

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN CATALIZADOR TIPO
GEL DE Fe-Cu-Al PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE
AGUA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por Br. León A, Taslim
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN CATALIZADOR TIPO GEL DE Fe-Cu-Al PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yáñez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por Br. León A, Taslim
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

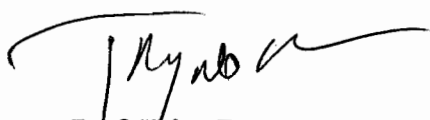
Caracas, 2010

Caracas, Julio de 2010

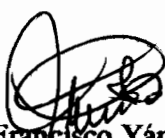
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Taslim Z. León Alam, titulado:

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN CATALIZADOR
TIPO GEL DE Fe-Cu-Al PARA LA OBTENCIÓN DE
HIDRÓGENO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE
DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA”***

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. Trino Romero
Jurado


Prof. Marta Mediavilla
Jurado


Prof. Francisco Yáñez
Tutor

Agradecimientos

Ante todo le agradecemos a mi querida casa de estudio, la Universidad Central de Venezuela por haberme brindado la oportunidad de estudiar la carrera de Ingeniería Química.

Agradecemos a mi tutor Francisco Yáñez y a la Profesora Marta Mediavilla por haberme orientado y apoyado durante todo el tiempo que se requirió para la realización de este trabajo.

Agradezco a mis padres Ishtar, Brick y Héctor, y a mis hermanos Joshua y Héctor Elias por siempre estar allí y haberme dado todo el apoyo, el cariño y darme la fuerza para lograr esta meta.

Agradezco a mi novia Edgely Vera, por todo el apoyo que me brindo durante la realización de esta tesis. Gracias por la paciencia, por el cariño, por las risas, por estar conmigo en esta gran etapa de mi vida, gracias por ser más allá de mi novia mi amiga. Te quiero.

Agradezco a mis Amigos de toda la vida José Antonio Guzmán, Josen Puleo, Hussein Martin, Jorge Silva, Jonathan Godoy, Jorge Ferreira, José Miguel Duran, Francis Méndez, Carolina Malaguera y Patricia Peñaloza. Gracias por todas las anécdotas, risas, fiestas, salidas, trasnochos, viajes, lágrimas, y demás vivencias que tuvimos y tendremos a lo largo de esta vida. Gracias no solo por haberme brindado su amistad, sino también la hermandad de la cual ahora gozamos y de la cual me siento muy orgulloso de poseer. Este logro no es solo mío sino de ustedes también.

Agradezco a todos mis compañeros de la universidad, David Useche, Valedith Cusati, Dulce Ziegler, Sergio Castillo, Ricardo Olejnik, Antonio Bottinni, Jesús Griman, Mariana DaCorte, Larry Rodriguez, Diana Chillon, Ronald Pérez, Alberto Sánchez, Alfredo Valarino, Iralis González, Eliana Hurtado, Kelly Mendoza, Mayela Duran, Irma Jorge, Andy Kotzer, Zully Otero, Eyleen Rivero, Anny Betancourt, y Angela Mujica. Gracias no solo por ser mis compañeros de clases y haber pasado por todo este proceso con ustedes sino también por haberme brindado su amistad, fuerza que sin las cual nada de esto hubiese sido posible este logro.

Agradezco a Leudith Figuera y al Prof. Leonardo Oropeza, gracias por su guía y apoyo durante mi estadía en la escuela.

Y sobre todas las cosas agradezco a todas aquellas personas que dudaron que este éxito no era posible, gracias a sus dudas me dieron la fuerza, el coraje y la entereza para demostrarles que SI PUDE.

León A., Taslim Z.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN CATALIZADOR TIPO GEL DE
Fe-Cu-Al PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA
REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA**

Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez.

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2010, 54 p.**

Palabras Claves: Reacción de Desplazamiento de gas de Agua, método de Sol-Gel,
Catálisis, Fe-Cu-Al, Sulfatos en catalizadores.

Resumen. En la búsqueda de nuevos compuestos para la producción de catalizadores en base de Fe-Cu-Al para la reacción de desplazamiento de gas de agua, se utilizaron sulfato de cobre y sulfato de aluminio como sales precursoras de estos metales. Los sólidos fueron sintetizados a través del método de Sol-Gel en proporciones de Fe/Cu y Fe/Al, desde 5:1 hasta 15:1. Los catalizadores fueron caracterizados por Absorción Atómica, Reducción a Temperatura Programada, Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido. Los estudios por absorción atómica arrojaron como resultado que la incorporación de cobre en los catalizadores con proporciones Fe/Cu de 10:1 y de 15:1 fue bastante baja, mientras que con la difracción de rayos X para los catalizadores antes de ser sometidos al tratamiento de calcinación mostró que poseían estructura cristalina, posiblemente formada por fases intermetálicas del hierro, del cobre y del aluminio. Por microscopía electrónica de barrido se encontraron la poca incorporación del cobre dentro de la matriz de hierro hace que las estructuras cristalinas en forma de láminas, para los sólidos con menor porcentaje de cobre incorporado. Aunado a esto, los análisis por reducción a temperatura programada demostraron que la interacción del hierro y del cobre promueven una reducción significativa en la temperatura de reducción de las fases de hierro presentes.

Las pruebas catalíticas arrojaron, que los catalizadores no presentaron actividad para reacción de desplazamiento de gas de agua. Esto pudo deberse probablemente a la baja incorporación del cobre dentro del catalizador.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.....	4
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.1.1. <i>OBJETIVO GENERAL</i>	5
1.1.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	5
CAPITULO II	6
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. CATALIZADOR.....	6
2.2. HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA.	8
2.2.1. <i>MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO</i>	8
2.2.1.1. ELECTRÓLISIS DEL AGUA:.....	8
2.2.1.2. GASIFICACIÓN:.....	9
2.2.1.3. REFORMADO CON VAPOR:.....	9
2.2.1.4. CICLOS TERMOQUÍMICOS:.....	10
2.2.1.5. PRODUCCIÓN BIOLÓGICA:.....	10
2.2.1.6. A PARTIR DE ALCOHOLES:.....	11
2.2.1.7. LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA (RDGA)12	
2.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	19
2.4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	21
2.4.1. <i>CARACTERIZACIÓN FÍSICA</i>	21
2.4.2. <i>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA</i> :	22
CAPÍTULO III.....	24
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
3.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Fe-Cu-Al	24

3.2. ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS DIFERENTES CATALIZADORES Fe-Cu-Al SINTETIZADOS.	27
3.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	27
3.2.2. ABSORCIÓN ATÓMICA (A A).	27
3.2.3. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	28
3.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).	28
3.2.5. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA (RDGA)	29
CAPITULO IV	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
4.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA	32
4.1.1. ABSORCIÓN ATÓMICA.....	32
4.1.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	34
4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
4.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	40
4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA	41
CAPITULO V	44
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES	45
CAPITULO VI	46
7. BIBLIOGRAFÍA	46
CAPITULO VII.....	51
8. ANEXOS.....	51
8.1. CÁLCULOS PREVIOS.....	51
8.1.1. RELACIÓN DE HIERRO, ALUMINIO Y COBRE EN PROPORCIÓN DE 5:1 MOLAR	51

8.1.2. RELACIÓN DE HIERRO, ALUMINIO Y COBRE EN PROPORCIÓN DE 10:1 MOLAR	52
8.1.3. RELACIÓN DE HIERRO, ALUMINIO Y COBRE EN PROPORCIÓN DE 15:1 MOLAR	53
8.2. GRAFICAS.....	54
8.2.1. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CO	54

ÍNDICES DE TABLAS

Tabla N° 1. Cantidades de Acetil Acetonato de hierro (III), Sulfato de Cobre (II) (expresadas en gramo) requeridas en la síntesis del catalizador	25
Tabla N° 2: Métodos de Caracterización.	28
Tabla N°3: Porcentaje en peso de los elementos obtenidos de la absorción atómica de los sólidos sintetizados (Fe-Cu-Al).....	32
Tabla N°4: Composiciones atómicas de las muestras 5:1, 10:1 y 15:1	33
Tabla N°5: Composiciones atómicas expresadas en mmol metal/g	33
Tabla N°6 Tabla de picos principales de Difracción de Rayos X, para la región comprendida entre 10 y 30 °2Theta	38
Tabla N°8 Conversión de Catalizador Comercial.....	42
Tabla N°9 Tabla de Conversión para la reacción de RDGA	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1. Esquema de preparación para catalizadores tipo gel Fe-Cu-Al en distintas proporciones.....	26
Figura N°2. Diagrama del proceso con el catalizador tipo másico	31
Figura N°3. MEB de los catalizadores.....	40

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Grafica N°1: Influencia de la temperatura en la RGA; constante de equilibrio	13
Grafica N°2: Perfiles de TPR para las muestras de Catalizadores y catalizador comercial	34
Grafica N°3: Perfil de TPR Zhang, Wang, Millet, Matter, Ozkan (2008).....	36
Grafica N°4: Difracción de Rayos X de los catalizadores con distintas relaciones de Fe:Cu:Al.....	37
Grafica N°5: Difracción de Rayos X del estudio de Turkier y otros (2004) ^[32]	39
Grafica N°6: Comparación de las conversiones obtenidas por el catalizador y las conversiones de equilibrio para las distintas temperaturas	42
Grafica N°7: Curva de Calibración para el CO.....	54

INTRODUCCIÓN

La energía es la fuerza vital de la economía y la sociedad. El bienestar social y físico y el sistema económico dependen de la disponibilidad de energía sin interrupciones. Sin embargo, lo damos por sentado y la demanda de energía sigue creciendo, año tras año. Las fuentes de energía tradicionales, tales como los combustibles fósiles (el petróleo), son limitadas y en última instancia, la brecha que existirá entre la demanda creciente de energía y la baja oferta será cada vez mayor. Es por ello, que en un futuro inmediato, es imprescindible crear energía primaria a partir de fuentes alternas con criterios de sostenibilidad, evitándose de esta manera los efectos negativos del cambio climático, el riesgo de interrupciones en el suministro, la volatilidad de los precios y la contaminación del aire que se asocian con los sistemas energéticos actuales.

La política energética a nivel mundial debe abogar por garantizar energía y al mismo tiempo reducir las emisiones que están asociadas con el cambio climático. Ello requiere medidas inmediatas para promover fuentes de energía libre de emisiones; tales como fuentes de energía renovables, los combustibles alternativos para el transporte y aumentar la eficiencia energética.

Al frente de las tecnologías el hidrógeno se presenta como una solución potencial para satisfacer muchas de las necesidades energéticas en el futuro, ya que, es empleado en un gran número de procesos químicos, ya sea como reactante principal o secundario (inyección durante el proceso. Además, es considerado como un combustible limpio que posee un mínimo impacto ambiental ya que cuando se combustiona solo produce agua.

Industrialmente, el mayor porcentaje de hidrógeno se genera utilizando fuentes fósiles, como lo es a partir del gas natural a través de la reconversión de metano, y en un porcentaje mucho menor, por gasificación del carbono y electrólisis

del agua. El hidrógeno también puede ser obtenido a través de la reacción de desplazamiento de agua (RDGA) o conocida en sus siglas en inglés como WGS (Water Gas Shift).

La reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) o Water Gas Shift (WGS) se emplea a escala industrial desde los años 60 para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Este proceso últimamente ha cobrado gran interés por su utilización en procesadores de combustibles para disminuir la concentración de monóxido de carbono de la corriente de gas de reformado, lo que permite obtener un hidrógeno de alta pureza, que sirve para alimentar una pila de combustible ó también se puede utilizar en procesos petroquímicos.

Típicamente, el catalizador usado a escala industrial en la reacción de desplazamiento del gas de agua está constituido por una combinación de metales, tales como el hierro-cromo (Fe-Cr) ò cobre-zinc (Cu-Zn). El catalizador de óxido de Fe--Cr se usa en los convertidores a altas temperaturas, entre 300-380 °C. Su uso se debe a la excelente estabilidad térmica, alta resistencia al envenenamiento y buena selectividad al producto de interés. Estos atributos son especialmente útiles cuando se utilizan bajas relaciones molares de CO y vapor de agua. Sin embargo, dadas las restricciones ambientales derivadas del uso del cromo, resultaría ventajoso contar con un catalizador para la reacción de desplazamiento del gas de agua, que mostrara todos los beneficios del sólido Fe-Cr pero en el que no existiese el cromo formando parte de su composición.

En este sentido, en el presente trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron sólidos a base de cobre, hierro y aluminio para la obtención de hidrógeno a partir de la reacción de desplazamiento de gas de agua.

Los sólidos se prepararon por el método de precipitación en solución-gel ^[33] utilizando acetilacetonato de hierro III como precursor de hierro, y además de cobre y aluminio en su forma sulfatada, en proporciones atómicas de Fe:Cu desde 5:1 a 15:1

y Fe:Al desde 5:1 a 15:1. Estos catalizadores sintetizados, fueron caracterizados por medio de: Difracción de Rayos X (DRX), Absorción Atómica (AA), Reducción a Temperatura Programada (TPR), y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Finalmente, se realizó la reacción de desplazamiento de gas de agua a 1 atm de presión y 300 °C de temperatura, alimentando el monóxido de carbono y el agua al reactor en relación estequiométrica de 1:1.

