido a las condiciones de reacción.

Para finalizar, se puede concluir que la selectividad a hidrógeno se debe a la alta actividad del platino a las reacciones de deshidrogenación, frente a la rotura de enlaces C-O, además de favorecer la reacción WGS.

7. NOMENCLATURA

A_{12}, A_{21}	Coefficientes de Wilson
A_m	Área de la sección transversal del adsorbato
B	Ampliación del pico de difracción total
b	Constante de adsorción de Langmuir
b_1	Ampliación del pico de difracción debido a la instrumentación
C	Constante asociada con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato
c_p	Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del poro
D	Dispersión
D_1	Tamaño de cristal
d	Tamaño medio de partícula
E_a	Energía de activación
g^E	Energía libre de Gibbs
H1	Poros cilíndricos uniformes
H2	Poros con cuello de botella
H3	Poros en forma de rendijas de tamaño no uniforme
H4	Poros en forma de rendijas de tamaño uniforme
k	Factor de forma del cristal
M	Masa molar
n	Número de átomos de metal en los que se quimisorbe una molécula de gas
N_A	Número de Avogadro
N_S	Número de átomos de metal activos
P	Presión
P_0	Presión de saturación del adsorbato
P_1	Presión de equilibrio para una capa dada en la superficie de la muestra
P_i^{sat}	Presión de saturación del componente i
P_c	Presión crítica

P_r	Presión reducida
R	Constante universal de los gases ideales
r_p	Radio medio de poro
S	Superficie metálica
S_{BET}	Superficie calculada a partir del método BET de un sólido
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reducida
V	Volumen de la capa de la superficie
v	Volumen adsorbido por gramo de metal
V_m	Volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa en la superficie
V_{mol}	Volumen molar del gas
x_i	Composición del componente i en el líquido
X_m	Factor estequiométrico
y_i	Composición del componente i en el vapor

LETRAS GRIEGAS

β	Anchura del pico de difracción a media altura, debida únicamente a los parámetros del cristal
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
λ	Longitud de onda
θ	Ángulo de difracción del pico
ρ	Masa específica
σ	Tensión superficial del adsorbato
σ_2	Área superficial de un átomo metálico

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

APR	Reformado en fase acuosa (<i>Aqueous Phase Reforming</i>)
BET	Brunauer-Emmet-Teller

BJH	Barrer-Joyner-Halenda
DTG	Análisis termogravimétrico derivativo (<i>Derivative Thermogravimetry Analysis</i>)
DME	Dimetil éter (<i>Dimethyl ether</i>)
ICP-MS	Espectroscopía de masa de plasma de acoplamiento inductivo (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
IR	Espectroscopía infrarroja (<i>Infrared Spectroscopy</i>)
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
JCPDS	Comité mixto de estándares de difracción de polvo (<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
PEM	Pila de combustible de membrana polimérica (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PID	Proporcional-integral-derivativo (<i>Proportional-Integral-Derivative</i>)
PSA	Tecnología de presión y adsorción por balanceo (<i>Pressure Swing Adsorption</i>)
STP	Temperatura y presión estándar (<i>Standard Temperature and Pressure</i>)
TCD	Detector de conductividad térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TG	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetry Analysis</i>)
TPD	Desorción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)
TPO	Oxidación a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Oxidation</i>)
TPR	Reducción a temperatura programada (<i>Temperature Programmed Reduction</i>)
u.a.	Unidades arbitrarias
WGS	Water Gas Shift

8. BIBLIOGRAFÍA

Akarmazyan, S.; Panagiotopoulou, P.; Kambolis, A., 2014. 'Methanol dehydration to dimethylether over Al_2O_3 catalysts', *Applied Catalysis B: Environmental*, 136-148.

Cao, C.; Hohn, K.L., 2009. 'Study of reaction intermediates of methanol decomposition and catalytic partial oxidation on $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ' *Applied Catalysis A: General* 354, 26-32.

Davda, R.R.; Shabaker, J.W.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A., 2005. 'A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts'. *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 171-186.

De Viegler, D.J.M.; Mojet, B.L.; Lefferts, L.; Seshan, K, 2012. 'Aqueous Phase Reforming of ethylene glycol. Role of intermediates in catalyst performance'. *Journal of Catalysis* 292, 239-245.

DeVore, T.C.; Clayborne, P.A.; Nelson, T.C.; 2004. *Applied Catalysis A: General* 257, 225.

Dumesic, J.A.; Cortright, R.D.; Davda, R.R., 2002. 'Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water'. *Nature*, 418, 964-967.

El Doukkali, M; Iriondo, A; Arias, P.L.; Requies, J.; Gandarías, I.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F., 2012. 'A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based γ -alumina catalysts for bioglycerol Aqueous Phase Reforming', *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 516-529.

Lin, Y.C., 2013. 'Catalytic valorization of glicerol to hydrogen and syngas', *International Journal of Hydrogen Energy*.

Matyshak, V.A.; Khomenko, T.L.; Lin, G.I.; Zavalishin, I.N.; Rozovskii, A.Y.; 1999. *Kinet. Catal.*, 40, 295.

McInroy, A.; Lundie, D.; Winfield, J.; Dudman, C.; Jones, P.; Lennon, D., 2005. 'The application of diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption To Investigate the Interaction of Methanol on η -Alumina', *Langmuir*, 11092-11098.

Rodrigues, R.; Isoda, N.; Goncalves, M.; Figueiredo, F.C.A; Mandelli, D.; Carvalho, W.A., 2012. 'Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol', *Chemical Engineering Journal*, 457-467.

Sajidu, S.M.; Jones, W., 2005. 'Thermal studies of crystalline bohemite (γ - AlOOH) and Gibbsite (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$)'. *Malawi Journal of Sci. & Techn.*, Vol 7, 45-54.

Shabaker, J.W.; Davda, R.R.; Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A., 2003. 'Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts'. *Journal of Catalysis*, 215, 344-352.

Tang, Z.; Monroe, J.; Dong, J.; Nenoff, T.; Weinkauf, D., 2009. 'Platinum-loaded NaY Zeolite for Aqueous-Phase Reforming of Methanol and Ethanol to Hydrogen'.

Turco, M.; Bagnasco, G.; Cammarano, C.; Senese, P.; Costantino, U.; Sisani, M., 2007. 'Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix'. *Applied Catalysis B: Environmental* 77, 46-57.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Baiker, A., 1985, 'Experimental Methods for the Characterization of Catalysts. I. Gas Adsorption Methods, Pycnometry and Porosimetry', *Int. Chem. Eng.* 25, 1-29.

Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T., 'Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts', Vol.2.

Lynch, J., 2001, 'Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts', Editions TECHNIP, 6-16, 22-27, 193-217, 237-271.

Perry, R.H, 1997, 'Perry's chemical engineers' handbook', 7.Edition, McGraw-Hill, 4.5-4.30.

Spivey, J.J.; Roberts, G., 2004, 'Catalysis', Vol 17, The Royal Society of Chemistry, 67-74.