

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS TIPO ESPINELA PARA LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.**

Tutores:

Dra. Mireya R. Goldawasser

Prof. Juan F. Alvarez

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. **Roger
Orlando Avendaño Cañizales**,
para optar al título de Licenciado
en Química

Caracas, Agosto de 2015.

Yo Dra. Mireya R. Goldwasser, investigadora del Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Prof. Juan F. Álvarez, investigador del Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS TIPO ESPINELA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”

Que presenta el Br. Roger O. Avendaño C., para aspirar al título de Licenciado en Química, fue realizado en el Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecido en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mireya R. Goldwasser

Prof. Juan F. Álvarez

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "SISTEMAS CATALÍTICOS NANOESTRUCTURADOS TIPO ESPINELA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO", presentado por el Br. Roger O. Avendaño C., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Carmen Milena López

(Jurado)

Dr. Paulino Betancourt

(Jurado)

Dra. Mireya R. Goldwasser

(Tutor)

Prof. Juan F. Álvarez

(Tutor)

Resumen.

Se sintetizaron y caracterizaron una serie de catalizadores basados en espinelas modificadas para ser utilizados en la reacción de reformado de metano con vapor de agua, para la producción de hidrógeno y gas de síntesis.

Actualmente existe un gran interés en adaptar nuevas tecnologías a la realidad nacional y satisfacer las necesidades socioeconómicas de nuestro país, inspirados en el marco de una nueva política ambiental que considera la protección del medio ambiente y mejora la calidad de los combustibles. En el presente trabajo de investigación se busca desarrollar alternativas entre el esquema actual de refinación y las nuevas tendencias de calidad y especificación para los combustibles, aunados a la necesidad e interés de muchos centros de investigación a nivel mundial en la búsqueda de nuevas alternativas energéticas renovables, tales como el hidrógeno, para sustituir o complementar la demanda de los combustibles fósiles.

El hidrógeno a nivel mundial se emplea en diferentes sectores: en el hidrotratamiento del crudo, como materia prima en diferentes industrias, y en el desarrollo científico de alternativas energéticas diferentes a los combustibles fósiles. Existen diversas tecnologías para la producción de hidrógeno, entre las más empleadas se encuentra el reformado de gas natural con vapor de agua.

En este sentido, el objetivo principal del presente trabajo se basó en diseñar sólidos cuya actividad catalítica generara alta selectividad hacia la formación de hidrógeno, así como la disminución del carbono formado durante el proceso de reformado, ya que este producto secundario promueve la desactivación del catalizador y conlleva problemas operacionales en el montaje experimental.

Los catalizadores fueron preparados en dos etapas. Inicialmente se sintetizaron los sólidos tipo espinelas modificados utilizando el método vía sol gel con ácido cítrico. Se realizaron dos series de espinelas modificadas: una con sustitución parcial y total

de Al por Ga; y la otra por sustitución parcial de Ni por los metales nobles Rh, Ru y Pd. Posteriormente se empleó el método de impregnación incipiente de soluciones de diferente composición de Ni para formar los catalizadores de Ni soportado sobre las espinelas.

Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas tales como Análisis Termogravimétrico, determinación de Área Superficial Específica (BET) y Difracción de Rayos X (DRX). Los ensayos catalíticos en la reacción de reformado de metano fueron llevados a cabo en un sistema de flujo continuo de lecho fijo y reactor de acero tubular, a temperatura de 700° C y presión atmosférica.

Los resultados muestran que en las condiciones de reacción utilizadas la selectividad hacia la formación de hidrógeno es alta y la mayoría de los catalizadores diseñados mostraron baja formación de carbón. Por otro lado, la presencia de Ga dentro de las espinelas modificadas en cantidades de 50 y 100 % mostró un efecto de desactivación catalítica; mientras que en proporciones menores (25%), se favorece notablemente la formación de hidrógeno. La sustitución con metales nobles favorece la reducción de los precursores catalíticos, traduciéndose en una mayor actividad, alta producción de hidrógeno, baja deposición de carbón y gran estabilidad en el tiempo. Según los resultados de caracterización y de los ensayos catalíticos realizados, el sólido 5%Ni/NiRuAl₂O₄ presentó el mejor desempeño catalítico a nivel operacional, constituyéndose como el mejor catalizador modificado y un sólido atractivo para la producción de hidrógeno.

Índice de Contenido

Resumen.....	i
Índice de Contenido	iii
Índice de Figuras.....	vi
Índice de Tablas.....	vii
I. Introducción.....	1
II. Revisión Bibliográfica	4
II.1. Gas natural.....	4
II.1.1. Formación del gas natural.....	4
II.1.2. Características y composición del gas natural.....	6
II.1.3. El gas natural en el mundo y en Venezuela.....	8
II.2. Hidrógeno molecular y gas de síntesis en el campo energético y petroquímico. ..	13
II.2.1. Hidrógeno, características y propiedades.....	14
II.2.2. Usos del Hidrógeno.....	17
II.2.3. Tecnologías de producción del Hidrógeno.....	18
II.2.3.1. Procesos térmicos y catalíticos.....	18
II.2.3.2. Procesos electrolíticos.....	19
II.2.3.3. Procesos fotolíticos.....	20
II.3. Procesos de conversión de metano para la producción de gas de síntesis e Hidrógeno.....	20
II.3.1. Conversión Directa.....	21
II.3.2. Conversión Indirecta.....	22
II.4. Conversión catalítica del gas natural. Reformado de Metano con vapor de H ₂ O (RMV).....	23
II.4.1. Reacciones secundarias del reformado de metano con vapor.....	25
II.4.1.1. Reacciones de formación de coque o carbón.....	25
II.4.1.2. Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR)	26

II.4.2. Catalizadores utilizados en la conversión de metano con vapor.....	27
II.4.2.1. Promotores catalíticos. Sólidos tipo espinela.	28
II.4.2.2. Métodos de síntesis de sólidos tipo espinelas.	31
III. Antecedentes.	35
III.1. Síntesis y modificación de sólidos tipo espinelas.....	35
III.2. Precursores catalíticos en la reacción de reformado de metano con vapor.	36
IV. Objetivos	39
IV.1. Objetivo General.....	39
IV.2. Objetivos Específicos	39
V. Metodología experimental.....	41
V.1. Síntesis de los promotores catalíticos tipo espinela.	41
V.1.1. Síntesis del óxido tipo espinela $NiAl_2O_4$	41
V.1.2. Síntesis de los sólidos tipo espinela sustituidos con metales nobles Rh, Ru y Pd.	41
V.1.3. Síntesis de los sólidos tipo espinela con sustitución total y parcial de Al por Ga.	42
V.1.4. Síntesis de catalizadores de Ni soportados sobre los sólidos tipo espinela.	42
V.2. Técnicas fisicoquímicas de caracterización de los catalizadores.	43
V.2.1. Difracción de rayos X.....	43
V.2.2. Área Superficial Específica (ASE).	45
V.2.3. Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial (ATG-ATD).	46
V.2.4. Análisis TGA para la cuantificación de carbón formado.....	47
V.3. Pruebas catalíticas.	49
V.3.1. Unidad de reacción para el reformado de metano con vapor de agua.	49
V.3.2. Método de análisis.....	50
V.3.3. Condiciones de reacción.....	51
V.3.4. Activación de los catalizadores.....	52
V.3.5. Arranque del sistema.	52
V.3.6. Parada del sistema.	53

VI. Resultados y discusión	54
VI.1. Caracterización fisicoquímica de las espinelas modificadas.....	54
VI.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	54
VI.1.2. Área superficial específica BET (Brunauer, Emmett y Teller) de las espinelas modificadas.....	64
VI.1.3. Área específica BET de los promotores catalíticos calcinados, de Ni soportado sobre espinelas modificadas.....	66
VI.1.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) de las espinelas sintetizadas.	67
VI.1.5. Reducibilidad de las espinelas modificadas. Análisis termogravimétrico en flujo de hidrógeno.	68
VI.2. Ensayos catalíticos.	71
VI.2.1. Optimización de las condiciones de reacción.	73
VI.2.2. Pruebas catalíticas de los sólidos soportados de Ni sobre la espinela NiAl ₂ O ₄	75
VI.2.3. Pruebas catalíticas de los promotores de 5%Ni soportado sobre las espinelas modificadas con metales nobles.	78
VI.2.4. Pruebas catalíticas de los promotores de 5%Ni soportado sobre las espinelas modificadas con Ga.	81
VI.2.5. Determinación de la cantidad de carbón formado mediante análisis termogravimétrico (ATG).....	84
VII. Conclusiones	89
VIII. Recomendaciones	90
IX. Referencias bibliográficas	91
Anexos	96
A.1. Ecuación de Scherrer para la estimación de tamaño de partícula por DRX.	96
A.2. Método de análisis para el reformado de CH ₄ con vapor.....	96
A.3. Ensayo catalítico del catalizador comercial en el reformado de CH ₄ con vapor. ..	98

Índice de Figuras

Figura 1. Representación gráfica de un yacimiento de gas natural asociado al petróleo, bajo la superficie terrestre [5].	5
Figura 2. Esquema de los usos del gas natural en la industrial en general [4].	10
Figura 3. Porcentaje de consumo mundial de energía para el año 2012 [8].	11
Figura 4. Reservas Probadas Mundiales de Gas Natural [8].	12
Figura 5. Distribución geográfica de las reservas probadas de gas natural en Venezuela [1].	13
Figura 6. Densidad energética de diferentes combustibles [12].	16
Figura 7. Celda unitaria de una espinela Normal ($MgAl_2O_4$) [24].	30
Figura 8. Celda unitaria de una espinela Inversa ($NiFe_2O_4$) [24].	30
Figura 9. Mecanismo de polimeración de los citratos metálicos en el método de Pechini [26].	33
Figura 10. Proceso de formación de óxidos metálicos tipo espinela mediante el método de acomplejamiento con Ácido Cítrico [28].	34
Figura 11. Unidad experimental de reformado de metano con vapor de agua.	49
Figura 12. Difractogramas del sólido $NiAl_2O_4$ sintetizado por el método de Pechini y el método de Citrato, calcinado a $900^\circ C$.	55
Figura 13. Difractogramas de las espinelas modificadas por sustitución parcial y completa de Al por Ga, calcinadas a $900^\circ C$.	57
Figura 14. Difractogramas de las espinelas modificadas por sustitución parcial de Ni por metales nobles, calcinadas a $900^\circ C$.	60
Figura 15. Difractogramas de los promotores catalíticos de Ni soportado sobre la espinela $NiAl_2O_4$, calcinados a $500^\circ C$.	61
Figura 16. Termograma de calcinación en atmósfera de aire de la espinela $NiAl_2O_4$ fresca.	68
Figura 17. Termograma de la serie de espinelas modificadas con sustitución de Al por Ga, bajo flujo de hidrógeno.	69
Figura 18. Termograma de la serie de espinelas modificadas con sustitución de Ni por metales nobles, bajo flujo de hidrógeno.	71
Figura 19. Barrido de temperatura en la reacción de RMV con catalizador comercial a diferentes velocidades espaciales volumétricas, relativas a metano. ($T_R = 750^\circ C$, $F_T = 113,5 mLmin^{-1}$)	72
Figura 20. Barrido de temperatura para sólidos con 5, 10 y 15% de Ni soportado sobre $NiAl_2O_4$, calcinados a $500^\circ C$. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$)	76

Figura 21. Actividad catalítica de los sólidos con 5, 10 y 15% de Ni soportado sobre NiAl ₂ O ₄ , calcinados a 500° C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$, $T_R = 700^\circ C$).....	77
Figura 22. Barrido de temperatura para catalizadores de Ni soportado sobre espinelas modificadas con metales nobles, calcinados a 500°C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$).....	79
Figura 23. Actividad catalítica de los sólidos de 5% Ni soportado sobre espinelas con metales nobles, calcinados a 500° C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$, $T_R = 700^\circ C$).....	80
Figura 24. Barrido de temperatura para catalizadores de Ni soportado sobre espinelas modificadas con Ga, calcinados a 500°C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$).....	82
Figura 25. Actividad catalítica de los sólidos de 5% Ni soportado sobre espinelas modificadas con Ga, calcinados a 500° C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$, $T_R = 700^\circ C$)	83
Figura 26. Análisis termogravimétrico del catalizador 5%Ni/NiAl ₂ O ₄ luego de la reacción de RMV a 700° C.	86
Figura 27. Análisis termogravimétrico del catalizador 15%Ni/NiAl ₂ O ₄ luego de la reacción de RMV a 700° C.	87

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición típica del Gas Natural [8].	7
Tabla 2. Composición del Gas Natural por región, en porcentaje molar [9].	7
Tabla 3. Propiedades Físicas del Hidrógeno gaseoso (H ₂) [15].	15
Tabla 4. Ejemplos de químicos obtenidos a partir de Gas de Síntesis [8].	21
Tabla 5. Condiciones de trabajo del cromatógrafo.	51
Tabla 6. Condiciones de trabajo para la reacción de reformado de metano con vapor...	52
Tabla 7. Comparación de ángulos característicos de las espinelas modificadas con los patrones de NiAl ₂ O ₄ , NiGa ₂ O ₄	58
Tabla 8. Propiedades periódicas de los cationes metálicos que conforman las espinelas modificadas. [43]	59
Tabla 9. Diámetros de partículas promedio de las fases presentes en los sólidos tipo espinela modificados, calcinados a 900° C.	63
Tabla 10. Área específica de las espinelas modificadas, calcinados a 900° C.	65
Tabla 11. Área superficial de los promotores catalíticos soportados sobre espinelas, calcinados a 500° C.	66
Tabla 12. Comparación de las relaciones molares experimentales del catalizador comercial (promedio de las primeras 5 h de reacción), con valores teóricos.	74

Tabla 13. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción SMR para la serie de sólidos de Ni soportado sobre NiAl_2O_4	78
Tabla 14. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción RMV para los catalizadores modificados con metales nobles, calcinados a 500°C	80
Tabla 15. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción SMR para los catalizadores modificados con Ga, calcinados a 500°C	83
Tabla 16. Análisis termogravimétrico del carbón formado en las series de catalizadores soportados modificados, utilizados en la reacción de RMV.	87

I. Introducción

En la actualidad, el petróleo constituye la fuente energética principal de la mayoría de los países industrializados, especialmente en el área de transporte. Entre los inconvenientes que conlleva su uso, se encuentra el hecho de que es un recurso no renovable, y de gran impacto ambiental, ya que al utilizar este tipo de materia fósil se desprenden gases de efecto invernadero que contribuyen con el cambio climático, entre otros efectos al medio ambiente.

Para solventar este problema, se han investigado fuentes de energía alternativas, y últimamente ha surgido como opción favorable, el hidrógeno. Su principal ventaja es que su combustión produce sólo agua, lo que significa que no emite gases de efecto invernadero, haciéndolo particularmente apropiado como vector energético para sustituir a los combustibles fósiles.

El Hidrógeno no sólo puede ser utilizado como combustible, ya que debido a sus propiedades como fuente alterna de energía puede ser usado para alimentar dispositivos de conversión de energía, como lo son las celdas de combustible, que utilizan un proceso más eficiente que la combustión.

Además de fuente energética, el hidrógeno posee muchas aplicaciones en el área industrial, siendo una de la más importante su uso como reactivo en la síntesis de amoníaco, polímeros, metanol, entre otros. También es utilizado en el refinado de petróleo, en procesos metalúrgicos, en el craqueo o desintegración de derivados del crudo, en la síntesis de vitaminas y fármacos, y como combustible de cohetes espaciales. Una aplicación de gran importancia es su utilización en los procesos de hidrodesulfuración e hidrodesmetalización para el mejoramiento de crudos pesados, abundantes en nuestro país.

Sin embargo, el hidrógeno no es un combustible primario por lo que debe ser producido a partir de otra materia prima. Por esto, existe un área de la investigación

científica dedicada al estudio de vías favorables para obtener hidrógeno a pequeña y a gran escala, que promuevan la sustentabilidad económica en el uso del mismo.

En la actualidad destacan dos tendencias asociadas a la producción de hidrógeno, una involucra la energía eléctrica, y la otra es un proceso industrial basado en el gas natural. Por un lado, se ha planteado un mecanismo que relaciona la producción en ambos sentidos de la energía eléctrica y del hidrógeno. Esta relación electricidad-hidrógeno permite solventar el inconveniente de la electricidad de no poder ser almacenada eficientemente. Entonces se utiliza un método electrolítico como la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno y se lleva a cabo su posterior almacenamiento. Luego, este puede ser utilizado en periodos de mayor demanda energética, mediante el proceso de combustión directa, en pilas de combustible para generar electricidad de nuevo, o en cualquier proceso industrial que lo requiera.

La otra vertiente comprende el proceso más empleado a nivel industrial para producir hidrógeno en grandes cantidades, y se basa en el reformado de gas natural, el cual tiene un contenido muy alto de metano. Este proceso se basa en el tratamiento del gas con vapor de agua en presencia de un catalizador, y está precedido de la eliminación del azufre presente en el gas natural en forma de H_2S por medio de absorción con metilamina y por fijación en adsorbentes sólidos.

Dada la existencia de grandes reservas de gas en el país, la producción de hidrógeno a partir de GN representa un campo importante para la investigación científica en Venezuela, ya que nuestro país se ubica en el octavo lugar en el mundo en cuanto a reservas probadas, y el primero de Latinoamérica [1].

Los estudios en el área de catálisis heterogénea han llevado al diseño y desarrollo a nivel de laboratorio, de catalizadores sólidos que permitan optimizar el proceso de reformado de gas natural para conseguir altos rendimientos de hidrógeno a escala industrial. En este sentido, los catalizadores más utilizados en el reformado de gas natural contienen níquel en su estructura, y están soportados en diversos sólidos

inorgánicos que modifican su actividad catalítica. Otros metales que catalizan la reacción son metales nobles, tales como el rodio, paladio, rutenio e iridio, pero debido a su poca abundancia y altos costos, se utilizan en menor proporción o como promotores.

Actualmente, se están desarrollando sistemas catalíticos mediante el uso de precursores tales como los óxidos tipo espinelas para formar los catalizadores de Ni; estudios recientes muestran que su actividad en la reacción de reformado mejora al ser modificados mediante la sustitución parcial del Ni por metales como Rh, Ru y Pd, los cuales contribuyen a disminuir la formación de carbón en el lecho catalítico, que causa un efecto de desactivación del catalizador.

En el presente trabajo se sintetizaron óxidos máxicos tipo espinelas modificadas, utilizando una ruta de síntesis vía sol-gel, con la finalidad de obtener estructuras donde el metal activo (Ni), forma parte de la red cristalina de la espinela, la cual, al colapsar por la reducción del óxido, genera que las partículas de Ni queden homogéneamente dispersas en la superficie del soporte generado in situ, produciendo tamaños de partículas en la escala nanométrica. De este modo se aumenta la dispersión de los sitios activos, dando lugar a catalizadores con mejor desempeño en el proceso de reformado de metano.

II. Revisión Bibliográfica

II.1. Gas natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos parafínicos que incluye el metano, en mayor proporción y otros hidrocarburos en proporciones menores y decrecientes. Este se ubica dentro de las fuentes energéticas no renovables y es considerado como el combustible fósil más limpio y por lo tanto más amigable al ambiente. Es un recurso versátil, bien sea como energético o como insumo petroquímico y siderúrgico, de allí su importancia dentro de la matriz energética mundial [2].

II.1.1. Formación del gas natural

El gas natural es de naturaleza fósil, lo que significa que proviene de los restos de plantas, animales y microorganismos que vivieron hace millones de años. La teoría más aceptada para el origen de los combustibles fósiles señala que estos se forman cuando la materia prima es comprimida bajo tierra a altas presiones por un periodo largo de tiempo. Esta compresión combinada con altas temperaturas y una gran profundidad bajo tierra produce el rompimiento de los enlaces carbono-carbono dando lugar a moléculas orgánicas de estructura simple, como el metano [3].

El gas natural se puede localizar ya sea como gas natural asociado, cuando está acompañado de petróleo o como gas natural no asociado cuando se encuentra sólo en la naturaleza [4]. Como la temperatura aumenta a medida que se penetra en la corteza terrestre, también lo hace la formación de gas natural. Para regiones de baja temperatura se produce más petróleo en comparación con gas natural, y a altas temperaturas la cantidad de gas natural es mayor que la de petróleo llegando a zonas donde el metano es casi puro [3].

También, el metano se puede formar por medio de la acción de pequeños microorganismos que transforman la materia orgánica dividiéndola en moléculas de

menor tamaño. Este tipo de metano se denomina como metano biogénico y los microorganismos que lo producen se pueden encontrar comúnmente en zonas cercanas a la superficie terrestre donde hay ausencia de oxígeno, aunque también en los intestinos de muchos animales, incluyendo los humanos. Normalmente el metano formado bajo estas condiciones se encuentra cerca de la superficie y es liberado a la atmosfera, pero en ciertas circunstancias pueden formarse depósitos de gas natural que queda atrapado bajo la corteza terrestre [3].

Debido a su baja densidad, al formarse el gas natural tiende a subir hacia la superficie, atravesando rocas sueltas y disipándose en el aire. Pero en algunos casos una gran cantidad de metano se consigue con formaciones geológicas específicas que crean trampas de gas natural, dando lugar a los yacimientos con rocas sedimentarias porosas con una capa impermeable más densa encima [3]. La disposición más común de un yacimiento de gas natural se puede observar en la Figura 1.

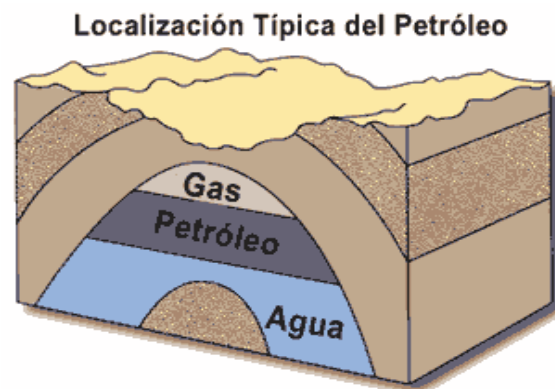


Figura 1. Representación gráfica de un yacimiento de gas natural asociado al petróleo, bajo la superficie terrestre [5].

II.1.2. Características y composición del gas natural.

El gas natural es inodoro, incoloro e insípido en su forma pura, pero tiene propiedades de combustible y cuando se quema genera gran cantidad de energía con pocas emisiones de residuos en comparación con otras fuentes energéticas fósiles. A diferencia de otros combustibles, el gas natural se quema de forma limpia y emite niveles más bajos de sustancias potencialmente dañinas al aire [3].

El principal componente del gas natural es el metano, pero también contiene otros hidrocarburos gaseosos ligeros como el etano, el propano, el butano y otras fracciones más pesadas como el pentano, el hexano y el heptano [4]. Además, puede contener pequeñas cantidades de gases no combustibles como el anhídrido carbónico (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), nitrógeno (N_2), helio (He) y argón (Ar). Estos gases se consideran impurezas, y aunque no se queman disminuyen ligeramente la capacidad de combustión de los hidrocarburos componentes del gas natural [6].