CAPITULO I

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El hidrógeno es uno de los materiales de partida más importantes en la industria de la refinación, petroquímica y química fina. En la actualidad el 80% del hidrógeno que se utiliza, proviene del gas natural y del petróleo, solo el 0,5% se produce a partir de la electrólisis del agua y cerca del 20% se obtiene a partir a partir del carbón ^[2].

La única tecnología de producción de hidrógeno previsible en el futuro cercano, es la gasificación del carbón. Las reservas mundiales de carbón son de un orden de magnitud mayores a las de gas natural y petróleo. Más aun, los depósitos de carbón están distribuidos de un modo más uniforme alrededor del globo que los de gas y petróleo ^[12].

Dos de los grandes problemas en la obtención de hidrógeno que se presenta en la actualidad, son los costos asociados al proceso y al impacto ambiental derivados de su obtención. Debido a estas razones existe un movimiento a nivel mundial para el desarrollo de nuevas tecnologías y nuevos productos que sean más amigables con el medio ambiente, y que a su vez sean mucho más económicos.

Existen diversas formas para obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables, como son los métodos térmicos directos, electrolisis, fotólisis y métodos termoquímicos, Debido a las limitaciones técnicas y económicas que poseen los primeros se plantea a continuación el método a utilizar.

Para la realización de esta investigación se aplicó un método termoquímico el cual permite la transformación del agua y monóxido de carbono en hidrógeno y dióxido de carbono, a partir de un catalizador de Hierro-Cobre-Aluminio de tipo no convencional.

Para probar esta afirmación en este Trabajo Especial de Grado se prepararon catalizadores basados en la formulación Fe-Cu-Al por el método de sol-gel, los cuales una vez caracterizados fueron evaluados catalíticamente, a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua ^[33].

Los objetivos planteados en este trabajo fueron:

1.1.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar catalizadores másicos tipo gel a base de hierro, cobre y aluminio para ser utilizados en la obtención de hidrógeno a partir de la reacción de desplazamiento de gas de agua.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar y caracterizar una serie de catalizadores tipo gel constituidos por Fe-Cu-Al, con proporciones atómicas de Fe:Cu desde 5:1 a 15:1 y Fe:Al desde 5:1 a 15:1.
2. Llevar a cabo la caracterización de los catalizadores por medio de: Difracción de Rayos X, Absorción Atómica, Reducción a Temperatura Programada, y Microscopia electrónica de barrido.
3. Efectuar la reacción de desplazamiento de gas de agua con una relación estequiométrica de CO/H₂O de 1:1, para los distintos catalizadores a una presión de 1 atm y a una temperatura 300 °C.

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CATALIZADOR

Un catalizador es, en esencia, una sustancia que introducida en pequeñas cantidades origina un gran cambio en la composición de un sistema reaccionante. Esta sustancia aumenta la velocidad en la que una reacción química se acerca al equilibrio sin intervenir permanentemente en la reacción ^[12].

Una reacción catalítica es un proceso cíclico constituido por una serie de etapas elementales en ciclo cerrado, de manera que; al final de las mismas se tiene el catalizador en su estado original ^[12].

En cada etapa se produce una interacción entre el catalizador y las sustancias que intervienen en la reacción (reactantes, productos,...). Dicha interacción está sujeta lógicamente a todas las reglas de la química y, naturalmente, cuanto mejor se comprende mas se puede entender cómo actúa el catalizador en una reacción determinada ^[11].

Los catalizadores, por lo general se clasifican en:

- Catalizadores Homogéneos: estos son aquellos que se presentan en la misma fase que los reactantes y los productos.
- Catalizadores Heterogéneos: estos son aquellos que se presentan en una fase distinta que las fases de los reactantes y los productos.

En catálisis, se toman en consideración cuatro características principales de los catalizadores, al momento de su evaluación. Estas características son Actividad Catalítica, Selectividad, Conversión y Estabilidad. Dichas características son explicadas a continuación:

Actividad Catalítica: La evaluación de la propiedad catalítica de un catalizador es una medida cuantitativa de la habilidad de este de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. La velocidad de reacción, se expresa en términos de conversión de reactante por hora y por masa de catalizador.^[1]

Selectividad: este término se aplica cuando existe una reacción principal y una o varias reacciones secundarias. Entonces podría decirse que la selectividad es la propiedad que tiene un catalizador para favorecer cierta y determinada reacción.

Conversión de una reacción química: es el porcentaje de transformación de los reactivos en productos y en la situación de equilibrio, refleja el grado de desplazamiento del mismo. Un catalizador en una reacción hace que su conversión cambie, por esta razón puede tomarse como medida para caracterizar a este, ya que se podrá diferenciar de otro catalizador dependiendo de cuanto sea el valor de la conversión alcanzada, masa constante de catalizador.

Estabilidad: ésta característica referida al tiempo de vida útil del catalizador para un determinado proceso y a las variables que podrían afectarlo.

Una herramienta comúnmente utilizada en el área de la catálisis es la Cromatografía de gases, la cual nos sirve para determinar las composiciones de mezclas de productos. Esta técnica consiste en lo siguiente:

Cromatografía de gases: permite determinar los reactantes y los productos de una reacción y consta de una fase móvil un gas que arrastra los diferentes componentes de la muestra, que son separados dentro de la columna cromatográfica por la combinación de diversos procesos de interacciones físicas entre cada uno de los componentes de la mezcla problema, en estado gas o vapor, y la fase estacionaria. Los componentes de la muestra han de ser líquidos volátiles o gases, y se introducen en el circuito del instrumento con un inyector, el cual permite la vaporización de los componentes líquidos de la mezcla. Se aprovecha una propiedad, física o química de los componentes de la muestra que interesa estudiar con el fin de detectarlos al salir

de la columna cromatográfica. Es la técnica a elegir para la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles. Para el análisis cualitativo se suele emplear el tiempo de retención, que es único para cada compuesto dadas unas determinadas condiciones (mismo gas portador, rampa de temperatura y flujo), o el volumen de retención. En aplicaciones cuantitativas, integrando las áreas de cada compuesto o midiendo su altura, con los calibrados adecuados, se obtiene la concentración o cantidad presente de cada analito^[4].

2.2. HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA.

Existe un escenario energético futuro en el que el Hidrógeno se utilizará para reemplazar a los combustibles fósiles, lo que requiere contar con la capacidad para producirlo en las cantidades necesarias, disponer de las infraestructuras para transportarlo hasta los puntos de consumo y desarrollar las tecnologías de uso final necesarias.

El Hidrógeno se considera como la fuente de energía más eficiente, no contaminante, abundante y de coste aceptable en el futuro inmediato.

2.2.1. Métodos de obtención de Hidrógeno.

Existen diferentes métodos para la obtención de Hidrógeno en la actualidad, estos son:

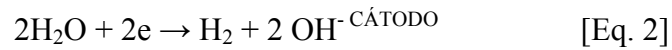
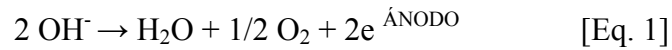
2.2.1.1. Electrólisis del agua:

La producción de hidrógeno mediante la electrolisis del agua ha disminuido significativamente debido a la baja eficiencia del proceso electrolítico y a los altos costos de la electricidad. Este proceso constituye sólo un 4% de la producción de hidrógeno, aunque la pureza es mayor del 99%.

La celda electrolítica consiste básicamente en dos electrodos separados mediante un diafragma de asbesto impermeable a los gases. Para aumentar la

conductividad del electrolito se disuelve en el mismo hidróxido sódico del 20-30%. La electrolisis se lleva a cabo a temperaturas entre 80-85 °C.

El oxígeno se produce en el ánodo e hidrógeno en el cátodo:



El agua pesada, D₂O, se produce como subproducto durante la electrolisis.

2.2.1.2. Gasificación:

Partiendo de hidrocarburos pesados y biomasa, se forma hidrógeno y gases por reformado, mediante la reacción con vapor de agua y oxígeno. Muy adecuado para hidrocarburos pesados a gran escala, pudiéndose utilizar para combustibles sólidos, como el carbón. Las unidades pequeñas son muy escasas, ya que el hidrógeno suele exigir una limpieza sustancial antes de su uso. Presenta algunas similitudes con combustibles sintéticos derivados de la biomasa. No obstante, la gasificación de biomasa aún es objeto de investigación y tiene implicaciones ambientales, debido a la utilización de grandes extensiones de tierra. ^[23].

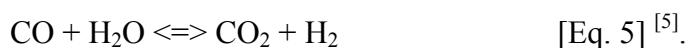
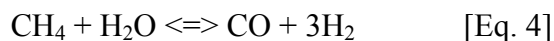
2.2.1.3. Reformado con Vapor:

Con este procedimiento el hidrógeno se obtiene a partir de hidrocarburos, fundamentalmente del gas natural. El principal componente del gas natural es metano CH₄, y la reacción consiste básicamente en separar el carbono del hidrógeno.

El proceso tiene lugar en dos etapas: En la fase inicial, el gas natural se convierte en hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. La segunda etapa consiste en producir hidrógeno adicional y dióxido de carbono, a partir del

monóxido de carbono producido durante la primera etapa. El monóxido de carbono es tratado con una corriente de vapor a alta temperatura produciéndose hidrógeno y dióxido de carbono.

La mayoría del hidrógeno empleado por la industria petroquímica se genera de esta manera. El proceso tiene una eficiencia entre el 70% y el 90%. A continuación se muestran las reacciones químicas producidas durante el proceso:



2.2.1.4. Ciclos Termoquímicos:

Utilizan el calor de alta temperatura procedente de la energía nuclear o solar concentrada. Este proceso sería potencialmente atractivo para su aplicación a gran escala, con bajo costo, y sin emisión de gases de invernadero, para la industria pesada o el transporte. Para ello existen diferentes proyectos de colaboración internacional (Estados Unidos, Europa y Japón) sobre investigación, desarrollo y puesta en operación de plantas que utilicen este proceso. Actualmente la investigación en esta área está dirigida hacia el desarrollo de materiales, tecnología química, y la implantación del reactor nuclear de alta temperatura (HTR).

2.2.1.5. Producción Biológica:

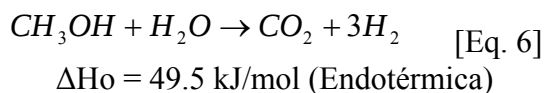
Las algas y las bacterias producen directamente hidrógeno en determinadas condiciones. Durante los últimos años se estudia este recurso de gran envergadura potencial aunque con un ritmo de producción de hidrógeno bastante lento. Se necesitan grandes superficies y la mayor parte de los organismos apropiados no se han encontrado todavía. Hoy día está siendo objeto de estudio en distintos centros investigación.

2.2.1.6. A partir de alcoholes:

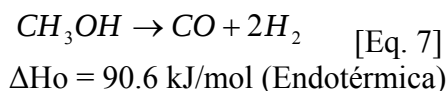
Es una tendencia que surge de la creciente generación de metanol y de etanol a partir de biomasa, de los cuales se puede obtener hidrógeno.

a) Metanol:

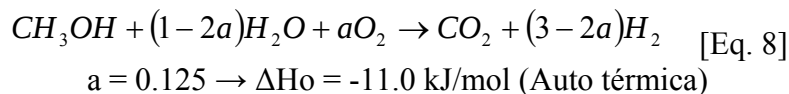
Reformado (SRM)



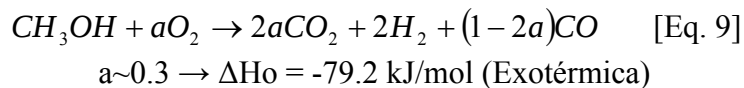
Descomposición (Craqueo)



Reformado oxidativo (ATR)



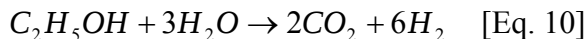
Oxidación Parcial (POM)



Los atractivos del Metanol como precursor de Hidrógeno son: Elevada relación H/C (alta densidad energética), químicamente estable y puro, no poseen enlaces covalentes C-C, fuerte enlace C-O, amplia disponibilidad, fácilmente biodegradable, puede ser convertido a Hidrógeno en las estaciones de servicio (con captura de Dióxido de Carbono) o en el coche (biometanol). Posee las desventajas de ser tóxico y su utilización como medio de obtención de Hidrógeno, producen Monóxido de Carbono y/o Dióxido de Carbono, como subproductos.

a) Etanol:

Reformado

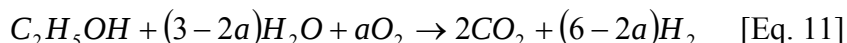


$$\Delta H_o = 173.3 \text{ kJ/mol}$$

P atmosférica, T > 450°C

Catalizadores Ni, Co, Rh, Pt / Al₂O₃ ZnO

Reformado Oxidativo



$$0 < a < 1.5; a = 0.4 \rightarrow \Delta H_o = -20.2 \text{ kJ/mol}$$

P atmosférica, T > 300°C

Catalizadores Ni, Co, Rh, Pt / Al₂O₃, ZnO

El etanol posee entre sus principales ventajas: es renovable y de disponibilidad creciente, fácil de transportar, biodegradable y de baja toxicidad, puede descomponerse fácilmente en presencia de vapor para generar una mezcla rica en Hidrógeno, no contiene compuestos que puedan envenenar al catalizador (como compuestos de azufre).

