



**Casa abierta al tiempo**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**“Producción de H<sub>2</sub> puro a partir de la reacción WGS  
acoplada a una membrana Pd-Ag”**

Tesis que presenta:

**I.E. Mara Ximena Cordero García**

Para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**

Bajo la Asesoría de:

**Dr. Sergio Antonio Gómez Torres**

**Dra. Elizabeth M. Salinas Barrios**

**Ciudad de México, Marzo de 2018**

---





**Casa abierta al tiempo**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**

# **“Producción de H<sub>2</sub> puro a partir de la reacción WGS acoplada a una membrana Pd-Ag”**

Tesis que presenta:

**I.E. Mara Ximena Cordero García**

Para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias en Ingeniería Química**

Bajo la Asesoría de:

**Dr. Sergio Antonio Gómez Torres**

**Dra. Elizabeth M. Salinas Barrios**

**Ciudad de México, Marzo de 2018**



# Agradecimientos

Al programa de Maestría en ciencias (Ingeniería Química) de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por la formación otorgada para obtener el grado.

Al padrón nacional de posgrados de calidad (CONACyT), por la beca recibida, para el desarrollo de esta tesis

Al laboratorio de Catálisis y Materiales Avanzados a cargo del Dr. Gustavo Fuentes Zurita, por prestarme los equipos necesarios para llevar a cabo esta tesis.

A mis asesores el Dr. Sergio Gómez Torres y la Dra. Elizabeth Salinas Barrios, por su apoyo incondicional, por sus revisiones largas y enriquecedoras y, sobre todo por guiarme para ser una mejor persona y estudiante.

A mis sinodales el Dr. Andrés Godínez García y Dr. Enelio Torres García, por su tiempo y dedicación para la revisión de esta tesis.

A mi familia; mi madre, mis hermanos; Pamela, Guillermo y Demian; y a Marco por formar parte de mi trayectoria tanto espiritual como mental.

A Luis por su comprensión y apoyo, además por ser el mejor guía durante este largo camino.

A mis compañeros de laboratorio, en especial a María Eugenia Hernández y a Alfonso Talavera por compartir sus conocimientos y experiencia, para forjar la mía. También a Gabriela, Julio y Enrique por enseñarme el valor de la tolerancia y el trabajo en equipo.

A Marco Galán por tener la paciencia, voluntad, y consciencia social de retroalimentar a los estudiantes de su alma mater, sobre todo por compartir su sabiduría conmigo.

A mis profesores; Juan Manuel Zamora, Gustavo Izquierdo y Francisco Valdés, por su apoyo moral durante todo mi trayecto en la maestría.

Finalmente expreso mi gratitud a todos mis amigos, y familiares que me escucharon y apoyaron cada vez que necesite un impulso para seguir adelante.

# RESUMEN

En este trabajo se estudió de manera experimental la integración de un sistema de reacción, en el cual se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) , en conjunto con una membrana de Pd-Ag, con el fin de obtener H<sub>2</sub> puro en el efluente del sistema acoplado.

Inicialmente se estudiaron los sistemas de reacción y permeación por separado, a diferentes condiciones de operación. El sistema de reacción se evaluó en términos de conversión de CO y selectividad de H<sub>2</sub> variando la velocidad espacial (19,000 h<sup>-1</sup>, 24,783 h<sup>-1</sup> y 38,000 h<sup>-1</sup>), además de la relación  $R_{H_2O(v)/CO} = 1.4, 2.8$  y  $5.5$ . Se evaluaron 6 catalizadores diferentes; de Au y Cu soportados en CeO<sub>2</sub> con diferentes contenidos metálicos: 0.6Cu, 1.4Cu, 4Cu, 0.8Au, 1.9Au y 4.2Au. Los catalizadores se caracterizaron mediante las técnicas de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y UV-Vis, obteniendo resultados donde se demuestra que el soporte tiene la capacidad de almacenar oxígeno y ser un precursor en la oxidación de CO, además de que mostro la capacidad de generar H<sub>2</sub> a temperaturas mayores a 360°C. Aunado a esto, se obtuvo que los catalizadores de Au contienen nanopartículas de Au menores a 10 nm, y que la especie activa en los catalizadores de Cu es Cu<sup>2+</sup>.

Los catalizadores que mostraron mayor actividad catalítica en términos de conversiones mayores al 50% y mayor selectividad al H<sub>2</sub> fueron los catalizadores de 1.4 Cu y 1.9Au, a una  $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$  y GHSV=38,000 h<sup>-1</sup>.

La evaluación del sistema de permeación consistió en obtener las condiciones de operación de la membrana Pd-Ag con el fin de conseguir la mayor cantidad de H<sub>2</sub> permeado. Se realizaron análisis paramétrico en dónde se varió la temperatura, presión y la relación inicial de flujo (RIF), obteniendo que la permeación y el flux de H<sub>2</sub> depende de estos parámetros. De tal manera que la mayor permeabilidad de la membrana se obtiene a un  $RIF_{H_2/CO_2}$  de 0.72 y a una temperatura de 200°C. Sin embargo, al aumentar la permeabilidad, el flux de H<sub>2</sub> decrece.

A partir de estos resultados se integraron ambos sistemas con el fin de llevar a cabo la WGS y que los productos de reacción pasaran por la membrana Pd-Ag, obteniendo H<sub>2</sub> puro en el lado permeado.

Finalmente se reportó la máxima recuperación de H<sub>2</sub> en comparación con la producida por la WGS, en consecuencia se logró que la mayor recuperación de H<sub>2</sub> es aproximadamente de 40% en un rango de temperatura de 250-300°C.

# ÍNDICE

<b>Agradecimientos</b> .....	<b>i</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>Capítulo 1 Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1    Antecedentes.....	2
1.1.1    H <sub>2</sub> como fuente energética .....	3
1.2    Antecedentes Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR) .....	5
1.2.1    Parámetros y consideraciones termodinámicas.....	7
1.2.2    Mecanismos de reacción .....	10
1.2.3    Producción de H <sub>2</sub> a partir de la WGS.....	13
1.3    Proceso de separación de H <sub>2</sub> con membranas .....	16
1.3.1    Mecanismo de separación en membranas porosas .....	19
1.3.2    Mecanismo de separación en membranas densas .....	20
1.4    Análisis de la permeación de H <sub>2</sub> en la membrana de Pd-Ag. ....	21
1.4.1    Procesos para la separación de H <sub>2</sub> .....	21
1.4.2    Adsorción de oscilación por presión (PSA) .....	21
1.4.3    Destilación criogénica .....	22
1.4.4    Separación de H <sub>2</sub> con membranas selectivas. ....	22
1.5    Mejora en la producción de H <sub>2</sub> a partir de reactores con membrana.....	27
1.5.1    Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) en conjunto con reactores de membrana.....	29
1.6    Hipótesis .....	30
1.7    Objetivo General.....	30
1.8    Objetivos específicos .....	31
<b>Capítulo 2 Metodología</b> .....	<b>32</b>
2.1    Síntesis y caracterización de los catalizadores Au y Cu soportados en CeO <sub>2</sub> .....	32



2.2	Sección experimental (Técnicas de caracterización).....	33
2.2.1	Determinación del contenido metálico de los catalizadores (Absorción Atómica) .	33
2.2.2	Determinación del diámetro promedio del cristalito para las reflexiones (111) y (220) en los catalizadores Au y Cu soportados en CeO <sub>2</sub> .....	34
2.2.3	Espectroscopía UV-Vis.....	34
2.3	Evaluación catalítica.....	35
2.3.1	Sistema de reacción.....	35
2.3.2	Sistema de Permeación.....	40
2.3.3	Sistema de Reacción-Permeación en una sola etapa.....	43
<b>Capítulo 3 Resultados y Discusión.....</b>		<b>45</b>
3.1	Determinación del contenido metálico en los catalizadores Au, Cu soportados en óxido de cerio .....	45
3.2	Determinación del diámetro promedio de cristal .....	46
3.2.1	Fases cristalinas (DRX) para el catalizador Au/CeO <sub>2</sub> .....	46
3.2.2	Fases cristalinas (DRX) para el catalizador Cu/CeO <sub>2</sub> .....	47
3.3	Espectroscopía UV-Vis- .....	49
3.3.1	Plasmón de superficie.....	51
3.3.2	Plasmón de superficie para los catalizadores metálicos Au y Cu .....	52
3.3.3	Energía de banda prohibida para los catalizadores metálicos Au y Cu .....	58
3.4	Evaluación catalítica.....	59
3.4.1	Efecto del óxido de cerio en la WGS .....	59
3.4.2	Influencia del contenido metálico para los catalizadores Au, Cu. ....	61
3.4.3	Efecto de la velocidad espacial .....	64
3.4.4	Efecto de la relación $R_{H_2O(v)/CO}$ .....	69
3.5	Pruebas de Permeación.....	74
3.6	Evidencia de la producción de H <sub>2</sub> puro .....	81
<b>Conclusiones .....</b>		<b>84</b>
<b>Referencias.....</b>		<b>86</b>
<b>Anexos .....</b>		<b>93</b>
	Anexo A Termodinámica de la WGS.....	93
	Anexo B Expresiones cinéticas para la WGS.....	96
	Anexo C Preparación de los catalizadores .....	97
	Anexo D Curvas de calibración cromatógrafo de gases.....	102



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Esquema representativo de las diferentes rutas para la producción y uso del H <sub>2</sub> .....	5
Figura 1. 2 Efecto de la constante de equilibrio (K <sub>p</sub> ) en función de la temperatura para la WGS (Twigg, 1989).....	8
Figura 1.3 Efecto de la tasa H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub> /CO con la conversión del CO en función de la temperatura.....	10
Figura 1. 4 . Esquema representativo de la producción de H <sub>2</sub> a partir de combustibles fósiles.....	14
Figura 1. 5 Concepto esquemático del funcionamiento de una membrana selectiva Lu y col., 2007.....	17
Figura 1.6 Esquema general para la clasificación de membranas.....	18
Figura 1. 7 Representación esquemática del mecanismo difusión-solución de H <sub>2</sub> en la membrana Pd-Ag.....	24
Figura 2. 1 Esquema del sistema experimental para la producción y separación de H <sub>2</sub>	36
Figura 2. 2 Membrana de Pd-Ag de 1/8” (REB Research & Consulting).....	40
Figura 2. 3 Esquema del sistema experimental para la separación de H <sub>2</sub> .....	41
Figura 2. 4 Esquema del sistema experimental acoplado de reacción y permeación de una etapa, para la producción y separación de H <sub>2</sub> .....	44
Figura 3. 1 Patrones DRX de a) 4.2Au, b) 1.9Au, c) 0.8Au y d) CeO <sub>2</sub> .....	47
Figura 3. 2 Patrones DRX de e) CeO <sub>2</sub> , f) 4Cu, g) 1.4Cu y h) 0.6Cu.....	48
Figura 3. 3 Cambios de color en los catalizadores debido al incremento en el contenido metálico a) 0.8Au,1.9Au y 4.2Au. b) 0.6Cu, 1.4Cu y 4Cu.....	50
Figura 3. 4 Espectroscopía UV-Vis para la muestra 1.9Au antes y después de reacción.....	52
Figura 3. 5 Desconvolución del espectro a UV-Vis en función de la reflectancia difusa vs la longitud de onda para 1.4Cu después de reacción (DR).....	55
Figura 3. 6 Área del PS en función al contenido metálico en los catalizadores antes y después de reacción.....	57
Figura 3.7 Efecto catalítico del soporte en la WGS. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; R <sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 2.8; GHSV= 38,000 h <sup>-1</sup> .....	60
Figura 3. 8 Efecto de la carga metálica en los catalizadores de Au/CeO <sub>2</sub> (a) y Cu/CeO <sub>2</sub> (b). Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; R <sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 2.8; GHSV= 38,000 h <sup>-1</sup> .....	62

Figura 3. 9 Efecto de la carga metálica en los catalizadores Au, Cu en función con la $X_{CO}$ y la $SH_2$ . Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 38,000 h <sup>-1</sup> . ....	64
Figura 3. 10 Efecto de la velocidad espacial en función de la tasa de reacción. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 19,000h <sup>-1</sup> , 24,783 h <sup>-1</sup> y 38,000 h <sup>-1</sup> .....	65
Figura 3.11 Efecto de la velocidad espacial en función de la conversión de CO para los catalizadores Au y Cu. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 19,000h <sup>-1</sup> , 24,783 h <sup>-1</sup> y 38,000 h <sup>-1</sup> .....	66
Figura 3. 12 Efecto de la velocidad espacial en función de la selectividad de H <sub>2</sub> para los catalizadores Au y Cu. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 19,000h <sup>-1</sup> , 24,783 h <sup>-1</sup> y 38,000 h <sup>-1</sup> .....	68
Figura 3. 13 Tasa de reacción en función de la relación H <sub>2</sub> O/CO a diferentes temperaturas. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 1.4, 2.8$ y 5.5; GHSV= 38,000 h <sup>-1</sup> .....	70
Figura 3. 14 Efecto de la relación H <sub>2</sub> O(v)/CO en función con la conversión de CO a diferentes temperaturas para los catalizadores Au y Cu. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 1.4, 2.8$ y 5.5; GHSV= 38,000 h <sup>-1</sup> .....	72
Figura 3. 15 Selectividad del H <sub>2</sub> en función de la relación H <sub>2</sub> O/CO a diferentes temperaturas. Alimentación: 1%CO / 2.8%H <sub>2</sub> O / 97.2%N <sub>2</sub> ; $R_{H_2O(v)/CO} = 1.4, 2.8$ y 5.5; GHSV= 38,000 h <sup>-1</sup> .....	73
Figura 3. 16 $F_{N_{H_2}}$ y CO <sub>2</sub> a $RIF_{H_2/CO_2} = 1.5$ , $P_T = 82.73$ kPa a diferentes temperaturas (200°C ●, 150°C ■, 100°C ▲). .....	75
Figura 3.17. $F_{N_{H_2}}$ a 150 y 200°C para diferentes $RIF_{H_2/CO_2}$ (0.11, 0.72, 1.5). .....	76
Figura 3.18 $F_{N_{H_2}}$ a 200°C y diferentes $RIF_{H_2/CO_2}$ (0.11 ●, 0.72 ■, 1.5 ▲). .....	77
Figura 3. 19 Permeabilidad (P) vs RIF a diferentes temperaturas (200°C ●, 150°C ■, 100°C ▲). .....	79
Figura 3. 20 Promedio de la producción de H <sub>2</sub> puro a partir del sistema de reacción-permeación. ....	82
Figura 3. 21 Máxima recuperación de H <sub>2</sub> en función de la temperatura, a partir del sistema de reacción-permeación utilizado una membrana Pd-Ag .....	83

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Valores de contenido energético para diferentes combustibles .....	4
Tabla 1. 2 Comparación de las diferentes técnicas para separar H <sub>2</sub> .....	26
Tabla 2. 1 Condiciones de operación para determinar el funcionamiento óptimo de la membrana Pd-Ag.....	41
Tabla 3. 1 Nomenclatura y contenido metálico de los catalizadores Au/CeO <sub>2</sub> y Cu/ CeO <sub>2</sub> . .....	45
Tabla 3. 2 Diámetro promedio de cristalito en las direcciones correspondientes de las muestras.	49
Tabla 3. 3 Comparación de la energía de banda prohibida antes y después de reacción para los catalizadores Au y Cu soportados en CeO <sub>2</sub> .....	58
Tabla 3. 4 Valores obtenidos para la Difusividad del H <sub>2</sub> .....	76
Tabla 3. 5 Permeabilidad y Flux de H <sub>2</sub> a diferentes RIF <sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> , P (kPa) y T (°C) .....	78

## Capítulo 1 Introducción.

Durante las últimas décadas, la tendencia en el uso de energía ha sido reducir el consumo de combustibles fósiles, debido a las problemáticas ocasionadas por el calentamiento global y la crisis energética, aunado a la consciencia y motivación en la mejora de los recursos, ocasionada por las preocupaciones sobre el agotamiento de combustibles para la obtención de energía. Las cifras del consumo energético mundial aumentan de manera exponencial debido al incremento demográfico de la población, en promedio el consumo mundial de energía aumentó de  $5 \times 10^{12}$  kWh/año a  $1.2 \times 10^{14}$  kWh/año 2010, con una demanda energética de 2kW/habitante; siendo EE.UU el mayor consumidor de energía con 10kW/per cápita, seguido de Europa con 5 kW/ per cápita. Mientras que México se encuentra en el valor promedio con 2.071 kW/ per cápita según los datos reportados por el Banco Mundial (2012).

Por esta razón ha surgido la necesidad de crear un proceso energético de menor impacto ambiental, para disminuir la dependencia de las reservas de combustibles fósiles, ya que, es cierto que aún existen grandes reservas de crudo, no obstante, de los datos anteriores es fácil deducir que la demanda energética superará a la oferta. El uso del H<sub>2</sub> como una fuente energética, es una vía alternativa para dar solución a los problemas ambientales debido al incremento en los niveles de contaminantes presentes en la atmósfera; relacionados con el cambio climático. Cerca del 80% de la energía requerida en el planeta proviene de combustibles fósiles, sin embargo, el H<sub>2</sub> posee el mayor contenido energético en peso, comparado con los otros combustibles y únicamente tiene como subproducto vapor de agua, por lo tanto, es una fuente energética ilimitada y limpia (Conte y col., 2001, Züttel, 2011).

## 1.1 Antecedentes

El concepto de “economía del H<sub>2</sub>” es un sistema que utiliza al H<sub>2</sub> como un medio de transporte de energía, es decir, es la transición para cambiar el sistema energético actual hacia el H<sub>2</sub> como fuente proveedora de energía (Bockris, 2002; Bennanceur y col., 2005; Marbán, 2007,). Aunque el potencial del H<sub>2</sub> se conoce desde hace más de un siglo, durante los últimos 50 años se han realizado investigaciones sobre sus aplicaciones energéticas.

Muchos países en el mundo están considerando seriamente las implicaciones que conlleva adaptar la economía del H<sub>2</sub>. Este creciente interés se fundamenta debido al alto potencial que presenta el H<sub>2</sub> para solventar dos grandes desafíos que sufre la humanidad actualmente: la obtención de energía minimizando el impacto ambiental debido al uso excesivo de combustibles fósiles y satisfacer la demanda energética. Por otra parte, el futuro energético mundial debe satisfacer tres objetivos: la seguridad en el suministro, la protección del medio ambiente y la utilización de fuentes de energía que promuevan el crecimiento económico de las sociedades (Lu y col., 2007).

En general, el uso de H<sub>2</sub> como combustible debe considerar los siguientes aspectos:

- 1) El costo en la producción de H<sub>2</sub> está directamente relacionado al consumo de carbón. Bartels y col., (2010) plantean una propuesta económica de la generación de H<sub>2</sub> a partir de fuentes de energía alternativas. Su idea se basa en obtener H<sub>2</sub> a partir del agua mediante electrólisis o un proceso termoquímico. Siendo un ciclo repetitivo, pues el H<sub>2</sub> forma agua cuando se quema, que a su vez se puede reutilizar para crear más H<sub>2</sub>. Sin embargo, aunque se plantean propuestas económicas de largo alcance, y diseños viables, la realidad en la producción de H<sub>2</sub> a nivel industrial sigue siendo a partir de hidrocarburos.
- 2) Purificación y almacenamiento de H<sub>2</sub>. A pesar de que en la literatura existen muchos estudios que hablan sobre el almacenamiento de H<sub>2</sub>, uno de los más prometedores, es el de Wang y col (2008), quienes plantean la idea de almacenar H<sub>2</sub> en sorbentes, de esta manera su transporte y almacenamiento resulta ser más seguro. Ésta se basa en hidruros metálicos (MOFS). Debido a las limitaciones tecnológicas existentes es necesario que exista una alternativa que pueda combinar procesos en donde se mantenga en serie la purificación y almacenamiento del H<sub>2</sub>, de manera que no sólo se produzca, sino también se purifique.

- 3) Eficiencia y eficacia en la distribución de  $H_2$ , con una infraestructura que supere la demanda. Ya que la manera actual de transportar  $H_2$  es por medio de cilindros o el transporte de tuberías. Sin embargo, para atender el abastecimiento extensivo, será necesario de disponer de tuberías a nivel global, lo que conlleva a una gran inversión de capital, además de los riesgos que estas conllevan ya que no existe una tecnología que garantice la seguridad necesaria para el almacenamiento y distribución del  $H_2$ .
- 4) Mejorar la eficiencia en las celdas de combustible o de alguna otra tecnología que utilice  $H_2$  como combustible. Actualmente existen tecnologías limitadas que utilicen al  $H_2$  puro como una fuente energética, siendo las celdas de combustible las pioneras en revolucionar la economía del  $H_2$ . Sin embargo, en una celda de combustible al igual que en una batería, si se tiene un conjunto de ellas la capacidad de proveer más energía aumenta. No obstante, una batería y una celda almacena una cantidad limitada de energía, y una vez que esta energía es consumida, la batería o la celda deja de funcionar (Bennanceur y col., 2005). Por esta razón la investigación en sistemas que permitan la producción y uso de  $H_2$  sigue formando parte de los desafíos que tiene la comunidad científica para el uso del  $H_2$  como el combustible del futuro.

### **1.1.1 $H_2$ como fuente energética**

El  $H_2$  es uno de los elementos más abundantes en todo el planeta, sin embargo, no se encuentra en estado de alta pureza en la tierra, sino que su condición natural es de manera oxidada, donde generalmente se une con otros materiales, principalmente el carbón y el oxígeno. No obstante, el  $H_2$  se puede producir por varias maneras, derivado de fuentes renovables o no renovables y a través de muchas rutas y procesos, a partir de fuentes de energía primaria, por ejemplo; biomasa, energía solar, energía eólica e hidroeléctrica. Además de combustibles fósiles como carbón y gas natural, esto permite un suministro diverso de combustibles para su generación (Burkard, 1999; Kothari y col., 2004; Balat, 2008; Bartels y col., 2010).

En la actualidad más de dos terceras partes de la energía producida se destina al transporte y calefacción, derivado del petróleo o gas natural; estos combustibles son favorecidos debido a su facilidad de distribución y almacenamiento, sin embargo, son los contribuyentes con más de la mitad de todas las emisiones de gases de efecto invernadero (Gupta, 2008). Desde la década de



los 70's los ambientalistas y varias industrias han promovido el uso del H<sub>2</sub> como un combustible alternativo a los hidrocarburos, ya que presenta un mayor contenido energético en comparación con los combustibles utilizados, esta comparación se presenta en la Tabla 1.1. En esta figura se muestra que el H<sub>2</sub> se puede utilizar en transporte, calefacción, generación de energía, y existe la posibilidad de que en un futuro reemplace los combustibles actuales.

Tabla 1. 1 Valores de contenido energético para diferentes combustibles

<b>Combustible</b>	<b>Estado a condiciones atmosféricas</b>	<b>Máximo valor en su contenido energético (MJ/kg)</b>	<b>Mínimo valor en su contenido energético (MJ/kg)</b>
Hidrógeno	Gas	141.9	119.9
Metano	Gas	55.5	50
Etano	Gas	51.9	47.8
Gasolina	Líquido	47.5	44.5
Diésel	Líquido	44.8	42.5
Metanol	Líquido	20	18.1

Referencia: Nikolaidis y Poullikkas, 2016

A nivel mundial, en 2004 se produjeron cerca de 50 millones de toneladas de H<sub>2</sub>, lo que equivale a unos 170 millones de toneladas de petróleo. Y la producción aumenta un 10% cada año. A partir de 2005, el valor económico de todo el H<sub>2</sub> producido en todo el mundo fue de alrededor de 135 mil millones de dólares por año (Kreith, 2004; Gupta, 2008). Por lo tanto, muchos países han invertido en investigaciones para el desarrollo de esta tecnología: desde 2006 Estados Unidos, destinó 1.7 billones de dólares para investigaciones en el desarrollo de tecnologías para el uso de H<sub>2</sub>, particularmente en celdas de combustible (Dresselhaus y col., 2003), mientras que en 2008 Japón anunció que tiene planes de introducir 4000 estaciones de relleno de H<sub>2</sub> en un periodo de 15 años (Bennaceur y col., 2005). Islandia indica una meta de una completa transición al uso de H<sub>2</sub> como combustible para el año 2030 (Lu y col., 2007).

Sin embargo, existen numerosas barreras tecnológicas en la distribución y almacenamiento, así como intereses políticos y económicos debido a que muchos países en el mundo tienen grandes reservas de petróleo y gas, donde estos combustibles fósiles juegan un papel muy importante en la transición al uso de H<sub>2</sub>. Una mayor iniciativa en esta economía requiere una gran inversión en

investigación y desarrollo, para crear una estructura sólida y una mejor infraestructura (tuberías, facilidad de almacenamiento, estaciones de llenado, etc). La aceptación del  $H_2$ , como un combustible alternativo (Norskov, 2006; Gupta, 2008) dependerá de su seguridad en su uso general, seguido de normas y prácticas de seguridad conocidas y utilizadas en otras industrias (Hord, 1976), y así enfrentar la diversidad de las energías nacionales, mientras se pueda combinar con el potencial de crear un ambiente limpio y libre de emisiones.

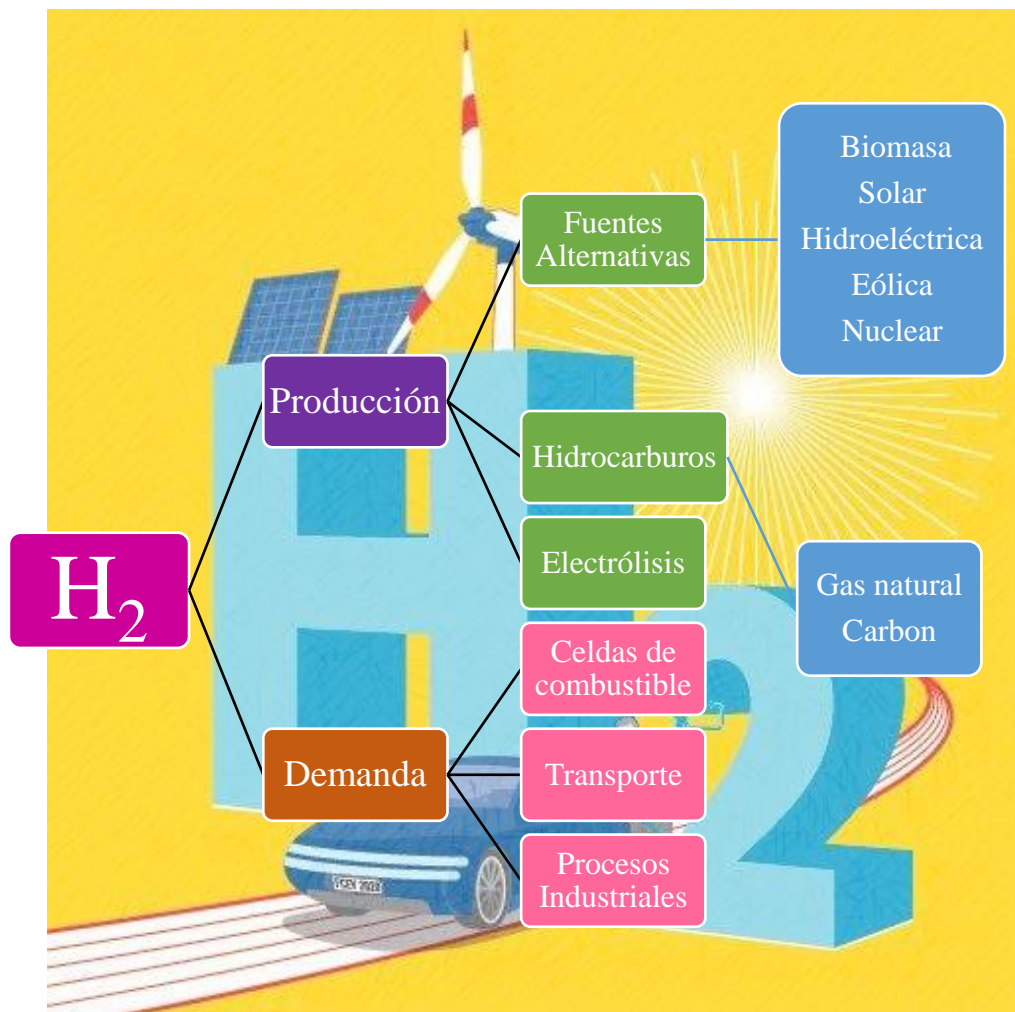


Figura 1. 1 Esquema representativo de las diferentes rutas para la producción y uso del  $H_2$

## 1.2 Antecedentes Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR)

La reacción WGS (WGSR por sus siglas en inglés) fue descubierta por el físico italiano Fontana en 1780. Sin embargo, la reacción se patentó un siglo después por Mond y Langer en 1888; a ellos se les atribuye el concepto de “celdas de combustible” debido a su investigación en la

gasificación de carbón (Newsome, 1980; Smirniotis y col., 2015). Gran parte de la investigación de Mond y Langer estaba enfocada en la síntesis de amoníaco; a partir de estas investigaciones se obtuvo el proceso para producir el llamado “Gas de Mond”, un producto de la reacción de aire y vapor, que se recombinaba con carbón o coque, CO, N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>, siendo esta reacción la base para el proceso de gasificación de carbón (Méndes y col., 2010).

Las primeras celdas de combustible funcionaron con el producto derivado del “Gas de Mond”; sin embargo, el electrodo de Pt en la batería debido al alto contenido de CO y no se podía obtener H<sub>2</sub> puro para la alimentación de la celda. La solución a este problema consistió en alimentar el gas y el vapor sobre una placa de níquel a 400°C, donde reaccionaba CO con H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub> obteniéndose una mezcla de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Desde entonces esta reacción se conoce como “Reacción de desplazamiento de gas de agua” (Mendes y col., 2010; Smirniotis y col., 2015).

La reacción WGS ha sido utilizada principalmente en las plantas para síntesis de amoníaco para producir H<sub>2</sub>, ya que es uno de los procesos más económicos para producirlo a gran escala, esto es, más de 50 millones de toneladas de H<sub>2</sub>/año, con una pureza mayor a 95% (Bockris, 2002). Desde 1913, la compañía Haber Bosch aplicó la reacción WGS en la producción de gas de síntesis de manera industrial como parte del proceso de fabricación de amoníaco; inicialmente se removía CO por el proceso de licuefacción. Posteriormente, mejoraron el proceso haciendo reaccionar CO con vapor y así producir H<sub>2</sub> a gran escala. A principios del siglo XX la reacción WGS se llevaba a cabo a partir de una mezcla de carbón o coque y vapor. El diseño industrial consistía en una sola etapa a temperaturas entre 450 y 600°C, utilizando catalizadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Quirk, 1963). Posteriormente se introdujo una segunda etapa a menor temperatura, entre 320 y 360°C, utilizando el mismo tipo de catalizador; esta modificación provocó que los niveles de CO a la salida de la reacción se redujeran al menos en un 50% (Ruettinger y Ilinich, 2006).

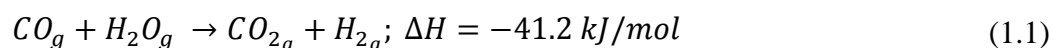
Con el paso de los años, la WGS ha sido una reacción fundamental en el proceso de síntesis de amoníaco y gasificación del carbón, ambos utilizados para la producción de H<sub>2</sub>, debido a la creciente demanda de este gas (Gupta, 2008). A su vez se han mejorado los catalizadores para elevar el rendimiento (>60%) y la selectividad en la relación H<sub>2</sub>/CO.

Por otro lado, las crecientes preocupaciones para satisfacer el abastecimiento de combustibles en la población mundial ha causado un incremento en la investigación sobre celdas de combustible de H<sub>2</sub>; por esta razón, la WGS ha sido de gran importancia en las últimas décadas para obtener H<sub>2</sub>

de alta pureza (>99.9%), sin embargo, aún es necesario estudiar los parámetros para llevar a cabo la reacción en las condiciones óptimas de operación, tomar en cuenta las limitaciones termodinámicas y desarrollar nuevos catalizadores con mayor actividad catalítica y mayor selectividad.