Para poder ser usado en la industria el gas natural es tratado para separar sus impurezas y generar una composición mayoritaria en metano. Frecuentemente dichas impurezas gaseosas tienen aplicabilidad en otras áreas de trabajo, como es el caso del helio, una especie muy rara de conseguir en la naturaleza de forma aislada, y cuya fuente primaria en el mercado es el gas natural [6]. En la Tabla 1 se puede observar los rangos de composición típica del gas natural, la cual puede variar dependiendo de la naturaleza y la zona de extracción del mismo.

Tabla 1. Composición típica del Gas Natural [8].

Componente	Fórmula	Composición (% V.)
Metano	CH ₄	70-90%
Etano	C ₂ H ₆	0-20%
Propano	C ₃ H ₈	0-20%
Butano	C ₄ H ₁₀	0-20%
Pentano ⁺	C ₅ H ₁₂ ⁺	0-10%
Dióxido de Carbono	CO ₂	0-8%
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S	0-5%
Nitrógeno	N ₂	0-5%
Helio	He	trazas

Pentano⁺: se incluye pentano y otros hidrocarburos con alto peso molecular, incluyendo benceno y tolueno

La Tabla 2 muestra la variabilidad en la composición del gas natural dependiendo de su procedencia.

Tabla 2. Composición del Gas Natural por región, en porcentaje molar [9].

Región	Metano	Etano	Propano	H ₂ S	CO ₂
E.E.U.U./California	88,7	7,0	1,9	-	0,6
Canadá/Alberta	91,0	2,0	0,9	-	-
Venezuela	82,0	10,0	3,7	-	0,2
Nueva Zelanda	44,2	11,6 (C ₂ -C ₆)	-	-	44,2
Irak	55,7	21,9	6,5	7,3	3,0
Libia	62,0	14,4	11,0	-	1,1
Reino Unido/Hewett	92,6	3,6	0,9	-	-
Rusia/Urengoy	85,3	5,8	5,3	-	0,4

De acuerdo a la proporción de los gases secundarios que acompañan al metano en su composición, el gas natural se clasifica como:

- **Gas pobre o seco:** formado por metano (C_1) y etano (C_2), con mínima o nula cantidad de hidrocarburos líquidos y no hace referencia a la posible presencia de agua en el sistema.
- **Gas rico o húmedo:** contiene cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos, como (C_3^+), de aproximadamente 3,0 GPM (galones por 1000 pies cúbicos en condiciones normales).
- **Gas agrio o ácido:** contiene proporciones apreciables de sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) y otros componentes ácidos (COS , CS_2 , mercaptanos, entre otros)
- **Gas dulce:** en su composición se encuentran cantidades de H_2S de 4 ppm, v. (partes por millón, por volumen). Según la Gas Processors Suppliers Association (GPSA) el gas natural apto para el transporte por tuberías contiene menos de 4 ppm, v. de H_2S , menos del 3% de CO_2 ; y 6-7 libras de agua por millón de pies cúbicos en condiciones normales (pcn) [7].

II.1.3. El gas natural en el mundo y en Venezuela.

La utilización del gas natural para el desarrollo de un país involucra no sólo el gas natural en sí, también comprende los líquidos de ese gas natural, tales como el gas licuado de petróleo (GLP), etano y otros como el hexano [4].

Las aplicaciones del gas natural varían entre el uso como combustible o como insumo. Como combustible su uso generalizado es en centrales térmicas generadoras de electricidad. El otro uso es en las industrias que lo emplean

quemándolo en hornos de acuerdo a sus propias necesidades. En general, el gas natural como fuente de calor cubre un amplio campo de aplicación, desplazando al petróleo y al carbón con ventajas económicas y ambientales [4].

Debido a su eficiencia térmica, el gas natural puede ser utilizado para la generación de vapor de agua en las calderas, así como la sustitución del mismo vapor como medio de calentamiento [4].

Por su parte, el uso como insumo destaca una aplicación primaria en la industria de la siderurgia, para la obtención de hierro esponja y la posterior producción de acero [4].

Para países como Venezuela, México y Argentina, que poseen industria siderúrgica, el uso del gas natural para la producción de acero tiene gran importancia, hasta el punto que el consumo de este recurso natural alcanza en algunos casos entre el 40 y 45% del consumo neto por nación [4].

En la industria petroquímica, el gas de síntesis originado de metano también se puede utilizar para producir derivados orgánicos como etanol, metanol, amoníaco, además de otros productos químicos como urea, etileno, polietileno, etilenglicol, nitrato de amonio, entre otros [4]. En la Figura 2 se muestra un esquema general que resume los diferentes usos que se le pueden dar al gas natural, tal como se explicó anteriormente.

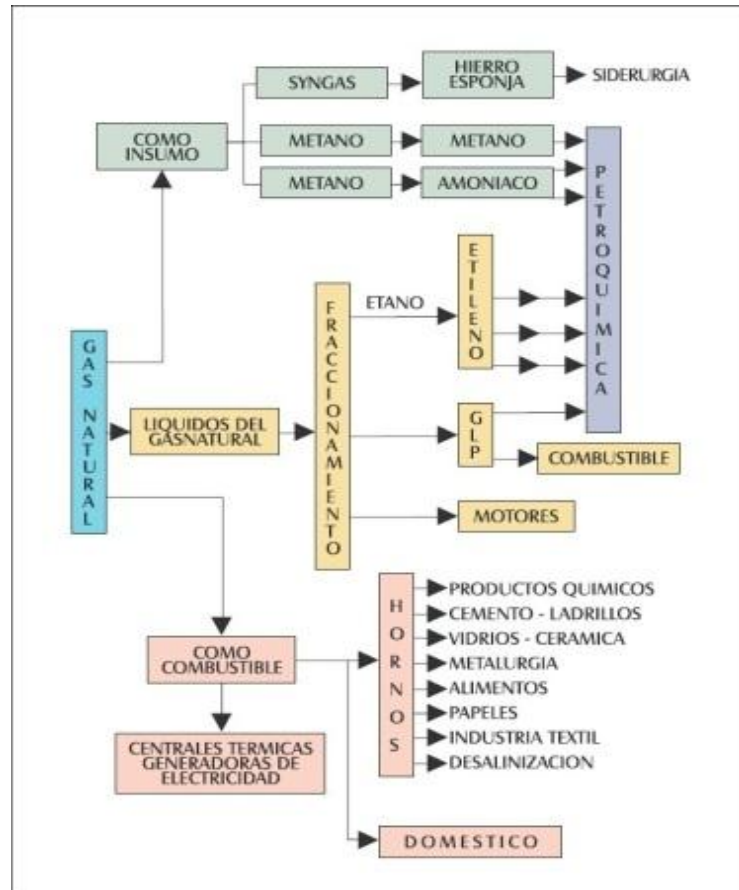


Figura 2. Esquema de los usos del gas natural en la industrial en general [4].

En la Figura 3 se representa un gráfico del porcentaje de consumo mundial correspondiente a las diferentes fuentes de energía utilizadas durante el año 2012. Se puede evidenciar la predominancia del petróleo como combustible fósil principal, seguido de cerca por el carbón. El gas natural se ubica en el tercer puesto de esta clasificación con un 23,9% del consumo total de energía en el planeta, lo que indica la importancia económica lograda en los últimos tiempos por este recurso natural [8].

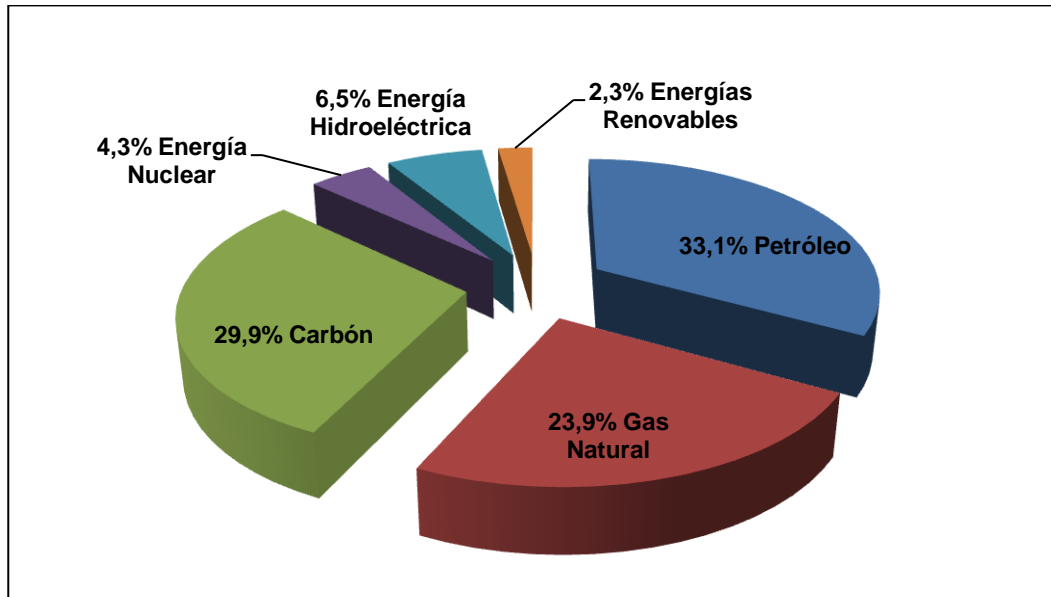


Figura 3. Porcentaje de consumo mundial de energía para el año 2012 [8].

Según lo reportado por la BP Statistical Review of World Energy del año 2012, se pueden dividir las diferentes regiones del mundo según la cantidad de gas natural que se encuentran en sus reservas probadas, tal como se refleja en la Figura 4, las reservas totales probadas de gas natural corresponden a 187,3 trillones de metros cúbicos, de los cuales la mayoría se ubican en la zona de Oriente Medio con 80,5 trillones de metros cúbicos [8].

Según la Figura 4, Latinoamérica se ubica en la última posición en cuanto a las reservas probadas, representando el 4,1% del total mundial. Pero de este porcentaje la mayoría de las reservas corresponde a las de Venezuela con 5,6 trillones de metros cúbicos, de los 7,6 probados que existen en Latinoamérica [8]. Esto supone potencialidades económicas y energéticas en el futuro de la nación, si se impulsa el desarrollo tecnológico e industrial en los años venideros.

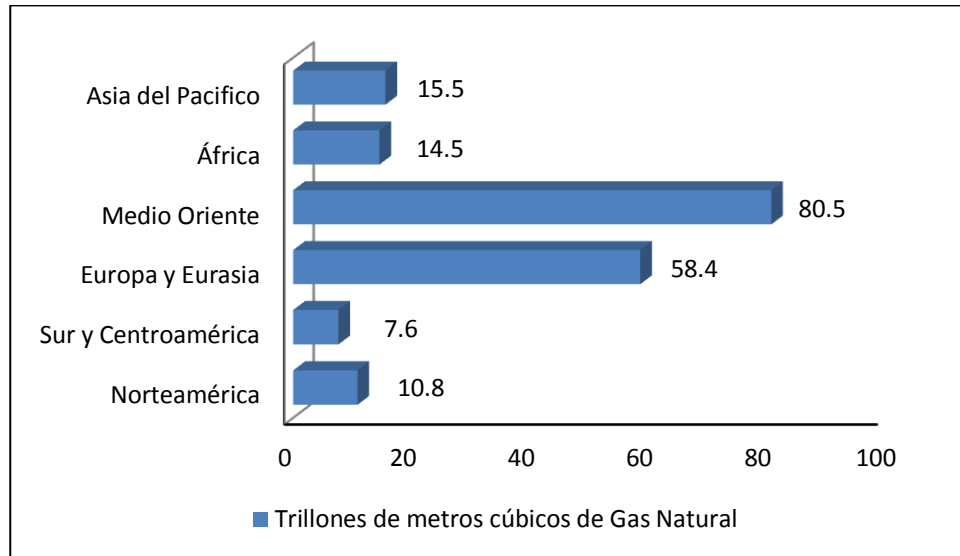


Figura 4. Reservas Probadas Mundiales de Gas Natural [8].

En Venezuela se cuenta actualmente con grandes reservas de gas natural, ubicándonos como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas, y el primero de Latinoamérica. La mayoría de las reservas están ubicadas al norte y noroeste del territorio nacional, en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, abarcando una extensión de más de 500 mil kilómetros cuadrados [1].

En la Figura 5 se representa la distribución porcentual de las reservas de gas natural en Venezuela, de acuerdo a las regiones del país donde estas se ubican. La zona Oriental contiene la mayoría de las reservas convirtiéndose en una de las zonas más importantes a la hora de tomar en cuenta la inversión para la producción del gas natural en Venezuela. Por otra parte, es de vital importancia resaltar que el 90,8% de estas reservas probadas de gas natural corresponden a gas asociado al petróleo, y sólo el 9,2% al gas no asociado [1]. Esto supone una razón más para impulsar la investigación científica en el área petroquímica, involucrando el campo de la extracción, producción y procesamiento del gas natural.

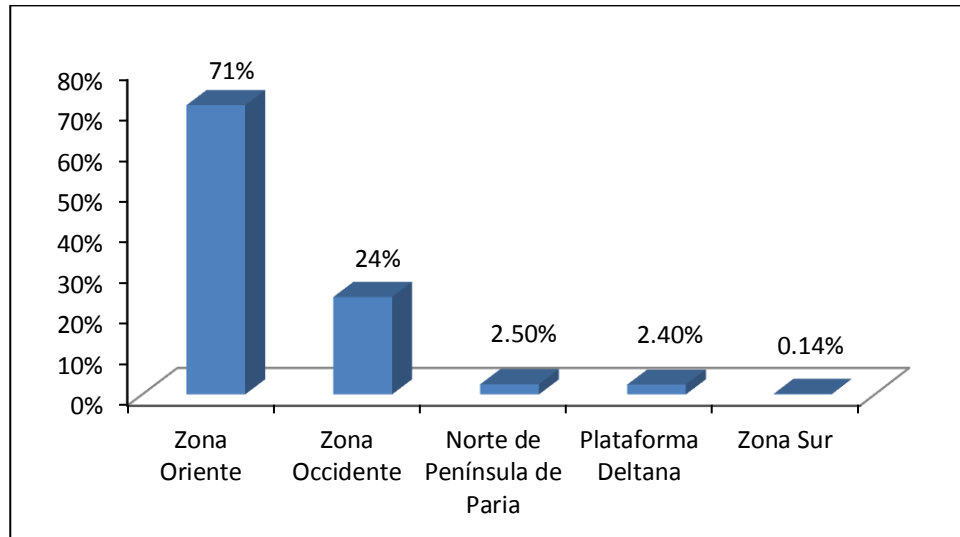


Figura 5. Distribución geográfica de las reservas probadas de gas natural en Venezuela [1].

II.2. Hidrógeno molecular y gas de síntesis en el campo energético y petroquímico.

El amplio uso de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural en la actualidad conlleva una importante desventaja a nivel ambiental, a pesar del alto rendimiento que estas muestran. Cuando se queman estos combustibles son liberados al ambiente gases que producen el efecto invernadero, entre los cuales el más importante es el dióxido de carbono; generando consecuencias al medio ambiente a mediano y largo plazo, tal como se ha demostrado con la presencia del calentamiento global y el cambio climático en los tiempos actuales.

Otra desventaja de los combustibles fósiles implica el hecho que son recursos no renovables, es decir, que existe un tiempo en el cual se agotarán. Esto supone un problema económico, debido a la posible carencia de fuentes energéticas en el futuro próximo.

Para evitar estos inconvenientes, actualmente se lleva a cabo investigación para desarrollar nuevas formas de energía limpia, económica y eficiente que pueda competir y, eventualmente reemplazar los combustibles fósiles. Dos de estas nuevas fuentes son el hidrógeno molecular, y el gas de síntesis.

El hidrógeno molecular y el gas de síntesis son indispensables en la industria química, energética y del petróleo. Son los bloques principales de estas industrias, ya que sirven de materia prima para la producción de químicos como metanol y amoníaco. El hidrógeno se utiliza en las refinerías para producir combustibles limpios para el transporte [9].

En el campo energético, los avances llevados a cabo recientemente en combustibles de celda de hidrógeno han generado la necesidad de convertir los combustibles convencionales como carbón y gas natural en hidrógeno molecular puro o gas de síntesis para lograr una mayor eficiencia energética en el futuro [9].

II.2.1. Hidrógeno, características y propiedades.

Aunque es abundante como elemento, el hidrógeno se combina fácilmente con otras especies como el oxígeno y carbono, y se encuentra casi siempre formando parte de otra sustancia, tal como el agua, los hidrocarburos, o los alcoholes, entre otros. También se puede encontrar en las plantas y animales, que conforman la biomasa del planeta [10].

El hidrógeno molecular está unido por fuerzas intermoleculares débiles, y su temperatura se incrementa cuando el gas se expande a temperatura ambiente, debido a que a estas temperaturas las fuerzas de repulsión son más fuertes que las de atracción entre moléculas [11].

En la Tabla 3 se muestran algunas de las propiedades físicas del hidrógeno gaseoso, las cuales le proporcionan su capacidad para ser utilizado como un combustible.

Tabla 3. Propiedades Físicas del Hidrógeno gaseoso (H₂) [15].

Peso Molecular	2,02 kg/kmol
Punto de Ebullición normal	20,268 K a 101,325 kPa
Capacidad calorífica del gas a presión constante (0–1 bar a 25 °C)	28,97 kJ/(kmol K)
Conductividad térmica del gas	0,171 W/(m K) a 273 K
Densidad real del gas	0,089 kg/m ³ a 273,15 K y 1,013 bar
Temperatura crítica	-240,02 °C
Presión crítica	12,93 bar
Rango de inflamabilidad	4,1%-95% en Aire; 5%-95% en Oxígeno

El hidrógeno está llamado a convertirse en el combustible del futuro, ya que posee características que deben tomarse en cuenta como posibles ventajas en comparación con otras fuentes energéticas. Se quema rápidamente, y puede liberar una gran cantidad de energía por unidad de masa. Una unidad de masa de hidrógeno puede liberar aproximadamente 3 veces más calor de lo que lo hace una unidad de masa de gasolina. Además, el hidrógeno puede ser usado para alimentar dispositivos de conversión de energía, como lo son las celdas de combustible, que utilizan un proceso más eficiente que la combustión [12].

Por otro lado, existen actualmente algunas desventajas técnicas de su uso, que deben ser superadas, tales como:

- Siendo una fuente energética secundaria, se necesita invertir energía externa para producir y explotar el potencial del hidrógeno, a diferencia de combustibles

como el gas natural y el petróleo, que aportan su energía interna en sus propios procesos de tratamiento.

- Debido a sus propiedades de fácil inflamabilidad y difusión en el ambiente, requiere de tuberías e infraestructuras especialmente diseñadas.
- Como combustible para automóviles, se hace difícil su almacenamiento dentro del vehículo para proveer cantidades suficientes que permitan el óptimo rendimiento del mismo [12].

En la Figura 6 se puede observar la comparación de la densidad energética del hidrógeno frente a otras fuentes de energía. Se puede inferir cómo su baja densidad supone una desventaja desde el punto de vista de cantidades de almacenamiento de combustible necesario, en comparación con otras fuentes energéticas como el gas natural y el petróleo.

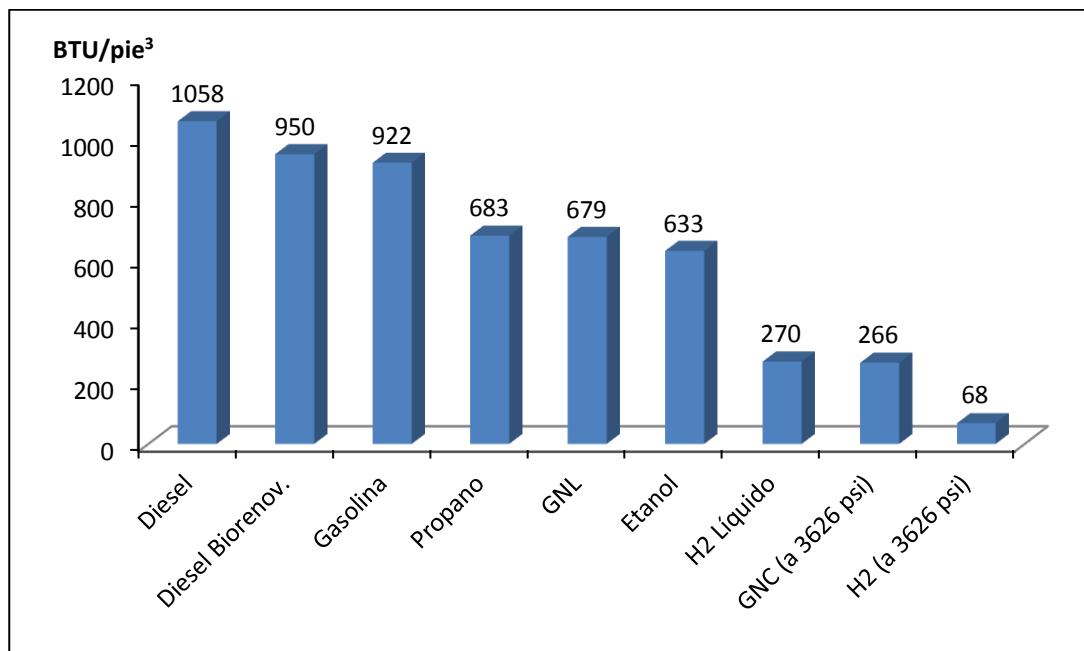


Figura 6. Densidad energética de diferentes combustibles [12].

II.2.2. Usos del Hidrógeno.

Además de combustible, el hidrógeno se utiliza en muchos procesos industriales tanto en la industria química, como en la producción de vidrio, en el procesamiento de petróleo y en procesos metalúrgicos. En el área electrónica se usa para reducir el tetracloruro de silicio en silicio, el cual es necesario para el procesamiento de semiconductores [13].

En la industria, el hidrógeno se utiliza mayormente como reactivo para la síntesis de amoníaco, metanol, polímeros, peróxido de hidrógeno y solventes. En el procesamiento de petróleo, se usa para remover el azufre (hidrodesulfuración) como impureza del crudo; también, combinado catalíticamente con otras sustancias sirve para la remoción de metales (hidrodesmetalización) y para el craqueo o transformación de compuestos pesados e insaturados, en especies más ligeras y estables (hidrocraqueo) [14].

En metalurgia, el hidrógeno se emplea para remover el oxígeno del recocido, la sinterización y las soldaduras de hornos [13]. También se mezcla con gases inertes para obtener atmósferas reductoras en el tratado térmico de acero; y como soldadura [14]. En reactores nucleares, el agua se disocia bajo el flujo de neutrones y el hidrógeno es usado para remover el oxígeno e impedir la posible corrosión que este pueda causar [13]. Bajo este mismo principio se utiliza en grandes cantidades para purificar gases como el argón, que contienen trazas de oxígeno, produciendo agua en el proceso [14].