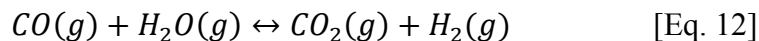
Desventajas: la tecnología está menos desarrollada, precisa altas temperaturas (450-650°C) y mayor relación agua/alcohol (de 10/1 o superiores) que el metanol; para producir suficiente etanol como para sustituir a la gasolina necesitaríamos triplicar la superficie de cultivo de cereales.

2.2.1.7. La reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA)

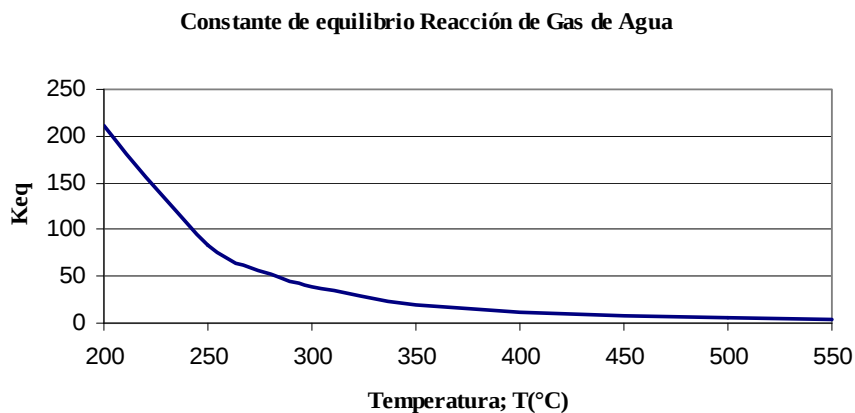
El hidrógeno que se produce industrialmente y que se utiliza en la manufactura de amoníaco o para ajustar la relación de CO/H₂ en el gas de síntesis para diversas aplicaciones, proviene principalmente del reformado de metano o de hidrocarburos más pesados. Sin embargo, la concentración de este hidrógeno es bastante baja, por lo que se usa la RDGA para incrementar la producción de hidrógeno. Adicionalmente, la RDGA permite reducir los niveles de CO, evitándose

asi el envenenamiento de muchos de los catalizadores de los diferentes procesos químicos, un ejemplo de ello lo constituyen los catalizadores de hidrogenación.

La RDGA es un antiguo proceso catalítico heterogéneo industrial en el cual el agua en forma de vapor se mezcla con monóxido de carbono para obtener hidrógeno y dióxido de carbono de acuerdo a la siguiente reacción:



La RDGA es reversible y exotérmica ($\Delta H_o = -41.2 \text{ kJ/mol}$). Debido a esto la RDGA es termodinámicamente desfavorable a temperaturas elevadas. Esto se observa por la disminución de la energía libre de Gibbs como función de la temperatura, y la corriente disminución de la constante de equilibrio a medida que la temperatura aumenta^[6], como se muestra en la Grafica N°1:



Grafica N°1: Influencia de la temperatura en la RGA; constante de equilibrio

Estas 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 usan temperaturas entre $[300-600] \text{ }^{\circ}\text{C}$ y en la segunda, temperaturas más bajas, en el intervalo comprendido entre $[150-300] \text{ }^{\circ}\text{C}$. Este esquema puede requerir diferentes catalizadores. En el proceso a altas temperaturas

suelen usarse catalizadores a base de hierro y para los de baja temperatura a base de Cu ^[6].

El catalizador comercial usado para el proceso a bajas temperaturas, está compuesto por cobre, óxido de zinc y alúmina. Las formas oxidadas de cobre y zinc son estables bajo las condiciones de reacción. El Cobre, permanece como la especie activa a temperaturas tan bajas como lo son: 200 °C. El óxido de zinc protege al cobre del envenenamiento por sulfuros, que pueden producirse por la reacción con compuestos de sulfuros adsorbidos, mientras está actuando parcialmente como soporte del cobre. Antes de la reducción la composición en peso típica del catalizador es 32-33% CuO, 34-53 % ZnO y 15-33 % Al₂O₃. La reducción del CuO es altamente exotérmica y es llevada a cabo a temperaturas que entre 220-230 °C para evitar la sinterización.

Debido a que la temperatura de fusión del cobre es relativamente baja (1084.62 °C), el catalizador comercial que opera a temperaturas bajas (LTS: Low Temperature Systems) es más sensible a la desactivación por sinterización en comparación al catalizador que opera a altas temperaturas (HTS: High Temperature Systems), esto causa que la máxima temperatura de operación esté alrededor de los 250°C.

El catalizador comercial más utilizado para los procesos de alta temperatura (HTS) son de Fe-Cr, los cuales poseen una composición de Cr entre 8-14% en masa, lo cual le proporciona al catalizador estabilizad estructural que evita la sinterización del mismo a elevadas temperaturas ^{[27], [10] y [13]}. Estos catalizadores no son activos a bajas temperatura, por lo cual hace ineficiente el proceso de RDGA debido a que hay que realizarlo en etapas. Sin embargo, Cr⁶⁺ es altamente cancerígeno e inaceptable para el medio ambiente. Además, el proceso de la RDGA demanda mucho vapor de agua y la experiencia indica que el catalizador se envenena fácilmente con azufre. Por lo tanto, es esencial desarrollar un sistema catalítico libre de Cr, que pueda ser operado en un amplio rango de temperaturas y más amigable con el medio ambiente.

Existen muchos estudios acerca de los diferentes catalizadores para la reacción de RDGA según el tipo de elemento que utilizan en su fase activa, estos son:

Catalizadores basados en cobre:

Amadeo y Laborde (1995)^[3] consideraron para la RDGA un catalizador comercial de composición 32.7% CuO, 47% ZnO, y 11% Al₂O₃. El catalizador tiene un área superficial de 42 m²/g y el área superficial del cobre metálico es de 13 m²/g con un volumen de poro de 0.11 cm³/g. El catalizador fue reducido por 4 horas a 453 K y 12 horas a 503 K en una mezcla de gas de 1% H₂/N₂. La investigación se basó en las limitaciones de la transferencia de masa, las cuales fueron solventados optimizando el tamaño de partícula y las condiciones de flujo de la alimentación. Se determinó que al aumentar la presión parcial del CO₂ y H₂, decrece la conversión del CO; y si aumenta la presión parcial del H₂O ó disminuye la del CO aumenta la conversión del CO.

Tanaka y colaboradores (2002) ^[28], estudiaron el catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ para la reacción de desplazamiento de gas de agua. Se prepararon dos catalizadores por el método de impregnación y de tipo coprecipitación. Ambos catalizadores usaron el mismo soporte, γ -alúmina (área superficial, 164 m²/g), y la misma composición 30% CuO/30% ZnO/Al₂O₃. Las muestras fueron reducidas a 220 °C por 2 horas en 20% H₂/N₂. El experimento fue realizado en un reactor de flujo convencional a presión atmosférica en el rango de temperatura 150-350 °C y con una velocidad espacial constante de 6400 h⁻¹. El volumen del catalizador usado fue 1.5ml. La composición de la alimentación fue de 37.5% H₂, 1.25% CO, 25.0% H₂O, 12.5% CO₂, y N₂ como gas de arrastre. Se obtuvo como resultado que la conversión de CO aumentó a medida que la temperatura de la reacción aumentaba. Los efectos de la calcinación también fueron considerados,

calcinando dos muestras de catalizadores impregnados a 500°C y 900°C, dando como resultado que la conversión de CO para la muestra calcinada a 500°C fue de 86%, mientras que para la otra muestra se obtuvo una conversión de 61%.

Li y colaboradores (2000) ^[17], examinaron la actividad de un catalizador de Cu soportado por CeO₂ en donde se obtuvieron medidas cinéticas en estado de equilibrio en un rango de temperatura de 175-300° C. Para el experimento se usó un reactor de cuarzo de flujo continuo, con 150 mg de catalizador en polvo. La velocidad de flujo del gas fue 100 cm³/min, correspondiente a una velocidad espacial de 80000 h⁻¹. Las muestras fueron introducidas en el reactor sin previa activación. El efecto del hidrógeno se consideró en un amplio rango de temperatura (200-350°C) y se obtuvo que no aporta cambios significantes a los resultados en la reacción. A temperaturas superiores a 350°C, se notó un descenso en la conversión de CO como resultado del exceso de hidrógeno en la alimentación.

Catalizadores basados en hierro:

Xue y colaboradores (1996) ^[34] estudiaron el catalizador comercial a altas temperaturas para la RDGA de Fe-Cr. La muestra del sólido fue molida hasta un tamaño de partícula de 0,212 a 0,425 mm. La carga del catalizador utilizada para los experimentos fue de 200 mg. La reducción ocurrió a las condiciones de alimentación de reacción por un periodo extendido de tiempo antes de la realización de los experimentos de actividad. Los experimentos de actividad fueron llevados a presiones atmosféricas en un rango de temperaturas de 150 °C a 450 °C, con una velocidad de alimentación total de 50 cm³/min, a condiciones Standard. En los experimentos de estudio de la actividad la alimentación consistió de 15% CO, 20% H₂O, 5% CO₂, 5% H₂ y como gas de arrastre N₂ (con una relación de 1.33 de H₂O/CO). Como

resultado la eficiencia energética de la reacción fue baja. Se observó que esta puede ser contrarrestada por el uso de una membrana de separación de hidrógeno, lo que permitiría llevar el proceso a una sola etapa ya sea HTS o LTS con el uso del catalizador apropiado.

Catalizadores de Fe-Cu-Al:

Umit y colaboradores (2006) ^[33], desarrollaron una patente en donde establecen el método de preparación de este tipo de catalizadores mediante el método de sol-gel, y los comparan con otros catalizadores obtenidos vía precipitación y precipitación-impregnación. En esta patente usan un precursor de hierro como es acetilacetato de hierro (III) disuelto en etanol y luego agregan nitrato de aluminio y nitrato de cobre en distintas proporciones molares (5:1 a 25:1 de Fe:Cu y de 5:1 a 15:1 de Fe:Al), también utilizan ácido nítrico e hidróxido de sodio para así mantener controlado el pH en un valor igual a 11. Una vez que se mantuvo el pH controlado durante 1 hora, pasan al proceso de centrifugado y posterior lavado del sólido separado para eliminar el exceso de iones, luego pasa por un proceso de secado y posterior calcinación con aire a una temperatura de 450°C. Para la activación del catalizador se reduce a altas temperaturas en presencia de una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

Zhang y colaboradores (2008) ^[38], investigaron la dependencia de la actividad con respecto a la cantidad de cobre añadido en la estructura de óxido de hierro durante la preparación del catalizador. Se sintetizó un catalizador por medio de una técnica de sol-gel y se comparó con otros preparados por la técnica de impregnación mediante la precipitación de una etapa y la precipitación de dos etapas. Los datos obtenidos en la reacción en estado estacionario mostraron que el catalizador sintetizado por la técnica de sol-gel exhibió mayor actividad que los catalizadores preparados por los otros dos

métodos, y superó al catalizador comercial en un rango alto de temperatura. Los resultados de la caracterización indican que el cobre fue uniformemente distribuido en la estructura del catalizador sol-gel. Una mezcla de fases cristalinas de óxido de hierro se observó en este catalizador. En la preparación de este catalizador se usó un precursor de hierro (acetilacetonato de hierro (III)), nitrato de aluminio y nitrato cúprico. Etanol e hidróxido de sodio se usó como solvente y agente precipitante respectivamente. Las siguientes variables de síntesis fueron controladas durante la preparación: Fe/ Al = 10, Fe:Cu = 20, pH = 9. La reacción se llevó a cabo usando un sistema de flujo a lecho fijo. El catalizador fue reducido *in situ* con 10% CO, 10% H₂O, 7.5% H₂, 5% CO₂, como gas de arrastre 67.5% N₂ a 350 °C por 2 h. Esta reacción se llevó a cabo en un rango entre 250 °C a 400 °C. Las reducciones fueron llevadas desde bajas a altas temperaturas.

Zhang y colaboradores (2008) ^[39], estudiaron el efecto de la cantidad de cobre y su influencia en las propiedades estructurales y superficiales, así como su desempeño catalítico. El área superficial del catalizador mostró una disminución a medida que se aumentaba la concentración de cobre. Se encontró que la aparición de la estructura γ -Fe₂O₃ que depende de la cantidad de cobre añadido.

2.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores se lleva a cabo mediante distintas etapas, las cuales pueden ser agrupadas en: preparación química y tratamientos térmicos.