### 1.2.1 Parámetros y consideraciones termodinámicas

La WGS es una reacción exotérmica e irreversible, además se considera como una de las reacciones industriales más importantes para la producción de H<sub>2</sub> (Ec. 1.1), ya que permite un método de extracción de energía a partir de un gas tóxico, convirtiéndolo en un combustible útil.



La constante de equilibrio para la reacción WGS es una función de la temperatura; en consecuencia, la constante de equilibrio y la conversión del CO disminuyen al elevar la temperatura, es decir, la conversión de CO se favorece a bajas temperaturas (<300 °C). La presión no influye en el mecanismo de reacción, ya que es una reacción reversible y se inhibe por los productos de ésta (Smirniotis col., 2015). Durante las últimas décadas se ha estudiado de manera muy amplia las condiciones de reacción de la WGS. Los modelos cinéticos más utilizados en la literatura se presentan en el Anexo A, la velocidad de reacción de la WGS se ajusta a un modelo de tipo Lanhmuir-Hinshelwood o el modelo de Eley- Rideal (Smith J. R. y col., 2010). La ecuación utilizada por Twigg (1989) (Figura 1.2) para el cálculo de la constante de equilibrio, se obtiene a partir de las siguientes expresiones (Smith J R y col., 2010).

$$K_{eq} = \exp((Z(0.63508 - 0.29353Z) + 4.1778) + 0.31688) \quad (1.2)$$

$$\text{donde } Z = \left(\frac{1000}{T}\right) - 1, \text{ T en K.}$$

Los valores experimentales utilizados por Twigg (1989) fueron los siguientes:

T(°C)	200	250	300	350	400	450	500	550
$K_{eq}$	210.82	83.956	38.833	20.303	11.723	7.3369	4.9035	3.4586

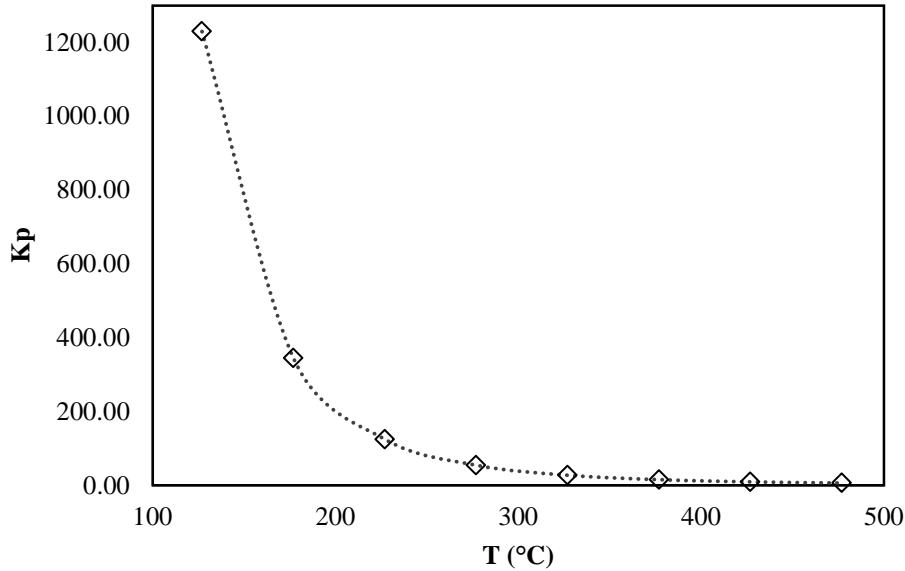


Figura 1. 2 Efecto de la constante de equilibrio ( $K_p$ ) en función de la temperatura para la WGS (Twigg, 1989).

Finalmente, el resultado para la expresión de la constante de equilibrio termodinámica para la reacción WGS se describe de la siguiente manera (Moe. 1962), y además es la expresión más usada en la literatura (Smirniotisy col., 2015; Mendes y col., 2010; Brenna y col., 2010).

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693.5}{T} + 1.007 \ln(T) + 5.44 \times 10^{-4}T - 1.125 \times 10^{-7}T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148$$

Realizando las operaciones correspondientes se obtiene (Anexo B),

$$K_p = e^{\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)} \quad (1.3)$$

Considerando que:

$$K_{eq} \approx \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}$$

Debido a que la reacción no existe variación en el número de moles de entrada y salida, una manera de aumentar la tasa de reacción es a través del aumento en la relación  $H_2O_{(v)} / CO$ , esto debido a que la adición de una mayor cantidad de vapor que la relación estequiométrica mejora la conversión de CO empujando el equilibrio hacia la derecha (Smirniotis y col., 2015; Mendes y col., 2010). En condiciones adiabáticas, de la reacción debido a que entre más aumente el calor de reacción, se ve afectada directamente la conversión (Twigg, 1989; Thomas y col., 1997).

Sin embargo, otra manera de aumentar la conversión y la producción de  $H_2$  ha sido utilizando reactores de doble lecho, llevando a cabo la WGS inicialmente a altas temperaturas, para mayor producción y lograr obtener en el efluente una concentración de CO entre el 2-4%; seguido de una reacción a baja temperatura para mayores conversiones de CO. A pesar de que a bajas temperaturas existe mayor conversión de CO, también se ha encontrado que la conversión es directamente proporcional al aumento en la concentración de agua a en la corriente de alimentación (Brenna y col., 2010, Smirniotis y col., 2015; Mendes y col., 2010).

En la Figura 1.3 se muestra la conversión al equilibrio del CO como función de la temperatura para diferentes relaciones  $H_2O_{(v)} / CO$ . Puede observarse que la conversión se incrementa a medida que esta relación aumenta a temperaturas mayores de  $150^\circ C$ . Por otra parte, debe considerarse la capacidad del catalizador que se use y que sea capaz de permanecer activo a altas concentraciones de  $H_2O$ . La máxima conversión del CO (96-98%) se ha logrado experimentalmente con catalizadores de Fe-Cr de un para los reactores de un solo lecho, en plantas de amoníaco a temperaturas de  $370 - 420^\circ C$  (Smirniotis y col., 2010).

Es importante tomar en cuenta todos los parámetros que puedan modificar los productos de reacción deseados, como son la temperatura, la concentración de vapor de agua inicial, y la presión. Aparentemente este último parámetro no afecta la constante de equilibrio, pero puede cambiar los mecanismos de reacción para altas y bajas temperaturas en condiciones de operación críticas. WGS es una reacción equimolar, al aumentar la presión de 3 a 30 atm su efecto en la termodinámica es mínimo, sin embargo, si se incrementa hasta 300 atm, la concentración de CO en el equilibrio disminuirá drásticamente (Wagner y col., 2003).

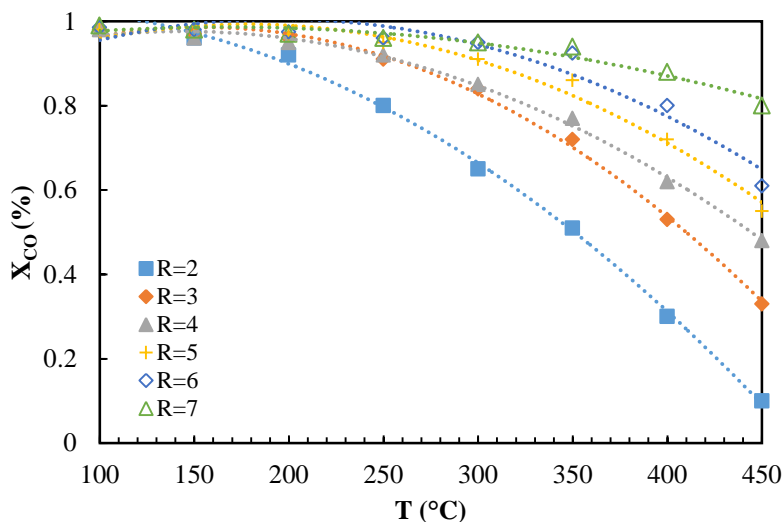


Figura 1.3 Efecto de la tasa  $H_2O_{(v)}/CO$  con la conversión del CO en función de la temperatura.

Finalmente se puede inferir desde una perspectiva termodinámica que la eficiencia de la WGS se maximiza a bajas temperaturas, con la obtención de una alta conversión de CO. Sin embargo, si se busca una máxima producción de  $H_2$ , se debe buscar un equilibrio tanto en el diseño de catalizadores y los aspectos termodinámicos para una mayor eficiencia.

### 1.2.2 Mecanismos de reacción

El mecanismo de la reacción WGS se ha estudiado ampliamente, los modelos cinéticos determinan la velocidad de reacción y por esta razón son imprescindibles para el diseño de reactores.

En los últimos años se ha desarrollado una serie de modelos para WGS, explicando detalladamente los procesos que ocurren en la superficie catalítica (Barbier-Druprez, 1994; Weitkamp y col., 1997), además de modelos basados en resultados experimentales, utilizando el modelo propuesto por Arrhenius (Brenna y col., 2010, Smith y col., 2010) para poder predecir la tasa de reacción. El mecanismo de WGS sobre catalizadores óxido-metálicos, ha sido ampliamente estudiado por varios autores (Kulkova y Temkin en 1949; Newsome, 1980; Oki y col. 1967; Smith y col., 2010); se ha clasificado como:

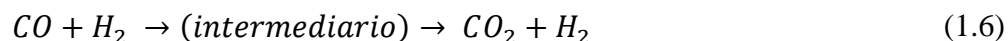
1. Mecanismo óxido reducción
2. Mecanismo asociativo.

El primero se basa en el concepto de óxido-reducción, donde un elemento cede electrones (oxidante) y otro los acepta (reductor). Durante la WGS, la superficie del catalizador se oxida por  $H_2O$ , produciendo  $H_2$ , seguido por la reducción del  $CO$  para convertirse en  $CO_2$ . Este mecanismo tipo Rideal-Elay describe un proceso bi-funcional donde el  $CO$  se adsorbe en el metal, y es oxidado por el soporte, luego el agua llena las vacantes de oxígeno que se han perdido en el soporte, y así completar el ciclo catalítico (Barbier y Drupez, 1994; Li y col, 2000; Mendes y col., 2009). Este mecanismo se describe en las siguientes reacciones, en donde \*, representa el sitio activo de las especies metálicas:



No obstante, este mecanismo tiene sus controversias con catalizadores de  $Cu$  (111) debido a que se piensa que el  $CO$  adsorbido en el metal reducido migra para reaccionar con grupos  $OH$  (Barbier y Drupez, 1994; Grenoble, 1981; Ladebeck y Wagner, 2003), además no considera el efecto del incremento de la presión (Ovensen y col., 1996; Brenna y col., 2010). En 1995, Rodhes y col., cuestionaron el mecanismo redox, debido a que no se consideraba intermediario en el paso oxidativo (Smith R J y col., 2010).

El otro mecanismo, que se ha utilizado para explicar la cinética en la WGS, es el mecanismo asociativo o de tipo Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual relaciona la adsorción disociativa del  $H_2O$  para la formación de grupos de tipo *carboxilo* ( $OH$ ), y por lo tanto cuando se combina con el  $CO$  adsorbido, produce un grupo intermedio que puede ser de tipo formiato o carbonato, los cuales finalmente se descomponen en  $H_2$  y  $CO_2$ . La reacción está dada por:



La espectroscopía infrarroja ha sido una de las técnicas más utilizadas para validar este mecanismo, y validar la presencia de grupos intermedios en la reacción (Ladebeck y Wagner, 2003). Por otra parte, existe un conflicto sobre la naturaleza de este mecanismo intermedio, si se debe a una especie de formiato o a una especie de carboxil (Smith y col., 2010). A partir de resultados experimentales, Rhodes y col. (1999), explicaron los pasos para el mecanismo asociativo, mediante las reacciones:





El mecanismo anterior, se basó en la investigación de Grenoble y Estad (1981), en donde el ácido fórmico fue producto en el paso intermedio del mecanismo de reacción, puesto que las principales vías de descomposición del ácido fórmico implicaban tanto a los reactivos como a los productos de la WGS.

Posteriormente, Ovensen y col., (1996) propusieron un modelo, para explicar el mecanismo con intermediarios de tipo *formiato* (ácido fórmico) y sugirieron que estos pasos eran insignificantes a condiciones atmosféricas, pero significativos a altas presiones. Por otro lado, Gokhale y col., (2008) retomaron el trabajo de Ovensen y col., (1996), y propusieron un mecanismo de reacción considerando tanto a los intermedios de tipo *formiato* y de tipo *carboxilo*. Por esta razón no se ha llegado a un modelo concluyente que describa específicamente los mecanismos de reacción que se llevan a cabo en WGS, todo suele indicar que debido a las condiciones de operación y el tipo de catalizador, los resultados experimentales son diferentes en cada situación.

Debido a las discusiones basadas en los diferentes resultados experimentales, se concluyen con las siguientes afirmaciones (Ovensen y col., 1996; Taylor y col., 2001; Brenna y col., 2010).

- a) Los átomos o grupos atómicos en los sitios activos de un catalizador son los responsables de su selectividad y de la actividad catalítica.
- b) La presencia y cantidad de sitios activos en un catalizador dependen, no solamente de los procedimientos de síntesis, sino también de las condiciones de reacción. Por esta razón si estas variables cambian, el tipo y la cantidad de sitios activos, así como el mecanismo de reacción podrían modificarse.

- c) A baja presión (0.1 MPa), los grupos *carboxil* son los intermediarios considerados en el mecanismo de reacción; sin embargo, cuando el sistema opera a alta presión (2.0 MPa), se considera a los grupos de tipo *formiato* como intermediarios

Por lo tanto, los factores principales que afectan los mecanismos de reacción WGS son el catalizador y la temperatura.

### 1.2.3 Producción de H<sub>2</sub> a partir de la WGS

Anteriormente se habló que existen diferentes alternativas para para generar H<sub>2</sub>. Desafortunadamente, a partir de combustibles fósiles sigue siendo la principal fuente de producción industrial a gran escala, debido a sus bajos costos y fácil uso en máquinas diseñadas para combustibles fósiles (Gupta,2008). Este hecho impide que sean viables las políticas de un ciclo energético verde y sustentable.

Actualmente, el H<sub>2</sub> se produce en cantidades muy significativas (cerca de 5 billones de metros cúbicos por año) y mayormente es utilizado para producción de amoníaco y uso en fertilizantes (cerca del 50%), para reformado de petróleo (37%), producción de metano (8%) e industrias químicas y metalúrgicas (4%) (Lu, 2007). Esto significa que la mayor parte del H<sub>2</sub> producido es usado para suministrar la demanda de las industrias mencionadas. Sin embargo, si se utilizara toda la producción de H<sub>2</sub> para reemplazar los combustibles fósiles, sólo representaría el 2% del consumo global de energía primaria (Raman, 2004; Mendes y col., 2010).

En general, la producción de H<sub>2</sub> es a partir de procesos termoquímicos mediante el uso de combustibles fósiles; como el carbón, gas natural, y biomasa (Holladay, y col., 2009), siendo el reformado con vapor o reformado de metano (SMR por sus siglas en inglés) el proceso más usado en la industria de producción de H<sub>2</sub> (48%), seguido del reformado de petróleo (30%), y por gasificación de carbón (18%) (Wawrzinek y Keller, 2007; Mendes y col., 2010). En la figura 1.4 se muestra un esquema general del proceso industrial para la producción de H<sub>2</sub>.

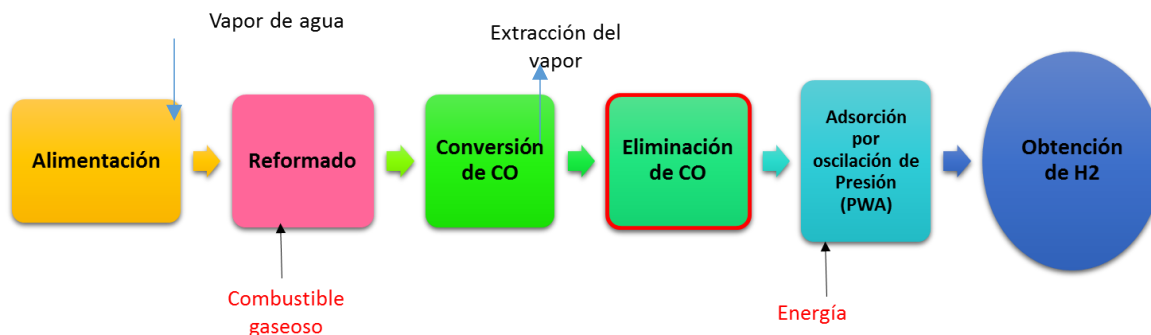
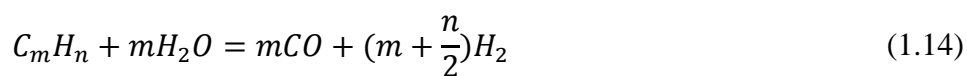


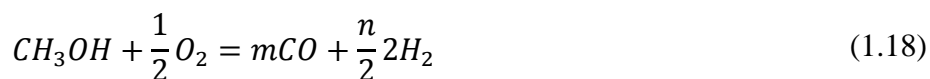
Figura 1. 4 . Esquema representativo de la producción de H<sub>2</sub> a partir de combustibles fósiles.

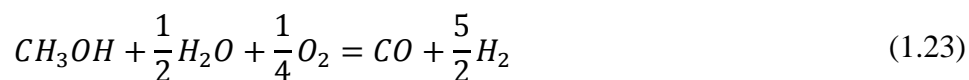
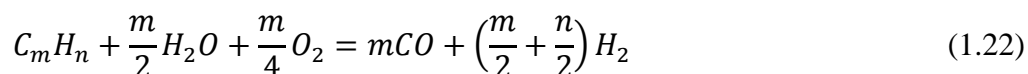
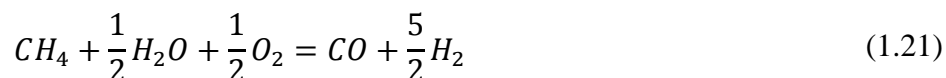
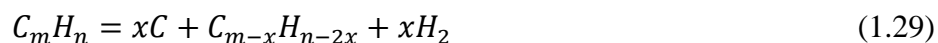
Sin embargo, existen más procesos que han sido investigados para la producción de H<sub>2</sub>. Liu y col. (2007) han descrito las posibles reacciones en diferentes procesos, derivado de hidrocarburos, y alcoholes gaseosos y líquidos. La mayoría de las reacciones requieren del uso de catalizadores específicos, y estrictas condiciones de proceso.

*Reformado con vapor*



*Oxidación parcial*



*Reformado oxidante con vapor**Gasificación de carbón (hulla o coque)**Gas de carbón (hulla)**Desplazamiento de gas de agua (WGS)**Reacción reversible (WGS)*

De las ecuaciones anteriores se deduce todas las posibilidades para llevar a cabo la reacción gas de síntesis (Syngas) obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa) sometidas a un proceso químico a temperaturas considerablemente altas ( $>300^{\circ}\text{C}$ ). Contiene cantidades variables de monóxido de carbono CO y  $\text{H}_2$ , cuya relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  depende de la materia prima y las condiciones del proceso, así como la relación de alimentación de  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}/\text{CO}$ , temperatura y presión. Para producir más  $\text{H}_2$  a partir de esta mezcla, se agrega más vapor de agua de tal manera que se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (Ec. 1.32).

No obstante, en el futuro, se espera que el reformado con vapor de combustibles líquidos (por ejemplo, metanol y etanol obtenidos a partir de biomasa) sea una elección prometedora en sistemas energéticos basados en  $\text{H}_2$  (Haryanto y col., 2005; Olah y col., 2006).

Sin embargo, la producción de  $\text{H}_2$  puro requiere separarlo del efluente de la reacción mediante algún proceso físico eficiente, en una refinería los sistemas de separación de membrana resultan más económicos en términos de inversión económica y costos de recuperación en comparación con los procesos utilizados actualmente en la industria como separación por oscilación (PSA), o destilación criogénica, (Mendes y col., 2010) y los cuales se mencionan más adelante.

### 1.3 Proceso de separación de $\text{H}_2$ con membranas

La definición general por la IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) se refiere a una membrana como una barrera física que permite el paso de una especie de manera selectiva debido a que su estructura tiene dimensiones laterales mucho mayores que su espesor a través del cual la transferencia de masa puede ocurrir bajo una fuerza motriz (gradiente de concentración, presión, temperatura, potencial eléctrico, etc.). Son utilizadas especialmente para la purificación de un producto (Basile y col., 2011; Kluiters, 2004)

La Figura 1.5 ilustra la separación por membranas: una mezcla de gases ( $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ ) en el flujo de alimentación permea selectivamente. El coeficiente de transporte estimado por la solubilidad y la difusividad de las especies que pasan a través de la membrana, es la permeabilidad de la membrana. El rendimiento y eficiencia de una membrana se medirá en términos de flujo o flux; el flujo volumétrico (o másico) está definido como volumen (o masa) por unidad de tiempo y la permeancia como la razón entre la permeabilidad de una especie en la membrana y su espesor (Kluiters, 2004; Li, 2007).

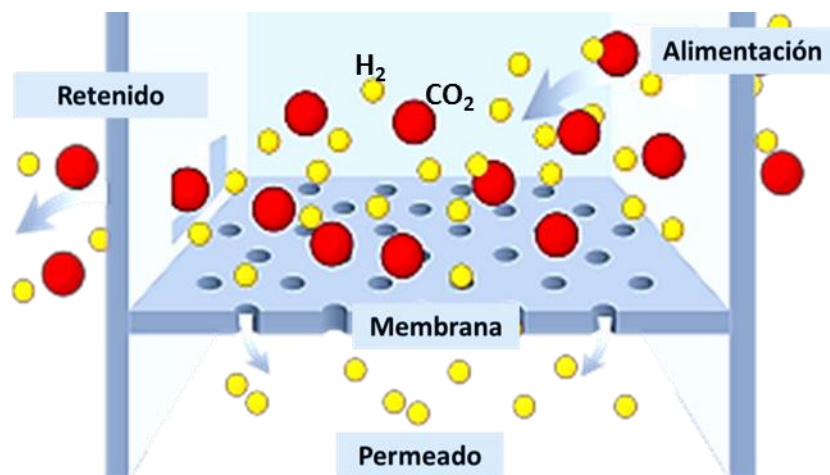


Figura 1. 5 Concepto esquemático del funcionamiento de una membrana selectiva Lu y col., 2007.

Existen diferentes tipos de membrana, y se clasifican según su naturaleza (biológicas o sintéticas), geometría (tubular, fibra hueca, tipo espiral, lámina plana) y régimen de separación; las dos principales subdivisiones son membranas biológicas y membranas artificiales. (Koros y col., 2000; Basile y col., 2011).

- *Membranas biológicas*: Membranas a partir de materiales naturales y pueden ser sintetizadas fácilmente, aunque sus condiciones de operación son limitadas a rangos de temperatura bajos (<100°C) y problemas de contaminación microbiana. (Basile y col., 2011).
- *Membranas sintéticas*: Se dividen en membranas poliméricas u orgánicas creadas a partir de polímeros, y membranas inorgánicas; metálicas (incluyendo al carbón) y cerámicas (incluyendo las zeolitas).

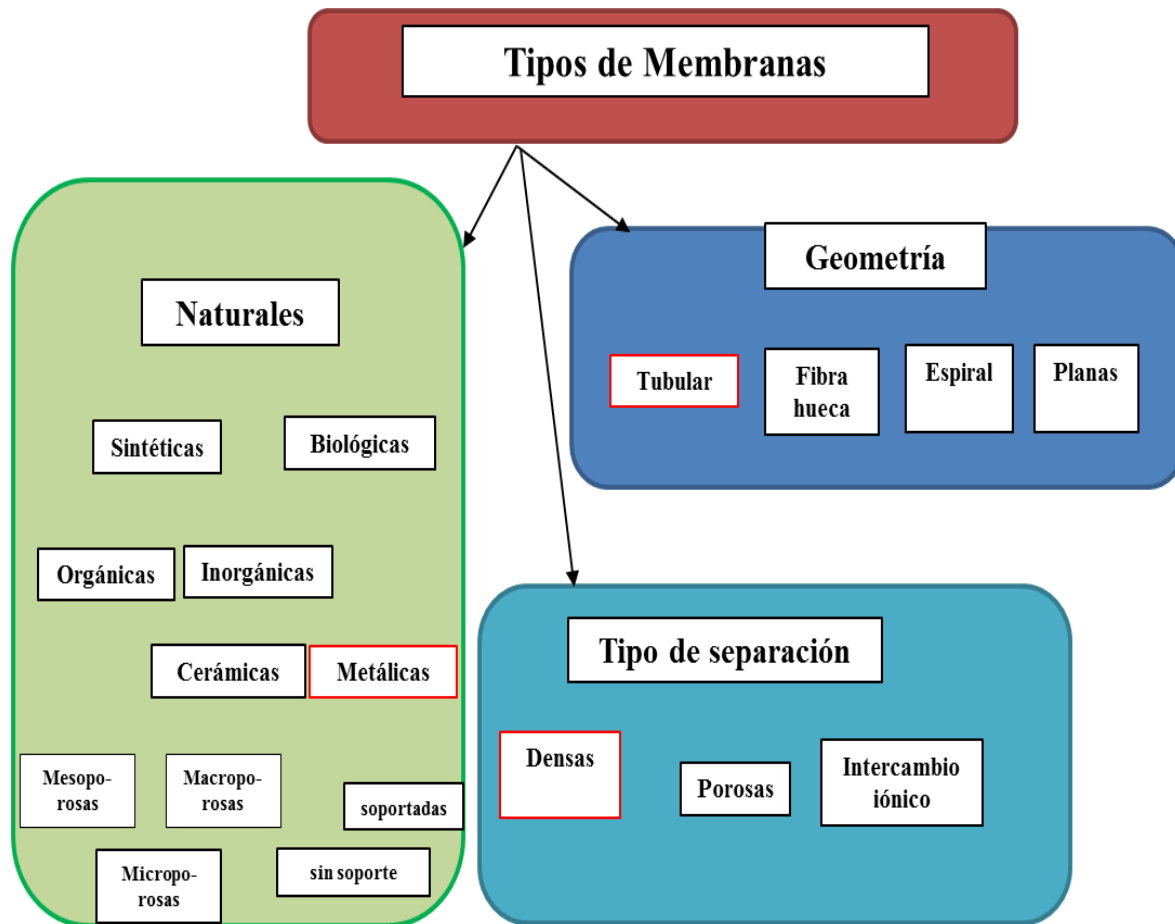


Figura 1.6 Esquema general para la clasificación de membranas

Otras clasificaciones de membranas se basan en el mecanismo de separación, en general, éstos pueden clasificarse en tres dependiendo de las propiedades específicas de la membrana y los gases por separar (Mulder, 1996; Basile y col. 2011):

1. Separación debido a la interacción superficial de las moléculas y la membrana, debido a la diferencia del tamaño promedio del diámetro del poro y la trayectoria libre media,  $\lambda$ , de las moléculas.
2. Separación debido a la diferencia de difusividad y solubilidad de las sustancias en la membrana.
3. Separación debido al efecto en la diferencia en afinidad y carga de las moléculas, la separación ocurre mediante un efecto electroquímico.

Los mecanismos de permeación se deben por transferencia de masa por el material o bulk (membranas densas) y a través de los poros (membranas porosas), siendo las membranas densas las que tienen mayor selectividad, aunque menor flux permeado.

Actualmente las membranas inorgánicas han sido investigadas ampliamente, en comparación a las membranas orgánicas, esto se debe a que las membranas inorgánicas toleran condiciones de uso más críticas (altas presiones y temperaturas). Sin embargo, poder elegir a la mejor membrana es un gran desafío, ya que los parámetros de operación para cada sistema experimental pueden variar drásticamente. De esta manera la mejor elección de una membrana debe ser con base en el tipo de separación que desee utilizarse para poder incrementar su rendimiento.

En general, los criterios para seleccionar una membrana son la necesidad de separación y aplicación (Figura 1.6). Deben considerarse permeación, selectividad, durabilidad, estabilidad, además de las condiciones de operación y costo.

### 1.3.1 Mecanismo de separación en membranas porosas

La difusión en un medio poroso se basa en la relación del diámetro del poro, la trayectoria libre media de la partícula, la temperatura, la presión y la interacción de los gases con la membrana. En algunos casos las moléculas pueden transportarse por la membrana por más de un mecanismo (Noble, 1995; Kluiters, 2004).

En general para las membranas porosas existen cuatro tipos de mecanismos de transporte, los cuales se enlistan a continuación.

- a. *Flujo viscoso (mecanismo de Poiseuille)*: Ocurre debido que el tamaño del diámetro del poro es mayor a la trayectoria libre media de las partículas, así las colisiones de las moléculas permiten la difusión del gas. Se considera un fluido newtoniano que fluye en régimen laminar al aplicar un gradiente de presión en el poro, el flux molar de los gases se describe con la ecuación de Hagen-Poiseuille.
- b. *Difusión tipo Knudsen*: Ocurre debido a que el poro del diámetro promedio,  $d_p$ , es mucho menor que la trayectoria libre media de la molécula y/o si las densidades de los gases son muy bajas, esto es, para números de Knudsen,  $KN = \lambda/d_p \gg 1$ . En esta difusión las moléculas del gas chocan con mucha mayor frecuencia con las paredes que con otras moléculas. En la difusión Knudsen (1907), las moléculas del gas chocan con mucha



mayor frecuencia con las paredes que con otras moléculas (Kluiters, 2004; Basile 2011; Liu, 2007).

- c. Difusión superficial: Ocurre debido a que las moléculas permeadas son adsorbidas a lo largo de la superficie de los poros (esta permeabilidad aumenta debido a la selectividad de la membrana) estimulando a los sitios activos presentes en la membrana. Este mecanismo es menos significativo al aumentar la temperatura debido a la disminución progresiva de la fuerza de unión entre las moléculas y la superficie.
- d. Condensación capilar: Ocurre cuando se tiene una mezcla gaseosa y uno de los componentes se condensa dentro de los poros debido a las fuerzas capilares y solamente las especies solubles en la fase condensada son los que permean a través de la membrana, esto ocurre solo a baja temperatura y en presencia de poros pequeños y con una distribución homogénea (Falconer y col 1995, Basile y col., 2010).

### 1.3.2 Mecanismo de separación en membranas densas

Se conoce como el mecanismo de *solución/ difusión*, es el modelo más usado para describir el transporte a través de una membrana densa, se ha estudiado por más de un siglo, debido a su capacidad de separar completamente productos de mezclas gaseosas. Las moléculas de un gas son adsorbidas en la superficie de la membrana, que a su vez se disocian en la interface de contacto membrana/gas, y se adsorben a través de la membrana, disolviéndose por todo el material para finalmente desorberse en el lado permeado. En el caso de permeación de  $H_2$  a través de membranas densas, la molécula de  $H_2$  necesita separarse después de la adsorción en la superficie metálica, y se recombina mediante la difusión en la membrana, a este comportamiento se le conoce como “derrame de  $H_2$ ” ( $H_2$  spillover).

Las membranas de Paladio (Pd) o aleaciones de Pd son muy utilizadas para la separación de mezclas con  $H_2$ , debido a su naturaleza altamente selectiva a este gas. En la literatura se ha demostrado experimentalmente que sólo el  $H_2$  puede permear a través de una membrana densa de Pd (Basile y col., 2008). En la siguiente sección se explica el mecanismo solución /difusión con más detalle.

## **1.4 Análisis de la permeación de H<sub>2</sub> en la membrana de Pd-Ag.**

El H<sub>2</sub> no se encuentra disponible en la atmósfera, se tiene que producir a partir de una fuente primaria para ser utilizado directamente como una fuente energética o en una celda de combustible (Nikolaidis y Poullikkas, 2016). Para poder obtener H<sub>2</sub> con alta pureza se necesita separarlo de los otros subproductos de reacción, mediante métodos físicos como la absorción de oscilación y presión (PSA por sus siglas en inglés, Pressure Swing Adsorption), la destilación criogénica, o separación por membranas selectivas (Shiga y col., 1998; Ashokkumar, y col., 1998).