La industria aeroespacial, por su parte emplea el uso significativo del hidrógeno como combustible; hidrógeno y oxígeno líquidos funcionan como propulsores de muchos cohetes espaciales [13].

La industria farmacéutica lo utiliza para manufacturar vitaminas y otros fármacos. Además es empleado como hidrogenante de ácidos grasos insaturados en aceites

vegetales y animales, para la producción de alimentos como margarina y otros productos comestibles [14].

II.2.3. Tecnologías de producción del Hidrógeno.

Debido a las múltiples aplicaciones que muestra el hidrógeno gaseoso, y a su potencial capacidad como combustible limpio en el futuro, últimamente se han desarrollado diferentes tecnologías para la producción de este compuesto.

El hidrógeno puede producirse en instalaciones grandes (producción centralizada, localizada a 80-500 km del punto de uso); medianas (producción semi-centralizada, a 40-160 km del punto de uso); y pequeñas (producción distribuida, situada cerca o en el punto de uso del hidrógeno) [10].

Cada uno de estos tipos de producción juega un papel fundamental en la evolución a largo plazo del uso del hidrógeno como portador de energía. Los diversos recursos y procesos utilizados en la producción de hidrógeno pueden ser convenientes a una o más de estas escalas de producción. Por ejemplo, existen instalaciones de producción de hidrógeno a gran escala dentro o cerca de las refinerías de petróleo ya que este se utiliza diversamente en el procesamiento del crudo. Así se logra abaratamiento del transporte de este gas hacia la planta principal [10].

Las tecnologías de producción de hidrógeno desarrolladas hasta ahora pueden ser clasificadas como procesos térmicos, fotolíticos y electrolíticos, según la naturaleza de la energía invertida en el proceso [15].

II.2.3.1. Procesos térmicos y catalíticos.

Estos procesos térmicos utilizan la energía de diferentes recursos, tales como gas natural, carbón, o biomasa, para obtener el hidrógeno, que forma parte de su estructura molecular. También existen otros procesos donde el calor, conjuntamente

con ciclos cerrados produce hidrógeno a partir de materias primas como el agua. Estos se denominan “procesos termoquímicos” [10].

En relación a los procesos catalíticos, se mencionan:

- Reformado de gas natural: el gas natural contiene metano (CH_4), como componente principal, el cual puede ser convertido en H_2 mediante un proceso a altas temperaturas catalizado heterogéneamente.
- Gasificación de carbón: es un método que puede producir energía, combustibles líquidos, químicos e hidrógeno. Consiste en hacer reaccionar el carbón con oxígeno (O_2) y vapor de agua a altas temperaturas y presiones.
- Gasificación de Biomasa: la biomasa se convierte en una mezcla de gases donde está presente el hidrógeno, aplicando calor bajo presión en presencia de vapor de agua y una cantidad reducida de O_2 .
- Reformado de combustibles líquidos renovables: etanol, bio-aceites y otros combustibles líquidos pueden ser reformados con vapor a altas temperaturas en presencia de un catalizador, generando una mezcla de H_2 y CO .

Procesos termoquímicos:

- Termólisis del agua a altas temperaturas: se inducen una serie de reacciones químicas en el agua, a temperaturas entre 500 y 2000 °C, produciéndose hidrógeno [16].

II.2.3.2. Procesos electrolíticos.

Los procesos electrolíticos utilizan electricidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, en una unidad denominada electrolizador, el cual consiste de un ánodo y un cátodo unidos por un electrolito, donde al aplicarse una diferencia de

potencial, se logra una reacción de oxidación-reducción. El hidrógeno producido vía electrólisis puede resultar de un proceso donde no se emiten gases de efecto invernadero (como el CO₂), dependiendo de la fuente de la energía eléctrica utilizada [16].

II.2.3.3. Procesos fotolíticos.

Los procesos fotolíticos usan la energía solar para separar en oxígeno e hidrógeno molecular el agua. Este tipo de procesos están en etapas muy tempranas de desarrollo pero ofrecen un cierto potencial a largo plazo para la producción sostenible de hidrógeno con bajo impacto en el medio ambiente. Existen dos tipos de procesos fotolíticos:

- Fotólisis electroquímica del agua.
- Fotólisis biológica del agua [16].

II.3. Procesos de conversión de metano para la producción de gas de síntesis e Hidrógeno.

Gas de síntesis es el nombre que se le da a una mezcla gaseosa que contiene cantidades variables de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂), generada por la gasificación de materiales que contienen carbono en su composición química, como el gas natural, residuos petrolíferos, carbón, y biomasa. El gas de síntesis es usado principalmente como un intermediario en la producción de hidrocarburos mediante diferentes procesos, entre ellos el proceso Fischer-Tropsch [17].

La versatilidad del gas de síntesis como materia prima para la producción de diferentes compuestos químicos a nivel industrial, le da gran relevancia dentro del panorama económico, y lo coloca a la par del hidrógeno gaseoso en el campo de la

tecnología química. En la Tabla 4 se reflejan algunos de los productos que se pueden obtener a partir del gas de síntesis.

El reformado o conversión de metano es el proceso más ampliamente utilizado para la producción de gas de síntesis a partir de este hidrocarburo. Normalmente se lleva a cabo por una o más de las siguientes vías: reformado con vapor de agua, reformado seco (con CO₂), oxidación parcial (reformado mejorado con oxígeno), entre otros [18].

Existen dos rutas convencionales para la conversión del metano a hidrocarburos superiores, estas son la conversión no catalítica, y la conversión catalítica (directa e indirecta).

Tabla 4. Ejemplos de químicos obtenidos a partir de Gas de Síntesis [8].

Material de Partida	Tipo de Reacción	Producto
Gas de Síntesis (CO + H ₂)	Hidroformilación	Aldehídos
	Síntesis orgánica	Hidroquinona
	Homologación	Alcohol Etilico
	Carbonilación	Ácido Acético
	Fischer-Tropsch	Etileno
	Fischer-Tropsch	Parafinas
	Síntesis de glicol	Etilenglicol

II.3.1. Conversión Directa.

En este tipo de procesos la conversión se consigue en un solo paso de reacción por lo que se evita un costo adicional por la formación de un intermediario. Aunque se esperaría mayores ventajas frente al método indirecto, las conversiones a productos de mayor valor agregado son bajas. Las conversiones directas más comunes se resumen en: [19]

- Conversión directa de metano con oxígeno (O₂).
- Conversión directa vía clorometano.
- Conversión directa utilizando N₂O como co-reactante.
- Conversión directa vía acoplamiento alcano-alqueno.
- Conversión del metano a aromáticos sin oxidantes.

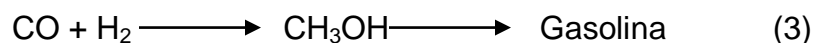
II.3.2. Conversión Indirecta.

Es un proceso compuesto por dos pasos, el primero consiste en la generación de gas de síntesis, el cuales transformado en el segundo paso, en productos de mayor valor agregado a través de procesos específicos [20].

- **Síntesis Fischer-Tropsch (SFT):** en este proceso se producen parafinas, olefinas y alcoholes con ayuda de catalizadores de metales de transición del grupo VII de la tabla periódica, soportados. La reacción generalizada se expresa en la reacción (2).



- **Proceso Metanol a Gasolina (MTG):** es un método donde se obtienen metanol en una primera fase, y posteriormente gasolina. Se usan catalizadores soportados de Cu/ZnO para la generación del metanol y luego emplea zeolitas tipo ZSM-5 para producir la gasolina. En la reacción (3) se refleja una simplificación del proceso.



Además, se tienen otros procesos de conversión indirecta, igualmente importantes, como son:

- Oxidación parcial no catalítica del metano (POM-NC)
- Oxidación parcial catalítica de metano (POM)
- Reformado autotérmico de metano. (ATR)
- Reformado seco de metano o reformado con Dióxido de Carbono.
- Reformado combinado de metano (CRM)
- Reformado de metano con vapor (RMV o SMR, por sus siglas en inglés)

II.4. Conversión catalítica del gas natural. Reformado de Metano con vapor de H₂O (RMV).

El reformado de metano con vapor es un proceso catalítico que involucra una reacción entre el gas natural u otros hidrocarburos ligeros, y vapor de agua. El reformado con vapor es el método de referencia que ha sido utilizado en las últimas décadas para la producción de hidrógeno. Es un proceso continuo que involucra la formación de monóxido de carbono e hidrógeno, en una mezcla también conocida como gas de síntesis [17].

En la reacción (4) se muestra que el proceso es un equilibrio, y de forma endotérmica, por lo que requieren altas temperaturas (superior a 800 °C) y bajas presiones para que se lleve a cabo la transformación química del metano en gas de síntesis [18].

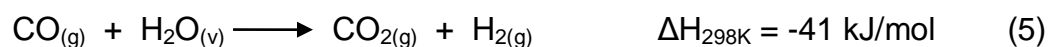


En la industria, el proceso completo de reformado del gas natural consiste, en un primer paso en la desulfuración de la materia prima utilizando carbón activado con posteriores lavados cáusticos y acuosos. Aunque otro procedimiento utilizado consiste en reducir los tioles a H₂S y olefinas trabajando con altas presiones y en presencia de catalizadores de Co/Mo o ZnO [21].

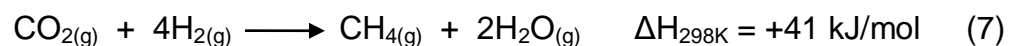
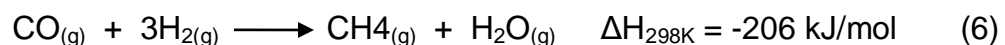
El segundo paso consiste en transformar los hidrocarburos más pesados en metano, óxidos de carbono, hidrógeno y vapor de agua utilizando una unidad de pre-reformado.

Es entonces, cuando la corriente purificada se mezcla con vapor de agua y se pasa por un catalizador a base de níquel dentro de un reactor a 400 psi y entre 730-845 °C. Los gases producidos son enfriados por la adición de una corriente de vapor a 370 °C [17].

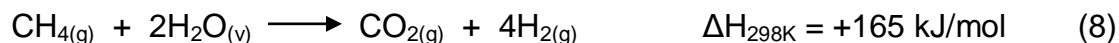
Es en este punto donde el monóxido de carbono reacciona con el vapor de agua para producir dióxido de carbono y más hidrógeno, en la reacción exotérmica denominada reacción de desplazamiento de agua o water gas shift reaction (WGSR) en inglés. La estequiometría de la reacción se muestra en (5).



El CO y CO₂ producidos también pueden ser reconvertidos en metano por la reacción inversa (6) y (7), tomando en cuenta cómo están favorecidas termodinámicamente. Por otro lado, al final del proceso también se puede eliminar el CO₂ mediante un proceso de lavado con amina.



Mediante este procedimiento industrial de reformado de metano, se puede entonces obtener hidrógeno de alta pureza (mayor a 99%). Mientras, se puede resumir el proceso químico en la reacción neta (8), donde la relación molar final entre H₂:CH₄ es de 4:1



II.4.1. Reacciones secundarias del reformado de metano con vapor.

II.4.1.1. Reacciones de formación de coque o carbón.

La presencia de hidrocarburos de alto peso molecular puede producir un efecto de deposición de carbón, el cual reduce la vida del catalizador y del reformador (reactor de reformado). La deposición de carbón implica la reacción de los hidrocarburos mediante cuatro diferentes mecanismos: [18]

- La reacción de Boudouard, como se observa en (9):



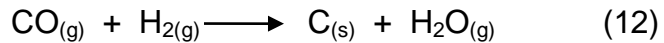
- La reacción de descomposición de metano, (10):



- Craqueo de hidrocarburos con alto peso molecular en presencia de vapor. Si el proceso ocurre a temperaturas mayores de 650 °C, se pueden formar olefinas que fácilmente polimerizan y se degradan para originar coque, como se puede observar en (11):



- Reacción de reducción con Hidrógeno (13)



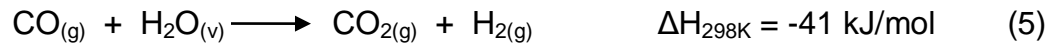
El catalizador de níquel utilizado tiene la capacidad de catalizar las reacciones (9) y (10). Eventualmente la formación del carbón puede llevar a la desactivación del catalizador y el crecimiento de depósitos de carbón que puede bloquear los tubos del reactor, y generar la formación de puntos calientes y caídas de presión en el mismo [18].

La formación de carbón a través de la reacción (9) está menos favorecida a medida que aumenta la temperatura, mientras que las reacciones (10) y (12) son endotérmicas por lo que se benefician a mayores temperaturas. Esto implica que el control de las condiciones de reacción es indispensable para evitar que el catalizador se desactive rápidamente y se bloquee el reactor [22].

La disminución de la formación de carbón es uno de los factores más importantes a controlar en la aplicación del reformado de metano con vapor en la industria. La termodinámica del proceso indica que las condiciones de reacción que favorecen la formación de carbón no se pueden evitar, sin embargo, se pueden adecuar para una eficaz minimización de este problema [22].

II.4.1.2. Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR)

La transformación de CO en presencia de vapor de agua se produce de acuerdo a la reacción (5), y este es un proceso ligeramente exotérmico. Supone una ventaja dentro del proceso de reformado de metano al aumentar la relación H_2/CH_4 en general, y también la relación H_2/CO cuando se desea aumentar la producción de hidrógeno [10].



La reacción está desfavorecida a altas temperaturas, como las usadas en la operación de reformado, lo que supone que para obtener una mayor conversión de CO es necesario aumentar la concentración de agua con el fin de desplazar el equilibrio, por el principio de Le Chatelier, o disminuir la temperatura en una etapa posterior a la unidad principal de reformado [10].

II.4.2. Catalizadores utilizados en la conversión de metano con vapor.

Desde el inicio de los estudios sistemáticos de la reacción de reformado de hidrocarburos con vapor de agua, se puso de manifiesto que los metales son los catalizadores más activos para esta reacción. Dentro de los metales destacan los del grupo VIII de la tabla periódica (grupos 8, 9 y 10 en la nomenclatura IUPAC).

Este grupo de elementos químicos además de ser el más activo para el proceso estudiado, incluye también la mejor resistencia frente a la oxidación con el vapor de agua. Así, si tenemos en cuenta tanto la actividad como la estabilidad del metal, y nos atenemos a criterios económicos, el níquel es el metal más adecuado, y por lo tanto el más empleado en los catalizadores comerciales de reformado de metano con vapor de agua.

Existen entonces, diferentes estudios para el reformado con vapor de agua que incluyen el uso de distintos metales tales como: Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Cu, Cr, Fe, Ag, Au, Sn. También se encuentran investigaciones con sistemas bimetálicos (Pt-Ni, Pd-Ni) y trimetálicos (Pt-Pd-Rh) [10].

Las condiciones de operación son bastante severas para un catalizador industrial debido a las altas temperaturas y presiones de vapor de agua, por lo cual son muy importantes las propiedades físicas del mismo. Debe tener resistencia física y

actividad elevadas. En la literatura se observa que los metales activos para el proceso están comúnmente soportados sobre distintos óxidos inorgánicos, tales como: Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , óxidos tipo espinelas como MgAl_2O_4 , óxidos con estructura de fluorita y perovskitas [10].

Los esfuerzos actuales de investigación están enfocados en el desarrollo de catalizadores para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad en un rango amplio de condiciones de operación en la reacción de reformado de metano con vapor. Aunque la formación de coque es el inconveniente más importante para los catalizadores sobre la base de Ni, su bajo costo y el funcionamiento a largo plazo justifican su investigación adicional.

II.4.2.1. Promotores catalíticos. Sólidos tipo espinela.

El término espinela data de la antigüedad y originalmente se refería a las gemas rojas empleadas en joyería. Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con la del propio mineral MgAl_2O_4 [23].

La fórmula general de las espinelas es AB_2X_4 , donde el anión X puede ser: O, S, Se, Te. Los iones A son generalmente cationes divalentes que ocupan sitios tetraédricos (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) y los iones B son cationes trivalentes en sitios octaédricos (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+}) [24]. La estructura cristalina de las espinelas fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915 y se basa en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de oxígenos, donde los huecos octaédricos y tetraédricos están parcialmente ocupados.

Una celda unitaria cristalográfica contiene 8 moléculas de AB_2O_4 , existen 8 átomos de A y 16 átomos de B que pueden ser ubicados dentro de la estructura de forma que los átomos A estén en las posiciones de coordinación tetraédricas, y los átomos B en las octaédricas. Este tipo de arreglo atómico se denomina “espinela normal”, y

como ejemplo se tienen las espinelas MAl_2O_4 (donde M: Ni, Mg, Fe, Co, Mn o Zn) [25].

En algunas otras espinelas los átomos A y B están dispuestos de forma distinta. En las 8 posiciones de coordinación tetraédricas se ubican 8 átomos B, mientras que en las posiciones octaédricas se localizan los 8 átomos A y los restantes 8 átomos B. Este tipo de estructura recibe el nombre de “espinela inversa”, y se denota con la nomenclatura $B(AB)O_4$. Ejemplos de espinelas inversas son $Fe(MgFe)O_4$ y $Zn(SnZn)O_4$.

Generalmente las espinelas no se forman con una estructura exacta del tipo normal o inversa, se pueden observar estructuras mixtas con diferentes grados de inversión. Esta diferencia del grado de inversión, junto a otros parámetros de red, origina que no todos los compuestos de la familia de las espinelas posean las mismas propiedades y el mismo comportamiento. Así, las espinelas pueden presentar propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y mecánicas, dependiendo de la naturaleza de los cationes que las componen. Debido a esto las aplicaciones y usos de este tipo de sólidos es muy diversa.

Una de las primeras aplicaciones de los materiales tipo espinela fue con finalidades decorativas. Algunos óxidos como $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ en su estado natural son transparentes con un elevado índice de refracción, y con una dureza sólo superada por el diamante y el corindón, por lo que son utilizados como gemas [23].

Por su bajo costo, su estructura cúbica y altos puntos de fusión el uso de algunas espinelas tuvo una expansión significativa durante la revolución industrial, formando parte del revestimiento de hornos industriales como materiales refractarios, debido a su alta resistencia a la temperatura y a la corrosión por parte de productos fundidos [23].

El crecimiento más importante en la explotación comercial de materiales con estructura tipo espinela desde la segunda guerra mundial, fue en el campo de la electrónica. En las Figuras 7 y 8 se muestran las diferencias estructurales entre los dos tipos de espinelas.

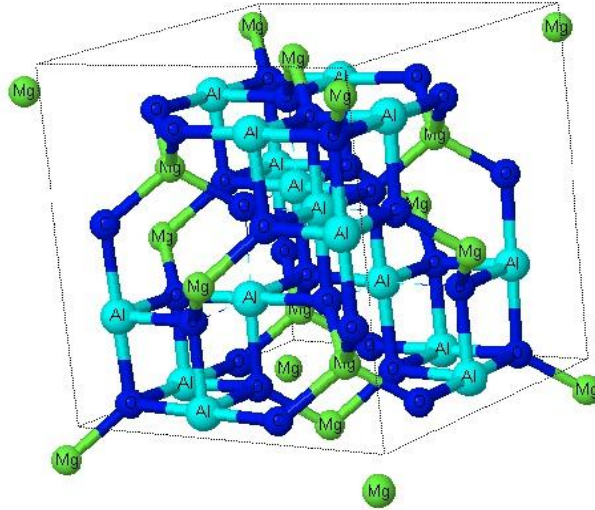


Figura 7. Celda unitaria de una espinela Normal (MgAl₂O₄) [24].

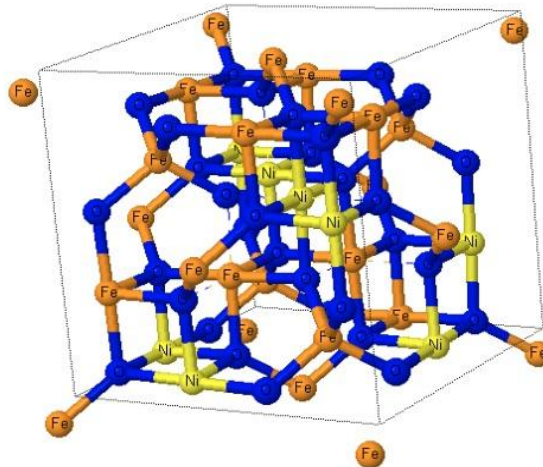


Figura 8. Celda unitaria de una espinela Inversa (NiFe₂O₄) [24].

Recientemente ha surgido la necesidad de obtener materiales que sean a la vez ferromagnéticos y eléctricamente aislantes, por lo que se dispusieron de sólidos tipo espinela como la ferrita para tener altas resistividades. Estos compuestos generaron aplicaciones en la construcción de radios y televisores, así como en cintas de registros magnéticas [23].

Entre otros usos, los sólidos tipo espinelas son empleados en la fabricación de elementos de memoria de computación, como base para la investigación de nuevas fuentes de láser, en materiales transparentes conductores que sirven para recubrimiento de materiales electrónicos, en electrodos de baterías recargables de litio, o como pigmentos cerámicos [23].

Por otro lado, muchas de las espinelas con metales de transición en su estructura funcionan como importantes catalizadores de reacciones químicas, tal como lo es la espinela NiAl_2O_4 , empleada como catalizador en la producción de gas de síntesis e hidrógeno.

II.4.2.2. Métodos de síntesis de sólidos tipo espinelas.

Existen diferentes métodos que se ajustan a escalas industriales y de laboratorio.

- **Método de ruta cerámica.**

Es un método clásico por el cual se han obtenido sólidos tipo espinelas desde que se conocen. Se recurren a altas temperaturas (1500 °C), y largos tiempos de retención (más de 6 h), y es utilizado todavía en la industria de materiales refractarios y pigmentos cerámicos [23].

- **Método Sol-Gel.**

El proceso sol-gel es una técnica vía húmeda utilizada en la elaboración de materiales cerámicos y vítreos que implica generalmente la transición de un sistema líquido de sol (sobre todo coloidal), en una fase sólida de gel [24].

- **Método de Pechini.**

El método de Pechini es uno de las vías más simples de obtener óxidos metálicos en forma de polvo, se forman precursores poliméricos a partir de sales de metales, etilenglicol y ácido cítrico en un tratamiento a bajas temperaturas.

El principio fundamental de este método comprende la polimerización de los citratos metálicos en presencia de etilenglicol. Los complejos metálicos formados con ligandos cítricos tienden a ser más estables debido a la fuerte coordinación del ion citrato con el catión metálico, involucrando dos grupos carboxílicos y uno hidroxilo, según se puede apreciar en la Figura 9. La posterior adición de etilenglicol lleva a la formación de un éster orgánico. La reacción de condensación ocurre con la formación de una molécula de agua y es promovida por el tratamiento térmico [26].