Preparación Química: Implica generalmente la utilización de procesos químicos básicos como la precipitación, impregnación, intercambio iónico, y proceso de Sol-Gel.

Precipitación: La reacción de precipitación es un tipo común de reacción en disolución acuosa que se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado. Un precipitado es un sólido insoluble que se separa de la disolución.

Intercambio Iónico: Este método consiste en una reacción de intercambio entre los grupos funcionales superficiales del sólido y los iones de la sal precursora.

Impregnación: Es una técnica en la cual un componente activo es colocado sobre un soporte que puede ser activo o inactivo, poniendo en contacto el soporte con solución de una sal soluble del componente que se ha de adicionar.

Proceso de Sol-Gel: Mediante este proceso una suspensión de partículas coloidales puede ser gelificada para formar un sólido. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de síntesis. El método sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Para la obtención de una matriz inorgánica se pueden establecer dos rutas que usualmente se pueden definir como la ruta acuosa, donde las sales inorgánicas son disueltas en agua y la llamada ruta metal-orgánica donde los alcóxidos son disueltos en disolventes orgánicos ^[21]. En la

síntesis de catalizadores por medio del proceso de sol-gel el pH juega un papel muy importante durante la formación de la fase sólida, ya que dependiendo de la solubilidad del sólido con respecto al pH las partículas serán más grandes o mas polimerizadas. Posterior a estos procesos, se le realizan una serie de lavados al gel con el fin de eliminar cualquier contaminación iónica.

Durante la preparación química es importante que se mantenga estrictamente las propiedades de los componentes del catalizador, puesto que, según su naturaleza y proporción influenciarán la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

Los catalizadores preparados con este método, como los realizados según Preshit Gawade y otros (2009) ^[22], basan su preparación en nitratos complejos de Cu y Fe, aun cuando no discriminan el uso de sulfatos como promotores de ambos metales. Lingzhi Zhang y otros (2009) ^[40], parten en su preparación de sólidos Cu-Fe-Al, de compuestos que contengan cierto contenido de azufre (sulfato de hierro y aluminio) para soportar cargas de H₂S, que impidan su desactivación total, ya que este compuesto lo envenena de forma parcial. Mientras Umit S, O. (2006) ^[33], realiza la síntesis de este tipo de sólidos a partir de promotores de acetil acetonato de hierro y nitratos de cobre, pero indican que de igual forma no descartan el uso de sulfatos para su preparación.

Tratamientos Térmicos: Estos tratamientos se pueden explicar a continuación:

Secado: Es una etapa que implica un tratamiento térmico realizado con el objeto de eliminar el agua adsorbida y el agua de hidratación la cual puede ser parcial o completamente eliminada.

Calcinación: Se realiza en una atmósfera oxidante con los siguientes propósitos: descomponer algunos compuestos presentes en el catalizador generalmente mediante la generación de productos gaseosos, originar

reacciones del estado sólido entre los diferentes componentes del catalizador y/o para sintetizar el catalizador.

Reducción: Se lleva a cabo en presencia de hidrógeno a altas temperaturas para obtención de los metales del catalizador en forma reducida.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Existen una gran variedad de técnicas que pueden ser utilizadas para la caracterización de catalizadores, como son las siguientes:

Técnicas físico-químicas: Las propiedades fisicoquímicas del catalizador consisten en caracterizar la composición y estructuras cristalinas:

- Composición y estructuras: tipo de fases cristalinas, tamaño de cristal, distribución de partículas y fases cristalinas.
- Características superficiales: composición de las especies en superficie, dispersión de los metales, acidez total, tipos de sitios ácidos y distribución, estado de oxidación de las especies y entorno químico de las especies en superficie ^[23].

2.4.1. Caracterización física

Los métodos instrumentales permiten conocer las fases individuales presentes en un catalizador complejo, como están localizados con respecto al otro y cuales son su composición y estructura superficiales ^[19].

Microscopía Electrónica de Barrido: 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 ^[18].

Difracción de Rayos X: es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina, este fenómeno puede describirse con la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal ^[29].

$$n \cdot \lambda = d_{h,k,l} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Ley de Bragg} \quad [\text{Eq.13}]$$

Donde:

n: Orden de difracción

λ : Longitud de onda utilizada en el difractómetro

d: Distancia entre los planos de reflexión

h, k, l: Parámetros del índice de Miller (Å)

θ : Ángulo de difracción

Con esta ley se puede relacionar parámetros como la longitud de onda emitida (λ) con el espacio interplanar (d), lo cual permite caracterizar los sólidos estudiados ^[25].

La difracción de rayos X es un método de amplia difusión para dilucidar aspectos fundamentales y prácticos de las sustancias cristalinas, como por ejemplo: identificación de sólidos cristalinos, determinación de concentraciones, tamaño, defecto y distorsión de los cristales ^[26].

2.4.2. Caracterización química:

Absorción Atómica: es el proceso que ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica y luego la pierden en forma de calor. Este método consiste en la medición de las especies atómica por su absorción a una longitud de onda

particular. Se pueden distinguir tres formas importantes de esta técnica, estas son: absorción atómica con llama, electrotérmica y la de generación de hidruros. La cantidad de energía absorbida por la muestra será proporcional al número de átomos de la muestra y a la capacidad de cada átomo de absorber energía.

Esta interacción entre radiación electromagnética y la muestra a analizar se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra ^[25].

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$A = \varepsilon \bullet b \bullet c \text{ [Eq.14]}$$

Donde:

A: Absorbancia

ε : Coeficiente de absortividad molar

b: Espesor de la celda

c: concentración

Reducción a Temperatura Programada (TPR): Caracteriza el comportamiento de reducción de dispersión de metales en catalizadores monitoreando la tasa a la cual el gas reductor (típicamente H₂ o CO) reacciona en función de la temperatura.

CAPÍTULO III

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de los catalizadores Fe-Cu-Al

Para la preparación de los catalizadores de Fe-Cu-Al se consideraron como condiciones de control la temperatura, el pH, y la agitación; con la finalidad de obtener una mejor homogeneidad de la mezcla final.

En la primera etapa se procedió a disolver el precursor de hierro en un solvente orgánico. En el caso de estudio el precursor de hierro fue el acetyl acetonato de hierro (III), y el solvente que se utilizó fue el etanol. La cantidad de complejo de hierro que se disolvió con el etanol fue de 75 gramos y un volumen de solvente de 500 ml, manteniendo la mezcla a una temperatura de 60 °C, y en agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea.

Posteriormente, la mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente. Luego se procedió a verter a la mezcla el sulfato de cobre (II) y el sulfato de aluminio, en las cantidades suficientes para obtener las proporciones atómicas de Fe:Cu y Fe:Al deseadas.

En la tablas N°1 y N°2, se especifican las cantidades de sulfato de cobre y sulfato de aluminio, necesarias para obtener las proporciones Fe:Cu y Fe:Al deseadas.

Tabla N° 1. Cantidades de Acetil Acetonato de hierro (III), Sulfato de Cobre (II) (expresadas en gramo) requeridas en la síntesis del catalizador

	g de Acetil acetionato de hierro (III)	g de $\text{CuSO}_4 \times 5$ H_2O	g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Catalizador 5:1	$75,00 \pm 0,01$	$7,21 \pm 0,01$	$5,06 \pm 0,01$
Catalizador 10:1	$75,00 \pm 0,01$	$2,53 \pm 0,01$	$3,60 \pm 0,01$
Catalizador 15:1	$75,00 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$

Una vez mezclados todos los compuestos, se controló el pH de la mezcla en un valor de 11, por adición de gotas de una solución NaOH 5N. Finalmente se dejó reposar la mezcla por espacio de una (1) hora hasta que terminó de precipitar.

Transcurrido el tiempo necesario para la precipitación completa, se procedió a centrifugar la mezcla durante 5 minutos a una velocidad de 1200 rpm. Una vez separada la fase sólida de la fase líquida, el sólido sintetizado se lavó con agua destilada para eliminar así el exceso de iones Na^+ de la solución, este lavado se realizó varias veces para garantizar un lavado más minucioso^[20]. Después de haber lavado el sólido, se procedió a secar el mismo, calentando en una estufa a una temperatura de 110 °C durante 12 horas.

La calcinación se realizó a una temperatura de 450°C durante 4 horas en presencia de aire sintético, según la investigación de Zang, Wang, Millet, Matter, Ozakan (2008). Esta calcinación se realizó en forma escalonada a una tasa de 5°C/min.

La Figura N°1 muestra un esquema en bloques de la preparación del catalizador de Fe-Cu-Al.

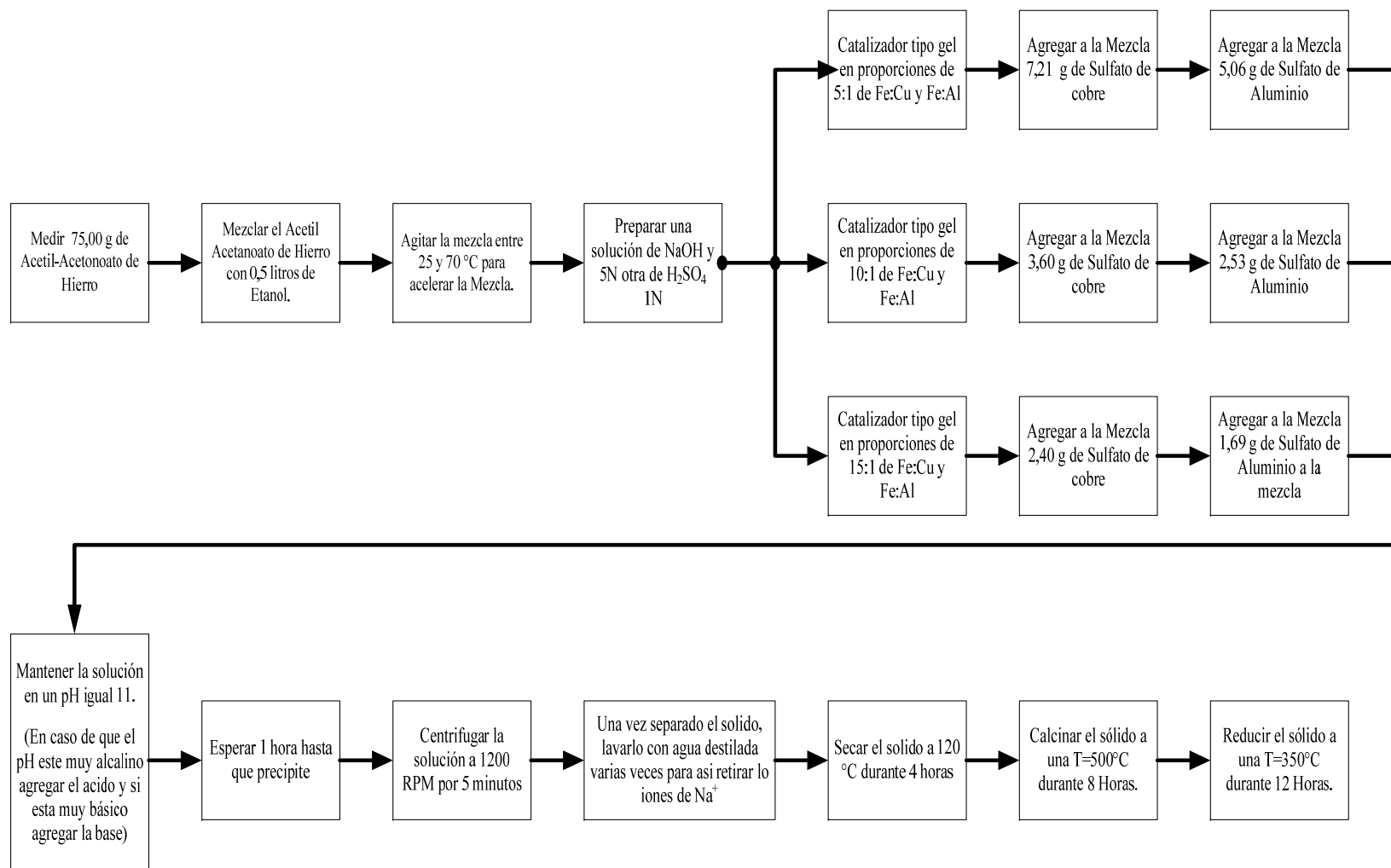


Figura N°1. Esquema de preparación para catalizadores tipo gel Fe-Cu-Al en distintas proporciones.

3.2. Estudios de caracterización para los diferentes catalizadores Fe-Cu-Al sintetizados.

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

De los parámetros de rayos X, como lo son: posiciones angulares de las líneas de difracción, intensidades de líneas de difracción y formas de líneas de difracción, se obtuvo información acerca de las distintas fases cristalinas que posee el catalizador, así como también la simetría y regularidad de los mismos.

