

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el T.S.U. Sergio J. Castillo M.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Mayo de 2010

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yáñez  
Prof. José Papa

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el T.S.U. Castillo M. Sergio J.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Mayo de 2010

Caracas, Mayo de 2010

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el T.S.U. Sergio J. Castillo M., titulado:

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Adriana García  
Jurado

Prof. Luis García  
Jurado

Prof. Francisco Yáñez  
Tutor

Prof. José Papa  
Tutor

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a la memoria de  
mi abuela Sergia del Espiritu Santo Marcano,  
y mi padrino Eufrazio Gallardo Tovar  
que me enseñaron con su ejemplo el  
significado del verdadero amor;  
Amor a Dios y al prójimo

## **AGRADECIMIENTOS**

### **Dios**

contigo todo y sin tí nada

### **Beatriz y Nelson**

mi mayor agradecimiento a ustedes mis padres, porque con su ejemplo y apoyo han hecho posible todo en mi

### **Junior, Edgar y Nelsito**

por su presencia, apoyo, palabras y vivencias, que fueron necesarias para siempre seguir adelante

### **Edgar**

a ti un especial agradecimiento por haberme dado ese apoyo constante sin el cual no hubiese podido llegar aquí

### **Diana**

fuiste mi motor de empuje, bastón de soporte, y ejemplo de disciplina y esfuerzo

### **Jos, Vero y Vicky**

por todos los momentos compartidos y buenos deseos, recuerden:  
“en los buenos momentos... y en los malos...”

### **Ange y Jos**

Por cada lágrima derramada juntos y todo aquello que las palabras no describen

### **Johanna y Roger**

por el “cyber” y algunas cosas más

### **Leudith**

Por cada palabra de aliento

### **Armando Vizcaya y Leonardo Oropeza**

Por el apoyo y orientación que siempre me brindaron

### **José Papa y Francisco Yánez**

sin su apoyo esto seria un imposible

### **Nury Guarán**

No puedo mas que seguir agradecido por todo, fuiste mi tutora, amiga y compañera de tesis

### **Sra. Beatriz, Sr. Armando, Iraida**

### **Compañeros de promoción**

Por cada favor, palmada en la espalda, palabras de aliento, buenos deseos, risas y lágrimas, que compartimos durante todo este proceso angustioso y divertido que fue el de obtener mi titulo de Ingeniero Químico, les doy a todos las:

**GRACIAS**

**Sergio J. Castillo M.**

## **DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**Tutor: Prof. Francisco Yáñez y Prof. José Papa. Tesis.**

**Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año  
2010, 67 p.**

**Palabras Claves:** Catalizadores, Metanol, Hidrógeno, Reacción de gas de agua,  
Water Gas Shift, Descomposición de metanol

**Resumen.** En el presente trabajo se desarrollaron catalizadores másicos de CuO y ZnO, con composiciones de CuO de 30%, 60%, 80% y 100%, sintetizados por el método de co-precipitación, con el fin de producir hidrógeno a partir de metanol. Para ello los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por métodos físico-químicos, y luego evaluados en la reacción de descomposición de metanol y en la reacción de gas de agua. La caracterización se llevo a cabo por DRX, MEB, BET y AA. Los precursores obtenidos en los catalizadores sintetizados fueron estructuras cristalinas de zincita y tenorita. En cuanto a las pruebas catalíticas se obtuvo que el catalizador 100%CuO no fue capaz de activar ninguna de las dos reacciones, evidenciando la importancia de la presencia del ZnO en la actividad del catalizador. En cuanto a las pruebas realizadas con el catalizador 80%CuO, este no mostró actividad en la reacción de descomposición de metanol, pero sí en la reacción de gas de agua, aunque sin estabilidad en esta última y con una conversión menor al 40%. El catalizador con mejor desempeño en ambas reacciones fue el de 60%CuO, reportando conversiones mayores al 50%. Lamentablemente, éste catalizador es inestable en la reacción de gas de agua, comportamiento que no es bien entendido y el cual debe ser estudiado en una futura investigación. Finalmente el catalizador másico 30%CuO, presento inestabilidad en la reacción de descomposición de metanol e inactividad en la reacción de gas de agua. El catalizador 60%CuO por haber reportado mejor desempeño en las pruebas catalíticas fue soportado en alúmina, evaluando de esta manera la influencia de dicho soporte, obteniendo que éste a pesar de no corregir el problema de la inestabilidad, si genera un aumento de la conversión asociado al aumento de la dispersión de los centros activos en el catalizador.

**ÍNDICE GENERAL**

Índice de Tablas	VIII
Índice de Figuras	X
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
Antecedentes	6
Objetivos	11
Capítulo I: Revisión Bibliográfica	12
I.1 Reacción de Gas de Agua (RGA)	12
I.1.1 Mecanismo de Reacción y Cinética de la RGA	13
I.1.2 Termodinámica de la RGA	13
I.2 Reacción de Descomposición de Metanol (RDM)	14
I.2.1 Mecanismo de Reacción y Cinética de la RDM	15
I.2.2 Termodinámica de la RDM	16
I.3 Variables del proceso que influyen en la actividad catalítica	17
I.3.1 Tiempo de residencia	17
I.3.2 Temperatura de reacción	18
I.3.3 Relación CO/vapor	19
I.4 Variables del método de preparación que influyen en la estabilidad y desempeño de los catalizadores	19
I.4.1 Temperatura de calcinación	19
I.4.2 Soporte	20
I.5 Técnicas de caracterización	21
I.5.1 Absorción Atómica	21
I.5.2 Superficie específica por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET)	21
I.5.3 Difracción de Rayos X (DRX)	21
I.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	22

Capítulo II: Metodología Experimental	23
II.1 Preparación de los catalizadores	23
II.1.1 Síntesis del catalizador másico CuO/ZnO	23
II.1.2 Síntesis del catalizador soportado CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24
II.1.3 Pre tratamiento del catalizador (Activación)	25
II.2 Caracterización Físico-Química de los catalizadores	25
II.3 Diseño y montaje del sistema catalítico	26
II.3.1 Estudio y diseño del sistema de reacción	26
II.3.2 Montaje e instalación de equipos de medición, control y análisis	28
II.4 Puesta a punto del sistema	31
II.4.1 Calibración del cromatógrafo	32
II.4.1.1 Patrón de calibración	33
II.5 Pruebas catalíticas	35
II.5.1 Estudio de la influencia del catalizador másico CuO/ZnO en el desempeño de la RGA	35
II.5.2 Estudio de la influencia del catalizador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en desempeño de la RGA	35
II.5.1 Estudio de la influencia del catalizador másico CuO/ZnO en el desempeño de la RDM	35
II.5.2 Estudio de la influencia del catalizador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en desempeño de la RDM	36
Capítulo III: Análisis y discusión de resultados	37
III.1 Acondicionamiento de los catalizadores	37
III.2 Características físico-químicas de los catalizadores	38
III.2.1 Absorción atómica (AA) (Laboratorio INGEOMIN)	38
III.2.2 Difracción de rayos X (DRX) (Laboratorio INGEOMIN)	38
III.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) (Laboratorio INGEOMIN)	42

III.2.4 Superficie específica por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET)	44
III.3 Pruebas catalíticas	44
III.3.1 Estudio de la influencia del catalizador másico Cu/ZnO en el desempeño de la RGA	44
III.3.2 Estudio de la influencia del catalizador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la RGA	47
III.3.3 Estudio de la influencia del catalizador másico Cu/ZnO en el desempeño de la RDM	50
III.3.4 Estudio del comportamiento del catalizador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la RDM	52
Conclusiones	55
Recomendaciones	56
Referencias Bibliográficas	57
Apéndices	60

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla N°1:</b>	Área superficial y componentes principales de los catalizadores	17
<b>Tabla N°2:</b>	Tiempo de respuestas Cromatógrafo 6820	33
<b>Tabla N°3:</b>	Validación del sistema catalítico	35
<b>Tabla N°4:</b>	Contenido metálico de los catalizadores	38
<b>Tabla N°5:</b>	Conformación mineralógica de los catalizadores	39
<b>Tabla N°6:</b>	Área superficial método B.E.T.	44

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura N°1:</b>	Influencia de la temperatura en la RGA; constante de equilibrio	17
<b>Figura N°2:</b>	a) Controlador PID de temperatura, b)Controlador, termocupla y horno, c)Válvula eléctrica de control AALBORG, d)Perfusora de inyección de líquidos	26
<b>Figura N°3:</b>	a) Manómetro cabeza de columna	27
<b>Figura N°4:</b>	a) Cromatógrafo HP modelo 6820	27
<b>Figura N°5:</b>	Esquema del sistema de reacción	28
<b>Figura N°6:</b>	Red de tuberías en el sistema catalítico	29
<b>Figura N°7:</b>	Sistema de inyección de reactivos líquidos	30
<b>Figura N°8:</b>	(a) Serpentín evaporador de líquidos, (b) Banco de gases	30
<b>Figura N°9:</b>	Zona isotérmica del horno o chaqueta de calentamiento	31
<b>Figura N°10:</b>	Relación entre el área de los picos cromatográficos con la composición de CO en presencia de nitrógeno	34
<b>Figura N°11:</b>	Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores másicos sintetizados	40
<b>Figura N°12:</b>	Espectros de difracción de rayos X del catalizador soportado sintetizados a)30%Cu, b)60%Cu, c)80%Cu y d) 100%Cu	40
<b>Figura N°13:</b>	Espectros de difracción de rayos X del catalizador soportado sintetizados	42
<b>Figura N°14:</b>	Fotomicrografía de los catalizadores; a)30%Cu, b)60%Cu, c)80%Cu y d)100%Cu	42
<b>Figura N°15:</b>	Fotomicrografía del catalizador 100%Cu	43
<b>Figura N°16:</b>	(a) Conversión del catalizador másico 60%Cu a tres niveles de temperatura en la RGA, (b) Estabilidad del catalizador másico 60%Cu a tres niveles de temperatura en la RGA	46

<b>Figura N°17:</b>	Estabilidad del catalizador másico 80%Cu en la RGA a 200°C	47
<b>Figura N°18:</b>	(a) Conversión del catalizador 60%Cu/Zn/Al a tres niveles de temperatura en la RGA, (b) Estabilidad del catalizador 60%Cu/Zn/Al a tres niveles de temperatura en la RGA	49
<b>Figura N°19:</b>	(a) Influencia del flujo de metanol en la conversión con el catalizador másico 30% en la RDM, (b) Estabilidad del catalizador másico 30%Cu en la RDM	50
<b>Figura N°20:</b>	(a) Estabilidad del catalizador másico 60%Cu en la RDM, (b) Influencia del flujo de metanol en la conversión catalizador másico 60% en la RDM	51
<b>Figura N°21:</b>	(a) Influencia del flujo de metanol en la conversión con el catalizador 60%Cu/Zn/Al en la RDM, (b) Estabilidad del catalizador 60%Cu/Zn/Al en la RDM	53

## INTRODUCCIÓN

La tendencia mundial de minimizar el impacto ambiental que causa el uso de los combustibles fósiles como fuentes de energía, ha incrementado el interés sobre el desarrollo de fuentes alternas de producción. En la actualidad las fuentes alternas más estudiadas son las celdas de combustible de hidrógeno por ser menos contaminantes que los motores de combustión interna.

La viabilidad comercial de las celdas de combustibles radica básicamente en los procesos involucrados para la producción del hidrógeno y en el desarrollo de membranas catalíticas que resistan mejor la desactivación por el monóxido de carbono. En automóviles, la fuente preferida de hidrógeno, para la generación de energía eléctrica usando celdas electrolíticas de membrana, como sustitutas de los motores de combustión interna, son hidrocarburos livianos que al reformarse con vapor de agua producen hidrógeno y CO.

La fuente más usada como combustible ha sido históricamente el gas licuado de petróleo (LPG) el cual, a diferencia del metano, tiene la ventaja de ser subcrítico haciendo de esta forma factible su almacenaje en bombonas resistentes a la presión. Los alcoholes en cambio representan una solución al problema ya que a la temperatura ambiente son líquidos estables. El metanol, en particular, es un producto ampliamente comercializado, con un gran parque industrial para su producción, siendo más fácil de distribuir y almacenar que el LPG.

El empleo del metanol como fuente combustible para la producción de hidrógeno se basa en la descomposición catalítica del mismo dando lugar a la producción de hidrógeno y monóxido de carbono. Sin embargo, como éste último es un veneno para las membranas catalíticas, y dañino para la salud, es necesario eliminarlo.

Este trabajo se enmarca en la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de metanol, la cual se lleva a cabo en presencia de catalizadores a base Cobre y Zinc, en condiciones de baja temperatura [200-400]°C produciendo CO e H<sub>2</sub>. El CO producido debe ser eliminado por ser contaminante ambiental y veneno para las celdas de platino. Una reacción que parece muy conveniente para lograr este

propósito es, la reacción catalítica conocida como de Gas de Agua, en la que el CO reacciona con  $\text{H}_2\text{O}$ , formando  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ . Esta reacción, con los catalizadores apropiados, se puede llevar a cabo a bajas temperaturas  $[150-300]^\circ\text{C}$  o a altas temperaturas  $[300-600]^\circ\text{C}$ . Por razones económicas y tecnológicas interesa trabajar a bajas temperaturas; por lo tanto en este trabajo se tratará de desarrollar catalizadores activos en el rango de baja temperatura, los cuales en general se basan en el uso de óxidos de Cobre y Zinc.

Esta investigación, llevada a cabo en el Laboratorio de Refinación de la Escuela de Ingeniería Química de la U.C.V., busca ser una contribución en la optimización de la producción de hidrógeno necesario para las celdas de combustibles a partir del metanol, siendo a la vez una contribución a la generación de energía más limpia usando una fuente alterna al uso directo de combustibles fósiles.

En esta investigación se sintetizarán catalizadores en base a óxidos Cu-Zn, los cuales son activos en el rango de baja temperatura, y se evaluará su actividad en la reacción de gas de agua y de descomposición de metanol.

Este trabajo especial de grado presenta tres capítulos; Capítulo I: Revisión Bibliográfica, Capítulo II: Metodología Experimental, Capítulo III: Análisis y discusión de resultados, adicionalmente a estos capítulos se presentan las conclusiones y recomendación.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Uno de los grandes retos de la humanidad para el presente siglo es el desarrollo de fuentes energéticas cuyo uso altere lo menos posible el equilibrio ambiental. La crisis petrolera de los años 1970 atrajo forzosamente la atención hacia fuentes alternativas de energía. Sin embargo, fue la contaminación atmosférica, que ha causado el uso de combustibles fósiles, la que reforzó en gran medida el interés por dichas fuentes.

Una de ellas, para cuyo desarrollo se ha dedicado un considerable esfuerzo durante las últimas décadas, es la celda de combustible de hidrógeno. En ellas se hace reaccionar hidrógeno con oxígeno en una celda electroquímica donde la energía química almacenada en el combustible es convertida directamente en electricidad. En dicha celda el combustible reacciona en el ánodo mientras que los oxidantes reaccionan en el cátodo, y permiten obtener energía a partir de combustibles como: metano, gasolina, nafta, metanol, entre otros, de los cuales el más conveniente es el hidrógeno, por su alto rendimiento y combustión limpia.

El uso directo de hidrógeno gaseoso como combustible para celdas destinadas a sustituir los motores de combustión interna resulta poco práctico, por lo que se han desarrollado variantes que recurren al uso de hidrocarburos livianos. De los diferentes tipos de celdas desarrolladas la más prometedora para su uso como sustituto de máquinas de combustión interna y externas, es la de Membrana Electrolítica de Polímeros (MEP). El hidrógeno que estas celdas necesitan, se obtiene del metanol por vía de descomposición catalítica, la cual genera entre otras cosas CO, cuyo contenido debe bajarse a menos de 10-20 ppm a fin de evitar el envenenamiento de los electrodos de platino. Para ello, se usan básicamente dos técnicas: una de adsorción selectiva y otra de conversión catalítica.

Este trabajo se enmarca en la descomposición catalítica de metanol para la producción de hidrógeno, y por la conversión catalítica de monóxido de carbono por la reacción de gas de agua. Esta última tiene un doble propósito: a) Eliminar el CO producido por la primera reacción evitando así el envenenamiento de los electrodos de las celdas de combustible, y b) Maximizar la producción de hidrógeno,

transformando el CO producido por la primera reacción en hidrógeno y CO<sub>2</sub> por reacción con agua.

La reacción de descomposición de metanol (RDM),

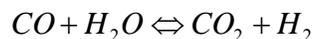


es endotérmica y como hay un aumento de número de moles es favorecida trabajando a bajas presiones. La reacción inversa, con los catalizadores apropiados y trabajando a altas presiones, es la que se utiliza comercialmente para la producción de metanol. Los catalizadores actualmente en uso activan la reacción a temperaturas relativamente altas, las cuales junto con las presiones necesarias para conseguir una conversión por paso económicamente aceptable, representan un reto tecnológico importante.

Es sabido que los catalizadores no modifican el equilibrio y que por lo tanto un catalizador que active la reacción a relativamente bajas temperaturas servirá para ambos propósitos: producción de hidrógeno a bajas temperaturas y bajas presiones, y la producción de metanol a altas presiones pero considerablemente más moderadas que las actualmente usadas.

Los catalizadores a base Cu/ZnO son capaces de activar la RDM a bajas temperaturas, en el rango entre 220 y 400°C. Su desarrollo permitirá bajar los costos de producción del metanol que se propone como combustible, pero también permitiría trabajar a niveles de temperatura bajos beneficioso para la optimización energética en las celdas de combustibles.

Ahora, al producir hidrógeno por descomposición de metanol se produce una tercera parte en volumen de CO que debe eliminarse. Para ello se utiliza la reacción de gas de agua (RGA),



que es levemente exotérmica y prácticamente insensible a la presión. En consecuencia su equilibrio se desplaza hacia los productos a medida que la temperatura baja, y lo ideal sería poder llevar a cabo esta reacción simultáneamente

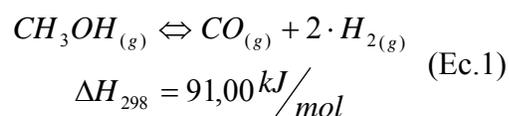
con la de descomposición de metanol sobre un mismo catalizador. Sin embargo para optimizarla se lleva a cabo usando dos reactores en serie: El primero usa los catalizadores denominados de alta temperatura en el rango [300-600]°C, y el segundo los de baja temperatura en el rango [150-300]°C. Los primeros han recibido una considerable atención y se cuenta con una buena selección de catalizadores útiles, mientras que los segundos, que serían más convenientes para su uso con celdas de combustible, se encuentran en una etapa de desarrollo y están recibiendo una considerable atención.

