



Universidad
Zaragoza

**Trabajo Fin de Grado en
Ingeniería Química**

**Catalizadores bimetálicos Co-Pt
soportados en ETS-10 para Oxidación
Selectiva de CO presente en una
corriente rica en Hidrógeno**

Autora: Ángela López Gracia

Directora: Dra. Silvia Irusta Alderete

**Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
Instituto de Nanociencia de Aragón**

ABRIL 2015



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./Dª. Ángela López Gracia,

con nº de DNI 72985022L en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo) Catalizadores bimetálicos Co-Pt soportados en ETS-10 para Oxidación

Selectiva de CO presente en una corriente rica en Hidrógeno

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 20 de Abril de 2015

Fdo: _____



RESUMEN

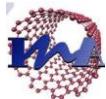
El presente trabajo se enmarca en la investigación de materiales nanoestructurados dentro del grupo de investigación de Partículas y Películas Nanoporosas (NFP) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y al Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), dentro del proyecto “Catalizadores nanoestructurados para la purificación de hidrógeno obtenido a partir de biomasa”.

El objetivo de este proyecto es la preparación, caracterización y el estudio de la actividad de catalizadores bimétálicos (Co-Pt) soportados sobre un titanosilicato (ETS-10) para la reacción de Oxidación Selectiva de CO (SELOX) en una corriente rica en hidrógeno, simulando a la producida en la reacción de reformado para obtención de H₂ partir de biomasa o combustibles fósiles. Todo ello proporcionará información para la elección del catalizador óptimo que más adelante será soportado en canales de micro-reactores de acero inoxidable y con el que se continuará con la investigación de la reacción SELOX.

La metodología seguida en el proyecto ha sido la siguiente:

- Puesta a punto del sistema experimental para llevar a cabo el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en reacción SELOX.
- Síntesis y caracterización del soporte de los catalizadores. (ETS-10)
- Deposición y crecimiento cristalino del soporte (ETS-10) en los canales de micro-reactor.
- Síntesis y deposición en el soporte de la fase activa (Co-Pt) por dos métodos de preparación diferentes: intercambio iónico e incorporación de NPs CoPt₃ al soporte. A continuación, caracterización fisico-química del catalizador final.
- Evaluación de la actividad catalítica en lecho fijo. Selección del catalizador óptimo para utilizar en micro-reactor.

En los catalizadores bimétálicos Co-Pt preparados por intercambio iónico, como en los preparados con NPs CoPt₃, se obtuvo una buena dispersión de las fases activas metálicas de escala nanométrica, esto hace que se mejore la eficacia y minimice el costo del material, ya que el número de centros activos mediante la dispersión de las especies activas que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen es más elevado. Con los dos métodos de preparación de catalizadores diferentes estudiados en este trabajo se han conseguido unos excelentes resultados tanto en la parte de preparación del material, como en caracterización y actividad catalítica. El efecto promocional del cobalto durante la reacción SELOX se confirma, además no se observaron signos de desactivación en los ensayos de estabilidad realizados en los dos casos.



INDICE.

1. OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN TEÓRICA	1
1.1. Objetivo del proyecto.....	1
1.2. Titanosilicatos y ETS-10	1
1.3. Intercambio iónico	2
1.4. Purificación de corrientes de H ₂ y catalizadores metálicos.....	4
1.5. Ingeniería de los micro-reactores	5
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	7
2.1.Preparación del soporte ETS-10 de los catalizadores.....	7
2.1.1. Síntesis de semillas de ETS-10.....	7
2.1.2. Deposición semillas y crecimiento cristalino de ETS-10 en micro-reactores.....	8
2.2. Incorporación de la fase activa metálica al soporte.....	9
2.2.1. Intercambio iónico.	9
2.2.2. Síntesis y deposición de NPs CoPt ₃ en el soporte.....	11
2.3. Proceso de activación de los catalizadores.....	11
2.4. Técnicas de caracterización de catalizadores	13
2.5. Sistema experimental.....	14
2.5.1. Descripción de la planta experimental.....	14
2.5.2. Calibración.....	16
3. RESULTADOS	18
3.1. Caracterización de las semillas de ETS-10.....	18
3.2. Caracterización crecimiento cristalino de las semillas de ETS-10 en micro-reactores.	19
3.3. Caracterización NPs CoPt ₃	21
3.4. Caracterización catalizadores preparados intercambio y mediante incorporación NPs CoPt ₃	23
3.5. Ensayos de actividad catalítica.....	28
3.5.1. Catalizadores bimetálicos preparados por intercambio iónico.	29
3.5.2. Catalizadores bimetálicos preparados por incorporación de NPs CoPt ₃	34
4. CONCLUSIONES	37
5. BIBLIOGRAFÍA	40
6. ANEXOS	44



1. OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN TEÓRICA.

1.1. Objetivo del proyecto

En este proyecto se desarrollan catalizadores bimetálicos Co-Pt soportados en materiales de tipo zeolítico (ETS-10) para su aplicación en la Oxidación Selectiva de monóxido de carbono (SELOX) presente en una corriente rica en hidrógeno producida en la reacción de reformado a partir de biomasa o combustibles fósiles. La obtención de una corriente de H₂ libre de CO es necesaria para alimentar celdas de combustible, como por ejemplo las pilas de combustible con membrana de polielectrolito (PEMFC), para la producción de energía limpia.

El objetivo del presente proyecto es la caracterización y el estudio de la actividad de estos catalizadores en lecho fijo para la reacción de Oxidación Selectiva de CO en una corriente rica en hidrógeno simulando la corriente de reformado. La reacción requiere una alta selectividad para poder oxidar preferentemente el CO hasta concentraciones menores a 10 ppm minimizando a su vez la oxidación del hidrógeno, consiguiendo una alta conversión del CO a CO₂ en el rango de temperatura del proceso, evitando además la desactivación del catalizador y mejorando los catalizadores reportados en bibliografía. Todo ello proporcionará información para la elección del catalizador óptimo que más adelante será depositado en canales de micro-reactores de acero inoxidable. Se continuará con la investigación de la reacción SELOX en micro-reactores para su integración en un sistema portátil de obtención de energía con pilas de combustible.

1.2. Titanosilicatos y ETS-10

La familia de los titanosilicatos cristalinos son materiales microporosos consistentes en Ti octaédrico [TiO₆]²⁻, y Si tetraédrico [SiO₄] en materiales microporosos. De entre estos materiales, principalmente destaca el ETS-10 (Engelhard Titanosilicate Structure 10), que presenta una estructura inorgánica microporosa (octaédrica-pentaédrica-tetraédrica) más interesantes debido a su alta estabilidad térmica y a su amplitud de tamaño de poros, con aperturas cerca de los 0.8 nm (figura1) [1].

Los titanosilicatos y afines pueden considerarse como materiales tipo zeolíticos, en tanto y cuanto son microporosos y cristalinos. En el ETS-10 cada octaedro de titanio genera 2 cargas negativas, que son compensadas con cationes de sodio y potasio. La estructura porosa, formada por anillos de 12, 7,5 y 3 miembros, posee un sistema de poros tridimensional cuyo diámetro mínimo está

definido por los anillos de 12 miembros. La formula estructural básica del ETS-10 está dada por $M_2 Ti Si_5 O_{13} * 4H_2O$, siendo $M=Na^+$ y K^+ los cationes de compensación electrónica [2].

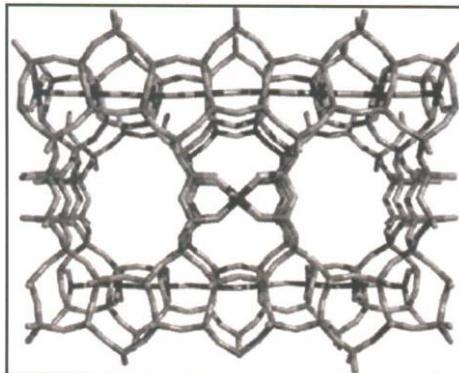


Figura 1. Estructura interna de la ETS-10

Desde el descubrimiento del ETS-10 y ETS-4 a finales de los 80 por Kuznicki [3] la síntesis de los titanosilicatos ha despertado un interés creciente y por esto han sido estudiados ampliamente.

Las aplicaciones del ETS-10 son numerosas, como en catálisis y adsorción [4-6] ya que presenta algunas ventajas sobre otros materiales similares como la:

- Obtención de una fase pura en ausencia de agente estructurante orgánico director de la estructura.
- Alta capacidad de intercambio iónico, sustitución isomórfica y baja acidez, permitiendo la modificación de sus propiedades de adsorción y catalíticas.

1.3. Intercambio iónico

El intercambio iónico es la transferencia de especies cargadas entre un sólido y una fase líquida u otro sólido adyacente. La transferencia de estas especies está determinada por las propiedades de ambas fases, la naturaleza y concentración de las especies cargadas y por las condiciones experimentales. Existen una gran variedad de intercambiadores iónicos. Los más habituales son las resinas de intercambio y distintos sólidos inorgánicos, fundamentalmente de la familia de los silicatos. Dentro de este último grupo destacan las zeolitas, que debido a la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} presenta una estructura con exceso de carga negativa que es compensada por



cationes situados fuera de la red y que por lo tanto son móviles y fácilmente intercambiados [7,8].

Por otro lado, el intercambio iónico es una herramienta muy útil en la modificación controlada de las propiedades, especialmente en lo que se refiere a su comportamiento como tamiz molecular y a la carga en fases activas fundamentalmente en su aplicación como soporte de catalizadores [9,10].

En cuanto a las variables que controlan el intercambio iónico destacan [11]:

- i) La naturaleza de los cationes de intercambio (tanto el de entrada como el de salida) y el tamaño del catión (contando la esfera de solvatación) es especialmente importante ya que se observan frecuentemente efectos de tamiz molecular.
- ii) La concentración de cationes en la disolución.
- iii) Las especies aniónicas asociadas a los cationes en disolución.
- iv) La temperatura a la que se produce el intercambio.
- v) El disolvente utilizado.

La mayoría de los procesos de intercambio iónico en ETS-10 se llevan a cabo en disoluciones acuosas, debido a que el agua permite disociar las sales en aniones y cationes. También se utiliza el método de impregnación para incorporar la fase activa en estos soportes. Sin embargo, este método produce, en muchos casos, dispersiones de la fase activa poco satisfactorias. Este titanosilicato presenta una capacidad de intercambio elevada que permite la incorporación de especies atómicamente dispersas en posiciones específicas de la red, dentro de la porosidad. Muchos metales de transición que presentan buenas propiedades como catalizadores, tales como el Cu, Fe, Co, Pd o Pt son incorporados mediante intercambio [12,13].

Los catalizadores son de vital importancia en la industria química, ya que rara vez se lleva a cabo una reacción sin el uso de los mismos. Un buen estudio de la dispersión del metal en un catalizador va a beneficiar el proceso químico en los siguientes puntos:

- Mejorar la actividad catalítica del catalizador.
- Mayor selectividad en el proceso y por tanto aumento de producción en el producto deseado.
- Disminución en los costes.



1.4. Purificación de corrientes de H₂ y catalizadores metálicos.

El hidrógeno producido en masa para fines comerciales, suele obtenerse por reformado con vapor del gas natural con aproximadamente 80% de eficiencia, o de otros hidrocarburos con una eficiencia variable.

La reacción de reformado del hidrocarburo se produce a altas temperaturas (700–1100 °C). el vapor (H₂O) reacciona con el hidrocarburo produciendo CO y H₂. En la etapa “Water Gas Shift” (WGS) se obtiene hidrógeno adicional por medio de la reacción del vapor de agua con el monóxido de carbono a temperaturas más bajas, de esta forma se mejora el rendimiento del gas obtenido en la etapa de reformado. La composición volumétrica obtenida tras este proceso es: 45-70% H₂. 15-20% CO₂. 0-25%N₂. 2-8 %H₂O y 0.5-2%CO. Este monóxido de carbono debe ser eliminado para su uso en pilas de combustible (PEMFC) ya que la presencia de CO en una concentración superior a 10 ppm reduce la eficiencia de la pila de combustible como consecuencia de la adsorción química del CO en el ánodo de la pila a bajas temperaturas de operación. Por consiguiente es necesario, la presencia de una etapa de Oxidación Selectiva de CO (SELOX) que reduzca al menos en un 99.9% la concentración de CO oxidándolo a CO₂ , la temperatura de aplicación en dicha etapa debe estar comprendida entre los 240°C -300°C de la reacción WGS y los 80 °C de la PEMFC (figura 2) [14].

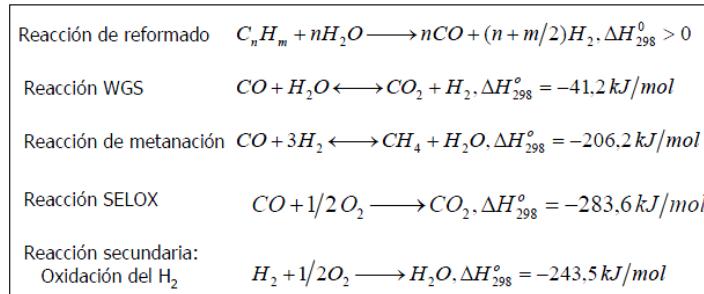


Figura 2. Reacciones químicas que tiene lugar en los diferentes procesos de obtención de H₂ mediante reformado

Las características que debe de presentar un catalizador para su aplicabilidad en dicha reacción SELOX son [15]:

- Elevada actividad en la oxidación de CO a temperaturas en el rango de operación deseable.
- Elevada selectividad en la oxidación de CO frente a la oxidación indeseada del H₂. que reduciría el rendimiento energético del gas alimentado a la pila de combustible.

- Resistencia a la desactivación y estabilidad ante la presencia de H_2O y CO_2

Los metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ru) son considerados como buenos catalizadores para esta aplicación, alcanzando 100% de conversión de CO y 30 a 50% de selectividad hacia la producción de CO_2 en el rango de 150- 250 °C [16]. Estos metales nobles son por lo general soportados sobre alúmina, pero también han sido probados en diferentes soportes zeolíticos [17]. Por último, los catalizadores bimetálicos basados en el grupo del Pt han demostrado tener mejores rendimientos catalíticos que los catalizadores monometálicos. Los compuestos intermetálicos Pt-Co como Pt_3Co aparecen como catalizadores prometedores para SELOX en exceso de hidrógeno [18].

La elección de realizar el estudio de estas mezclas se debe a que los catalizadores del grupo platino con un promotor (Promoted PGM), en este caso cobalto, alcanzan conversiones del 100% en el rango de temperaturas de operación para la reacción SELOX requeridas por el proceso porque debilitan la quimisorción del CO sobre el platino a bajas temperaturas permitiendo su reacción con el O_2 [15]. Además los grupos hidroxílicos del soporte (ETS-10) participan directamente favoreciendo la oxidación de CO en presencia de agua. (figura 3)

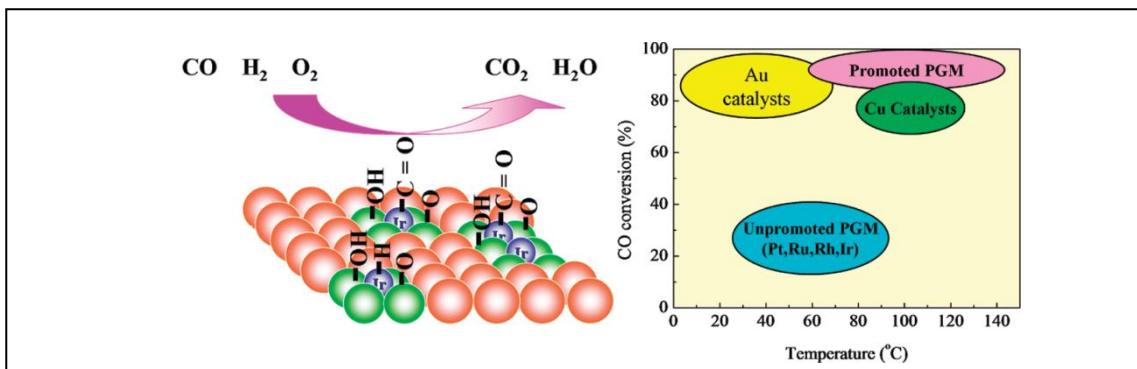


Figura 3. Antecedente de mecanismo de reacción de los catalizadores preparados [15]

1.5. Ingeniería de los micro-reactores

Un micro-reactor (figura 4) es una estructura de escala sub-milimétrica en la que se desarrolla una reacción química mediante interacción físico-química de los diferentes micro-flujos de reactivos que se alimentan al sistema. Los micro-reactores originan nuevas posibilidades en lo que al desarrollo de la protección medioambiental y seguridad de los procesos se refiere.