### **1.4.1 Procesos para la separación de H<sub>2</sub>**

Los procesos más utilizados a nivel industrial para la separación y obtención de H<sub>2</sub> puro en la industria son los de PSA y destilación criogénica. Sin embargo, desde 1980 la separación de H<sub>2</sub> con membranas ha sido una técnica alternativa y viable, ya que reducen el costo de inversión capital e incrementan el flux de H<sub>2</sub> (Sushil y Sandun, 2006). En esta sección se hace una breve descripción de los dos primeros métodos de separación, y se describe más ampliamente el tercero, que es el que se utiliza en este trabajo. Se menciona la viabilidad y efectividad del uso de las membranas para la obtención de H<sub>2</sub> puro.

### **1.4.2 Adsorción de oscilación por presión (PSA)**

La técnica de separación PSA es la más utilizada a nivel industrial y se basa en las propiedades de los gases para ser separados bajo una diferencia de presión y en la capacidad de los adsorbentes para eliminar impurezas (Al-Mufachi y col, 2015). En las unidades de PSA se hace pasar una mezcla de gas a través de un adsorbedor por una superficie, el cual tiene la capacidad de adsorber impurezas del gas, permitiendo que el H<sub>2</sub> penetre a través del material. Para eliminar las impurezas se debe hacer un cambio de presión al sistema. De un gas de alta presión en la alimentación a un gas de baja presión al momento de purgar. El proceso se realiza por etapas o lotes, aunque es posible un sistema de flujo continuo si se utilizara más de un adsorbedor.

El proceso se divide principalmente en cinco etapas: a) adsorción, b) despresurización en paralelo, c) despresurización a contra corriente, d) purga e) presurización a contracorriente (Sushil y Sandun, 2006). La mayor ventaja de utilizar este proceso es la reducción de impurezas hasta un 99.98 %. La cantidad de H<sub>2</sub> recuperado depende de la presión de entrada, la presión del

gas de purga, el nivel de impurezas y la capacidad del adsorbedor, los cuales comúnmente son Zeolitas (Golmakani y col., 2016; Al-Mufachi y col., 2015).

### **1.4.3 Destilación criogénica**

Es un proceso usado en las industrias para la separación de distintos componentes en una mezcla. La separación tiene lugar mediante licuefacción a muy bajas temperaturas ( $-180^{\circ}\text{C}$ ), el gas licuado entra a una torre de destilación, para hervir y alcanzar la temperatura de gasificación del componente más volátil, el cual es el que desea separarse. El  $\text{H}_2$  tiene alta volatilidad en comparación de otros hidrocarburos, aunque a veces es necesario utilizar una columna de lavado de metano para reducir altas impurezas de  $\text{CO}$ , y  $\text{CO}_2$ . Para que este proceso se lleve a cabo es necesario consumir una cantidad de energía considerable (Sushil y Sandun, 2006), por esta razón se ha buscado otra alternativa para la obtención de  $\text{H}_2$  puro.,

### **1.4.4 Separación de $\text{H}_2$ con membranas selectivas.**

El mecanismo de permeación de  $\text{H}_2$  a través de un metal sólido, especialmente la membrana de Pd, ha sido estudiado desde hace más de cien años. Existe una extensa literatura sobre el mecanismo de transporte de *solución-difusión* de  $\text{H}_2$  a través de membranas basadas en Pd, La difusión de  $\text{H}_2$  en las aleaciones de Pd y Pd es de gran interés por su importancia fundamental como uno de los ejemplos mejor definidos de difusión intersticial en los metales de transición (Holleck, 1969). La mayoría de las mediciones se basaron en los resultados de permeación de  $\text{H}_2$  y datos de solubilidad de Sieverts et al. (O Gilliesoie y Galstaun.; Nicholas D. Deveau y col 2013). En el mecanismo de permeación de  $\text{H}_2$  a través de una membrana de metal denso, fue propuesto inicialmente por Wang y col. 1934, mientras que la separación de  $\text{H}_2$  mediante membranas metálicas es una tecnología en progreso desde principios de 1960 (Jewett y Mskrides., 1965; Paglieri y Way, 2002; Basile y col.,2011) especialmente utilizando membranas de Pd, o aleaciones de Pd (Paglieri y Way, 2002;Sonwane y col., 2006) esto es debido a la naturaleza altamente selectiva al  $\text{H}_2$ . El costo de producción de  $\text{H}_2$  puede reducirse mediante la fabricación de membrana ya sea como láminas delgadas o como membranas soportadas sobre metales porosos de alta permeabilidad y basadas en Pd, que son resistentes a altas temperaturas y presiones. Además se pueden emplearse para largos tiempos de operación típicamente empleados en las industrias (Sonwane y col., 2006)

Sin embargo, la vida útil de las membranas de Pd es baja ya que durante los ciclos de absorción y desorción de  $H_2$ , experimentan una transición de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  cuando se opera por debajo de la temperatura crítica (568K). La estructura del Pd sufre expansiones y contracciones debido a transformaciones de fase a hidruro de Pd, lo cual conduce a la formación de grietas que vuelve frágil a la membrana metálica (Pagliery, 2002, Morreale y col., 2003). Con el fin de evitar este cambio en la estructura y reducir la temperatura crítica, varios autores sugieren aleaciones de Pd con Ag, Au, Cu, Ni o Fe, para aumentar la resistencia a la formación de hidruro de Pd e incrementar el tiempo de vida de la membrana (Tosti y col., 2003; Sonwane y col., 2006). Originalmente se sintetizaban o fabricaban en forma de membranas de metal denso relativamente gruesas. En cambio, las membranas de Pd actuales están formadas por una capa delgada ( $<20 \mu\text{m}$ ) de la aleación de Pd o Pd depositada sobre un sustrato cerámico o metálico poroso (Samhun y Oyama, 2010). La aleación más utilizada en membranas metálicas es de Pd-Ag, ya que se ha demostrado experimentalmente mejoras en la solubilidad, permeabilidad, y alta resistencia a contaminación, además de menores costos de material, ofreciendo mayores flujos de  $H_2$  y mejores propiedades mecánicas que las membranas de metal más gruesas (Tosti y col., 2003; Sonwane y col., 2006). El transporte molecular de  $H_2$  en las membranas de Pd se produce a través de un del mecanismo de *solución / difusión*, que sigue seis pasos de reacción. (Ward, 1999; Wang 1993; Basile y col., 2011), el cual se muestra en la Figura 1.7.

1. Transporte de  $H_2$  a la interface gas/metal
2. Adsorción del hidrógeno atómico (H) en la superficie de la membrana
3. Disolución de H en la superficie metálica de Pd-Ag
4. Difusión de H a través de la membrana
5. Recombinación de H para formar  $H_2$  en la interface metal/gas
6. Desorción  $H_2$ .

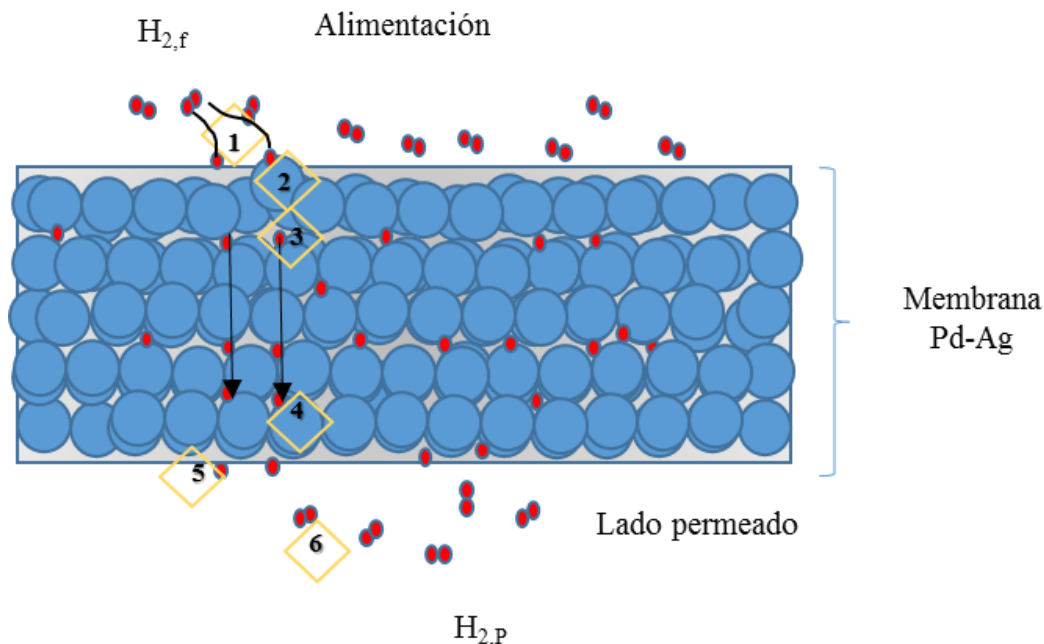
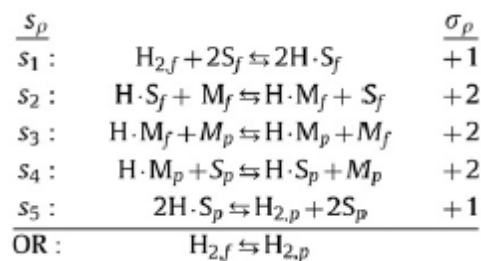
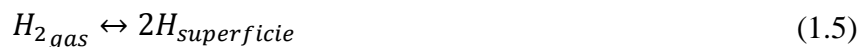


Figura 1. 7 Representación esquemática del mecanismo difusión-solución de H2 en la membrana Pd-Ag

Estos pasos pueden ser escritos en las siguientes reacciones secuenciales (Deveau y col., 2013),



Donde  $S$  indica el sitio en la superficie y  $M$  el sitio intersticial. Esta serie de reacciones asegura que la molécula de hidrógeno en la alimentación que llega a la superficie de la membrana permeé a través de la membrana hasta alcanzar el lado permeado como hidrógeno molecular nuevamente,



La separación de  $H_2$  mediante membranas metálicas es una tecnología en progreso desde principios de 1960 (Jewett 1965; Pagliery, 2002; Basile y col., 2011) especialmente utilizando

membranas de Pd, o de aleaciones de Pd (Ward, 1999; Tosti y col., 2003) por su alta selectividad al H<sub>2</sub>, aunque el primer experimento registrado con uso de membranas fue en 1866 por Graham en donde se utilizó una membrana de Pd para separar H<sub>2</sub> de una mezcla de gases (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>).

La permeabilidad del H<sub>2</sub> en el Pd se incrementa con la temperatura debido a que la energía de activación por difusión domina a la absorción exotérmica del H<sub>2</sub> en Pd (Morreale y col., 2003; Sonwane y col., 2006).

Las membranas metálicas de Pd con aleaciones han sido de gran interés debido a su asequible disponibilidad comercial. Además, existen en una alta variedad de composiciones y pueden convertirse en placas a gran escala para conjuntos de módulos de membrana en celdas de combustible (Basile y col., 2011).

En la Tabla 1.2 se presenta un breve resumen de las tecnologías que existen actualmente para separar H<sub>2</sub>.

Tabla 1. 2 Comparación de las diferentes técnicas para separar H<sub>2</sub>

Operación del sistema	PSA	Destilación criogénica	Membrana
Descripción del sistema	Las unidades de PSA se basan en la capacidad de los adsorbentes para remover las impurezas, y cambios de presión en la alimentación y la salida.	Es un proceso de separación a baja temperatura, que usa la diferencia de temperaturas de ebullición en la alimentación, para lograr una separación de los elementos	Son sistemas que funcionan como una barrera física que, debido a su naturaleza son selectivas para que un material pase a través de ellas.
H <sub>2</sub> (pureza/vol. %)	99% <sup>1</sup>	92-95 <sup>1</sup>	95 <sup>1</sup>
H <sub>2</sub> (recuperado/vol. %)	75-90	90-98	90
Presión de alimentación (atm)	9.5-50	15-35	1-15
Subproductos reutilizables	NO	Sí	Sí
Costo de capital (\$)	253,014 <sup>2</sup>	164,000 <sup>3</sup>	232,000 <sup>3</sup>
Recuperación costo de capital (\$/Kg H <sub>2</sub> )	1.66 <sup>2</sup>	<0.9	1.78 <sup>2</sup>
Consumo energético	99,000 <sup>2</sup>	-	<70,000 <sup>2</sup>
Costo (\$/Kg H <sub>2</sub> )	3.59 <sup>2</sup>	-	3.74 <sup>2</sup>
Eq. Gasolina (\$/gal)	1.65	-	1.72
Rentabilidad	Alta	Moderada	Muy Alta

<sup>1</sup> Información basada en la comparación realizada por Mendes y col.,2010.

<sup>2</sup> Información basada en el informe de “costos y rendimiento de los dispositivos estacionarios de combustible de H<sub>2</sub>,DOE, 2002.

<sup>3</sup> Información basada en los estudios de investigación para una planta piloto de 2GW para producción de H<sub>2</sub> por M.Sjardin y col., 2006

Finalmente, se presenta la tecnología de membranas como una solución alternativa con respecto a los sistemas convencionales utilizados en la industria, presentando datos que demuestran de su competitividad económica, donde se enumeran las ventajas con respecto a otras tecnologías, ventajas que se consideraron para la realización de este trabajo:

- Combinación de un sistema de reacción y separación en una sola etapa, lo cual conlleva a reducir costos de inversión
- Recuperación de subproductos, debido a que los productos del lado retenido de la membrana también pueden ser utilizados
- Mejorar el rendimiento de los productos y la selectividad.
- Obtención de H<sub>2</sub> puro sin necesidad de un suministro energético

### **1.5 Mejora en la producción de H<sub>2</sub> a partir de reactores con membrana.**

Un reactor de membrana (MR) es un sistema acoplado en donde se lleva a cabo simultáneamente una reacción y una separación utilizando una membrana, en el mismo dispositivo físico (De Falco y col., 2011). Se utiliza para eliminar selectivamente un producto, para adicionar reactivos o como activador catalítico (Ravanchi y col., 2001). El rendimiento de un reactor de membrana es mayor al de un reactor convencional, debido a que puede desplazar el equilibrio hacia los productos de reacción, eliminando a los productos no deseados e incrementando la selectividad de los productos deseados (permeados); de esta forma aumenta la conversión y se reducen los costos de capital al combinar la separación y permeación en un solo sistema (Mendes y col., 2010).

Desde 1960 existió un gran interés en los sistemas catalíticos con membrana los cuales se centran en aplicaciones dentro de las refinerías de petróleo para purificación de H<sub>2</sub> (Amor, 1999). Este interés surgió por los estudios realizados desde años anteriores, para la separación de H<sub>2</sub> por Graham (1866), y la patente de Snellin (1915) para remover H<sub>2</sub> a través de tubos de Pd en un reactor granular, así como el estudio de hidrogenación en membranas de Pd de Wagner (1939).

Hunter en 1956 sintetizó la primera membrana metálica y además fue el primero en sintetizar y patentar las membranas de Pd y aleaciones de Pd (Hunter 1956a; Hunter 1960b; De Falco y col.,



2011). Gryaznov en 1964 propuso un método de acoplamiento de una membrana de Pd en un reactor para llevar a cabo simultáneamente la deshidrogenación con ciclohexano en benceno para la producción y consumo de H<sub>2</sub>, en donde demostró que el H<sub>2</sub> es altamente selectivo al Pd y que además puede funcionar como catalizador. A partir de esta investigación se han diversificado los estudios en reactores de membrana. En 1964 la compañía “Johnson Matthey” fue la primera en llevar a cabo una aplicación industrial de un MR, utilizando una membrana de Pd-Ag (23% en peso) obteniendo altos valores de permeabilidad y superando problemas de distorsión asociados a una membrana pura de Pd, desarrollando mejoras en la difusión para purificar H<sub>2</sub> de una mezcla de gases (Booth y col., 1996; Basile y col., 2011). British Antarctic Survey (1975) desarrolló el primer prototipo a escala para la producción de H<sub>2</sub> con una capacidad de 23 m<sup>3</sup>/h (Philpott, 1985), seguido de la primer planta piloto de reactores de membrana por la compañía “Tokyo Gas Company” para la producción de H<sub>2</sub> ultra puro (>99%) en donde utilizaban un reactor cilíndrico que contenía un lecho catalítico compuesto por membrana, en el cual se hacían pasar los gases de reformado de metano y la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) a altas temperaturas (550°C).

Actualmente hay un gran número de aplicaciones posibles para los reactores de membranas, De Falco y col. (2011) y Basile y col. (2011) enumeran algunas de las reacciones más utilizadas en las industrias:

- Industria Petroquímica, reformado de metano
- Oxidación de metano
- Desplazamiento de gas de agua (WGS)
- Reformado con vapor de metanol
- Reformado con vapor de ácido acético
- Reformado con vapor de bioglicerol
- Eliminación de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

### **1.5.1 Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) en conjunto con reactores de membrana.**

El interés en los reactores de membrana utilizando WGS se debe a los estudios experimentales que comprueban que se ha mejorado la recuperación de  $H_2$  a partir del uso de membranas basadas en Pd (Barbieri y col., 2008, Basile y col., 1995, 1996, 2001, Bi y col., 2009).

Kikuchi y col. (1991) acoplaron un reactor de membrana a la WGS (WGSR); utilizaron una lámina de Pd revestido sobre un tubo de vidrio poroso en el MR para mejorar la conversión de CO y la producción de  $H_2$ , utilizando un catalizador Fe-Cr a altas temperaturas. Ellos fueron capaces de demostrar que el uso de una membrana permite la reducción de vapor necesario para alcanzar niveles razonables en la conversión del CO. En 1999 Drioli y col., trabajaron con una membrana revestida de Pd en un reactor operado a  $322^\circ C$ , obteniendo conversiones de 78% para el CO y recuperando casi un 90% del  $H_2$  suministrado; sin embargo, debido a que la membrana era muy delgada se concluyó que también había permeado  $N_2$  (gas acarreador), siendo concluyentes con que la permeabilidad del  $H_2$  en una membrana de Pd es proporcional al espesor de la membrana. Basile y col. (2001) estudiaron la reacción WGS usando un MR con una película ultra fina de Pd y obtuvieron una conversión de CO del 100%. Iyoha y col, (2007) demostraron que una membrana delgada de  $Pd_{80}Cu_{20}$  competía mejor económicamente que una membrana únicamente de Pd.

Chen y Lu (2010) fueron los primeros en realizar un estudio de la permeación de  $H_2$  en un MR aplicado al caso de la reacción WGS; la producción de  $H_2$  fue a partir de la síntesis de gas (Syngas) en conjunto con dos reacciones de desplazamiento de gas-agua (WGS), utilizando un reactor a alta temperatura ( $300^\circ C$ -  $500^\circ C$ ) conectado en serie a un reactor de baja temperatura ( $200$ - $250^\circ C$ ) con catalizadores de Fe-Cr y Cu-Zn, respectivamente. La tasa de recuperación de  $H_2$  fue del 72-78%, considerando ambos lados de la membrana y la conversión del CO se encontró entre 93 y 96%.

Finalmente, Mendes y col. (2010) mostraron la competitividad económica de los reactores de membrana acoplados a la WGS, utilizando diferentes catalizadores y explicando el efecto de las condiciones de operación como la temperatura, presión, la variación de la tasa molar de CO/ $H_2O$  en la alimentación. Así como el uso de diferentes catalizadores para la mayor recuperación de  $H_2$ .

A pesar de que existe un gran número de trabajos en donde se han estudiado la WGS y las membranas de Pd o a los reactores de Membrana Pd; existen pocos trabajos que acoplen un sistema de reacción-permeación en una sola etapa (Mendes y col., 2010; Chen y Lu., 2010); no obstante, estos autores en su corriente de alimentación simulan un proceso de reformado, adicionando  $H_2$  con otra mezcla de gases, para después ser separado. Este hecho nos motiva a buscar las condiciones de operación necesarias para que se pueda obtener la producción de  $H_2$  a partir de un sistema de reacción únicamente utilizando la WGS, en conjunto con una membrana metálica (Pd-Ag) para la obtención de  $H_2$  puro.

## 1.6 Hipótesis

Si en un reactor catalítico se lleva a cabo la WGS y se acopla en la salida una membrana Pd-Ag, la obtención óptima de  $H_2$  puro en el efluente de la membrana a condiciones atmosféricas, depende de las variables de operación del reactor y de la membrana, del tipo catalizador y del proceso de permeación de  $H_2$ .

## 1.7 Objetivo General

Producción y separación de  $H_2$  mediante la reacción de desplazamiento de gas agua (WGS) en un reactor catalítico tubular acoplado a una membrana metálica Pd-Ag, utilizando catalizadores de Au y Cu soportados en  $CeO_2$ .

## 1.8 Objetivos específicos

- 1 Sintetizar y Caracterizar catalizadores con diferente porcentaje metálico de Au-Cu, soportados en CeO<sub>2</sub>.
- 2 Determinar los parámetros termodinámicos y experimentales para llevar a cabo la WGS.
- 3 Realizar pruebas de reacción con catalizadores soportados en óxido de cerio para cuantificar la producción de H<sub>2</sub> en la reacción WGS.
- 4 Estudiar el proceso de permeación y separación de H<sub>2</sub> en la membrana Pd- Ag, variando parámetros como: las temperaturas del reactor y de la membrana, la presión del sistema, la relación inicial de flujos (RIF<sub>H<sub>2</sub>O/CO</sub>) y el tiempo.
- 5 Diseñar y construir un sistema “reacción-permeación” para la producción y separación de H<sub>2</sub>.
- 6 Evaluar el catalizador más activo para la producción de H<sub>2</sub> en sistemas de reacción acoplado a permeación por membrana.
- 7 Realizar un análisis paramétrico en el sistema de reacción-permeación para incrementar la permeación de H<sub>2</sub> en la membrana.

## Capítulo 2 Metodología

En este capítulo se explica la síntesis y caracterización de los catalizadores de Au y Cu soportados en óxido de cerio (ceria).

Además se mencionan los métodos y materiales necesarios que fueron utilizados en el sistema experimental., así como las condiciones y parámetros de reacción en cada prueba.

### 2.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores Au y Cu soportados en $CeO_2$

Ambos catalizadores fueron sintetizados mediante el método de deposición-precipitación, utilizando como soporte al óxido de cerio ( $CeO_2$ ) utilizando diferentes agentes de precipitación; hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) y carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) para el catalizador con Au y Cu, respectivamente.

#### *Síntesis del soporte $CeO_2$*

Se pesaron 140 g de Nitrato de Amonio de Cerio IV,  $(NH_4)_2 Ce (NO_3)_6$  (Sigma 98.5%), para la obtención de 30 g de  $CeO_2$ , el cual se sintetizó a partir de la descomposición térmica de  $(NH_4)_2 Ce (NO_3)_6$  a 400 °C durante 6 h, en una mufla con atmósfera oxidante.

#### *Síntesis del catalizador Au/ $CeO_2$*

La síntesis del catalizador se llevó a cabo a partir de una solución de ácido cloro áurico  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  (99.999% Sigma-Aldrich) y se agregó a 50 mL de agua desionizada, después se agitó la solución durante 10 min. Se utilizó  $CeO_2$  como soporte para los catalizadores, con una relación de: 1 g de soporte por 10 mL de agua desionizada, inicialmente a un pH= 2.8

La concentración de  $HAuCl_4$  en la solución se varió según el contenido metálico requerido (0.8, 1.9, 4.2 % Au). Es necesario mantener el pH de la mezcla en un rango de 9 y 10 con una solución de agente precipitante, se utilizó hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) a una solución 0.1 M (J.T. Baker) y a una temperatura de 70°C para neutralizar la solución. Lo que ocurre al agregar el agente precipitante es una aglomeración de las partículas metálicas en suspensión acuosa, y esto

provoca que las nanopartículas formadas se precipiten al adquirir mayor masa, por esta razón el método de síntesis utilizado lleva el nombre de deposición-precipitación (Bond y col., 2006). Posteriormente se mantuvo en reposo 24 h, a condiciones ambientales y después se filtró. Finalmente, el sólido se secó a 125°C durante 2 horas, y posteriormente se calcinó a 400 °C por 6 h en aire estático.

### ***Síntesis del catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>***

La síntesis del catalizador se realizó a partir de una solución de acetato de cobre  $(CH_3COO)_2CuH_2O$  (98% J. Baker), y se agregaron a 50 ml de agua desionizada, la solución se agitó aproximadamente durante 15 min. Se utilizó  $CeO_2$  como soporte para el catalizador, se utilizó una relación de 1 g de soporte por 10 mL de agua desionizada. La concentración de  $((CH_3COO)_2CuH_2O)$ , en la solución se varió según el contenido metálico requerido (0.6, 1.4, y 4 % Cu). Es necesario mantener el pH de la mezcla en un rango de 7, para mantener la solución neutralizada y que se lleve a cabo el método de síntesis deposición-precipitación (Haruta y col., 1989). Por lo tanto se preparó el agente de precipitación  $Na_2CO_3$  a 0.2 M; y se diluyó en medio litro de agua desionizada. La solución que contenía el soporte de  $CeO_2$  se le agregó mediante goteo lento el acetato de cobre. Se mantuvo a 70°C por 90 min, ya que en estas condiciones el cobre se precipita en forma de  $Cu(OH)_2$  (Gurbani y col.,2008); se dejó reposar por 20 h, y después se filtró. Finalmente, el sólido se secó 2 h a 115°C, y se calcinó 5 h a 500 °C, h en aire estático.

## **2.2 Sección experimental (Técnicas de caracterización)**

### **2.2.1 Determinación del contenido metálico de los catalizadores (Absorción Atómica)**

Para conocer el contenido metálico real que se encuentra depositado en la superficie del catalizador, se realiza un análisis químico por AA (Varian 220FS) utilizando acetileno como combustible para medir ambos catalizadores (Au, Cu).

Las disoluciones que se utilizaron para la prueba se realizaron mediante digestión ácida con un máximo de 7 días antes de la prueba, y no pueden usarse en un intervalo de tiempo mayor debido a que el error experimental puede incrementarse. Para preparar las disoluciones inicialmente se pesaron 50 mg de cada catalizador, agregando 2 mL ácido fluorhídrico por 2 h y posteriormente se adicionaron 20 mL de agua regia, para disolver completamente el catalizador.

Debido a que aún quedaban residuos insolubles se insertaron los contenedores en un baño sonicador con agua, mediante ultrasonido para disolver las partículas restantes, y además se utilizó una malla-filtro #42. Se tomaron 4 mL de la solución y se aforaron en 100 mL de agua desionizada. Las pruebas de absorción atómica se realizaron 100 horas después de haber preparado las digestiones.

### **2.2.2 Determinación del diámetro promedio del cristalito para las reflexiones (111) y (220) en los catalizadores Au y Cu soportados en CeO<sub>2</sub>**

Los catalizadores sintetizados se analizaron por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) en un difractómetro Siemens D500, que utiliza una fuente de radiación estándar de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.542\text{\AA}$ ), filtrada por Ni en una señal monocromática, a una velocidad de 6.87s. El ángulo de barrido fue de 5 a 70° en  $2\theta$ .

A partir de los difractogramas correspondientes a cada muestra, se midió el tamaño de cristal mediante la ecuación de Deybe-Scherrer (Bosch y Lara, 2010). Esta ecuación (ec.2.1) determina el ensanchamiento de los picos debido al tamaño de cristalito, el cual relaciona el ancho de pico a media altura ( $\Delta 2\theta$ ) con el diámetro promedio de cristalito (D). De esta manera se determinó el tamaño promedio de los cristales de cada metal presente en la muestra.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta 2\theta \cos(\theta)} \quad (2.1)$$

Dónde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X, y  $\theta$  el ángulo de difracción, correspondiente al pico estudiado.

### **2.2.3 Espectroscopía UV-Vis**

El análisis se realizó en un espectrofotómetro Agilent CARY5000 UV-Vis NIR, en un rango de intervalo de 185 a 3300 nm bajo un detector de plomo. Las especies de Au y Cu fueron detectadas debido a su composición elemental, utilizando catalizadores antes y después de reacción de manera. Se utilizaron los resultados a partir de la función de la reflectancia difusa F (R) basada en la ecuación de Kubelka Munk (Weckuysen, 2010).

Para poder determinar el PS de Au se midieron los catalizadores de Au en un equipo UV-VIS-NIR de alto rendimiento con un rango de radiación desde 175 a 3300 nm, usando un detector de

Pb que amplía la escala NIR desde 2500 hasta 3300 nm. Se utilizó una cámara de medición Praying Mantis para muestras sólidas (polvo) bajo la función de la reflectancia difusa.

El espectroscopio se calibró con un estándar blanco hecho a base de BaSO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 99%) el cual se utiliza para crear una línea base al medir la reflectancia difusa, esto debido a su estabilidad, ya que las características necesarias para utilizar sistema de calibración son: estabilidad a condiciones ambientales, reflectancia difusa del 100%, superficie uniforme y opaca, además de que no se presenten problemas o saturaciones con los funcionales de las muestras medidas (Cervantes, 2016). Sin embargo las muestras también se calibraron con un espejo que forma parte de la cámara de medición, siendo ambas la línea base para nuestros catalizadores.

Para la Obtención de las especies de Cu se hizo una desconvolución de los datos obtenidos por la función F(R) para observar su longitud de onda máxima.

## 2.3 Evaluación catalítica

### 2.3.1 Sistema de reacción

Se diseñó un sistema para la reacción WGS a altas temperaturas (100-500°C), a presiones atmosféricas. La reacción se llevó a cabo con 75 mg en un micro-reactor tubular de cuarzo. Se utilizó una rampa de calentamiento de 2°C/min, desde 100 hasta 400°C para el catalizador de Au y hasta 500°C para el catalizador de Cu. La alimentación consistió de 1% mol de CO y 3% mol de H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>, y un flujo total de alimentación de 50 cm<sup>3</sup>/min. El gas fue introducido al reactor vía un controlador de flujo másico (AALBORG). El agua se alimentó en forma líquida con una jeringa de 50 cm<sup>3</sup> montada en una bomba de infusión programable a flujo constante dependiendo el catalizador utilizado (de 6 cm<sup>3</sup>/h y 4.5 cm<sup>3</sup>/h, para el catalizador de Au y Cu respectivamente); ésta fue transformada a vapor mediante el calentamiento de la tubería con cintas de calentamiento previo a la entrada del reactor programadas para una temperatura de 105°C a un voltaje de 35V. El efluente del reactor se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N, con detectores de conductividad térmica y ionización de flama acoplados a una columna capilar Carboxen 1006), el diagrama del proceso se muestra en la Figura 2.1. Para determinar las condiciones óptimas para la mayor producción de H<sub>2</sub>, se modificó la cantidad de porcentaje metálico en los catalizadores Au y Cu, la velocidad espacial, y la alimentación H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>/CO.



Además en los catalizadores de Cu, se llevaba a cabo un pretratamiento para reducirlos con una corriente de 5% de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, durante 1h a 400°C.