Algunos de los catalizadores propuestos para el reactor de baja temperatura son prometedores, pero necesitan ser mejorados para su uso en plantas. Un caso es el de los catalizadores basados en Cu-Zn.

Con este trabajo se pretende hacer una contribución desarrollando catalizadores CuO/ZnO que sean activos a la más baja temperatura posible, en la RDM y en la RGA, garantizando así la producción de hidrógeno por vía catalítica en la RDM, y la remoción del CO formado en esta misma reacción, proponiendo la remoción de este compuesto por vía catalítica con la RGA, ofreciendo como ventajas adicionales el uso del mismo tipo de catalizadores CuO/ZnO y la posibilidad de maximizar la producción de hidrógeno.

## ANTECEDENTES

La RDM, implementada comercialmente desde 1923, ha ganado nuevos campos de estudio en el desarrollo de fuentes alternas de energía como es la producción de hidrógeno para celdas de combustibles, como se muestra en la ecuación 1, tiene la ventaja de que produce dos moles de hidrógeno por cada mol de metanol alimentado.



La importancia que representa esta reacción para las celdas de combustible, es la de ser una forma viable de producir hidrógeno a partir de un combustible que es más fácil de distribuir y de almacenar que los hidrocarburos de bajo peso molecular. El metanol a temperatura y presión ambiente es un líquido, mientras que el metano por ejemplo, es supercrítico.

Un parámetro importante en la producción de hidrógeno por descomposición de metanol es el catalizador empleado. En el 2003 aparecieron estudios sobre la actividad de un catalizador binario Cu/ZnO derivado de precursores preparados por dos técnicas diferentes; oxalatos formado en micro emulsión e hidróxi-carbonatos formadas en solución. El estudio se basó en la oxidación parcial de metanol, pero mostraron un interesante descubrimiento, el cual fue la activación de la reacción de descomposición de metanol, indicado por la formación de monóxido de carbono. El catalizador de micro-emulsión mostró una considerable mayor actividad de combustión en la región de baja temperatura que el catalizador preparado en solución acuosa. En el primer caso, el oxígeno se convirtió rápidamente por la combustión de metanol, luego se inició la reformación con vapor, produciendo hidrógeno y disminuyendo lentamente el calor neto de reacción, por lo que se propone, una secuencia de reacción para la oxidación parcial sobre catalizadores en micro-emulsión, que consiste en la combustión consecutiva de metanol y reformado con

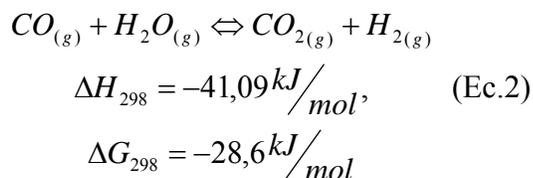
vapor, seguido de la descomposición cuando todo el oxígeno se ha consumido. El catalizador hidróxi-carbonato activa la reacción a una temperatura más elevada, produciendo hidrogeno directamente por oxidación parcial de metanol. Cuando los dos tipos de catalizadores fueron evaluados en la reacción de reformación con vapor, todos los catalizadores muestran la dependencia típica de la conversión de metanol de la temperatura. Sin embargo, hubo un cambio a baja temperatura a la que se alcanzó conversión completa de metanol, favorecida por el catalizador de hidróxi-carbonato. El hidrógeno se produjo de forma selectiva en todos los catalizadores, pero la formación de monóxido de carbono fue más pronunciada en los de micro-emulsión. Las diferencias en el comportamiento catalítico se basaron en las diferencias de la morfología del catalizador y el estado de valencia del Cu. (Agrell, J. et al., 2003)

En el 2004 se estudió el catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivado de un precursor de hidrotalcita en la reacción de reformación de vapor oxidativa de metanol (OSRM), con O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH = 0.12:1.1:1. Los resultados se compararon con los obtenidos en la reformación nano-oxidativa de vapor (MER) y en la oxidación parcial (POM) de metanol. Los catalizadores fueron de gran actividad para OSRM, a la conversión total de CH<sub>3</sub>OH entre 350-400°C con un GHSV = 0.6-1.2×10<sup>5</sup>h<sup>-1</sup>. También mostraron una alta selectividad, dando rendimiento de H<sub>2</sub> de 2,5 mol por cada mol de CH<sub>3</sub>OH, con la concentración de CO por debajo de 500 ppm. La actividad catalítica se incrementó con el aumento de la velocidad de calentamiento del precursor del catalizador. Alta selectividad también se observó en SRM, pero con baja conversión. La producción de CO se redujo fuertemente con la presencia de vapor de agua. La interacción catalizador-metanol se estudió mediante espectroscopia IR, donde se mostró la presencia de grupos metóxi adsorbidos, que se convirtieron en grupos formiato a altas temperaturas, y luego descompuesto en H<sub>2</sub> y CO en ausencia de O<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O, mientras que en su presencia, el CO fue probablemente oxidado a CO<sub>2</sub>, antes de la desorción, debido a la acción de especies de Cu (II). (Turco, M., et al., 2004)

Los estudios realizados con los catalizadores Cu/ZnO y Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, son un aporte para la reacción de descomposición de metanol, a pesar de que no fue evaluada

directamente en estos trabajos, queda evidenciada la capacidad de estos catalizadores en activarla a baja temperatura.

La RGA, conocida desde finales del siglo XVIII, tiene la ventaja de que al mismo tiempo de que reduce el contenido de CO produce hidrógeno adicional (ecuación 2)



Esta reacción en la actualidad vuelve a ganar importancia en la adecuación de la corriente de hidrógeno para celdas de combustibles. Por este motivo, se han llevado a cabo múltiples investigaciones, entre las que se pueden resaltar las siguientes:

En el 2003 se realizaron estudios con una serie de catalizadores de cobre preparados por el método de co-precipitación a partir de los nitratos de los metales Cu y Zn, con una relación de 2:1, y variando el tiempo de envejecimiento en el licor de precipitación. Todos mostraron actividad a temperatura ambiente y mostraron la importancia del control del tiempo de agitación en la preparación de los mismos. La mayor actividad fue la reportada por el catalizador preparado con un tiempo de envejecimiento de 165 min. Se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), mostrando que los precursores son sensibles al tiempo de envejecimiento, también se evidenció que el tiempo de envejecimiento influyó en la morfología del catalizador. Se observó alta actividad en catalizadores CuO/ZnO preparados con corto tiempo de envejecimiento, lo cual no es totalmente comprendido, pero parece que la gran dispersión CuO y ZnO, y la presencia de fases sólidas en la solución formada durante el proceso de envejecimiento son importantes en el método de preparación. (Taylor, S.H., et al., 2003).

En el 2006 se realizó un estudio que complementa los resultados de los catalizadores máxicos y soportados; empleando dos catalizadores uno binario Cu/ZnO y otro

ternario Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos catalizadores fueron preparados por precipitación homogénea (ph) usando hidrólisis de la urea. La estructura y la actividad para la RGA de estos catalizadores se estudiaron comparándolos con los preparados por coprecipitación (cp). Los precursores binarios contenían hidróxi-carbonados como fases de malaquita y auricalcita, mientras que, los precursores ternarios fueron compuestos por fases de hidrotalcita, malaquita y auricalcita en función de la composición del metal. Después de la descomposición térmica, ambos catalizadores poseían aparentemente CuO y ZnO como fase cristalina. Tras el pre-tratamiento de reducción con hidrógeno, se probaron los catalizadores en la reacción entre [150-300]°C. La actividad de los catalizadores por ph fue superior a la de los catalizadores por coprecipitación; el catalizador binario por ph-Cu/ZnO mostró mayor actividad que el ternario por ph-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, el área superficial fue mayor para el último que para el primero. Al parecer la actividad depende del área superficial del Cu metálico formado sobre la superficie de los catalizadores sintetizados por ph y una buena correlación fue observada entre el tamaño de partículas del Cu metálico y la energía de activación de la reacción. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren la formación de especies de Cu<sup>+</sup> como sitios activos en la frontera entre las partículas de Cu metálico y partículas de ZnO (Shishido, T., 2006).

En el 2007 se presentó un estudio sobre la influencia de soportes como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO, β-zeolita, y CeO<sub>2</sub>, en el comportamiento del catalizador Cu-ZnO. El catalizador de Cu-ZnO se sintetizó por el método convencional de impregnación, seguido por la reducción con H<sub>2</sub>. La actividad del catalizador Cu-ZnO para la RGA fue en gran medida influenciada por el tipo de soporte; los catalizadores de Cu-ZnO soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y CeO<sub>2</sub> mostraron gran actividad, mientras que los soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO y β-zeolita mostraron una menor actividad en el rango de temperaturas entre [423-523]K. El análisis de Difracción de Rayos X (DRX) demostró que las especies de cobre estaban altamente dispersas sobre los soportes usados en el estudio, a excepción del soportado en MgO. Los resultados de la Temperatura Programada de Reducción (TPR) de una serie de

catalizadores CuO-ZnO soportados, sugieren que la reductibilidad del CuO es uno de los factores importantes que controlan la actividad para la RGA (Yahiro, H., 2007).

Otro estudio importante realizado en el 2009, usaron el catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue preparado por el método de co-precipitación para el estudio de RGA. Estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad y estabilidad del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bajo continuas paradas y arranques, después de operar la RGA bajo condiciones estacionarias. El objetivo fue estudiar la desactivación del catalizador para los requerimientos cíclicos de parada y arranque de los sistemas móviles y de celdas de combustible residenciales. El catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado con una temperatura de calcinación de 450°C reportó la mejor actividad y estabilidad, con una disminución de la conversión de CO hasta un 12,8% después de tres ciclos de paradas y arranques. La desactivación del catalizador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es atribuido al bloqueo o deterioro del sitio activo Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. La remoción de las especies de hidróxi-carbonatos por calcinación en aire, seguido por la pre-reducción restaura la actividad en el estado estacionario en la RGA, Sin embargo, el catalizador regenerado sufrió una severa desactivación después de múltiples ciclos de parada y arranque (Guo, P., et al., 2009).

Todos los estudios realizados sobre la RGA son una contribución al desarrollo de catalizadores que brinden un mejor desempeño en la producción de hidrógeno a demás de que brindan información de todas las variables involucradas en el desempeño del catalizador, es por ello que con esta información se plantea mejorar el catalizador para la producción de hidrógeno, comparando diferentes relaciones de los metales y evaluar la importancia del soporte de alúmina, bajo distintos niveles de temperatura en el rango de baja temperatura [150-300]°C.

## **OBJETIVOS**

En esta sección se presentan los objetivos generales y específicos en la que se basó esta investigación

- **OBJETIVO GENERAL**

Desarrollo de catalizadores para la producción de Hidrógeno a partir de Metanol.

- **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

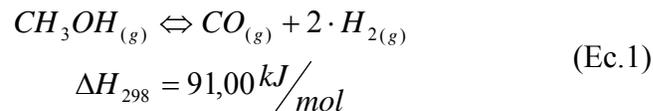
- Montaje y puesta a punto del sistema para llevar a cabo la reacción.
- Sintetizar catalizador base CuO/ZnO, con diferentes composiciones de CuO 30%, 60%, 80% y 100%.
- Evaluar los catalizadores de diferentes composiciones de CuO para la producción de Hidrógeno en la reacción de descomposición de metanol y reacción de gas de agua.
- Sintetizar los catalizadores másico Cu/ZnO y soportado Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y comparar su comportamiento en la producción de Hidrógeno en la reacción de descomposición de metanol y reacción de gas de agua.
- Evaluar los catalizadores sintetizados a diferentes niveles de temperatura en el rango de baja temperatura [150-300]°C, en la reacción de gas de agua.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados mediante análisis de Absorción Atómica, Difracción de Rayos-X y Microscopía electrónica de barrido.

## CAPITULO I

### REVISION BIBLIOGRÁFICA

#### I.1 REACCIÓN DE DESCOMPOSICION DE METANOL (RDM)

La RDM, implementada comercialmente desde 1923, ha ganado nuevos campos de aplicación en el desarrollo de fuentes alternas de energía, como es la producción de hidrógeno para celdas de combustibles. Tiene la ventaja de que produce dos moles de hidrógeno por cada mol de metanol alimentado (ecuación 1),



La producción catalítica de hidrógeno por reformación de vapor de metanol, es una opción atractiva para su uso en la producción descentralizada de energía eléctrica limpia mediante celdas de combustible basadas en el uso de electrodos de polímero (SPFC).

La reacción de descomposición de metanol mostrada en (Ec. 1) es una reacción reversible y endotérmica, por lo tanto favorecida con el aumento de la temperatura, y que transcurre con un aumento en el número de moles.

La inversa de esta reacción fue implementada en 1923 para la síntesis de metanol, y para tal propósito se ve favorecida con la disminución de la temperatura y la elevación de la presión de trabajo. Sin embargo la conveniencia termodinámica se ha visto severamente afectada porqué, con los catalizadores disponibles, la reacción se activa a temperaturas relativamente altas, obligando en consecuencia al uso de presiones elevadas para aliviar el efecto del equilibrio. La primera tecnología comercializada fue la de BASF en 1923, empleando como catalizador  $ZnO-Cr_2O_3$ , hidrogenando monóxido de carbono CO a metanol con un rango de presión entre 240-300bar y un rango de temperatura entre 350-400°C, en el proceso con este

catalizador también se produce metano y otros hidrocarburos ligeros con una selectividad entre 2-5%. En 1960 apareció una mejora significativa con el empleo de catalizadores Cu/ZnO, que permitieron llevar a cabo la reacción a menor presión 60-80bar, y a menor temperatura 250-280°C. La activación de la reacción a una temperatura más baja no solo significó un ahorro energético sino que también suprimió la producción de hidrocarburos ligeros.

Como sabemos, los catalizadores no modifican el equilibrio termodinámico, de modo que conseguir catalizadores que activen la reacción a temperaturas más bajas favorecería dentro de ciertos límites a ambos propósitos: síntesis de metanol y producción de hidrógeno mediante su descomposición. La diferencia sería la presión de trabajo para cada uno de esos usos.

### **I.1.1 Mecanismo de Reacción y Cinética de la RDM**

Estudios realizados en catalizadores de Cu/ZnO muestran indicios que el metanol es adsorbido sobre el catalizador de forma disociativa. Grupos metóxi son formados aparentemente por adsorción sobre los sitios activos (asociados a especies de Cu), y sobre regiones inertes en la superficie del catalizador (asociados en catalizadores soportados a la alúmina). Parte de estos grupos metóxi, se localizan cerca o sobre sitios de cobre, los cuales son transformados fácilmente a especies formiato (Turco, M., et al., 2004).

### **I.1.2 Termodinámica de la RDM**

La reacción de descomposición de metanol es levemente endotérmica, por lo que se ve desfavorecida a bajas temperaturas. Sin embargo tiene la ventaja de que transcurre con un aumento de número de moles y por lo tanto se la puede utilizar a bajas presiones, siendo este un hecho importante para la reducción de costos operativos.

## **I.2 REACCIÓN DE GAS DE AGUA (RGA)**

La RGA presentada en la ecuación (I.2), es un antiguo proceso industrial en el que a partir de vapor de agua y monóxido de carbono se produce hidrógeno y dióxido de carbono. La reacción es reversible y exotérmica. Para las celdas de combustible la RGA es importante para la reducción del contenido de CO que es un veneno para los electrodos. En la mayoría de los diseños se pretende que la RGA reduzca la concentración de CO a un valor menor del 1%. Esta reacción es muy conveniente ya que tiene dos ventajas: la reducción de la concentración de CO, y la producción de un mol de H<sub>2</sub> por cada mol de CO convertido.

La RGA es una reacción levemente exotérmica que, dependiendo de las condiciones de operación, está termodinámicamente limitada. La constante de equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura. Así, si la temperatura de operación fuera la temperatura ambiente, la constante de equilibrio es lo suficientemente elevada como para que pueda suponerse como irreversible. Lamentablemente, a estas temperaturas la reacción está congelada. Para superar esta situación no queda otra alternativa que aumentar la temperatura de reacción, pero al disminuir sustancialmente el valor de la constante de equilibrio, la restricción termodinámica se hace importante. La solución al problema sería conseguir catalizadores capaces de activar la reacción a la menor temperatura posible y conveniente. Este trabajo puede encuadrarse bien dentro del problema presentado: producir catalizadores capaces de activar la reacción a la menor temperatura posible.

Las limitaciones termodinámicas son compensadas llevando a cabo la reacción en múltiples etapas adiabáticas con inter-refrigeración para mantener la temperatura al menor nivel posible, compatible con el catalizador que se utilice. En general en la primera etapa se usa temperaturas entre [300-600]°C, y en la segunda temperaturas más bajas, en el rango comprendido entre [150-300]°C. Este esquema puede en general requerir diferentes catalizadores. Comercialmente los catalizadores a base de hierro son empleados para la condición de alta temperatura y los preparados a base de Cu para la condición de baja temperatura.

Para la condición de alta temperatura se emplea como catalizador una combinación típica de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con óxido de cromo con una composición de 55% en peso de Fe y 6% en peso de Cr. Este catalizador es típicamente preparado a través de un proceso de precipitación en forma  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Callaghan, C.A., 2006, Lei Y., 2005). La temperatura máxima en la que se lleva a cabo la reacción debe estar entre [530-550] °C. El tiempo de contacto típico con el catalizador es aproximadamente entre 3 y 9 segundos a presiones normales.