La difracción de rayos X fue realizada en INGEOMIN. Este ente se encargó de poner a punto la muestra para el análisis de DRX. 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 una fuente de radiación de cobalto ($\text{CoK}\alpha$), en un intervalo de barrido entre 10° y 140° , con una resolución de $0.01\ 2\Theta/\text{seg}$, sin filtros, en condiciones operativas estándar de 40Kv y 20mA

3.2.2. Absorción Atómica (A A).

Este análisis químico permitió determinar la composición química de las muestras a partir de las cantidades presentes de los elementos Fe, Cu, Al en las mismas.

La realización de la absorción atómica se llevó a cabo en INGEOMIN. Las muestras fueron analizadas luego de realizado el secado de las mismas. El instituto mencionado anteriormente se encargó de todo lo referente a la prueba, desde la preparación de la muestra para ser analizada hasta la operación en el equipo.

3.2.3. Reducción a Temperatura programada (TPR).

A los catalizadores Fe-Cu-Al preparados en distintas proporciones se les realizó un análisis de Reducción a Temperatura Programada, con lo que se pudo determinar la temperatura y el grado de reducción de los metales que fueron empleados en la síntesis. Se utilizó hidrógeno diluido en un gas inerte como agente reductor. Estos análisis fueron realizados en la Facultad de Ciencias de la UCV.

3.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Se utilizó para la observación y el análisis de la superficie del catalizador sólido, con esta técnica se obtuvo información de relieve, el arreglo estructural y la forma de grano de las muestras en estudio.

Este análisis fue llevado a cabo en INGEOMIN, los cuales se encargaron de todo lo referente a la preparación de la muestra para la realización de la prueba. El equipo utilizado fue un Microscopio Electronico de Barrido, modelo S-400 de marca Thermo Electron Corporation.

Aquí se presenta una tabla resumen de las técnicas físico-químicas utilizadas:

Tabla N° 2: Métodos de Caracterización.

TÉCNICAS	FUNDAMENTOS	RESULTADOS
Difracción de Rayos X (DRX)	Interacción de un haz de Rayos X de una longitud de onda específica, con una sustancia cristalina.	Distintas fases cristalinas que presentan los catalizadores.

Absorción Atómica (AA)	Consiste en la medición de la concentración de las especies atómicas de una muestra a través de la absorción de luz de una longitud de onda particular.	Análisis químico cuantitativo y cualitativo de los catalizadores
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	Caracterizar el comportamiento de reducción de los metales, monitoreando la tasa a la cual el gas reductor (H_2) reacciona en función de la temperatura.	Temperaturas y grado de reducción de los metales que fueron empleados en la síntesis.
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	Emisión y posterior incidencia de un haz de electrones sobre la superficie a estudiar.	Información del relieve, forma de grano, tamaño, textura de la muestra.

3.2.5. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PARA LA REACCIÓN DE DESPLAZAMIENTO DE GAS DE AGUA (RDGA)

En Primera instancia se procedió a la apertura de las válvulas de control VC-1 y VC-2 tanto para la bombona de nitrógeno, como para la bombona de metano-monóxido de carbono, permitiendo así la regulación de los flujos deseados como alimentación del proceso. Estas válvulas son válvulas eléctricas marca Allborg.

Una vez que se obtuvo el flujo deseado para la alimentación, a la misma se le inyecta agua con una perfusora de marca KdScientific, la cual permite la cantidad de agua deseada, permitiendo así que la corriente de alimentación tenga la tenga las proporciones $CO:H_2O=1$. La corriente de alimentación está lista para alimentar el sistema de reacción.

El reactor utilizado es una columna de cuarzo, el cual posee en la mitad un soporte poroso de fibra de vidrio en donde va depositado el catalizador en forma de polvo, la masa de catalizador utilizado fue de 0,1 g.

Para controlar la temperatura de reacción se utilizó un controlador de temperatura marca Wallow, el cual está conectado a un horno de calentamiento.

Esta columna está recubierta por una manta de calentamiento que calienta el catalizador hasta una temperatura de 300 ° C (temperatura deseada para la reacción). Para el control de temperatura se empleó una termocupla conectada a un controlador de temperatura marca Wallow, el cual está conectado al horno de calentamiento.

La corriente gaseosa entra por el tope del reactor , y debido a la diferencia de presión el gas desciende permitiendo el paso a través catalizador, en donde se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua. A la salida del reactor se obtiene la corriente de los productos.

Posteriormente el gas que se obtiene del sistema de reacción se pasó por un cromatógrafo de gases HP 6890 utilizando como gas de arrastre hidrógeno, para el análisis de las composiciones a la salida del reactor. El cromatógrafo se encontraba conectado a un computador con el programa Agilent Cerity NDS for Chemical QA/QC revisión A.04.05 Abril 2004.

Con los resultados obtenidos anteriormente se esperaba obtener los valores de conversión para la RDGA para cada proporción del catalizador.

A continuación se presenta un diagrama del proceso:

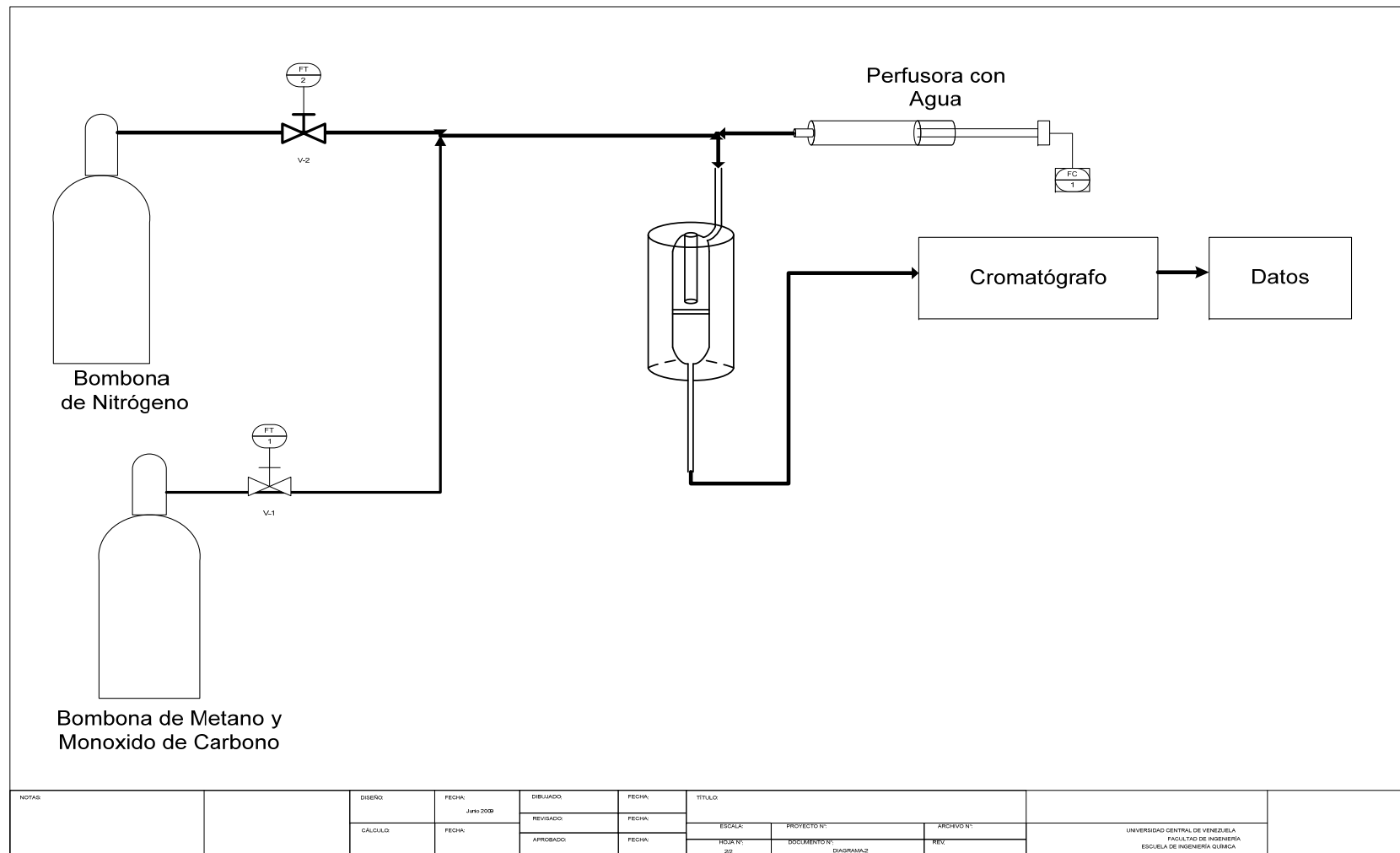


Figura N°2. Diagrama del proceso con el catalizador tipo másico

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método sol-gel para la preparación de un catalizador se considera más eficaz en términos que ofrece una mejora en la homogeneidad de la mezcla, de alta pureza, baja temperatura de calcinación y la capacidad para incorporar la fase de óxidos metálicos que desee con respecto a los métodos de preparación tradicional ^[12] y ^[14]. El método sol-gel es básicamente un proceso de dos fases en el que la sal de metal se somete a reacción de hidrólisis seguida de la precipitación para formar estructuras a escala nanométrica ^[22].

4.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

A continuación se presentan los diferentes análisis que se les realizaron para la caracterización fisicoquímica de los sólidos sintetizados. Esto se realizó mediante el análisis de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

4.1.1. ABSORCIÓN ATÓMICA

En la Tabla N°3 se presentan los valores obtenidos del análisis por Absorción Atómica de los sólidos preparados:

Tabla N°3: Porcentaje en peso de los elementos obtenidos de la absorción atómica de los sólidos sintetizados (Fe-Cu-Al)

Muestra	Fe (%±0,01)	Cu (%±0,01)	Al (%±0,01)
Catalizador 5:1	18,44	2,89	77,36
Catalizador 10:1	16,31	0,29	80,66
Catalizador 15:1	16,39	0,18	80,71

Tabla N°4: Composiciones atómicas de las muestras 5:1, 10:1 y 15:1

Muestra	Fe Moles atómicos	Cu Moles atómicos	Al Moles atómicos
5:1	0,003305	$4,59 \cdot 10^{-4}$	0,028673
10:1	0,002922	$4,56 \cdot 10^{-5}$	0,0298962
15:1	0,002932	$2,83 \cdot 10^{-5}$	0,0299148

En la Tabla N°4 se indican las composiciones atómicas en moles de los catalizadores identificados como muestra 5:1, 10:1 y 15:1.

Tabla N°5: Composiciones atómicas expresadas en mmol metal/g

Fe:Cu	Cu:Fe	Muestra	Fe mmoles de Fe/g	Cu mmoles de Cu/g	Al mmoles de Al/g
7,4	0,14	5:1	3,31	0,45	28,67
63,5	0,016	10:1	2,92	0,046	29,90
104,3	0,010	15:1	2,94	0,028	29,92

En la Tabla N°5 se expresan los resultados de la composición atómica expresados en mmol metal /g para el Fe, Cu y Al. Esta tabla demuestra que tanto el hierro como el aluminio se encuentra en contenidos constantes para todos los sólidos preparados: 3,0 mmoles Fe/g y 29,9 mmoles Al/g. Encontrándose relaciones atómicas de Fe:Cu de 7,4 para la muestra 5:1, 63,5 para la muestra 10:1 y de 104,3 para la muestra de 15:1.

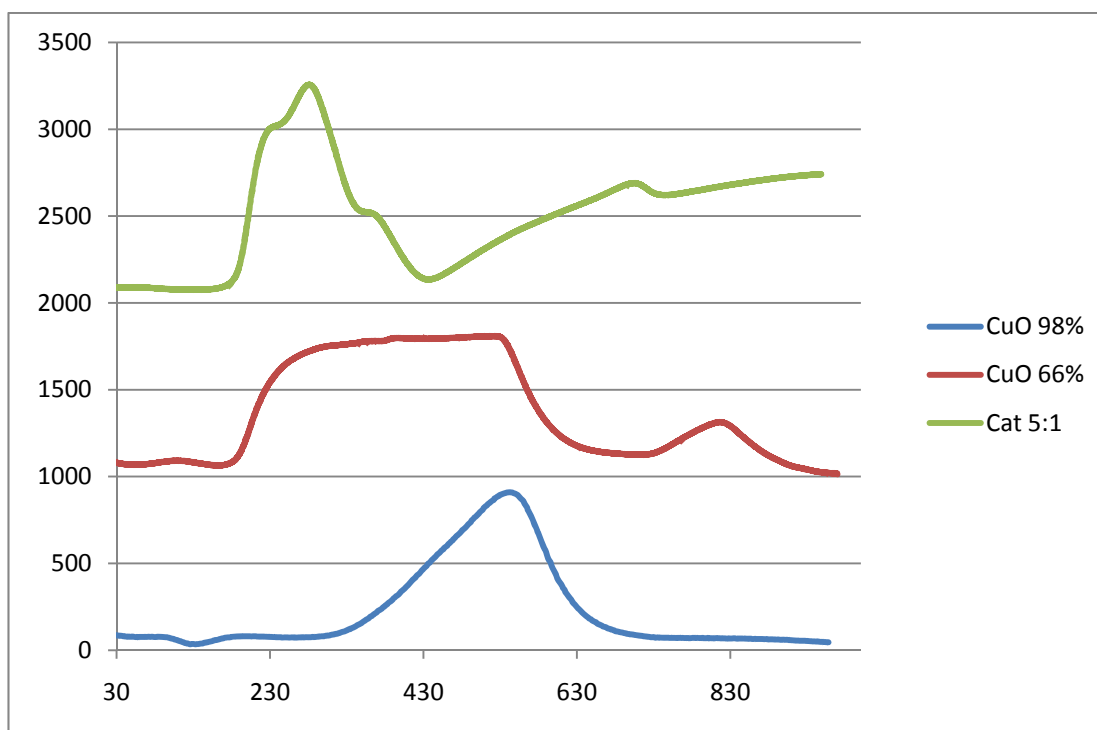
Como se puede constatar los contenidos de átomos de Fe están muy por encima de los átomos de Cu.