Considerando dos sistemas de reacción, lecho fijo y un micro-reactor, con similares parámetros de operación (porosidad, tiempo de residencia, carga del catalizador y conversión de los reactivos) puede compararse cuantitativamente que [11]:

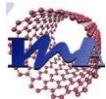
- Pérdida de carga en un reactor de lecho fijo es 2.5 veces mayor que la que tiene lugar en un micro-reactor, lo cual supone un ahorro energético.
- La elevada relación superficial/volumen de los micro-reactores produce una transferencia de calor muy eficaz entre el fluido.
- Al disminuir las dimensiones, se aumentan los gradientes de temperatura, presión, densidad, etc., y por lo tanto se logra un aumento en la transferencia de masa y flujo por unidad de volumen o unidad de área.



Figura 4. Foto de placa de micro-reactor.

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de generar electricidad a partir de un combustible (generalmente hidrógeno) y un comburente (generalmente oxígeno), obteniendo como único residuo vapor de agua. Las pilas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEMFC), o simplemente pilas poliméricas, son actualmente la opción más prometedora para las aplicaciones móviles debido a su alta eficiencia, densidad de corriente y baja temperatura de operación. Sin embargo la carencia de infraestructuras seguras para el almacenamiento y distribución de H₂ hace necesaria la producción “in situ” mediante reformado catalítico de hidrocarburos o metanol [19].

La tecnología de micro-reactores es una herramienta muy necesaria para la intensificación de procesos y presenta grandes ventajas para ser utilizada en esta producción de hidrógeno “in situ”, ya que su objetivo es el de optimizar el uso energético y material del proceso [20].



2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del soporte ETS-10 de los catalizadores.

Se prepararon cristales de pequeño tamaño de ETS-10 denominados semillas, las cuales después se utilizarían para ser depositadas en los canales de los micro-reactores, realizar el intercambio iónico y como soporte en la incorporación de las NPs CoPt₃.

2.1.1. Síntesis de semillas de ETS-10.

El método seguido para la obtención de ETS-10 es la síntesis hidrotermal por medio de la cristalización de la sustancia en un gel de síntesis con alta temperatura y a altas presiones de vapor realizada en una autoclave.

El gel de síntesis lo componen: fuente de Si, fuente de metal tetra o hexa-coordinado, un agente mineralizante, un agente estabilizador y un agente director de la estructura. La síntesis de este titanosilicato es muy compleja; el control de pH de gel de partida y su composición, así como las temperaturas y tiempo de síntesis son críticos [21][22].

La síntesis de ETS-10 se ha llevado a cabo según el método optimizado en el grupo para preparar un gel de composición molar 4.4 Na₂O/1.4K₂O/TiO₂/5.5 SiO₅/125 H₂O [23]. Una síntesis típica se prepara a partir de una disolución acuosa compuesta por 5.06 g de NaCl (Merck. 99% de pureza), 1.23 g de KCl (Merck. pro-análisis) con 23.22 g de agua destilada agitando hasta homogeneizar la mezcla. Se agregan 17.69 g de silicato de sodio (Merck. 25.5 -28.5% SiO₂ y 7.5 - 8.5% Na₂O) gota a gota. Se deja agitando durante 3 horas o hasta obtener un gel homogéneo. Se añaden 1.57 g de KF (Aldrich. 99% de pureza), como fuente de potasio y se agita hasta que se disuelva. Finalmente se añaden 1.22 g de TiO₂ (anatasa. Aldrich al 99.8% pureza) y se continúa la agitación durante 1 hora hasta obtener un gel homogéneo, de aspecto lechoso y de color blanco. Transcurrido ese tiempo, se mide el pH. El pH del gel es muy importante y el óptimo para obtener ETS-10 pura es de alrededor pH=10.4. Si no se obtiene este pH el producto formado contiene otras especies cristalinas como ETS-4 o AM-3 [22].

A continuación el gel de partida se vierte a una autoclave el cual se introduce en la estufa a 230 °C durante 24 h. Pasado ese tiempo se enfriá, se abre el autoclave y se recoge el producto sólido. Se procede al lavado del sólido mediante su centrifugación a 8000 rpm durante 20 min hasta que el sobrenadante tiene un pH entre 9 y 10. Se retira la fase transparente y el sólido se introduce a una estufa a 100 °C donde se seca durante 24 h. El sólido seco se muele en un mortero de ágata y se guarda en un vial de vidrio para ser caracterizado. (figura 5)

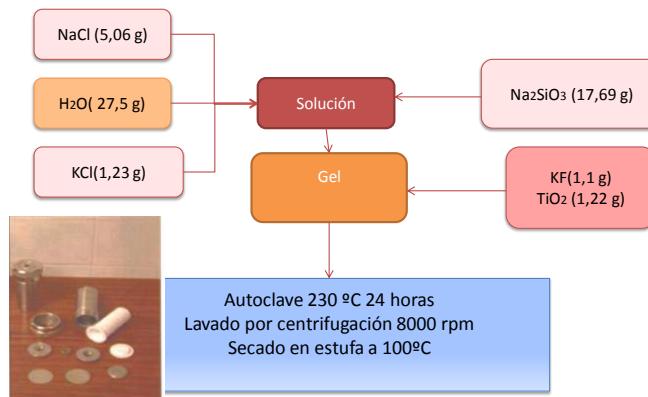


Figura 5. Esquema síntesis semillas ETS-10 precursor óxido de titanio

2.1.2. Deposición semillas y crecimiento cristalino de ETS-10 en micro-reactores.

Las semillas preparadas de ETS-10 fueron depositadas a lo largo de los canales mediante una solución preparada de concentración 70 mg/ml de ETS-10 en agua. En cada uno de los canales se injectaron 5 μ L de la solución preparada con ayuda de una micro-jeringa. A continuación se cubren con Teflón las partes externas a los canales del micro-reactor para evitar que se produzca el crecimiento cristalino sobre el acero.

Para realizar el crecimiento cristalino de ETS-10 en micro-reactores se utiliza como precursor de titanio tricloruro de titanio en lugar de anatasa [23]. Se preparó un gel de composición molar 4.7 Na₂O/1.5K₂O/TiO₂/5.5 SiO₅/122 H₂O a una solución acuosa compuesta de 6.5 g de TiCl₃ (Merck. 30% en HCl) y 27.5 g de agua destilada, se agregaron 0.85 g de H₂O₂ (al 30%) bajo agitación continua. Este primer paso mostró un cambio de coloración en la disolución desde el violeta, propio del TiCl₃, hacia el rojo debido a la oxidación producida por el peróxido sobre el Ti³⁺. A esta mezcla se añadieron 1.1 g de KCl (Merck. pureza 99.5%) y 1.3 g de NaOH (Sigma-Aldrich. pureza 99.9%) nuevamente se produjo un cambio de coloración hacia naranja y el gel se volvió denso. Finalmente se agregaron 7.8 g de silicato de sodio pasando a ser de color amarillento. Se midió el pH del gel que tiene que ser alrededor de 10.5 para obtener la fase cristalina pura de ETS-10.

El micro-reactor junto con el gel obtenido se llevaron a estufa en una autoclave a 230°C durante 36h. Transcurrido ese tiempo se recupera el micro-reactor, que se lava con agua destilada y se seca en estufa a 100°C. (figura 6)

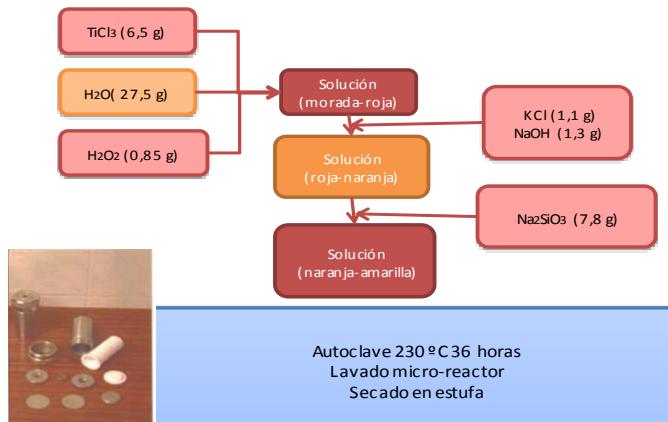


Figura 6. Esquema crecimiento cristalino ETS-10 precursor tricloruro de titanio

2.2. Incorporación de la fase activa metálica al soporte.

2.2.1. Intercambio iónico.

El propósito de esta parte del proyecto es conseguir un intercambio iónico entre el catión de una sal de platino ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Sigma-Aldrich, pureza 99%) y una sal de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sigma-Aldrich, pureza 99.9%) y los cationes de compensación de la ETS-10 utilizada (Na^+/K^+) con el objetivo de obtener la fase metálica activa sobre el soporte poroso, después de un tratamiento de reducción, con una buena dispersión en el catalizador.

Los parámetros como la concentración del catión y la temperatura, influyen notablemente en el grado de intercambio iónico alcanzado. Para que el intercambio sea óptimo, el tamaño de poro del soporte debe ser superior (ETS-10 apertura poro 0.8 nm aprox) al radio iónico del catión a intercambiar, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2} = 0.35 \text{ nm}$ y $\text{Co}^{+2} = 0.063 \text{ nm}$ para favorecer así la difusión del precursor a través de los microporos.



Intercambio iónico Pt⁺²

Se prepara en un vaso de precipitados una solución acuosa de 100 ml de H₂O con una concentración molar determinada de Pt(NH₃)₄ (NO₃)₂ (ver tabla 1). Se agita hasta que se ha disuelto completamente la sal y se añaden 300 mg de semillas de ETS-10 [10]. Se mantiene durante 24 horas agitando a temperatura ambiente y posteriormente se procede al lavado del sólido mediante ciclos de 20 minutos de centrifugación a 8000 rpm hasta que la conductividad del sobrenadante es de 30 μ S. Se recoge el sólido ya intercambiado y se introduce en la estufa para su secado a 100ºC.

Intercambio iónico Co⁺² -Pt⁺²

Se prepara en un vaso de precipitados una solución acuosa de 100 ml de H₂O con una concentración molar determinada de Pt(NH₃)₄ (NO₃)₂ y de Co(NO₃)₂ · 6H₂O para el intercambio Co-Pt (ver tabla 1) . Se agita hasta que se han disuelto completamente las sales y le añadimos 300 mg de semillas de ETS-10. Se mantiene durante 24 horas agitando a temperatura ambiente y posteriormente se procede al lavado del sólido mediante ciclos de 20 minutos de centrifugación a 8000 rpm hasta que la conductividad del sobrenadante es de 30 μ S. Se recoge el sólido ya intercambiado y se introduce en la estufa para su secado a 100ºC.

Tabla 1. Resumen de los catalizadores preparados por intercambio iónico del polvo.

Muestra	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O(mM)*	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ (mM)*
Pt _{0.25}	-	0.25
Pt ₁	-	1
Co ₁	1	-
Co _{0.25} Pt _{0.25}	0.25	0.25
Co ₁ Pt _{0.20}	1	0.20
Co ₁ Pt _{0.25}	1	0.25
Co ₁ Pt _{0.5}	1	0.5

* Concentración de la solución en mM de las sales utilizadas para el intercambio iónico.



2.2.2. Síntesis y deposición de NPs CoPt₃ en el soporte

Para la síntesis de las NPs de CoPt₃ se prepararon 100 ml de una solución de etanol 3.6 mM de CoCl₂ (Sigma-Aldrich, anhidro, pureza ≥98%) con 0.5 g de PVP (M.W.=10000, Sigma-Aldrich) en un matraz a 0°C bajo agitación y en atmósfera de N₂. A esta solución se le añadieron gota a gota 100 ml de solución de etanol 1.35 mM de NaBH₄ (Fluka. pureza ≥99%). El color de la solución va cambiando de azul a marrón lo que indica la formación de nanopartículas de cobalto. A continuación se añadieron 100 ml de solución de etanol 10.8 mM H₂PtCl₆ (Sigma-Aldrich. pureza ≥99%). Pasados 30 minutos se agregaron gota a gota una solución de etanol 8.1 mM de NaBH₄ (Fluka. pureza ≥99%). La mezcla se mantiene durante 3 horas bajo agitación a 0°C y finalmente el etanol se elimina mediante evaporación en estufa a 100 °C [25].

Para la incorporación de las NPs al soporte es necesario funcionalizar la ETS-10 mediante un polímero de carga positiva debido a que su potencial Z es negativo en todo el rango de pH y las NPs tienen un potencial de pZ=-17.45 mV. (ver en Anexos gráfica de potencial Z para ETS-10)

A 300 mg de semillas de ETS-10 se le añaden 0.34 g de una solución de 250 mg polietilenimina (branched. M.W.=10000. Sigma-Aldrich) en 25 ml H₂O y se sónica durante 20 minutos aproximadamente. La muestra se seca en la estufa a 100 °C y a continuación se le agregan las 3% en peso de NPs (muestra CoPt₃ -3) o 10% en peso de NPs (muestra CoPt₃ -10) en 10 ml etanol, sonicando de nuevo la muestra durante 20 minutos para conseguir una buena dispersión en el soporte. El catalizador se introduce en la estufa para su secado a 100°C.

2.3. Proceso de activación de los catalizadores

La etapa final para la obtención de un catalizador en sus condiciones óptimas de aplicación, es la etapa de activación. En esta etapa se somete el catalizador a una serie de procesos para acondicionar generalmente su estado de oxidación. La dispersión del metal en el catalizador tras la etapa de activación, depende de forma notable de las condiciones en las que se desarrolla dicho proceso.

En el caso de catalizadores preparados mediante intercambio iónico se han estudiado de una forma muy metódica dicha relación, obteniendo que la dispersión de Pt es muy baja si la activación se realiza en una única etapa de reducción con H₂. La causa de este fenómeno se puede atribuir a la migración de las especies de Pt. Para evitar dicha migración es necesaria la eliminación previamente a la reducción de las moléculas de amoniaco del agente precursor (sal de

platino). Por otra parte, la calcinación con aire es el método más eficaz para eliminar las moléculas de amoniaco ya que a 300° C el NH₃ se oxida para formar N₂O y H₂O [26].