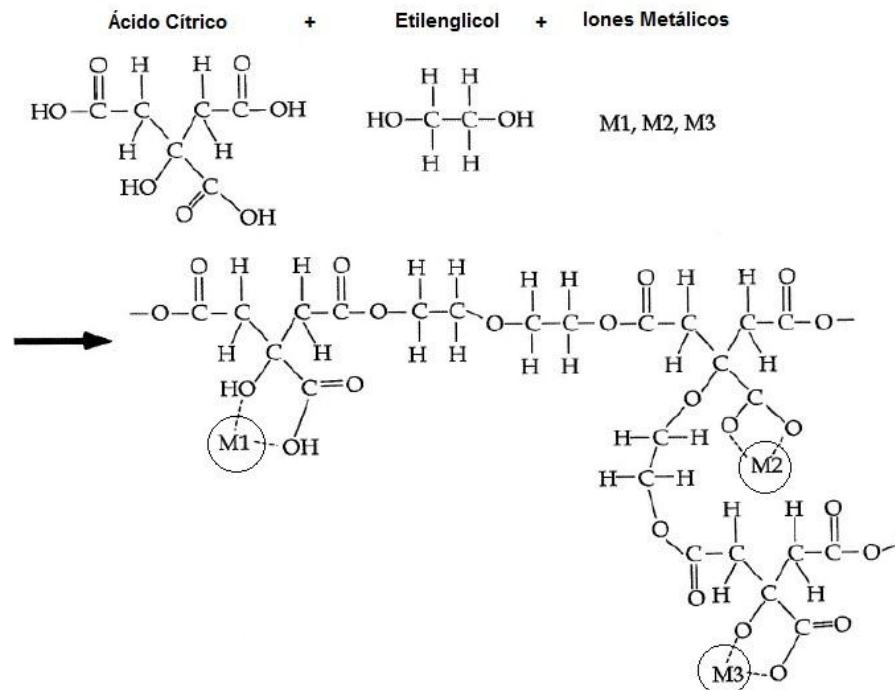


Figura 9. Mecanismo de polimerización de los citratos metálicos en el método de Pechini [26].

- **Método de acopleamiento con ácido cítrico.**

Es un método similar al de Pechini, pero sin el uso de etilenglicol como agente polimerizante. Se basa en la facilidad de las moléculas con múltiples centros básicos, como el ión citrato, para acomodar diferentes cationes metálicos en un sistema quelato complejo [27].

El método consiste en formar una solución donde el ácido carboxílico atrapa los iones metálicos para formar un gel con apariencia vítrea, promovido por la evaporación del agua del medio. Se diferencia del método de polimerización *in situ* de Pechini en dos aspectos: primero que todo, el etilenglicol es totalmente reemplazado por agua, lo que permite la disminución de las temperaturas del proceso a valores alrededor de los 100 °C, facilitando la aplicación de esta técnica a escala de laboratorio. Por otro lado, mediante el acopleamiento con

ácido cítrico se forma un material gelatinoso amorfo, en contraste con el polímero obtenido por Pechini [26].

Debido a la estructura de la molécula del ácido cítrico se pueden sugerir interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno entre los diferentes grupos hidroxilo y carboxilo presentes, pero no se logran altos niveles de homogeneidad de material polimérico. En contraste, el método se basa en la tendencia general de los complejos orgánicos de formar productos amorfos cuando se produce la evaporación del solvente [26]. En la Figura 10 se observan las posibilidades que tiene el ácido cítrico (a) de acomplejarse con el metal, formando complejos bidentados (b) que involucra dos grupos carboxílicos, o complejos tridentados y (c), donde se coordinan al metal dos grupos carboxílicos y el grupo hidroxilo.

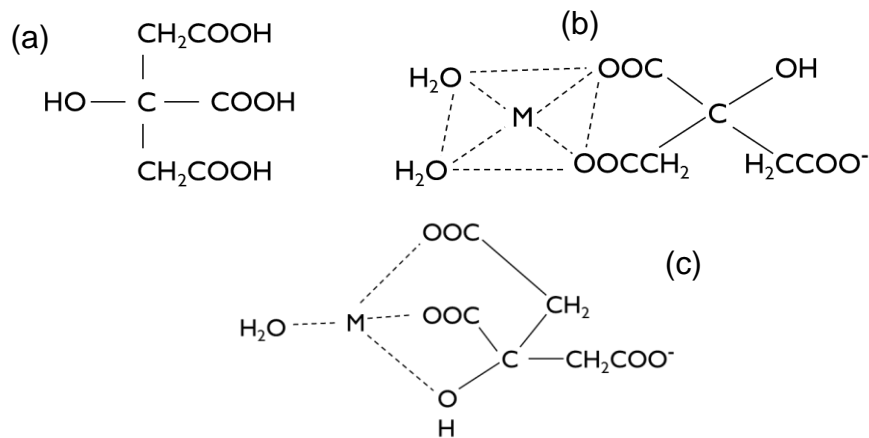


Figura 10. Proceso de formación de óxidos metálicos tipo espinela mediante el método de acomplejamiento con Ácido Cítrico [28].

III. Antecedentes.

III.1. Síntesis y modificación de sólidos tipo espinelas.

Mei, D. y col. [29], evaluaron el desempeño de una serie de catalizadores de metales nobles (Rh, Ir, Pd, Pt y Ni) soportados sobre un sólido tipo espinela $MgAl_2O_4$ y sobre Al_2O_3 , y ensayados en la reacción de reformado de metano con vapor a temperaturas de 600–850 °C. Se realizó un estudio computacional con la teoría funcional de densidad (DFT por sus siglas en inglés).

Los mejores catalizadores obtenidos en cuanto a conversión de metano y tamaño de partículas, fueron los basados en Rh e Ir. Los resultados muestran que las nanopartículas de Rh e Ir formadas tienen un alto grado de dispersión y buena actividad catalítica para la reacción de reformado con vapor, en comparación con los catalizadores soportados a base de Ni, Pt y Pd. Las simulaciones teóricas indican que el tamaño pequeño de las partículas de Rh e Ir en los catalizadores generan una mejor activación de las moléculas de agua y metano durante la reacción de reformado, logrando mayor actividad catalítica y mayor resistencia hacia la formación de carbón.

Andache, M. y col. [30], estudiaron el efecto de MgO como soporte de catalizadores de Ni para la reacción de reformado de metano con vapor. Los catalizadores fueron preparados por impregnación del MgO con soluciones de concentración variable de Ni. El catalizador 7% Ni mostró los mejores resultados debido a la formación de una solución sólida de Ni-Mg, a la basicidad del soporte, y a las interacciones establecidas entre el Ni y el MgO.

Bazdikian, G. [31], realizó ensayos catalíticos en la reacción de reformado de metano con vapor, con promotores catalíticos del tipo perovskitas, hidrotalcitas y espinelas. Mediante el método de síntesis de las espinelas se generaron sólidos mesoporosos de elevada cristalinidad y alta área específica. Los catalizadores

NiAl_2O_4 modificado con Ru y $\text{Ni}^{2+}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ mostraron alta selectividad hacia la producción de hidrógeno y una menor formación de carbón en la reacción de reformado.

Landaeta, S. [32], trabajó con sólidos tipo espinela e hidrotalcitas modificadas con metales nobles (Rh, Ru y Pt), estudiando la reacción de reformado seco de metano. Todos los sólidos fueron sintetizados por el método de coprecipitación con urea, variando las proporciones Al/Ni en los sólidos espinela y sustituyendo 1% de Ni por Ru. La espinela formada con mayor relación Al/Ni generó estructuras cristalinas del óxido NiAl_2O_4 más puras y produjo menos deposición de carbón en el reactor, en comparación con las otras relaciones Al/Ni.

El sólido el $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ fue el que mostró mejor desempeño catalítico para la reacción de reformado seco. La sustitución con metales nobles en las hidrotalcitas generó menor formación de carbón cuando se usó Ru, y mayor deposición con Rh.

Faungnawakij, K. y col. [33], evaluaron la reacción de reformado de dimetil eter con vapor de agua utilizando catalizadores sólidos tipo espinela. Sintetizaron óxidos a base de cobre de la forma CuB_2O_4 , donde B constituyó los metales Fe, Mn, Cr, Ga, Al, $\text{Fe}_{0,75}$ o $\text{Mn}_{0,25}$. El método de síntesis utilizado fue vía sol-gel, empleando ácido cítrico en medio acuoso como acomplejante. Estos sólidos fueron a su vez mezclados mecánicamente con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los resultados indican que el método de síntesis utilizado conlleva a la formación de espinelas de cobre con diferentes área superficial, tamaño y volumen de poro y tamaño de cristal.

III.2. Precursores catalíticos en la reacción de reformado de metano con vapor.

Zhai, X. y col. [34], estudiaron catalizadores basados en Ni utilizados en la reacción de reformado de metano con vapor a tiempos de residencia de milisegundos, con la

finalidad de incrementar el rendimiento del proceso y reducir el volumen del reactor. Sintetizaron los sólidos $\text{Ni/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/La-Ca/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{AlO}_9$ utilizando para los dos primeros el método de impregnación, y para el tercero el método de coprecipitación. De la serie de catalizadores estudiados, el $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{AlO}_9$ mostró valores de conversión de metano más o menos constante, y alrededor del 100%, trabajando a baja velocidad espacial (GHSV de $1.8 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$) durante 150 horas de reacción, siendo este el que mejores resultados produjo.

El orden de dispersión de partículas finas de Ni es el siguiente: $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{AlO}_9 > \text{Ni/La-Ca/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se puede inferir entonces que la fuerte interacción de las partículas de Ni con el soporte llevan a una buena dispersión, y por lo tanto a la formación de catalizadores con excelentes desempeños.

Sahli, N. y col. [35], sintetizaron mediante el método de sol-gel y de coprecipitación una serie de promotores catalíticos tipo espinela, con diferentes relaciones Ni/Al. Mediante el análisis de difracción de rayos X se determinó que la estructura cristalina depende de la relación Ni/Al. La relación estequiométrica de 0,5 posee una fase completamente homogénea que representa la estructura de una espinela. La espinela con relación estequiométrica (NiAl_2O_4) exhibió el mejor desempeño catalítico, con altas conversiones de CH_4 (cerca al 100% a $800 \text{ }^\circ\text{C}$), altas selectividades de CO e H_2 , y baja formación de carbón. La presencia de Ni dentro de la estructura de la espinela le confiere a esta una alta estabilidad y gran dispersión de las partículas metálicas, lo que lleva a concluir que para conseguir buen desempeño en la reacción de reformado con vapor, se deben obtener catalizadores con tamaños pequeños de partículas y grandes superficies.

Fonseca, A. y col. [36], estudiaron catalizadores de Co preparados a partir de precursores catalíticos tipo hidrotalcitas de Mg/Al, los sólidos tipo hidrotalcitas no promovidos fueron sintetizados por la técnica de precipitación con carbonato, y los promovidos con La-Ce, mediante la técnica de intercambio iónico por precipitación

con NaOH. Mediante los análisis espectroscópico se determinó que el Co^{2+} libre en la superficie de los sólidos interacciona con los átomos de Mg y Al formando una solución sólida. En relación con la formación de coque, todos los catalizadores presentaron baja cantidad de carbón.

Choi, S.O. y col. [37], investigaron el efecto de la sustitución de Ce y la temperatura de calcinación de precursores catalíticos tipo perovskitas durante la reacción de reformado de metano con vapor. Se sintetizaron sólidos de fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, por el método de Pechini. La sustitución parcial de La por Ce mejora la conversión de CH_4 y la relación H_2/CO , ya que se incrementa el área superficial BET y la dispersión metálica. El Ce disminuye la formación de coque en la reacción debido a la gasificación del carbón mediante su reacción con oxígeno. En particular la perovskita de forma $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_3$, mostró la mejor actividad catalítica, estabilidad, y velocidades de desactivación más lentas.

IV. Objetivos

IV.1. Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar precursores catalíticos modificados, a base de Ni, tipo espinela para la producción de hidrógeno a partir de la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

IV.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar precursores tipo óxidos mixtos para la obtención de catalizadores nanoestructurados de Ni, bajo la forma de aluminatos y galiatos parcialmente sustituidos por metales nobles.
- Estudiar el efecto de la concentración de Ni soportado sobre los sólidos tipo espinela, sobre la actividad catalítica y la conversión de metano.
- Estudiar cómo varía la actividad de catalizadores de Ni soportados sobre sólidos tipo espinela, mediante la sustitución parcial del Ni por los metales nobles Rh, Ru y Pd en la estructura del soporte.
- Estudiar cómo varía la actividad de catalizadores de Ni soportados sobre sólidos tipo espinela, mediante la sustitución parcial y completa de Al por Ga en la estructura del soporte.
- Caracterizar los sólidos sintetizados, mediante diferentes técnicas físico-químicas como: Difracción de rayos X (DRX), área superficial específica (BET), análisis termogravimétricos (ATG-DTA).

- Determinar las variables operacionales del sistema catalítico utilizando un catalizador comercial como referencia mediante un proceso de barrido de temperatura y de variación de la velocidad espacial.
- Determinar la actividad catalítica de los sólidos precursores en el proceso de reformado de metano con vapor.

V. Metodología experimental.

V.1. Síntesis de los promotores catalíticos tipo espinela.

La serie de sólidos tipo espinela se sintetizó mediante el método de acomplejamiento con ácido cítrico.

V.1.1. Síntesis del óxido tipo espinela NiAl_2O_4 .

Para la síntesis de este sólido se procedió a disolver una relación molar 2:1 de Al:Ni utilizando las sales $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, en la mínima cantidad de agua destilada. Se mantuvo la solución bajo agitación y a temperatura constante de 60 °C, por 2 horas. Posteriormente, se agregó una cantidad de ácido cítrico con un 10% mayor a la suma total de moles de los cationes Al^{3+} y Ni^{2+} presentes en la solución. Se continuó la agitación a 60 °C por 1 hora. Luego se procedió a evaporar el agua del sistema a una temperatura de 90 °C, para generar la formación de un gel. Se llevó a la estufa a 120 °C por 8 horas. El sólido obtenido fue calcinado en una mufla con atmósfera de aire a 900 °C por 10 horas [33].

V.1.2. Síntesis de los sólidos tipo espinela sustituidos con metales nobles Rh, Ru y Pd.

El procedimiento de obtención de estos sólidos correspondió al anteriormente explicado para la espinela NiAl_2O_4 , con la sustitución del 1% de contenido de Ni por la correspondiente cantidad de Rh, Ru y Pd, en las 3 síntesis respectivas. Se utilizaron como fuente de los metales nobles las sales $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 y $\text{PdNO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

V.1.3. Síntesis de los sólidos tipo espinela con sustitución total y parcial de Al por Ga.

Se aplicó el mismo método utilizado para la espinela NiAl_2O_4 , sustituyendo la cantidad de Al utilizada, por 100%, 50% y 25% de contenido molar de Ga, utilizando $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor.

V.1.4. Síntesis de catalizadores de Ni soportados sobre los sólidos tipo espinela.

Se utilizó el método de humedad incipiente para obtener Ni en proporciones de 5, 10 y 15% soportados sobre los sólidos tipo espinela modificados por sustitución de Al por Ga; y por sustitución de Ni por Rh, Ru y Pd.

En un principio se determinó el volumen de poro por gramo de sólido de cada espinela modificada que se utilizó (mLg^{-1}), mediante el goteo de agua destilada sobre una cantidad determinada de cada sólido hasta la saturación aparente del sistema con el líquido. Luego se disolvió la cantidad apropiada de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ según el porcentaje de Ni buscado (5, 10 o 15% en cada caso), en un volumen de agua destilada igual al volumen de poro determinado para la espinela. Dicha solución se hizo gotear sobre la espinela lentamente hasta lograr la impregnación incipiente. El sistema se secó en estufa a 120°C por 5 horas. Luego el sólido obtenido fue calcinado a 500°C en atmósfera de aire por 10 horas.

V.2. Técnicas fisicoquímicas de caracterización de los catalizadores.

V.2.1. Difracción de rayos X.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones ubicados en los orbitales atómicos internos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100 Å. Sin embargo, la espectroscopia de rayos X se limita en su mayor parte, a la región entre 0,1 y 25 Å [38].

La difracción de rayos X se produce cuando esta radiación se ve dispersada por el entorno ordenado de un cristal, dando lugar a interferencias tanto negativas como positivas, entre los rayos dispersados. A nivel atómico esta dispersión se origina cuando el vector eléctrico de los rayos X interactúan con los electrones de la materia que atraviesa [38].

Para que la difracción de rayos X sea posible en una estructura cristalina se deben cumplir las siguientes condiciones:

- Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación incidente.
- Los centros de dispersión deben estar distribuidos de manera regular.

La ley de Bragg (ecuación 14), relaciona estas condiciones para la dispersión de rayos X, y a través de ella se pueden hacer predicciones del fenómeno en cuestión.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (14)$$

Dónde:

n: orden de difracción (número entero)

λ : Longitud de onda de la radiación incidente.

d: distancia interplanar de los planos considerados en la estructura cristalina.

θ : Ángulo de incidencia de los rayos X.

La difracción de rayos X actualmente proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Este método de análisis se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único [38]. Así, al encontrar una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra con el de un patrón conocido, se puede acertar la identidad del sólido en cuestión.

Para aplicar la técnica se realiza a cada sólido un barrido de ángulos 2θ pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo 2θ .

Esta técnica proporciona información acerca de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la red cristalina de manera detallada y precisa, por eso resulta útil en la determinación de fases presentes en los sólidos, además del grado de pureza, homogeneidad, tamaño de los cristales y cristalinidad.

V.2.2. Área Superficial Específica (ASE).

Se entiende por área superficial específica de un sólido el área total que expone por gramo de sólido y se determina en función del volumen de la monocapa (V_m) definida al describirse las isothermas de adsorción [39]. En otras palabras, representa una medida de la capacidad que tiene un sólido para adsorber un número determinado de moléculas de un gas, y es proporcional al número de poros presentes en el sólido.

El nitrógeno a baja temperatura es el adsorbato más apropiado, ya que manifiesta una adsorción física reversible y rápida en la mayoría de los sólidos. La adsorción se efectúa a la temperatura de condensación del nitrógeno a presión atmosférica (-195 °C), por lo tanto en el baño termostático de la muestra debe usarse nitrógeno líquido.

La técnica de determinación del ASE se basa en la aplicación de la ecuación de BET (Brunauer, Emmet y Teller), graficando los datos experimentales para obtener una línea recta que permite determinar el valor de V_m , desde la pendiente de la misma.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (16)$$

Dónde:

P: Presión de equilibrio de adsorción.

P_o : Presión de saturación de Nitrógeno en condiciones experimentales

V_{ads} : Volumen de gas adsorbido a la presión P.

V_m : Volumen de gas adsorbido para formar la monocapa.

C: Constante de adsorción.

Finalmente con el valor V_m se determina el Área específica utilizando la ecuación 17, que se muestra a continuación:

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{22414} \quad (17)$$

Dónde:

S: área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

V_m : volumen de gas adsorbido por gramo de sólido ($\text{cm}^3 \text{N}_2 \cdot \text{g}^{-1}$)

A_m : área efectiva cubierta por una molécula de N_2 adsorbida, $A_m (\text{N}_2)$: $16,2 \times 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{molecula}^{-1}$.

N_A : número de Avogadro: $6,02 \times 10^{23} \text{moleculas} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Siendo 22414 el volumen molar de gas en condiciones estándar ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Las medidas del análisis de ASE se realizaron en un equipo marca Micromeritics TriStar 3000, por el método de multipunto, utilizando para ello nitrógeno líquido de alta pureza como gas adsorbente. Las muestras antes del análisis se sometieron a un pre-tratamiento durante 1,5 horas bajo flujo de nitrógeno a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el agua adsorbida en el sólido.

V.2.3. Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial (ATG-ATD).

El estudio Termogravimétrico está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra, cuando esta es sometida a un programa de temperatura bajo atmósfera controlada (N_2 , H_2 , O_2 , aire). La variación determinada puede ser por pérdida o ganancia de masa. El orden de temperaturas de trabajo puede estar desde temperatura ambiente hasta los $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados de un análisis Termogravimétrico usualmente se presentan como una curva ATG o termograma, en el cual la masa, o el porcentaje en masa son representados en función de la variación de la temperatura y/o el tiempo.

Como análisis complementario se determina la curva Termodiferencial, (ATD, por sus siglas en ingles), donde se representa la primera derivada de la curva ATG en función de la temperatura o el tiempo. Esto muestra la velocidad a la cual varia la masa durante el análisis. Este tipo de estudio también registra el calor absorbido o desprendido por un sistema midiendo la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte utilizado como referencia, mientras ambos se calientan a la misma velocidad en un mismo horno.

En un termograma ATD se pueden generar máximos y mínimos denominados picos. La ubicación de los mismos indica si son consecuencia de procesos exotérmicos o endotérmicos, experimentados por la muestra. Este tipo de análisis genera información importante para realizar estudios de descomposición y estabilidad térmica.

Los análisis TGA-DTA se realizaron a los promotores catalíticos sintetizados en el equipo marca ATG-DTA V1.1B TA Instruments modelo 2100. Se utilizó flujo de aire de 100 mLmin^{-1} , desde temperatura ambiente hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

V.2.4. Análisis TGA para la cuantificación de carbón formado.

Este estudio se realizó de forma indirecta en el catalizador luego de haber llevado a cabo la reacción de reformado de metano. Esto se debe a que durante el análisis de TGA no solo el carbón que se quiere determinar se gasifica para formar CO_2 , sino que también el componente activo del catalizador (níquel metálico), sufre una

reacción de oxidación, afectando las medidas de variación de peso neto en la muestra.

Se aplicó entonces un método que involucra dos análisis de TGA: el primero con el catalizador ya utilizado donde la variación de masa registrada corresponde a la formación de CO₂ y la oxidación del Ni. El segundo análisis se realizó en el promotor catalítico reducido, pero antes de haber llevado a cabo la reacción de reformado, para que de esta manera, la variación de masa registrada esté dada solo por la oxidación del Ni (ya que no hay formación de carbón).

La ecuación utilizada para calcular la cantidad de carbón generado es la siguiente:

$$C = \frac{(1 - DR/R)}{DR/R} \quad (18)$$

Dónde:

DR: $\frac{\text{masa CAT1 al final del TGA}}{\text{masa CAT1 al inicio del TGA}}$

R: $\frac{\text{masa CAT2 al final del TGA}}{\text{masa CAT2 al inicio del TGA}}$

Siendo:

CAT1: el catalizador usado luego de la reacción de reformado.

CAT2: el catalizador reducido antes de la reacción de reformado.

V.3. Pruebas catalíticas.

V.3.1. Unidad de reacción para el reformado de metano con vapor de agua.

Los sólidos ensayados en la reacción de reformado de metano con vapor de agua fueron activados y probados catalíticamente en un montaje experimental de flujo continuo a presión atmosférica, tal como se muestra en la Figura 11.