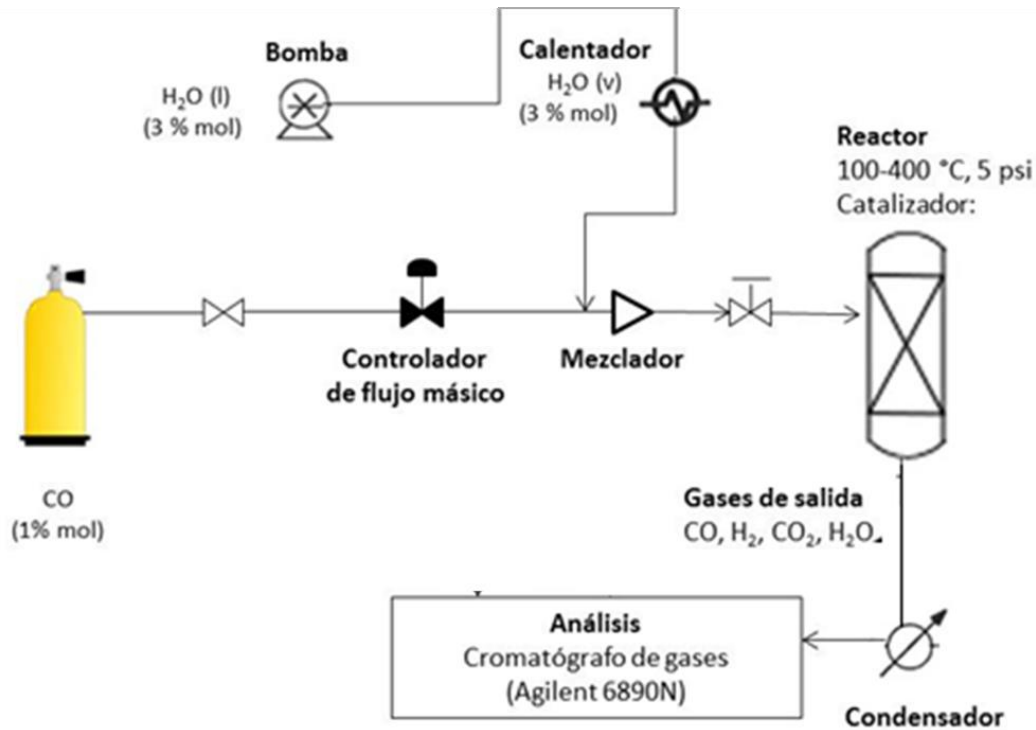


Figura 2. 1 Esquema del sistema experimental para la producción y separación de H<sub>2</sub>

La conversión del CO se determinó por medio de la ecuación 2.2

$$X_{co} = \frac{n_{CO(e)} - n_{CO(s)}}{n_{CO(e)}} \quad (2.2)$$

Donde podemos definir que la entrada de alimentación, menos la salida, se define como el consumo.

$$C = n_{CO(e)} - n_{CO(s)} \quad (2.3)$$

Debido a que no es posible medir el CO a la salida del cromatógrafo, hacemos el siguiente balance de materia, para obtener los moles finales de CO<sub>2</sub>, donde tomamos en cuenta que ocurren dos reacciones simultaneas en nuestro sistema experimental, a) la oxidación de CO y b) WGS. Idealmente tenemos que



De tal manera que la cantidad de moles para cada compuesto se puede escribir con basa en su grado de reacción de la siguiente manera:

$$n_{CO} = n_{CO(e)} - \xi_1 - \xi_2 \quad (2.4)$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O(e)} - \xi_2 \quad (2.5)$$

$$n_{CO_2} = \xi_1 + \xi_2 \quad (2.6)$$

$$n_{H_2} = \xi_2 \quad (2.7)$$

Para conocer la conversión de CO relacionamos, la Ec. (2.2) y la Ec. (2.6), y reescribir los moles de CO<sub>2</sub> con relación a la conversión, con la siguiente ecuación.

$$n_{CO(e)} - n_{CO(s)} = \xi_1 + \xi_2 \quad (2.8)$$

Por lo tanto la conversión del CO se calculó con base en el consumo, a partir de la Ec. (2.8)

$$x_{CO} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO(e)}} \quad (2.9)$$

La tasa de reacción se calculó a partir del flujo molar de CO convertido, por gramo de catalizador.

$$-r_{CO} = \frac{x_{CO} \cdot n_{CO_2}}{g_{cat} \cdot S} \quad (2.10)$$

La generación de H<sub>2</sub>, también se relacionó con base en el consumo de CO (debido a que éste es el reactivo limitante) de la siguiente manera

$$G_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{CO(e)} - n_{CO(s)}} \quad (2.11)$$

Finalmente la selectividad se calculó a partir de los moles de H<sub>2</sub> generados.

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{CO_2}} \quad (2.12)$$



Además de realizar los cálculos de reacción se hizo un análisis paramétrico variando dos factores que influyen de manera muy relevante en la WGS:

1. La velocidad espacial (GHSV [=] h<sup>-1</sup>)
2. La relación de alimentación (R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub>)

Para el primer parámetro de variación (GHSV) se define de la siguiente manera “se refiere al cociente de la tasa de flujo volumétrico entrante de los reactivos dividido por el volumen del reactor (o el volumen del lecho del catalizador) que indica cuántos volúmenes del reactor de alimentación se pueden tratar en una unidad de tiempo”. Por lo tanto se calculó como:

$$GHSV = \frac{v_0}{V_{reactor}} \quad (2.13)$$

Donde  $v_0$  es el flujo inicial de alimentación y por lo tanto si lo expresamos en función del volumen del lecho del catalizador:

$$GHSV = \frac{\rho_{bulk}(v_0)}{m_{cat}} \quad (2.14)$$

De esta manera la variación de la velocidad espacial se hizo a partir de cambiar la masa del catalizador, y se considero que  $\rho_{bulk} = 0.95 \text{ g/cm}^3$  lo cual se calculó experimentalmente y además corresponde a lo reportado en la literatura (Research Nanomaterials).

Por otro lado para la variación de la relación (R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub>) fue en función de incrementar el flujo de agua líquida inyectada = 7.5, 15 y 30 ml. Y el cálculo se basó en tablas de vapor y cuanto correspondía la cantidad de agua líquida a la cantidad de vapor saturado a 95 °C.

### 2.3.2 Sistema de Permeación

Se diseñó un sistema de permeación en donde la mezcla gaseosa se alimentó al reactor mediante un controlador de flujo másico (AALBORG) con el cual se variaba la relación de flujo inicial (RIF) similares al efluente de la reacción WGS en conjunto con una membrana de Pd-Ag de 1/8" de pared revestida con Pd-Cu (REB Research & Consulting) para la separación de H<sub>2</sub>. El flujo de salida de la membrana se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N, con detectores de conductividad térmica y de ionización de flama acoplados a una columna capilar, Carboxen 1006). La temperatura del horno se mantuvo a 35°C y los tiempos de retención característicos de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> fueron de 3.1 min y 7.3 min respectivamente.

Se estudiaron los coeficientes de transporte en membranas como la Difusión superficial (D) y la Permeancia (P) del H<sub>2</sub> en la aleación Pd-Ag. El diagrama del proceso se muestra en la Figura 2.3.

Para determinar las condiciones óptimas de separación con la membrana de Pd-Ag se variaron el flujo de entrada  $F_{T0}$ , la razón inicial de flujo H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (RIF), la temperatura T y presión  $P_T$  del sistema reactor-separador (Tabla 2.1).



Figura 2. 2 Membrana de Pd-Ag de 1/8" (REB Research & Consulting)

Tabla 2. 1 Condiciones de operación para determinar el funcionamiento óptimo de la membrana Pd-Ag.

<b>T</b>	<b>P<sub>T</sub></b>	<b>RIF</b>	<b>t</b>	<b>F<sub>T0</sub></b>
(°C)	(kPa)	(H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )	(min)	(cm <sup>3</sup> /min)
100-300	41.2-110.1	0.11-2	10-180	5-45

En la Figura 2.3 se puede observar el sistema experimental para la obtención de H<sub>2</sub> puro. El objetivo principal del desarrollo experimental es encontrar las condiciones óptimas de operación para la membrana Pd-Ag; conocer la permeabilidad del H<sub>2</sub>, la selectividad de la membrana y el flux total de H<sub>2</sub>.

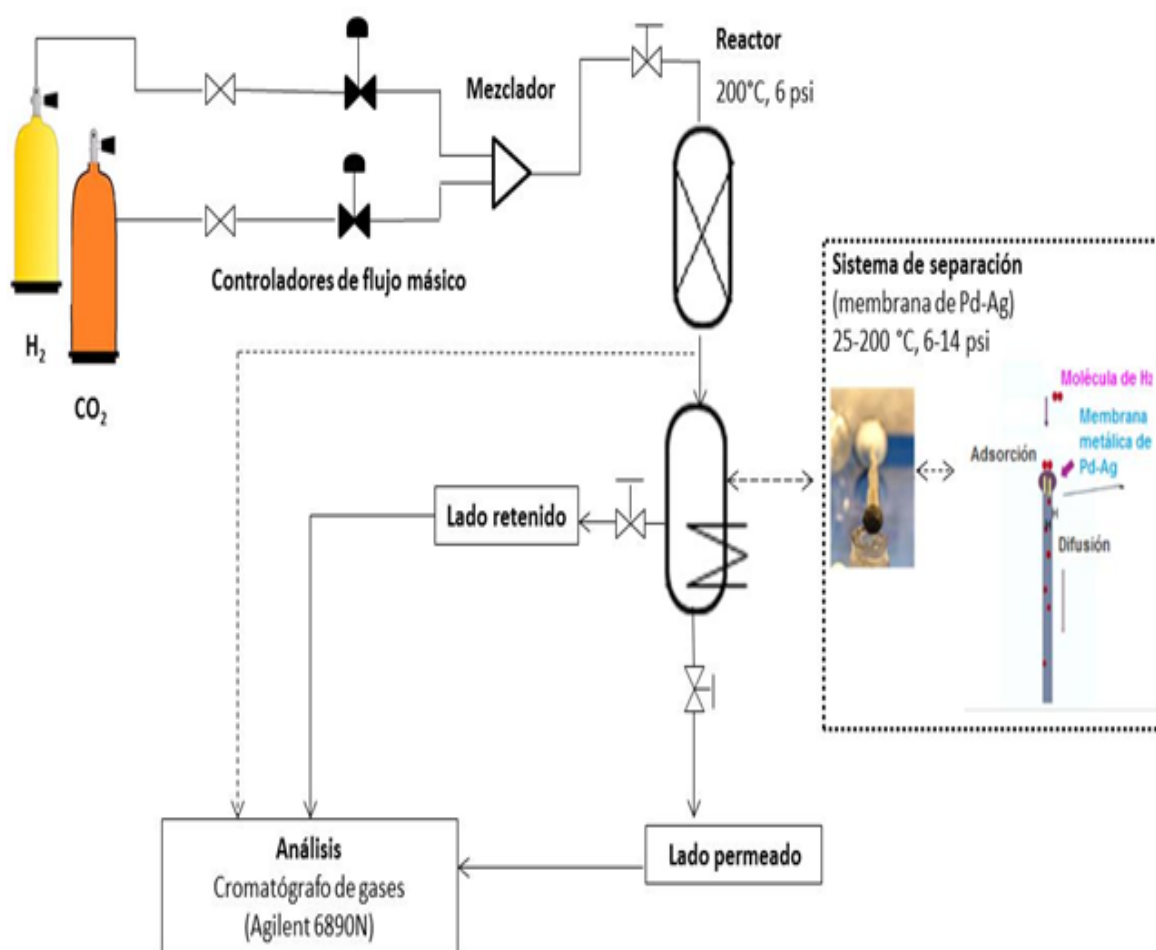


Figura 2. 3 Esquema del sistema experimental para la separación de H<sub>2</sub>.

Mientras que para los cálculos de la permeabilidad, la selectividad y el flux de H<sub>2</sub>, fue necesario utilizar el mecanismo de “solución- difusión” explicado anteriormente en la sección 1.1.4. Además que se introduce la definición de flujo normalizado F<sub>N</sub>

$$F_N = \text{Flujo Permeado} / \text{Flujo Inicial} \quad (2.13)$$

La permeabilidad  $P$  (mol/ m s Pa<sup>0.5</sup>), que es el coeficiente de transporte estimado a partir de la difusividad y solubilidad, se calculó mediante la ecuación (2.14).

$$P = D S \quad (2.14)$$

Donde  $S$  es la solubilidad,  $S$  (mol/m<sup>3</sup>Pa<sup>0.5</sup>). Esta ley establece que la solubilidad de un gas diatómico en un metal es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del gas  $p$  (Pa), en equilibrio termodinámico. Esta relación es válida a bajos contenidos de H<sub>2</sub> en función de la temperatura y a bajas presiones (Ward y col., 1999; Paglieri y Way, 2002; Basile y col., 2011).

$$S = \frac{C_H}{P_H^{0.5}} \quad (2.15)$$

También podemos relacionar a la solubilidad en función del RIF, de la siguiente manera.

$$S = \frac{C_H}{\left(RIF y_{CO_2}(P_T)\right)^{0.5}} \quad (2.16)$$

Mientras que la difusividad,  $D$ , se calculó utilizando una ecuación tipo Arrhenius para la difusividad con la temperatura. Con una energía de activación  $E_a = 5.34$  Kcal/mol (Holleck, 1969),

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (2.17)$$

Donde  $D_0$  es un factor pre exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. Los valores obtenidos de la difusividad se reportan en la Tabla 3.4 dependiendo la temperatura de operación, obteniendo que la difusividad aumente directamente proporcional con la temperatura.

Por lo tanto el valor de la permeabilidad del H<sub>2</sub> se obtiene a partir de la ecuación (2.18)

$$P = D_0 e^{E_a/RT} \times \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}^{0.5}} \quad (2.18)$$

Cuando las presiones son relativamente bajas, la difusión es el paso limitante en el proceso de permeación. La permeación en estado estable puede describirse mediante la primera ley de Fick, a su vez la concentración de átomos de H<sub>2</sub> en el Pd se relaciona con la presión parcial a través de la ecuación de Sievert (Ward y col., 1999; Basile y col., 2011), al combinar la Ley de Fick con la ecuación de Sievert (Ec. 2.15) obtenemos el flux permeado (mol/m<sup>2</sup>s):

$$N_H = \frac{K_S (p_{H_i}^n - p_{H_f}^n)}{l} \quad (2.19)$$

Donde el valor de n= 0.5 para el H<sub>2</sub>, y K<sub>S</sub> es la constante de Sievert, que representa el término de la permeabilidad. Como consecuencia de lo anterior la ecuación de Sievert-Fick (Morreale, 2003) describe el flux permeado la cual se escribe en términos de la nombrada Ecuación de Richardson (1904), (Morreale, 2003; Næss, 2013), y es válida para mezclas diluidas y para membranas de Pd muy delgadas; Ward y Dao (1999) mostraron experimentalmente, para temperaturas mayores que 400°C, que este valor era consistente para membranas con espesores menores que 1 μm; este valor es considerado como el espesor crítico en donde la reacción de desorción del H<sub>2</sub> se convierte en el paso limitante para la permeación del H<sub>2</sub>.

Definiendo al Flux de H<sub>2</sub> directamente proporcional a la permeabilidad y al gradiente de la presión parcial del H<sub>2</sub>., e inversamente proporcional a la longitud de la membrana (l<sub>M</sub>)

$$N_H = \frac{P_H (p_{H_1}^{0.5} - p_{H_2}^{0.5})}{l_M} \quad (2.20)$$

A partir de estas expresiones pudimos calcular todos los parámetros necesarios para calcular las condiciones óptimas de operación de la membrana, y encontrar flux máximo de H<sub>2</sub>

### 2.3.3 Sistema de Reacción-Permeación en una sola etapa

Una vez que se determinó la selección del catalizador con mayor actividad tanto para las muestras que contienen Au y Cu, se acoplo el sistema de reacción al sistema de permeación, con el fin de obtener una producción de H<sub>2</sub> puro en una sola etapa. De tal manera que las condiciones de reacción y permeación fueron las siguientes. Para la calibración del cromatógrafo de gases y la membrana inicialmente se alimentó una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, de tal manera que el primer cromatograma serviría de prueba para revisar fugas específicas de estos de gases. El sistema experimental acoplado se muestra en la Figura 2.4.



La reacción se llevó a cabo con 75 y 150 mg de catalizador. La alimentación consistió de 1% mol de CO y 3% mol de H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub>, y un flujo total de alimentación de 50 cm<sup>3</sup>/min. El gas fue introducido al reactor vía un controlador de flujo másico (AALBORG). El agua se alimentó en forma líquida con una jeringa de 50 cm<sup>3</sup> montada en una bomba de infusión programable a flujo constante. El efluente del reactor se acopló en conjunto con una membrana de Pd-Ag de 1/8" de pared revestida con Pd-Cu (REB Research & Consulting) para la separación de H<sub>2</sub>, la cual se mantuvo a 200°C con el uso de cintas de calentamiento (50V). El flujo de salida de la membrana se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N, con detectores de conductividad térmica y de ionización de flama acoplados a una columna capilar, Carboxen 1006).

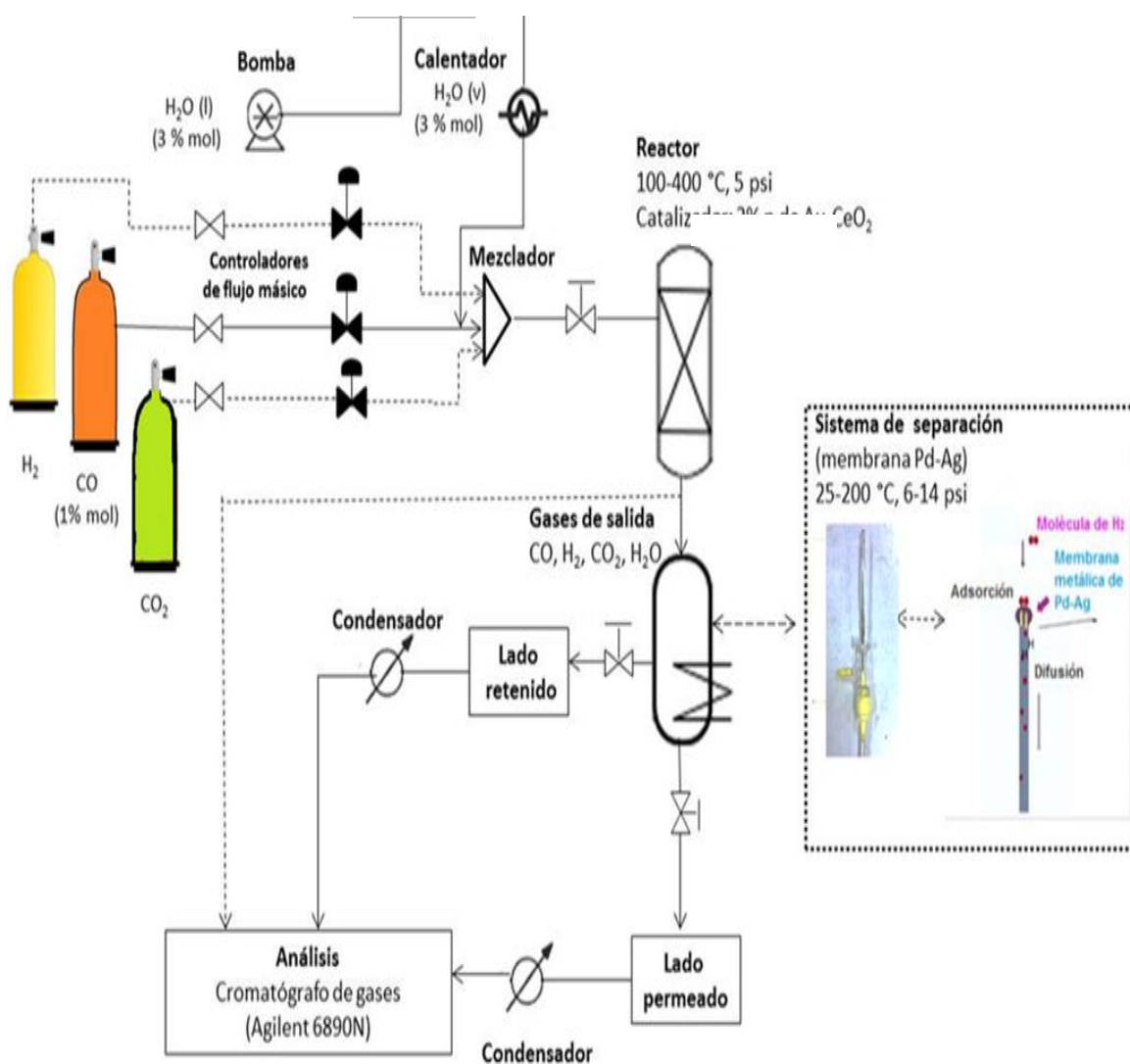


Figura 2. 4 Esquema del sistema experimental acoplado de reacción y permeación de una etapa, para la producción y separación de H<sub>2</sub>.

## Capítulo 3 Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización, las diferentes pruebas catalíticas y los resultados de permeación de la membrana. Finalmente en la última sección se presentan los resultados del sistema experimental reacción-permeación de una sola etapa para la producción de H<sub>2</sub> puro.

### 3.1 Determinación del contenido metálico en los catalizadores Au, Cu soportados en óxido de cerio

Por medio de absorción atómica (AA) se determinó el contenido metálico para los 6 catalizadores con contenidos teóricos 1,2 y 5% en peso. Los resultados obtenidos de AA se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Nomenclatura y contenido metálico de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y Cu/ CeO<sub>2</sub>.

Nomenclatura	%Peso teórico	%Peso nominal
0.8Au	1.0	0.8
1.9Au	2.0	1.9
4.2Au	5.0	4.2
0.6Cu	5.0	4.0
1.4Cu	1.0	0.6
4Cu	2.0	1.4

De los resultados anteriores podemos concluir que el método de síntesis fue eficiente, debido a que la mayoría de los catalizadores lograron al menos el 70% del peso nominal.

## 3.2 Determinación del diámetro promedio de cristal

Los patrones de DRX para los catalizadores de Au y Cu soportados en CeO<sub>2</sub> se presentan en las Figuras 3.1 y 3.2 respectivamente, los resultados concuerdan con las reflexiones más intensas debido al soporte (JCPDS #04008-6551) ya que la adición de Au y Cu no modifica la estructura de CeO<sub>2</sub>. En ambos difractogramas se puede observar la estructura cristalina de los catalizadores.

### 3.2.1 Fases cristalinas (DRX) para el catalizador Au/CeO<sub>2</sub>

Los patrones de DRX para los catalizadores de Au (Figura 3.1) muestran que para un contenido de Au mayor que 1.9% es posible visualizar el pico característico de Au metálico. Las reflexiones con mayor intensidad corresponden a CeO<sub>2</sub>, cuyos planos característicos corresponden a las caras (111), (200) y (220) correspondientes a 28.5°, 36.4° y 44° respectivamente para todos los catalizadores. Se puede observar ligeramente la cara (111) Au en 39° para las muestras 4.2 Au y 1.9 Au; y una ligera reflexión en 44.1° y en 64.3° para las caras (200), (220) respectivamente con el catalizador de 4.2Au. Debido al bajo contenido metálico, no se observan estas reflexiones en los patrones de difracción de las otras muestras.

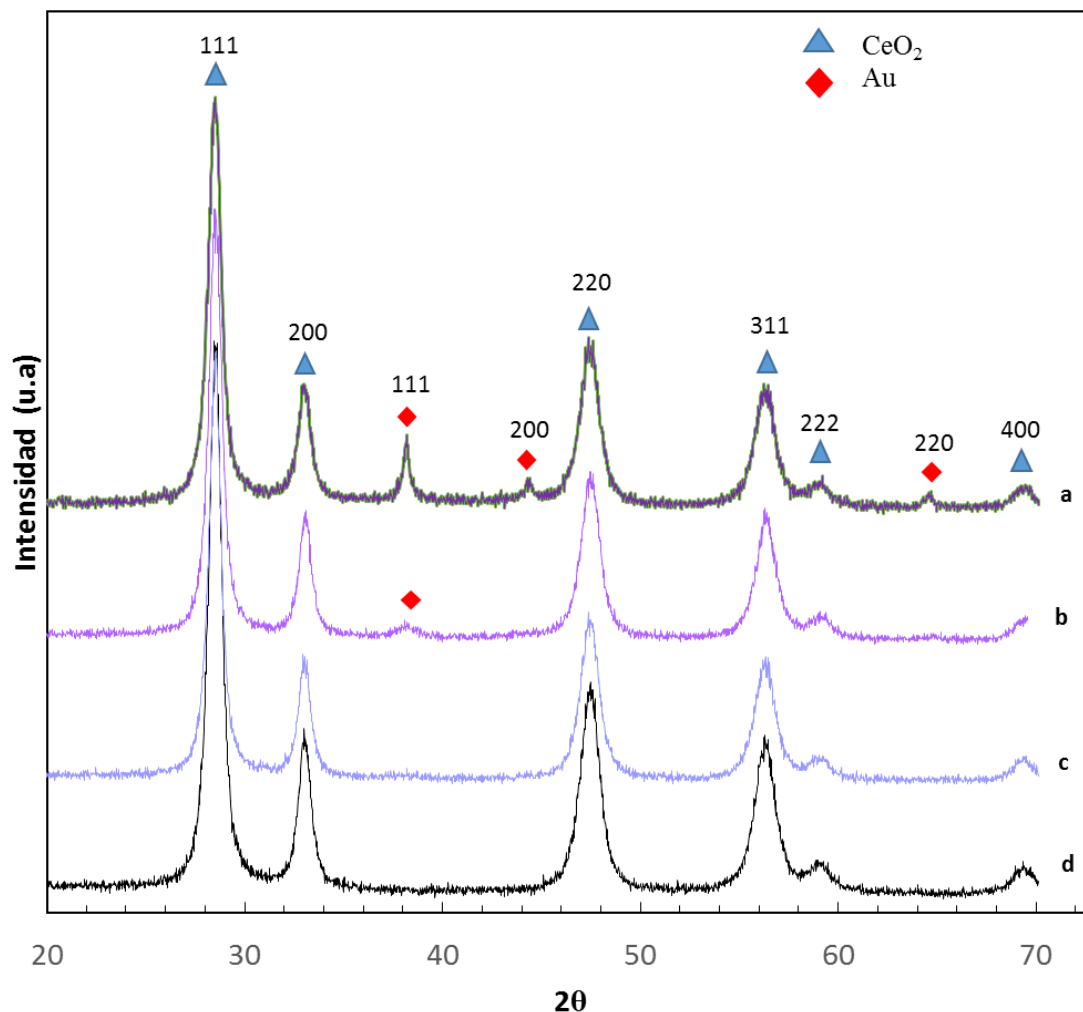


Figura 3. 1 Patrones DRX de a) 4.2Au, b) 1.9Au, c) 0.8Au y d)  $\text{CeO}_2$

### 3.2.2 Fases cristalinas (DRX) para el catalizador Cu/ $\text{CeO}_2$

Los espectros DRX de los catalizadores de Cu se midieron después del pretratamiento con 5%  $\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ , ya que es necesario reducir el Cu y llevarlo a una especie de Cu metálico para poder llevar a cabo la reacción. En la Figura 3.2 se observan picos en  $43.24^\circ$  y  $52.03^\circ$  asignado a (111) Cu y (200) Cu, respectivamente (Reyna y col., 2010). En las muestras 1.4Cu y 0.6Cu no se observa la presencia de Cu, esto se debe al bajo contenido metálico y por lo tanto no hay suficiente material cristalino para ser detectado.

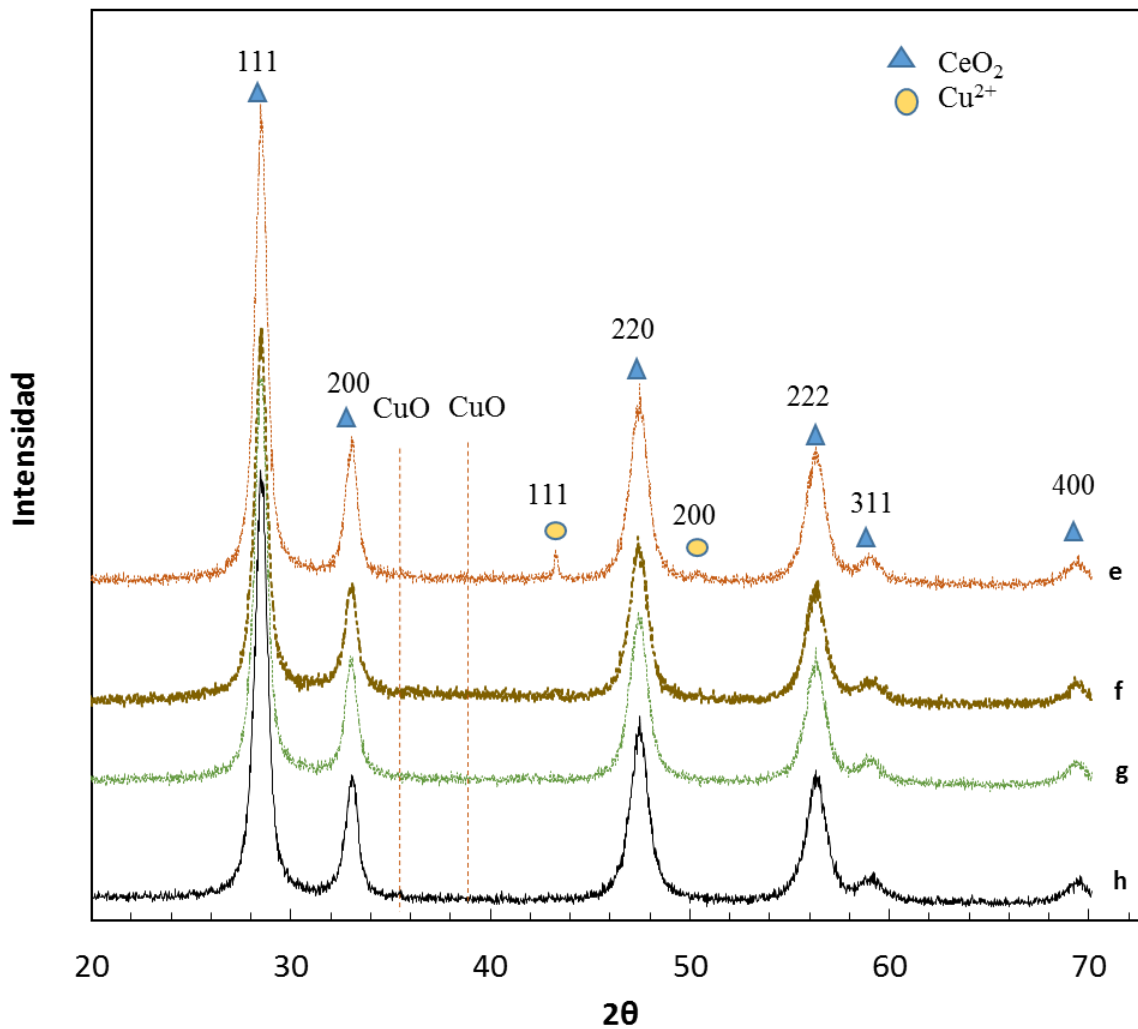


Figura 3. 2 Patrones DRX de e)  $\text{CeO}_2$ , f)  $4\text{Cu}$ , g)  $1.4\text{Cu}$  y h)  $0.6\text{Cu}$

La estimación del tamaño de cristalito de cada muestra se obtuvo partir de la ecuación Deybe-Scherrer (ec. 2.1), los resultados se presentan en la Tabla 3.2, los datos se calcularon a partir del pico de difracción  $28.5^\circ$ , correspondiente al soporte.

Tabla 3. 2 Diámetro promedio de cristalito en las direcciones correspondientes de las muestras

Muestra	Diámetro promedio de cristalito (nm)				
	Au <111>	Au <200>	Ce<111>	Ce<220>	Cu <111>
<b>4.2Au</b>	4.79	4.75	5.14	6.02	-
<b>1.9Au</b>	-	-	5.11	6.02	-
<b>0.8Au</b>	-	-	5.11	6.05	-
<b>4Cu</b>	-	-	5.23	6.54	4.89
<b>1.4Cu</b>	-	-	5.1	6.24	-
<b>0.6Cu</b>	-	-	5.11	6.2	-
<b>CeO<sub>2</sub></b>	-	-	5.14	6.05	-

A partir de los datos obtenidos es posible inferir que CeO<sub>2</sub> sintetizada tiene una estructura nanocristalina, debido a que sus caras tienen un diámetro promedio de cristalito similar (5-6 nm), lo cual indica que permanece su estructura cúbica. Además esta estructura no se modifica cuando se le incorpora un metal, de esta manera se observa que para todos nuestros catalizadores, no hay cambios en los diámetros promedio de cristalito en las caras (111) y (200) de CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, de esta manera no es posible determinar el tamaño de las partículas de los catalizadores con porcentaje metálico menor a 4% en peso, debido a que está fuera del rango del equipo utilizado, ya que se necesita al menos más del 4% del metal para ser observado (Bosch y Lara,2010). Por lo tanto, fue necesario utilizar la técnica de UV-Vis, para poder determinar la presencia de nanopartículas en nuestros catalizadores.