Para el caso de los catalizadores preparados mediante incorporación de NPs la temperatura de calcinación en aire debe ser de 500°C ya que la nanopartícula metálica está cubierta de un cubrimiento de PVP que debemos eliminar para dejarla expuesta a los gases de reacción y conseguir un catalizador activo. (ver TGA aire del PVP en anexos)

El proceso de acondicionamiento seguido en este trabajo se muestra en la figura 7, donde se indican las tres etapas seguidas: calcinación, purga de gases y reducción. La activación se lleva cabo en un reactor de lecho fijo.

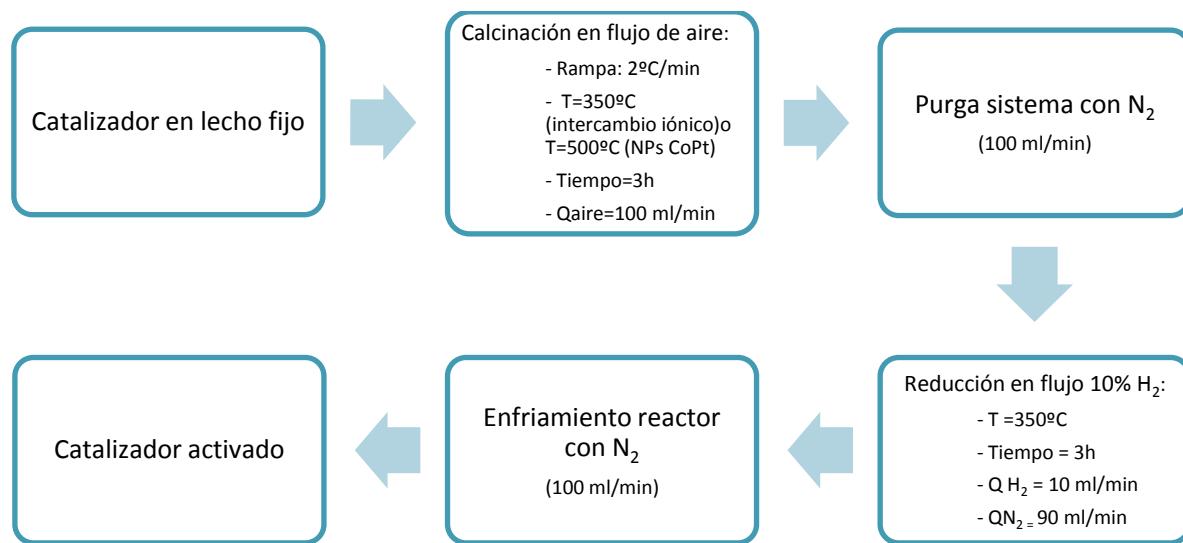
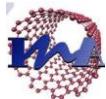


Figura 7. Condiciones seguidas para la activación del catalizador



2.4. Técnicas de caracterización de catalizadores

Difraccion de Rayos X (XRD)

Es una técnica que puede utilizarse para caracterizar las diferentes fases cristalinas existentes, es decir, permite obtener información sobre las propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales.

Cada material cristalino posee su propio espectro de rayos X, es como su huella dactilar, y se trata de una herramienta de análisis muy valiosa para conocer si el material sintetizado es el deseado o no.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis por Energía Dispersa de rayos X (EDX)

La morfología de las muestras se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy. SEM*) en un microscopio InspectF50 de la marca FEI (Laboratorio de Microscopía Avanzada, Instituto de Nanociencia de Aragón). Las muestras de polvo se depositaron sobre una cinta de carbono y se recubrieron con oro.

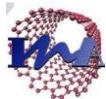
El análisis EDX proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. En las muestras estudiadas por EDX se analizaron 12 puntos diferentes de cada muestra para obtener unos resultados lo más representativos posibles de la misma.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/STEM)

Este microscopio permite la determinación de tamaños y observaciones submicrométricas. Los análisis se realizaron en los equipos del Laboratorio de Microscopía Avanzada del Instituto de Nanociencia de Aragón. Los modelos empleados fueron Tecnai F20 que opera a 200 kV y Tecnai F30 a 300kV para obtener una mayor resolución. La muestra en polvo fue dispersada en etanol en baño de ultrasonidos durante 15 minutos y depositada en una rejilla de carbono.

Análisis Químico Espectroscopía de Emisión Atómica (MP-AES)

Para la preparación de la muestra se disolvieron 20 mg aproximadamente de material preparado en 20 ml de agua regia. A continuación el proceso seguido para la digestión se realizó en un autoclave de Teflón mediante acción de un microondas de la marca Milestone Ethos Plus. La muestra fue calentada hasta una temperatura de 200°C, manteniéndose durante 20 minutos a esa temperatura. Después se enfrió y se diluyó en agua para analizar la composición química de la



muestra en el equipo de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma inducido por Microondas (Agilent 4100 MP-AES)

Isotermas de adsorción Asap2020 Micromeritics

El área superficial y volumen de poro de los catalizadores fue medido mediante adsorción de Argón a 77 K en el equipo Micromeritics ASAP 2020. Antes de realizar la fisisorción las muestras fueron desgasificadas a 350°C durante 8 h en vacío. El método Brunauer–Emmett–Teller (BET) fue el usado para determinar el área específica de las muestras.

Análisis Termogravimétricos (TGA)

Los análisis termogravimétricos de las muestras fueron llevados a cabo en el analizador METTLER TOLEDO SDTA851. Estos ensayos se realizaron en flujo de aire a 30 ml/min y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 800°C.

Quimisorción de CO

Para obtener los datos de porcentaje de dispersión de metal sobre el soporte se realizaron los análisis de quimisorción de CO en el equipo Micromeritics PulseChemisorb 2700 del Instituto de Carboquímica. Aproximadamente 200 mg de muestra fueron reducidos en corriente de 10% H₂/Ar a 350°C para posteriormente realizarle el ensayo de quimisorción con una corriente de 50 ml/min de 10% CO/Ar a T[°] ambiente.

2.5. Sistema experimental

2.5.1. Descripción de la planta experimental

Una vez preparados y caracterizados los catalizadores se realizó un estudio de la actividad catalítica en reacción SELOX en el sistema experimental siguiente (figura 8):

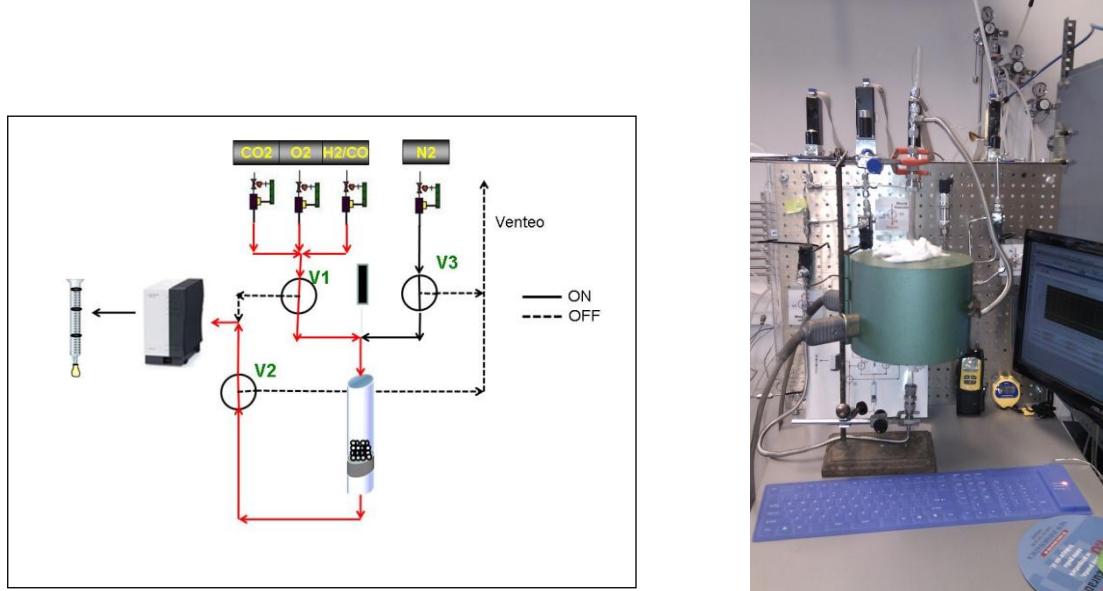
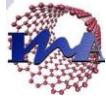


Figura 8. Esquema de la planta y foto de la planta experimental

Los diferentes componentes de la planta son:

- Reactor lecho fijo: tubo de cuarzo de 8mm de diámetro interno y 25 cm de longitud. En el interior del tubo se colocan 200 mg catalizador mezclados con 300 mg de partículas micrométricas de cuarzo como diluyente térmico para evitar puntos calientes del lecho, todo ello soportado sobre lana de cuarzo. La altura de lecho total es de 12 mm.
- Sistema de Calefacción: horno convencional de 1000W para lecho fijo con termopar de tipo K y un controlador de temperatura de la marca Eurotherm 2216e y de tipo PID (Ascon Ms Series) .Para mejorar el aislamiento del horno y se colocó en la parte superior e inferior lana de cuarzo.
- Electroválvulas: tres válvulas automáticas (V1,V2,V3) para poder dirigir los flujos de cada gas dependiendo su posición ON/OFF.
- Medidores de Flujo: cuatro medidores de flujo mísico de la marca BRONKHORST HI-TEC. suministrados por IBERFLUID instruments.
- Cromatógrafo de gases: Varian CP-4900 Micro-GC con dos módulos (tamiz y ppq) y con un límite de detección de CO <5 ppm.
- Burbujímetro: diámetro de 2.04 cm y longitud 37 cm para medir caudales conociendo la velocidad de ascensión de una burbuja de jabón a lo largo de una distancia determinada.



- Sistema de control y adquisición de datos: programa Labview. Los medidores como las válvulas y el controlador de temperatura se encuentran conectados a un sistema de control y adquisición de datos diseñado por el Servicio de Instrumentación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. Este programa permite al usuario trabajar tanto de forma manual como automática.

2.5.2. Calibración

Calibración de medidores de flujo

Una vez finalizado el montaje de la planta fue necesaria una correcta calibración de los instrumentos. Se tuvo que calibrar cada uno de los medidores de gases con ayuda del burbujímetro y representando su correspondiente recta de calibrado. En la tabla 2 se muestran los datos obtenidos:

Tabla 2. Rectas de calibrado para los medidores utilizados en planta.

Medidor	Caudal (ml/min)	Rectas de calibrado Q(mlN/min)
MF1 CO₂	0-100 ml/min	$Q_{CO_2} = 0.6136x - 29.301$ $R^2 = 0.99$
MF2 O₂	0-5 ml/min	$Q_{O_2} = 16.117x + 18.05$ $R^2 = 0.99$
MF3 CO/H₂	0-200 ml/min	$Q_{CO/H_2} = 1.819x - 2.282$ $R^2 = 0.99$
MF4 N₂	0-200ml/min	$Q_{N_2} = 0.6136x - 29.301$ $R^2 = 0.99$

Calibración de cromatógrafo de gases

La calibración del cromatógrafo se realizó inyectando varias concentraciones conocidas del gas a calibrar y relacionando esta concentración con las diferentes áreas detectadas. A partir de estos datos obtenidos se representaron las rectas de calibrado (figura 9):

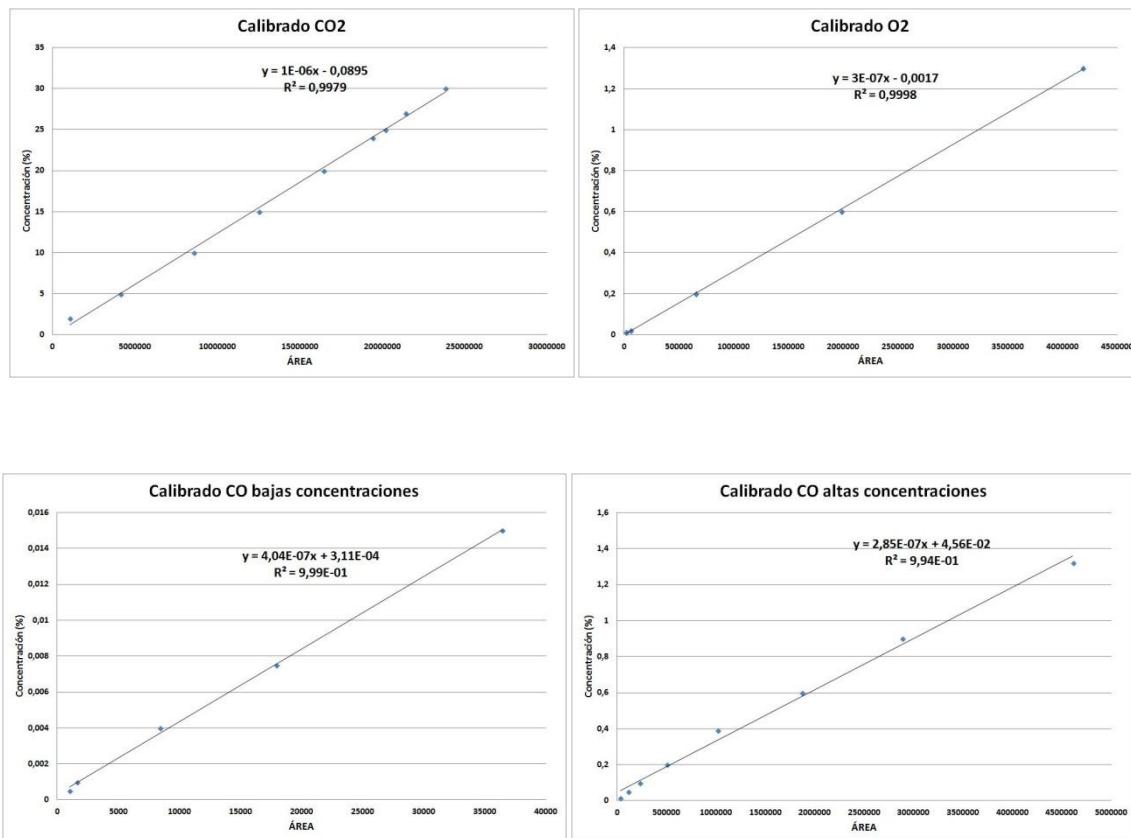


Figura 9. Rectas de calibrado cromatógrafo para los gases de reacción

Estudio del límite de detección de CO del cromatógrafo

Se realizó también un estudio del límite de detección del CO del cromatógrafo, ya que el objetivo del proyecto era el de conseguir catalizadores capaces de oxidar la corriente de CO hasta que el CO alcanzara concentraciones menores a 10 ppm.

Para conseguir un aumento de la sensibilidad del cromatógrafo se cambió el carrier de Argón a Helio. Con esto y optimizando los parámetros de análisis del cromatógrafo (T^a columna, presión, backflush, tiempo muestreo...) se consiguió un límite de detección de hasta 5 ppm de CO (tabla 3).