4.1.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

El TPR es un estudio que se realiza con la finalidad de determinar el comportamiento de la interacción de los óxidos metálicos al momento de reducirse.

El estudio realizado de TPR para las distintas muestras se realizó en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 25°C y 1000°C. Para efectos del análisis definiremos una región de baja temperatura, la cual está comprendida entre 100 y 400°C y una región de alta temperatura a cualquier temperatura por encima de este rango.

A continuación se muestran los resultados obtenidos a través de la reducción a temperatura programada para los distintos sólidos sintetizados. Para efectos de comparación la gráfica también presenta los perfiles de TPR correspondientes a un patrón de óxido de cobre y un catalizador comercial.



Grafica N°2: Perfiles de TPR para las muestras de Catalizadores y catalizador comercial

En la Grafica N°2, se presenta la Reducción a Temperatura Programada de los sólidos sintetizados de los sólidos de óxido de cobre (CuO) 98% y de CuO/Fe₂O₃ al 66% (en peso). Los resultados demuestran que el sólido de referencia 98% CuO presenta una señal ancha centrada a la temperatura de 530 °C que puede corresponder a estado de reducción de Cu⁺² a Cu⁺ y/o Cu⁰.

El sólido identificado CuO 66%, presenta una señal ancha de 225 °C a 525 °C, muy probablemente a reducción de Fe^{x+} y Cu⁺². Esto evidencia que posiblemente el método de preparación se llevó a cabo en 2-pasos. Conjuntamente el consumo prolongado del hidrógeno puede deberse a que primero empieza a reducirse el cobre y posteriormente la hematita para la formación de magnetita. Posteriormente a una temperatura superior de los 800°C se vuelve a incrementar el consumo de hidrógeno indicando de esta manera el comienzo de la reducción de la magnetita a hierro metálico.

Para el caso del sólido muestra 5:1 de relación atómica Fe:Cu igual 0,14 (Tabla N°5) se observan fuertes señales entre 225 °C y 425°C, lo cual se puede atribuir a los diferentes estados de reducción de Fe^{x+} promovidos por la presencia de Cu⁺². Para el intervalo de temperatura comprendido entre 625 °C y 925 °C se puede atribuir a cambios de fase de alúmina. Al realizar la comparación del sólido sintetizado con proporciones de Fe:Cu y Fe:Al = 5:1 (Grafica N°2) con respecto a los reportados en la bibliografía [27] y [32] (Grafica N°3) en la región de baja temperatura, se puede evidenciar un pico de consumo de hidrógeno cercano a los 290°C, correspondiente a la reducción del cobre, esto nos indica que existe una buena distribución del cobre dentro del catalizador. Esto se debe a que el método de preparación sol-gel permite una mejor distribución del cobre dentro de la matriz de hierro. También se puede observar que cercano a la temperatura de 220°C existe un punto de inflexión en la grafica, posiblemente esto se deba a que el cobre empieza a reducirse en la superficie del catalizador y posteriormente se incrementa el consumo de hidrógeno a medida que éste penetra la matriz de hierro. El consumo de hidrógeno cercano a los 300°C corresponde a la reducción de la hematita a magnetita.

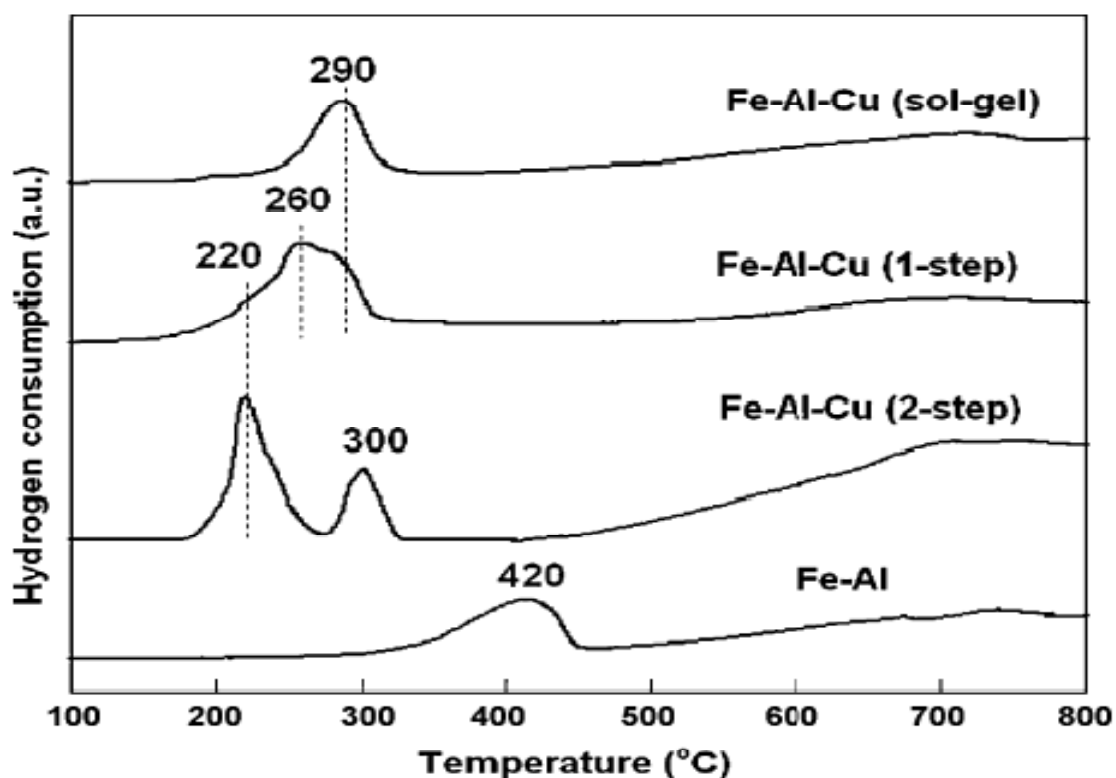


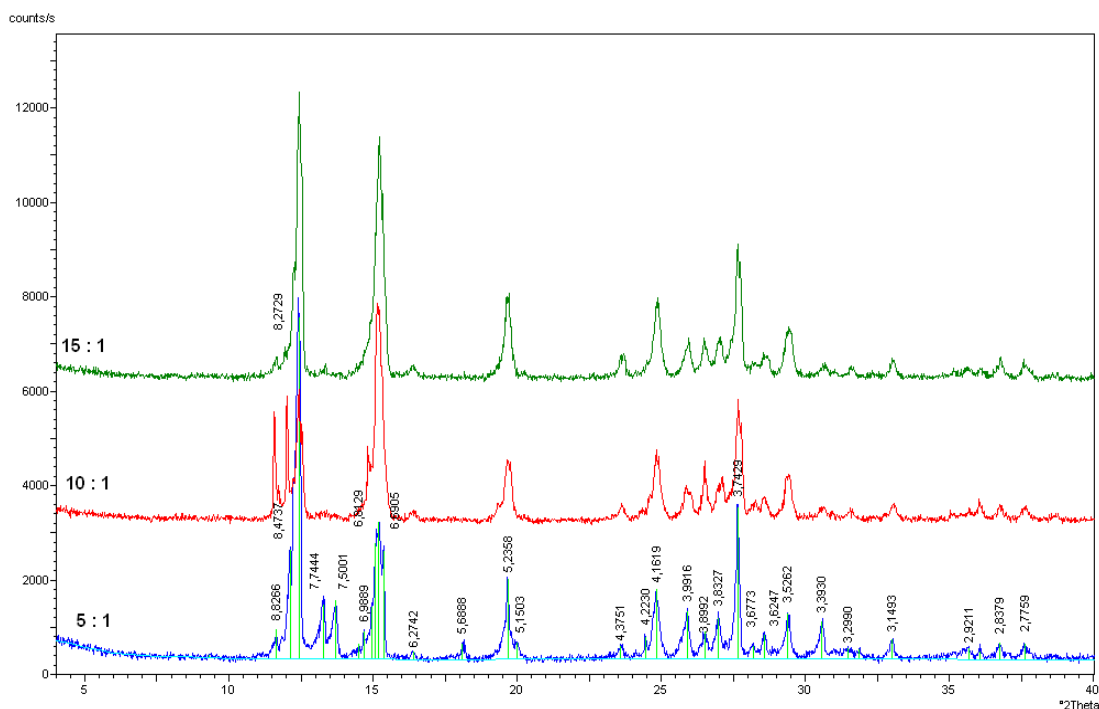
Fig. 4. TPR profiles for Fe-based catalyst.

Grafica N°3: Perfil de TPR Zhang, Wang, Millet, Matter, Ozkan (2008)

Al realizar la comparación del sólido sintetizado en proporciones de Fe:Cu y Fe:Al = 5:1 con respecto al catalizador comercial se aprecia que presentan un comportamiento similar en el consumo de hidrogeno hasta una temperatura aproximada de 220°C, indicándonos la presencia la que ambos poseen cobre. La diferencia apreciable se observa en el consumo sostenido de hidrogeno en el catalizador comercial, posiblemente debido a que en éste existe una mayor cantidad de hematita la cual se está reduciendo.

4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A fin de determinar la composición y pureza de las fases, los catalizadores fueron examinados por difracción de rayos X. Los patrones de difracción de los distintos sólidos preparados sin tratamiento de calcinación muestran en el Gráfico N°3



Grafica N°4: Difracción de Rayos X de los catalizadores con distintas relaciones de Fe:Cu:Al

Como se puede observar en el Gráfica N°4, los sólidos sintetizados exhiben patrones de difracción, con las señales más intensas entre (10-40) 2-theta. Los patrones de rayos X para las tres muestras de catalizadores son similares, y la intensidad de los picos demuestran grado de cristalinidad y cierto grado de orden en los sólidos.

Para la búsqueda de cuáles son las estructuras cristalinas que se encuentran presentes en los catalizadores, se procede a buscar los 3 picos principales (valores máximos de intensidad) que se reportaron en el estudio de la difracción de rayos X para cada uno de los catalizadores.

La siguiente tabla muestra cuales son los valores de intensidad de los 3 picos principales para cada uno de los sólidos en la región comprendida entre $10^{\circ} 2\theta$ y $30^{\circ} 2\theta$.

Tabla N°6 Tabla de picos principales de Difracción de Rayos X, para la región comprendida entre 10° y $30^{\circ} 2\theta$

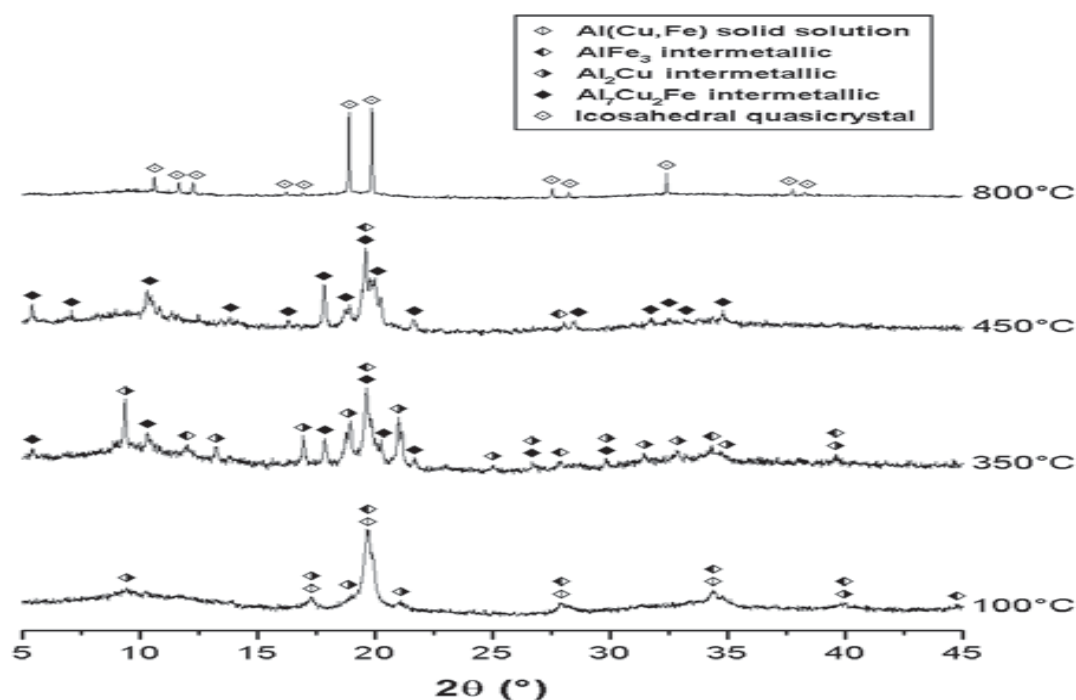
Intensidad	Catalizador 5:1	Catalizador 10:1	Catalizador 15:1
Máximo 1	7890	4856	6332
Máximo 2	3604	3044	5384
Máximo 3	3216	2832	3116

Cuando se compararon los patrones de difracción obtenidos con los reportados en las bases de datos de difracción de rayos X (INGEOMIN), no se encontró similitud alguna con ningún compuesto reportado en la misma, en donde estuvieran presentes los elementos que conforman a los catalizadores.