Los resultados obtenidos muestran que el diámetro promedio de cristalito en las direcciones correspondientes (111) y (220) son equivalentes a las reportadas por Fu y col., (2004).

### 3.3 Espectroscopía UV-Vis-

En el Figura 3.3 se muestra el cambio de color observado en los catalizadores de Au y Cu calcinados a 400°C. Es interesante observar que la intensidad del color de cada catalizador se puede correlacionar visualmente con el contenido metálico de Au y Cu. Es decir, a mayor porcentaje en peso de Au el color se vuelve más intenso (Figura 3.3a), de igual manera se observa una diferencia de color en los catalizadores con Cu, los cuales cambian de tono amarillo mostaza

a verde oliva debido al incremento de carga metálica (Figura 3.3b). Por esta razón se decidió medir los espectros de UV-VIS-NIR, antes y después de reacción, ya que los catalizadores mostraron cambios evidentes en sus propiedades ópticas.



a) catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub>



b)

Figura 3. 3 Cambios de color en los catalizadores debido al incremento en el contenido metálico  
a) 0.8Au, 1.9Au y 4.2Au. b) 0.6Cu, 1.4Cu y 4Cu.

La espectroscopía por UV-VIS-NIR es una técnica que se basa en el estudio de la radiación de luz absorbida por las moléculas incitando transiciones electrónicas, las cuales pueden ser cuantificadas en:

- UV: 200-400 nm
- VIS: 400-800 nm y
- NIR: 800-2500 nm

En las regiones UV-VIS, se puede determinar las transiciones electrónicas, mientras que en la región NIR se encuentran las bandas de combinación de transiciones vibratorias entre enlaces (Cruz y col.,2011).

La técnica UV-VIS mediante la reflectancia difusa (R) y el inverso de la reflectancia difusa (F (R)) a partir de la ecuación de Kubelka Munk nos ayuda a relacionar la intensidad de luz detectada, y la cantidad de luz reflejada sobre la superficie de los catalizadores.

Una vez que se ha hecho pasar el haz de luz en el catalizador, este se absorbe y se dispersa en todas las direcciones sin preferencia alguna. De la luz que sale del catalizador se presenta un espectro mediante un fotomultiplicador el cual nos dará la información necesaria para obtener algunas propiedades ópticas; siendo el plasmón de superficie una de las principales características en los catalizadores metálicos.

### **3.3.1 Plasmón de superficie**

Los plasmones de superficie (PS) son bandas en los espectros UV-VIS asociados a la superficie de los metales, y estos se deben a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. En presencia de nanopartículas metálicas, la aparición de un plasmón de superficie es la propiedad óptica más sobresaliente (Vincenzo y col.,2016), cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del tamaño y la estructura de las nanopartículas



### 3.3.2 Plasmón de superficie para los catalizadores metálicos Au y Cu

Los catalizadores antes de reacción estaban calcinados a 400°C, mientras que los catalizadores después de reacción habían permanecido en contacto con agua, en reacción durante 3 horas.

La banda relacionado al PS de Au en nuestros catalizadores se observó en un intervalo de 550 a 560 nm, lo cual corresponde a lo reportado en la literatura, la banda del PS se adjudica a la presencia inequívoca de nanopartículas metálicas de Au en el catalizador. En la Figura 3.4 se muestra el PS de 1.9Au antes y después de reacción, el cambio en  $\lambda_{\text{max}}$  del PS se relaciona con el aumento en el tamaño de partícula, el cual también está ligado directamente al incremento en el ancho de banda a media altura (FWHM), y ambos están directamente relacionados al área del PS (Cruz, 2012). Este cambio podría estar relacionado con la exposición al H<sub>2</sub>O durante la reacción, siendo un factor relacionado al incremento del tamaño de las nanopartículas de oro, lo que indica sinterizado de nanopartículas. Esto también ha sido observado por Cervantes (2016) para catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>.

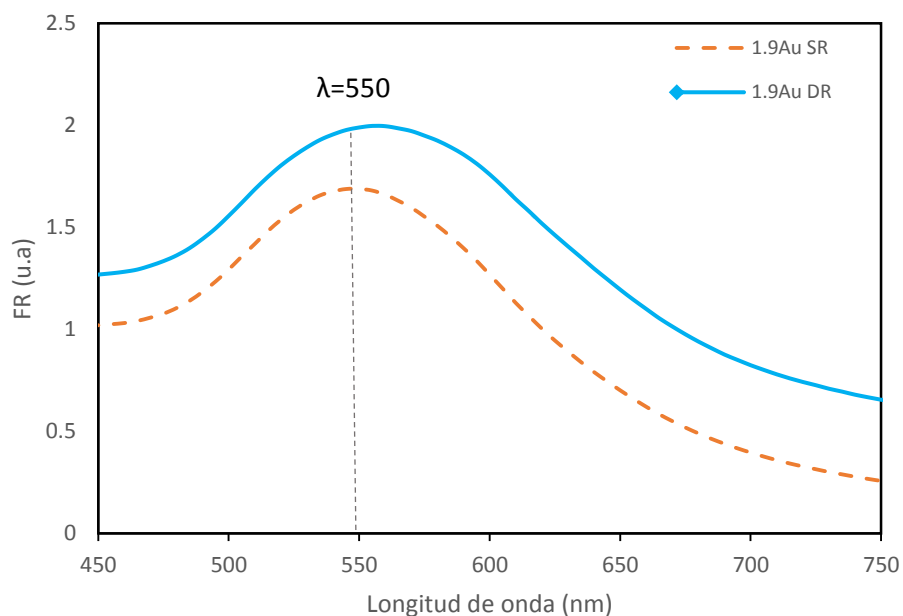


Figura 3. 4 Espectroscopia UV-Vis para la muestra 1.9Au antes y después de reacción. Catalizadores calcinados a 400°C. Expuestos a 15ml de agua durante 3.25h en reacción.

Una vez que determinamos que el plasmón de Au en la muestra 1.9Au cambia antes y durante reacción, se hizo un análisis similar para los otros catalizadores. Con el fin de observar si ocurre el mismo efecto en los catalizadores con diferente porcentaje metálico. Se cuantifico el área del PS de Au antes y después de reacción para todos los catalizadores tanto de Au y Cu.

En el caso de los catalizadores de Cu es más complicado determinar con exactitud el PS, ya que este no es visible en el espectro obtenido por la reflectancia difusa. Esto se debe adjudicar a la eficiencia absorbente de una partícula, la cual se determina a partir de su sección transversal de absorción ( $\sigma_{\text{ext}}$ ), correspondiente a la sección geométrica de una partícula que absorbe todos los fotones del haz de luz (la cual se considera *ideal*). De tal manera que existen metales nobles con secciones transversales de absorción hasta 10 veces más grandes que su misma sección geométrica, es decir, son capaces de absorber y dispersar todos los fotones en los que entran en contacto, conlleva a concentrar toda la luz que pasa por la nanopartícula para inducir una reflexión de gran magnitud y como consecuencia obtener un PS. En el caso de las nanopartículas de Au la sección transversal de absorción tiene un orden de magnitud de  $500 \text{ nm}^2$ , pero en el caso de Cu la sección transversal de absorción es de alrededor de  $5 \text{ nm}^2$ , en un rango de 10 nm como tamaño promedio de nanopartículas en el catalizador (Vincenzo y col., 2016).

Por esta razón la manera de determinar las bandas de las especies activas de Cu se hizo a partir de una desconvolución de nuestros espectros obtenidos por el UV-VIS para el catalizador de 1.4Cu después de reacción, el cual estuvo en contacto con  $\text{H}_2\text{O}$  durante 3.7 h, y la reacción se llevó a cabo desde 100 hasta  $500^\circ\text{C}$ . En la Figura 3.5 se muestran 3 bandas, los cuales están relacionados a la especie  $\text{Cu}^{2+}$ , pudiendo ser esta la especie activa del catalizador, esto también ha sido reportado por Colón y col. (2006).

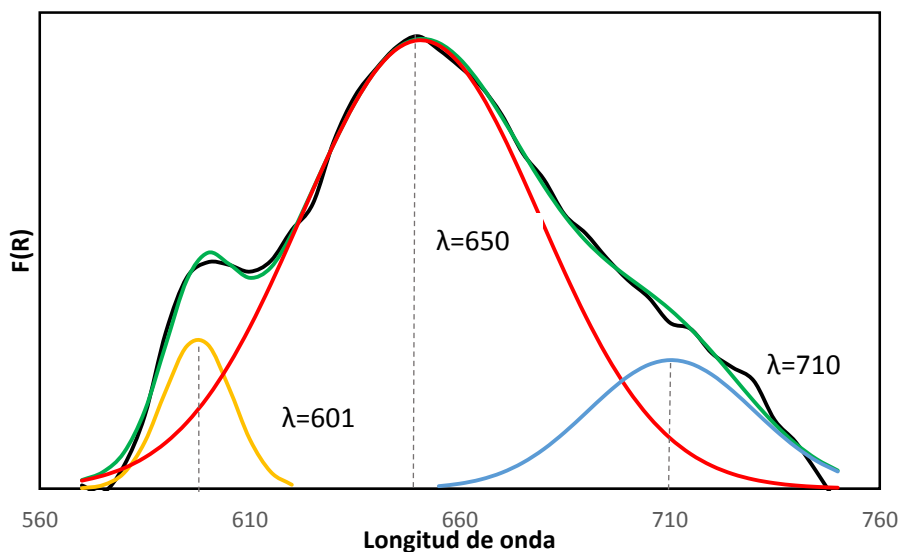


Figura 3. 5 Desconvolución del espectro a UV-Vis en función de la reflectancia difusa vs la longitud de onda para 1.4Cu después de reacción (DR).

Sin embargo, Yin y col. (2005) reportan que la banda centrada cerca de 650 nm corresponde a la transición electrónica de CuO presente en la superficie de nanocrystal. No obstante, a partir de los resultados obtenidos es limitada, ya que únicamente se observó la presencia de la especie  $\text{Cu}^{2+}$  en nuestros catalizadores y no de  $\text{Cu}^0$ , y por esta razón no se pudo determinar el PS, ya que solamente se relaciona a nanopartículas metálicas. Por esta razón se realizó la desconvolución para todos los catalizadores de Cu y se obtuvo que sus bandas se encuentran en las mismas regiones de longitud de onda. En un trabajo posterior sería conveniente otra prueba de caracterización (XPS y/o TEM) para poder determinar cuáles son todas las especies de Cu presentes en nuestros catalizadores.

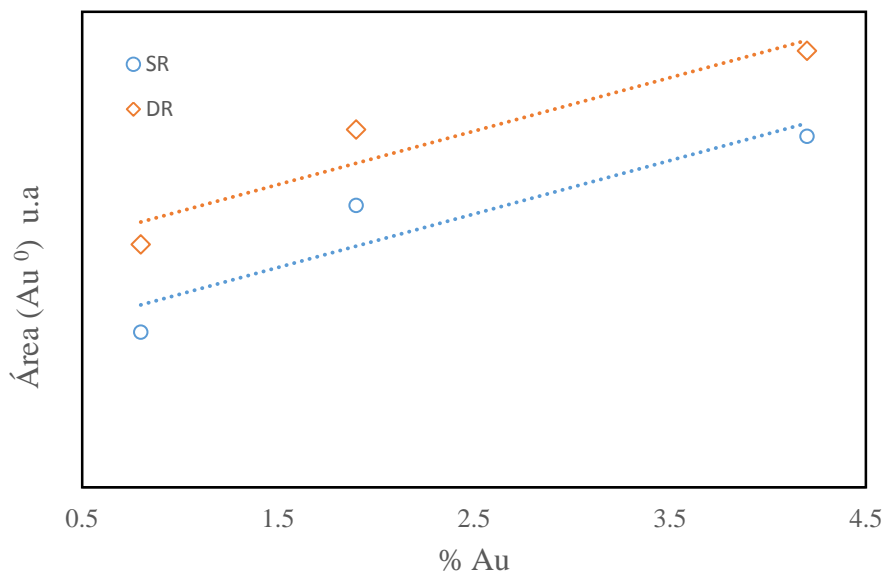
A partir de los resultados obtenidos de los espectros de UV-Vis, en los resultados obtenidos de la desconvolución de todos los catalizadores se observó un aumento de área (U.A) antes (AR) y después de reacción (DR) para cualquier contenido metálico de Au y su PS; y las bandas para las especies Cu (Figura 3.6), de esta manera se puede considerar que sí existe un cambio en el PS de nuestros catalizadores, como se mencionó anteriormente.

Entonces es posible suponer que existe una distribución diferente de nanopartículas en nuestro catalizador. A partir de estos resultados obtenemos dos características importantes:

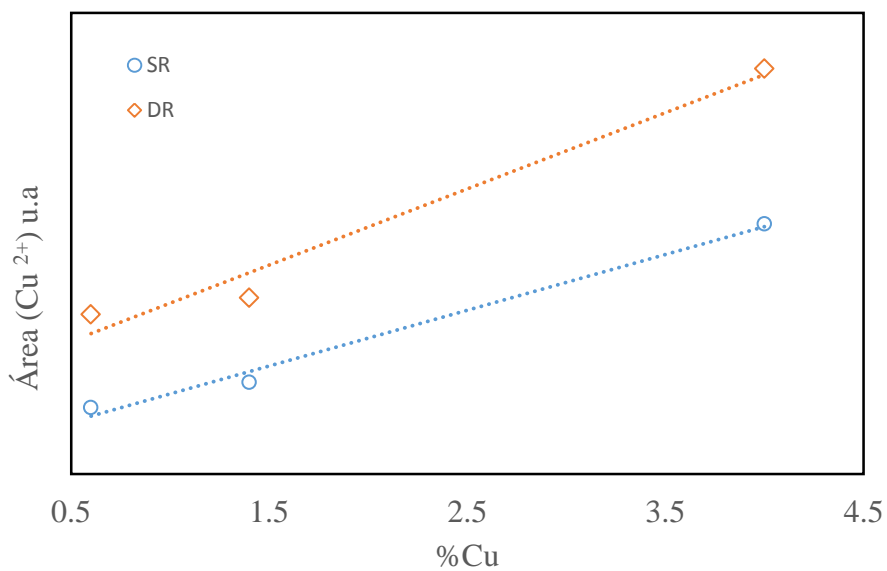
1. El área de las nanopartículas en nuestros catalizadores incrementa a mayor contenido metálico en el catalizador

2. El área de las nanopartículas incrementa después de reacción.

Aún no es posible explicar cuál o cuáles son los fenómenos que hacen que las nanopartículas de nuestros catalizadores incrementen, lo cual conlleva a realizar un análisis de UV-VIS in situ en trabajos posteriores, lo que nos ayudaría a explicar qué sucede con el catalizador en contacto con los gases de reacción.



(a) Au/CeO<sub>2</sub>



(b) Cu/CeO<sub>2</sub>

Figura 3. 6 Área del PS en función al contenido metálico en los catalizadores antes y después de reacción.

No obstante, a partir de los espectros de los catalizadores Au y Cu es posible obtener la energía de banda prohibida, la cual se define como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, indicando que tan aislante (aumenta) o que tan conductor es un material (disminuye) (Tabla 3.3). Los datos se transforman de longitud de onda ( $\lambda$ ) a energía (eV) y la F(R) en una proporción a los electrones excitados por la radiación UV, de tal manera que permita explicar un poco más su comportamiento.

### 3.3.3 Energía de banda prohibida para los catalizadores metálicos Au y Cu

Además de conocer el PS en la superficie de los catalizadores metálicos, en la región UV del espectro electromagnético, se puede obtener información sobre las bandas específicas de vibración.

Donde la energía necesaria para provocar las vibraciones se asocia a la energía de banda prohibida (band gap o energía de brecha). Los datos se transforman de longitud de onda ( $\lambda$ ) a energía (eV) y la F(R) en una proporción a los electrones excitados por la radiación UV. El objetivo del análisis es observar la transición energética de los electrones excitados por los fotones suministrados debido al haz de luz en el equipo. En la Tabla 3.3 se presentan los seis catalizadores estudiados y el soporte, con el objetivo de realizar una comparación de la energía de banda prohibida cada catalizador antes y después de reacción.

Tabla 3. 3 Comparación de la energía de banda prohibida antes y después de reacción para los catalizadores Au y Cu soportados en CeO<sub>2</sub>

Catalizador	Sin Reacción E (eV)	Después de Reacción E (eV)
0.8Au	3.59	3.59
1.9Au	3.54	3.54
4.2Au	3.54	3.59
0.6Cu	3.59	3.49
1.4Cu	3.54	3.54
4Cu	3.49	3.44
CeO <sub>2</sub> *	3.6	-

\* Obtenido por Vangelista, 2017.

A partir de los datos obtenidos podemos concluir que la energía de banda prohibida se ve afectada en los catalizadores con mayor porcentaje metálico, en el caso del catalizador 4.2Au la energía de banda prohibida aumenta, esto quiere decir que el material se vuelve más aislante. Sin embargo, en el caso del catalizador 4Cu la energía de brecha disminuye, es decir, el catalizador se vuelve más conductor. Y en el caso de los demás catalizadores se puede observar que antes y después de reacción no existe un cambio significativo en la energía de banda prohibida. Esto sugiere que los cambios en los catalizadores con mayor porcentaje metálico pueden estar relacionados al incremento del tamaño en las nanopartículas después de reacción, lo que puede estar modificando la transición energética en el haz de luz que pasa a través del catalizador.

Finalmente un cambio significativo se presenta al comparar la energía de banda prohibida de la  $\text{CeO}_2$  con respecto a los otros catalizadores, ya que en todos los casos la energía de banda prohibida de los catalizadores de Au y Cu es menor a la de  $\text{CeO}_2$ . Lo que implica que el material se vuelve más conductor con la presencia de nanopartículas metálicas, que además concuerda con lo reportado en la literatura (e.g. Deng y col., 2007; Colon y col., 2006)

### **3.4 Evaluación catalítica**

#### **3.4.1 Efecto del óxido de cerio en la WGS**

Se realizó una prueba de reacción con el soporte  $\text{CeO}_2$  para evaluar su actividad catalítica en la WGS. Los resultados indican actividad para la oxidación de CO (Figura 3.7). Esto se asoció con la participación del oxígeno de la  $\text{CeO}_2$  ya que la alimentación no contenía oxígeno. La capacidad de la ceria para almacenar y proporcionar oxígeno a partir de un proceso de oxidación-reducción, es una de sus propiedades más estudiadas en la literatura (e.g. Trovarelli, 2005; Reina y col., 2015). Por lo tanto, el  $\text{CO}_2$  producido fue formado debido a la interacción entre CO y los oxígenos de la superficie de  $\text{CeO}_2$ . Por otra parte, se presentó una mínima producción de  $\text{H}_2$ , detectable a partir de 360 °C y que aumentó con el incremento de temperatura, esto es la causa de la disminución de 5% en la selectividad hacia  $\text{CO}_2$  con la temperatura (Figura 3.7). De acuerdo al balance de masa, el flujo de  $\text{H}_2$  producido a 500°C es aproximadamente 1/24 del flujo de CO alimentado.



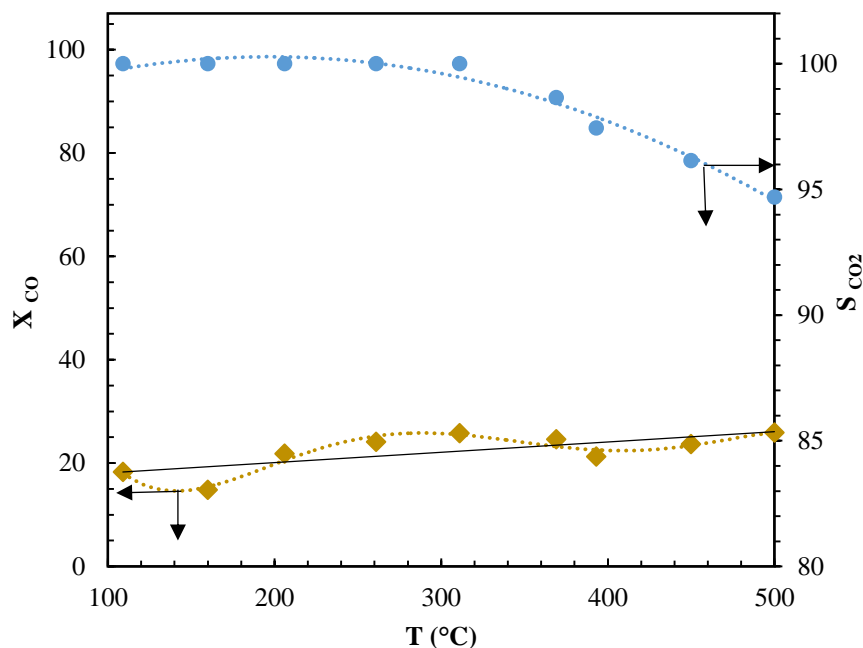


Figura 3.7 Efecto catalítico del soporte en la WGS. Alimentación: 1%CO / 2.8%H<sub>2</sub>O / 97.2%N<sub>2</sub>;

$$R_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})/\text{CO}} = 2.8; \text{GHSV} = 38,000 \text{ h}^{-1}$$

En la Figura 3.7 se observa también que la conversión del CO oscila alrededor de 20% ( $X_{\text{CO}}$  promedio = 22.2%). Este resultado es importante para considerar la participación del soporte en la selectividad de los catalizadores Au/CeO<sub>2</sub> y Cu/CeO<sub>2</sub>.

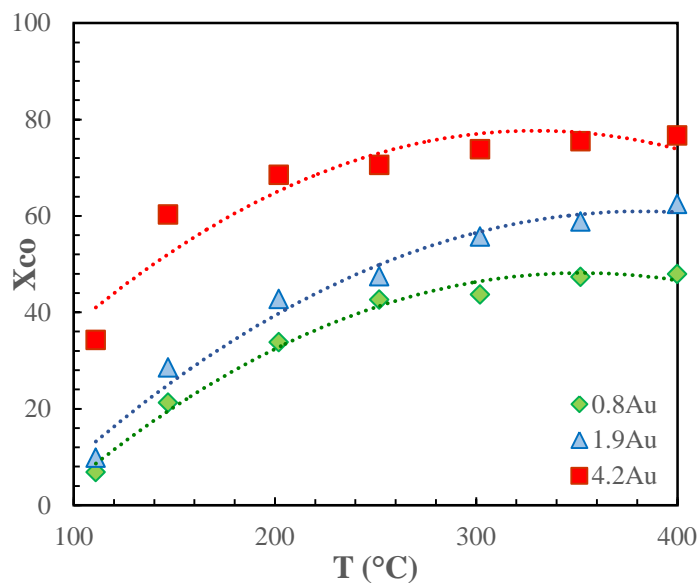
Cuando se soporta un metal sobre CeO<sub>2</sub>, éste se vuelve un precursor para la producción de H<sub>2</sub> por medio de la WGS, para ello, se sabe que el diámetro promedio de cristal de la CeO<sub>2</sub> debe estar entre 3 y 30 nm y que el área específica debe ser mayor que 100 m<sup>2</sup>/g (Fu y col., 2005; Trevor y col., 2014). Los resultados de DRX, indican que los diámetros de cristal son menores al rango establecido (5-6 nm), es decir la CeO<sub>2</sub> sintetizada es nanocrystalina, pero el área específica es aproximadamente de 70 m<sup>2</sup>/g (Hernández y col., 2011; Hernandez-Enriquez, 2012). Por otra parte, se ha demostrado también la capacidad de reducción y la estabilidad a altas temperaturas (> 400°C) de la CeO<sub>2</sub> sintetizada bajo las mismas condiciones de este estudio (Hernández y col., 2011). La reductibilidad y la actividad catalítica de CeO<sub>2</sub> se potencian significativamente con la presencia de una pequeña cantidad de un metal de transición (Qi-Fu, 2004).

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la CeO<sub>2</sub> como soporte catalítico, tendrá influencia en la producción de H<sub>2</sub>.

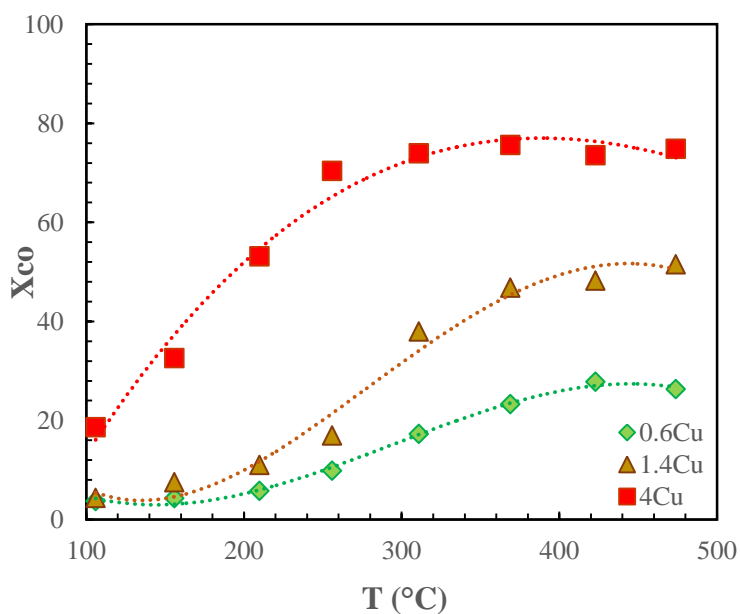
Además, es un precursor crucial para la conversión de CO, lo que ayuda a minimizar la concentración de CO en el efluente y así evitar el posible envenenamiento de la membrana de Pd-Ag ya que se sabe que puede sufrir cambios estructurales debido a la presencia de CO (Basile y col., 2010).

### **3.4.2 Influencia del contenido metálico para los catalizadores Au, Cu.**

Para poder determinar el efecto del metal, se evaluaron catalizadores con diferente porcentaje en peso de Au y Cu. La prueba se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 100 a 400 °C, utilizando 75 mg de catalizador y la razón de alimentación  $R_{\text{H}_2\text{O(v)}/\text{CO}} = 2.8$ . La Figura 3.8 muestra los resultados.



a) Catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.



b) Catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>.

Figura 3. 8 Efecto de la carga metálica en los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> (a) y Cu/CeO<sub>2</sub> (b).

Alimentación: 1%CO / 2.8%H<sub>2</sub>O / 97.2%N<sub>2</sub>;  $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 38,000 h<sup>-1</sup>.

Es evidente que la actividad incrementa con el contenido metálico en los catalizadores. Independientemente del metal, la mayor conversión de CO corresponde a los catalizadores con mayor porcentaje metálico.  $X_{CO} = 74.4\%$  para el catalizador 4Cu y  $76.6\%$  para el catalizador 4.2Au.

Para los catalizadores 1.4Cu y 0.6Cu, hay una notable diferencia en conversión comparado con el catalizador 4Cu. El catalizador 0.6Cu logra una conversión de 20%, similar a la presentada por el soporte ( $CeO_2$ ). Esto puede ser debido a la baja carga metálica, por lo que podría inferirse que para este catalizador el contenido metálico de Cu no influye significativamente en la conversión de CO, o bien, que el soporte está oxidando al CO. Por otra parte, los catalizadores de Au tienen conversiones de CO similares a los catalizadores de Cu, los catalizadores de 0.8 Au y 1.9Au alcanzan conversiones de 48% y 62.2% respectivamente. Debido a esto, es importante analizar la selectividad hacia  $H_2$  y/o  $CO_2$  para todos los catalizadores. El análisis de la selectividad hacia  $H_2$  indica que los catalizadores también son activos para la oxidación de CO, parte de este efecto es debido al soporte como se explicó en la sección 3.4.1.

La Figura 3.9 muestra que tanto la conversión de CO como la selectividad a  $H_2$  dependen del contenido metálico. A partir de esta figura es posible concluir que a mayor porcentaje metálico menor selectividad hacia  $H_2$  (Figura 3.9). A baja carga metálica el flujo de  $H_2$  es aproximadamente 11/9 el flujo de  $CO_2$ .

Así mismo, en la Figura 3.9 puede observarse que a contenidos metálicos entre 1 y 2% se obtiene alta selectividad a  $H_2$  y conversión de CO alrededor de 50%, debido a esto, se seleccionaron los catalizadores con carga de 1.4Cu y 1.9Au para las siguientes pruebas catalíticas, ya que muestran selectividades hacia  $H_2$  de 40.4% y 35.8% , respectivamente.

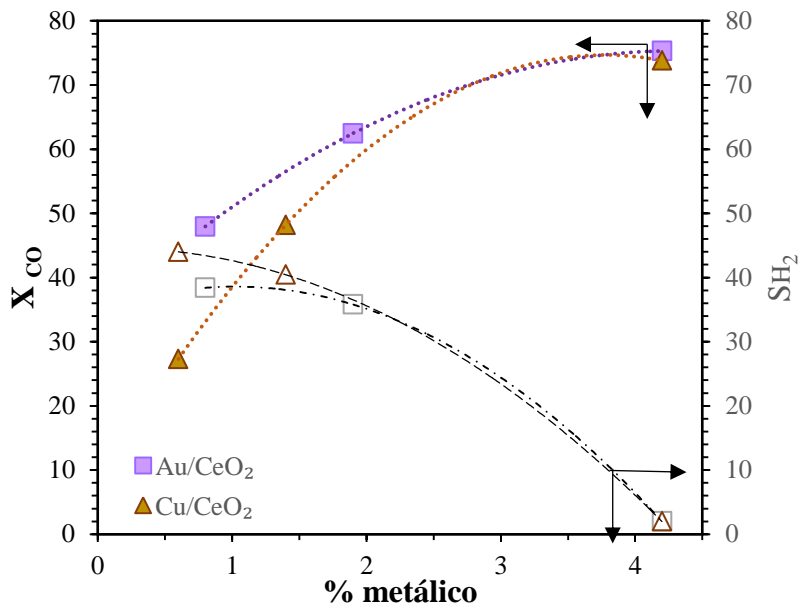
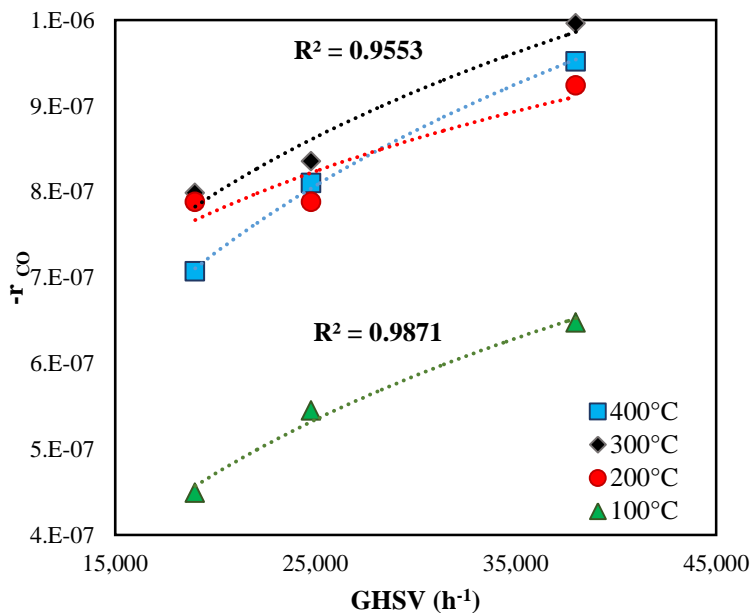


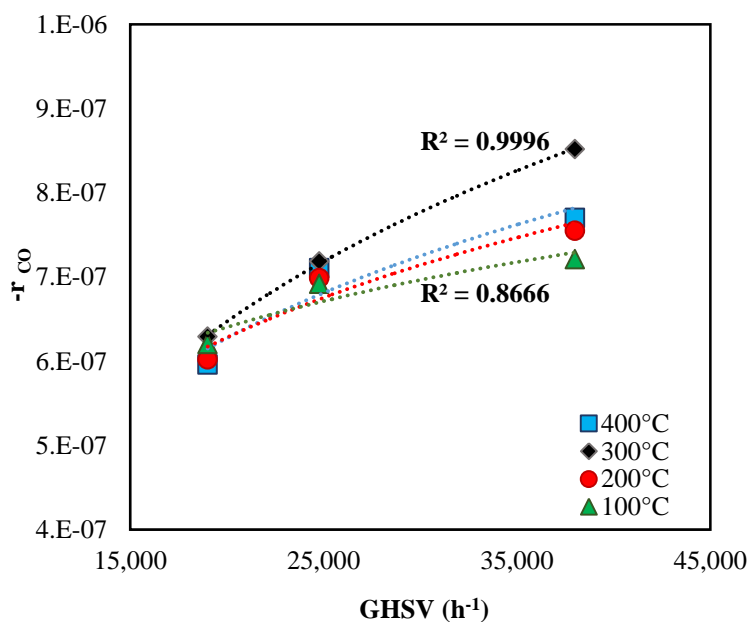
Figura 3. 9 Efecto de la carga metálica en los catalizadores Au, Cu en función con la  $X_{CO}$  y la  $SH_2$ . Alimentación: 1% CO / 2.8% H<sub>2</sub>O / 97.2% N<sub>2</sub>;  $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 38,000 h<sup>-1</sup>.