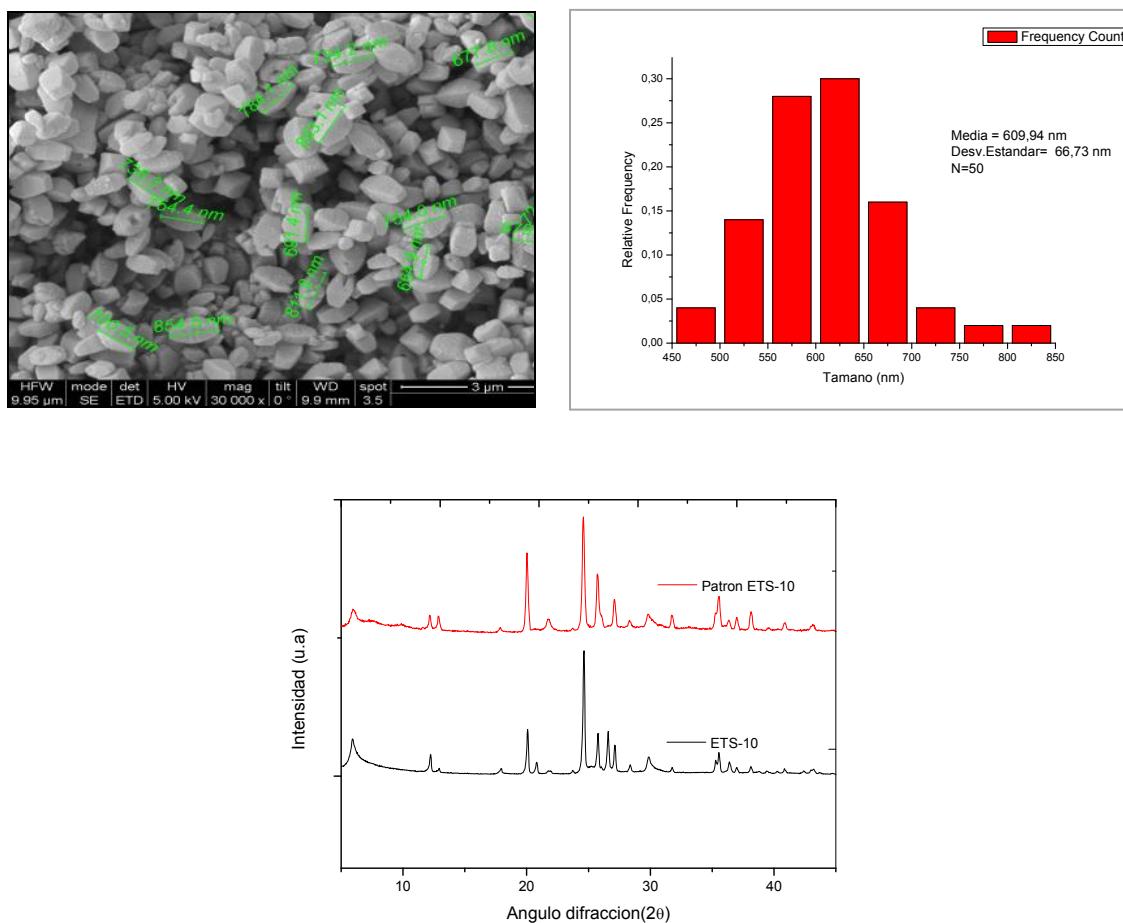
Tabla 3. Condiciones óptimas análisis de gases en cromatógrafo.

Módulo	Gas analizar	Tiempo muestreo (ms)	T ^a inyector (ºC)	T ^a columna (ºC)	Backflush (s)	Presión (KPa)
Tamiz molecular	H ₂ ,O ₂ ,CO	250	110	70	8.8	120
PPQ	CO ₂ ,H ₂ O	30	110	60	0	100

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización de las semillas de ETS-10.

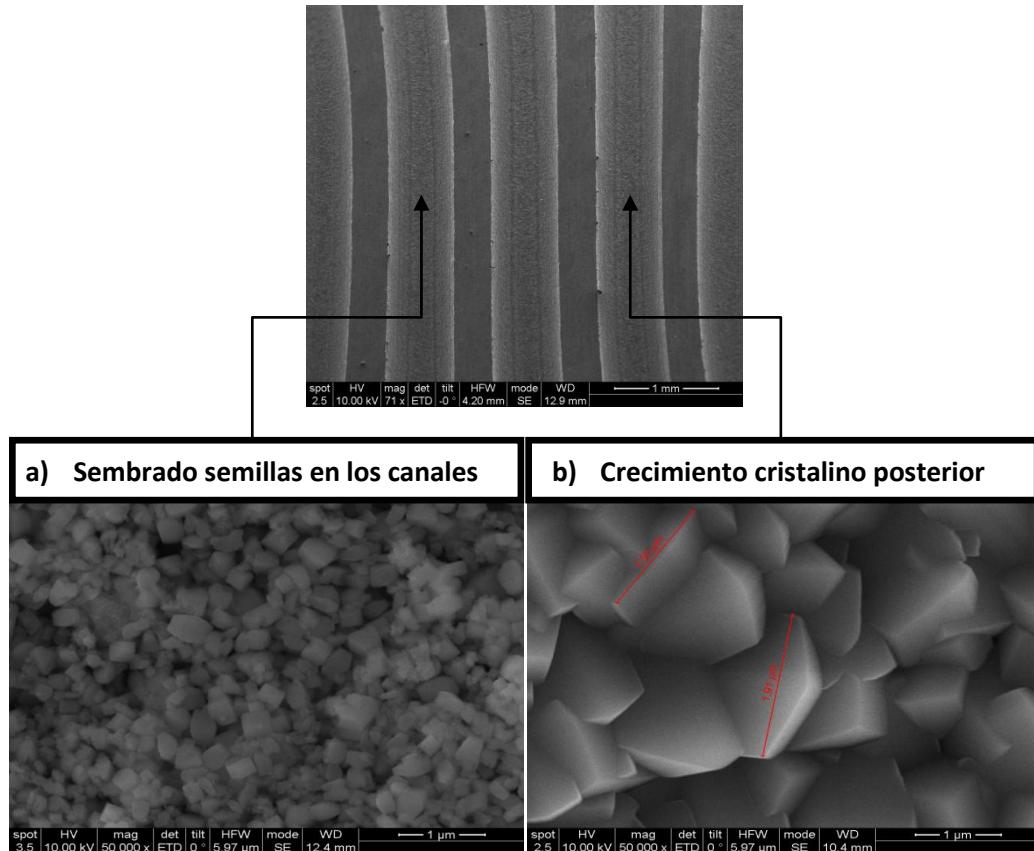
La pureza y cristalinidad del ETS-10 obtenido se analizó mediante difracción de rayos X. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el XRD del material microporoso ETS-10 para la síntesis detallada en el punto 2.1.1. “Síntesis de semillas de ETS-10”. Los soportes preparados también se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy. SEM*) para la determinación de tamaños y morfología de los cristales.



como la reportada en bibliografía para este material. También se observa que no existen restos del gel de síntesis, sin embargo se observa un pico adicional a 27° debido a una impureza formada de cuarzo. Esta impureza se habría formado debido a una pequeña desviación en el ajuste del pH del gel de síntesis. Una vez comprobado por análisis de XRD que el material obtenido era ETS-10, las siguientes etapas de preparación del catalizador se realizaron utilizando como soporte este material ETS-10 debido a que su menor tamaño de cristal favorecería su deposición posterior, crecimiento cristalino e intercambio en los micro-reactores [27].

3.2. Caracterización crecimiento cristalino de las semillas de ETS-10 en micro-reactores.

Utilizando como precursor $TiCl_3$ los cristales formados en la etapa de crecimiento son de tamaños superiores 1.5 μm (figura 11) ya que se produce un mecanismo diferente de formación de cristal, tasas de nucleación y crecimiento que para la síntesis utilizando anatasa como precursor de titanio. En este mecanismo los núcleos formados de ETS-10 luego reaccionan luego con el gel de titanosilicato, produciendo un crecimiento cristalino que hace obtener cristales uniformes y grandes con morfología bipiramidal [22].



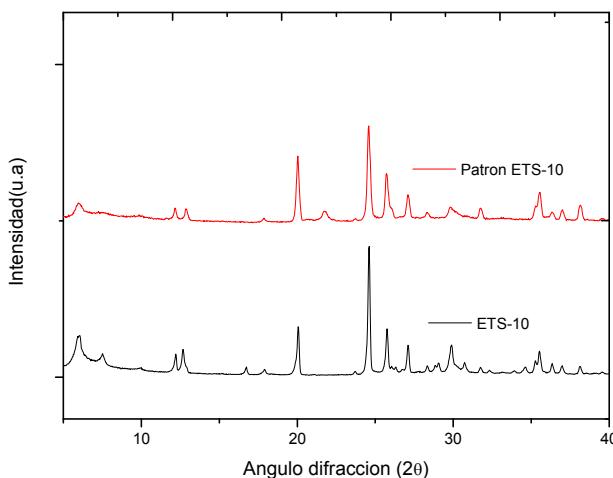


Figura 11. Imágenes de SEM y difracción de rayos X para los cristales de ETS-10

La finalidad de la etapa de crecimiento en los micro-reactores es conseguir una máxima adherencia al acero del material además de una capa gruesa y homogénea del mismo.

A continuación en la tabla 4 se muestran los pesos resultantes de la siembra y la ganancia en peso con el crecimiento de los cristales para cada uno de los micro-reactores preparados.

Tabla 4. Resumen micro-reactores preparados .

Micro-reactor	Peso placa (g)	Semillas(mg)	Cristales (mg)
1	3,5692	4	12,1
2	3,5641	4,8	9,5
3	3,5474	4,7	10,7
4	3,5938	4,4	10,4
5	3,5551	3,8	8,7
6	3,5054	4,9	10,1
7	3,5933	4,2	10,7
8	3,5585	5	12,1

3.3. Caracterización NPs CoPt₃

Las NPs CoPt₃ fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (figura 12). En las imágenes observamos un tamaño de la nanopartícula de 3.2 nm \pm 0.6 nm, además de una buena dispersión y distribución de tamaños. Estas características facilitarían su incorporación posterior en el soporte.

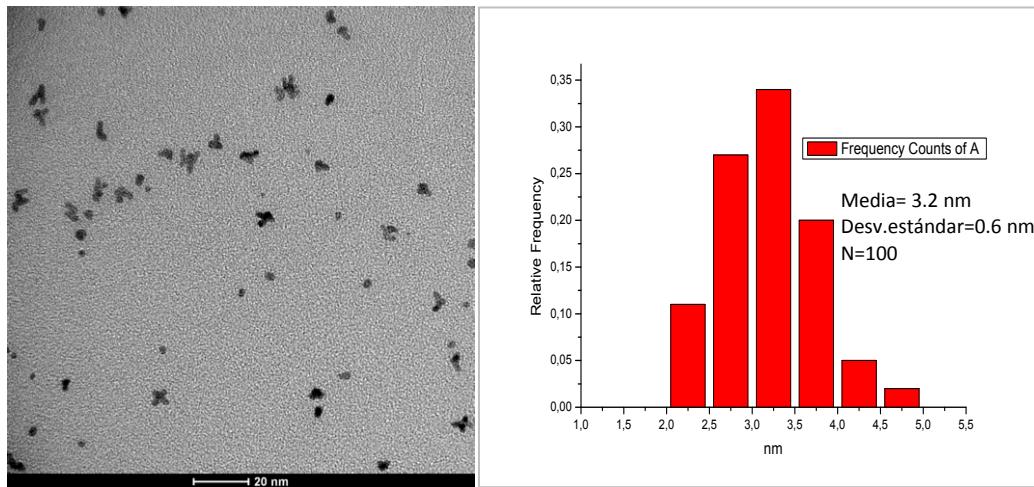


Figura 12. Imágenes de TEM F20 para las NPs CoPt₃

Además de las imágenes tomadas con microscopio TEM F20, también se utilizó TEM F30 para poder obtener una mayor resolución y aplicar la técnica de Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) sobre la muestra (figura 13). Esto nos permite verificar la presencia de cobalto-platino y poder calcular el % atómico de los elementos en la muestra (tabla 5).

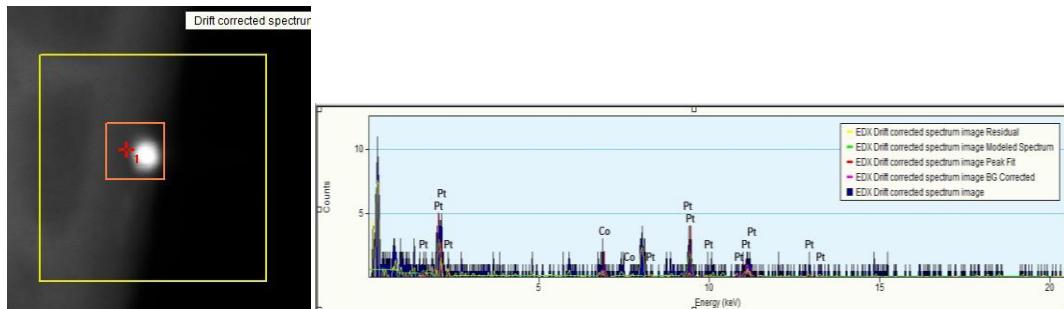


Figura 13. Imágenes de TEM y STEM F30 para las NPs CoPt₃

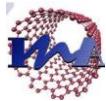


Tabla 5. Datos obtenidos mediante STEM para las NPs CoPt₃

Foto	Element	Weight %	Atomic %	Uncert %	Pt/Co (weight)	Pt/Co (atomic)
1	Co	11.15	29.36	0.16	7.97	2.41
	Pt	88.84	70.63	0.75		
2	Co	13.12	33.33	0.18	6.62	2.00
	Pt	86.87	66.66	0.83		
3	Co	10.15	27.21	0.29	8.85	2.67
	Pt	89.84	72.78	1.39		
4	Co	10.46	27.88	0.57	8.56	2.59
	Pt	89.53	72.11	2.29		
5	Co	14.16	35.32	2.86	6.06	1.83
	Pt	85.83	64.67	11.36		
6	Co	10.25	27.45	0.4	8.76	2.64
	Pt	89.74	72.54	1.85		

Como se observa en la tabla anterior, aunque la relación teórica atómica de las NPs preparadas CoPt debía de ser de 3, la relación real obtenida en la síntesis fue inferior con un valor de Pt/Co atómico de 2.5 aproximadamente.



3.4. Caracterización catalizadores preparados intercambio y mediante incorporación NPs CoPt_3

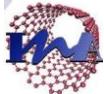
Ánalisis AES, EDX, BET y Quimisorción de CO para los catalizadores preparados

Con la finalidad de conocer con exactitud los porcentajes en peso de metales incorporados al soporte ETS-10 en cada uno de los catalizadores preparados, se utilizó la técnica de caracterización de Espectroscopía de Emisión Atómica (MP-AES). La información obtenida de la caracterización de los catalizadores preparados viene resumida en la siguiente tabla.

Tabla 6. Datos análisis de MP-AES para los catalizadores preparados.

Muestra	Tipo de preparación	MP-AES	
		Co(%wt)	Pt(%wt)
ETS-10	Soporte	-	-
$\text{Pt}_{0.25}$	Intercambio	-	1.6 ± 0.0
Pt_1	Intercambio	-	4.0 ± 0.0
Co_1	Intercambio	2.2 ± 0.1	-
$\text{Co}_1\text{Pt}_{0.20}$	Intercambio	1.6 ± 0.0	1.13 ± 0.03
$\text{Co}_{0.25}\text{Pt}_{0.25}$	Intercambio	0.45 ± 0.06	0.99 ± 0.07
$\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ (batch1)	Intercambio	2.0 ± 0.2	1.5 ± 0.1
$\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ (batch2)	Intercambio	1.7 ± 0.1	1.6 ± 0.2
$\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ (batch3)	Intercambio	1.7 ± 0.2	1.8 ± 0.2
CoPt_3 -3	NPs CoPt_3	0.03 ± 0.0	0.23 ± 0.05
CoPt_3 -10	NPs CoPt_3	0.11 ± 0.01	1.35 ± 0.08

De estos resultados observamos como, para el caso de todos los catalizadores preparados mediante intercambio iónico, conseguimos una buena reproducibilidad en la carga de metales sobre los soportes (muestra $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ batch 1, 2 y 3). Se podría concluir que para una solución de intercambio 1mM de cobalto, el porcentaje en peso que se obtendría es de 1.7-2.0 % de metal



sobre el soporte. En el caso de platino una solución 0.25 mM nos proporcionaría un 1.0-1.5 % en peso de metal sobre el soporte, que dependería de la concentración de los cationes de Co^{+2} utilizada en el intercambio. El grado de intercambio logrado depende de: la naturaleza de los cationes, el tamaño, la carga iónica, la temperatura de intercambio, la concentración de los cationes en solución y el solvente.