Tampoco se encontraron presentes fases de óxidos de hierro, cobre, aluminio^[15]. No obstante, este resultado resulta lógico especialmente si se considera que los catalizadores empleados en los análisis de DRX no fueron calcinados.

En un esfuerzo por tratar de identificar las fases cristalinas obtenidas durante la etapa inicial de la preparación de los catalizadores se realizó una búsqueda en la literatura orientada hacia la obtención de compuestos intermetálicos constituidos por Fe-Cu-Al.

En el estudio realizado por Turkier ^[32] (2004), reporta el comportamiento progresivo del sólido obtenido por ellos hasta la formación de los cuasi-cristales de Fe-Cu-Al a medida que se aumenta la temperatura. En este estudio se reportan fases intermetálicas (Gráfica N°5) de los compuestos de Fe-Cu-Al y estos de manera progresiva se van re-arreglando hasta la formación del cuasi-cristal. Es interesante observar que las señales de intensidad no se ven desplazadas a medida que aumenta la temperatura, sino que va aumentando la intensidad de la señal hasta que se forman los cuasi-cristales. También se observa que las señales más importantes se encuentran en la región comprendida entre 5 y 40 2-theta, región en la cual, también se encuentran nuestras señales más importantes de intensidad. Al comparar el estudio de DRX obtenido con respecto al estudio de Turkier y otros ^[32], podría decirse que las señales reportadas coinciden a fases intermetálicas de hierro, cobre y aluminio en los sólidos sintetizados, lo cual corroboraría nuestros datos ya que estas muestras fueron analizadas antes del proceso de calcinación.



Grafica N°5: Difracción de Rayos X del estudio de Turkier y otros (2004) ^[32]

4.1.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se presentará las imágenes obtenidas en la MEB:

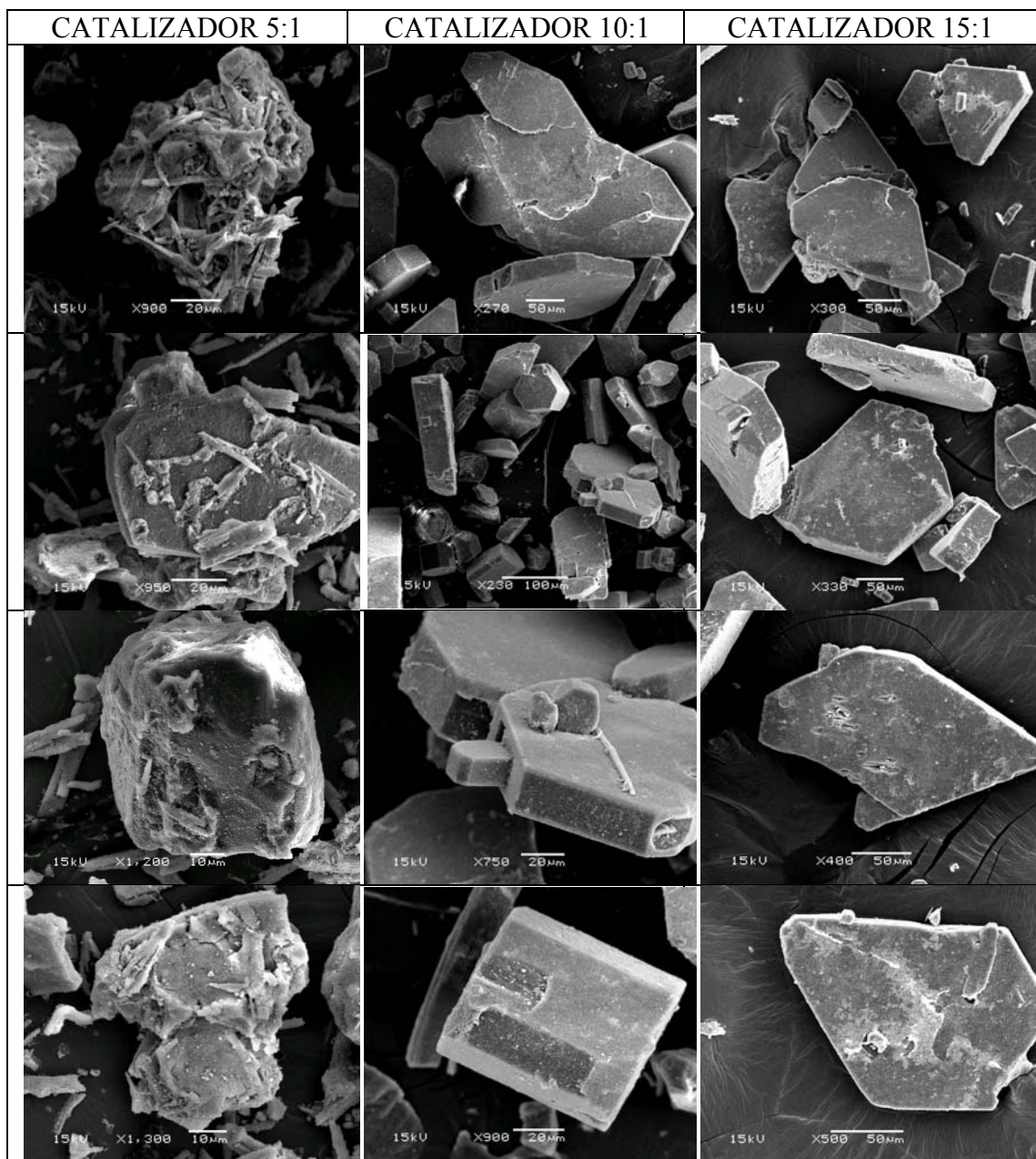


Figura N°3. MEB de los catalizadores

Como se puede observar de la figura N°3 cada uno los sólidos presentan estructuras cristalinas, tal como se indicó en el análisis de los resultados obtenidos

por la difracción de Rayos-X. También se puede apreciar estas estructuras cristalinas no se encuentran en un arreglo estructural bien definido

En el catalizador 5:1 se puede observar que el arreglo estructural se presenta como una especie de grano, pero como habría de esperarse no se puede definir su geometría debido a que el análisis se realizó en una fase intermedia antes de obtener el sólido final.

Se puede observar que a medida que el cobre (Figura N°3, Catalizador 10:1 y 15:1) no se incorpora en los sólidos el arreglo de la estructura cristalina se presentan en forma de láminas.

4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Antes de proceder a la realización de las pruebas catalíticas se le realizaron tratamientos térmicos a los distintos sólidos sintetizados como fueron la calcinación y la reducción.

La calcinación se realizó a una temperatura de 450°C durante 4 horas en presencia de aire sintético, según la investigación de Zang, Wang, Millet, Matter, Ozkan (2008). Esta calcinación se realizó en forma escalonada a una tasa de 5°C/min.

La reducción se realizó también de la misma forma escalonada con una tasa de 5°C/min hasta una temperatura de 350°C, para así garantizar la reducción del cobre. Esta reducción se llevó a cabo con una atmósfera de Hidrógeno-Nitrógeno.

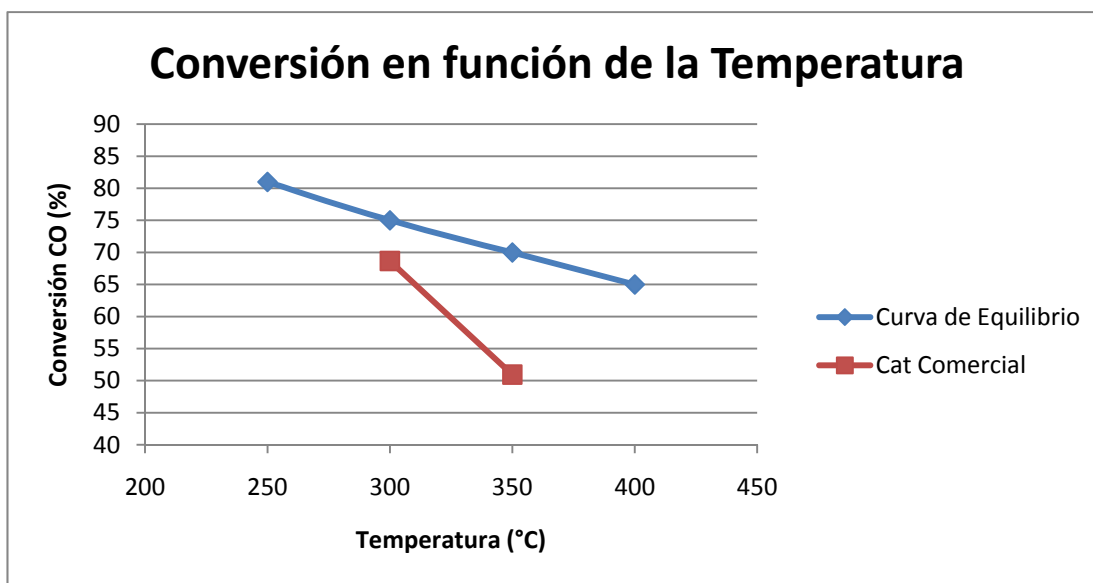
Las pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados se realizaron a una temperatura de 300 °C y a 1 atm de presión, a las condiciones que sugieren Ozkan, Wang, Zhang, Natesakhawat (2006).

Antes de comenzar las pruebas catalíticas a los distintos sólidos se realizó una prueba catalítica a un catalizador comercial para así verificar que el sistema de reacción estaba en condiciones óptimas. Este catalizador comercial dio como resultado las siguientes conversiones para la reacción RDGA:

Tabla N°8 Conversión de Catalizador Comercial

Temperatura (°C)	Conversión CO (%)
300	68,66
350	50,95

Al realizar la comparación de los resultados de conversión del catalizador comercial con respecto a las conversiones de equilibrio reportadas para la RDGA (Grafica N°5), se puede apreciar que el catalizador comercial posee una buena conversión y muy cercanas al equilibrio.



Grafica N°6: Comparación de las conversiones obtenidas por el catalizador y las conversiones de equilibrio para las distintas temperaturas

Los resultados demostraron que los sólidos a estas concentraciones de Cu y condiciones de operación no desplazan el H₂O con CO

Tabla N°9 Tabla de Conversión para la reacción de RDGA

Catalizador	Conversión CO (%)
Catalizador 5:1	0,00
Catalizador 10:1	0,00
Catalizador 15:1	0,00

CAPITULO V

5. CONCLUSIONES

- El método de preparación de los catalizadores a partir de sulfatos no permite que las proporciones de Fe:Cu y Fe:Al dentro de los catalizadores se cumplan según la bibliografía.
- El método de preparación de los catalizadores a base de Fe-Cu-Al permitió obtener una mezcla de óxidos con Fe, Cu y Al con una relación atómica de Fe:Cu variable de 7,4 – 63,5 y 104,3.
- El análisis de TPR demostró que en el sólido sintetizado de proporciones 5:1 presenta un comportamiento similar a los catalizadores que poseen cobre dentro de la matriz de hierro.
- Los sólidos sintetizados de proporciones 10:1 y 15:1 posiblemente se encuentren una fase que no permita su oxidación y por ende tampoco su reducción.
- El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido demuestra estructuras cristalinas en los sólidos sintetizados.
- La baja incorporación de cobre hace que las estructuras cristalinas se presenten en forma de láminas.
- Debido a que no se lograron las proporciones deseadas de Fe:Cu y Fe:Al el catalizador no presentó actividad para la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA).

6. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios más extensos para determinar cuál es la proporción óptima de Fe/Cu y Fe/Al para estos catalizadores.
- Realizar pruebas a otras condiciones de presión y temperatura para ver si se obtienen mayores conversiones de los catalizadores.
- Equipar los laboratorios con una mejor infraestructura para el desarrollo de nuevos experimentos.
- Realizar estudios de Espectroscopia Mossbauer a los catalizadores para determinar los estados de oxidación y las distintas fases del hierro presentes en los mismos.
- Realizar estudios de Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X a los catalizadores para determinar los estados de oxidación del hierro, aluminio y cobre.