El sistema consiste de un reactor cilíndrico de acero inoxidable empacado en el siguiente orden ascendente: en el fondo del reactor (salida) una base de lana de cuarzo, sobre esta se colocó relleno de carburo de silicio, sellado por otra capa de lana de cuarzo y sobre esta se dispuso el catalizador. El reactor se introdujo dentro de un horno conectado a un controlador de temperatura provisto de una termocupla Ni-Cr insertada en un termo pozo ubicado en la parte superior del reactor, el cual llega hasta el nivel del lecho catalítico y registra la temperatura de este.

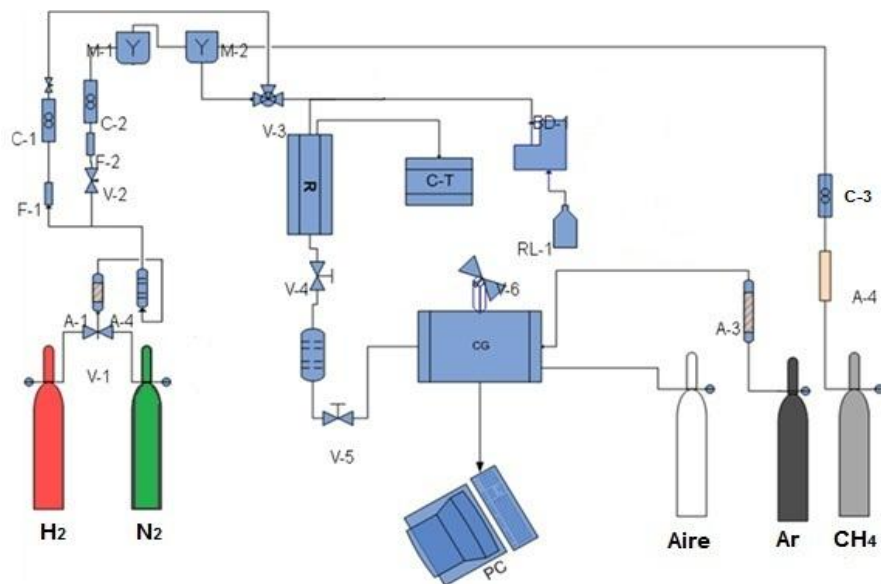


Figura 11. Unidad experimental de reformado de metano con vapor de agua.

Dónde:

A-1, 2, 3, 4: Adsorbentes de gases.

M-1, 2: Mezcladores de gases.

C-1, 2, 3: Controladores de flujo.

R: Reactor.

V-1, 2, 3, 4, 5, 6: Válvulas.

C-T: Controlador de temperatura.

F-1, 2: Filtros.

BD-1: Bomba dosificadora de agua.

RL-1: Recipiente de agua.

GC: Cromatógrafo de gases.

El reactor se alimentó con una mezcla de metano y nitrógeno gaseosos, cuyos flujos fueron regulados por controladores de flujo máxicos. El agua fue integrada al sistema mediante una bomba HPLC y vaporizada mediante el calentamiento de la línea que la conduce al reactor, utilizando una manta de calentamiento a temperatura de 150 °C.

Para evitar la saturación de la columna de separación del cromatógrafo de gases, se dispuso de un sistema de condensación enfriado por un chiller, con el cual se logró condensar y acumular el vapor de agua en exceso que sale del reactor, dejando pasar las especies gaseosas que fueron analizadas.

V.3.2. Método de análisis.

La corriente de gases proveniente de la salida del reactor fue analizada mediante un cromatógrafo de gases marca PerkinElmer, modelo Autosystem XL con argón como gas portador, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD), y una columna Carboxen, con la cual se cuantificaron el hidrógeno, el nitrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono. Los datos fueron registrados en una computadora

utilizando el software Total Chrom Navigator versión 6.3.1.0504. Las condiciones del cromatógrafo para realizar el análisis se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de trabajo del cromatógrafo.

Temperatura del detector	200 °C
Temperatura de los puertos de inyección	150 °C
Temperatura de la columna	85 °C
Flujo del gas de arrastre	14 mL.min ⁻¹
Temperatura del filamento	200 °C
Intensidad de corriente del filamento	66 mA

V.3.3. Condiciones de reacción.

Los parámetros de reacción tales como temperatura y velocidad espacial que se utilizaron en el proceso fueron determinados mediante el estudio de la reacción de reformado de metano con un catalizador comercial. El procedimiento consistió en variar primero la velocidad espacial relativa a metano, para lo cual se mantuvo fija la masa de catalizador utilizado y se variaron los flujos de entrada. Es decir los flujos de H₂O, N₂ y CH₄, manteniendo la relación molar de H₂O:CH₄, para cada caso. De manera simultánea se realizó la reacción durante un barrido de temperatura para cada valor de velocidad espacial utilizado.

Luego de obtener la data experimental se compararon las curvas de conversión de metano y se determinaron las condiciones de velocidad espacial más favorables para el proceso. Una vez establecida la velocidad espacial de trabajo, se llevó a cabo la reacción de reformado bajo un barrido de temperatura con cada catalizador sintetizado (reducido previamente en atmósfera de hidrógeno), para analizar la actividad catalítica de cada sólido en relación a la temperatura. Luego se realizaron los ensayos catalíticos a temperatura constante con un tiempo de reacción de 24 horas en promedio. Los flujos de metano y nitrógeno a utilizar para cada catalizador

dependieron de la densidad del sólido en cuestión ya que la velocidad espacial, una vez definida se mantuvo constante en todos los ensayos. Las condiciones generales de reacción del proceso de reformado con los catalizadores soportados se ven reflejadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de trabajo para la reacción de reformado de metano con vapor.

Mezcla de reactivos	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Relación molar de entrada	$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$
Barrido de temperatura	350 – 800 °C
Velocidad Espacial volumétrica (relativa CH_4)	80.000 h^{-1}
Temperatura de reacción	700 °C
Presión	1 atm

V.3.4. Activación de los catalizadores.

Como paso previo a la aplicación de la reacción de reformado de metano con vapor, fue necesaria la activación del catalizador. Para esto se procedió a colocar el sólido dentro del reactor bajo un flujo de H_2 de 30 mLmin^{-1} , para reducir y activar el catalizador. La temperatura y tiempo de reducción fueron determinadas en función de los análisis de TGA siendo 750°C y 5h respectivamente.

V.3.5. Arranque del sistema.

Una vez finalizado el proceso de reducción del precursor catalítico en estudio, se hizo pasar una corriente de nitrógeno, mientras el sistema se enfrió hasta aproximadamente la temperatura ambiente (25°C). El nitrógeno se utilizó para garantizar la remoción de trazas de agua y de hidrógeno que pueden quedar a lo largo de la línea del sistema y el reactor. Luego de esto se inició la alimentación de metano, se fijaron los flujos correspondientes, tanto de N_2 como de CH_4 , y se abrió la

válvula que permite el paso de la corriente hacia el cromatógrafo para iniciar la medición de los moles de entrada de los gases antes de la reacción.

Mediante el controlador de temperatura se programó el calentamiento del sistema, y cuando la temperatura del reactor alcanzó los 200 °C se inició la alimentación de vapor de agua a través de la línea de entrada al reactor. Este punto se consideró como el comienzo de la prueba catalítica y la primera inyección hacia el cromatógrafo se realizó luego de pasada 1 hora (cuando el sistema alcanzó los 700° C). Este tiempo se mantuvo entre inyecciones.

V.3.6. Parada del sistema.

Al terminar la última inyección al cromatógrafo, se cerraron los flujos de agua y metano que alimentan el reactor y se aumentó el flujo de nitrógeno manteniendo el calentamiento de las líneas del sistema y el reactor. Esto se realizó con la finalidad de que el nitrógeno “arrastre” las trazas de vapor de agua y de los gases presentes en la reacción (tanto reactivos como productos). Luego se programó el enfriamiento del reactor desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente y se cerró la alimentación de nitrógeno al sistema. Finalmente, se extrajo el catalizador del reactor para su posterior análisis.

VI. Resultados y discusión

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización fisicoquímicas y ensayos catalíticos realizados a los dos grupos de sólidos sintetizados: las espinelas modificadas y los precursores catalíticos soportados sobre dichas espinelas.

VI.1. Caracterización fisicoquímica de las espinelas modificadas.

VI.1.1. Difracción de rayos X (DRX).

La elucidación de los difractogramas se llevó a cabo usando las líneas de difracción en ángulos 2θ de los patrones característicos obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD PDF-2 Data Base.

a. Difractogramas del sólido tipo espinela NiAl_2O_4 sintetizado por dos métodos diferentes.

En la Figura 12, se observa la comparación de los difractogramas obtenidos para el sólido NiAl_2O_4 sintetizado tanto por el método de Pechini que utiliza etilenglicol como agente polimerizante, como por el método del citrato en el cual se emplea ácido cítrico como el único medio de formación de los complejos organometálicos que promueven la formación de la espinela.

Para la elucidación de ambos espectros se compararon sus picos con los correspondientes al patrón de NiAl_2O_4 tipo espinela y al patrón de NiO . Se obtuvo que para el método de citrato todos los picos de la muestra corresponden a los de NiAl_2O_4 , y dichos picos tienen mayor intensidad y menor ancho de banda que los

observados para el sólido del método de Pechini. Esto implica que por el método de citrato se puede obtener la fase de la espinela NiAl_2O_4 en forma más cristalina y estable.

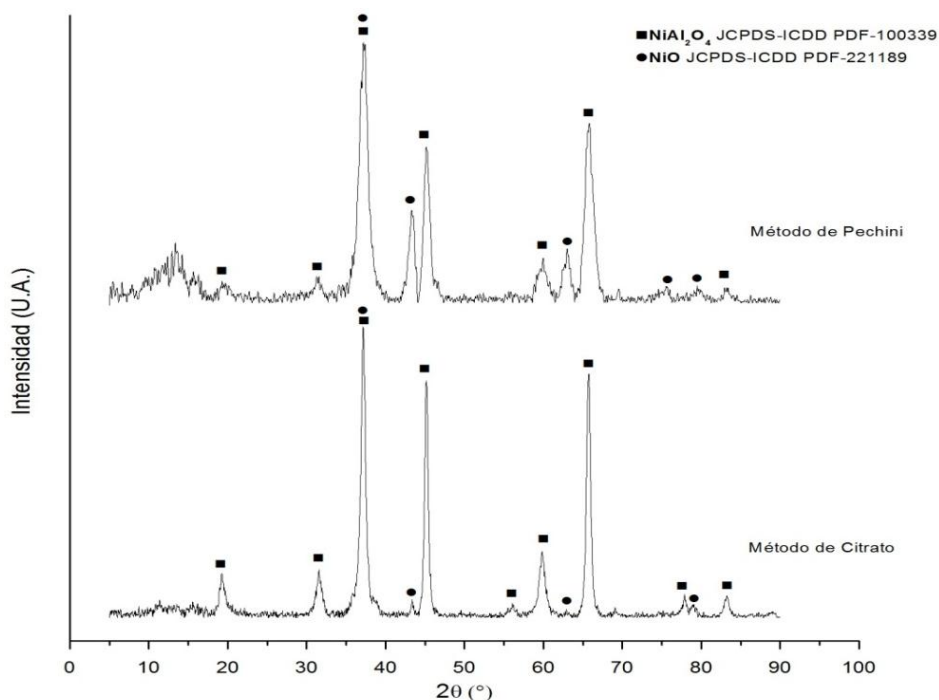


Figura 12. Difractogramas del sólido NiAl_2O_4 sintetizado por el método de Pechini y el método de Citrato, calcinado a 900°C .

Por otro lado, se evidenció la presencia de la fase de NiO en los dos espectros, observándose picos más intensos en el espectro referente al método de Pechini. Este comportamiento es debido a que parte del Ni^{2+} utilizado en el proceso de síntesis de la espinela no formó parte de la red cristalina del precursor y cuando se lleva a cabo la etapa de calcinación en atmósfera de aire no se logra incorporar dentro de la estructura química del NiAl_2O_4 sino que se oxida para generar el NiO observado. Se tiene entonces que los picos más grandes en el método de Pechini implican mayor cantidad de NiO formado en comparación con NiAl_2O_4 . Se eligió el

método de citrato para sintetizar las series de sólidos modificados, planteados en los objetivos del presente trabajo de tesis.

b. Difractogramas de las espinelas modificadas por la sustitución de Al por Ga.

Una vez definida la metodología de síntesis de las espinelas modificadas, se realizó la primera serie que corresponde a la sustitución completa y parcial del Al presente en la estructura química del sólido por Ga, en porcentajes molares de 25, 50 y 100% de Ga. Los espectros obtenidos se pueden observar en la Figura 13, donde se realiza la comparación con la espinela sin modificar NiAl_2O_4 .

Todos los espectros muestran picos bien definidos indicando la alta cristalinidad de los sólidos sintetizados. Se observa también la presencia de la fase NiO, cuyos picos característicos se mantienen en proporciones iguales a lo largo de la serie, indicando que la sustitución de Al por Ga no influye en la formación de dicha fase. Para el espectro de NiAl_2O_4 el ancho de banda para el pico predominante de la fase de la espinela solapa el pico más cercano atribuible a la fase de NiO, hecho que no se observa para el sólido con sustitución completa de Al por Ga (NiGa_2O_4). Se infiere entonces que dicho espectro posee mejor resolución de los picos debido a la alta cristalinidad y estabilidad de la fase de espinela.

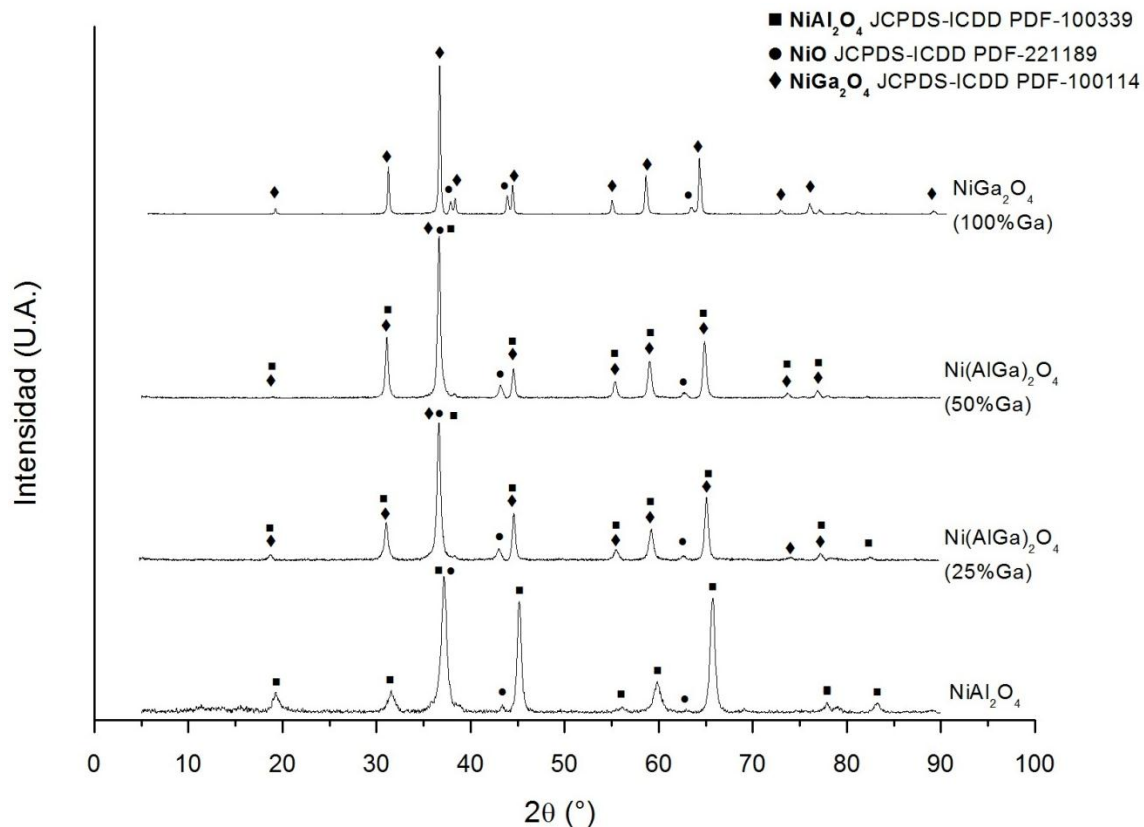


Figura 13. Difractogramas de las espinelas modificadas por sustitución parcial y completa de Al por Ga, calcinadas a 900° C.

Los sólidos con sustitución parcial de 25 y 50% de Ga, muestran una mezcla de fases espinelas, ya que los ángulos 2θ de los picos presentan un desplazamiento en comparación con los ángulos correspondientes a los patrones de NiAl_2O_4 y NiGa_2O_4 , teniendo que la muestra se ubica específicamente dentro de los ángulos de estos dos patrones, como se muestra en la Tabla 7 donde se comparan los ángulos principales característicos de las muestras y los patrones.

Tabla 7. Comparación de ángulos característicos de las espinelas modificadas con los patrones NiAl₂O₄ y NiGa₂O₄.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos de la fase espinela
Patrón NiAl₂O₄ JCPDS-ICDD PDF-100339	NiAl ₂ O ₄	19,03 - 31,32 - 36,96 - 44,93 - 59,61 - 65,44 - 77,65
Ni(AlGa)₂O₄ 25%Ga	NiAl ₂ O ₄ NiGa ₂ O ₄ NiO	18,96 - 31,26 - 36,81 - 44,82 - 59,36 - 65,25 - 77,42
Ni(AlGa)₂O₄ 50%Ga	NiAl ₂ O ₄ NiGa ₂ O ₄ NiO	18,83 - 31,06 - 36,62 - 44,55 - 59,03 - 64,85 - 76,95
Patrón NiGa₂O₄ JCPDS-ICDD PDF-100114	NiGa ₂ O ₄	18,59 - 30,57 - 36,02 - 43,80 - 57,98 - 63,68 - 75,35

El desplazamiento observado en los ángulos 2θ puede ser atribuido a la presencia de estructuras espinelas mixtas donde los átomos de Ga sustituyen a los átomos de Al dentro de la estructura de la espinela, creando una distorsión de la red cristalina, ya que la distancia de enlace metal-oxígeno varía según las propiedades periódicas del Al y del Ga.

Los sólidos tipo espinela están conformados en su celda unitaria por los cationes divalentes (Ni²⁺) coordinados a los iones de oxígeno en disposición tetraédrica, mientras que los cationes trivalentes como Al³⁺ y Ga³⁺ se disponen en una configuración octaédrica. Como se puede observar en la Tabla 8, el radio iónico del catión Al³⁺ es menor al de Ga³⁺ así como sus correspondientes electronegatividades, por lo que se infiere que la sustitución progresiva de Al por Ga conlleva al estrechamiento del enlace catión trivalente-oxígeno generando una distorsión en la

disposición octaédrica de la celda unitaria y en la estructura cristalográfica en general.

Tabla 8. Propiedades periódicas de los cationes metálicos que conforman las espinelas modificadas [43].

Ión	Radio iónico (nm)	Electronegatividad
Ni ²⁺	0,069	1,9
Al ³⁺	0,057	1,5
Ga ³⁺	0,062	1,6
Pd ²⁺	0,086	2,2
Ru ³⁺	0,068	2,2
Rh ³⁺	0,067	2,2

c. Difractogramas de las espinelas modificadas por la sustitución parcial de Ni por metales nobles Rh, Ru y Pd.

La Figura 14 muestra los difractogramas de los sólidos tipo espinelas donde el 1% de Ni se sustituye por los metales nobles Rh, Ru y Pd. En estos espectros no se observa la presencia de la fase NiO, atribuible a la sustitución parcial del Ni²⁺ por los cationes de los metales nobles durante la síntesis permitiendo que todo el Ni utilizado formara parte del promotor de la espinela y, luego del proceso de calcinación, quedara dentro de la estructura de las mismas. No se descarta la formación de las fases correspondientes a los óxidos de los metales nobles fuera de la red cristalina, en partículas muy pequeñas no detectables por la técnica de DRX.

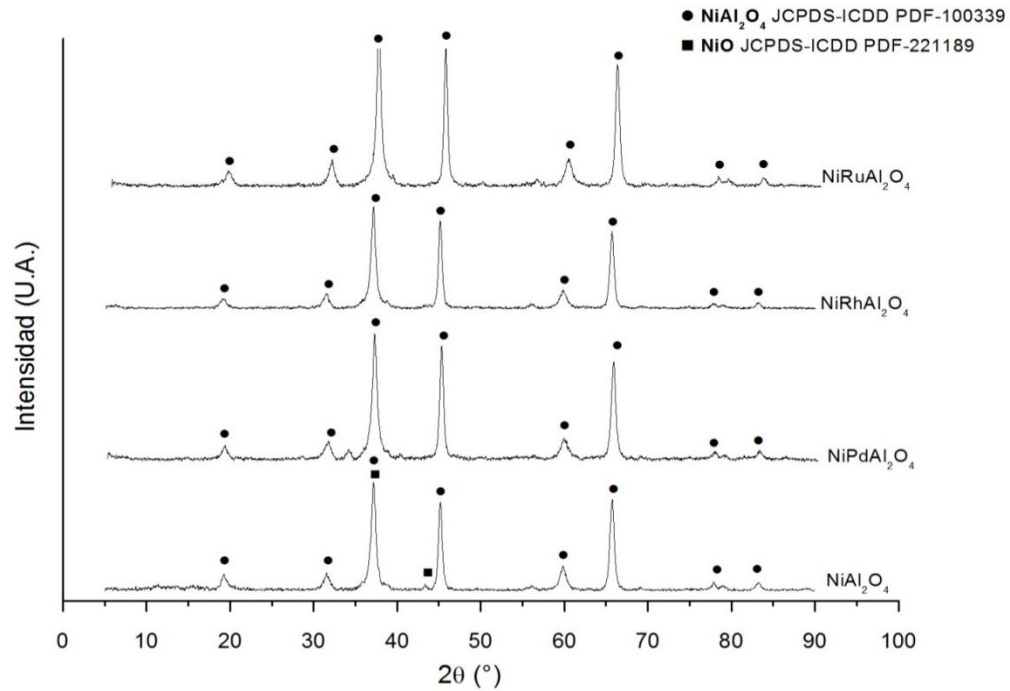


Figura 14. Difractogramas de las espinelas modificadas por sustitución parcial de Ni por metales nobles, calcinadas a 900° C.

d. Difractogramas de los promotores catalíticos de Ni soportado sobre la espinela NiAl₂O₄.

Se sintetizaron una serie de precursores catalíticos soportados sobre el sólido NiAl₂O₄, utilizando para ello porcentajes nominales de 5, 10 y 15% en peso de Ni. Los resultados concernientes al DRX de los mismos se observan en la Figura 15.