En los datos de análisis de AES para los dos catalizadores preparados mediante incorporación de las NPs CoPt, la carga metálica de NPs sólo representa un 10% wt de la teórica adicionada. Además de la dificultad de la preparación de la muestra, ya que se requiere de un polímero intermedio de unión de carga positiva, esto puede ser debido a que las NPs preparadas contienen una gran cantidad de impurezas que no han podido ser eliminadas, debido al pequeño tamaño de las nanopartículas que impide lavarlas.

Además, una vez obtenidos estos resultados se determinó para alguno de los catalizadores la composición por análisis semicuantitativo de EDX, ya que se trata de un análisis no destructivo, considerando los datos como una aproximación al valor real. Por ejemplo, para los catalizadores $\text{Pt}_{0.25}$ y Pt_1 los datos obtenidos mediante EDX fueron $1.64 \pm 0.04\%$ peso Pt y $5.23 \pm 0.30\%$ peso Pt respectivamente. Además, también se caracterizó uno de los bimetálicos por esta técnica $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ (batch1) con un resultado de $1.25 \pm 0.42\%$ peso Co y $1.28 \pm 0.46\%$ peso de Pt. Las pequeñas diferencias observadas con el análisis químico se deben a que el EDX es una técnica superficial que solo penetra unas $10 \mu\text{m}$ en la muestra.

El área superficial BET del catalizador se mantiene en valores similares a los proporcionados por el soporte ETS-10 con un SBet de $353 \text{ m}^2/\text{g}$ si el catalizador ha sido preparado mediante intercambio iónico con porcentajes de intercambio iónico de platino del 1.6% en peso, como observamos para la muestra $\text{Pt}_{0.25}$ y $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ con SBet de $373 \text{ m}^2/\text{g}$ y $314 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Sin embargo si la solución de intercambio contiene una mayor concentración de cationes de Pt, éstos se quedan en la superficie del soporte bloqueando los poros y reduciendo el área de la superficie hasta Pt_1 $264 \text{ m}^2/\text{g}$. Este mismo efecto notamos para el catalizador preparado CoPt_3 -3 con SBet de $172 \text{ m}^2/\text{g}$. La nanopartícula de un tamaño de 3 nm obtura el poro del soporte de 0.8 nm. Además, las nanopartículas van acompañadas de material orgánico e impurezas que contribuyen a la disminución del área superficial del soporte. El área superficial total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción, cuanto mayor, más es el área expuesta a los reactivos para una masa dada de partículas.

Se ha conseguido preparar unos catalizadores con un elevado % de dispersión de Pt sobre el soporte. El análisis de quimisorción de CO para el catalizador $\text{Pt}_{0.25}$ indica una dispersión de

56.70% . Además este porcentaje se ha mantenido en los catalizadores bimetálicos $\text{Co}_{1.0}\text{Pt}_{0.25}$ (batch2) 53.0%. Ésto hace que se mejore la eficacia y minimice el costo del material ya que el número de centros activos mediante la dispersión de las especies activas (cristalitos de pequeño tamaño sobre un soporte con una elevada superficie específica) que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen, es más elevado.

Ánalisis TEM de los catalizadores preparados por intercambio iónico

Una mejor distribución y dispersión del platino, así como un tamaño más pequeño de partícula alrededor de 2 nm, fue observado por TEM para el catalizador intercambiado de platino $\text{Pt}_{0.25}$ (1.6 %wt Pt). En el catalizador con más carga de platino Pt_1 (4%wt Pt) la distribución de los tamaños y la dispersión era más heterogénea encontrando tamaños de partícula en el rango de 2 nm a 20 nm (figura 14).

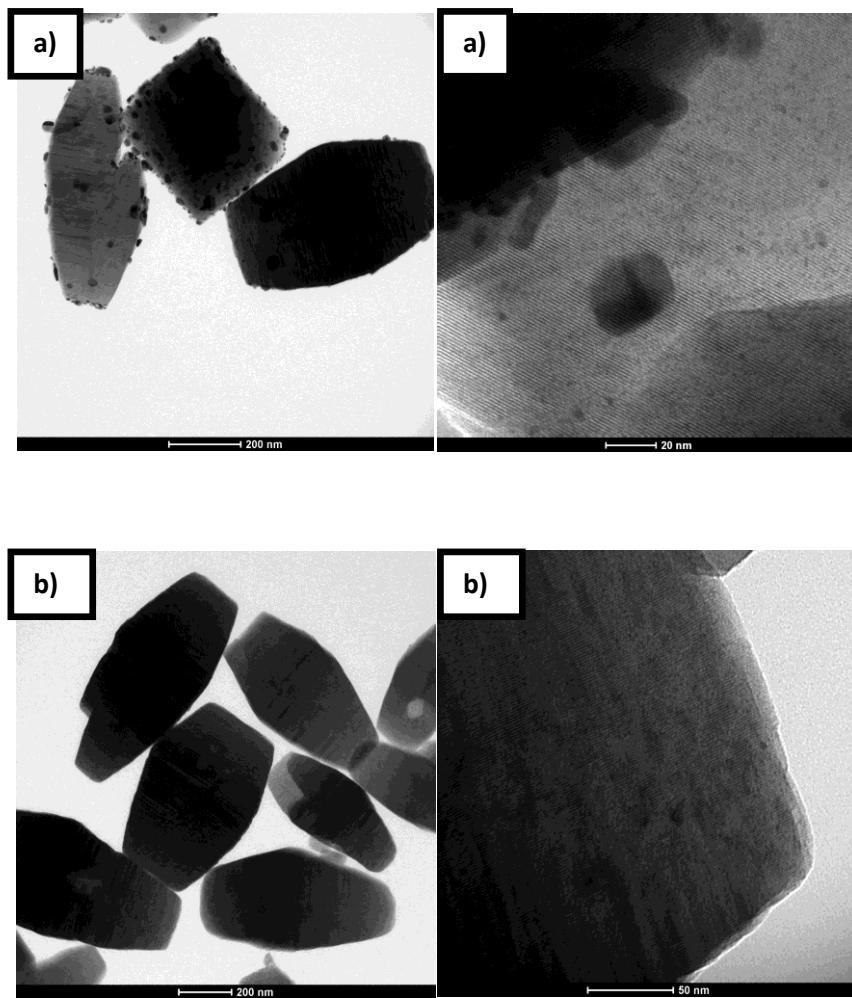


Figura 14. Imágenes de TEM de los catalizadores a) Pt_1 y b) $\text{Pt}_{0.25}$

Por este motivo se determinó que los catalizadores bimetálicos intercambiados con cobalto se sintetizarían con una carga de platino del 1.6 % wt aproximadamente, con la finalidad de obtener una buena dispersión y tamaño pequeño de partícula en el catalizador, con el objetivo de mejorar la actividad en la reacción catalítica.

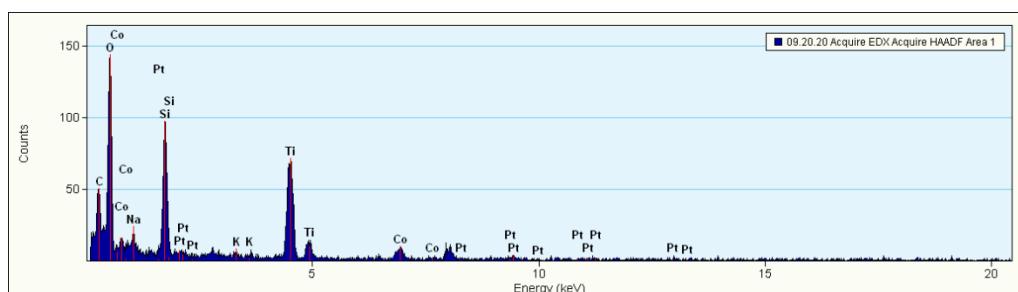
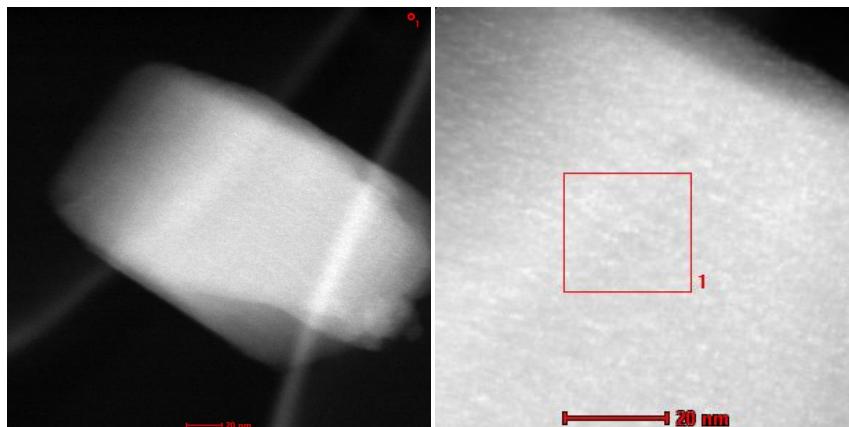


Figura 15 . Imágenes de TEM de los catalizadores bimetálicos $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$

En los catalizadores bimétalicos Co-Pt preparados por intercambio iónico del ETS-10 se obtuvo una buena dispersión de las fases activas metálicas de escala nanométrica vista en las fotos de microscopio TEM de alta resolución con fuente de 300 KV (figura 15). Sin embargo no se pudo determinar la distribución concreta de cada uno de diferentes metales sobre el soporte, debido al pequeño tamaño de las partículas.

Ánalisis TEM de los catalizadores preparados por incorporación de NPs CoPt

En las imágenes obtenidas por TEM (figura 16) se observó una buena dispersión de la nanopartícula metálica sobre el soporte para los dos catalizadores preparados con este método, logrando mantener el tamaño individual de cada una en 3 nm aproximadamente y evitando la sinterización.

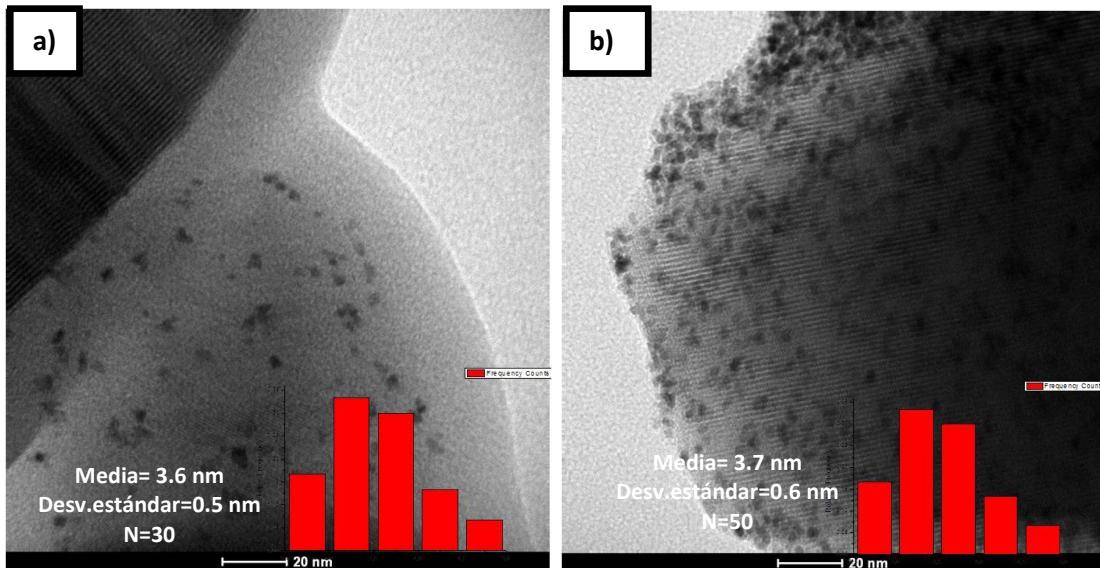


Figura 16. Imágenes de TEM de los catalizadores sin calcinar a) CoPt₃ -3y b) CoPt₃ -10



3.5. Ensayos de actividad catalítica

En este trabajo se ha estudiado en un reactor de lecho fijo la actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados para la Oxidación Selectiva de monóxido de carbono (SELOX). De esta forma, se podrá elegir el óptimo para depositar en los micro-reactores y comparar posteriormente su comportamiento catalítico.

En cada experimento se han analizado los gases de entrada y de salida al reactor catalítico para de esta forma, realizar un balance de materia de carbono, obteniéndose en todos los casos un error máximo inferior al 3.8%.

El lecho fijo está compuesto de 200 mg de catalizador en polvo, con la finalidad de favorecer la transferencia de calor en el reactor y disminuir la probabilidad de punto calientes, se ha utilizado como diluyente térmico 300 mg de cuarzo (50-150 μm). La pequeña longitud del lecho (12 mm) permite no tener pérdida de carga.

La composición del gas de reformado utilizado para los experimentos estaba compuesta de CO, H₂, CO₂ además de H₂O introducida por un borboteador para la parte de estudio del efecto del agua. La relación en la alimentación entre el CO y O₂ alimentado viene determinado por el parámetro λ , que toma el valor de 1 cuando se alimenta al reactor la cantidad de O₂ estequiométrica para oxidar completamente el CO a CO₂. En este trabajo se han utilizado valores de $\lambda=2$ que favorece la oxidación de CO a CO₂, aunque también fomenta la oxidación de H₂ a H₂O con lo que la selectividad del proceso disminuye.

$$\lambda = \frac{2PO_2}{PCO}$$

La velocidad espacial másica de operación WHSV es de 0.5-2 ml/min mg.

3.5.1. Catalizadores bimetálicos preparados por intercambio iónico.

Estudio de efecto de la carga de platino en los catalizadores

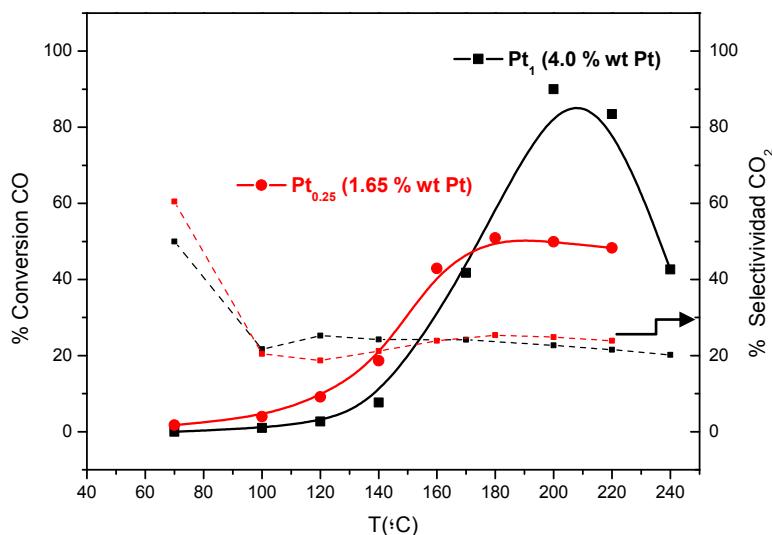


Figura 17. Análisis de la actividad catalítica de Pt_{0.25} y Pt₁

(97.4% H₂ 1.28% CO. WHSV=2ml/min mg. λ =2)

En el análisis de actividad catalítica de los catalizadores de platino preparados mediante intercambio iónico (figura 17) el catalizador Pt₁ con mayor carga de platino consigue un mayor porcentaje de conversión del CO a CO₂ que el Pt_{0.25}, sin lograr alcanzar el 100% de conversión. Sin embargo, si comparamos la velocidad de reacción por masa de Pt. r_{CO} (mmol CO/min g_{Pt}) que refleja la propia actividad del catalizador en la reacción de oxidación del CO, se obtiene una velocidad de reacción menor para el catalizador Pt₁ (tabla 7). Con lo que podemos concluir que al comparar estos dos catalizadores con una carga de platino y dispersión diferente, el catalizador Pt_{0.25} con menor concentración de platino (1.6% en peso de Pt) presenta una mayor actividad catalítica y una alta velocidad de oxidación de CO por masa de Pt debida a una buena dispersión de los centro activos de platino sobre el soporte y una mayor área superficial expuesta.