CAPITULO VI

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Monsalve, G. González, J. Palminio (2007). Obtención y caracterización de fases cuasicristalinas estables en la aleación $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$. *Acta Microscopica* Vol. 17, No. 2, 2008, pp. 34–41.
2. Aguer M (2005). El Hidrógeno, el fundamento de un futuro equilibrado [Libro en línea]. Ediciones Díaz de Santos. Disponible: <http://books.google.co.ve/books?id=v5kSrxNSKEQC&pg=PA11&dq=produccion+de+hidrogeno#PPA12,M1>. [Consulta: 2008, noviembre]
3. Amadeo, N. E.; Laborde, M. A. "Hydrogen Production from the Low Temperature Water-Gas Shift Reaction: Kinetics and Simulation of the Industrial Reactor", *Int. J. Hydrogen Energy* 1995, 20, 949.
4. A.P. Tsai y M. Yoshimura (2001). High activiti quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of Methanol. *Applied Catalysis A: General* 214 (2001) 237-241.
5. Caballero L (2006). Introducción a la catálisis heterogénea [Libro en línea]. Unibiblos. Disponible: <http://books.google.co.ve/books?um=1&q=+introduccion+a+la+catalisis+heterogenea+luis++caballero&btnG=Buscar+libros>
6. Callaghan C (2006). Kinetics and catalyst of the RDGA R: A microkinetic and graph theoric approach. Disponible: www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-050406.../ccallaghan.pdf.
7. Caracterización de materiales cristalinos prácticas guiadas. Disponible: <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>. [Consulta: 2008, octubre].
8. David Hernández García. Estudio de cristales y cuasicristales fotónicos basados en silicio macroporoso. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

9. Du X., Yuan Z. Cao L., Zhang C., Wang S.(2008). Water gas shift reaction over Cu-Mn mixed oxides catalyst: Effect of the first metal. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 131-138.
10. E. B. Quadro, M.L.R. Dias, A. Maria, M. Amorim and M.C. Rangel, *J. Braz. Chem. Res.* **10** (1999), pp. 51–59.
11. Elin Huttunen-Saarivirta (2003). Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: a review. *Journal of Alloys and Compounds* 363 (2004), 150-174.
12. Izquierdo J (2004). Cinética de las reacciones químicas [Libro en línea]. Edition: illustrated. Disponible: <http://books.google.co.ve/books?id=IdJ03bLyxH4C&pg=PA149&dq=catalizadores&ei=wgceSqydA5OUzASJxJWhDQ#PPA146,M1>. [Consulta: 2009, abril].
13. J.L. Rangel Costa, G.S. Marchetti and M.C. Rangel, *Catal. Today* **77** (2002), pp. 205–213.
14. Khan A., Panagiotis G., Smirniotis (2008). Relationship between temperatura-programed reduction profile and activity of midified ferrite-based catalysts for RDGA reaction. *Journal of Molecular Catalysts A: Chemical* 280 (2008) 43-51.
15. Khan A., Chen P., P. Boolchandb, Panagiotis G. Smirniotis. *Journal of Catalysis* 253 (2008) 91–104
16. Kotz J (2006). Química y reactividad química [Libro en línea]. Cengage learning editors. Disponible: <http://books.google.co.ve/books?id=4vL3SjWjEcQC&pg=PA889&dq=Reaccion+de+desplazamiento+de+gas+de+agua>. [Consulta: 2008, septiembre].
17. Li, Y.; Fu, Q.; Flytzani-Stephanopoulos, M. "Low-Temperature water-gas-shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts", *Appl. Catal. B* 2000, 27,179.

18. Maciá, Enrique (2008). Aperiodic structures in condensed matter: fundamentals and applications [Libro en línea]. Editor CRC Press. Disponible:
http://books.google.co.ve/books?id=Sb_wC5OYjgkC&pg=PA345&lpg=PA345&dq=methanol+decomposition+AlCuFe&source=bl&ots=K1jg9LZ6WM&sig=xMPHMg2IImpv-rDuMMxmzDMLgG8&hl=es&ei=gzvHS5evIpO09QSMqOzrCg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CBkQ6AEwAg#v=onepage&q=methanol%20decomposition%20AlCuFe&f=false.
19. Martyn V. Twigg, Mischael S. Spencer. “Desactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reaction”. *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 161-174.
20. Missen, Ronald. (1999) Introduction to chemical reaction engineering and kinetics, (3ra ed). U.S.A. 176p.
21. Nudelman N (2004). Química sustentable [Libro en línea]. Universidad nacional del litoral. Disponible:
<http://books.google.co.ve/books?id=DkQnfw1MuyUC&pg=PA64&dq=Reaccion+de+desplazamiento+de+gas+de+agua+catalizador&lr=#PPA64,M1>.
 [Consulta: 2008, octubre]
22. Preshit Gawade, Burcu Mirkelamoglu, Bing Tan, Umit S. Ozkan (2010). Cr-free Fe-based water-gas shift catalysts prepared through propylene oxide-assisted sol-gel technique. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 321 (2010) 61–70
23. Producción de Hidrógeno. Disponible:
<http://indarki.blogia.com/2005/110101-la-produccion-de-hidrogeno.php>.
 [Consulta: 2008, septiembre]
24. Q. Liu, W. Ma, R. He and Z. Mu, *Catal. Today* **106** (2005), pp. 52–56.
25. Revista del Centro de Informacion Tecnologica 2001 192 páginas Vol. 12, N.º 6 ISSN 0716-8756

26. Romo, Luis. (1989) Catálisis heterogénea, (3ra ed.) Quito.
27. S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 381–392
28. Tanaka, Y.; Utaka, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.; Eguchi, K. "CO removal from reformed fuel over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods", *Applied Catal. A: General* 2002, 6032, 1.
29. Trabajo Especial de Grado. Estudio de la transformación del tolueno sobre catalizadores bimetálicos bifuncionales del tipo ptpd/hy y ptmo/hy. Avila R (2008). Universidad Central de Venezuela.
30. Trabajo Especial de Grado. Nueva metodología de preparación de sólidos del tipo Pt-Sn y Pt-Cu soportados sobre zeolita Y. Espinaza, A, Ríos, M. 2009. Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química
31. Tsoncheva, Areva, Dimitrov, Paneva, Mitov, Linden, Minchev (2006). MCM-41 silica modified with copper and iron oxides as catalysts for methanol decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246 (2006) 118–127.
32. Turkier F., Cojocar V., Stir M., Nicula R., Lathe C., Burkel E. Formation and Stability of Single-Phase Al-Cu-Fe Quasicrystals Under Pressure. University of Rostock, Germany. Diciembre 2004.
33. Umit S, O. (2006) Catalyst reactors and methods of producing hydrogen via the water gas shift Reaction. Disponible: <http://www.freepatentsonline.com/WO2006138485.html>. [Consulta: 2008, agosto]
34. Xue, E.; O'Keeffe, M. O.; Ross, J. R. H. "Water-gas shift conversion using a feed with a low steam to carbon monoxide ratio and containing sulfur", *Catal. Today* 1996, 30, 107.
35. Wang, Y. (2003). Catalyst reactors and methods of producing hydrogen via the water gas shift reaction. Disponible: <http://www.freepatentsonline.com/6652830.html>. [Consulta: 2008, agosto].

36. Zhao, H.; Hu, Y.; Li, J. "Reduced rate method for discrimination of the kinetic models for the water-gas shift reaction", *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 1999, 149, 141.
37. Zhang, Schneider, Lück. Phase transformations and phase stability of the AlCuFe alloys with low-Fe content(2005). *Intermetallics* 13 (2005) 1195–1206
38. Zhang, L (2008). Investigation of highly active Fe-Al-Cu catalysts for water-gas shift reaction. Alloys: a review. *Journal of Alloys and Compounds*.
39. Zhang, L (2008). Effect of Cu loading on the catalytic performance of Fe–Al–Cu for water-gas shift reaction Alloys: a review. *Journal of Alloys and Compounds*.
40. Zhang L., Millet J.M.M., Ozkan U. (2009). Desactivation characteristics of Fe-Al-Cu water-gas shift catalysts in the presence of H₂S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309 (2009) 63-70.

CAPITULO VII

8. ANEXOS

8.1. CÁLCULOS PREVIOS

8.1.1. Relación de Hierro, aluminio y cobre en proporción de 5:1 molar

Cantidad inicial de Acetil Acetonato de Hierro III: 75 gramos

$$\frac{n_{Fe}}{n_{Cu}} = \frac{5}{1}$$

$$n_{Cu} = \frac{n_{Fe}}{5}$$

$$n_{Cu} = n_{Al} = 0,20 \text{ moles}$$

Cantidad de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 0,20 * 254,62 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 50,92 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 7,21 \text{ g}$$

Cantidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$$g_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,20 * 357,17 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 71,43 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 5,06 \text{ g}$$

8.1.2. Relación de Hierro, aluminio y cobre en proporción de 10:1 molar

Cantidad inicial de Acetil Acetonato de Hierro III: 75 gramos

$$\frac{n_{Fe}}{n_{Cu}} = \frac{10}{1}$$

$$n_{Cu} = \frac{n_{Fe}}{10}$$

$$n_{Cu} = n_{Al} = 0,10 \text{ moles}$$

Cantidad de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 0,10 * 254,62 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 25,46 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 3,60 \text{ g}$$

Cantidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,10 * 357,17 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 35,72 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2,53 \text{ g}$$

8.1.3. Relación de Hierro, aluminio y cobre en proporción de 15:1 molar

Cantidad inicial de Acetil Acetonato de Hierro III: 75 gramos

$$\frac{n_{Fe}}{n_{Cu}} = \frac{15}{1}$$

$$n_{Cu} = \frac{n_{Fe}}{15}$$

$$n_{Cu} = n_{Al} = 0,07 \text{ moles}$$

Cantidad de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 0,07 * 254,62 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 16,97 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g_{\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \text{ g}$$

Cantidad de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

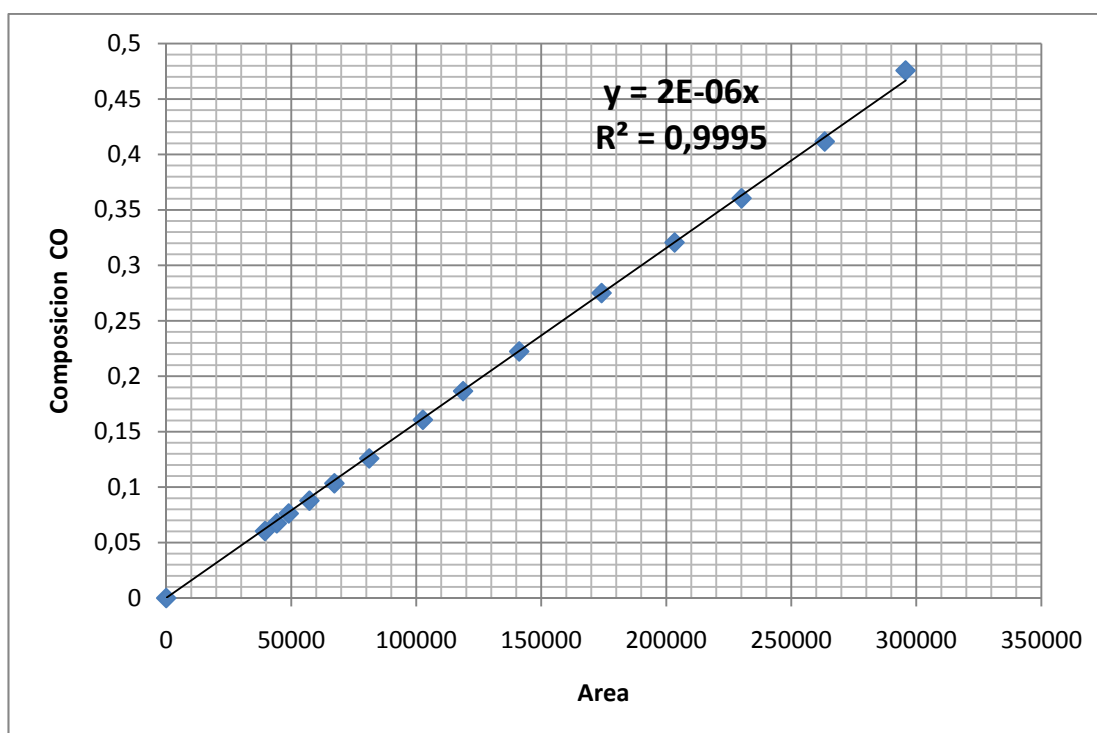
$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,7 * 357,17 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 23,81 \text{ g} * \frac{75,00}{280,85}$$

$$g \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1,69 \text{ g}$$

8.2. GRAFICAS

8.2.1. Curva de Calibración del CO



Grafica N°7: Curva de Calibración para el CO

NOTA: Esta grafica fue realizada para un flujo que solo contenía Nitrógeno y monóxido de carbono.