Para condiciones de baja temperatura se emplea un catalizador de cobre con óxido de zinc soportado en alúmina, debido a la estabilidad que presenta para las condiciones de reacción. El cobre permanece activo a temperaturas tan bajas como 200°C, y el óxido de zinc ofrece protección para el cobre por envenenamiento con azufre. La composición típica del catalizador antes de la reducción es [32-33]% en peso de  $\text{CuO}$ , [34-53]% en peso de  $\text{ZnO}$  y [15-33]% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La reducción del  $\text{CuO}$  es altamente exotérmica por lo que no se debe sobrepasar de temperaturas entre [220-230] °C (Callaghan, C.A., 2006). En todo caso el objetivo deseable sería desarrollar un catalizador capaz de activar la reacción a temperatura ambiente, pero mientras no se consiga es tratar de bajar la temperatura a la cual pueden operar los que actualmente se conocen.

### **I.2.1 MECANISMO DE REACCIÓN Y CINÉTICA**

La RGA ha sido ampliamente investigada, y se han desarrollado modelos para predecir el comportamiento de la reacción usando los catalizadores más empleados, como son los preparados a base de hierro y cobre. Como resultado de estas investigaciones se pueden generalizar cuatro mecanismos de reacción: (1) redox (Mars Krevelen), (2) de formación, (3) asociativo y (4) vía carbonato (Callaghan, C.A., 2006).

El primer mecanismo implica una oxidación sucesiva por adsorción del oxígeno del agua y reducción de la superficie reactiva del catalizador por el  $\text{CO}$ , el cual se oxida a  $\text{CO}_2$ . En el segundo mecanismo el agua absorbida se disocia a un grupo hidroxilo y

un hidrógeno atómico, ambos absorbidos. El grupo hidroxilo entonces se combina con el monóxido de carbono adsorbido para formar formiato que eventualmente se descompone en dióxido de carbono e hidrógeno. Por último, en el mecanismo asociativo el agua adsorbida se disocia en un OH adsorbido e hidrógeno atómico. El hidroxilo adsorbido se combina con CO adsorbido produciendo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Además de los mecanismos redox, de formación y asociativo, los investigadores han propuesto también que la reacción pueda realizarse a través de un mecanismo de carbonato.

### **I.2.2 TERMODINAMICA DE LA RGA**

La RGA es una reacción termodinámicamente limitada a altas temperaturas debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. Esto quiere decir que la conversión de CO se ve favorecida a bajas temperaturas, pero lamentablemente está limitada por problemas de barreras energéticas (Chen, W., et al., 2008). Como en la reacción no hay cambios de número de moles, la presión no ejerce un efecto termodinámico significativo sobre la conversión de CO (Fujita S., 2001), por lo que no es considerada para efectos operativos.

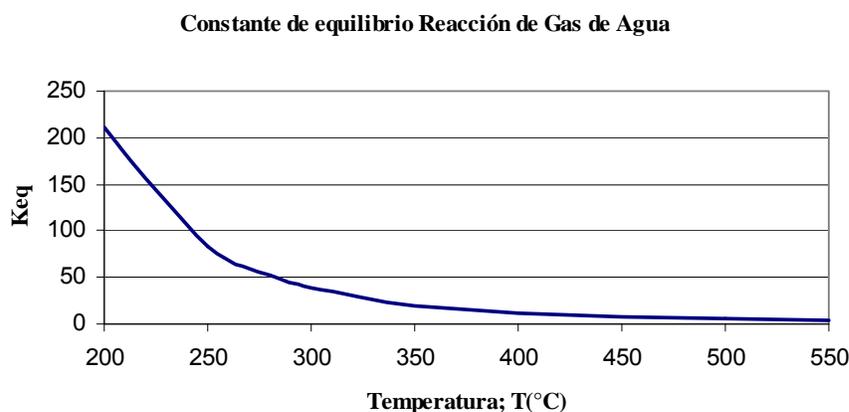
La constante de equilibrio  $K_{eq}$  para reacciones en fase gaseosa donde los componentes se comportan como gases ideales está relacionada con las composiciones de equilibrios [1], como se muestra en la siguiente ecuación 4:

$$K_{eq} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{X_{CO_2} \cdot X_{H_2}}{X_{CO} \cdot X_{H_2O}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec.3})$$

Una expresión propuesta por Chinchén et al, (1988), para la constante de equilibrio de la RGA es la siguiente:

$$\ln K_{eq} = \frac{56935}{T} + 1,077 \cdot \ln T + 5,44 \times 10^{-4} \cdot T - 1,125 \times 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (\text{Ec.4})$$

La termodinámica de la reacción, muestra que la restricción del equilibrio se hace menos significativa a bajas temperaturas, altas concentraciones de agua y bajas concentraciones de hidrogeno. En la FiguraN°1 se muestra, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura para la RGA.



**Figura N°1:** Influencia de la temperatura en la RGA; constante de equilibrio (TWIGG, M. V., et al).

### **I.3 VARIABLES DEL PROCESO QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA**

#### **I.3.1 Tiempo de residencia**

Chen, W., et al. (2008), realizaron estudios para determinar la influencia del tiempo de residencia sobre la RGA. Realizó experimentos utilizando cinco longitudes de lecho: 2cm, 4cm, 6cm, 8cm y 10cm, a una temperatura de de 400°C para los catalizadores de alta temperatura y de 200°C para los de baja temperatura. Para ambas condiciones se fijo una relación de CO/vapor de 1/4. Los catalizadores empleados se resumen en la Tabla N°1.

**Tabla N°1:** Área superficial y componentes principales de los catalizadores

Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Composición (%m)
Catalizador de alta temperatura	62.730	FeO: 86-92 CrO: 6,0-10 CrO <sub>3</sub> : 0,1-2,0 CuO: 1,5-2,1
Catalizador de baja temperatura	59.369	CuO: 40-44 ZnO: 44-49 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 7,0-13

\* Chen, W., et al. (2008)

El estudio del tiempo de residencia en un reactor está relacionado con los costos operativos, ya que este parámetro determina la cantidad de catalizador en el reactor. En la evaluación de las diferentes longitudes de lecho catalítico en el reactor se obtuvo para las longitudes de lecho de 2cm, 4cm, 6cm, 8cm y 10cm una conversión de CO de 22,8%, 54%, 64%, 81,6% y 83,5% respectivamente. Para reconocer la influencia de la longitud de lecho o tiempo de residencia, en el desempeño de la RGA, Chen, W., et al. (2008) establecieron como indicador la eficiencia relativa del desempeño (RIE), definida por la siguiente ecuación:

$$RIE(\%) = \frac{\text{conversión}CO_e - \text{conversión}CO_0}{\text{conversión}CO_0} \cdot 100\% \quad (\text{Ec.5})$$

La RIE permite establecer cuantitativamente el rendimiento entre la conversión de una longitud de lecho y otra. En la condición de baja temperatura cuando se incrementa la longitud del lecho de 2cm a 4cm, la RIE es de 55%, que es mucho menor que la obtenida para el mismo incremento a la condición de alta temperatura. Al igual que en la condición de alta temperatura, cuando se incrementa la longitud del lecho de 8cm a 10cm, la RIE es muy baja reportando un valor en esta condición de 3%, a pesar del incremento en la conversión de CO, lo cual no justifica el gasto en cantidad de catalizador.

### **I.3.2 Temperatura de reacción**

Según lo reportado por Chen, W., et al. (2008), en los estudios realizados sobre el desempeño de la RGA con la variación de la temperatura de reacción, en las condiciones de alta [300-500]°C y baja temperatura [120-400]°C, fijando la relación de CO/vapor en  $\frac{1}{4}$ , y empleando los catalizadores presentados en la Tabla N°1, determinaron que a la condición de baja temperatura la reacción se rige por su equilibrio termodinámico, a diferencia que a la condición de alta temperatura que se rige por la ley de Arrhenius, y los resultados sugieren que la temperatura óptima es de 200°C.

Chen, W., et al. (2008), obtuvo la temperatura de 200°C como la óptima, lo que sugiere esta temperatura como óptima para la condición de baja temperatura, siendo esta una comparación cualitativa debido a la diferencia de los catalizadores empleados en cada trabajo. En la investigación llevada a cabo por Guo, P., et al. (2009), también se comprobó dependencia de la actividad del catalizador con la temperatura, obteniendo la mayor actividad a 300°C. Además, introdujeron un factor íntimamente relacionado con la actividad, que es su dependencia con la temperatura de calcinación del catalizador, debido a que no se cuenta con datos de la influencia de la temperatura de calcinación en otros trabajos.

### **I.3.3 Relación CO/vapor**

Chen, W., et al. (2008), estudiaron la influencia de la relación CO/vapor sobre el comportamiento de la RGA, empleando relaciones entre  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{8}$  para la condición de alta y baja temperatura. Observaron, entre otros aspectos, que para la relación de CO/vapor de  $\frac{1}{2}$ , el efecto de la temperatura no es muy significativo en cuanto a la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, a diferencia que para la relación de  $\frac{1}{8}$ , la producción de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> si se promueve significativamente con el incremento de la temperatura de reacción. En base a los resultados obtenidos se obtiene que se debe trabajar en valores de la relación CO/vapor mayores a  $\frac{1}{4}$ .

## **I.4 VARIABLES DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN QUE INFLUYEN EN LA ESTABILIDAD Y DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES**

### **I.4.1 Temperatura de calcinación**

Guo, P. et al. (2009), estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad y estabilidad del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bajo condiciones de paradas y arranques continuos, después de operar la RGA bajo condiciones estacionarias. El objetivo fue estudiar la desactivación del catalizador para los requerimientos cíclicos de parada y arranque de los sistemas móviles y de celdas de combustible residenciales. Los catalizadores se prepararon por el método de co-precipitación, con una relación molar Cu:Zn:Al de 1:0,8:0,2, empleando diferentes temperaturas de calcinación (350, 450, 550 y 650°C), cargando 0,2g del catalizador calcinado (60-80mesh) en un reactor de cuarzo, llevando a cabo la reducción con un gas de 15 vol.% CO en N<sub>2</sub>, y con una rampa de calentamiento de 5°C min<sup>-1</sup> hasta 300°C por una hora. La dependencia de la actividad con la temperatura fue evaluada en el rango de [150-300]°C con una velocidad espacial de 30.000 h<sup>-1</sup>, y una temperatura de condiciones estacionarias de 250°C. Bajo estas condiciones y realizadas todas las pruebas, obtuvieron la mayor actividad con el catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura de reacción de 300°C, y la mejor estabilidad a la temperatura de calcinación de 450°C.

Estudios relacionados con el desempeño del catalizador base Cu-Zn, muestran la dependencia que existe con la temperatura de calcinación (Fujita S., 2001) y (Yang, J., 2004). Además de hacer un aporte sobre el desempeño de este catalizador, también aportan un nuevo parámetro de estudio para el desempeño del mismo, como es la condición de reducción estudiada por (Fujita, S., et al., 2001).

### **I.4.2 Soporte**

El catalizador a base Cu-Zn tiene amplia versatilidad en sus aplicaciones industriales, lo que hace de este catalizador un objeto de estudio para mejorar su desempeño. Su uso en la RGA ya sea en reformación o en síntesis de metanol, se lleva a cabo

típicamente con el soporte de alúmina (Lange, J.P., 2001). La importancia que toman los soportes en este catalizador se relaciona con la creación de un área superficial que se traduce en una mayor actividad y mejor selectividad. Son muchos los estudios realizados que demuestran que el soporte de catalizador es un factor importante en el desempeño del catalizador (Nishida, K., 2009), (Pradhan, S., 2009) y (Yahiro, H., 2007), aunque algunos demuestran que el catalizador de base Cu-Zn, sintetizado por precipitación homogénea reporta un excelente desempeño sin soporte.

## **I.5 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

A fin de facilitar la interpretación de los resultados es importante caracterizar los catalizadores. A continuación se hace una breve descripción de las técnicas que se aplicarán. Las mismas permiten conocer las características físico-química en las que se encuentran los catalizadores.

### **I.5.1 Absorción atómica (AA)**

Es una técnica de análisis instrumental que proporciona la composición elemental del catalizador analizado, y presenta como ventaja que la determinación se realiza aún en presencia de otros elementos. La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la medida de la emisividad, la cual según la Ley de Lambert y Beer establece que es directamente proporcional a la concentración. (Skoog, 2007).

### **I.5.2 Superficie específica por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET)**

El método BET permite determinar el área superficial específica por adsorción física de una capa monomolecular de nitrógeno sobre el catalizador. El fenómeno de adsorción se produce por la acción de las fuerzas de Van Der Waals (enlaces tipo dipolo-dipolo, London, etc.). Si el procedimiento se extiende hasta el llenado de los poros y luego se hace una desorción se observa un fenómeno de histéresis conocido como isoterma de Kelvin que permite determinar la distribución de tamaño de poro.

Nos limitaremos a la determinación del área superficial que en cierto modo representa la superficie expuesta a los reactivos (Skoog, 2007).

### **I.5.3 Difracción de rayos X (DRX)**

Esta técnica permite identificar la formación de estructuras cristalina las cuales se pueden identificar mediante la identificación de los picos característicos de reflexión de los RX aplicados. También permite determinar el grado de pureza y/o cristalinidad del catalizador, mediante la comparación de la intensidad de las líneas de difracción de la muestra problema con una muestra patrón tomada como referencia. (Skoog, 2007).

### **I.5.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Es una técnica que permite visualizar la textura, tamaño y forma, además de elementos químicos que componen la muestra de catalizador. Esta técnica consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones muy estrecho, produciendo grandes variaciones de la intensidad del haz de electrones secundarios que salen de la superficie de la muestra ocasionado por pequeñas variaciones en la topografía de la superficie (Skoog, 2007).

## CAPITULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Este capítulo presenta los procedimientos, equipos, instrumentos, materiales e insumos requeridos para el desarrollo y el alcance de los objetivos de este trabajo especial de grado.

#### II.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este trabajo de investigación se empleó un catalizador Cu/ZnO para operar en el rango de temperatura comprendido entre [150–250]°C, el cual fue sintetizado por co-precipitación (Muhamad, E.N., 2008), en los laboratorios de la Escuela de Química – Facultad de Ingeniería de la U.C.V. El catalizador CuO/ZnO se sintetizó con diferentes relaciones de los metales, empleando 30%, 60% y 80% en masa de cobre y balance en Zn.

##### II.1.1 Síntesis del catalizador másico CuO/ZnO

Para este trabajo de investigación fue empleado el método convencional de co-precipitación (Muhamad, E.N., 2008). A continuación se describe como ejemplo el procedimiento para sintetizar 1,0 g del catalizador CuO/ZnO con la relación de 80% de Cobre y balance en Zinc:

1. Disolver 1,14g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 3,14g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 300ml de agua destilada, emplear un beaker de vidrio de 1000ml, calentar en un baño de agua y mantener la temperatura en 70°C, con agitación continua de 150 rpm.
2. Mezclar la solución de los nitratos con calentamiento, mantener la agitación para disolver los cristales.
3. Mantener la solución acuosa con agitación, la temperatura en 70° y el ph en 7.0 por 165 minutos (Taylor, S.H., et al. 2003) para envejecer la solución. Si es necesario reponer el agua destilada.

4. Pasado el tiempo detener la agitación y recuperar el precipitado por filtración al vacío.
5. Luego, lavar el sólido filtrado con agua desmineralizada caliente entre 70 y 80°C para remover residuos iónicos.
6. Secar el sólido en un horno con temperatura en 120°C en un tiempo comprendido entre 12 y 20h.
7. Luego, triturar y tamizar el sólido en partículas pequeñas, entre 180 y 354µm, para luego calcinarse en un reactor con flujo de aire sintético de 40 ml/min hasta 500°C manteniendo esta temperatura durante 3 horas, esta calcinación, se llevo a cabo con una rampa de calentamiento de 1°C/min, con dos estaciones a los 120°C manteniendo por 3 horas y 300°C manteniéndola por 2 horas en flujo de aire, de esta forma aseguramos la eliminación de todo el agua contenida en el catalizador y una correcta calcinación del mismo.

### **II.1.2 Síntesis del catalizador soportado CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Para este trabajo de investigación fue empleado el método convencional de co-precipitación descrito en la sección anterior, con la diferencia que una vez realizadas las pruebas catalíticas, y evaluado el desempeño de los catalizadores másicos tomando como referencia la actividad, se tomo la relación másica entre los metales con mayor actividad, y se sintetizo empleando un soporte de alúmina a partir de los nitratos de estos metales. Para ello se debe seguir la siguiente metodología:

- Preparar mediante co-precipitación precipitados de Cobre, Zinc y Alúmina, una vez precipitadas, mezclar y dejar envejecer por 165min, manteniendo el ph en 7,0, y la temperatura de envejecimiento en 60°C.
- Una vez pasado el tiempo de envejecimiento, filtrar al vacío, secar y calcinar, bajo las mismas condiciones descritas en la sección II.1.3.

### **II.1.3 Pre-tratamiento del catalizador (Activación)**

La reducción del catalizador es un paso importante para el catalizador base de Cobre ya que debe reducirse de CuO a Cu, llevando así al Cobre a su estado activo para llevar a cabo las reacciones de gas de agua y descomposición de metanol.

#### **Procedimiento general de reducción del catalizador CuO/ZnO:**

- Primero se carga en el reactor con el catalizador que se vaya a utilizar y luego se instala en el equipo. Ver Figura N°2.
- Luego pasar el flujo de gas nitrógeno como gas de purga por el lecho catalítico con un flujo de 40ml/min por 10 minutos a temperatura ambiente, para purgar el oxígeno del sistema.
- Transcurrido los 10 min, reemplazar el gas de purga por un gas reductor Hidrógeno con un flujo de 10ml/min y nitrógeno con un flujo de 40ml/min.
- Una vez se verifiquen los flujos de los gases, calentar el lecho catalítico hasta 120°C con una tasa de calentamiento de 2°C/min, manteniendo esta temperatura por 2 horas, para retirar toda la humedad de la superficie del catalizador.
- Luego, incrementar la temperatura hasta 220°C con una tasa de calentamiento de 2°C/min y mantener por 3hr.
- Transcurrido el tiempo, se incrementa la temperatura hasta 300°C con una tasa de calentamiento de 2°C/min y se mantiene a esta temperatura por 4 horas.

### **II.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS CATALIZADORES**

La caracterización de los catalizadores empleados en este trabajo, se llevo a cabo con las técnicas disponibles y descritas en la sección I.5 de este trabajo, y se mencionan a continuación:

- Absorción atómica (AA) (Laboratorio INGEOMIN).