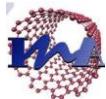


Tabla 7. Comparativa r_{CO} catalizadores diferentes % Pt

T (°C)	r_{CO} (mmol CO/min g _{Pt}) Pt _{0.25}	r_{CO} (mmol CO/min g _{Pt}) Pt ₁
70	0.28	0.03
100	0.64	0.05
120	1.46	0.14
140	2.99	0.39
170	6.88	2.13
200	8.02	4.59
220	7.75	4.25

Estudio de la carga de cobalto y efecto de H₂O - CO₂ .

La influencia de la molécula de H₂O es de gran importancia en SELOX, debido a que esta molécula aparece en la corriente de gas de reformado y suele tener un efecto negativo en la actividad en los soportes de los catalizadores [28]. Sin embargo para el soporte ETS-10 el agua tiene un efecto positivo e incrementa la actividad de los catalizadores, causado por la interacción de los grupos carboxílicos del soporte [15] y/o también porque la presencia de H₂O puede favorecer la reacción WGSR (CO+H₂O \leftrightarrow CO₂ +H₂)[29].

Nos encontramos reportados en bibliografía diversos estudios del efecto del CO₂, también de gran importancia porque forma parte de la corriente de gas de reformado. En algunos de los casos, la actividad catalítica de los catalizadores se ve beneficiada, sin embargo otros sufren desactivación por este efecto [30,31]. A continuación se muestra la actividad catalítica de los catalizadores bimétalicos intercambiados en condiciones de reacción de 74%H₂, 1%CO, 1%O₂ ,21%CO₂ y 3%H₂O, que sería una aproximación real a una corriente de gas a purificar, resultante de la reacción de reformado. Se agregan las curvas obtenidas para los catalizadores monometálicos con fines de comparación (figura 18).

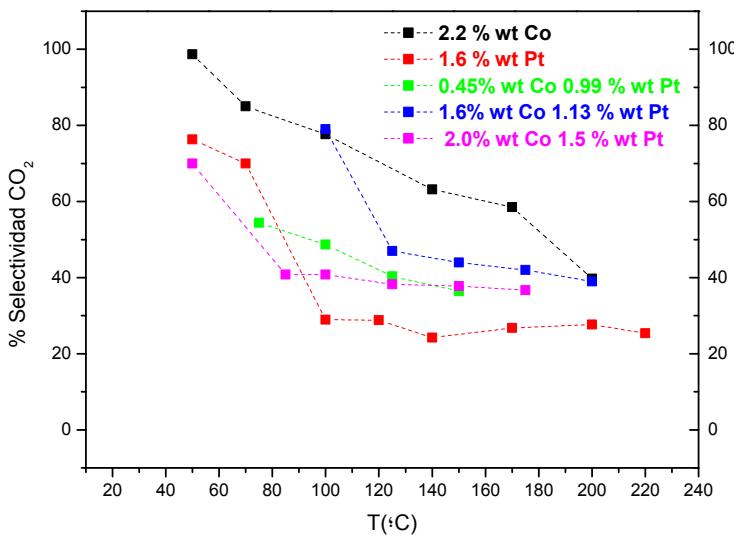
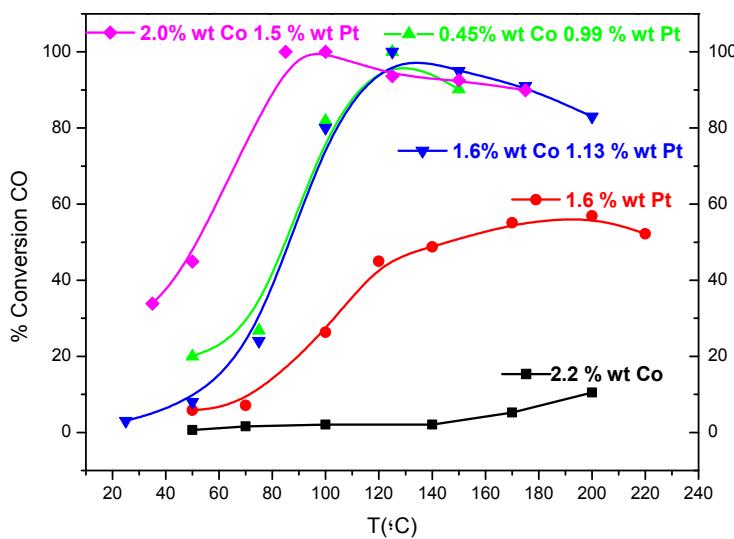


Figura 18. Análisis de la actividad catalítica de $\text{Pt}_{0.25}$, Co_1 , $\text{Co}_{0.25}\text{Pt}_{0.25}$, $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.20}$ y $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$

(74%H₂, 1%CO, 1%O₂, 21%CO₂ y 3%H₂O) WHSV=0.5 ml/min mg. $\Lambda=2$

La incorporación del elemento químico cobalto, hace incrementar mediante un efecto sinérgico, la actividad del catalizador de platino de una forma muy notable. Al introducir un óxido metálico se observa un notable aumento de la actividad a bajas temperaturas logrando un 100% de conversión de CO, lo que permite alcanzar resultados más prometedores que los obtenidos por el catalizador de platino. Por el contrario una elevada carga de cobalto produce una rápida disminución de la selectividad hacia CO₂ en la reacción a altas temperaturas, que se debe a una mayor sensibilidad a la oxidación de H₂ ya que se evita la acción de los centros activos del Pt [32].

Se observaron resultados muy similares en la actividad de los catalizadores con una carga de platino muy parecida, alrededor del 1% en peso y porcentajes de cobalto diferentes de 0.45% y 1.6%, logrando en ambos casos un 100% de conversión de CO a 125°C. Por lo que se podría concluir en esta parte con que existe un límite máximo de cobalto que hace mejorar las propiedades catalíticas del catalizador monometálico de platino. La presencia de una pequeña cantidad de CoOx sobre Pt proporciona sitios de transporte de oxígeno que son capaces de mejorar oxidación selectiva de CO, esta mejora depende del contacto Pt-CoOx [33]. En bibliografía por ejemplo, encontramos que la óptima cantidad de cobalto para un catalizador de un 4.0 % Pt soportado en nanotubos de carbono es de un porcentaje de solamente un 0.7 % Co. Éste es capaz de eliminar completamente el CO a temperaturas que oscilan de 313 a 433K , en donde la selectividad de CO₂ es aproximadamente el 50 % [34].

Estudio de reproducibilidad.

Para poder realizar un estudio de reproducibilidad tanto en la metodología de preparación, como en los resultados catalíticos obtenidos en la planta experimental, se prepararon tres batch diferentes de uno de los mejores catalizadores obtenidos Co₁Pt_{0.25}. Una vez caracterizados, éstos fueron probados en las mismas condiciones experimentales, obteniendo las curvas de conversión y selectividad mostradas en la figura 19.

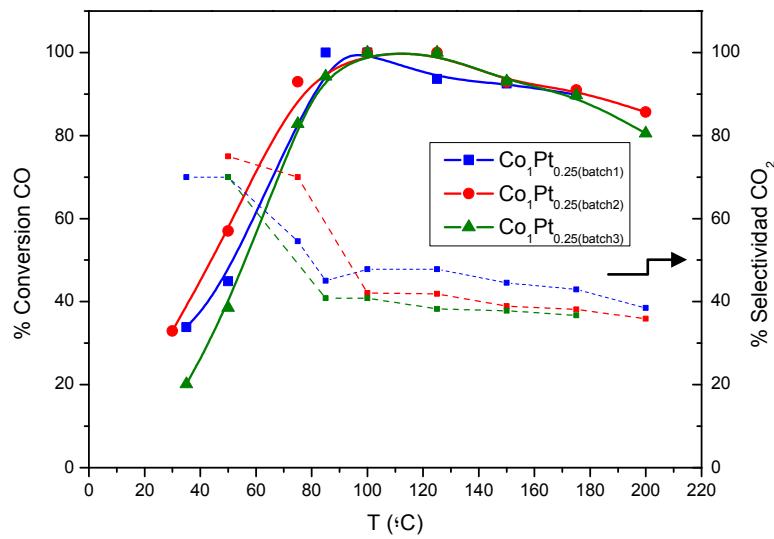


Figura 19. Análisis de la actividad catalítica de Co₁Pt_{0.25}(batch1,batch2,batch3)

(74%H₂, 1%CO, 1%O₂, 21%CO₂ y 3%H₂O) WHSV=0.5 ml/min mg. Λ=2

Los gráficos de actividad catalítica demuestran que con el método de preparación se consiguieron unos resultados reproducibles, no sólo en el contenido de metales, como se demuestra por análisis químico, sino también de dispersión, como lo verifica el comportamiento catalítico.

Estudio de estabilidad.

En las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión TEM de los catalizadores después de reacción (figura 20) no se observa sinterización, que ocurre usualmente cuando se opera a altas temperaturas en el reactor, debido a que las partículas de la fase activa se aglomeran, reduciéndose el área activa y disminuyendo la actividad del catalizador.

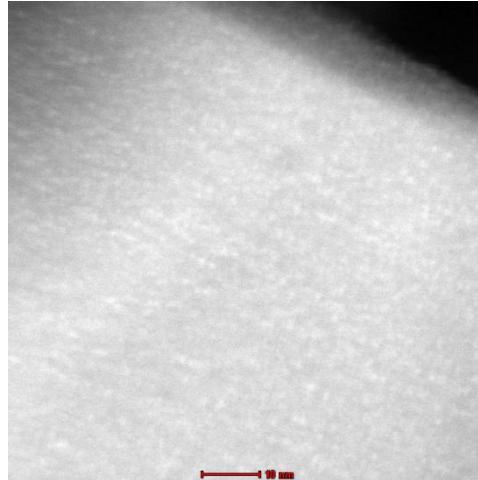


Figura 20. Imagen de TEM del catalizador bimetálico $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ después de la evaluación catalítica

Para realizar el estudio de estabilidad de los catalizadores preparados por intercambio iónico, se midió la actividad del catalizador $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}$ durante más de 70 horas en condiciones de reacción a 60 °C (figura 21).

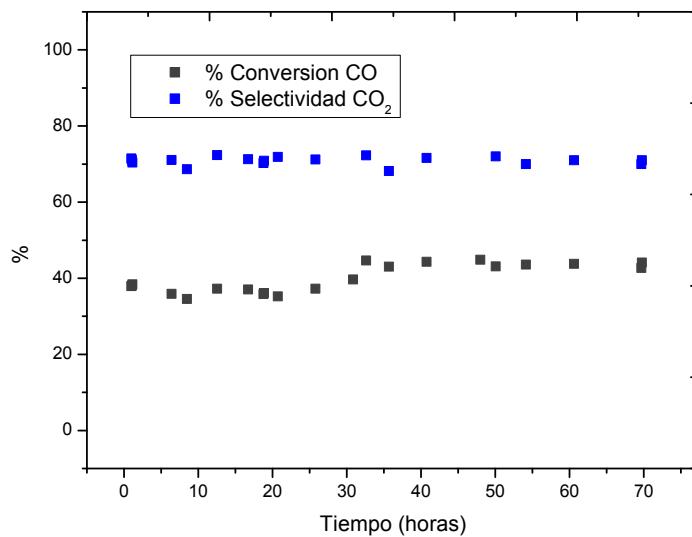


Figura 21. Estudio estabilidad de la actividad catalítica de $\text{Co}_1\text{Pt}_{0.25}(\text{batch1})$

(74%H₂, 1%CO, 1%O₂, 21%CO₂ y 3%H₂O) WHSV=0.5 ml/min mg. $\Lambda=2$

Generalmente los catalizadores no mantienen su actividad catalítica constantemente durante periodos indefinidos. Por el contrario, su actividad catalítica disminuye con el tiempo, fenómeno denominado como desactivación [34, 35]. Sin embargo, otros catalizadores bimetálicos como por ejemplo el catalizador de Pt -Co/γ-Al₂O₃ también mostraron una buena resistencia a H₂O y CO₂ en otros estudios realizados [36]. En los catalizadores preparados no se observaron signos de desactivación a lo largo del tiempo estudiado, consiguiendo mantener el porcentaje de conversión de CO en valores cercanos al 40% y el porcentaje de selectividad de CO₂ al 70%, confirmando lo observado por microscopía electrónica de transmisión TEM.

3.5.2. Catalizadores bimetálicos preparados por incorporación de NPs CoPt₃.

Estudio del efecto de la carga de NPs CoPt₃ en catalizadores

Los catalizadores bimetálicos preparados por incorporación de NPs mostraron una buena actividad catalítica (figura 22), alcanzando en ambos casos el 100% de conversión de CO y una selectividad muy similar que se reduce a altas temperaturas debido a la oxidación del H₂ hasta el 40% aprox. El efecto promocional del cobalto durante la reacción SELOX se confirma y atribuye a este compuesto intermetálico CoPt₃ y al efecto sinérgico de Co₀ y Co_x⁺. Aparece la alta

accesibilidad de los gases de reacción a las especies CoPt_3 que es favorable y crucial para SELOX [37].

Un aumento del porcentaje de NPs sobre el soporte hace que la curva de conversión se desplace hacia temperaturas más bajas. Ésto indica que se logra mantener la dispersión aún con contenido mayor de NPs.

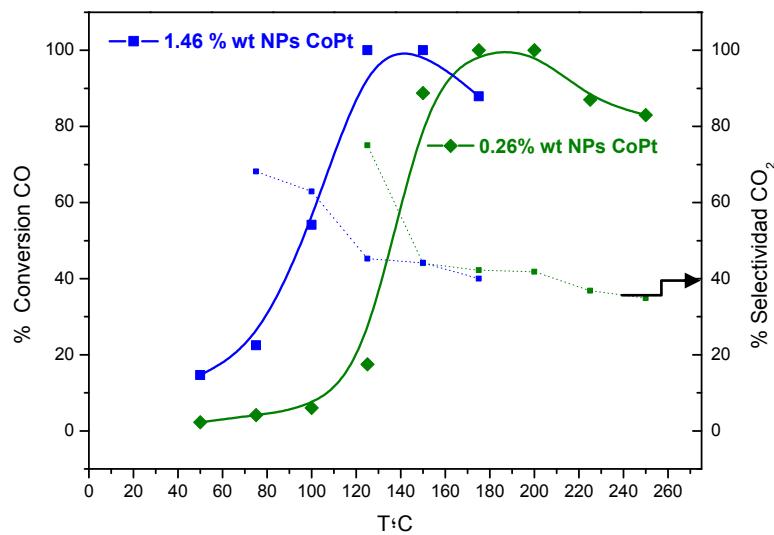


Figura 22. Análisis de la actividad catalítica de CoPt_3 -3 y CoPt_3 -10

(74%H₂, 1%CO, 1%O₂, 21%CO₂ y 3%H₂O) WHSV=0.5 ml/min mg. $\Lambda=2$

Estudio de estabilidad.