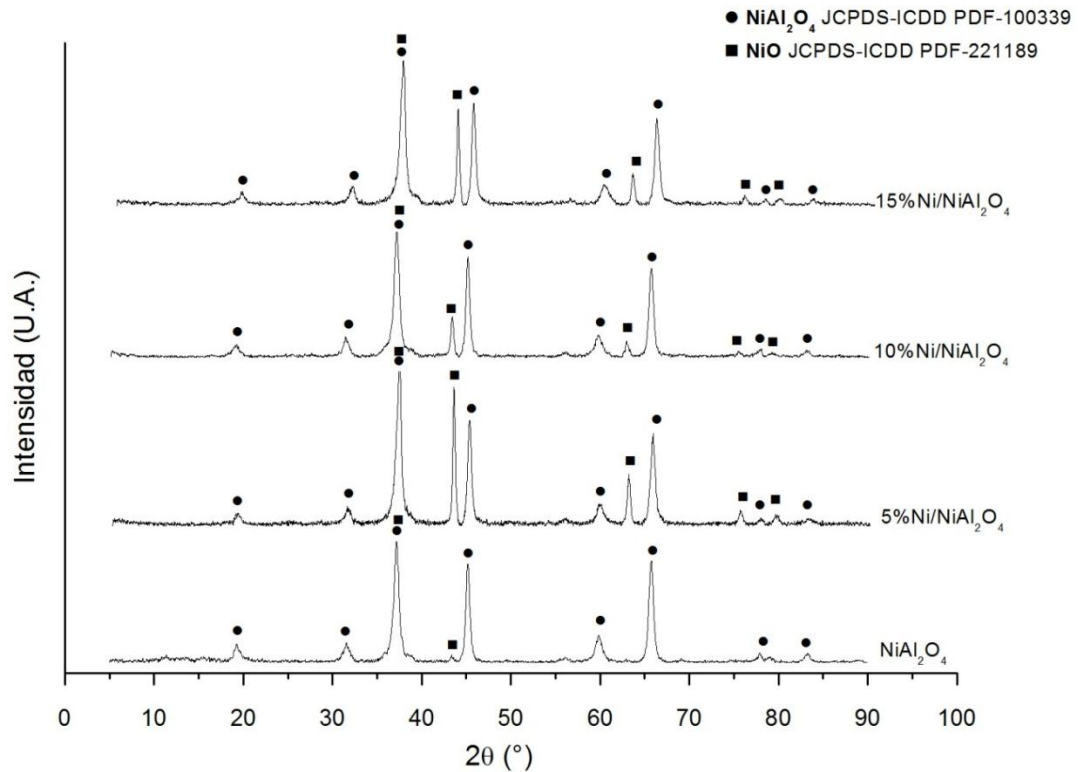


Figura 15. Difractogramas de los promotores catalíticos de Ni soportado sobre la espinela NiAl_2O_4 , calcinados a 500°C .

La metodología utilizada para generar los promotores soportados sigue un procedimiento de impregnación por humedad incipiente a partir de una solución de Ni^{2+} sobre la espinela NiAl_2O_4 , el cual es posteriormente calcinado en aire a 500°C , para formar NiO , como se observa en los espectros de DRX en la Figura 15 ($2\theta \sim 44.5$ grados).

La mayor altura de picos para la fase NiO se observa para el sólido con 5% de Ni. Es posible que el Ni en el sólido con 10% queda encapsulado dentro de los poros de la espinela NiAl_2O_4 , haciendo más difícil su oxidación durante el proceso de calcinación.

e. Estimación del diámetro de partículas promedio de las espinelas modificadas, en condición de calcinadas.

En la Tabla 9 se muestra el tamaño de partícula promedio para las espinelas modificadas, calculados mediante la ecuación de Scherrer (ver Anexo) utilizando el pico de mayor difracción. No se observan cambios significativos en los valores del tamaño de partícula del sólido NiAl_2O_4 con las series de espinelas modificadas por metales nobles aun cuando existe un ligero aumento al utilizar Ru. La poca variabilidad en este caso se puede explicar por el bajo contenido (1%) de los metales Rh, Ru y Pd usados en la sustitución.

En el caso de los precursores catalíticos soportados se esperaría que el tamaño de partícula promedio aumentara debido a la presencia del NiO formado por la adición del Ni sobre la superficie de la espinela. Como se evidencia en la Tabla 9, el incremento no es considerable y para el sólido con 10% de Ni soportado el tamaño no varía en comparación con el de NiAl_2O_4 . Ambos comportamientos respaldan en cierta medida lo anteriormente planteado para esta serie, donde es posible que el Ni adicionado haya quedado dentro de los poros de la espinela.

Para la serie donde se sustituyó Al por Ga, se evidencia que al aumentar la cantidad de Ga dentro de la estructura el tamaño de partícula se incrementa de manera considerable, como se muestra en la Tabla 9, para la fase de espinela de Ga sustituida al 50% su diámetro partícula duplica al diámetro de la espinela sin modificar. También se evidencia que la espinela con sustitución completa de Al por Ga posee un gran tamaño de partícula, siendo el valor más alto de todas las espinelas estudiadas.

Tabla 9. Diámetros de partículas promedio de las fases presentes en los sólidos tipo espinela modificados, calcinados a 900° C.

Sólido	Dp_{NiAl₂O₄} (nm)	Dp_{NiGa₂O₄} (nm)	Dp_{NiO} (nm)
NiAl ₂ O ₄	14	-	14
Ni(GaAl) ₂ O ₄ (25%Ga)	22	22	18
Ni(GaAl) ₂ O ₄ (50%Ga)	28	28	19
Ni(GaAl) ₂ O ₄ (100%Ga)	-	54	48
NiRhAl ₂ O ₄	14	-	-
NiRuAl ₂ O ₄	15	-	-
NiPdAl ₂ O ₄	14	-	-
* 5%Ni/NiAl ₂ O ₄	15	-	15
* 10%Ni/NiAl ₂ O ₄	14	-	14
* 15%Ni/NiAl ₂ O ₄	15	-	15

*Temperatura de calcinación 500°C

Se puede hacer una analogía entre esta tendencia y los resultados reportados por K. Faungnawakij y col. [33], quienes utilizaron igualmente el método de citrato para obtener espinelas de Cu, de la forma CuM₂O₄, donde M corresponde a una serie de metales trivalentes tales como Al³⁺ y Ga³⁺. Encontraron a través de análisis de DRX que la espinela de Ga mostró el mayor tamaño de partícula de toda la serie, ubicándose en un valor superior a 220 nm, mientras que para la espinela de Al el diámetro de partícula fue de 76,0 nm. En general para la síntesis de sólidos tipo espinela utilizando el método de citrato, se obtienen tamaños de partícula mayores, cuando se sustituye el Al por Ga, atribuido al mayor radio iónico del Ga (ver Tabla 9), el cual al formar parte de la red cristalina le confiere un mayor volumen y densidad

electrónica a la estructura de la espinela, haciendo que la celda unitaria cristalográfica sea más grande.

VI.1.2. Área superficial específica BET (Brunauer, Emmett y Teller) de las espinelas modificadas.

En la Tabla 10 muestran los valores de área específica de los sólidos tipo espinela modificados, luego de ser calcinados, determinados mediante la técnica de adsorción con N₂ líquido, utilizando el análisis de adsorción-desorción BJH para calcular el volumen de poro promedio.

Los valores de área específica obtenidos se encuentran entre 2 y 23,4 m²g⁻¹, se observa que ésta aumenta al sustituir parte del Ni por los metales nobles, siendo mayor para el sólido modificado con Pd. Los metales nobles utilizados pueden estar implicados en el proceso de conformación del sólido a escala nanométrica generando sistemas con porosidad irregular que le proveen de mayor área específica.

Este efecto también se observa pero en menor medida para los precursores catalíticos soportados, específicamente para los sólidos con 10 y 15% de Ni (Tabla 10). Aun cuando se esperaría que el área específica disminuya al aumentar la proporción de Ni soportado, debido a la posibilidad de que las partículas de NiO obstruyan los poros de la espinela, tal como fue reportado por Bazdikian y col. [31] y Landaeta y col. [32]; otros autores, Sahli y col. [35], reportan un aumento el área específica de catalizadores de NiO soportado sobre NiAl₂O₄ con la cantidad de NiO presente. Dado que el área específica de la espinela es pequeña, es posible que el área de NiO en la superficie se adicione al área total medida. En cuanto a la serie de espinelas modificadas con Ga, se observa que la sustitución de Al por Ga genera un efecto de disminución del área de los sólidos (Tabla 10). Resultados similares han sido reportados por Faungnawakij y col. [33] para espinelas de Cu y Ga.

Tabla 10. Área específica de las espinelas modificadas, calcinados a 900° C.

Sólido	Área BET (m ² g ⁻¹)	Vporo (cm ³ g ⁻¹)
NiAl ₂ O ₄	8,7	0,021
NiGa ₂ O ₄ (25% Ga)	6,4	0,009
NiGa ₂ O ₄ (50% Ga)	6,8	0,012
NiGa ₂ O ₄ (100% Ga)	2,0	0,017
NiRuAl ₂ O ₄	14	0,022
NiRhAl ₂ O ₄	15	0,027
NiPdAl ₂ O ₄	23	0,034
* 5% Ni/NiAl ₂ O ₄	8,9	0,021
* 10% Ni/NiAl ₂ O ₄	15	0,036
* 15% Ni/NiAl ₂ O ₄	16	0,031

*Temperatura de calcinación: 500° C

En cuanto al volumen de poro reportado para las espinelas se obtuvo la misma tendencia que para las áreas específicas. La serie donde se sustituye Ni por metales nobles y la serie donde se soporta Ni sobre la espinela de aluminio presentan resultados con mayor volumen de poro en comparación con el sólido NiAl₂O₄. Este hecho es coherente ya que al aumentar el volumen de poro, se puede intuir que el área específica también se verá incrementada. Así, pues los sólidos en donde se sustituye Al por Ga tienen valores de volumen de poro menores a la espinela NiAl₂O₄.

VI.1.3. Área específica BET de los precursores catalíticos calcinados, de Ni soportado sobre espinelas modificadas.

Tabla 11. Área superficial de los promotores catalíticos soportados sobre espinelas, calcinados a 500° C.

Sólido	Área BET (m²g⁻¹)	V poro (cm³g⁻¹)
5%Ni/NiAl ₂ O ₄	7,8	0,018
5%Ni/NiGa ₂ O ₄ (25% Ga)	2,6	0,008
5%Ni/NiGa ₂ O ₄ (50% Ga)	5,7	0,016
5%Ni/NiGa ₂ O ₄ (100% Ga)	1,3	0,006
5%Ni/NiRuAl ₂ O ₄	12	0,026
5%Ni/NiRhAl ₂ O ₄	13	0,028
5%Ni/NiPdAl ₂ O ₄	17	0,030

La Tabla 11 muestra las áreas específicas de los catalizadores con 5% de Ni soportados sobre las espinelas modificadas. Se observan dos tendencias bien marcadas: para la serie donde se sustituyó Al por Ga, se evidencia la disminución del área y del volumen de poro producida al aumentar la proporción de Ga en concordancia con lo observado para las espinelas modificadas con Ga (Tabla10); la impregnación con 5% de Ni produce también una disminución debido posiblemente a la obstrucción de los poros de los sólidos por el NiO formado, manteniéndose así la diferencia entre las espinelas modificadas y la original, NiAl₂O₄.

En la serie de catalizadores donde se sustituyó parcialmente el Ni por metales nobles, se evidenció una leve disminución en el área específica y el volumen de poro de los sólidos modificados respecto al área de las espinelas antes de ser impregnadas con 5% de Ni. Esta tendencia es de esperarse ya que al igual que la serie de Ga, la presencia de NiO en la superficie pudiera obstruir los poros en la espinela modificadas con metales nobles (Tabla 11).

VI.1.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) de las espinelas sintetizadas.

Se utilizó el análisis termogravimétrico de la espinela no modificada (NiAl_2O_4) para determinar la temperatura de calcinación de toda la serie de sólidos modificados. Para esto se tomó la espinela fresca y se realizó el análisis en atmósfera de aire para después obtener la gráfica de pérdida de masa en función de temperatura, tal como se muestra en la Figura 16.

En este termograma se pueden observar dos pérdidas de masa importantes, la primera entre 150 y 250° C, atribuidas a la descomposición parcial de los nitratos remanentes en el medio y del ácido cítrico utilizado en la síntesis, además de la eliminación del agua fisisorbida en el sólido. Luego se observa una segunda pérdida de masa considerable, en un intervalo de temperatura de 350 a 450° C debida a la descomposición total de la sal de Ni. Aunque los resultados indican que la temperatura promedio para calcinar el promotor de la espinela esta alrededor de los 450° C, se tomó 900° C como temperatura de calcinación, ya que a esa temperatura se reportan mejores resultados en cuanto a cristalinidad y estabilidad de las espinelas [33].

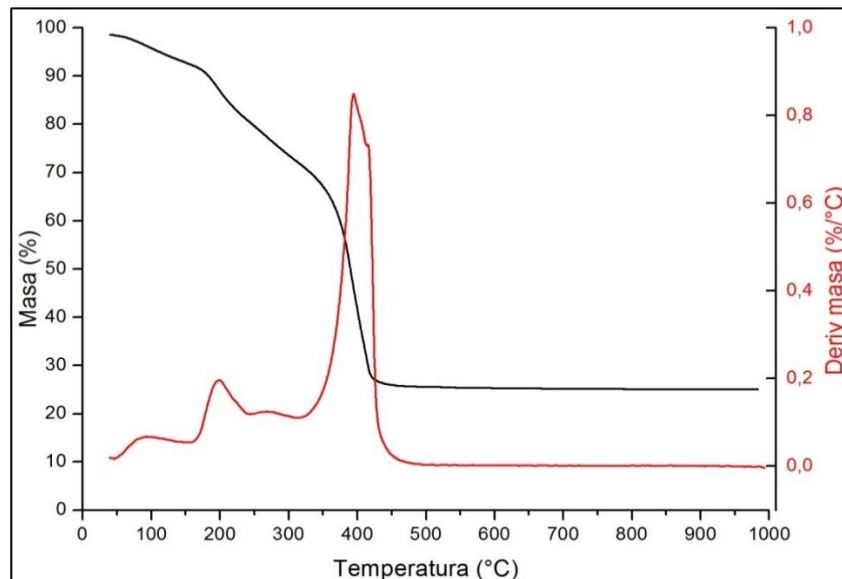


Figura 16. Termograma de calcinación en atmósfera de aire de la espinela NiAl_2O_4 fresca.

VI.1.5. Reducibilidad de las espinelas modificadas. Análisis termogravimétrico en flujo de hidrógeno.

Se realizó un estudio de reducción a temperatura programada de los sólidos tipo espinelas modificados, para ello se empleó una mezcla de 10 % de H_2 en argón para así obtener el perfil de reducción de los óxidos presentes en dichos sólidos. Para esto se registró la pérdida de masa correspondiente a los átomos de oxígeno presentes en las estructuras de las espinelas presentando cambios en su composición química tal como se evidencia en la ecuación (19).



Esta información es importante porque ayuda a predecir la estabilidad y la facilidad de reducción de las espinelas, así como el efecto que tienen las diferentes modificaciones químicas en dichos factores.

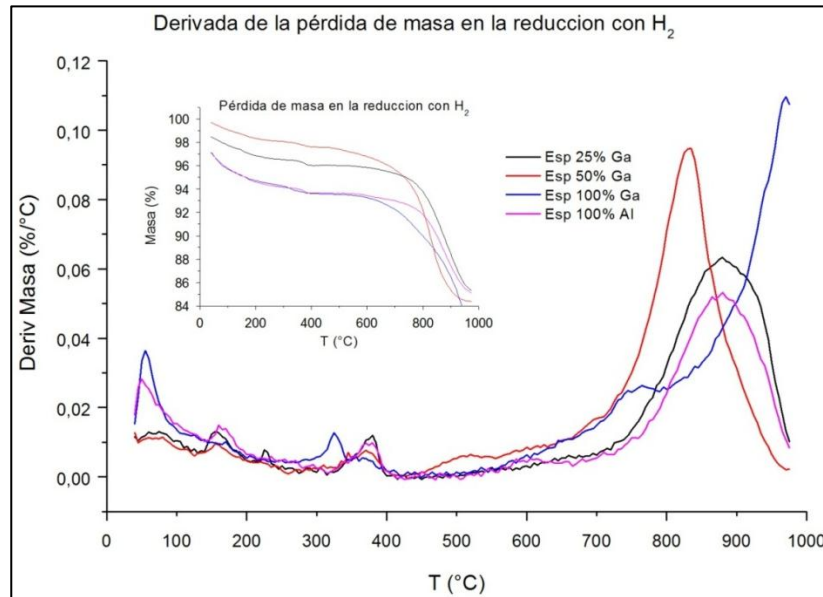


Figura 17. Termograma de la serie de espinelas modificadas con sustitución de Al por Ga, bajo flujo de hidrógeno.

En este análisis se observa que la mayor pérdida de masa para todos los sólidos se ubica a temperaturas altas, entre los 700 y 1000°C. Esta pérdida de masa corresponde a la formación de níquel metálico (Ni^0) a partir de la reducción del Ni^{2+} presente dentro de la estructura de la espinela. Entonces se infiere que a estas temperaturas se destruye la espinela para formar Ni^0 y Al_2O_3 , donde el níquel constituye la especie con actividad catalítica dentro del sistema final. La Figura 17 presenta los resultados obtenidos para la serie de espinelas con sustitución de Al por Ga.

Se observa que la temperatura de reducción de la espinela con 25% de Ga es similar a la de la espinela original NiAl_2O_4 . Esto puede explicarse debido a que la cantidad de Al sustituido es baja en comparación con los otros sólidos, y el posible

efecto que produce el Ga en la estabilidad del sólido y su reducibilidad no es apreciable.

Cuando se utiliza 50% de Ga, el sólido formado presenta una estructura mixta, donde los enlaces metal-oxígeno no poseen la misma longitud, creando una distorsión en su red cristalina. Esta distorsión, a su vez, le confiere inestabilidad al sistema facilitando el colapso de la espinela y la consiguiente reducción en presencia del hidrógeno. Por lo tanto, el requerimiento energético es menor y la temperatura de reducción observada disminuye en comparación con la espinela NiAl_2O_4 .

El análisis de la espinela con 100% de Ga muestra que su temperatura de reducción es muy elevada en comparación con toda la serie, ya que se ubica alrededor de 1000°C . Esto puede ser debido a la alta estabilidad de la red cristalina, lograda por la homogeneidad de los cationes metálicos que forman la espinela. En otras palabras, debido a que el sólido posee un solo tipo de metal trivalente como el Ga, y este establece enlaces más cortos con el oxígeno, la espinela es mucho más difícil de colapsar y reducirse con el hidrógeno.

En la Figura 18 se observan los termogramas correspondientes a la serie de espinelas donde se sustituyó parcialmente Ni por los metales nobles Rh, Ru y Pd. Se puede apreciar que la incorporación de los metales nobles genera descenso en la temperatura de reducción de todos los sólidos, haciendo más fácil el proceso de formación de Ni metálico. Se tiene entonces que el Rh es la especie que produce una disminución más marcada, llevando la temperatura a unos $790 - 800^\circ\text{C}$ aproximadamente.

En este caso el potencial de reducción de los metales nobles es menor al del Ni^{2+} , lo que implica que los primeros reaccionan más rápido con el hidrógeno diatómico (H_2) del medio. Cuando este hidrógeno se disocia, está planteado que se forman

especies radicales de hidrógeno, que son mucho más reactivas y facilitan la reducción de los iones de Ni^{2+} que se encuentran en la estructura de la espinela. Este efecto es conocido por su nombre en inglés, como efecto spillover.

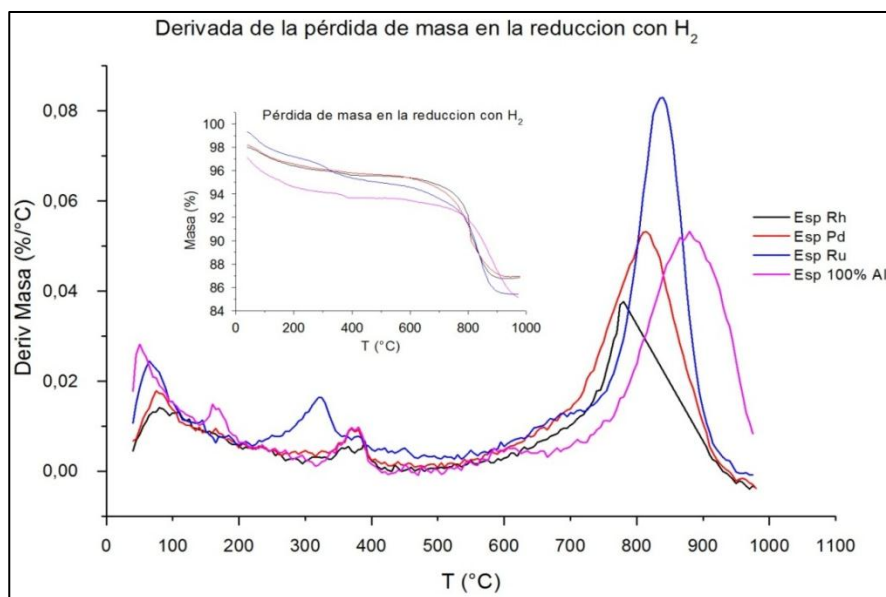


Figura 18. Termograma de la serie de espinelas modificadas con sustitución de Ni por metales nobles, bajo flujo de hidrógeno.

VI.2. Ensayos catalíticos.

Para determinar el valor óptimo de velocidad espacial volumétrica relativa a metano (GHSV por sus siglas en inglés), a usar en el proceso de reformado con vapor, se utilizó un catalizador comercial de Ni soportado sobre Al_2O_3 cuya densidad es de $1,1169 \text{ gmL}^{-1}$ el cual fue previamente reducido a 750°C en atmósfera de H_2 .

Se realizó un barrido de temperatura desde 400 a 800°C fijando 3 valores de velocidad espacial: 60000 , 80000 y 100000 h^{-1} , para lo cual se mantuvo constante el flujo de metano en la alimentación y se varió la masa de catalizador. Se obtuvieron

datos de conversión de metano (X_{CH_4}) en función de la temperatura de reacción y fueron comparados con datos de equilibrio para la reacción de reformado de metano (reacción 4), tomando en cuenta la reacción secundaria de desplazamiento de gas de agua (reacción 5). Los resultados se pueden apreciar en la Figura 19.

Se observa que a bajas temperaturas la conversión tiende a cero para las velocidades espaciales de 80000 y 100000 h^{-1} , presentando valores negativos a temperaturas entre 500 y 650° C. Este comportamiento no es coherente con el proceso fisicoquímico que está ocurriendo porque valores negativos de conversión indicarían que la cantidad de metano que sale del reactor es mayor a la que se alimenta, implicando que durante el proceso se forma CH_4 . Dichos valores se atribuyen entonces a errores experimentales asociados a la sensibilidad del detector del cromatógrafo.