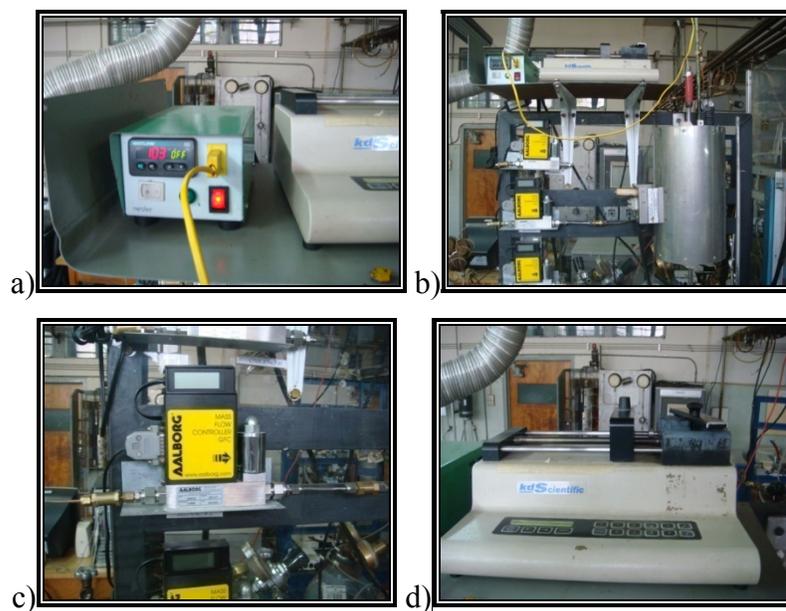
- Superficie específica por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (Laboratorio INGEOMIN).
- Difracción de rayos X (DRX) (Laboratorio INGEOMIN).
- Microscopia electrónica de barrido (MEB) (Laboratorio INGEOMIN).

### **II.3 DISEÑO Y MONTAJE DEL SISTEMA CATALÍTICO**

Esta etapa se llevó a cabo siguiendo la siguiente metodología: (1) Estudio y diseño de tecnologías existentes para la RGA y RDM, (2) Inventario de los equipos y materiales disponibles, y (3) Montaje e instalación de equipos de medición, control y análisis.

#### **II.3.1 Estudio y diseño del sistema de reacción**

El sistema diseñado para esta investigación cumple con la versatilidad de poder llevar a cabo dos reacciones catalíticas, la reacción de gas de agua y la reacción de descomposición de metanol. Los objetivos planteados en este trabajo, permitieron que el sistema de reacción de cada uno de los procesos tanto para la RGA como para la RDM, fuese el mismo ya que básicamente solo se manipularan flujos y temperaturas, los cuales pudieron ser acoplados bajo la misma configuración. En el caso de la temperatura de reacción, ésta fue controlada con un controlador de temperatura marca Watlow conectado a un horno de calentamiento o resistencia, como se muestra en la Figura N°2, y en el caso de los flujos, fueron manipulados por dos sistemas; en el caso de los gases, el flujo se controló y manipuló con válvulas eléctricas de control marca Allborg, (ver Figura N°2) y en el caso de los líquidos, el flujo se manipuló con una perfusora de líquidos marca KdScientific, mostrados en la Figura N°2.



**Figura N°2:** a) Controlador PID de temperatura, b)Controlador, termocupla y horno, c)Válvula eléctrica de control AALBORG, d)Perfusora de inyección de líquidos

En el estudio del sistema se evidencio la importancia de la medición de la presión en la cabeza de columna, medida con un manómetro (Ver Figura N°3), y las composiciones de los gases de salida, medidos con un cromatógrafo de gases HP6820, (Ver Figura N°4).

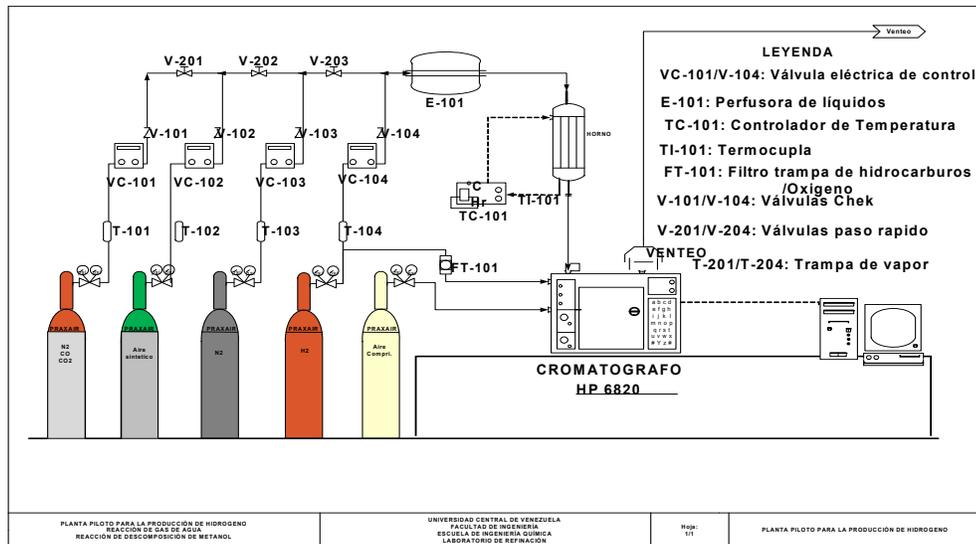


**Figura N°3:** a) Manómetro cabeza de columna



**Figura N°4:** a) Cromatógrafo HP modelo 6820

Basándose en heurísticas, en las variables del proceso y en los equipos e instrumentos necesarios para la medición, manipulación y control de estas variables, se presenta en la Figura N°5 el esquema del sistema catalítico diseñado.



**Figura N°5:** Esquema del sistema de reacción

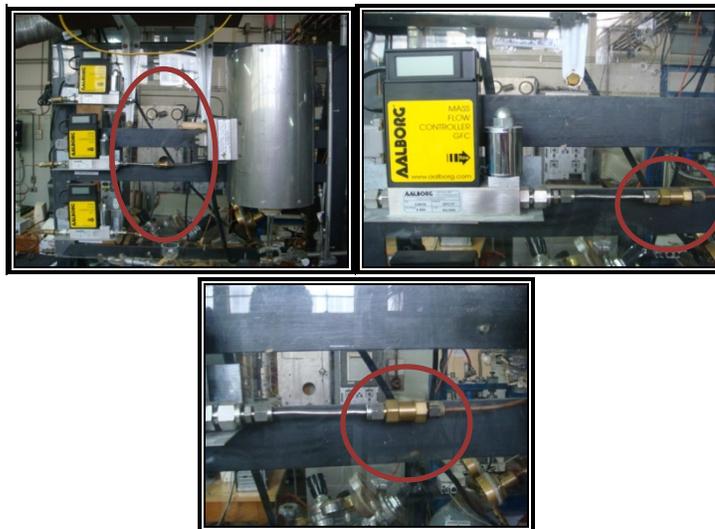
### II.3.2 Montaje e instalación de equipos de medición, control y análisis

En esta sección se realizó la instalación física del diseño del sistema catalítico, producto del estudio del sistema y de los equipos e instrumentos disponibles, para dar cumplimiento a los objetivos de este trabajo especial de grado.

Durante la fase de montaje se llevaron a cabo los siguientes procedimientos generales:

- Inspección y evaluación del espacio disponible.
- Instalación de los equipos de mayor tamaño como el horno, perfusora, cromatógrafo de gases y computador.
- Instalación de los equipos de menor tamaño como controladores de temperatura y flujo.
- Instalación de las tuberías y conexiones.
- Acoplamiento de todos los equipos, controladores, medidores y analizadores.
- Instalación del Software, de manejo del cromatógrafo en el computador.

Las tuberías y conexiones empleadas en esta instalación fueron de cobre con un diámetro de 1/8'', garantizando un flujo correcto en el sistema.



**Figura N°6:** Red de tuberías en el sistema catalítico

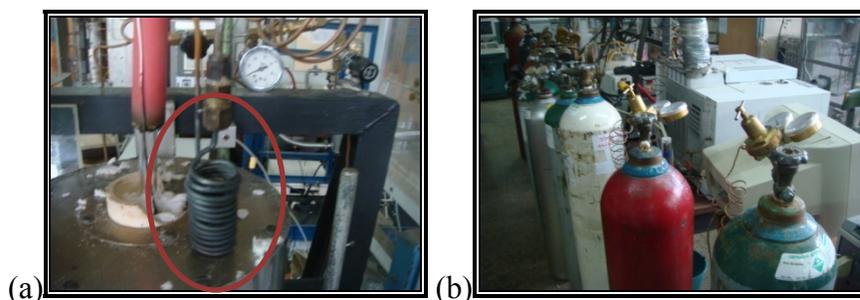
La perfusora se instaló en una base asegurando que quedara a la altura del punto de inyección por versatilidad y correcto funcionamiento de la misma. Se dispuso un punto de alimentación y mezcla entre los gases de alimentación al proceso y el líquido empleado, como se muestra en la Figura N°7. Se instaló un serpentín (Ver Figura N°8), el cual se encuentra ubicado dentro del horno precalentando el líquido previo a la entrada del reactor, de esta forma se aseguró que toda la muestra líquida inyectada se vaporizaran por completo antes de entrar en contacto con el catalizador.



**Figura N°7:** Sistema de inyección de reactivos líquidos

Posteriormente se instalaron las conexiones necesarias para acoplar el reactor de vidrio al sistema, de forma que éste se desmontara con facilidad para la carga y descarga de los diferentes tipos y volúmenes de catalizadores empleados, además de que este permite fijar el reactor en un sitio específico dentro del horno. Una vez que todos los reactivos pasen a través del reactor, la corriente de salida debe ser analizada en el cromatógrafo, por lo que se realizaron conexiones de tuberías de cobre que garantizaban que todo el efluente del reactor se llevara hasta el cromatógrafo, y luego de pasar por este, se descartaba el exceso, por redes de tuberías hasta el sistema de venteo. Una vez instalado el cromatógrafo como sistema de análisis, se realizó la conexión del sistema de adquisición de datos en el computador.

Luego, se realizó la conexión de los cilindros de gases al sistema catalítico, garantizando la independencia y seguridad en el suministro de los mismos desde los cilindros hasta el sistema, por lo que cada cilindro de gas cuenta con válvulas de manipulación y medida del inventario, además de válvulas de paso rápido por medidas de seguridad. (Ver Figura N°8.b).



**Figura N°8:** (a) Serpentín evaporador de líquidos, (b) Banco de gases

#### **II.4 PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA**

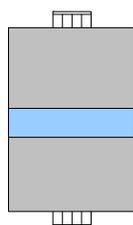
En esta sección se llevaron a cabo todos los procedimientos experimentales, para la verificación del correcto funcionamiento de todos los componentes y equipos que integran el sistema catalítico: calibración del cromatógrafo, conexión de tuberías, pruebas de fuga en las tuberías de gases, calibración de válvulas de control,

instalación del horno, termocupla y reactor, calibración del controlador de temperatura, e instalación de la perfusora de líquido y sistema de venteo.

La realización de la puesta a punto del sistema fue un paso importante en el desarrollo de esta investigación, ya que en esta etapa del trabajo, se llevaron a cabo una serie de pasos en los que se asegura la correcta medida, manipulación y control de las variables, asegurando la reproducibilidad de las experiencias realizadas.

Para la puesta a punto se realizaron pruebas de fuga de gases en el sistema, mediante el rocío de agua jabonosa en toda la red de tuberías y conexiones, esto se llevo a cabo con el suministro de nitrógeno al sistema, presurizando el mismo a dos niveles diferentes; 10psig y 40psig. A pesar de que la reacción se llevo a cabo a presión atmosférica, algunos de los gases empleados son tóxicos o explosivos por lo que las medidas de seguridad fueron rigurosas. Basado en lo anterior surgió la necesidad de evaluar el sistema de venteo, para asegurar la correcta extracción de los gases del efluente del sistema.

Otro aspecto importante en la puesta a punto fue la calibración de las electroválvulas de control ( $N_2$ , CO,  $H_2$ ), las cuales se ajustaron a funciones lineales. También se llevo la determinación de la zona isotérmica del Horno, mediante perfil de temperatura del mismo, dicha zona isotérmica está ubicada a los 17cm del horno en la zona axial, como se muestra en la Figura N°9.



**Figura N°9:** Zona isotérmica del horno o chaqueta de calentamiento

#### **II.4.1 Calibración del cromatógrafo**

Se cuenta con dos cromatógrafos de gases marca Hewlett Packard, modelos 4890 y 6820, los cuales fueron evaluados para determinar cuál de ellos resulta conveniente para esta investigación. Una vez determinado el cromatógrafo a usar, este se calibró,

con una muestra de todos los gases empleados en la reacción a través del cromatógrafo, con el fin de ajustar la mejor respuesta, y de esta forma establecer los tiempos de retención para la determinación de estos durante las pruebas catalíticas.

En el laboratorio de refinación se encuentran disponibles dos cromatógrafos Hewlett Packard modelos 4890 y 6820, debido al tiempo sin uso, y al poco conocimiento de manipulación fue necesario el entrenamiento en estos equipos y la realización de un curso de cromatografía. A los equipos se le realizó evaluación y mantenimiento general con apoyo de personal técnico calificado, es de esta evaluación que se decidió usar el cromatógrafo HP6820, y de allí se establecieron las condiciones de flujo y temperatura en la que se realizaron los análisis cromatográficos de esta investigación. El cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 6820, está equipado con dos detectores: un detector de conductividad térmica ó thermal conductivity detector (TCD), empleado ya que es capaz de detectar todos los compuestos, y un detector de ionización de llama ó flame ionization detector (FID), empleado por su versatilidad. El cromatógrafo HP modelo 6820 también posee un convertidor catalítico de níquel, cuatro columnas capilares marca HP, con la capacidad de detectar los compuestos de interés para este trabajo, como lo son: monóxido de carbono CO, dióxido de carbono CO<sub>2</sub> y metanol CH<sub>3</sub>OH. Para los objetivos de este trabajo especial de grado se configura las válvulas de forma que las únicas columnas empleadas fueron las del tipo HP Plot Q, las cuales son capaces de separar el CO y CO<sub>2</sub>, ambos de interés en este trabajo, esta configuración consiste en solo activar la una de las válvulas del cromatógrafo, alimentando así las columnas descritas anteriormente.

El cromatógrafo se conectó a un cilindro de aire comprimido que permite accionar el sistema de válvulas de alimentación de gases del sistema catalítica al cromatógrafo. Adicionalmente, el cromatógrafo de gases se conectó a un computador con el programa Agilent Cerity NDS for Chemical QA/QC revisión A.04.05 Abril 2004.

Para la calibración del cromatógrafo se inyectaron muestras puras de CO, CO<sub>2</sub> y Metanol, y se obtuvieron los tiempos de respuesta de los mismos, como se muestra en la Tabla N°2, luego se inyectó una mezcla de composiciones conocidas de estos gases

y se comparo con los tiempos de retención obtenidos con los tiempos de retención de los gases puros, lo que reportó una diferencia con un error menor del 10%, por lo que el cromatógrafo se considero calibrado.

**Tabla N°2:** Tiempo de respuestas Cromatógrafo 6820

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
CO	2,9
CO <sub>2</sub>	3,4

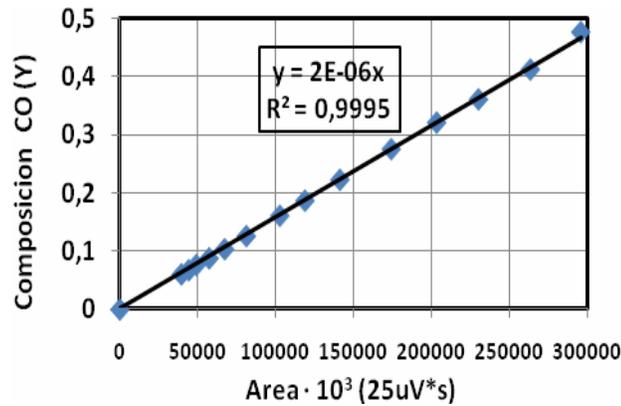
#### **II.4.1.1 Patrón de calibración**

El cromatógrafo opera con las siguientes condiciones: temperatura del puerto del inyector frontal 120°C, temperatura de la caja de válvulas 120°C, temperatura del convertidor catalítico de níquel CAT-760 en 375°C, temperatura del detector posterior FID en 250°C y la temperatura del horno en 40°C, adicional a esto se fijo un tiempo total de detección de 8 min. La detección de los compuestos de interés CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>OH , son de gran importancia en los estudios realizados para el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo especial de grado, es por ello el énfasis en la descripción de la configuración de todos los parámetros del cromatógrafo HP6820. La configuración descrita en esta sección permitió obtener la curva cromatográfica patrón para la calibración de los cromatogramas.

Es importante resaltar y tomar en consideración que para el arranque del cromatógrafo se debe precalentar por un periodo de una hora el convertidor catalítico de níquel a una temperatura de 375°C y el FID a 400°C manteniendo el resto de las zonas térmicas apagadas, con el fin de transformar el CO y CO<sub>2</sub> a metano y de esta forma hacer el análisis de estos gases en el FID.

Una vez fijadas todas las condiciones de operación del cromatógrafo, se procedió a inyectar un patrón preparado en el laboratorio de Refinación de composiciones conocidas de los siguientes compuestos: CO y N<sub>2</sub>, variando su composición. Para la determinación de las composiciones del gas producto de la reacción, se realizó, una

curva de calibración patrón, inyectando cantidades conocidas de monóxido de carbono y nitrógeno, y se gráfico la composición del monóxido de carbono en función del área reportada por el cromatógrafo, de esta forma se obtuvo una curva de calibración patrón como se muestra en la Figura N°10, para la determinación de las composiciones de monóxido de carbono durante las pruebas catalíticas.



**Figura N°10:** Relación entre el área de los picos cromatográficos con la composición de CO en presencia de nitrógeno

En base a esto se llevo a cabo la validación del sistema catalítico con la RGA, con un catalizador patrón sintetizado por Yánez (2003), de esta forma se comparo la conversión obtenida en el sistema catalítico diseñado para este trabajo especial de grado, y los resultados reportados, obteniendo así que la diferencia entre la conversiones obtenidas menores al 10%, quedando así validado el sistema catalítico diseñado en este trabajo.