### 3.4.3 Efecto de la velocidad espacial

Para conocer el efecto de la velocidad espacial ( $v_0/v_{cat}$ ) o GSHV (por las siglas en ingles de “Gas Hourly Space Velocity”, usualmente reportada en h<sup>-1</sup>), se realizaron experimentos a 19 000, 24 783 y 38 000 h<sup>-1</sup> para determinar su efecto en la producción de H<sub>2</sub>. En la Figura 3.10 se puede apreciar que a medida de que disminuye la GHSV, la tasa de reacción aumenta. Esto se debe a que para disminuir la GHSV se aumenta el volumen de catalizador ( $v_{cat}$ ) y en consecuencia aumentan los sitios activos para la reacción. Esto demuestra de manera indirecta que la reacción ocurre por vía catalítica.



a) Catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.



b) Catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>.

Figura 3. 10 Efecto de la velocidad espacial en función de la tasa de reacción. Alimentación:

1%CO / 2.8% H<sub>2</sub>O / 97.2% N<sub>2</sub>; R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 2.8; GHSV= 19,000h<sup>-1</sup>, 24,783 h<sup>-1</sup> y 38,000 h<sup>-1</sup>

En ambos catalizadores se obtiene una tasa de reacción de mayor o igual que  $7.07 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$ , la cual es similar a la reportada en la literatura con una GHSV=  $90,000 \text{ h}^{-1}$  (Fu y col., 2002; Qi y col., 2004; Reina y col., 2015)

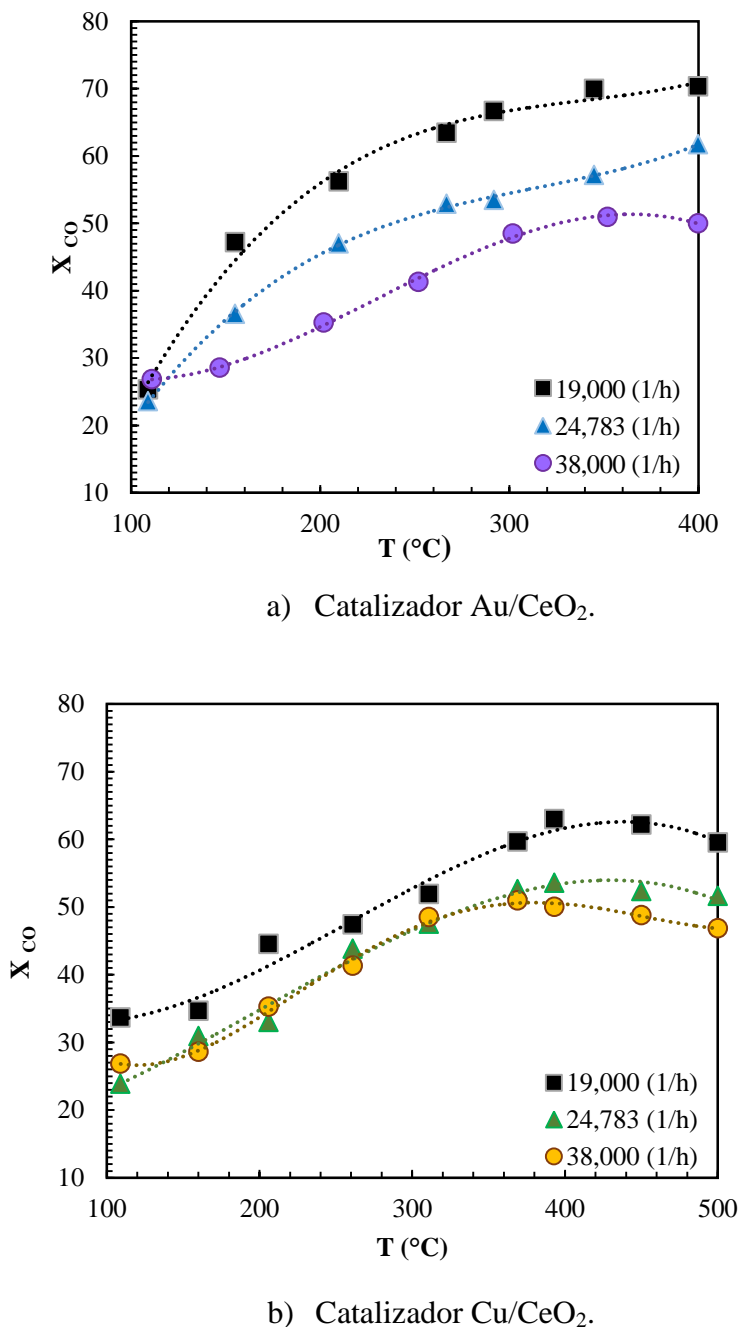


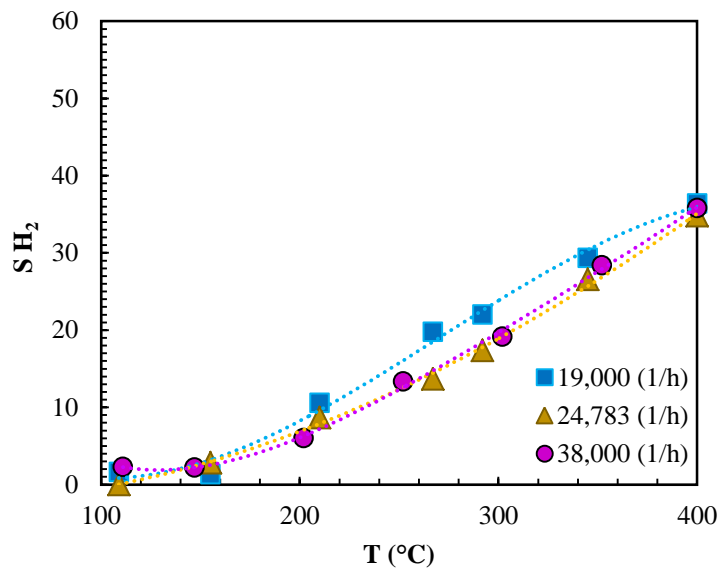
Figura 3.11 Efecto de la velocidad espacial en función de la conversión de CO para los catalizadores Au y Cu. Alimentación: 1%CO / 2.8%H<sub>2</sub>O / 97.2%N<sub>2</sub>; R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 2.8; GHSV= 19,000h<sup>-1</sup>, 24,783 h<sup>-1</sup> y 38,000 h<sup>-1</sup>

La conversión de CO en función de la temperatura a distintos valores de GHSV se presenta en la Figura 3.11. Se puede observar que el catalizador 1.9Au logra una conversión de CO = 70.31%, mientras que el catalizador de 1.4Cu alcanza una conversión máxima de 59.5% para una GHSV= 19,000 h<sup>-1</sup>, en ambos casos. Y a medida que la GHSV disminuye, la conversión de CO aumenta, esto se debe a que la reacción es catalítica y el hecho de que el catalizador de 1.9Au sea más activo se atribuye a que el tamaño de las nanopartículas de Au hace que sean catalíticamente más activas que las especies de Cu<sup>2+</sup>. Es decir, la reacción se está llevando a cabo en dos sitios diferentes, tanto en la fase metálica (Au) como en las especies activas (Cu), los cuales son los responsables de la adsorción y activación del CO, mientras que el soporte de CeO<sub>2</sub>, ocurre la reducción del CeO<sub>2</sub> incrementando en las vacantes de oxígeno según se produce CO<sub>2</sub>, por lo tanto, al disminuir la GHSV, se maximiza la conversión de CO (Panagiotopoulouy col., 2006).

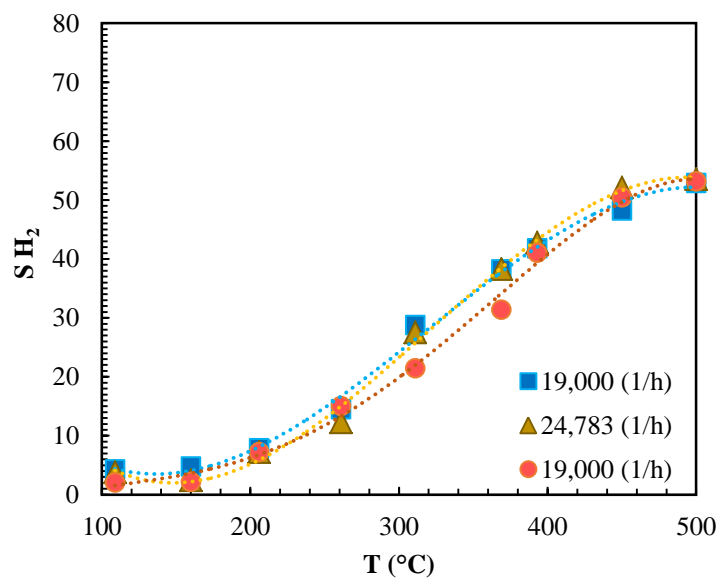
Sin embargo, a pesar que la conversión del CO se ve favorecida si la GSHV se disminuye, la selectividad hacia el H<sub>2</sub> (S<sub>H2</sub>) sufre un efecto contrario. En la Figura 3.12 se presenta la Selectividad hacia H<sub>2</sub> en función de la temperatura a diferentes valores de GHSV. No obstante, el hecho de incrementar o disminuir este la GHSV, sólo afecta directamente a la conversión de CO, ya que no existe un cambio significativo en la S<sub>H2</sub>.

Por esta razón se decidió utilizar el valor de GHSV= 38,000 h<sup>-1</sup>, esto se debe a que aunque disminuya la masa de catalizador, se produce, cuantitativamente la misma cantidad de H<sub>2</sub>.





a) Catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.



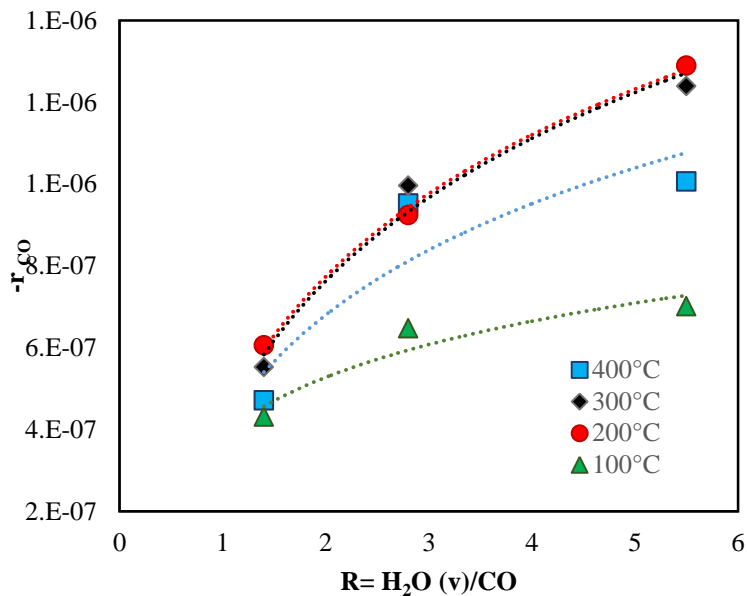
b) Catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>.

Figura 3. 12 Efecto de la velocidad espacial en función de la selectividad de H<sub>2</sub> para los catalizadores Au y Cu. Alimentación: 1%CO / 2.8% H<sub>2</sub>O / 97.2% N<sub>2</sub>; R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 2.8; GHSV= 19,000h<sup>-1</sup>, 24,783 h<sup>-1</sup> y 38,000 h<sup>-1</sup>

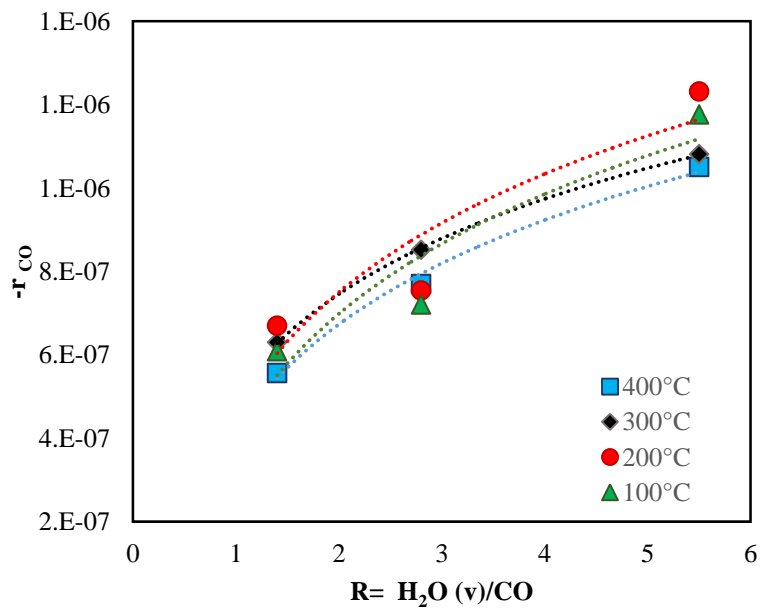
#### 3.4.4 Efecto de la relación $R_{H_2O(v)/CO}$

Un factor muy importante para conocer la actividad de los catalizadores en la WGS es la dependencia del rendimiento en función con la corriente de vapor de agua.

Se aprecia que para ambos catalizadores la tasa de reacción incrementa al aumentar el contenido de agua en la alimentación, así mismo, se demuestra que la reacción se ve afectada directamente con la temperatura, pues la mayor tasa de reacción se presenta a 200 °C (Mendes y col., 2010). Esto demuestra que la WGS describe perfectamente en el equilibrio termodinámico. Este efecto se relaciona con las predicciones termodinámicas estudiadas en el Capítulo 1, en donde se explicó que si la  $R_{H_2O(v)/CO}$  aumenta, la conversión de CO se maximiza casi al equilibrio (Figura 3.13). Sin embargo, la cantidad de agua que se añade a la alimentación debe de ser equitativa a la composición deseada de CO<sub>2</sub> en la salida.



a) Catalizador  $Au/CeO_2$ .



b) Catalizador  $Cu/CeO_2$ .

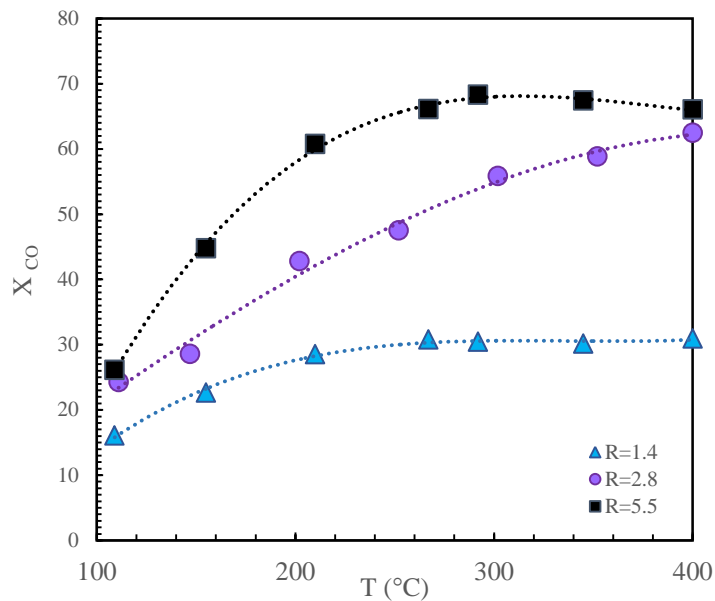
Figura 3. 13 Tasa de reacción en función de la relación  $H_2O/CO$  a diferentes temperaturas.

Alimentación: 1%  $CO$  / 2.8%  $H_2O$  / 97.2%  $N_2$ ;  $R_{H_2O(v)/CO} = 1.4, 2.8$  y  $5.5$ ;  $GHSV = 38,000 h^{-1}$

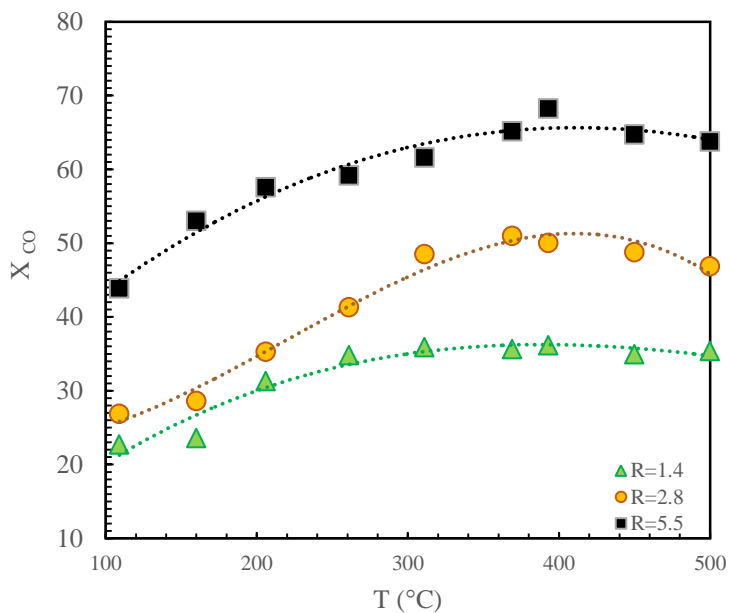
Como se indicó anteriormente, la conversión de  $CO$  incrementa al aumentar la  $R_{H_2O(v)/CO}$ .

En la Figura 3.14 se presentan los resultados de conversión en un rango de temperatura de 100 a 400 °C para el catalizador de Au; y hasta 500 °C para el catalizador de Cu. Sin embargo, podemos observar que a partir de 350 °C ya no se presentan cambios significativos por influencia del vapor de agua, lo que pudiera indicar que la conversión alcanza el equilibrio termodinámico. Las máximas conversiones se obtienen a  $R_{\text{H}_2\text{O}(\text{v})/\text{CO}} = 5.5$ , con valores de 66.02 y 63.73% para los catalizadores 1.9Au y 1.4Cu, respectivamente.

A partir de los resultados anteriores se puede observar una alta tasa de reacción, y conversiones de CO cercanas al 70%. Sin embargo, es importante conocer el efecto del contenido de agua en la selectividad del  $\text{H}_2$ , ya que si se incrementa, la conversión la  $S_{\text{H}_2}$  disminuye (Figura 3.15).



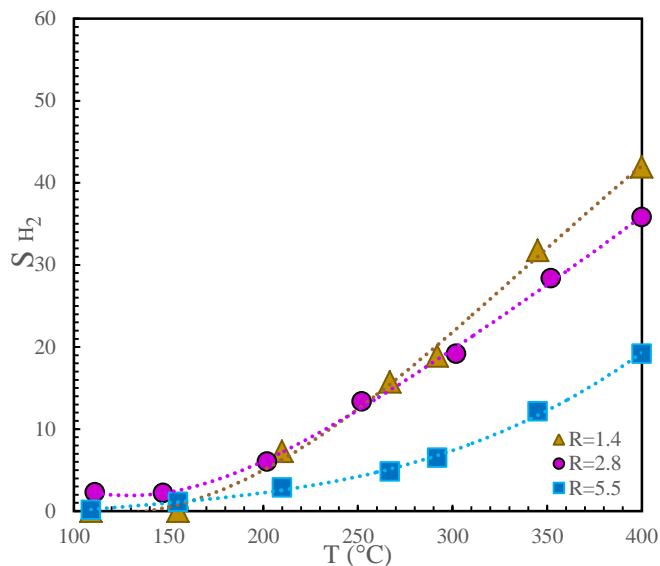
a) Catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.



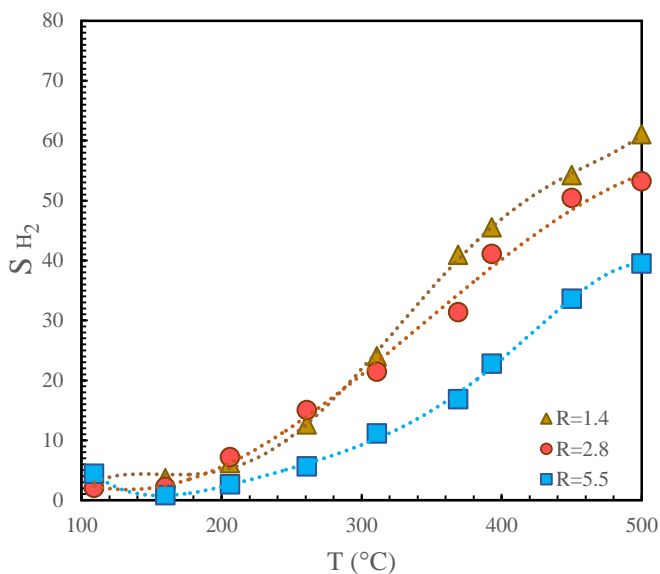
b) Catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>.

Figura 3. 14 Efecto de la relación  $H_2O_{(v)}/CO$  en función con la conversión de CO a diferentes temperaturas para los catalizadores Au y Cu. Alimentación: 1% CO / 2.8% H<sub>2</sub>O / 97.2% N<sub>2</sub>;

$$R_{H_2O(v)/CO} = 1.4, 2.8 \text{ y } 5.5; \text{ GHSV} = 38,000 \text{ h}^{-1}$$



a) Catalizador Au/CeO<sub>2</sub>.



b) Catalizador Cu/CeO<sub>2</sub>.

Figura 3. 15 Selectividad del H<sub>2</sub> en función de la relación H<sub>2</sub>O/CO a diferentes temperaturas.

Alimentación: 1% CO / 2.8% H<sub>2</sub>O / 97.2% N<sub>2</sub>; R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 1.4, 2.8 y 5.5; GHSV= 38,000 h<sup>-1</sup>

Se puede observar que se incrementa la selectividad hacia el H<sub>2</sub> en función de la temperatura con la menor R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 1.4, es decir, si se disminuye el contenido de agua en la alimentación, se maximiza la producción de H<sub>2</sub> debido a que se restringe la conversión de CO.

También se observa que no existe un cambio significativo entre las pruebas con las relaciones iniciales,  $R_{\text{H}_2\text{(v)}/\text{CO}} = 1.4$  y  $2.8$ , en donde la  $S_{\text{H}_2}$  se encuentra alrededor de 60% para el catalizador 1.4 Cu y de 40% para el catalizador de Au, sin embargo, se puede apreciar mayor conversión de CO y menor generación de  $\text{H}_2$  al aumentar la relación  $R_{\text{H}_2\text{(v)}/\text{CO}}$  hasta 5.5.

En conclusión, podemos decir que el catalizador que mostró mejor comportamiento para la producción de  $\text{H}_2$  fue 1.4Cu a una relación  $R_{\text{H}_2\text{(v)}/\text{CO}} = 1.4$  y  $\text{GHSV} = 38,000 \text{ h}^{-1}$ . Este hecho se puede atribuir a que las reacciones con catalizadores de Cu se llevaron a cabo en rangos de temperatura mayores a los de Au, demostrando que la producción de  $\text{H}_2$  incrementa al aumentar la temperatura. Sin embargo, para ambos catalizadores las mejores condiciones de actividad catalítica en cuestión de conversión de CO y producción de  $\text{H}_2$  son: a una relación  $R_{\text{H}_2\text{(v)}/\text{CO}} = 1.4$  y  $\text{GHSV} = 38,000 \text{ h}^{-1}$  y temperaturas mayores a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por esta razón, estos parámetros se seleccionaron para las pruebas con el sistema reacción-permeación al hacer pasar el efluente a través de la membrana Pd-Ag.

Además, ambos catalizadores presentan semejanzas en la producción de  $\text{H}_2$ , esto demuestra que existe una relación entre ambos metales cuando están soportados en óxido. Este resultado es semejante a lo que han presentado Rodríguez y col. (2007), en donde proponen un mecanismo de reacción únicamente para estos catalizadores (Au y Cu) soportados en  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , por su semejante actividad catalítica, debido a que tanto las nanopartículas de Au y las especies de Cu son indudablemente precursoras en la WGS, y por lo tanto catalíticamente productoras de  $\text{H}_2$ .

### 3.5 Pruebas de Permeación

Una vez que se determinó la actividad catalítica de los catalizadores y las condiciones de reacción adecuadas para la producción de  $\text{H}_2$ , es necesario conocer el comportamiento de la membrana en presencia de los gases de reacción, y su capacidad de permeación. En esta sección se presenta un estudio experimental sobre la obtención de  $\text{H}_2$  puro a partir de una mezcla binaria de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$ , a condiciones similares del efluente de la reacción WGS mediante una membrana metálica Pd-Ag. En esta sección se demuestra que la permeación de  $\text{H}_2$  depende de las condiciones operación (flujo, concentración de la mezcla, temperatura y presión).

Para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de la membrana se estudió la permeación con mezclas de  $H_2$  y  $CO_2$ . En la Figura 3.16 se muestran los resultados obtenidos a diferentes temperaturas a una relación inicial de flujo ( $RIF_{H_2/CO_2}$ ) de 1.5 y una presión de 82.73 kPa. Entre 150 y 200°C, se alcanza el estado estacionario a  $F_{H_2}^N = 0.33 \pm 0.17$  desde los 25 min de operación, mientras que a 100°C se logra un  $F_{H_2}^N = 0.21 \pm 0.12$  a 40 min. Esto indica que bajo estas condiciones el flujo permeado se incrementa con la temperatura, resultado observado por otros autores en membranas de Pd y Pd-aleaciones y bajo diferentes condiciones de operación (e.g. Tosti y col., 2003; Sonwane y col., 2006; Guazzone y col., 2006; Vadrucci y col., 2013). Se comprobó experimentalmente que el funcionamiento de la membrana debe ser a temperatura mayor a 150°C, como ha sido demostrado en la literatura.

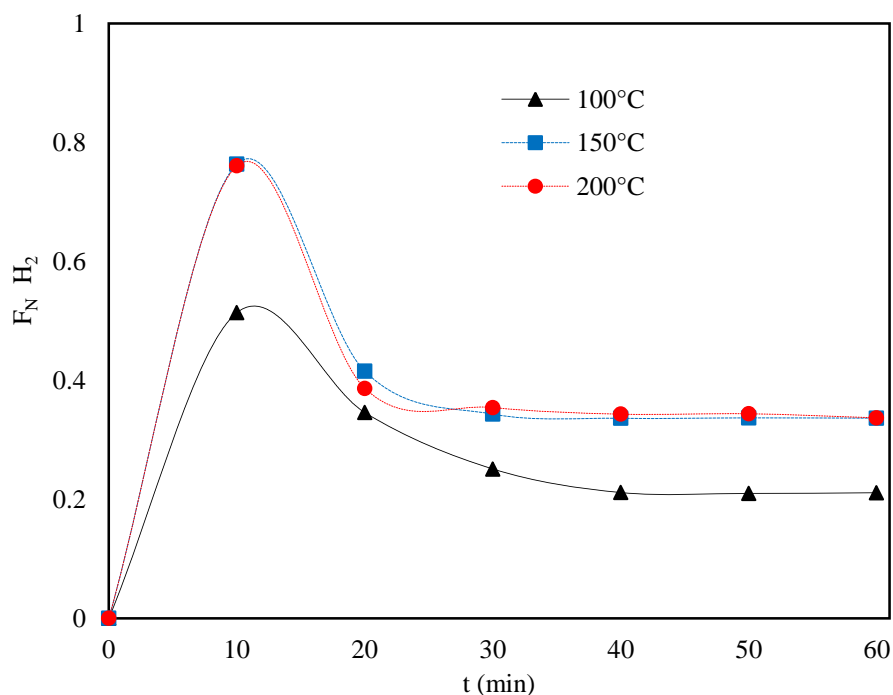


Figura 3. 16  $F_{H_2}^N$  y  $CO_2$  a  $RIF_{H_2/CO_2} = 1.5$ ,  $P_T = 82.73$  kPa a diferentes temperaturas (200°C ●, 150°C ■, 100°C ▲).

Para la obtención de la permeabilidad y la difusividad en la membrana de Pd-Ag, utilizamos el mecanismo solución difusión explicado en la sección (2.3.2). Como primera aproximación se considera que es válida la ley de Sievert,  $n=0.5$ , a presiones bajas (1 atm) a temperatura ambiente, asumiendo así que el paso limitante es la difusividad (Basile y col., 2010). Además se supone que la difusión sigue una relación de Arrhenius. Los valores para la difusividad se presentan en la tabla



3.4 los cuales se determinaron en función de la temperatura de operación; o bien puede obtenerse mediante la ecuación de Arrhenius para la permeabilidad con energía de activación 40 kJ/mol o 5.34Kcal/mol (Holleck, 1969).

Tabla 3. 4 Valores obtenidos para la Difusividad del H<sub>2</sub>

Temperatura (°C)	Difusividad (m <sup>2</sup> /s) x10 <sup>10</sup>
107°C	2.29
155°C	8.33
200°C	34.7

La dependencia de RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> con la presión del sistema se pudo determinar al medir el flux permeado como función de ambas variables. En la Figura 3.17se relaciona el F<sub>N</sub>H<sub>2</sub> en función del RIF, el cual a su vez es proporcional a la presión de salida del sistema. De esta gráfica se puede concluir que la RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> óptima es 0.11. Puede observarse que todos los datos se correlacionan a una curva cuadrática con (R<sup>2</sup> = 0.995).

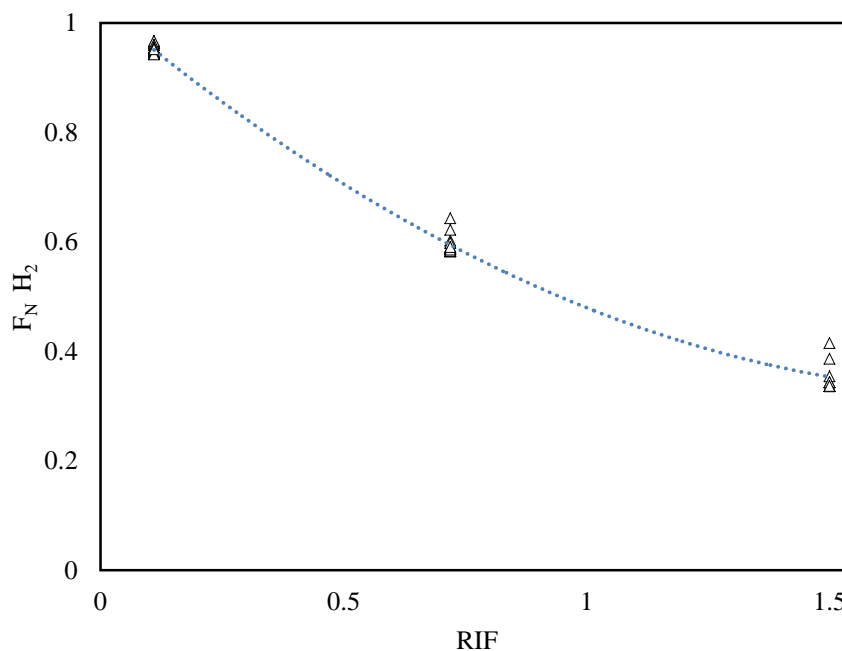


Figura 3.17. F<sub>N</sub>H<sub>2</sub> a 150 y 200°C para diferentes RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> (0.11, 0.72, 1.5).