Se obtuvieron unas imágenes por microscopía de transmisión electrónica TEM del catalizador después de ser evaluado catalíticamente (figura 23). La distribución de tamaños, la media del tamaño de la nanopartícula resultó ser un poco mayor (4 nm aproximadamente) que la vista por TEM antes de reacción (3.6 nm aproximadamente) lo que parece indicar que se podría haber producido sinterización de las partículas.

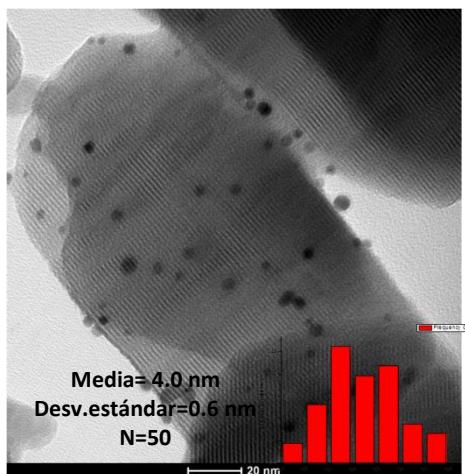


Figura 23. Imagen de TEM del catalizador bimetálico CoPt_3 -3 después de la evaluación catalítica

Para realizar el estudio de estabilidad, el catalizador CoPt_3 -3 fue sometido a condiciones de reacción durante más de 45 horas a una temperatura de 75 °C (figura 24). Durante este periodo de tiempo no se observó desactivación, manteniéndose la conversión y selectividad en valores constantes. Lo que indica que a pesar de lo observado por microscopía de transmisión electrónica TEM, el catalizador no pierde actividad.

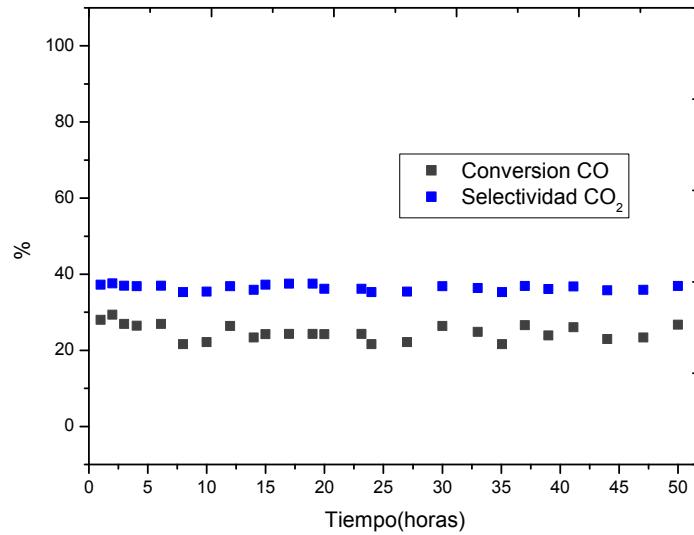
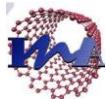


Figura 24. Estudio estabilidad de la actividad catalítica de CoPt_3 -3

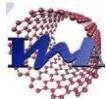
(74% H_2 , 1%CO, 1% O_2 , 21% CO_2 y 3% H_2O) $\text{WHSV}=0.5 \text{ ml/min mg}$. $\Lambda=2$



4. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha estudiado la incorporación de un promotor, como el cobalto, para incrementar la actividad de un catalizador de platino soportado sobre un material de titanosilicato (ETS-10) en reacción SELOX. De tal manera que la acción integrada de todos ellos permita alcanzar resultados mejores que de forma individual. Se han estudiado dos formas de preparación diferentes de los catalizadores: intercambio iónico e incorporación de NPs CoPt al soporte. Las principales conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. En la síntesis de semillas del soporte ETS-10 utilizando como precursor de titanio TiO_2 anatasa se formaron cristales romboédricos de un tamaño de 600 nm aproximadamente, que posteriormente se utilizarían como semillas para depositar y realizar un crecimiento cristalino en los canales de un micro-reactor, además de para intercambio iónico Co-Pt y como soporte de NPs CoPt_3 .
2. Se ha conseguido una buena deposición de semillas de ETS-10 en los canales de los micro-reactores además de un posterior crecimiento cristalino, logrando aumentar la adherencia del material sobre el acero y creando una capa homogénea del mismo. Utilizando el precursor de titanio TiCl_3 conseguimos un crecimiento cristalino en los micro-reactores con unos cristales formados de tamaño superior, alrededor de 1.5 μm y morfología bipiramidal. La cantidad de material final de soporte ETS-10 en los micro-reactores preparados es de 10 mg aproximadamente.
3. Método incorporación fase activa metálica por intercambio iónico:
 - Una concentración de 0.25 mM de Pt^{2+} en la disolución de intercambio da lugar a una buena dispersión del metal en el soporte catalítico y una concentración de Pt de 1.6% en peso aproximadamente. Cuando se aumenta la concentración se observa la aparición de agregados de Pt de 20 nm. Es necesario mantener la $[\text{Pt}^{+2}]$ por debajo de 1mM para obtener una buena dispersión de la fase activa y partículas de pequeño tamaño sobre el soporte. Ésto hace que se maximice el número de centros activos accesibles a los reactivos y por lo tanto favorece la reacción.
 - Se prepararon y caracterizaron los catalizadores bimétalicos Co-Pt mediante intercambio iónico con una buena distribución de los metales sobre el soporte y tamaño de partícula de menos de 2 nm. Además, se ha logrado una mantener una



elevada área superficial de 300 m²/g aproximadamente y alto porcentaje de dispersión del platino en el soporte (mayor al 50%).

- La incorporación del cobalto, hace incrementar mediante un efecto sinérgico la actividad del catalizador de platino de una forma muy notable. La actividad de los catalizadores con una carga de platino muy parecida, alrededor del 1% en peso y porcentajes de cobalto diferentes de 0.45% y 1.6%, lograron en ambos casos un 100% de conversión de CO a 125°C y una selectividad hacia el CO₂ del 40 %. La presencia de una pequeña cantidad de CoOx sobre Pt proporciona sitios de transporte de oxígeno que son capaces de mejorar oxidación selectiva de CO.
- De los estudios de reproducibilidad y estabilidad realizados a los catalizadores bimetálicos preparados mediante intercambio iónico, se observó como este método de preparación reporta resultados de actividad catalítica muy similares para los diferentes batch realizados y además estos catalizadores no muestran desactivación durante más de 65 horas.

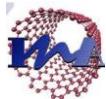
4. Método de incorporación de la fase activa metálica por adición de NPs CoPt :

- Se han sintetizado y caracterizado nanopartículas de aleación CoPt₃ de un tamaño 3.2 nm ±0.6 nm, y buena dispersión, que luego fueron soportadas sobre semillas de ETS-10.
- La funcionalización del soporte ETS-10 de carga negativa, mediante un polímero intermedio de carga positiva, permitió la incorporación de las nanopartículas de CoPt₃ preparadas, logrado una buena distribución.
- Los catalizadores bimetálicos preparados por incorporación de NPs mostraron una buena actividad catalítica, alcanzando en ambos casos el 100% de conversión de CO y una selectividad muy similar que se reduce a altas temperaturas debido a la oxidación del H₂ hasta el 40% aproximadamente. Un aumento del porcentaje de NPs hasta un 1.46 % en peso de NPs sobre el soporte hace que la curva de conversión se desplace hacia temperaturas más bajas, hasta una temperatura de conversión total del CO a CO₂ de 125°C.
- Este tipo de catalizadores no muestran desactivación durante reacción en más de 45 horas. Durante este periodo de tiempo se mantuvo la conversión y selectividad en valores constantes.

5. Con los métodos de estudiados en este trabajo se han conseguido preparar catalizadores activos, selectivos y estables para la reacción SELOX.

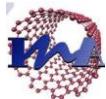


En un futuro trabajo sería interesante continuar con el estudio de la incorporación de cobalto y platino por intercambio iónico y también mediante incorporación de NPs CoPt₃ sobre los canales de los micro-reactores ya preparados con cristales de ETS-10. Posteriormente estudiar estos catalizadores en micro-reactores en la reacción SELOX para su integración en un sistema portátil de obtención de energía con pilas de combustible.

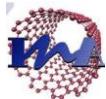


5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Turta N.A., Luca P.D., Bilba N., Nagy J.B., Nastro A., "Synthesis of titanosilicate ETS-10 in presence of cetyltrimethylammonium bromide", *Microporous Mesoporous Materials* 112, 2008, 425-431
- [2] Prasanth, K., et al., "Hydrogen sorption in transition metal modified ETS-10". *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2009, 888-896.
- [3] Kuznicki, S., "Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites", *United States Patent* 4,1990, 938- 939
- [4] Faroldi, Lombardo, Cornaglia, Irusta "Application of ETS-10 microporous titanosilicate as support of Ru nanoparticles for hydrogen production". *Applied catalysis* 417-418, 2012, 43-52
- [5] Doskocil, E.J., "Ion-exchanged ETS-10 catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide". *Microporous and Mesoporous Materials* 76, 2004, 177-183.
- [6] Chowdhury, T., et al., "Indirect and direct microwave regeneration of Na-ETS-10". *Chemical Engineering Science* 95, 2013, 27-32.
- [7] Benaliouche, F., Y. Boucheffa, and F. Thibault-Starzyk, "In situ FTIR studies of propene adsorption over Ag- and Cu-exchanged Y zeolites". *Microporous and Mesoporous Materials* 147, 2012, 10-16.
- [8] Benaliouche, F., et al., "Characterization and water adsorption properties of Ag- and Zn-exchanged A zeolites". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014.
- [9] C. Torre-Abreu a, C. Henriques a, F.R. Ribeiro."Selective catalytic reduction of NO on copperexchanged zeolites" *Catalysis Today* 54 (1999) 407–418
- [10] Sebastian, V., et al., "Selective oxidation of CO in the presence of H₂, CO₂ and H₂O, on different zeolite-supported Pt catalysts". *Applied Catalysis A: General* 366, 2009, 242-251.



- [11] Sebastian, Victor. "Desarrollo de membranas y micro-reactores zeolíticos para la purificación de mezclas gaseosas que contienen H₂" Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.2008.
- [12] Shanbhag, G., T. Joseph, and S. Halligudi "Copper(II) ion exchanged AISBA-15: A versatile catalyst for intermolecular hydroamination of terminal alkynes with aromatic amines". Journal of Catalysis 250, 2007, 274-282.
- [13] Melián-Cabrera, I., et al., "Highly active and stable ion-exchanged Fe–Ferrierite catalyst for N₂O decomposition under nitric acid tail gas conditions". Catalysis Communications 6, 2005, 301-305.
- [14] Llieva, G. Pantaleob, I. Ivanova, " Preferential oxidation of CO in H₂ rich stream (PROX) over gold catalysts supported on doped ceria: Effect of water and CO₂" Catalysis Today 175, 2011, 411– 419
- [15] Kuo Liu, Aiqin Wang, Tao Zhang. "Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts", ACS Catalysis 2, 2012, 1165–1178
- [16] Yun Ha Kim a, Eun Duck Park a, Hyun Chul "Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts" Catalysis Today 146 ,2009, 253–259
- [17] Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C. "Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream" Catalysis Today 139,2009,280-290.
- [18] Komatsu, T.; Tamura, A. "Pt₃Co and PtCu intermetallic compounds: Promising catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen". Journal of Catalysis 258, 2008, 306-314.
- [19] Sai P. Katikaneni*, Fahad Al-Muhaish, Aadesh Harale, Thang V. Pham "On-site hydrogen production from transportation fuels: An overview and techno-economic assessment" International Journal of Hydrogen Energy 39, 2014, 4331-4350
- [20] Somaiyeh Allahyari, Mohammad Haghghi , Amanollah Ebadi "Direct synthesis of DME over nanostructured CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 catalyst washcoated on high pressure microreactor" Chemical Engineering Journal 262 ,2015, 1175–1186
- [21] Pavel C., Vuono D., Catanzaro L., De Luca P., Bilba N., Nastro A., Nagy J.B., "Synthesis and characterization of the microporous titanosilicates ETS-4 and ETS-10", Microporous and Mesoporous Materials 56, 2002, 227–239



- [22] Lu L., Fabling S., Zhao X.S “A reinforced study on the synthesis of microporoustitanosilicate ETS-10” *Microporous and Mesoporous Materials* 76,2004, 113–122
- [23] Tiscornia, Sebastian, “Synthesis characterization of titanosilicate and related materials” *Inorganic membranes*, 2004, 122-125
- [24] Rocha J. “Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 from $TiCl_3$ and TiO_2 : a comprehensive study”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 253-263
- [25] Xueyan Du, Makoto Inokuchi, Naoki Toshima “Preparation and characterization of Co-Pt bimetallic magnetic nanoparticles” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 299 ,2006, 21–28
- [26] Sebastian V, Irusta S, Mallada R, Santamaría J “Microreactors with Pt/zeolite catalytic films for the selective oxidation of CO in simulated reformer streams”, *Catalysis Today* 1475, 2009, S10-S16
- [27] Sebastián V, de la Iglesia O, Mallada R, Casado L, Kolb G, Hessel V, Santamaría J. “Preparation of zeolite films as catalytic coatings on microreactor channels”, *Microporous and Mesoporous Materials* 115,2008, 147-155
- [28] M.P. Lobera et al. “Catalytic purification of H₂-rich streams by CO-PROX over Pt-Co-Ce/g-Al₂O₃ in fluidized bed reactors” *Catalysis Today* 157, 2010, 404–409
- [29] Manasilp A., Gulari E., “Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications” ,*Applied Catalysis* 37 ,2002, 17-25
- [30] Şimşek E., Özkara S., Erhan A., Önsan I., “ Preferential CO oxidation over carbon supported catalysts In H₂-rich gas streams containing CO₂ and H₂O”, *Applied Catalysis* 316 ,2007,169-174
- [31] William S. Epling1, Praveen K. Cheekatamarla, Alan M. Lane “Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams”. *Chemical Engineering Journal* 93 ,2003, 61–68
- [32] Preshit Gawade, Burcu Bayram, Anne-Marie C. Alexander, Umit S. Ozkan “Preferential oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO₂ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading” *Applied Catalysis B: Environmental* 128 ,2012, 21– 30



- [33] Junichiro Kugai et al. "Comparison of structure and catalytic performance of Pt-Co and Pt-Cu bimetallic catalysts supported on Al_2O_3 and CeO_2 synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation" International Journal of Hydrogen Energy 38, Issue 11, 2013, 4456–4465
- [34] C. Wang et al. "Carbon nanotube-supported Pt-Co bimetallic catalysts for preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream with CO₂ and H₂O vapor" Journal of Power Sources 202, 2012, 200–208
- [35] C. Wang et al "Aluminophosphate molecular sieves supported Pt-Co catalysts for the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases" Applied Catalysis B: Environmental 136–137, 2013, 48–55
- [36] J. Yan, J.X. Ma, P. Cao, P. Li "Preferential oxidation of CO in H₂-rich gases over Co-promoted Pt- γ -Al₂O₃ catalyst" Catal Lett, 93, 2004, 55–60
- [37] Hongliang Li ^a, Xinhai Yua,^{*}, Shan-Tung Tua, Jinyue Yanb,^c, Zhengdong Wanga "Catalytic performance and characterization of Al₂O₃-supported Pt-Co catalyst coatings for preferential CO oxidation in a micro-reactor" Applied Catalysis A: General 387, 2010, 215–223

6. ANEXOS

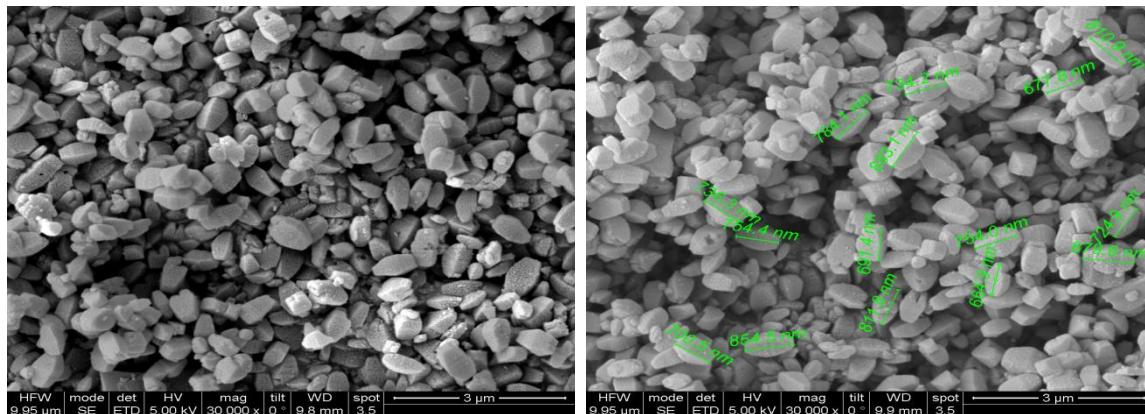


Figura A1 .Imágenes SEM semillas ETS-10 preparadas.