**Tabla N°3:** Validación del sistema catalítico

Parámetro	Yanez	Resultados Pruebas de validación	Desviación (%)
Conversión CO (%)	92,56	90,26	2,48

## II.5 PRUEBAS CATALITICAS

En esta sección se describe detalladamente el procedimiento experimental necesario para dar cumplimiento a los objetivos planteados en este trabajo

### **II.5.1 Estudio de la influencia del catalizador másico Cu/ZnO en el desempeño de la RGA**

Para determinar el rango de temperatura para la mayor producción de hidrogeno con cada catalizador, se fijó la relación CO/vapor, alimentando los flujos de nitrógeno y agua con una velocidad espacial de  $0,09s^{-1}$  (Chen, W., 2008). Y con cada catalizador sintetizado se llevo a cabo la RGA, en el rango de temperatura comprendido entre [150-250] °C, (Fujita S., 2008) y (Fujitani, T., 2000).

### **II.5.2 Estudio de la influencia del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RGA**

Para determinar el rango de temperatura para la mayor producción de hidrogeno con cada catalizador, se fijó la relación CO/vapor con la perfusora de agua en la línea de alimentación de gases al reactor, y una velocidad espacial de  $0,09s^{-1}$  [2], y con el catalizador que reporte el mejor desempeño en las pruebas catalíticas llevadas a cabo con el catalizador Cu/ZnO, sintetizarlo con la misma relación Cu-Zn soportado en alúmina, y realizar las pruebas catalíticas en el rango entre [150-250]°C (Fujita S., 2008) y (Fujitani, T., 2000).

### **II.5.3 Estudio de la influencia del catalizador Cu/ZnO en la RDM**

Para evaluar la selectividad hacia la mayor producción de hidrógeno con cada catalizador en la RDM, se fijó el flujo de metanol con la perfusora de agua en la línea de alimentación de gases al reactor, y el flujo de nitrógeno como gas de arrastre en la reacción a fin de mantener una velocidad especial fija, se fijo la temperatura de reacción con, y se evaluaron todos los catalizadores másicos con la RDM.

### **II.5.4 Estudio de la influencia del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RDM**

Para evaluar la selectividad hacia la mayor producción de hidrógeno con el catalizador soportado en la RDM, se fijó el flujo de Metanol con la perfusora de agua

en la línea de alimentación de gases al reactor, y el flujo de nitrógeno como gas de arrastre en la reacción a fin de mantener una velocidad espacial fija, con el catalizador que reporte el mejor desempeño en las pruebas catalíticas llevadas a cabo con el catalizador Cu/ZnO, se sintetizó con la misma relación Cu-Zn soportado en alúmina, y se realizaron las pruebas catalíticas en la RDM.

## CAPITULO III

### ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y discusiones, obtenidos luego de aplicar la metodología experimental, con el fin de dar cumplimiento a los objetivos planteados, es por ello que estos se presentan en el mismo orden

#### III.1. SINTESIS Y ACONDICIONAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores se basó en el procedimiento de Muhamad, E., et al., (2008), por el método de co-precipitación, descrito en la metodología experimental de este trabajo de investigación.

Debido a las características del reactor disponible para llevar a cabo la calcinación del catalizador, se emplearon 2gr de catalizador en flujo de aire sintético de 40 ml/min, en base a la rampa de calentamiento descrita en la metodología experimental. Es importante resaltar, que una vez realizada la calcinación se tomaron muestras para análisis Físico-Químico, y otra parte para las pruebas catalítica.

El procedimiento de síntesis permitió obtener el catalizador másico en su estado oxidado es decir CuO/ZnO, en este estado el catalizador no es activo o no esta en condiciones óptimas para llevar a cabo ninguna de las reacciones planteadas en esta investigación. Por ello se realizó la reducción o activación del mismo, la cual se llevo a cabo en el mismo reactor donde se realizaron las pruebas catalíticas para evitar que durante la manipulación el catalizador fuese a re-oxidarse. Para ello, se cargó 100mg del catalizador y se redujo con hidrógeno, usando nitrógeno como gas diluyente. De esta forma se asegura que el catalizador esté en su estado activo (Cu/ZnO) al momento de realizar las pruebas catalíticas.

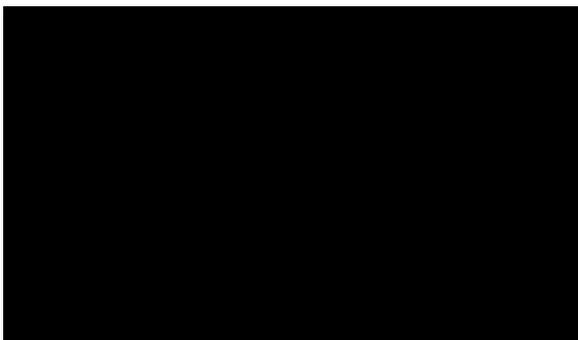
## **III.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS CATALIZADORES**

La caracterización de los catalizadores empleados en este trabajo, se llevó a cabo con las técnicas disponibles y descritas en la sección II.4, enviando muestras de los catalizadores calcinados.

### **III.2.1. Absorción atómica (AA) (Laboratorio INGEOMIN)**

Los análisis se realizaron usando el método de digestión ácida. Los resultados correspondiente a los catalizadores sintetizados, se presentan en la Tabla N°4

**Tabla N° 4:** Contenido metálico de los catalizadores



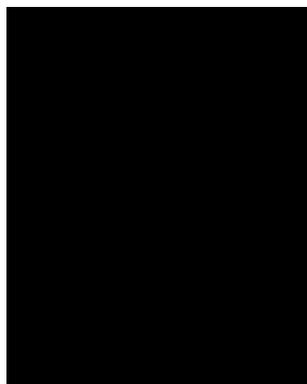
Las composiciones de los catalizadores sintetizados difieren en composición de cobre con respecto a la composición teórica esperada, aunque el error es menor al 10% en todos los casos, validando así la técnica y el procedimiento de síntesis de los catalizadores.

### **III.2.2. Difracción de rayos X (DRX) (Laboratorio INGEOMIN)**

Se realizó un análisis cualitativo sin límite de fases mediante la técnica instrumental de Difracción de Rayos X, y posteriormente se realizó la identificación de fases cristalinas. Para realizar este análisis se empleó el equipo Xpert Pro, marca Philips, con un goniómetro modelo 3050/60 y un detector modelo 3011/20. Los

análisis fueron realizados utilizando radiación de cobalto, con un rango de barrido entre  $10^\circ$  y  $140^\circ$ , con una resolución de  $0.01\ 2\theta/\text{seg}$ , sin filtros, en condiciones operativas estándar de 40Kv y 20mA. Los resultados se listan en la tabla N°5. En esta tabla puede observarse que los catalizadores están conformados por cristales de tenorita y zincita. La presencia de Zincita (ZnO) es de gran importancia en esta investigación ya que es sabido por las investigaciones llevadas a cabo por Fujitani, T. et al(2000), que la presencia del ZnO en catalizadores de Cu/ZnO presume la creación de especies activas sobre la superficie del cobre aunado a la dispersión de partículas de Cu, es de allí que los resultados mostrados en la Tabla N°5, que se presenta a continuación son de gran importancia.

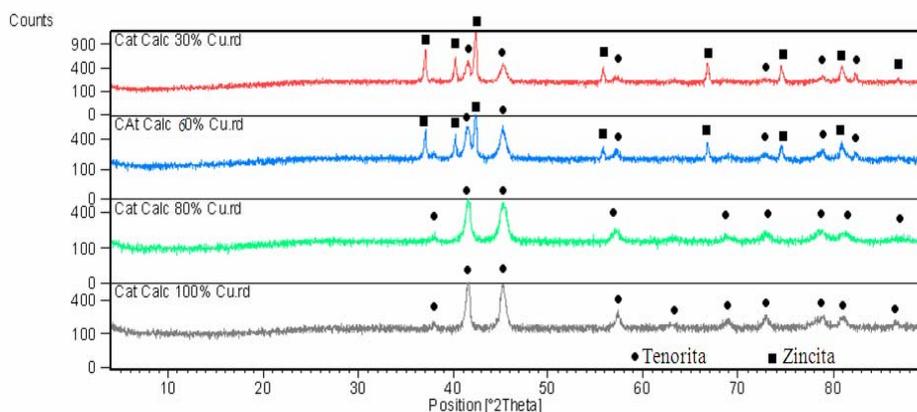
**TablaN°5:** Conformación mineralógica de los catalizadores



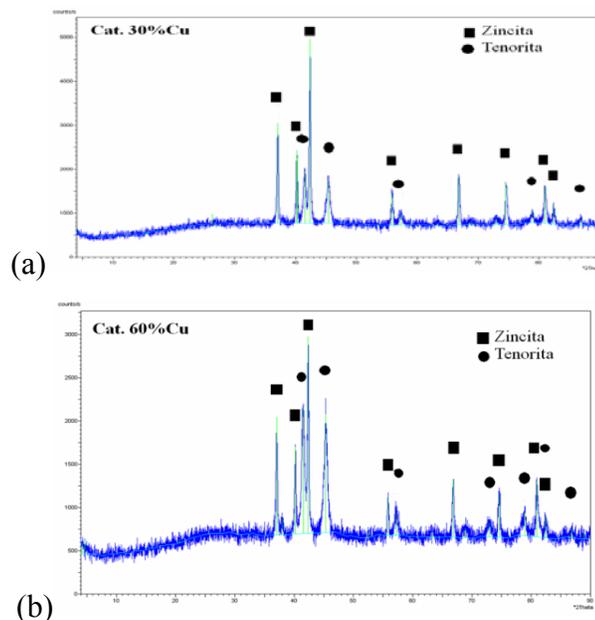
En las muestras de 30%Cu y 60%Cu, se observa la presencia de cristales de Tenorita (CuO) para el cobre y Zincita (ZnO) para el zinc, en el caso de las muestras de 80% Cu y 100% Cu, no se observa Zincita, lo que resulta lógico en el caso de la muestra de 100%Cu, pero en el caso de la muestra de 80% Cu, se presume que la ausencia de Zincita en los resultados de éste análisis, se deba a que la cantidad de zinc es muy baja para que el método permita detectar la presencia de este compuesto ya que se sabe que el cobre tiende a dispersarse y ubicarse superficialmente, y los análisis de DRX son superficiales, ésta presunción se valida por los resultados obtenidos en los análisis de absorción atómica mostrados en la Tabla N°4, donde se muestra la presencia del ZnO en este catalizador.

En cuanto al catalizador soportado sobre alúmina, éste muestra la presencia de cristales de CuO, ZnO y alúmina. Todos estos resultados evidencian y corrobora que en los catalizadores, solo existen compuestos del tipo óxido, los cuales son los compuestos que se esperaban obtener, para activar las RDM y RGA.

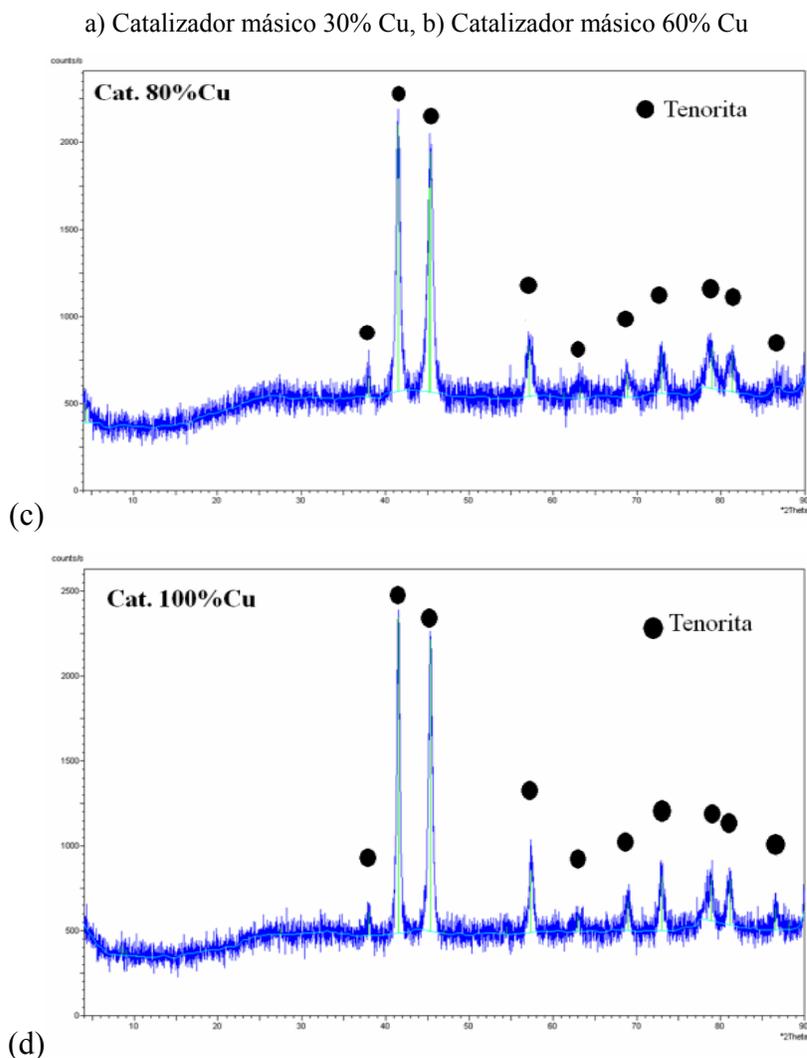
Los resultados de DRX evidencian el carácter cristalino del catalizador, y la presencia de precursores de Tenorita y Zincita. Los difractogramas de rayos x presentados en la Figuras N°11 y 12, reportadas a continuación muestran claramente la distribución de los cristales.



**Figura N°11:** Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores máxicos



**Figura N°12:** Espectros de impresión de los catalizadores sintetizados



**Figura N°12:** Espectros de impresión de los catalizadores sintetizados  
 c) Catalizador másico 80% Cu y d) Catalizador másico 100% Cu

En el espectro presentado en la Figura N°11, se puede apreciar que una gran parte de los picos de tenorita y zincita se presentan en la misma posición para los catalizadores de 30%Cu y 60%Cu, aunque una comparación mas detallada en la Figura N°12.a y N°12.b, muestran pequeñas diferencias tanto en la intensidad de la señal como la posición de los picos, pudiendo esto ser un factor importante en la actividad de los catalizadores. Así mismo, los catalizadores 80%Cu y 100%Cu, también muestran similitudes en los espectros de impresión, con algunas pequeñas desviaciones.

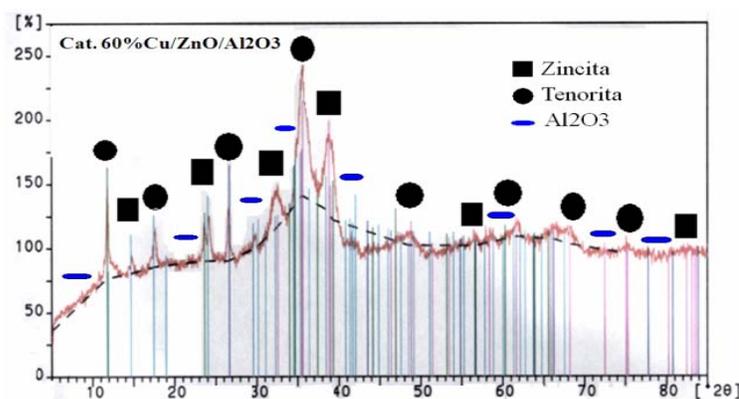


Figura N°13: Espectros de difracción de rayos X del catalizador soportado 60%Cu/ZnO

El espectro de difracción mostrado en la figura anterior para el catalizador soportado sobre alúmina, muestra la presencia de cristales de las fases de tenorita, zincita y alúmina presentando picos de menor intensidad que los observados en las Figuras N°12, esto se puede explicar debido a una disminución de los tamaños de las partículas de cobre y zinc, causada por el aumento del área superficial, lo que a su vez resulta en un incremento en la dispersión de los centros activos, lo que es beneficioso para elevar la actividad de los catalizadores.

### III.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) (Laboratorio INGEOMIN)

A los catalizadores sintetizados se le realizó análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido. Este análisis se realizó con el equipo de Barrido Joel JSM-5910LV, bajo las siguientes condiciones: Voltaje del acelerador 15Kv, Distancia de trabajo 10mm, Spot size 46mm, corriente del filamento 85μA y señal SEI

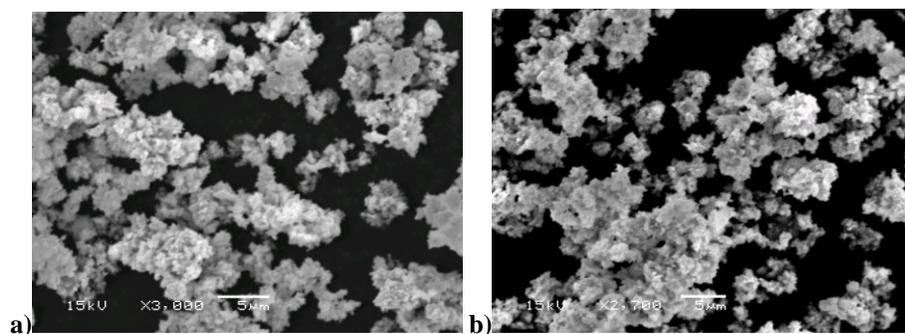
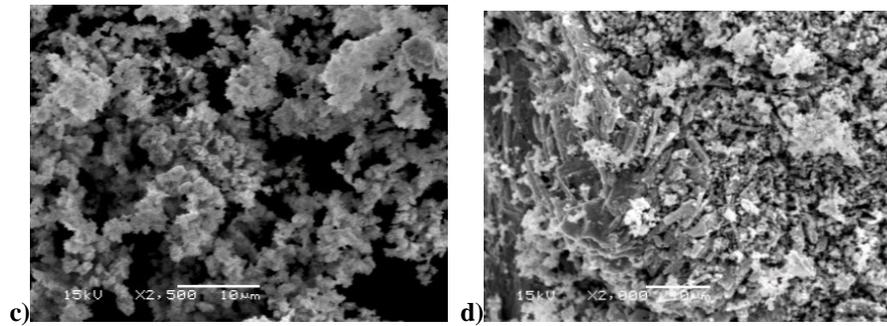
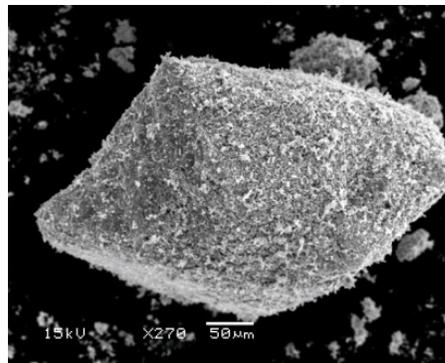


Figura N°14: Fotomicrografía de los catalizadores, a)30%Cu, b)60%Cu



**Figura N°14:** Fotomicrografía de los catalizadores;  
c)80%Cu y d)100%Cu



**Figura N°15:** Fotomicrografía del catalizador 100%Cu

Las foto-micrografías capturadas en los análisis de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores, mostrados en la Figura N°14 y N°15, muestran la morfología y distribución de los cristales, observando que los catalizadores 30%Cu (Figura N°14.a), 60%Cu (Figura N°14.b) y 80%Cu (Figura N°14.c), están mas dispersos, esto se atribuye a la presencia de cristales tanto de tenorita como de zincita, a diferencia que en el catalizador 100%Cu (Figura N°14.d) el cual esta completamente aglutinado, esto asociado a la ausencia de zincita, mostrando asi el comportamiento y distribución de la tenorita.