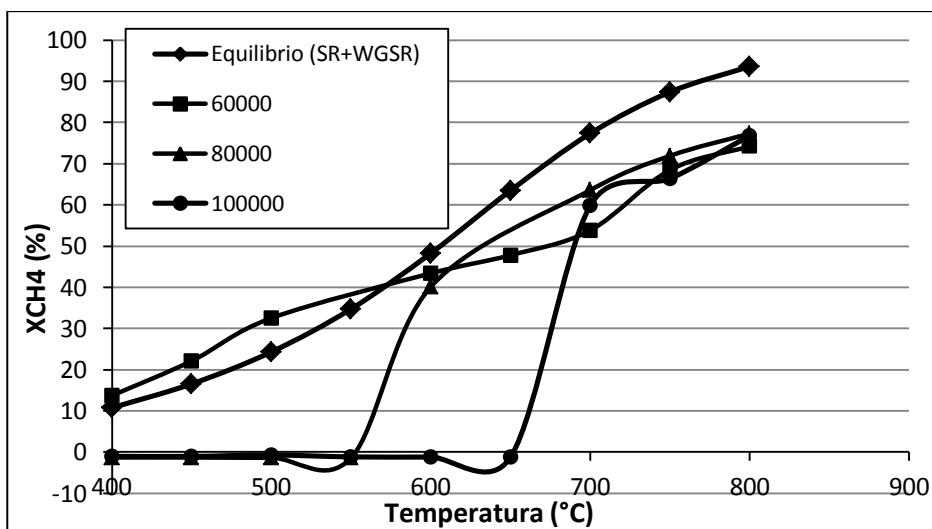


Figura 19. Barrido de temperatura en la reacción de RMV con catalizador comercial a diferentes velocidades espaciales volumétricas, relativas a metano. ($T_R = 750^\circ C$, $F_T = 113,5 mLmin^{-1}$)

La velocidad espacial de 60000 h^{-1} muestra conversiones mayores a los datos de equilibrio a bajas temperaturas, y esto se puede explicar por el hecho de que la curva de equilibrio planteada solo considera dos reacciones en su modelo teórico, la reacción de reformado con vapor y la reacción de desplazamiento de gas de agua. En realidad el sistema de estudio puede comprender otras reacciones secundarias donde el metano puede ser consumido para generar valores experimentales de conversión mayores, tal como lo es el caso de la reacción de descomposición de metano.

Por otro lado, se tiene que a temperaturas mayores a 650° C la conversión aumenta progresivamente para las 3 velocidades espaciales de estudio, manteniéndose alejadas de la curva de equilibrio en todo el intervalo restante. Tomando en cuenta los resultados, se eligió 80000 h^{-1} como la velocidad espacial de trabajo, debido a que a temperaturas entre 650 y 800° C este parámetro genera mejores valores de conversión de metano, y se aleja de las condiciones de equilibrio. Por lo tanto, se utilizó 700° C como la temperatura de reacción a utilizar en los ensayos catalíticos, considerando las limitaciones energéticas del montaje experimental (temperatura de trabajo de hornos y reactores).

VI.2.1. Optimización de las condiciones de reacción.

Para optimizar las condiciones de reacción y poner a prueba el sistema experimental, se llevó a cabo la reacción de reformado con vapor a 700° C en presencia del catalizador comercial durante 24 horas aproximadamente, y utilizando exceso de vapor ($n\text{H}_2\text{O}:n\text{CH}_4 = 4:1$). El sólido fue previamente activado mediante su reducción in situ con flujo de H_2 de 30 mLmin^{-1} a 750° C y a partir de los resultados obtenidos (Ver Anexos), se concluyó que el catalizador comercial no presentó desactivación durante todo el ensayo catalítico, mostrando conversiones de metano entre 60 y 70%.

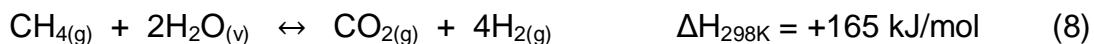
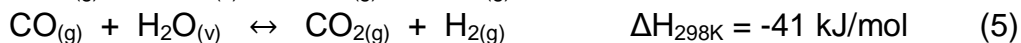
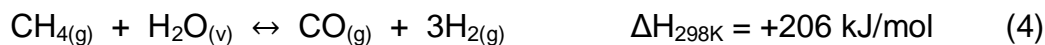
Tabla 12. Comparación de las relaciones molares experimentales del catalizador comercial (promedio de las primeras 5 h de reacción), con valores teóricos.

Sólido	X _{CH₄} (%)	n(H ₂ O/CH ₄) _c	n(H ₂ /CO)	n(CO ₂ /CO)
Teóricos ^a	-	1,0	3,0	<1
Teóricos ^b	-	2,0	>4	>1
Cat. Com. ^c	69	0,9	13,1	4,0

^a Considerando RMV , ^b Considerando RMV y WGS, ^c Resultados del presente trabajo.

Como se observa los valores de la Tabla 12 muestran que los resultados del catalizador comercial son similares a los esperados para un sistema donde ocurre la reacción (4), de reformado con vapor y la (5), de desplazamiento de gas de agua (RMV y WGSR por sus siglas en inglés).

Sin embargo, las cantidades de H₂O e H₂ relativas a CH₄ son menores a lo planteado en la teoría, y esto puede deberse a que existen reacciones secundarias que están consumiendo CH₄ de forma paralela al proceso de reformado. La relación molar CO₂/CO mayor a 1 sugiere que se está favoreciendo en el sistema la reacción de WGS. Tal como se puede observar en la reacción combinada (8)



Debido a los resultados obtenidos, se considera entonces que el sistema de estudio es un proceso que involucra varias reacciones y que se acerca a lo planteado en la reacción (8), el cual está caracterizado por la selectividad hacia la producción de hidrógeno.

VI.2.2. Pruebas catalíticas de los sólidos soportados de Ni sobre la espinela NiAl_2O_4 .

Con la finalidad de determinar el porcentaje de Ni nominal a utilizar para soportar sobre las espinelas modificadas, se sintetizaron una serie de 3 sólidos con 5, 10 y 15% de Ni soportados sobre NiAl_2O_4 . Luego de las caracterizaciones de toda la serie, se procedió a realizar ensayos catalíticos en la reacción de reformado con vapor.

Inicialmente, se llevó a cabo el proceso mediante un barrido de temperatura similar al realizado con el catalizador comercial, para determinar la temperatura de reacción más adecuada. Los sólidos mostraron aumento en la actividad catalítica con el incremento de la temperatura, mostrando conversiones que se alejaban del equilibrio. Se escogió una temperatura de reacción de 700°C por presentar valores de conversión aceptables y satisfacer las limitaciones energéticas del montaje experimental. Los resultados de este barrido se muestran en la Figura 20.

Se observa que, contrario a lo que se esperaba, el sólido con 5% Ni mostró mayor actividad catalítica, seguido por el de 15% a temperaturas altas y teniendo menor actividad el sólido con 10% de Ni. A temperaturas menores a 600°C el comportamiento es un poco diferente ya que el sólido con 10% Ni muestra mayor actividad en comparación con el de 15%, pero aun así menor al de 5%. Esta tendencia se puede deber al encapsulamiento del Ni dentro de los poros de la

espinela, lo que reduce el área específica disponible para el proceso de adsorción durante la reacción, causando así una disminución de la actividad catalítica.

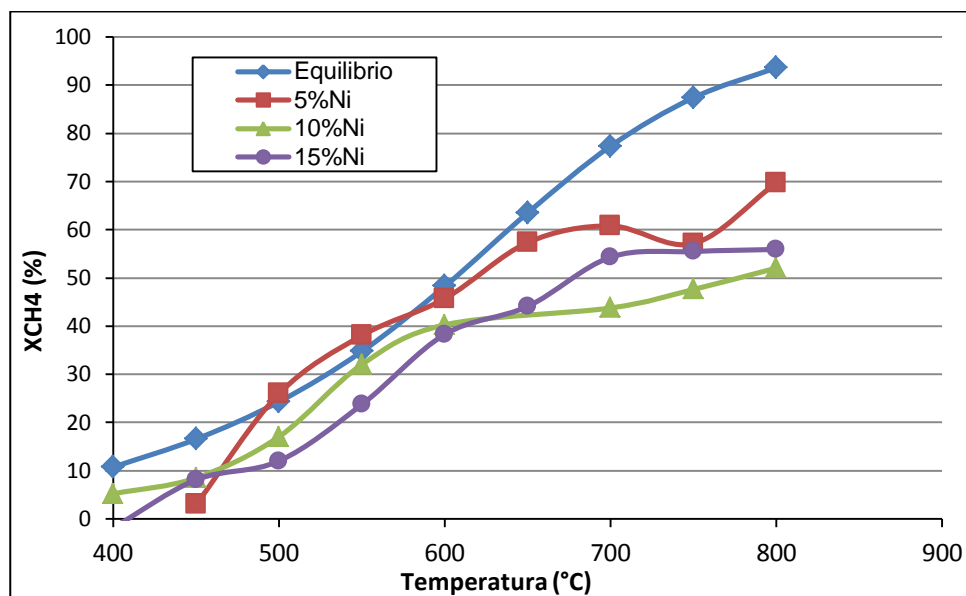


Figura 20. Barrido de temperatura para sólidos con 5, 10 y 15% de Ni soportado sobre NiAl_2O_4 , calcinados a 500°C . ($VE_{\text{CH}_4} = 80000\text{ h}^{-1}$)

En la Figura 21 se muestran los resultados de conversión para los sólidos luego de emplearlos en la reacción de reformado a 700°C por aproximadamente 24 horas. Así mismo, en la Tabla 13 se aprecia la comparación de las relaciones molares obtenidas en la serie y las esperadas teóricamente.

La relación molar CO_2/CO en los 3 catalizadores es menor a 1 lo que implica que la cantidad de CO cuantificado es mayor a la de CO_2 , esto a su vez indica que en el sistema esta favorecida la reacción de reformado y desfavorecida la reacción de desplazamiento de gas de agua, aunque en las condiciones operacionales se esté utilizando exceso de vapor. Las demás relaciones molares experimentales comprueban este hecho, tal como se demuestra en la Tabla 13. En el sistema de catalizadores soportados sobre la espinela de Ni sin modificar, la reacción de reformado (4) gobierna el proceso global.

Por otro lado, la serie de sólidos muestra una leve desactivación progresiva en las primeras 10 horas de reacción (Figura 21), para luego mantenerse en estado estacionario durante el resto del tiempo que duró la reacción, tendencia que se cumple para los 3 sólidos. El catalizador con 5% de Ni fue el único en generar mayores valores de conversión que los alcanzados con el catalizador comercial, así como también una mejor selectividad hacia la producción de hidrogeno, este hecho se pudiera explicar debido a una mayor dispersión metálica del níquel sobre la superficie de la espinela ya que el sólido posee menor concentración de Ni en comparación con los otros catalizadores.

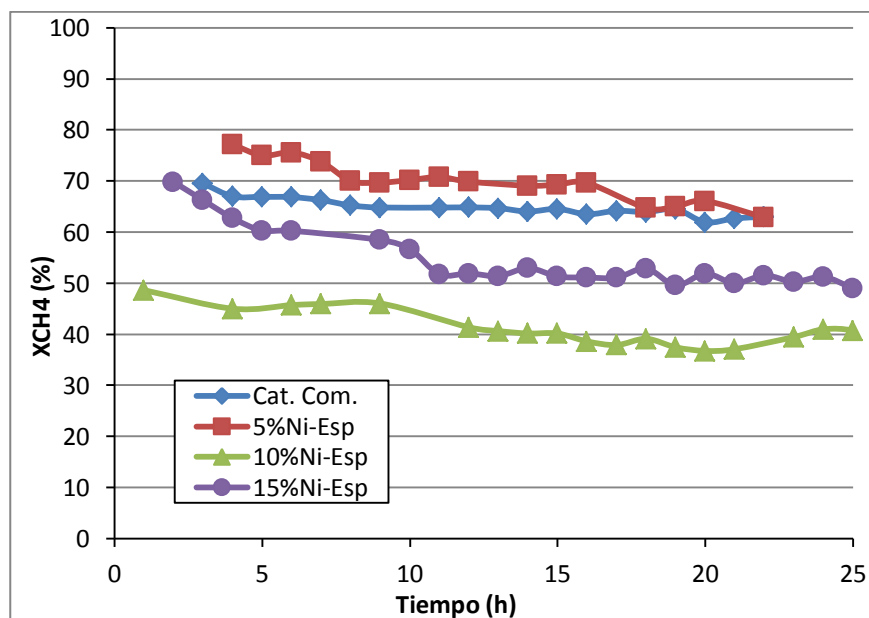


Figura 21. Actividad catalítica de los sólidos con 5, 10 y 15% de Ni soportado sobre NiAl_2O_4 , calcinados a 500°C . ($VE_{\text{CH}_4} = 80000\text{ h}^{-1}$, $T_R = 700^\circ\text{C}$)

Resultados similares fueron obtenidos por Sahli y col. [35], donde encontraron que el catalizador con 5% de NiO soportado sobre la espinela NiAl_2O_4 se redujo completamente en Ni° depositado sobre Al_2O_3 y generó los mejores valores de conversión de CH_4 . También llegaron a la conclusión de que el uso de mayores

cantidades de NiO conlleva al bloqueo de los poros de la espinela y al aumento en la formación de carbón, disminuyendo la actividad catalítica del sistema.

Tomando en cuenta los resultados se decidió utilizar 5% como el valor nominal de Ni a ser soportado sobre las demás espinelas modificadas, ya que el mismo mostró mejor desempeño catalítico.

Tabla 13. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción RMV para la serie de sólidos de Ni soportado sobre NiAl₂O₄.

Sólido	X _{CH₄} (%)	n(H ₂ O/CH ₄) _c	n(H ₂ /CO)	n(CO ₂ /CO)
Teóricos ^a	-	1,0	3,0	<1
Teóricos ^b	-	2,0	>4	>1
Cat. Com.	67	0,9	16,0	4,1
5%Ni/NiAl ₂ O ₄	73	1,0	4,7	0,6
10%Ni/NiAl ₂ O ₄	43	1,0	7,1	1,1
15%Ni/NiAl ₂ O ₄	56	0,9	6,1	0,9

^a Considerando RMV, ^b Considerando RMV + WGSR.

VI.2.3. Pruebas catalíticas de los promotores de 5%Ni soportado sobre las espinelas modificadas con metales nobles.

Se emplearon las espinelas de NiRhAl₂O₄, NiRuAl₂O₄, NiPdAl₂O₄ y se le depositaron 5% de Ni para crear catalizadores soportados, los cuales fueron sometidos a la reacción de reformado con vapor mediante un barrido de temperatura. Luego de hacer una comparación de los resultados se determinó como temperatura de reacción 700°C, porque los sólidos mostraban buena actividad catalítica alejándose del equilibrio. El comportamiento antes descrito puede ser visto en la Figura 22.

Cuando se realizaron las pruebas catalíticas a temperatura constante, se obtuvieron los resultados que se pueden apreciar en la Figura 23 y en la Tabla 14. La estabilidad catalítica de los sólidos es muy similar entre ellos y comparable con la del catalizador comercial, ya que muestran poca desactivación con el tiempo. El sólido sustituido con Ru exhibió los mejores resultados en cuanto a conversión de metano, acercándose al 85 %. Los sólidos con Rh y Pd tuvieron comportamientos similares al del catalizador comercial, en cuanto a conversión.

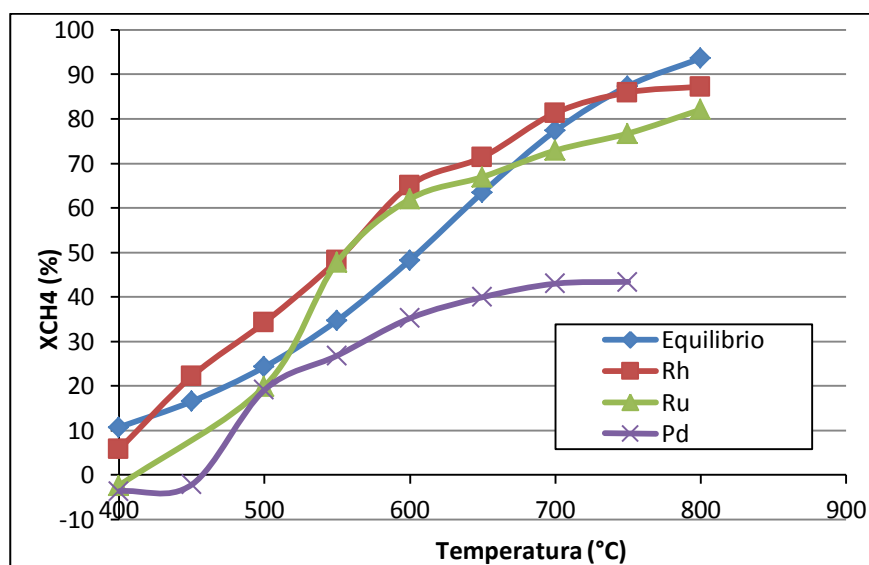


Figura 22. Barrido de temperatura para catalizadores de Ni soportado sobre espinelas modificadas con metales nobles, calcinados a 500°C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$)

Las altas conversiones logradas en esta serie, se deben a que los metales nobles generan especies más hidrogenantes que el Ni, además, los catalizadores presentan temperaturas de reducción menores comparados con los de las otras series, por lo que se podría suponer que existen mayor cantidad de átomos de Ni reducidos y expuestos en la superficie de la espinela debido al efecto spillover. Se observa (Tabla 14) que la mayor cantidad de CO_2 generado en comparación con CO

favorece la reacción de WGS y esto se traduce en mayores cantidades de H₂ producido, siendo comparables a los resultados del catalizador comercial, a diferencia de la serie de catalizadores soportados en NiAl₂O₄, donde se varió el porcentaje de Ni.

Tabla 14. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción RMV para los catalizadores modificados con metales nobles, calcinados a 500° C.

Sólido	X _{CH₄} (%)	n(H ₂ O/CH ₄) _c	n(H ₂ /CO)	n(CO ₂ / CO)
Teórico ^a	-	1,0	3,0	<1
Teórico ^b	-	2,0	>4	>1
Cat. Com.	67	0,9	16,0	4,1
5%Ni/NiRuAl ₂ O ₄	85	1,8	11,5	2,8
5%Ni/NiRhAl ₂ O ₄	65	1,6	10,8	2,5
5%Ni/NiPdAl ₂ O ₄	68	1,2	13,0	3,3

^a Considerando RMV, ^b Considerando RMV + WGSR.

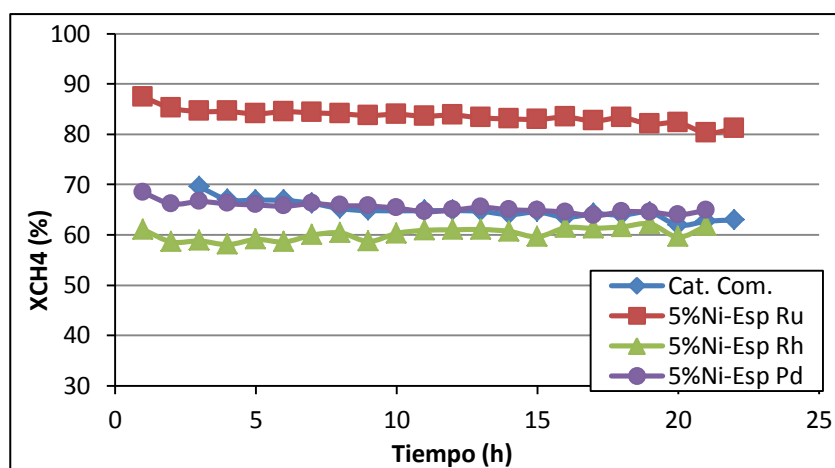


Figura 23. Actividad catalítica de los sólidos de 5% Ni soportado sobre espinelas con metales nobles, calcinados a 500° C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$, $T_R = 700^\circ$)

C)

VI.2.4. Pruebas catalíticas de los promotores de 5%Ni soportado sobre las espinelas modificadas con Ga.

Las espinelas modificadas con Ga fueron utilizadas como soporte para sintetizar catalizadores soportados con 5% de Ni. El análisis de barrido de temperatura que se le realizó a esta serie de sólidos indicó que los sólidos con 50 y 100% de Ga no presentaron actividad catalítica a lo largo del intervalo de temperatura estudiado. Para el caso del catalizador soportado modificado con 100% Ga era de esperar este comportamiento debido a la dificultad de reducibilidad de la espinela en atmósfera de H₂, producto de la alta estabilidad de su red cristalina (información que fue extraída del análisis de las espinelas mediante termogravimetría).

El sólido con 50% de Ga por su parte, presentó la menor temperatura de reducción en H₂ de su serie, por lo que es plausible considerar que durante el ensayo catalítico pudo ser reducida eficazmente; pero existe otro efecto que puede disminuir su actividad catalítica ya que debido al aumento de electronegatividad por la sustitución de los átomos de Al por Ga en la estructura de la espinela, la acidez Lewis del sistema se ve modificada generándose un incremento en la misma, ya que los electrones del sistema están menos favorecidos para ser compartidos. Esto podría implicar entonces la inhibición del catalizador en la reacción de reformado, ya que su mecanismo está asociado a la transferencia de electrones entre las especies radicales intermediarias.

Para el sólido con 25% Ga si se obtuvo conversión de metano durante el barrido de temperatura. En este caso posiblemente la cantidad de Ga usado en la sustitución produjo un efecto menor en la acidez del sistema, permitiendo llevar a cabo la reacción de reformado. Para este sólido la temperatura de reacción más adecuada fue de 700° C, debido a que los catalizadores demostraban buena actividad

catalítica y la conversión se alejaba del estado de equilibrio, satisfaciendo las limitaciones energéticas del montaje experimental. En la Figura 24 se pueden ver los resultados anteriormente discutidos.

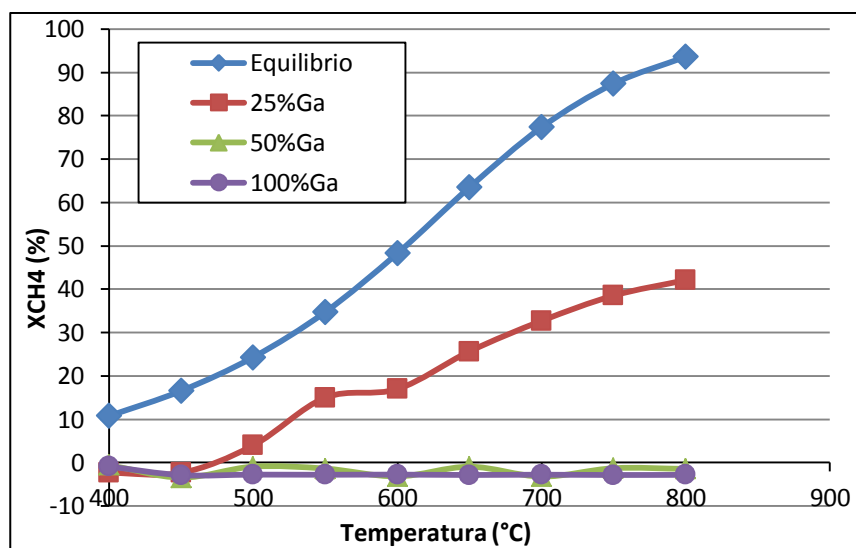


Figura 24. Barrido de temperatura para catalizadores de Ni soportado sobre espinelas modificadas con Ga, calcinados a 500°C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$)

Se comparó entonces la actividad catalítica en el tiempo del sólido modificado con 25% de Ga con el catalizador comercial en la reacción de reformado con vapor. Obteniendo el gráfico que se muestra en la Figura 25.