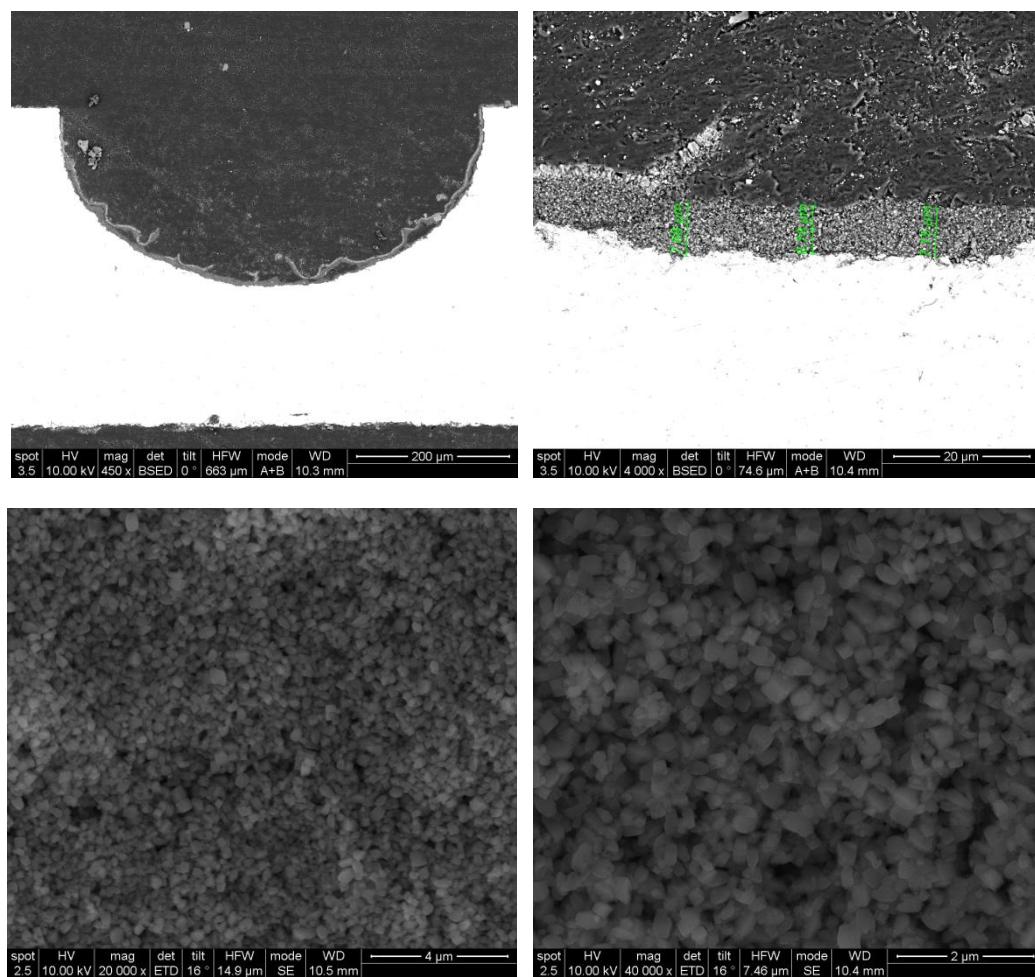


Figura A2. Imágenes SEM siembra cristalina en canales de los micro-reactores preparados.

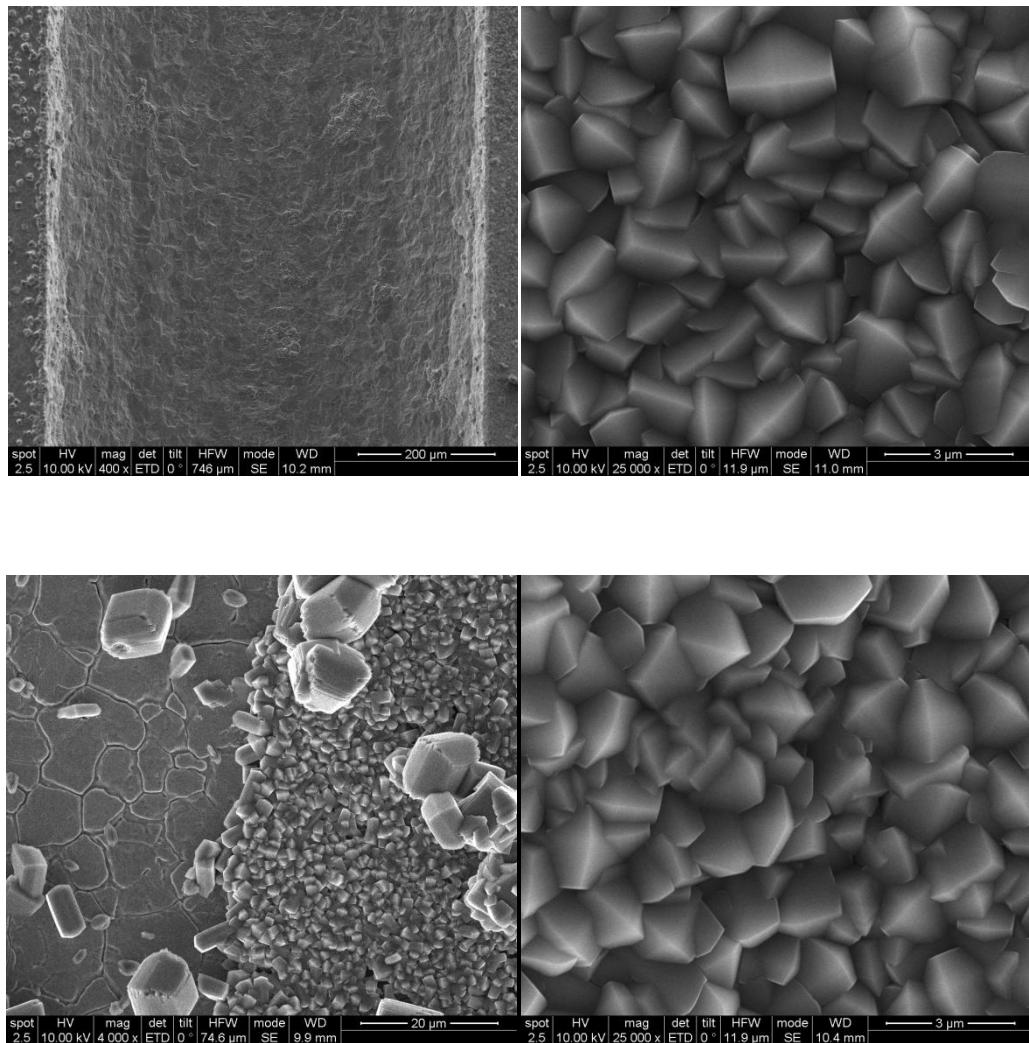


Figura A3. Imágenes SEM crecimiento cristalino en canales de los micro-reactores preparados.

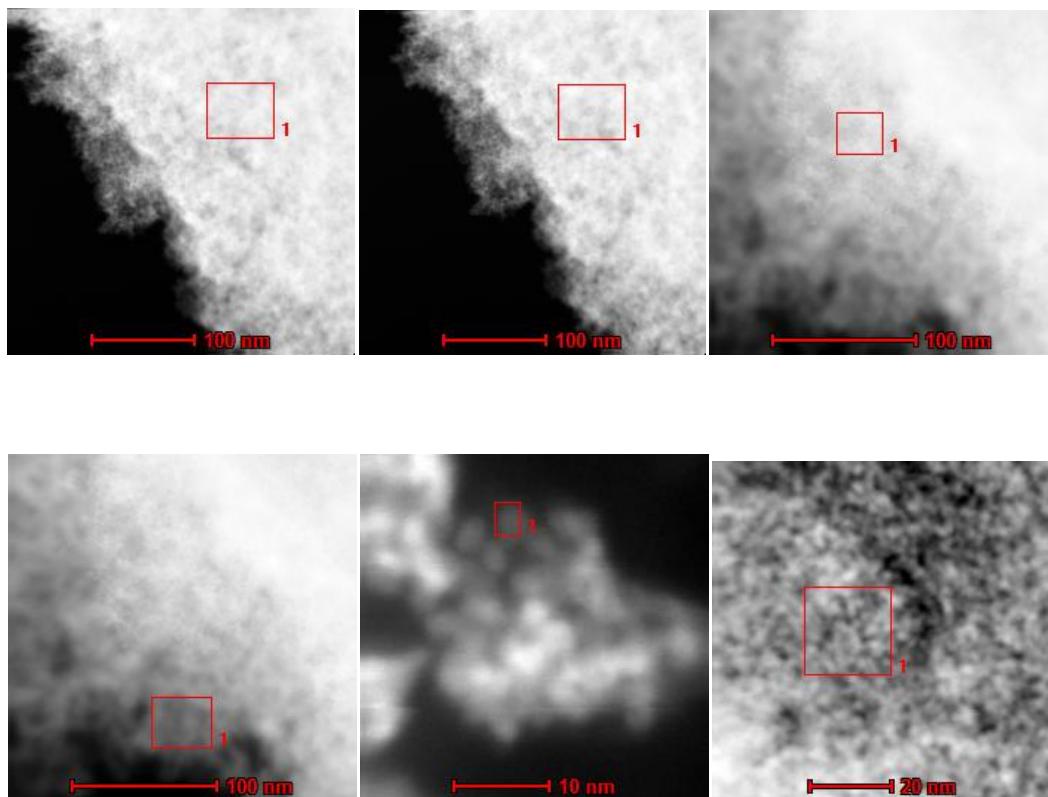


Figura A4. Imágenes de STEM de las NPs CoPt₃ de la tabla 5 del trabajo.

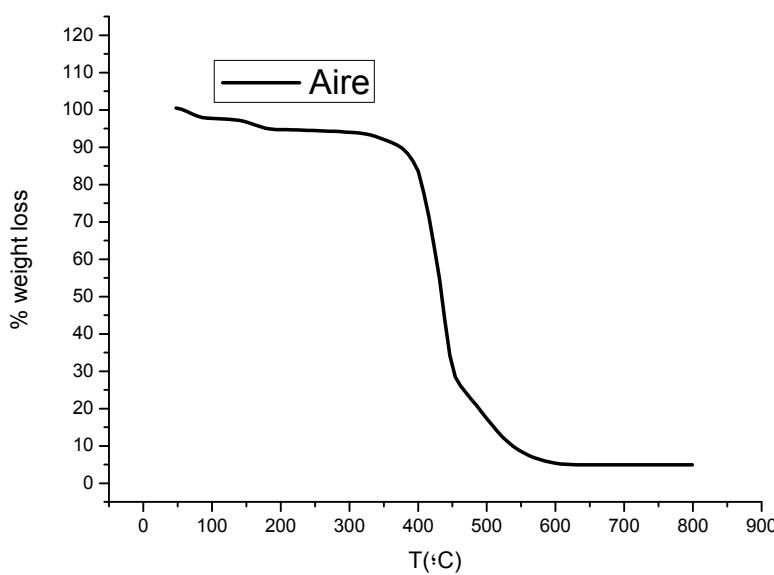


Figura A5. Análisis Termogravimétrico (TGA) para el PVP

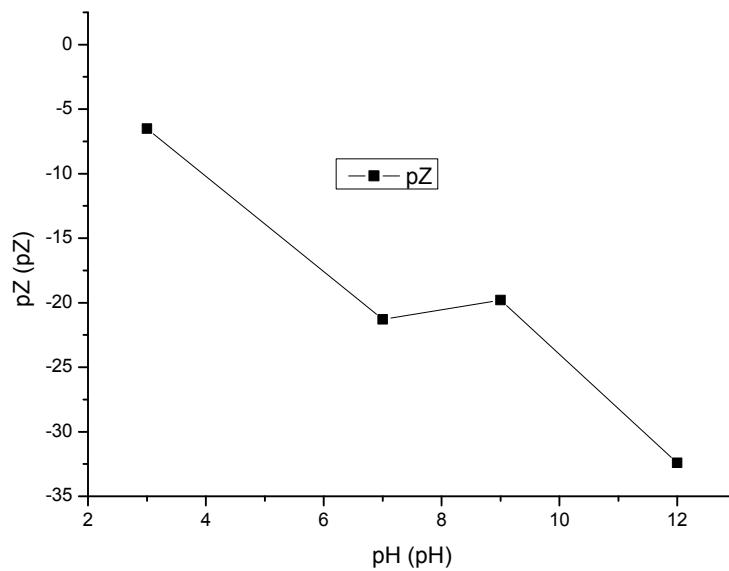


Figura A6. Gráfica de pZ para ETS-10 en el rango de pH



Conversión de CO, selectividad de CO₂ y conversión de O₂

Las conversiones y selectividad para reacción SELOX representadas en los gráficos fueron calculadas mediante las siguientes fórmulas:

$$\text{Conversión CO (\%)} = \frac{FCO \text{ entrada} - CO \text{ salida}}{FCO \text{ entrada}} * 100$$

$$\text{Conversión O}_2 \text{ (\%)} = \frac{FO_2 \text{ entrada} - FO_2 \text{ salida}}{FO_2 \text{ entrada}} * 100$$

$$\text{Selectividad CO}_2 \text{ (\%)} = \frac{FCO \text{ entrada} - CO \text{ salida}}{2 * (FO_2 \text{ entrada} - FO_2 \text{ salida})} * 100$$