En la Figura N°15 se muestra una ampliación del cristal de cobre, para el sólido el cual muestra alta porosidad aparente, lo que en principio podría evidenciar alta área superficial, beneficiando la transferencia de masa en la superficie del mismo.

### **III.2.4 Superficie específica por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET)**

El área superficial utilizando el método BET fue determinada para los catalizadores 60% Cu másico y soportado en alúmina, resultados que se muestran en la Tabla N°6. Como era de esperar el soportado sobre alúmina ofrece una mayor área superficial, mas del doble que la del catalizador másico. El aumento de la superficie facilita la dispersión de centros activos y un considerable aumento del número expuesto de ellos; ayudando a evitar puntos calientes y a obtener un catalizador más activo. Las pruebas catalíticas corroboraron esta idea.

**Tabla N°6:** Área superficial B.E.T.

<b>CATALIZADOR</b>	<b>AREA SUPERFICIAL B.E.T. (m<sup>2</sup>/ g)</b>
CuO/ZnO 60%Cu	46.854
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114.237

### **III.3. PRUEBAS CATALÍTICAS**

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de cuarzo, asegurando que el catalizador se encontrara en su estado activo, para ello los sólidos fueron reducidos in situ con flujo de hidrogeno seco hasta 300°C, según el procedimiento descrito en la sección II.1.3.

#### **III.3.1. Estudio de la influencia del catalizador másico Cu/ZnO en el desempeño de la RGA**

Se llevaron a cabo pruebas catalíticas sobre los catalizadores CuO/ZnO sintetizados con diferentes composiciones de cobre, 30%, 60%, 80% y 100%, bajo la RGA, a tres niveles de temperatura 150°C, 200°C y 300°C.

Para los catalizadores 30%Cu y 100%Cu no se detecto conversión, a diferencia que para los catalizadores 60%Cu y 80%Cu, sí se detectaron conversiones de CO entre el 40% y el 60%, resultados que serán descrito brevemente a continuación.

Las pruebas catalíticas realizadas usando el catalizador de 30% Cu, no mostró actividad. En los análisis de difraccion de rayos X, éste catalizador muestra fases

cristalinas de zincita y tenorita, se presume que el alto porcentaje de zinc en el sólido, no permite la formación de centros activos o no es suficiente para que los procesos de adsorción se lleven a cabo de forma eficiente. Se evidencia la necesidad de realizar un estudio más profundo al respecto, así como realizar caracterización de este sólido por pruebas de: espectroscopia foto-electrónica de rayos x (XPS), para observar la distribución del cobre y el zinc en el catalizador, y, pruebas de DRX en los sólidos antes de las pruebas (reducidos) y los probados al finalizar las pruebas catalíticas en la RGA, para de esta forma tener indicio de lo que pueda estar ocasionando esta inactividad del catalizador.

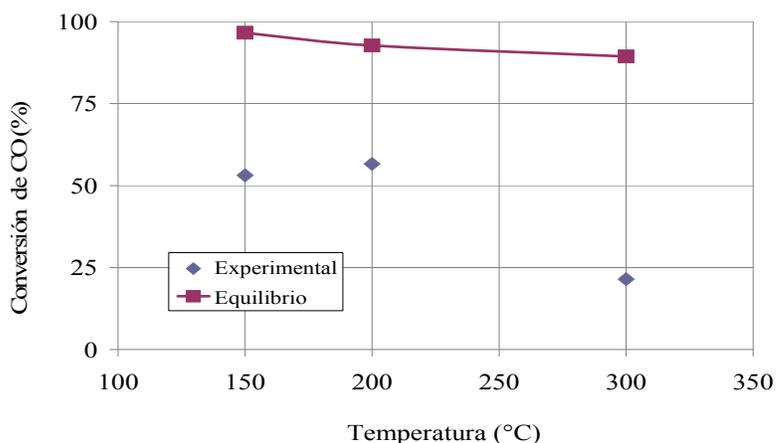
Las pruebas catalíticas llevadas a cabo con el catalizador másico (100% Cu) mostraron inactividad en cada uno de los tres niveles de temperatura probados 150°C, 200°C y 300°C, lo que hace sospechar que aunque se presume que el cobre es el sitio activo, el óxido de zinc ayuda en la dispersión del cobre de forma que la organización y distribución de los metales sea la apropiada para la activación de la reacción de gas de agua. La síntesis del catalizador 100%Cu, se llevó a cabo como complemento de los resultados, para establecer la importancia de la presencia del óxido de zinc en los catalizadores. Es un avance en el desarrollo de catalizadores para la producción de hidrógeno, ya que es indicativo de la importancia que cada metal tiene en la formación de sitios activos. Para entender mejor la inactividad de este catalizador es recomendable llevar a cabo las mismas pruebas de caracterización recomendadas para el catalizador 30%Cu.

En las pruebas realizadas con el catalizador de 60%Cu, se observó conversión moderada en el orden del 50%, lo que demuestra la importancia de la presencia y la cantidad del óxido de zinc en el catalizador. En la Figura N°18, se puede observar la influencia de la temperatura en la conversión de CO para la RGA, y la inestabilidad del catalizador a las temperaturas probadas, ya que a pesar de que la conversión no es despreciable, se puede decir que los catalizadores se desactivan después de los primeros 48min. La razón por la cual se desactiva se presume es causada por el tipo de arreglo que pueda estar ocurriendo entre el cobre y el zinc, lamentablemente no se

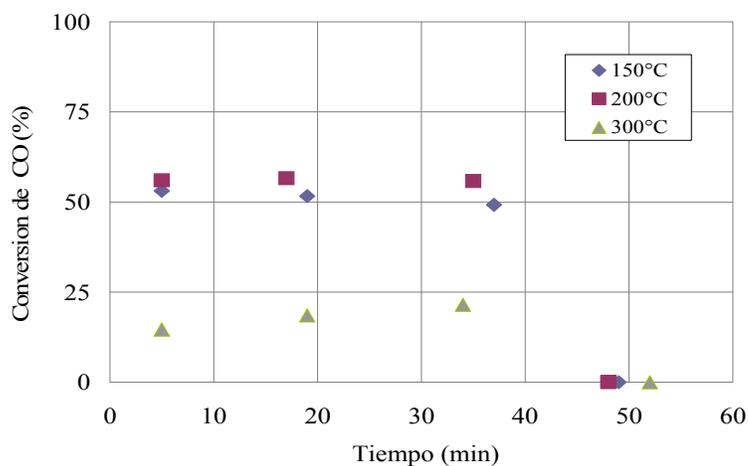
contó con análisis de XPS, el cual es recomendado para tener indicios de la causa de la inestabilidad. Es evidente que debe buscarse mejorar la estabilidad, llevando a cabo un estudio al respecto, el cual está fuera del alcance de esta investigación.

En la Figura N°19.b, se observa como el catalizador presenta mayor actividad a la temperatura de 200°C, igual que los estudios realizados por Chen, W., et al., (2008).

En la Figura N°19.a, se observa como los resultados obtenidos muestran una marcada separación entre las conversiones de equilibrio y las obtenidas en las pruebas catalíticas, diferencia que no se pudo minimizar con las pruebas térmicas al variar la temperatura, lo que indica que el catalizador CuO/ZnO, debe mejorarse para alcanzar conversiones más altas, con el fin de maximizar la producción de hidrógeno.



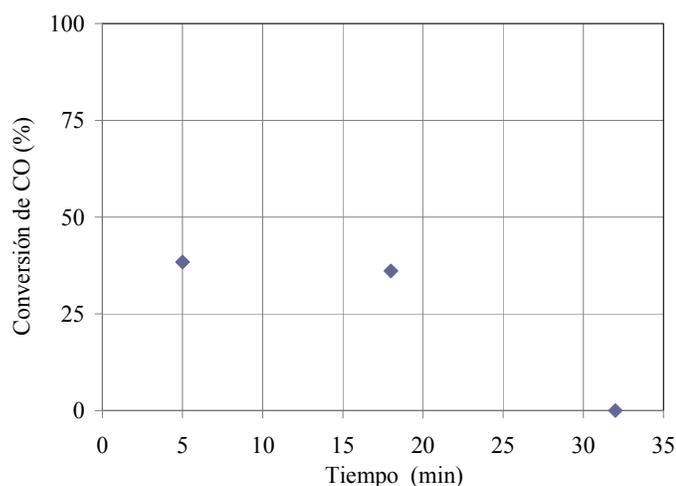
(a)



(b)

**Figura N°16:** (a) Conversión del catalizador másico 60%Cu a tres niveles de temperatura en la RGA  
 (b) Estabilidad del catalizador másico 60%Cu a tres niveles de temperatura en la RGA

Las pruebas catalíticas realizadas con catalizador másico de 80% Cu, no muestran conversión ni a 150°C, ni a 300°C, mostrando actividad solo a 200°C, reportando conversiones de CO en el orden del 30%, pero a los 30min continuos de operación se desactiva, como se muestra en la Figura N°20. Aunque muestra conversiones cercanas al 40%, la inestabilidad no permitió una mayor evaluación del mismo, es por ello que los estudios deben profundizarse, y realizar otras pruebas de caracterización en este catalizador como lo es XPS, para tener un mejor entendimiento del fenómeno de la inestabilidad. Se presume que una de las razones es que la cantidad de óxido de zinc presente no sea suficiente para estabilizar la dispersión del metal con lo que se desactivaría por una especie de sinterización.



**Figura N°17:** Estabilidad del catalizador másico 80%Cu en la RGA a 200°C

### **III.3.2 Estudio de la influencia del catalizador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RGA**

Como parte de los objetivos de esta investigación se tomó el catalizador másico con mayor conversión, el cual fue el de 60%Cu, y se soportó en alúmina, mediante la técnica de co-precipitación. En la Figura N°21, se muestra como la conversión obtenida con este catalizador es alta, reportando valores en el orden del 95%, que al comparar con las conversiones reportadas por el catalizador másico 60%Cu, es evidente la diferencia, y la influencia positiva del soporte de alúmina en este tipo de catalizadores para maximizar la producción de hidrógeno y remover el CO de la corriente de alimentación mediante la reacción de gas de agua. Estos resultados son

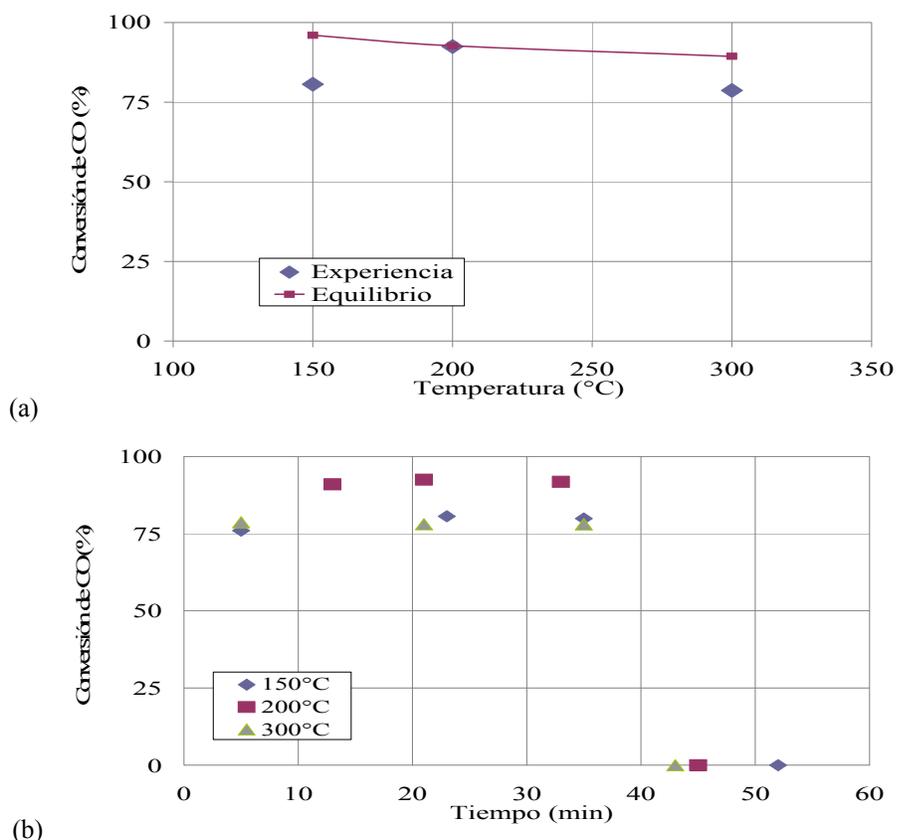
similares a los obtenidos por Shen, J.P., et al. (2002) y Yahiro, H. et al. (2007), investigaciones que evalúan catalizadores de base Cu/Zn con soportes de alúmina reportando mejor desempeño y mayor actividad con catalizadores soportados sobre alúmina, comprobando así la importancia de la alúmina en el desempeño de los catalizadores en reacciones de producción de hidrógeno como lo es la RGA.

Es importante resaltar que las conversiones obtenidas por el catalizador soportado en alúmina, sintetizado y evaluado en esta investigación son ligeramente mayores a las reportadas en otros estudios, como es el caso del catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (42,3%*m*) sintetizado y evaluado por Guo, P. (2009) en la RGA donde obtiene 88,7% como la máxima conversión de CO, para el catalizador calcinado a 450°C, a diferencia del sintetizado durante esta investigación que fue calcinado a 500°C.

Otro de los resultados importantes es la mayor proximidad de los valores de la conversión obtenidas en las pruebas y las conversiones de CO de equilibrio, mostrando así que el catalizador soportado es mucho más activo para la RGA.

En base a los resultados mostrados en la Figura N°18.a y 18.b, y los obtenidos por el catalizador másico 60%Cu mostrada en la Figura 16.a y 16.b, se comprueba no solo la relación que existe entre la temperatura de reacción y la conversión de CO, sino que se valida que el mejor desempeño para la producción de hidrógeno, en los catalizadores sintetizados en esta investigación es a 200°C, siendo ésta afirmación igual a lo afirmado por Cheng et al. (2008) en sus estudios con catalizadores de la misma naturaleza.

La diferencia fundamental en la conversión para el catalizador másico y soportado, se presume se deba a la diferencia entre el área superficial de ambos catalizadores, como se muestra en la Tabla N°6, en la que el catalizador soportado reporta casi el triple del valor reportado para el catalizador másico, lo que hace presumir que la alta dispersión que esto genera un arreglo de los centros activos beneficiando así la conversión en la RGA, la cual puede ayudarse a entender o evidenciar con un análisis de XPS y DRX, en los catalizadores reducidos y probados en la RGA.



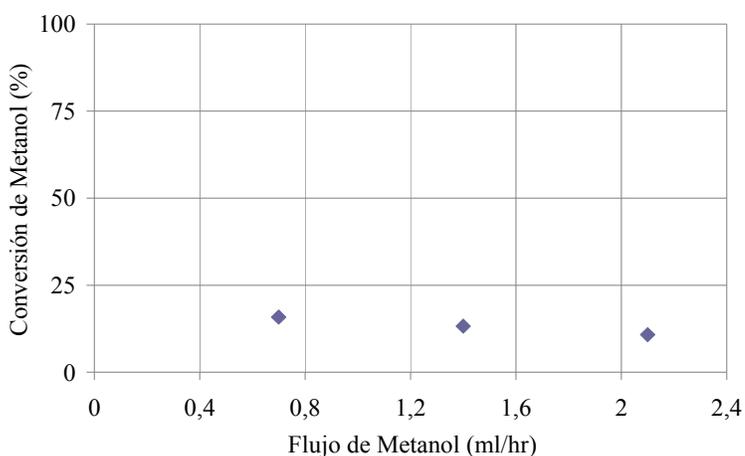
**Figura N°18:** (a) Conversión del catalizador 60%Cu/Zn/Al a tres niveles de temperatura en la RGA  
 (b) Estabilidad del catalizador 60%Cu/Zn/Al a tres niveles de temperatura en la RGA

En cuanto a estabilidad, el catalizador no mejora con respecto a la reportada por el catalizador másico, ya que la desactivación ocurre en un tiempo similar (50min), lo que comprueba que la alúmina para este tipo de catalizadores no ejerce influencia en la estabilidad, solo en la actividad. Este fenómeno de inestabilidad en los catalizadores evaluados pudiese estar asociado a un bloqueo o deterioro de los sitios activos, para comprobar esta afirmación o tener una mejor idea de lo que realmente ocurre es necesario realizar otras pruebas de caracterización como son DRX y XPS, en los catalizadores antes y después de las pruebas catalíticas. Resultados similares de desactivación fueron reportados por la investigación llevada a cabo por Guo, P. et al. (2009, en donde las pruebas realizadas con el catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RGA, se desactivó después de varias paradas y arranques de operación, asociando éste fenómeno al deterioro del sitio activo Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O.