De igual manera se supone que el  $F_{N_2H_2}$  se comporta de manera similar en función con los cambios de presión, esto se debe a que la presión está directamente relacionada con la  $RIF_{H_2/CO_2}$ , es decir a mayor  $RIF_{H_2/CO_2}$ , mayor presión, y viceversa. Por esta razón se obtiene que el valor máximo para el  $F_{N_2H_2}$  se presenta a una  $RIF_{H_2/CO_2}$  de 0.11, lo que corresponde a una presión del sistema de 48 kPa. Esto se debe a que la mezcla de gases contiene una concentración menor de  $H_2$  con respecto a la de  $CO_2$ , por lo tanto permea más este gas, que cuando se tiene una mezcla con mayor porcentaje.

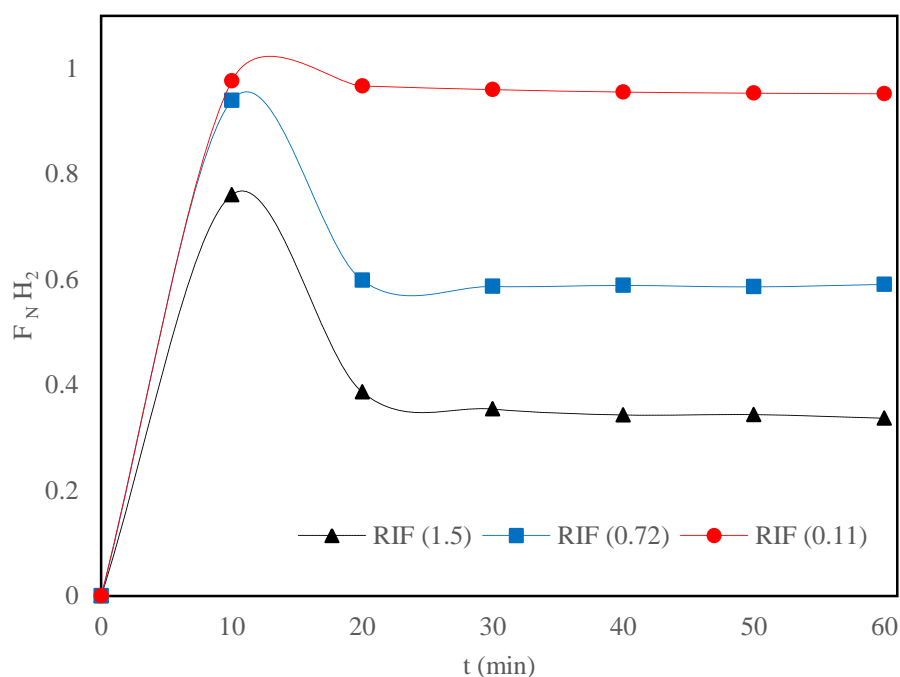


Figura 3.18  $F_{N_2H_2}$  a 200°C y diferentes  $RIF_{H_2/CO_2}$  (0.11 ●, 0.72 ■, 1.5 ▲).

A partir de las condiciones de operación y los datos obtenidos experimentalmente se pueden calcular la permeabilidad y el Flux de  $H_2$  en la membrana, utilizando las ecuaciones de la Sección 2.3.2 y el valor de las difusividades en la Tabla 3.4 se concluye que la mayor permeabilidad de la membrana se obtiene a una  $RIF_{H_2/CO_2}$  de 0.72 y a una temperatura de 200°C (Tabla 3.5). Esto se debe a que la permeabilidad depende de la presión y de la diferencia de concentraciones esto indica que la permeación de  $H_2$  no sólo depende de la temperatura sino que la relación inicial de flujo  $RIF_{H_2/CO_2}$ , deriva mejoras en la obtención de  $H_2$  al efluente de la membrana.

Otro resultado apreciable es que al aumentar la permeabilidad decrece el flux permeado de H<sub>2</sub>, por ejemplo, el mayor flux de H<sub>2</sub> fue 25.4 x10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>s que se obtuvo a valores de RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> =1.5; P = 89.7 kPa y T = 200°C, esto es debido a que el flux es inversamente proporcional a la longitud de la membrana (5x10<sup>-3</sup> m), esto significa que a mayor concentración inicial, mayor flux de H<sub>2</sub>.

Tabla 3. 5 Permeabilidad y Flux de H<sub>2</sub> a diferentes RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub>, P (kPa) y T (°C)

RIF <sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub>	Presión (kPa)	Temperatura (°C)	Permeabilidad (mol/mPa <sup>0.5</sup> s) x10 <sup>-7</sup>	Flux H <sub>2</sub> (mol/m <sup>2</sup> s) x10 <sup>-6</sup>
		107	0.095	0.111
0.11	48.26	155	0.346	0.388
		210	1.718	1.331
		107	0.117	0.864
0.72	72.39	155	0.457	2.82
		210	<b>1.93</b>	10.4
		107	0.170	1.99
1.5	103.42	155	0.621	6.61
		210	0.161	<b>25.4</b>

Finalmente en la Figura 3.19 se observa que la mayor permeabilidad de la membrana se obtiene a una temperatura de 200°C y una RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> de 0.72.

Además se puede observar en la Figura 3.19 una predicción de la permeabilidad para la WGS (utilizando las mismas condiciones de operación), la cual es cercana a la máxima permeabilidad obtenida. Esto se debe a que la permeabilidad es dependiente de la diferencia de las presiones parciales y en consecuencia de la diferencia de concentraciones.

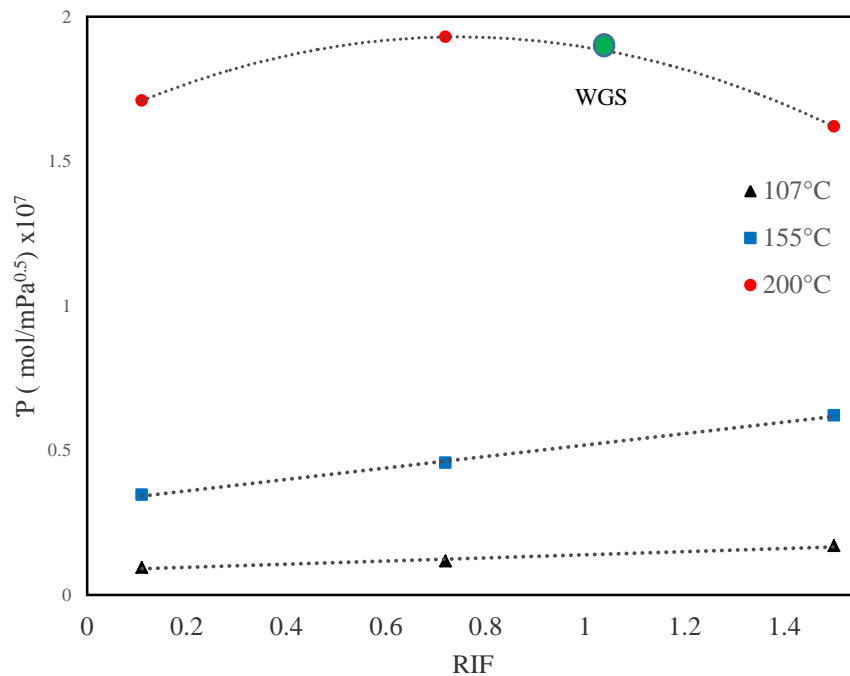


Figura 3. 19 Permeabilidad (P) vs RIF a diferentes temperaturas (200°C ●, 150°C ■, 100°C ▲).

Como consecuencia de los resultados obtenidos se hace una comparación de los resultados de la literatura, de tal forma que podamos comparar que tan eficiente y viable es nuestro sistema de permeación. Los valores se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3. 6 Valores experimentales para la obtención de la Permeabilidad H<sub>2</sub> en membranas de Pd y aleaciones Pd, comparación con la literatura.

L(espesor membrana) [μm]	E <sub>a</sub> [J/mol]	T [K]	P [kPa]	Permeabilidad [mol/msPa <sup>0.5</sup> ] $\times 10^{-8}$	Diferencia [%]	Referencia
80	5749.69	380-580	120-870	3.85	54.8	Yoshida y col. (1983)
125	6598.14	300-500	680-6800	7.73	9.4	Ackerman y Koskimas (1972)
198	6300.64	50-500	1-100	5.58	34.6	Serra y col. (1998)
	13810					Morreale y col. (2003)
100	22,000	373-500	0.5-5	1	88.3	Gabitto y Tsouris (2008)
25.3	14,900	357-555	253			Deveau y col. (2013)
200	2592.56	473-623	200-800	2.06	75.8	Vadrucci y col. (2013)
100-500	40,000	273-473	48.26-103.42	8.53		Este trabajo

Diversos autores (Morreale y col., 2003; Sonwane y col., 2006) encontraron que la permeabilidad del H<sub>2</sub> en el Pd se incrementa con la temperatura debido a que la energía de activación por difusión domina a la absorción exotérmica del H<sub>2</sub> en Pd.

De la discusión anterior puede verse que la permeabilidad de H<sub>2</sub> a través de una membrana es multifactorial, depende de su estructura y de las condiciones de operación. Además, los valores de la energía de activación y de la permeación y difusividad pre-exponencial también varían en un intervalo alto.

Los modelos teóricos propuestos han considerado que la ley de Sievert tiene que ser modificada dependiendo de las condiciones de operación, así como también para membranas gruesas. Por lo tanto, el estudio de membranas de Pd y sus aleaciones está en constante investigación tanto para membranas delgadas como gruesas para el estudio de permeación de  $H_2$ . Podemos observar que en este trabajo se supera el valor promedio de la permeabilidad en la mayoría de los casos, sin embargo se necesitan realizar mayores pruebas de caracterización a la membrana para probar sus características específicas, debido a que la membrana que estamos utilizando es comercial, por lo tanto hubo consideraciones relevantes que necesitan ser estudiadas más a fondo en un trabajo posterior al realizado.

### 3.6 Evidencia de la producción de $H_2$ puro

Una vez que determinamos las condiciones óptimas para la producción y separación de  $H_2$ , se acoplaron los sistemas en serie, es decir, se llevó a cabo la WGS y el efluente de la reacción se hizo pasar por la membrana Pd-Ag, con el fin de obtener  $H_2$  puro en el lado permeado. Los catalizadores utilizados en el sistema experimental fueron 1.9Au y 1.4 Cu, los cuales mostraron la mejor actividad catalítica en función de la conversión de CO y la selectividad al  $H_2$ . La alimentación en el sistema de reacción consistió en 1%CO / 2.8% $H_2O$  / 97.2% $N_2$ ;  $R_{H_2O(v)/CO} = 2.8$ ; GHSV= 38,000  $h^{-1}$  en un intervalo de temperatura de 100 a 400°C para el catalizador de Au y hasta 500°C para el catalizador de Cu. Mientras que la membrana se mantuvo a 200°C. El análisis del lado permeado de la membrana mostró que únicamente contenía  $H_2$ .

En la Figura 3.20 se presenta de manera cuantitativa la recuperación de  $H_2$  puro en comparación con los resultados de reacción. A pesar de que aparentemente la recuperación de  $H_2$  es aproximadamente el 60% del producido en la WGS, es importante mencionar que la membrana que se utiliza en nuestro sistema experimental funciona a menor RIF, lo que podría indicar que si se utilizaran RIF mucho menores, la recuperación aumentaría considerablemente.

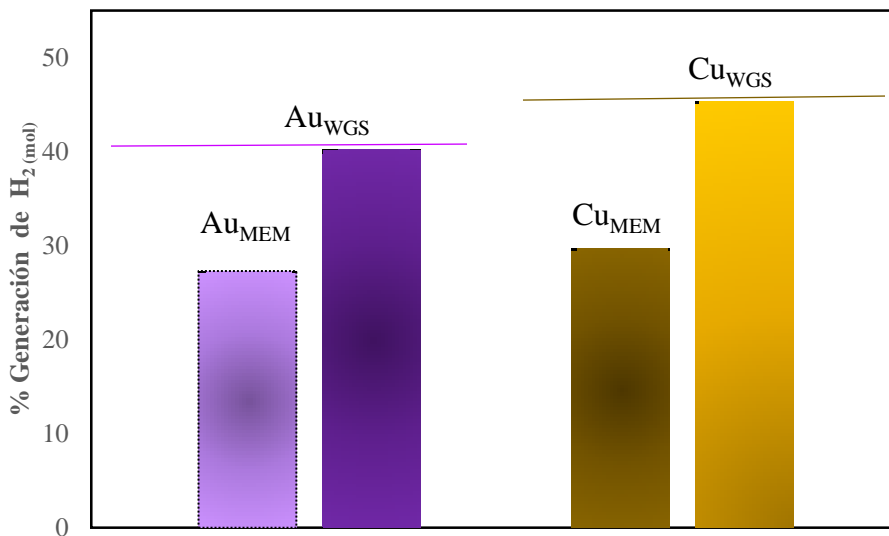


Figura 3. 20 Promedio de la producción de H<sub>2</sub> puro a partir del sistema de reacción-permeación.

De esta manera se presenta en la Figura 3.21 la producción de H<sub>2</sub> en la WGS y el obtenido por el lado permeado de la membrana Pd-Ag en el intervalo de temperatura a la cual fue llevada a cabo la WGS (100-400°C). Otro resultado relevante es que la máxima recuperación de H<sub>2</sub> depende directamente de la temperatura, la mayor recuperación de H<sub>2</sub> en ambos catalizadores se observa en un intervalo de temperatura entre 250 y 300°C. Esto implica que la producción de H<sub>2</sub> en ese rango de temperatura donde está pasando casi en su totalidad por la membrana de Pd-Ag, minimizando las pérdidas en el lado retenido. Esto se adjudica al hecho de que a mayor temperatura se incrementa la energía cinética de las partículas, por se incrementa el choque entre partículas lo que ocasiona que se restrinja la llegada de átomos de hidrogeno a la superficie metálica de la membrana, y por lo tanto disminuye la permeación de H<sub>2</sub> y la recuperación del mismo.

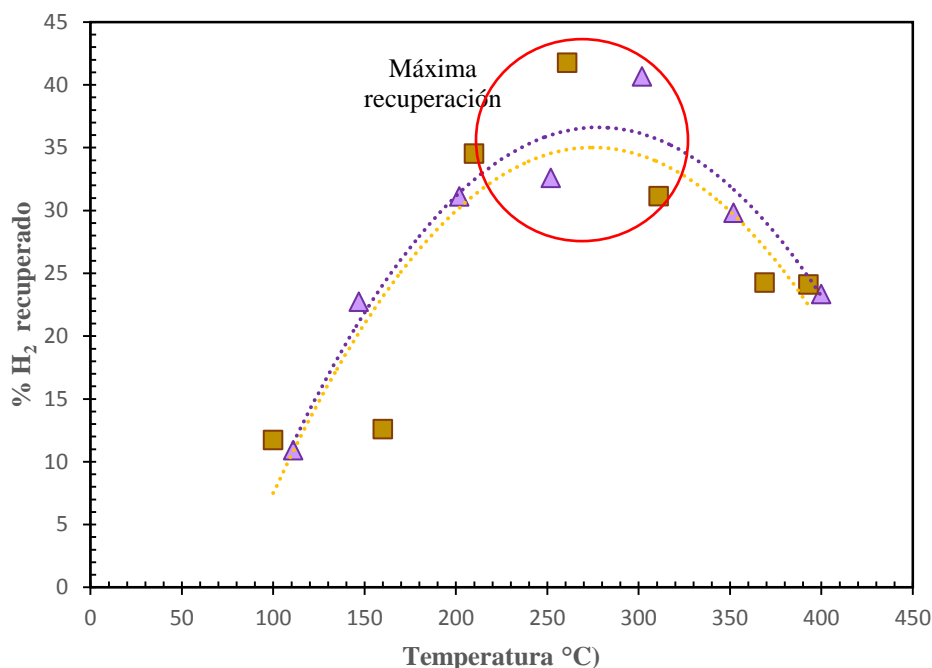


Figura 3. 21 Máxima recuperación de H<sub>2</sub> en función de la temperatura, a partir del sistema de reacción-permeación utilizado una membrana Pd-Ag

A pesar que la máxima recuperación se obtiene de un 41.1% para el catalizador de 1.4Cu y 40.65% con el de 1.9Au, se observa que dentro de todo el rango de temperatura se obtiene H<sub>2</sub> puro en el lado permeado de la membrana, lo que sugiere que en un trabajo a futuro se busquen las condiciones adecuadas para obtener una mayor recuperación. Ya que lo más importante para la producción y obtención de H<sub>2</sub> puro es la combinación de un catalizador activo para llevar a cabo la WGS, acoplado a una membrana que sea 100% selectiva al H<sub>2</sub>. Lo cual nuestro sistema demostró que cumple con estas características.

Finalmente podemos demostrar la capacidad de producir y separar H<sub>2</sub> puro, sin la necesidad de ingresar H<sub>2</sub> en la corriente de alimentación. Si bien, nuestro sistema experimental tiene limitaciones físicas importantes y condiciones de operación que no pueden salir de un rango específico (temperaturas superiores a 700°C, y presiones mayores a 10 psi), es relevante remarcar que hasta este momento es el único trabajo en la literatura revisada en donde se produce y se separa H<sub>2</sub> en una sola etapa, lo que conlleva a un análisis más profundo de los resultados obtenidos, así como la formulación de un modelo o alguna correlación que ayude a la mejora en la producción de H<sub>2</sub> puro como un posible combustible energético en un futuro.



## Conclusiones

En este trabajo se estudió, de manera experimental, la integración de un sistema de reacción, en el cual se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS), en conjunto con una membrana de Pd-Ag, con el fin de obtener H<sub>2</sub> puro en el efluente del sistema acoplado. La evaluación catalítica y las pruebas de permeación se determinaron con base en la producción de H<sub>2</sub>, como parámetro más importante. A partir de los resultados obtenidos se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> y Cu/CeO<sub>2</sub> sintetizados, tienen nanopartículas y especies Cu<sup>2+</sup>, respectivamente.
2. La CeO<sub>2</sub> como soporte catalítico, presenta influencia en la producción de H<sub>2</sub> ya que resulta activo en la oxidación de CO.
3. La mayor conversión de CO corresponde a los catalizadores con mayor porcentaje metálico, sin embargo, a mayor porcentaje metálico menor selectividad hacia H<sub>2</sub>.
4. A medida que la GHSV disminuye, la conversión de CO aumenta, mientras que no existe un efecto significativo en la S<sub>H<sub>2</sub></sub>.
5. Las máximas conversiones se obtienen a R<sub>H<sub>2</sub>O(v)/CO</sub> = 5.5, con conversiones de CO de 66.02 y 63.73% para los catalizadores 1.9Au y 1.4Cu, respectivamente.
6. Si se disminuye el contenido de agua en la alimentación se maximiza la producción de H<sub>2</sub> debido a que se restringe la conversión de CO.
7. La producción de H<sub>2</sub> incrementa al aumentar la temperatura y el flujo permeado se incrementa con la temperatura.
8. Se concluye que la mayor permeabilidad de la membrana se obtiene a una RIF<sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></sub> de 0.72 y a una temperatura de operación de la membrana de 200°C.
9. Al aumentar la permeabilidad decrece el flux permeado de H<sub>2</sub>, esto significa que a mayor concentración inicial, mayor flux de H<sub>2</sub>.

10. En el sistema acoplado reacción-permeación el valor máximo de recuperación de H<sub>2</sub> alcanza 40% del producido por reacción, esto se debe a las limitaciones del sistema experimental a nivel laboratorio. Sin embargo, a mayor escala y optimizando estas restricciones, es posible incrementar la producción y recuperación de H<sub>2</sub> puro.
11. El sistema acoplado reacción permeación funciona de manera óptima cuando la WGS se lleva a cabo a bajas temperaturas (<300°), esto debido a que se disminuye el choque entre partículas que es ocasionado por el aumento de temperatura. Lo que permite aumentar la permeabilidad y en consecuencia la recuperación de H<sub>2</sub>.
12. Un sistema acoplado de reacción-permeación es una alternativa viable para la producción y purificación de H<sub>2</sub> puro en una sola etapa.

## Referencias

- Ackerman FJ, Koskinas GJ. Permeation of hydrogen and deuterium through palladiumsilver alloys. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1972;17:51e5.
- Adhikari, S., & Fernando, S. (2006). Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(3), 875-881.
- Al-Mufachi, N. A., Rees, N. V., & Steinberger-Wilkens, R. (2015). Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 540-551.
- Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Ilieva, L., Falaras, P., Bourlinos, A., & Travlos, A. (2002). Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 72(1-2), 51-57.
- Andreeva, D., Tabakova, T., Idakiev, V., Christov, P., Giovanoli, R., Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for watergas shift reaction prepared by deposition-precipitation. *Appl. Catal., A* 1998, 169 (1), 9-14.
- Armor, J.N., Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products. *J.Membrane Sci.* 1998, 147 (2), 217-233.
- Ayastuy, J.L., Gutierrez-Ortiz, M.A., Gonzalez-Marcos, J.A., Aranzabal, A., Gonzalez-Velasco, J.R., Kinetics of the low-temperature WGS reaction over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44 (1), 41-50.
- Azzam, K.G., Babich, I.V., Seshan, K., Lefferts, L., Bifunctional catalysts for single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications. Part 1. Effect of the support on the reaction sequence. *J. Catal.* 2007, 251 (1), 153-162.
- Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:4013–29
- Bartels, J. R., Pate, M. B., & Olson, N. K. (2010). An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International journal of hydrogen energy*, 35(16), 8371-8384.

- Basile, A., Chiappetta, G., Tosti, S., Violante, V., Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor. *Sep. Purif. Technol.* 2001, 25 (1-3), 549-571.
- Basile, A., Criscuoli, A., Santella, F., Drioli, E., Membrane reactor for water gas shift reaction. *Gas Sep. Purif.* 1996a, 10 (4), 243-254. Use of Pd-Ag Membrane Reactors in the Water-Gas Shift Reaction 72
- Basile, A., Drioli, E., Santella, F., Violante, V., Capannelli, G., Vitulli, G., A study on catalytic membrane reactors for water gas shift reaction. *Gas Sep. Purif.* 1996b, 10 (1), 53-61.
- Basile, A., Gallucci, F., Iulianelli, A., De Falco, M., Liguori, S., Hydrogen production by ethanol steam reforming: Experimental study of a Pd-Ag membrane reactor and traditional reactor behaviour. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 2008a, 6, A30.
- Basile, A., Iulianelli, A., Longo, T., Liguori, S., & De Falco, M. (2011). Pd-based selective membrane state-of-the-art. In *Membrane reactors for hydrogen production processes* (pp. 21-55). Springer, London.
- Bennaceur, K., Clark, B., Orr Jr, F. M., Ramakrishnan, T. S., Roulet, C., & Stout, E. (2005). Hydrogen: a future energy carrier?. *Gas*, 25(20.1), 15-3.
- Bockris, J. M. (2002). The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment. *International journal of hydrogen energy*, 27(7-8), 731-740.
- Booth, J.C.S., Doyle, M.L., Gee, S.M., Miller, J., Scholtz, L.A., and Walker, P.A. "Advanced hydrogen separation via thin supported Pd membranes" *Hydrogen Energy Progress XI*, vol. 1, p. 867-878 (1996).
- Burkard, M. E., Turner, D. H., & Tinoco, I. (1999). Structures of base pairs involving at least two hydrogen bonds. *COLD SPRING HARBOR MONOGRAPH SERIES*, 37, 675-680.
- Cai, Y., Davies, S., & Wagner, J. (2003). U.S. Patent No. 6,627,572. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M., & Vellone, R. (2001). Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 171-187.
- Cruz, D. A., Rodríguez, M. C., López, J. M., Herrera, V. M., Orive, A. G., & Creus, A. H. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(2).

De Falco, Marcello, Luigi Marrelli, and Gaetano Iaquaniello. Membrane reactors for hydrogen production processes. Vol. 264. No. 11. London, England: Springer, 2011.

Dresselhaus, M., Crabtree, G., & Buchanan, M. (2003). Basic research needs for the hydrogen economy. Technical report, Argonne National Laboratory, Basic Energy Sciences, US DOE, <http://www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf>.

Flanagan, T. B., & Wang, D. (2010). Exponents for the Pressure Dependence of Hydrogen Permeation through Pd and Pd–Ag Alloy Membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(34), 14482-14488.

Fu, Q., Deng, W., Saltsburg, H., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2005). Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1-2), 57-68.

Gabitto, J., & Tsouris, C. (2008). Hydrogen transport in composite inorganic membranes. *Journal of Membrane Science*, 312(1-2), 132-142.

Graham T. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Phil R Soc Lond* 156:399-439, 1986.

Greenland, D. J., & Quirk, J. P. (1963). Determination of surface areas by adsorption of cetyl pyridinium bromide from aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(12), 2886-2887.

Gregorio Padro CE, Lau F. *Advances in hydrogen energy*. New York: KluwerAcademic Publishers; 2002.

Grupo Mundial. (2017). Consumo de energía eléctrica (kWh per capita) revisado el 14 de Junio de 2017, de BIRF-AIF. Sitio web: <http://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.ELEC.KH.PC?locations=MX>

Gupta, R. B. (Ed.). (2008). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. Crc Press.

Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., & Adhikari, S. (2005). Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, 19(5), 2098-2106.

Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, 139(4), 244-260.

Hord, J., Is hydrogen a safe fuel? *Int. J. Hydrogen Energy*, 3, 157–176, 1976

Hou, K.; Hughes, R. J. *Membr. Sci.* 2003, 214, 43.

Hunter, J. B. (1956). Silver-Palladium Films for Separation and Purification of Hydrogen US Patent n. 2,773,561.

Idakiev, V., Tabakova, T., Tenchev, K., Yuan, Z. Y., Ren, T. Z., & Su, B. L. (2007). Gold nanoparticles supported on ceria-modified mesoporous titania as highly active catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Catalysis Today*, 128(3-4), 223-229.

Jeong, D. W., Na, H. S., Shim, J. O., Jang, W. J., Roh, H. S., Jung, U. H., & Yoon, W. L. (2014). Hydrogen production from low temperature WGS reaction on co-precipitated Cu–CeO<sub>2</sub> catalysts: An optimization of Cu loading. *international journal of hydrogen energy*, 39(17), 9135-9142.

Jewett, D. N., & Makrides, A. C. (1965). Diffusion of hydrogen through palladium and palladium-silver alloys. *Transactions of the Faraday Society*, 61, 932-939.

Kluiters, S. C. A. (2004). Status review on membrane systems for hydrogen separation. Energy Center of the Netherlands, Petten, The Netherlands.

Kothari, R., Buddhi, D., & Sawhney, R. L. (2004). Sources and technology for hydrogen production: a review. *International journal of global energy issues*, 21(1-2), 154-178.

Kreith, F. and R. West, Fallacies of a hydrogen economy: A critical analysis of hydrogen production and utilization. *J. Energy Resour. Technol.*, 126(4), 249–257, 2004

Lu, G. Q., Da Costa, J. D., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R. H., & Kreutz, T. (2007). Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective. *Journal of colloid and interface science*, 314(2), 589-603.

Marbán, Gregorio, and Teresa Valdés-Solís. "Towards the hydrogen economy?." *International Journal of Hydrogen Energy* 32.12 (2007): 1625-1637.

Mendes, D., Chibante, V., Zheng, J. M., Tosti, S., Borgognoni, F., Mendes, A., & Madeira, L. M. (2010). Enhancing the production of hydrogen via water–gas shift reaction using Pd-based membrane reactors. *international journal of hydrogen energy*, 35(22), 12596-12608.

Mendes, D., Mendes, A., Madeira, L. M., Iulianelli, A., Sousa, J. M., & Basile, A. (2010). The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 5(1), 111-137.

Monia Vadrucci, Fabio Borgognoni, Andrea Moriani, Alessia Santucci, Silvano Tosti\*, Hydrogen permeation through PdAg membranes: Surface effects and Sieverts' law, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4144- 4152.

- Morreale, B. D., Ciocco, M. V., Enick, R. M., Morsi, B. I., Howard, B. H., Cugini, A. V., & Rothenberger, K. S. (2003). The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 212(1-2), 87-97.
- Morreale, B. D., Ciocco, M. V., Enick, R. M., Morsi, B. I., Howard, B. H., Cugini, A. V., & Rothenberger, K. S. (2003). The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 212(1-2), 87-97.
- Newsome, D. S. (1980). The water-gas shift reaction. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 21(2), 275-318.
- Nicholas D.Deveau, YiHuaMa, RavindraDatta, Beyond Sieverts'law: A comprehensive microkinetic model of hydrogen permeation in dense metal membranes, *Journal of Membrane Science* 437 (2013) 298–311
- Norskov, J. K., & Christensen, C. H. (2006). Toward efficient hydrogen production at surfaces. *Science*, 312(5778), 1322-1323.
- Olah, G. A. (2005). Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636-2639.
- Ovesen, C. V., Clausen, B. S., Hammershøi, B. S., Steffensen, G., Askgaard, T., Chorkendorff, I., ... & Taylor, P. (1996). A microkinetic analysis of the water–gas shift reaction under industrial conditions. *Journal of catalysis*, 158(1), 170-180.
- Pagliari, S. N., & Way, J. D. (2002). Innovations in palladium membrane research. *Separation and Purification Methods*, 31(1), 1-169.
- Philpott, J. (1985). Hydrogen diffusion technology. Commercial applications of palladium membrane. *Platinum Met. Rev.* 29, 12–16.
- Qi, X., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2004). Activity and stability of Cu– CeO<sub>2</sub> catalysts in high-temperature water– gas shift for fuel-cell applications. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(12), 3055-3062.
- Reina, T. R., Ivanova, S., Centeno, M. A., & Odriozola, J. A. (2016). The role of Au, Cu & CeO<sub>2</sub> and their interactions for an enhanced WGS performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 98-107.
- Ridler, D. E., & Twigg, M. V. (1989). Steam reforming. *Catalyst Handbook*, 2.
- RJ, B. S., Loganathan, M., & Shantha, M. S. (2010). A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1).

- Rodriguez, J. A., Liu, P., Hrbek, J., Evans, J., & Perez, M. (2007). Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO<sub>2</sub> (111) and ZnO (000 $\bar{1}$ ): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1329-1332.
- Rodriguez, J. A., Liu, P., Hrbek, J., Evans, J., & Perez, M. (2007). Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO<sub>2</sub> (111) and ZnO (000 $\bar{1}$ ): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1329-1332.
- Ruettinger, W., Liu, X., & Farrauto, R. J. (2006). Mechanism of aging for a Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> water gas shift catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1-2), 135-141.
- Schulte, I., Hart, D., and van der Vorst, R., Issues affecting the acceptance of hydrogen fuel, *Int.J. Hydrogen Energ.*, 29, 677, 2004.
- Serra E, Kemali M, Perujo A, Ross DK. Hydrogen and deuterium in Pde<sub>25</sub> Pct Ag alloy: permeation, diffusion, solubilization, and surface reaction. *Metallurgical and Materials Transactions A* 1998;29A:10223e1027.
- Si, R., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2008). Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au-CeO<sub>2</sub> Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction. *Angewandte Chemie*, 120(15), 2926-2929.
- Simons, J. W., & Flanagan, T. B. (1965). Diffusion of hydrogen in the  $\alpha$ -phase of the palladium-hydrogen system. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10), 3581-3587.
- Smirniotis, P., & Gunugunuri, K. (2015). *Water gas shift reaction: research developments and applications*. Elsevier.
- Sonwane, C. G., Wilcox, J., & Ma, Y. H. (2006). Achieving optimum hydrogen permeability in PdAg and PdAu alloys. *The Journal of chemical physics*, 125(18), 184714.
- Spillman, R. W. (1989). Economics of gas separation membranes. *Chemical engineering progress*, 85(1), 41-62.
- Srivastava, A. K., Yadav, R., Rai, V. N., Ganguly, T., & Deb, S. K. (2012, June). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1447, No. 1, pp. 305-306). AIP.
- Tabakova, T., Boccuzzi, F., Manzoli, M., Sobczak, J. W., Idakiev, V., & Andreeva, D. (2006). A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, 298, 127-143.