### III.3.3 Estudio de la influencia del catalizador másico Cu/ZnO en el desempeño de la RDM

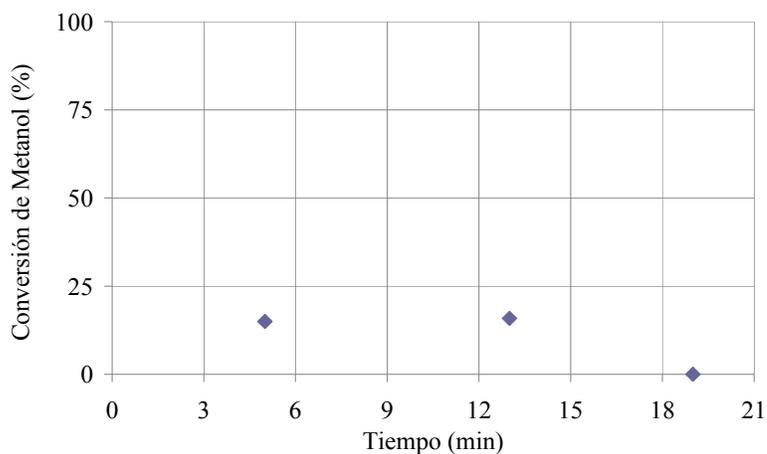
Se llevaron a cabo pruebas catalíticas a 230°C en el sistema de reacción empleando como reactivo metanol, como gas diluyente nitrógeno, y los catalizadores CuO/ZnO sintetizados con diferentes composiciones de óxido de cobre, 30%, 60%, 80% y 100%, obteniendo que los únicos catalizadores que se detectó conversión fueron los de 30% y 60%, a diferencia de los catalizadores de 80% y 100%.

Las pruebas realizadas usando el catalizador másico con 30% Cu, se muestran en la Figura N°22, donde se observa baja conversión e inestabilidad ya que se desactiva en menos de 20 min de operación continua, la razón de la inestabilidad no es entendida, lo que requiere un mayor estudio para entender este comportamiento y a su vez lograr mejorarla para su uso en esta reacción. La conversión no supera el 16%, lo que demuestra que es un catalizador levemente activo, comportamiento que es congruente con los resultados mostrados por Fujitani, T., et al. (2000). Un resultado que muestra un comportamiento esperado es el del aumento de conversión con el aumento de flujo de metanol para la misma cantidad de catalizador. Este catalizador, si bien es activo, no lo es a un nivel apropiado para usarse en la RDM.



(a)

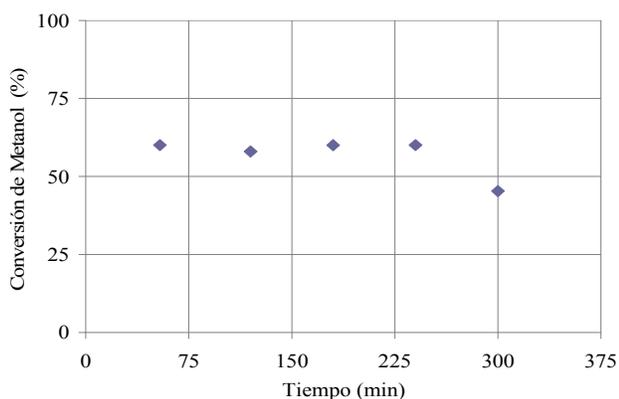
**Figura N°19:** (a) Influencia del flujo de metanol en la conversión con el catalizador másico 30% en la RDM,



(b)

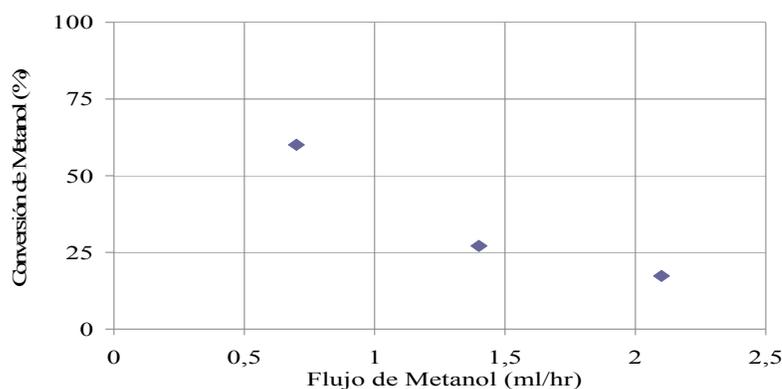
**Figura N°19:** (b) Estabilidad del catalizador másico 30%Cu en la RDM

La RDM con el catalizador másico de 60% Cu, muestra estabilidad durante las pruebas realizadas ya que el catalizador se mantuvo activo por más de cinco horas, tal como se muestra en la Figura N°23. Lo más resaltante de este catalizador es que muestra una conversión en el orden del 60%, y se mantuvo prácticamente constante durante las pruebas catalíticas, con un punto de discontinuidad a los 300min, aunque no se evidenció una desactivación completa, si se muestra una caída de la conversión considerable. A pesar de la inestabilidad el catalizador 60%Cu, es el que muestra mayor conversión en las pruebas catalíticas con la RDM.



(a)

**Figura N°20:** (a) Estabilidad del catalizador másico 60%Cu en la RDM



(b)

**Figura N°20:** (b) Influencia del flujo de metanol en la conversión catalizadora másica 60% en la RDM

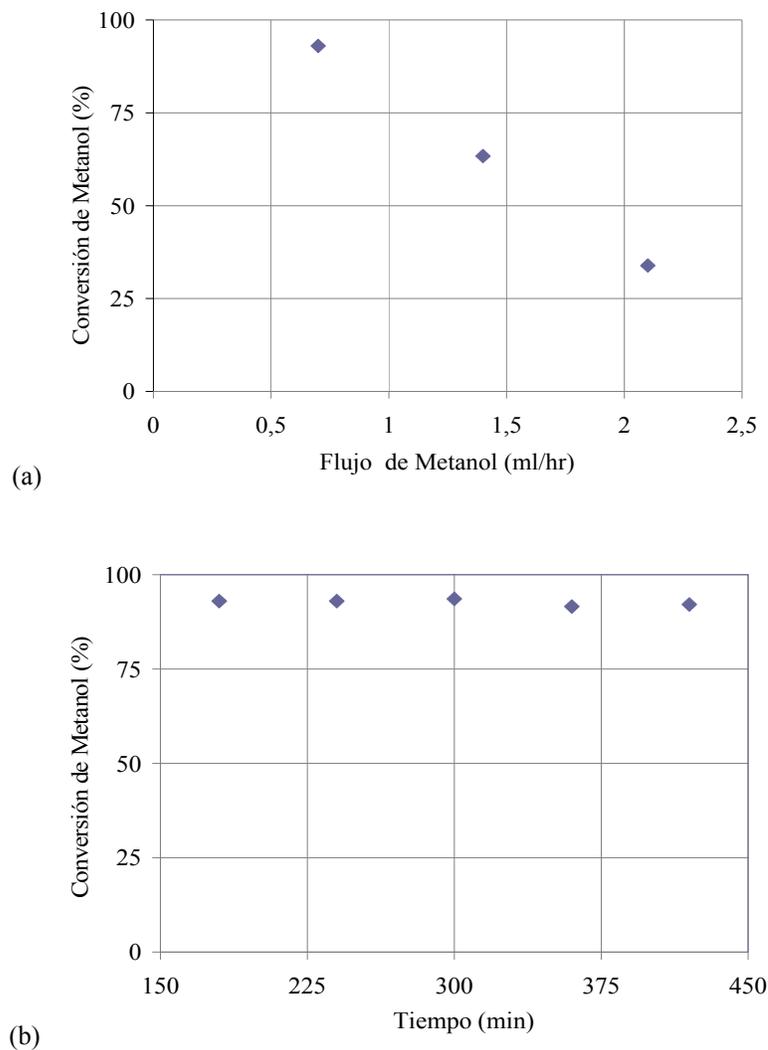
El catalizador 80%Cu y 100%Cu, fueron evaluados en la RDM, en los cuales no se detectó conversión, mostrando semejanza con los resultados obtenidos por Fujitani, T., et al., (2000), en donde para catalizadores CuO/ZnO con contenido de zinc menor a 20% la actividad es muy baja. Los resultados obtenidos demuestran que la cantidad de metal es un factor importante para la actividad de estos catalizadores, además que demuestra que a pesar de que se presume que el cobre es el sitio activo, la presencia de zinc es vital para la actividad.

Muhamad, E.N et al. (2008) en sus estudios con catalizadores másicos Cu/ZnO evaluados en la reacción de reformación de metanol obtiene para el catalizador preparado por co-precipitación conversiones de metanol entre 50% y 60%, a pesar de que las reacciones son diferentes a las evaluadas en esta investigación, se puede decir que la técnica de preparación empleada por Muhamad, E.N et al. (2008), de la cual nos basamos para la síntesis de los catalizadores desarrollados en esta investigación, permite obtener catalizadores del tipo CuO/ZnO activos para reacciones con metanol.

### **III.3.4. Estudio del comportamiento del catalizador soportado CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RDM**

Como se dijo, se tomó el catalizador másico con mayor conversión, el cual fue el de 60%Cu, y se soportó sobre alúmina, mediante la técnica de co-precipitación. Con el catalizador soportado la conversión supera el 90%, demostrando la importancia del

soporte de alúmina, el cual ayuda a la dispersión de los metales, asumiendo así una mejor distribución de los centros activos, permitiendo elevar la conversión de metanol en la RDM. El catalizador resultó estable ya que se mantuvo activo por más de cinco horas, en condiciones estacionarias. Estos resultados se muestran en la Figura N°24 y se presume que la presencia del soporte tiene una influencia positiva, de forma que mejoro la estabilidad ya que a diferencia del catalizador másico no se aprecia caída de la conversión por más de cinco horas.



**Figura N°21:** (a) Influencia del flujo de metanol en la conversión con el catalizador soportado 60%CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RDM, (b) Estabilidad del catalizador 60%CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la RDM

Los resultados obtenidos muestran la influencia de la composición o relación CuO/ZnO, determinante para aumentar la conversión de metanol y para maximizar la producción de hidrógeno. Además de la importancia en la relación másica entre el cobre y el zinc, también se evidencio experimentalmente la presencia del soporte de alúmina, el cual aumenta el área superficial del catalizador, aumentando la dispersión de los sitios activos, y mejorando la actividad del catalizador, lo que en consecuencia reporta un aumento en la producción de hidrógeno, siendo este el producto de interés.

Al analizar el comportamiento de los catalizadores CuO/ZnO, y Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en las reacciones de gas de agua y descomposición de metanol, se puede establecer que ambos catalizadores son capaces de activar la reacción, lo que es un resultado importante en nuestra investigación al dar cumplimiento a nuestro objetivo principal, además se logra activar las reacciones a baja temperatura, siendo este un avance para la implementación de celdas de combustibles automóviles y residenciales, por el bajo consumo energético que esto representa. Otro de los resultados obtenidos importantes es que el mismo catalizador al activar ambas reacciones permite maximizar la producción de hidrógeno, haciendo más eficiente la reacción, y minimizando el envío de monóxido de carbono a la celda de combustible evitando el envenenamiento de las celdas de platino. Aun son muchas las investigaciones y avances que se deben llevar a cabo, porque a pesar de que el catalizador cumple el objetivo principal, este muestra inestabilidad principalmente para la reacción de gas de agua, y sin eso aun la puesta en funcionamiento de celdas de combustibles no se podría concretar, es evidente que para futuras investigaciones debemos estudiar mas a fondo el catalizador con la composición de 60%Cu tanto másico como soportado, principalmente mejorando su estabilidad en la RGA.

En los estudios físico-químicos anteriores a esta investigación, ningún autor reporta como precursor sintetizado, los cristales de tenorita y zincita, como el obtenido en esta investigación, un estudio más profundo debe realizarse para establecer las ventajas de este precursor, en las RGA y RDM.

## CONCLUSIONES

El montaje del sistema catalítico realizado, permitió llevar a cabo las pruebas catalíticas con la reacción de gas de agua y reacción de descomposición de metanol.

El método de co-precipitación permitió sintetizar catalizadores máscicos de CuO/ZnO y soportado de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con composiciones diferentes respecto de los metales, con alta pureza y cristalinidad.

El catalizador 60%Cu permite activar la reacción de descomposición de metanol y reacción de gas de agua, reportando los valores mas altos de conversión para ambas reacciones.

La presencia del oxido de zinc en los catalizadores sintetizados es importante para mejorar el desempeño de los mismos, tanto para la reacción de descomposición de metanol como para la reacción de gas de agua.

El uso de soporte alúmina es importante para mejorar la producción de hidrógeno tanto para la reacción de descomposición de metanol como para la reacción de gas de agua, reportando mayores valores de conversión para ambas reacciones en comparación con los catalizadores máscicos.

En la evaluación de la reacción de gas de agua a diferentes niveles de temperatura, se estableció una dependencia entre la temperatura y la conversión de monóxido de carbono, obteniendo el mejor desempeño a 200°C.

Los catalizadores máscicos y soportado son inestables en la reacción de gas de agua.

## **RECOMENDACIONES**

Realizar un estudio para determinar las causas de la inestabilidad de los catalizadores, principalmente en la reacción de gas de agua.

Estudiar la influencia del precursor tenorita y zincita en el desempeño y estabilidad de los catalizadores CuO/ZnO y CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de gas de agua y reacción de descomposición de metanol.

Realizar caracterización físico-química de los catalizadores 30%Cu, 60%Cu, 80%Cu y 100%Cu, mediante las técnicas de: temperatura programada de reducción con hidrógeno, para determinar las condiciones de reducción, en los catalizadores calcinados, y espectroscopía fotoelectrónica de rayos x, para determinar el arreglo del Cu y Zn en los catalizadores calcinados, reducidos y aquellos que ya fueron probados tanto en la reacción de descomposición de metanol como en la reacción de gas de agua.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Agarwal, V., Patel, S., Pant, K.K. (2005). H<sub>2</sub> production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: transient deactivation kinetics modeling. *Applied Catalysis A: General* 279, 155-164.
- [2] Agrell, J., Boutonnet, M., Fierro, J.L.G. (2003). Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part II. Catalytic activity and reaction pathways. *Applied Catalysis A: General* 253, 213-223.
- [3] Callaghan, C.A. (2006). Kinetics and catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction: A microkinetic and graph theoretic approach. Thesis dissertation, Worcester Polytechnic Institute, USA, 2006.
- [4] Chen, W., Hsieh, T., Jiang, T (2008). An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. *Energy Conversion and Management* 49, 2801-2808.
- [5] Chen, Y., Cheng, J., Hu, P., Wang, H. (2008). Examining the redox and formate mechanisms for water-gas shift reaction on Au/CeO<sub>2</sub> using density functional theory. *Surface Science* 602, 2828-2834.
- [6] De Wild, P.J., Verhaak, M.J.F.M. (2000). Catalytic production of hydrogen from methanol. *Catalysis Today* 60, 3-10.
- [7] Fujita S., Moribe, S., Kanamori, Y., Kakudate, M., Takezawa, N. (2001). Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> – effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance. *Applied Catalysis A: General* 207, 121-128.
- [8] Fujitani, T., Nakamura, J. (2000). The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General* 191, 111-129.
- [9] Guo, P., Chen, L., Yang, Q., Qiao, M., Li, H., Xu, H., Fan, K. (2009). Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> water-gas Shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/Start-up operation. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2361-2368.
- [10] Ladebeck J.R. y Wagner J.P. (2003). Catalyst development for water - gas Shift. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*. Chichester. John Wiley & Sons. Volume 3, Part 2, 190-201.
- [11] Lange, J.P. (2001). Methanol synthesis: a short review of technology improvements. *Catalysis Today* 64, 3-8.

- [12] Lee, J.Y., Lee, D., Lee, K., Wang, Y. (2009). Cr-free Fe-based metal oxide catalysts for high temperature water gas Shift reaction of fuel processor using LPG. *Catalysis Today* (S/V) (S/N).
- [13] Lei Y. (2005). Novel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for high temperature water gas Shift reaction. Thesis dissertation, New South Wales University, Australia, 2005.
- [14] Muhamad, E.N., Irmawati, R., Taufiq-Yap Y.H., Abdullah, A.H., Kniep, B.L., Girdsies, F., Ressler T. (2008). Comparative study of Cu/ZnO catalysts derived from different precursors as a function of aging. *Catalysis Today* 131, 118-124.
- [15] Nishida, K., Li, D., Zhan, Y., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T., Takehira, K. (2009). Effective MgO surface doping of Cu / Zn / Al oxides as water - gas shift catalysts. *Applied Clay Science* 44, 211-217.
- [16] Pasel, J., Cremer, P., Wegner, B., Peters, R., Stolten, D. (2004). Combination of autothermal reforming with water-gas-shift reaction – small-scale testing of different water-gas-shift catalysts. *Journal of Power Sources* 126, 112-118.
- [17] Pradhan, S., Satyanarayana Reddy, A., Devi, R.N., Satyanarayana Chilukuri. (2009). Copper-based catalysts for water gas Shift reaction: influence of support on their catalytic activity. *Catalysis Today* 141, 72-76.
- [18] Rodriguez, J.A., Liu, P., Wang, X., Wen, W., Hanson J., Hrbek, J., Pérez, M., Evans, J. (2009). Water-gas Shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides. *Catalysis Today* 143, 45-50.
- [19] Rodriguez, J.A., Hanson J.C., Wen W., Wang, X., Brito J.L., Martínez, A., Fernández M. (2009). In-situ characterization of water-gas shift catalysts using time-resolved X-ray diffraction. *Catalysis Today*. (S/V) (S/N).
- [20] Ronning, M., Huber, F., Meland, H., Venvik, H., Chen, D., Colmen, A. (2005). Relating catalyst structure and composition to the water-gas shift activity of Cu-Zn-based mixed - oxide catalysts. *Catalysis Today* 100, 249-254.
- [21] Shen J.P., Song, C. (2002). Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H<sub>2</sub> production for fuel cells. *Catalysis Today* 77, 89-98.
- [22] Shishido, T., Yamamoto, M., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., Sano, T., Takehira, K. (2006). Water-gas Shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis A: General* 303, 62-71.

- [23] Turco, M., Bagnasco, G., Constantino, U., Marmottini, F., Montanari, T., Ramis, G., Busca, G. (2004). Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol. II. Catalytic activity and reaction mechanism on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotalcite-derived catalysts. *Journal of Catalysis* 228, 56-65.
- [24] Taylor, S.H., Hutchings, G.J., Mirzaei, A.A. (2003). The preparation and activity of copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation. *Catalysis Today* 84, 113-119.
- [25] Yahiro, H., Murawaki, K., Saiki, K., Yamamoto, T., Yamaura, H. (2007). Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas Shift reaction. *Catalysis Today* 126, 436-440.
- [26] Yang, J., Zheng, H.Y., Zhu, Y.L., Zhao, G.W., Zhang, C.H., Teng, B.T., Xiang, H.W., Li, Y. (2004). Effects of calcination temperature on performance of Cu-Zn-Al catalysts for synthesizing  $\gamma$ -butyrolactone and 2-methylfuran through the coupling of the coupling of dehydrogenation and hydrogenation. *Catalysis Communications* 5, 505-510.
- [27] Yu, X., Tu, S.T., Wang, Z., Qi, Y. (2005). On-board production of hydrogen for fuel cells over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst coating in a micro-channel reactor. *Journal of Power Sources* 150, 57-66.

## APÉNDICES

*Modelo de cálculo*

$$n_{N_2}^0 = \frac{P \cdot v}{R \cdot T} \quad \text{Ley de gas ideal}$$

*Datos Experimentales*

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$v_{N_2}^0 = 100 \text{ ml/min} \rightarrow 1.67 \cdot 10^{-2} \text{ l/h}$$

$$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$T = 200^\circ\text{C} \rightarrow 493 \text{ K}$$

$$n_{CH_3OH}^0 = 3.46 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$\text{Area}_{CH_3OH} = 55785 \text{ (25}\mu\text{V} \cdot \text{s)}$$

$$\text{Area}_{CO} = 112175.20 \text{ (25}\mu\text{V} \cdot \text{s)}$$

$$n_{N_2}^0 = 4.13 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

$$n_{N_2}^0 = n_{N_2}^f Y_i = 2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Area}$$

$$Y_{CO}^f = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 178896.20 = 0.242$$

*Por relación de áreas:*

$$Y_{CH_3OH}^f = \frac{\text{Area}_{CH_3OH}}{\text{Area}_{CO}} \cdot Y_{CO}^f = 0.111$$

$$n_{H_2}^f = 2 \cdot n_{CO}^f$$

$$n_i = Y_i \cdot n_T$$

$$Y_{H_2}^f = 2 \cdot Y_{CO}^f = 0.484$$

$$n_T = \frac{n_{N_2}^f}{Y_{N_2}^f} = 2.534 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$X = \frac{n_{CH_3OH}^o - n_{CH_3OH}^f}{n_{CH_3OH}^o} = 0.187$$

$n_i^o$ : moles del compuesto "i" a la entrada (mol)

$n_i^f$ : moles del compuesto "i" a la salida (mol)

$Y_i^f$ : Fracción molar del compuesto i a la salida

Area<sub>i</sub>: Area de respuesta del cromatografo (25uV \* s)

X: Conversión de metanol

$n_T$ : moles totales

Tablas de datos y hoja de cálculo de Excel

Tabla A.1: Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 60%Cu en la RGA a 150°C

60%Cu_150	N2 (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)	
mcat=100mg	100,00	4,32	150,00	100,00	
no (mol/ hr)	0,17	0,00	P (atm)	0,17	
			1		
Area (25uV* s)					
	CO	Metanol	N2	H2	
Exp1_5min	125387,36	53620,99			
Yf	0,25	0,11	0,53	0,11	1,00
nf	0,08	0,03	0,17	0,03	0,32
X	0,53				
Exp2_19min	128547,37	52875,32			
Yf	0,26	0,11	0,53	0,11	1,00
nf	0,08	0,03	0,17	0,03	0,33
X	0,52				
Exp3_37min	132922,33	52687,23			
Yf	0,27	0,11	0,52	0,11	1,00
nf	0,09	0,03	0,17	0,03	0,33
X	0,49				
Exp3_49min	137569,33				
X	0,00				

Tabla A.2: Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 60%Cu en la RGA a 200°C

60%Cu_200	N2 (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)	
mcat=100mg	100,00	4,32	200,00	100,00	
no (mol/ hr)	0,15	0,00	P (atm)	0,15	
			1,00		
Area (25uV* s)					
	CO	Metanol	N2	H2	
Exp1_5min	148369,21	-			
X	0,00				
Exp2_17min	151326,12	39,36			
Yf	0,30	0,00	0,70	0,00	1,00
nf	0,07	0,00	0,15	0,00	0,22
X	0,57				
Exp3_33min	153217,01	38,82			
Yf	0,31	0,00	0,69	0,00	1,00
nf	0,07	0,00	0,15	0,00	0,22
X	0,56				
Exp3_48min	165893,22	-			
X	0,00				

Tabla A.3: Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 60%Cu en la RGA a 300°C

60%Cu_300	N2 (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)	
mcat=100mg	100,00	4,32	300,00	100,00	
no (mol/ hr)	0,13	0,00	P (atm)	0,13	
			1,00		
Area (25uV* s)					
	CO	Metanol	N2	H2	
Exp1_5min	178896,20	55785,36			
Yf	0,36	0,11	0,42	0,11	1,00
nf	0,11	0,03	0,13	0,03	0,30
X	0,15				
Exp2_19min	175189,23	54878,37			
Yf	0,35	0,11	0,43	0,11	1,00
nf	0,10	0,03	0,13	0,03	0,30
X	0,19				
Exp3_34min	169268,54	57584,01			
Yf	0,34	0,12	0,43	0,12	1,00
nf	0,10	0,03	0,13	0,03	0,30
X	0,21				
Exp3_52min	185623,20				
X	0,00				

**Tabla A.4:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 80%Cu en la RGA a 200°C

80%Cu_200	N <sub>2</sub> (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)	
mcat=100mg	100	4,32	200	100	
n <sub>0</sub> (mol/ hr)	0,154694993	0,00024	P (atm)	0,154694993	
			1		
Area (25uV* s)					
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Exp1_5min	189625,25	1258,365			
Yf	0,3792505	0,00251673	0,61571604	0,00251673	1
nf	0,095284433	0,000632313	0,15469499	0,000632313	0,25124405
X	0,384049667				
Exp2_18min	193589,0025	1786,21			
Yf	0,387178005	0,00357242	0,60567716	0,00357242	1
nf	0,098888489	0,000912426	0,15469499	0,000912426	0,25540833
X	0,360751843				
Exp3_32min	132922,3256	0			
X	0				

**Tabla A.5:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador soportado 60%Cu en la RGA a 150°C

60%Cu_sopor_150	N <sub>2</sub> (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)	
mcat=100mg	100,00	4,32	150,00	100,00	
n <sub>0</sub> (mol/ hr)	0,17	0,00	P (atm)	0,17	
			1,00		
Area (25uV* s)					
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Exp1_5min	64161,05	53620,99			
Yf	0,13	0,11	0,66	0,11	1,00
nf	0,04	0,03	0,21	0,03	0,26
X	0,76				
Exp2_23min	63987,65	52875,32			
Yf	0,13	0,11	0,66	0,11	1,00
nf	0,03	0,03	0,22	0,03	0,26
X	0,81				
Exp3_35min	65987,36	52687,23			
Yf	0,13	0,11	0,66	0,11	1,00
nf	0,03	0,03	0,17	0,03	0,26
X	0,80				
Exp3_52min	70254,24				
X	0,00				

**Tabla A.6:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador soportado 60%Cu en la RGA a 200°C

60%Cu_sopor_200	N <sub>2</sub> (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)	
mcat=100mg	100,00	4,32	200,00	100,00	
n <sub>0</sub> (mol/ hr)	0,15	0,00	P (atm)	0,15	
			1,00		
Area (25uV* s)					
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Exp1_5min	58622,42	-			
X	0,00				
Exp2_13min	41258,37	39,36			
Yf	8,25E-02	7,87E-05	9,17E-01	7,87E-05	1,00
nf	1,39E-02	1,33E-05	1,56E-01	1,33E-05	0,17
X	0,91				
Exp3_21min	34886,21	38,82			
Yf	6,98E-02	7,76E-05	9,30E-01	7,76E-05	1,00
nf	1,16E-02	1,29E-05	1,56E-01	1,29E-05	0,17
X	0,92				
Exp3_32min	59761,24	-			
X	0,00E+00				

**Tabla A.7:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador soportado 60%Cu en la RGA a 300°C

60%Cu_sopor_300	N <sub>2</sub> (ml/ min)	Agua (ml/ hr)	T (°C)	CO(ml/ min)
mcat=100mg	100,00	4,32	300,00	100,00
no (mol/ hr)	0,13	0,00	P (atm)	0,13
			1,00	
Area (25uV* s)				
	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Exp1_5min	68280,27	55785,36		
Yf	0,14	0,11	0,64	0,11
nf	0,03	0,02	0,13	0,02
X	<b>0,79</b>			
Exp2_21min	70189,23	54878,37		
Yf	0,14	0,11	0,64	0,11
nf	0,03	0,02	0,13	0,02
X	<b>0,78</b>			
Exp3_35min	69268,54	57584,01		
Yf	0,14	0,12	0,63	0,12
nf	0,03	0,02	0,13	0,02
X	<b>0,78</b>			
Exp3_43min	59761,24			
X	<b>0,00</b>			

**Tabla A.8:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 60%Cu en la RDM con 0,7ml/hr de metanol

60%Cu	N <sub>2</sub> (ml/ min)	CH <sub>3</sub> OH (ml/ hr)	T (°C)
mcat=100mg	100,00	0,70	230,00
no (mol/ hr)	1,45E-01	1,73E-05	P (atm)
			1,00
Area (25uV* s)			
	CO	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub>
Exp1	259,79	160,98	-
Exp2	253,31	172,36	-
Exp3	250,03	165,00	-
A	254,38	166,11	-
%Area	11,11	7,26	-
Yf*	5,09E-04	3,32E-04	9,98E-01
nfi (mol/ hr)	1,76E-08	6,91E-06	3,46E-05
nT (mol/ hr)	1,73E-05		
Xmet	<b>6,00E-01</b>		

**Tabla A.9:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 60%Cu en la RDM con 1,4ml/hr de metanol

60%Cu	N <sub>2</sub> (ml/ min)	CH <sub>3</sub> OH (ml/ hr)	T (°C)
mcat=100mg	100,00	1,40	230,00
no (mol/ hr)	1,45E-01	3,46E-05	P (atm)
			1,00
Area (25uV* s)			
	CO	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub>
Exp1	347,21	407,45	-
Exp2	348,51	329,72	-
Exp3	347,79	353,05	-
A	347,84	363,41	-
%Area	15,19	15,87	-
Yf*	6,96E-04	7,27E-04	9,97E-01
nfi (mol/ hr)	2,41E-08	2,52E-05	3,46E-05
nT (mol/ hr)	3,47E-05		
Xmet	<b>2,71E-01</b>		

**Tabla A.10:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 60%Cu en la RDM con 2,1ml/hr de metanol

60%Cu	N2 (ml/min)	CH3OH (ml/hr)	T (°C)	
mcat=100mg	100,00	2,10	230,00	
no (mol/hr)	1,45E-01	5,18E-05	P(atm)	
			1,00	
Area (25uV*s)				
	CO	CH3OH	N2	H2
Exp1	2207,02	125,23	-	-
Exp2	1239,11	116,01	-	-
Exp3	2647,91	121,98	-	-
Exp4	1921,35	113,94	-	-
Exp5	2822,98	131,16	-	-
A	2167,67	121,66	-	-
%Area	94,69	5,31	-	-
Yf*	4,34E-03	2,43E-04	9,87E-01	8,67E-03
nfi (mol/hr)	6,39E-04	4,30E-05	1,45E-01	1,28E-03
nT (mol/hr)	1,47E-01			
Xmet	1,70E-01			

**Tabla A.11:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 30%Cu en la RDM con 0,7ml/hr de metanol

30%Cu	N2 (ml/min)	CH3OH (ml/hr)	T (°C)	
mcat=100mg	100,00	0,70	230,00	
no (mol/hr)	1,45E-01	1,73E-05	P(atm)	
			1,00	
Area (25uV*s)				
	CO	CH3OH	N2	H2
Exp1 (5MIN)	260,66	351,20		
Exp2 (13MIN)	254,65	347,30		
A	257,65	349,25		
%Area	11,25	15,26		
Yf*	5,15E-04	6,98E-04	9,98E-01	1,03E-03
nfi (mol/hr)	1,79E-08	1,45E-05	3,46E-05	3,57E-08
nT (mol/hr)	1,73E-05			
Xmet	1,59E-01			

**Tabla A.12:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 30%Cu en la RDM con 1,4ml/hr de metanol

30%Cu	N2 (ml/min)	CH3OH (ml/hr)	T (°C)	
mcat=100mg	100,00	1,40	230,00	
no (mol/hr)	0,15	0,00	P(atm)	
			1,00	
Area (25uV*s)				
	CO	CH3OH	N2	
Exp1	358,56	465,54	-	
Exp2	321,52	399,55	-	
A	340,04	432,54	-	
%Area	14,85	18,89	-	
Yf*	6,80E-04	8,65E-04	9,97E-01	1,36E-03
nfi (mol/hr)	2,36E-08	3,00E-05	3,46E-05	4,71E-08
nT (mol/hr)	3,47E-05			
Xmet	1,32E-01			

**Tabla A.13:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador másico 30%Cu en la RDM con 2,1 ml/hr de metanol

30%Cu	N2 (ml/ min)	CH3OH (ml/ hr)	T (°C)	
<b>mcat=100mg</b>	100,00	2,10	230,00	
<b>no (mol/ hr)</b>	0,15	5,18E-05	<b>P (atm)</b>	
			1,00	
Area (25uV* s)				
	<b>CO</b>	<b>CH3OH</b>	<b>N2</b>	<b>H2</b>
<b>Exp1</b>	2789,25	132,46		
<b>Exp2</b>	2845,55	130,46		
<b>A</b>	2817,40	131,46		
<b>%Area</b>	123,07	5,74		
<b>Yr*</b>	5,63E-03	2,63E-04	9,83E-01	1,13E-02
<b>nfi (mol/ hr)</b>	8,31E-04	4,65E-05	1,45E-01	1,66E-03
<b>nT (mol/ hr)</b>	1,48E-01			
<b>Xmet</b>	1,03E-01			

**Tabla A.14:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador soportado 30%Cu en la RDM con 0,7 ml/hr de metanol

60%Cu_sopor	N2 (ml/ min)	CH3OH (ml/ hr)	T (°C)	
<b>mcat=100mg</b>	100,00	0,70	230,00	
<b>no (mol/ hr)</b>	1,45E-01	1,73E-05	<b>P (atm)</b>	
			1,00	
Area (25uV* s)				
	<b>CO</b>	<b>CH3OH</b>	<b>N2</b>	<b>H2</b>
<b>Exp1</b>	6287,31	94,98	-	-
<b>Exp2</b>	6310,58	328,08	-	-
<b>Exp3</b>	6317,22	329,75	-	-
<b>Exp4</b>	6353,43	332,15	-	-
<b>Exp5</b>	6220,80	315,71	-	-
<b>A</b>	6297,87	280,13	-	-
<b>%Area</b>	96,40	4,29	-	-
<b>Yr*</b>	1,26E-02	5,60E-04	9,62E-01	2,52E-02
<b>nfi (mol/ hr)</b>	2,26E-07	1,21E-06	1,73E-05	4,53E-07
<b>nT (mol/ hr)</b>	1,80E-05			
<b>Xmet</b>	<b>9,30E-01</b>			

**Tabla A.15:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador soportado 30%Cu en la RDM con 1,4 ml/hr de metanol

60%Cu_sopor	N2 (ml/ min)	CH3OH (ml/ hr)	T (°C)	
<b>mcat=100mg</b>	100,00	1,40	230,00	
<b>no (mol/ hr)</b>	1,45E-01	3,46E-05	<b>P (atm)</b>	
			1,00	
Area (25uV* s)				
	<b>CO</b>	<b>CH3OH</b>	<b>N2</b>	<b>H2</b>
<b>Exp1</b>	6577,13	42,87	-	-
<b>Exp2</b>	6415,44	41,87	-	-
<b>Exp3</b>	6344,60	38,13	-	-
<b>Exp4</b>	6293,11	44,00	-	-
<b>Exp5</b>	6487,74	42,00	-	-
<b>A</b>	6423,60	41,78	-	-
<b>%Area</b>	98,32	0,64	-	-
<b>Yr*</b>	1,28E-02	8,36E-05	9,61E-01	2,57E-02
<b>no (mol/ hr)</b>	1,94E-03	1,26E-05	1,45E-01	3,89E-03
<b>nfi (mol)</b>				
<b>nT (mol)</b>	1,51E-01			
<b>Xmet</b>	<b>6,34E-01</b>			

**Tabla A.16:** Hoja de cálculo y datos experimentales del catalizador soportado 30%Cu en la RDM con 2,1 ml/hr de metanol

60%Cu_sopor	N <sub>2</sub> (ml/ min)	CH <sub>3</sub> OH (ml/ hr)	T (°C)	
mc <sub>cat</sub> =100mg	100,00	2,10	230,00	
n <sub>0</sub> (mol/ hr)	1,45E-01	5,18E-05	P (atm)	
			1,00	
Area (25uV* s)				
	CO	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Exp1	6619,96	105,76	-	-
Exp2	6500,17	104,11	-	-
Exp3	6458,28	120,01	-	-
Exp4	6246,38	122,98	-	-
Exp5	6275,80	113,33	-	-
A	6420,12	113,24	-	-
%Area	98,27	1,73	-	-
Y <sub>r</sub> *	1,28E-02	2,26E-04	9,61E-01	2,57E-02
n <sub>ri</sub> (mol/ hr)	1,94E-03	3,43E-05	1,45E-01	3,89E-03
n <sub>T</sub> (mol/ hr)	1,51E-01			
X <sub>met</sub>	<b>3,39E-01</b>	3,39E-01		