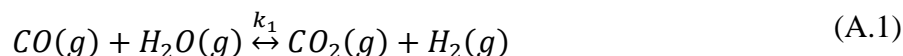


- Tosti, S., Bettinali, L., Castelli, S., Sarto, F., Scaglione, S., & Violante, V. (2002). Sputtered, electroless, and rolled palladium–ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 196(2), 241-249.
- Wang, L., & Yang, R. T. (2008). New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover—a review. *Energy & Environmental Science*, 1(2), 268-279.
- Ward, T. L., & Dao, T. (1999). Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, 153(2), 211-231.
- Weckhuysen, B. M. (2010). Preface: recent advances in the in-situ characterization of heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 4557-4559.
- Yoshida H, Konishi S, Naruse Y. Preliminary design of a fusion reactor fuel cleanup system by the palladium-alloy membrane method. *Nuclear Technology Fusion* 1983;3: 471e84.
- Zhang, D., Qian, Y., Shi, L., Mai, H., Gao, R., Zhang, J., ... & Cao, W. (2012). Cu-doped CeO<sub>2</sub> spheres: synthesis, characterization, and catalytic activity. *Catalysis Communications*, 26, 164-168.
- Züttel, Andreas, Andreas Borgschulte, and Louis Schlapbach, eds. *Hydrogen as a future energy carrier*. John Wiley & Sons, 2011.

## Anexos

### Anexo A Termodinámica de la WGS

Cálculos para la termodinámica de la WGS se lleva a cabo la reacción



Si suponemos la siguiente tabla de moles

TABLA DE MOLES						
COMPUESTO	ENTRADA	SALIDA		Yi		Xco 0.935
CO	100	100 - €	6.47	(100 - € <sub>1</sub> ) / 200	0.032	
H <sub>2</sub> O	100	100 - €	6.47	(100 - €) / 200	0.032	
H <sub>2</sub>	-	€	93.53	€ / 200	0.468	
CO <sub>2</sub>	-	€	93.53	€ / 200	0.468	
TOTAL	200	200	587.07		1.000	
		€ <sub>1</sub>	<b>93.53</b>			

€ representa el avance de reacción.

A partir de la tabla de moles podemos expresar las constantes de equilibrio de la reacción I y II.

$$k_i = \frac{\prod a_i^{v_i}_{\text{productos}}}{\prod a_i^{v_i}_{\text{reactivos}}} \quad \text{donde } v_i = \text{coeficiente estequiométrico}$$

De nuestras reacciones tenemos que:

Para la reacción (1)

$$k_1 = \frac{\left[ y_{CO_2} \gamma_{CO_2} \left( \frac{P_{CO_2}^*}{p_{1\text{bar}}} \right) \right] \left[ y_{H_2} \gamma_{H_2} \left( \frac{P_{H_2}^*}{p_{1\text{bar}}} \right) \right]}{\left[ y_{CO} \phi_{CO} \left( \frac{P_{CO}}{p_{1\text{bar}}} \right) \right]^2 \left[ y_{H_2O} \gamma_{H_2O} \left( \frac{P_{H_2O}^*}{p_{1\text{bar}}} \right) \right]}$$

De tal manera que también se puede escribir como

$$k_1 = \frac{[y_{CO_2} \cdot y_{H_2}]}{[y_{CO} \cdot y_{H_2O}]} = \frac{\phi_{CO_2} \cdot \phi_{H_2}}{\phi_{CO} \cdot \phi_{H_2O}}$$

$$(K_{a,2})_{1128 K} = (K_{a,2})_{298 K} * \exp \left[ \int_{298}^{1128} \frac{\Delta H_{rxn}^{298} + \int_{298}^T \Delta C p_{rxn} dT}{RT^2} dT \right]$$

$$(K_{a,2})_{298 K} = \exp \left[ \frac{-(\Delta G_{rxn})_{298 K}}{R(298)} \right]$$

La variación de entalpía de esta reacción, por ser una función de estado, será la entalpía del estado final menos la entalpía del estado inicial, es decir, la entalpía de formación de los productos menos la entalpía de formación de los reactivos. Como las entalpías de formación se estandarizan para un mol de compuesto formado, debemos multiplicar dichas entalpías de formación por los coeficientes estequiométricos correspondientes de cada compuesto. En general se puede expresar

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum v_i \Delta H_{i_{productos}}^{\circ} - \sum v_i \Delta H_{i_{reactivos}}^{\circ}$$

De forma análoga

$$\Delta G_{rxn}^{\circ} = \sum v_i \Delta G_{i_{productos}}^{\circ} - \sum v_i \Delta G_{i_{reactivos}}^{\circ}$$

En reacciones en fase gaseosa, y si las temperaturas no son muy diferentes, en primera aproximación podemos considerar que la entalpía de la reacción es independiente de la temperatura, por lo que la ecuación de Van't Hoff integrada es:

$$\ln \frac{k_T}{k_{ref}} = -\frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

A partir de las entalpías de formación de los distintos compuestos que intervienen en una reacción química es posible calcular la entalpía o variación de entalpía de dicha reacción.

Y la Ley de Hess nos relaciona la variación de entalpía de esta reacción, por ser una función de estado, será la entalpía del estado final menos la entalpía del estado inicial, es

decir, la entalpía de formación de los productos menos la entalpía de formación de los reactivos. Como las entalpías de formación se estandarizan para un mol de compuesto formado, debemos multiplicar dichas entalpías de formación por los coeficientes estequiométricos correspondientes de cada compuesto. En general se puede expresar

$$\Delta H_{rxn}^{\circ} = \sum v_i \Delta H_{i_{productos}}^{\circ} - \sum v_i \Delta H_{i_{reactivos}}^{\circ}$$

De tablas se obtiene

$\Delta H_{CO}^{\circ}(g) = -110525 \frac{J}{mol}$	$\Delta G_{CO}^{\circ}(l) = -137169 \frac{J}{mol}$
$\Delta H_{H_2O}^{\circ}(g) = -241818 \frac{J}{mol}$	$\Delta G_{H_2O}^{\circ}(l) = -228572 \frac{J}{mol}$
$\Delta H_{CO_2}^{\circ}(g) = -393509 \frac{J}{mol}$	$\Delta G_{CO_2}^{\circ}(l) = -394359 \frac{J}{mol}$
$\Delta H_{H_2}^{\circ}(g) = 0 \frac{J}{mol}$	$\Delta G_{H_2}^{\circ}(g) = 0 \frac{J}{mol}$

Como primera aproximación podemos considerar que la entalpía de la reacción es independiente de la temperatura, por lo que la ecuación de Van't Hoff es:

$$\ln \frac{k}{k_{ref}} = -\frac{\Delta H_{rxn}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

Se puede obtener el valor de la constante de equilibrio mediante la ecuación

$$\Delta G_{rxn}^{\circ} = -RT \ln K_{ref}$$

Entonces

$$\begin{aligned} K_{ref} &= \exp \left[ -\frac{\Delta G_{rxn}^{\circ}}{RT} \right] \\ &= \exp \left[ -\frac{-28.61 \text{ kJ}}{(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1})(25 + 273.15) \text{ K}} \right] = 5.658 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

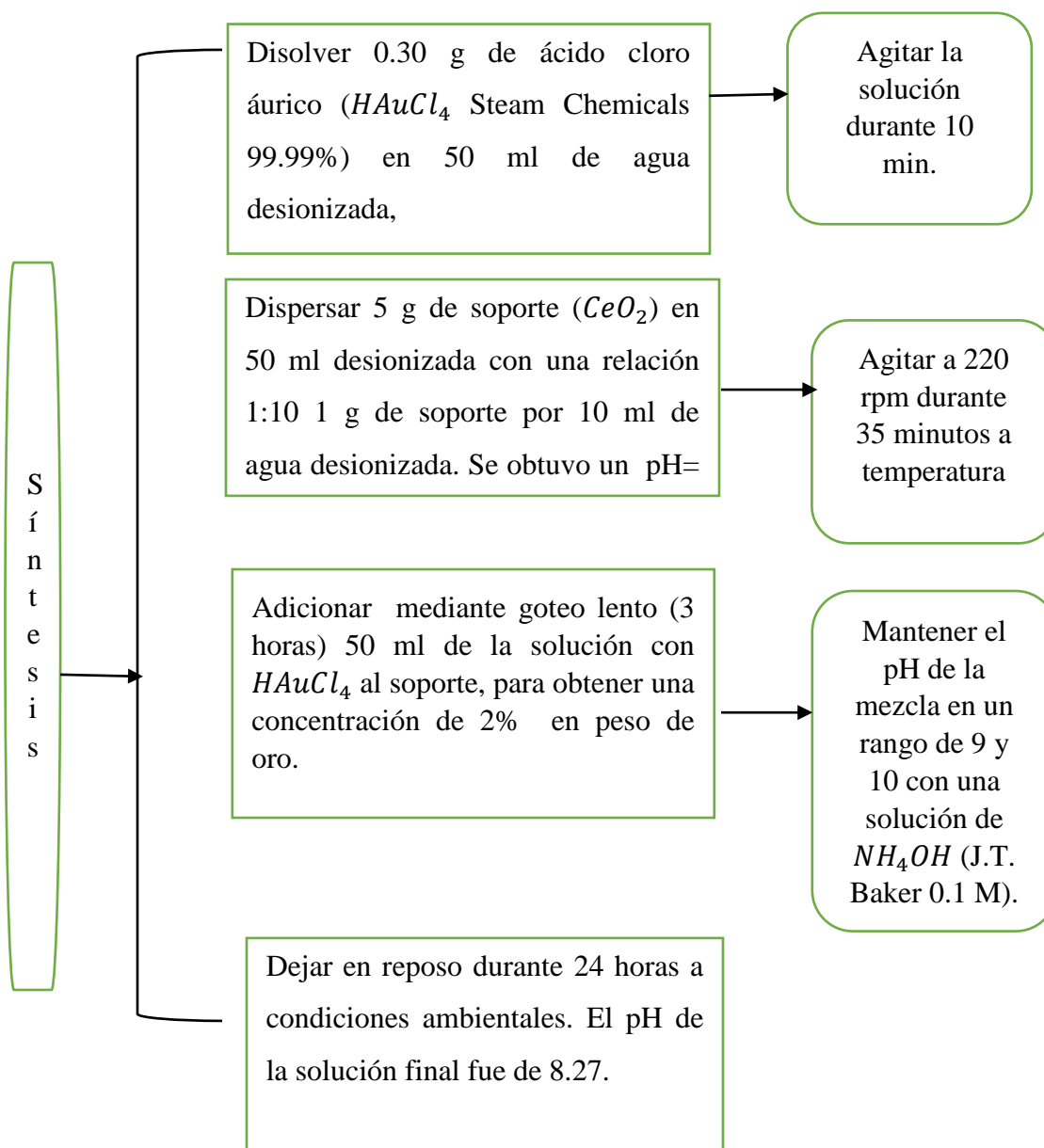
De esta manera se pueden obtener los cálculos para los parámetros termodinámicos.

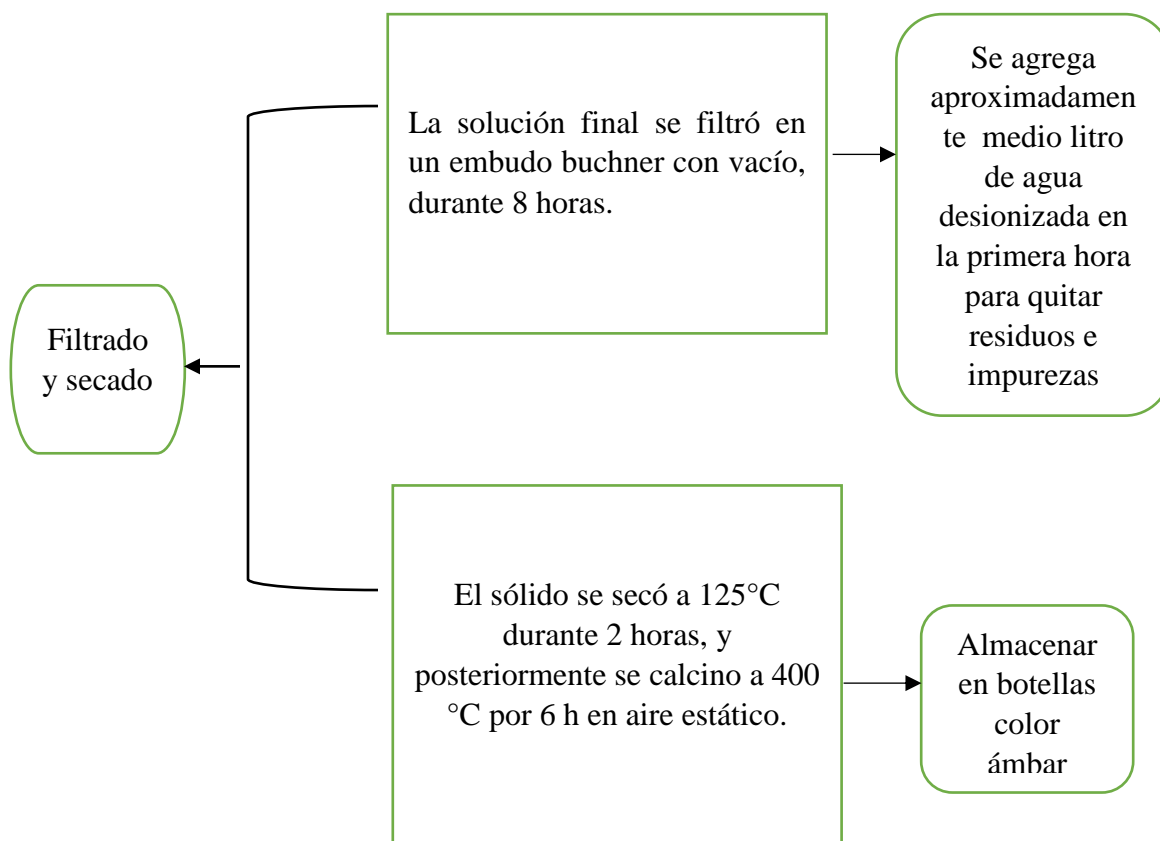
## Anexo B Expresiones cinéticas para la WGS

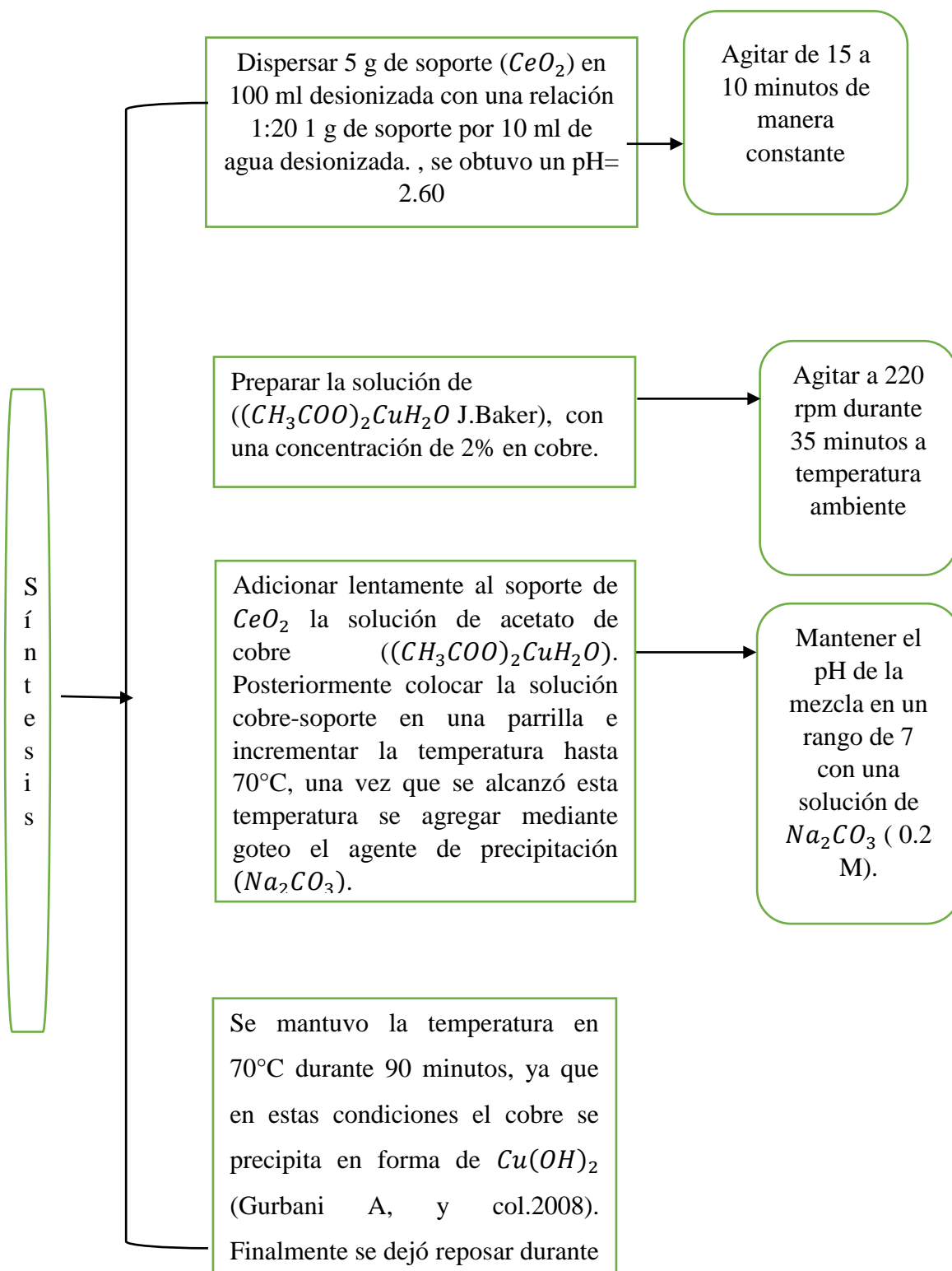
Modelo	Expresión Cinética
<b>Reacción WGS a altas temperaturas (Twigg, 1989)</b>	
Kodama y col.	$r = \frac{k [ [CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} ]}{(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2])}$
Hulburt-Vasan	$r = \frac{k[H_2O]}{1 + K[H_2O]/[H_2]}$
Langmuir-Hinshelwood	$r = \frac{kK_{CO}K_{H_2O} \left[ [CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right]}{(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2])^2}$
Oxidación-Reducción	$r = \frac{k_1 k_2 \left\{ [CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right\}}{k_1[CO] + k_2[H_2O] + k_{-1}[CO_2] + k_{-2}[H_2]}$
Bohlboro y col.	$r = kP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d$
<b>Reacción WGS a bajas temperaturas (Twigg, 1989)</b>	
Campbell y col.	$r = \frac{P_{CO}P_{H_2O}(1 - \beta)}{(1 + K_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2} + K_{H_2}P_{H_2})^2}$
Shchibrya y col.	$r = \frac{P_{CO}P_{H_2O}(1 - \beta)}{AP_{H_2O} + P_{CO}}$
Moe	$r = KP_{CO}P_{H_2O}(1 - \beta)$
Kulkova y Tekim	$r = KP_{CO} \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^{0.5} (1 - \beta)$
Goodgidge y Quazi	$r = kP_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d$

## Anexo C Preparación de los catalizadores

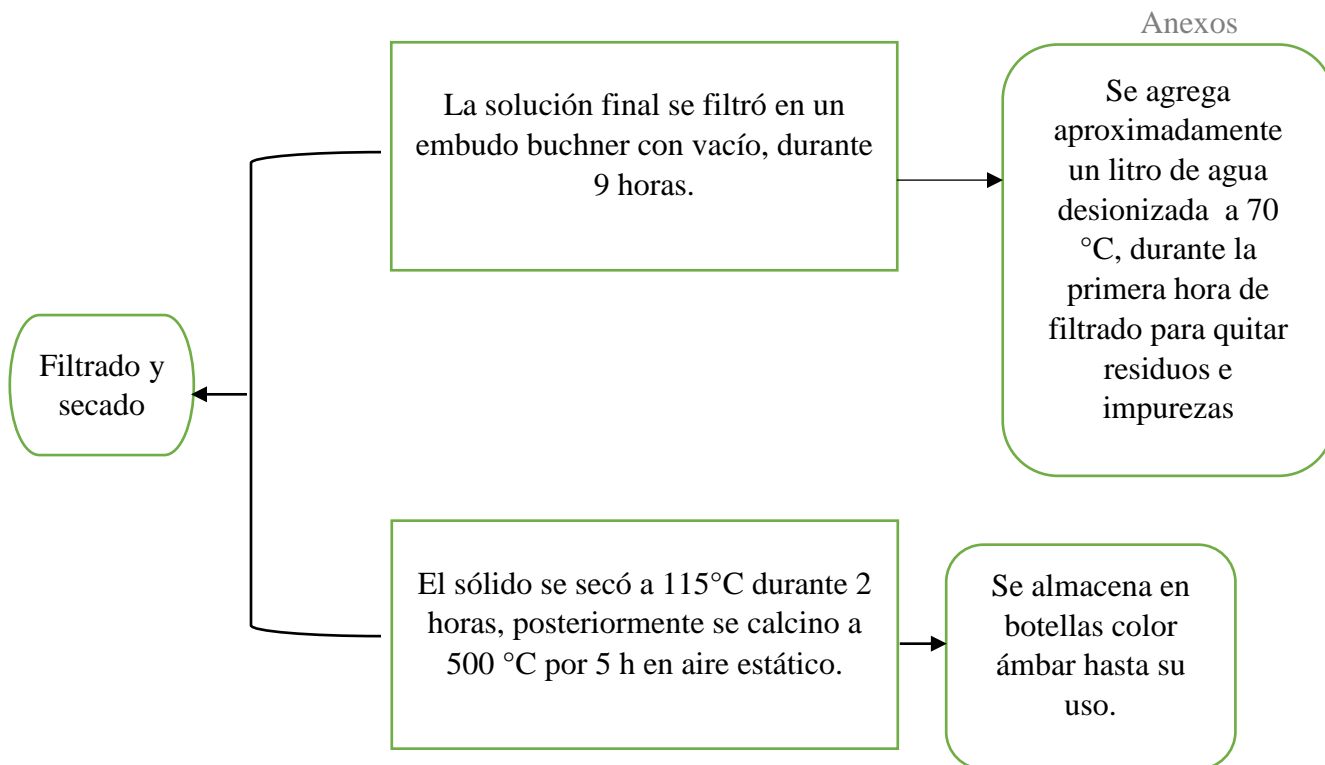
El siguiente diagrama de flujo muestra los pasos del procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores  $Au/CeO_2$  y  $Cu/CeO_2$ , mediante el método deposición-precipitación.



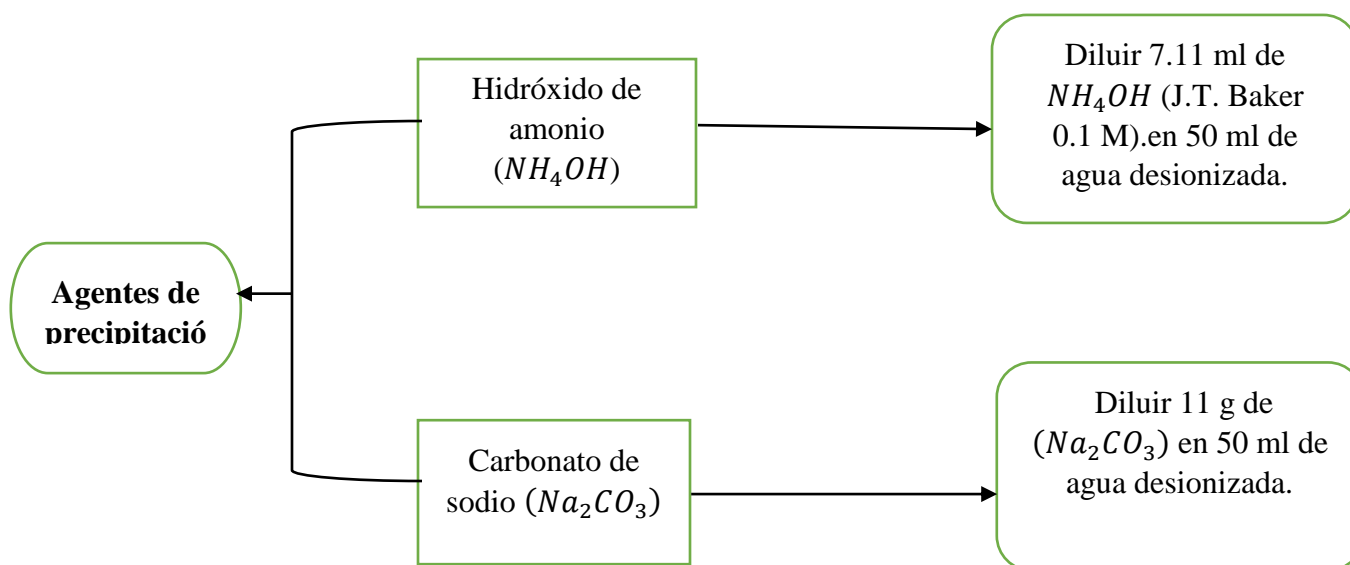


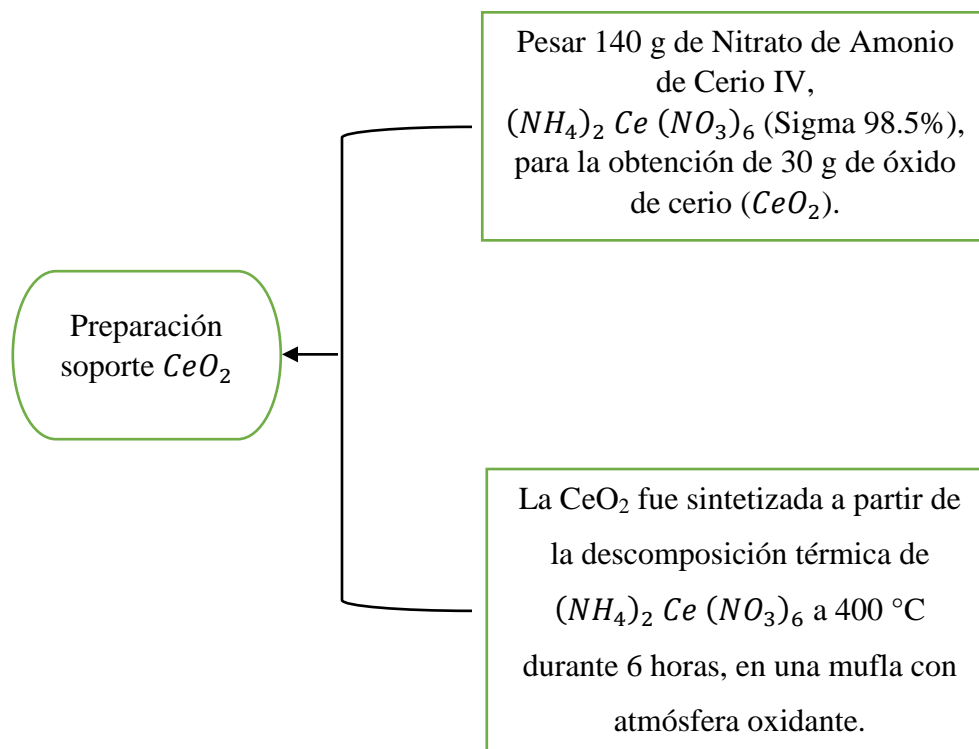






**Preparación de los agentes de precipitación.**

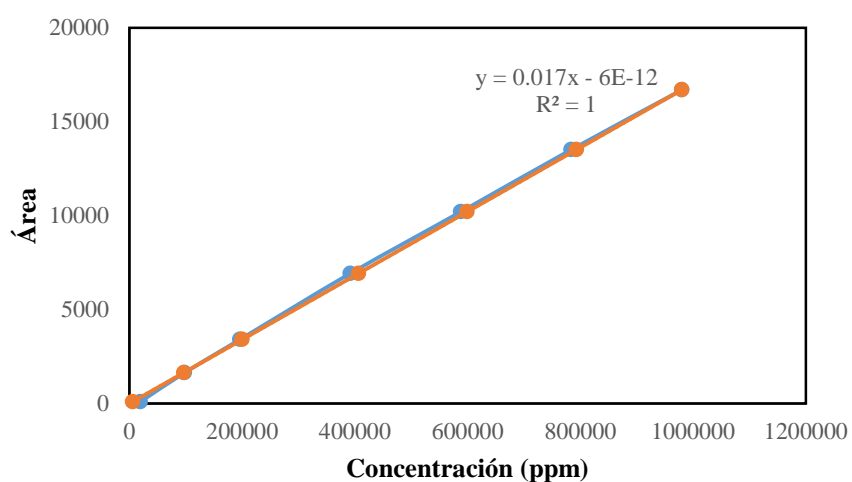




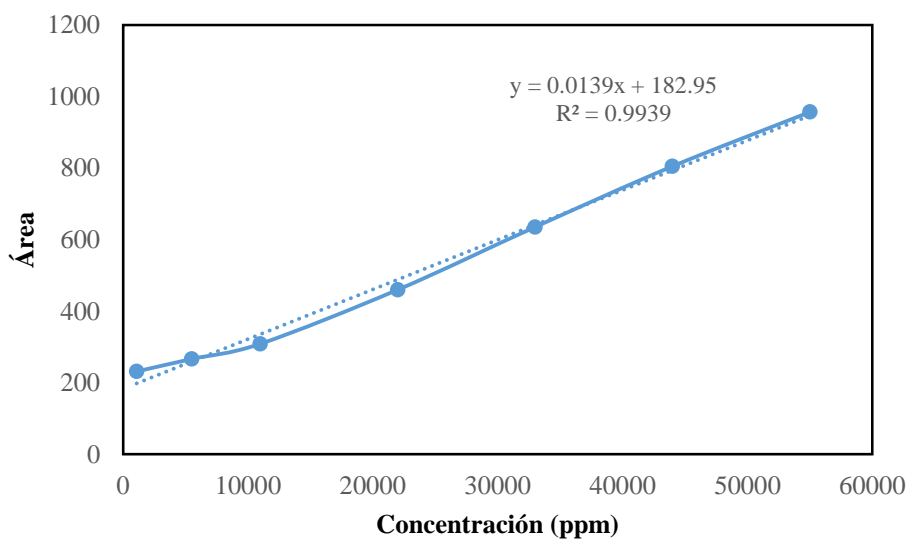
## Anexo D Curvas de calibración cromatógrafo de gases.

Para poder obtener la concentración correspondiente que se obtenía en cada cromatograma después de cualquier resultado experimental se realizaron curvas de calibración para los gases obtenidos como productos de reacción en este caso H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Se obtuvo la curva de calibración a partir de diferentes diluciones de ambos gases en N<sub>2</sub> y los resultados son los siguientes:



a) Curva de calibración H<sub>2</sub> para reacción



b) Curva de calibración de CO<sub>2</sub> para reacción



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00124

Matricula: 2153804741

Producción de H<sub>2</sub> puro a partir de la reacción WGS acoplada a una membrana Pd-Ag

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 16 del mes de marzo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES  
DR. ENELIO TORRES GARCIA  
DR. ANDRES GODINEZ GARCIA



MARA XIMENA CORDERO GARCIA  
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: MARA XIMENA CORDERO GARCIA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA SASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. ENELIO TORRES GARCIA

SECRETARIO

DR. ANDRES GODINEZ GARCIA