Se evidencia que el catalizador con Ga posee poca desactivación catalítica en el tiempo, al mantener valores estables de conversión; y a partir de la Tabla 15 se observa que las relaciones molares corresponden a un sistema donde esta favorecida ampliamente la reacción WGS, tal como se presentó para la serie de catalizadores modificados con metales nobles. En este caso, se obtuvieron los más altos valores de producción de H_2 relativo a CO, pero teniendo los valores de conversión más bajos de todo el trabajo.

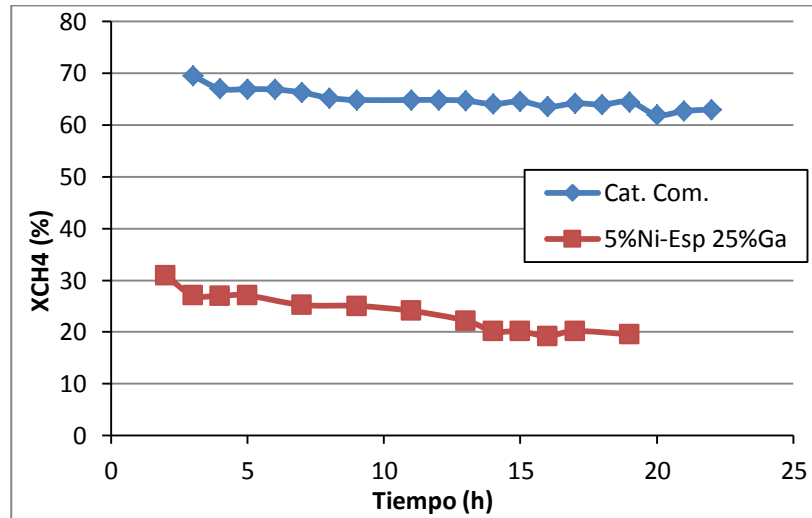


Figura 25. Actividad catalítica de los sólidos de 5% Ni soportado sobre espinelas modificadas con Ga, calcinados a 500° C. ($VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$, $T_R = 700° C$)

Tabla 15. Resultados de las pruebas catalíticas en la reacción RMV para los catalizadores modificados con Ga, calcinados a 500° C.

Sólido	X _{CH4} (%)	n(H ₂ O/CH ₄) _c	n(H ₂ /CO)	n(CO ₂ /CO)
Teórico ^a	-	1,0	3,0	<1
Teórico ^b	-	2,0	>4	>1
Cat. Com.	67	0,9	16,0	4,1
5%Ni/Ni(GaAl) ₂ O ₄ 25%Ga	22	1,2	25	4,9

^a Considerando RMV, ^b Considerando RMV + WGSR.

Los resultados indican que la sustitución de Al por Ga en una espinela utilizada como soporte catalítico mejora la selectividad hacia la formación de hidrógeno. Los sólidos modificados con 50 y 100% Ga también fueron ensayados en la reacción de RMV durante 24 horas a 700°C, pero tal como lo reflejan los resultados de barrido, resultaron inactivos para la reacción.

Existe una tendencia presente no solo en los resultados del catalizador modificado con Ga, sino de todos los catalizadores activos que están basados en espinelas modificadas, e incluyendo los del catalizador comercial. Aunque los valores teóricos asociados a la relación H_2/CO están comprendidos, por lo general, entre 3 y 4, nuestros resultados experimentales muestran valores mucho más elevados. Este comportamiento concuerda con los resultados de Pérez-Moreno, L. y col. [40], quienes reportan que la relación H_2/CO se ve incrementada cuando se utilizan mayores cantidades de vapor (alta relación H_2O/CH_4). Así mismo, Bang, y col. [41], trabajando con catalizadores de Ni/Al_2O_3 obtuvieron relaciones molares H_2/CO de 17 y 23, valores que fueron asociados al favorecimiento de la reacción de desplazamiento de gas de agua durante el proceso.

Los altos valores obtenidos para la selectividad de H_2 respecto a CO pueden estar asociados al uso de exceso de vapor durante el proceso, hecho que favorece la reacción de WGS y por ende, la generación de H_2 y el consumo de CO.

VI.2.5. Determinación de la cantidad de carbón formado mediante análisis termogravimétrico (ATG).

El análisis de la cantidad de carbón formado se llevó a cabo mediante la técnica de ATG en flujo de aire sobre los catalizadores después de la reacción. En la Figura 26 y 27 se muestran los termogramas correspondientes a la serie de catalizadores con 5 y 15% de Ni soportados sobre la espinela $NiAl_2O_4$.

El catalizador 5%Ni/NiAl₂O₄ muestra una reducción de la masa, producto de la eliminación del agua fijada en el catalizador; luego se evidencia un leve aumento entre 450 y 550° C, seguido por la pérdida de materia entre 550 y 700° C aproximadamente, debido a la oxidación del carbón presente para formar CO₂ gaseoso. Estos dos últimos procesos se observan solapados en el gráfico y no se puede distinguir cuando termina la oxidación del Ni y cuando comienza la oxidación del carbón. A través de blancos de sólidos reducidos sin presencia de carbón se ha confirmado que la oxidación del Ni no es muy representativa en ganancia de masa con respecto a la oxidación del carbón. Finalmente se observa otro aumento en la masa a partir de los 700° C. Las ganancias de materia durante el proceso pueden ser explicadas por la posible oxidación del Ni presente en la composición química del catalizador.

El catalizador con 15% de Ni presenta similitudes con el comportamiento del catalizador con 5% de Ni, generándose una disminución considerable de la masa de la muestra entre 550 y 700° C aproximadamente, proceso atribuido a la desaparición del carbón sólido formado durante la reacción de RMV. Hasta 350° C se tiene otra disminución de la masa debido a la pérdida del agua fisisorbida en el sistema, seguido del aumento de la masa generado por la formación de NiO, primero entre los 350 y 550° C, y luego desde los 700°C en adelante.

En la Tabla 16 se reportan los datos del carbón formado para todas las series de catalizadores utilizados en el estudio.

Se observa que para la serie de catalizadores soportados variando la composición de Ni el sólido con menor cantidad reportada es el de 10%, lo que constituye un comportamiento fuera de la tendencia de la serie. Comparando los sólidos 5 y 15% de Ni, se observa que la masa de carbón generado aumenta. Dicha tendencia se puede explicar suponiendo que cuando hay más partículas de Ni la dispersión es menor haciendo más probable que el carbón pueda formarse, ya que su mecanismo de formación es semejante al de un polímero y se necesita cierta proximidad de los átomos. Por lo que se seleccionó 5% de Ni para los catalizadores soportados.

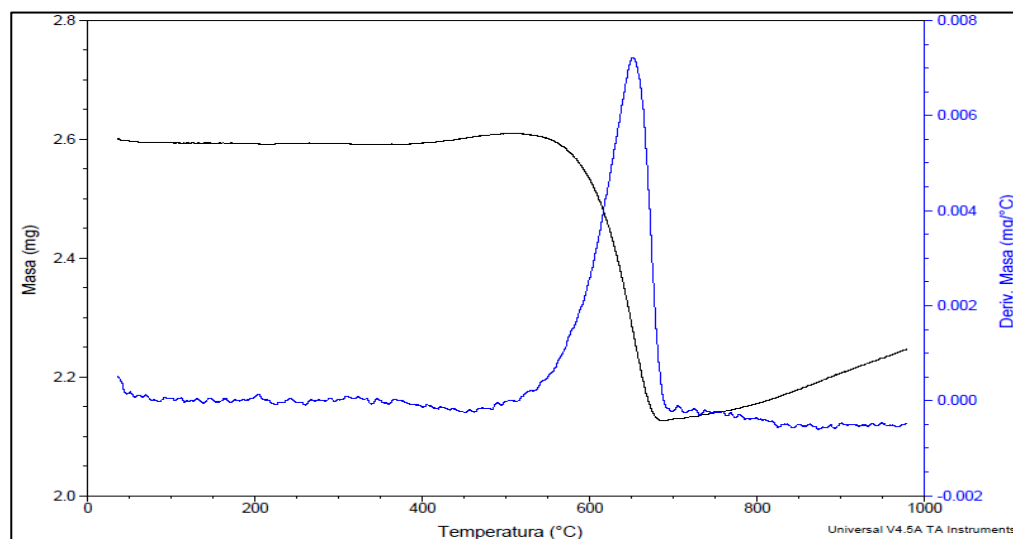


Figura 26. Análisis termogravimétrico del catalizador 5%Ni/NiAl₂O₄ luego de la reacción de RMV a 700° C.

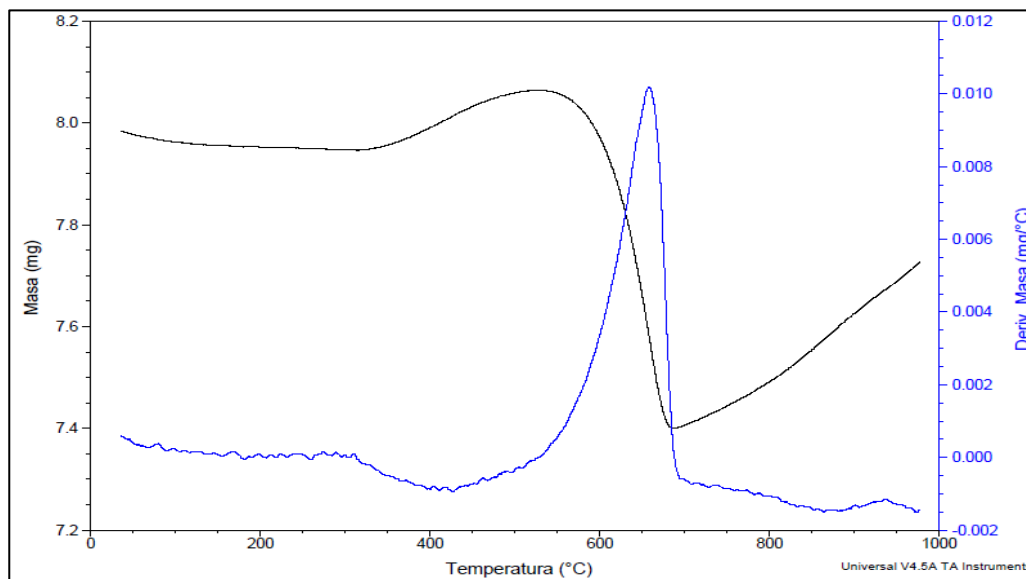


Figura 27. Análisis termogravimétrico del catalizador 15%Ni/NiAl₂O₄ luego de la reacción de RMV a 700° C.

Tabla 16. Análisis termogravimétrico del carbón formado en las series de catalizadores soportados modificados, utilizados en la reacción de RMV.

Catalizador	Masa de carbón (mg C/mg Cat)
5%Ni	0,48
10%Ni	0,01
15%Ni	0,66
25%Ga	0,11
Pd	1,80
Rh	ND
Ru	0,04

Las serie de catalizadores soportados con 5% de Ni y modificados con Ga muestra que el sólido con 25% de Ga fue el único con actividad catalítica de la serie y genera cantidades pequeñas de carbón en comparación con el catalizador basado en la espinela sin modificar (5% Ni/NiAl₂O₄), indicando que la sustitución con bajas cantidades de Ga en la espinela desfavorece el proceso de formación de carbón.

En el grupo de catalizadores modificados con metales nobles, el sólido con Rh no generó resultados coherentes en el ATG, por lo que no se pudo cuantificar el carbón formado. Cuando se utilizó Pd en la espinela se generó la mayor cantidad de carbón y-el sólido con menor formación de carbón fue el de Ru, quien además presentó los mayores valores de conversión de metano tanto de su serie como de todos los catalizadores modificados que fueron probados en la reacción de reformado. Debido a estos resultados se tiene entonces que el mejor catalizador del estudio fue el de 5%Ni/NiRuAl₂O₄.

VII. Conclusiones

- Mediante el uso del método de citrato, se logró sintetizar y caracterizar una serie de catalizadores basados en espinelas modificadas para ser utilizados en la reacción de reformado de metano con vapor de agua para la producción hidrógeno y gas de síntesis.
- La caracterización de los sólidos indica que la utilización de precursores tipo espinela genera catalizadores nano estructurados altamente dispersos y ejerce un efecto significativo sobre el tamaño de las nanopartículas ($D_p = 14 - 28 \text{ nm}$) y sobre su comportamiento catalítico.
- La sustitución de Al por 25% de Ga en la espinela modificada con 5% de Ni desfavorece el proceso de formación de carbón en comparación con el catalizador basado en la espinela sin modificar.
- La sustitución de Ni por Ru en la espinela modificada con 5% de Ni favorece ampliamente el desempeño catalítico y disminuye la formación de carbón, mientras que el uso de Pd y Rh genera actividad catalítica similar a la del catalizador comercial.
- Los resultados muestran que en las condiciones de reacción utilizadas la selectividad hacia la formación de hidrógeno es alta y la mayoría de los catalizadores sintetizados mostraron baja formación de carbón.
- El aumento en la selectividad hacia la formación de hidrógeno se ve favorecida por:
 - i. El uso de un exceso de vapor en comparación a CH_4 , ya que favorece la reacción de WGS y por ende el consumo de CO.

- ii. La sustitución parcial de Al por Ga en una espinela utilizada como soporte catalítico.
 - El sólido 5%Ni/NiRuAl₂O₄ mostró el mejor desempeño catalítico de la serie de catalizadores sintetizados, con excelente actividad, alta estabilidad y baja formación de carbón, a temperaturas más bajas de las usuales, constituyéndose en un sólido atractivo para la producción de hidrógeno.

VIII. Recomendaciones

- Realizar análisis de oxidación a temperatura programada a los catalizadores después de reacción para determinar el tipo y la cantidad de carbón generado.
- Realizar análisis de microscopía electrónica a los catalizadores después de reacción para observar el tipo de carbón generado por los catalizadores.
- Determinar el tamaño de las partículas metálicas mediante el uso de la técnica de microscopía electrónica.
- Sintetizar espinelas Ni(GaAl)₂O₄ con contenidos de Ga menor a 25% para estudiar el efecto e influencia de Ga en la actividad, estabilidad y formación de carbón de los catalizadores.

IX. Referencias bibliográficas

- [1] Petróleos de Venezuela, S.A., [En línea]:
http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespectostecnicos/gasnatural/reservas_gasiferas.html. [Último acceso: 16 Abril 2014].
- [2] R. Caro, D. González, N. Hernández y P. Machado, La Industria del Gas Natural en Venezuela, Caracas: Academia Nacional de la Ingeniería y el Hábitat., Abril 2009.
- [3] N. G. S. Association, «<http://naturalgas.org>,» [En línea]:
<http://naturalgas.org/overview/background/>. [Último acceso: 16 Abril 2014].
- [4] L. F. C. Graziani, El Gas Natural, Callao, Perú: Corporación Aceros Arequipa S.A., 2002.
- [5] U. d. I. Andes, «Web del Profesor,» [En línea]:
<http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/mvictoria/materia/GEOLOGIADELPETROLEO/TEMA%206%20FLUIDOS%20DE%20YACIMIENTO.pdf>. [Último acceso: 14 Septiembre 2014].
- [6] J. Speight, de *Natural Gas A Basic Handbook*, Austin, Texas, Gulf Publishing Company, 2007.
- [7] R. Palacio y M. Martínez, Ingeniería de Gas Natural. Características y comportamiento de los hidrocarburos, Maracaibo, Venezuela: Germore C.A., Enero 1995.
- [8] British Petroleum, «BP Statistical Review of World Energy,» Junio 2013.
- [9] K. Liu, C. Song y V. Subramani, Hydrogen and Syngas. Production and Purification Technologies, Hoboken, New Jersey, E.E.U.U.: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [10] N. Morlanés, «Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Instituto de Tecnología Química. Departamento de Química.,» Valencia, España, 2007.
- [11] F. Kerry, Industrial Gas Handbook. Gas Separation and Purification, Boca Ratón, E.E.U.U.: Taylor & Francis Group. CRC, 2007.

- [12] J. P. Tabak, *Energy and the Environment. Natural Gas and Hydrogen*, Nueva York, E.E.U.U.: Facts On File, Inc., 2009.
- [13] I. Dincer y C. Zamfirescu, *Sustainable Energy Systems and Applications*, New York, E.E.U.U.: Springer Science+Business Media, LLC., 2011.
- [14] Universal Industrial Gases, Inc., «<http://www.uigi.com/>,» [En línea]. Available: <http://www.uigi.com/hydrogen.html>. [Último acceso: 17 Abril 2014].
- [15] S. Ahmed y M. Krumpelt, «Hydrogen from hydrocarbon fuel for fuel cells,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, nº 4, pp. 291-301, Abril, 2001.
- [16] U.S. Department of Energy, «Energy Efficiency & Renewable Energy,» [En línea]. Available: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/production/current_technology.html. [Último acceso: 18 Abril 2014].
- [17] J. Speight, *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*, Oxford, Reino Unido: Elsevier, 2011.
- [18] S. Lee, *Methane and Its Derivatives.*, Nueva York, E.E.U.U.: Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [19] J. Lunsford, «Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century,» *Catalysis Today*, vol. 63, nº 2-4, pp. 165-174, 2000.
- [20] J. Rostrup-Nielsen, «New aspects of syngas production and use,» *Catalysis Today*, vol. 63, nº 2-4, pp. 159-164, 2000.
- [21] M. Garcés, «TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.,» Caracas, Venezuela, 2002.
- [22] D. Trimm, «Catalysts for the control of coking during steam reforming,» *Catalysis Today*, vol. 49, nº 1-3, pp. 3-10, 1999.
- [23] I. Nebot, Tesis Doctoral. Estudio y caracterización de compuesto tipo espinelas $MIIAl_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica. Universitat Jaume I, Castellón, España, 2001.

- [24] M. Quintero, T.E.G. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2008.
- [25] A. Wells, Química Inorgánica Estructural, Barcelona, España: Editorial Reverte, 1978.
- [26] H. Kozuka, Handbook of Sol-Gel Science and technology. Processing characterization and applications. Vol. 1., Osaka, Japón: Kluwer Academic Publishers, n.d..
- [27] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi y K. Eguchi, «Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 279, nº 1-2, pp. 59-66, 2005.
- [28] V. Gonzalez, TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química., Caracas, Venezuela, 2001.
- [29] D. Mei, V. Glezakou, V. Lebarbier, L. Kovarik, H. Wan, K. Albrecht, M. Gerber, R. Rousseau y R. Dagle, «Highly active and stable MgAl₂O₄-supported Rh and Ir catalysts for methane steam reforming: A combined experimental and theoretical study,» *Journal of Catalysis*, vol. 316, pp. 11-23, 2014.
- [30] M. Andache, M. Rezaei y M. Kazemi, «A nanocrystalline MgO support for Ni catalysts for steam reforming of CH₄,» *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, nº 7, pp. 1443-1448, 2013.
- [31] G. Bazdikian, TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química., Caracas, Venezuela, 2013.
- [32] S. Landaeta, TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química., Caracas, Venezuela., 2012.
- [33] K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi y K. Eguchi, «Cu-based spinel catalysts CuB₂O₄ (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) for steam reforming of dimethyl ether,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 341, nº 1-2, pp. 139-145, 2008.
- [34] X. Zhai, S. Ding, Z. Liu, Y. Lin y Y. Cheng, «Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 1, pp. 482-489, 2011.

- [35] N. Sahli, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann y C. Rabia, «Steam reforming of methane to syngas over NiAl₂O₄ spinel catalysts,» *International journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, nº 17, pp. 11433 - 11439, 2011.
- [36] A. Fonseca, E. Tremiliosi y E. Moreira, «Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions,» *Applied Surface Science*, vol. 255, nº 11, pp. 5851 - 5856, 2009.
- [37] S. Choi y S. H. Moon, «Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming,» *Catalysis Today*, vol. 146, nº 1-2, pp. 148 - 153, 2009.
- [38] H. N. Skoog, principios de Análisis Instrumental, Madrid, España: McGraw Hill, 2001.
- [39] S. Droguett, Elementos de Catálisis Heterogenea, Washington, E.E.U.U.: Secretaria General de la O.E.A., 1983.
- [40] L. Pérez-Moreno, J. Soler, J. Herguido y M. Menéndez, «Stable hydrogen production by methane steam reforming in a two-zone fluidized-bed reactor: Effect of the operating variables,» *International journal of Hydrogen Energy*, nº 38, pp. 7830-7838, 2013.
- [41] Y. Bang, S. Park, S. Ju Han, J. Yoo, J. Hwan Song, J. Ho Choi, K. Hyuk Kang y I. Kyu Song, «Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni/Al₂O₃ catalyst by an EDTA-assisted impregnation method,» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 180, pp. 179-188, 2015.
- [42] L. Jodra, «El Hidrógeno, combustible del futuro,» *Revista de la Real Academia Española de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 99, nº 1, pp. 49-67, 2005.
- [43] A. Kidney y W. Parrish, Fundamentals of Natural Gas Processing, Boca Ratón, E.E.U.U.: Taylor & Francis Group. CRC, 2006.
- [44] J. Andersen, «Methane to higher hydrocarbons,» *Applied Catalysis*, vol. 47, nº 2, pp. 177-196, 1989.
- [45] L. Xu, H. Song y L. Chou, «Ordered mesoporous MgO–Al₂O₃ composite oxides supported Ni based catalysts for CO₂ reforming of CH₄: Effects of basic modifier and mesopore structure,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, nº 18, pp.

7307-7325, 2013.

[46] R. Chang, Química, Mexico D.F.: Mc Graw Hill, 2007.

Anexos

A.1. Ecuación de Scherrer para la estimación de tamaño de partícula por DRX.

$$d = \frac{\lambda \kappa}{\beta \cos(\theta)} \cdot \frac{180}{\pi}$$

Dónde:

d: Diámetro medio de la partícula de cristal

κ : Constante de Scherrer

λ : Longitud de onda de la radiación incidente

β : Ancho del pico a media altura (en grados)

θ : Ángulo de incidencia del haz

A.2. Método de análisis para el reformado de CH₄ con vapor.

- Cálculo de la conversión de CH₄.

$$\%XCH_4 = \left[1 - \frac{\%A CH_4(s)}{\%A CH_4(e)} \right] \cdot 100$$

Dónde:

$$\%A CH_4(s) = \frac{ACH_4(s) \cdot f_{R CH_4}}{\sum_{(s)} A \cdot f_R}$$

Teniendo que:

$$\sum_{(s)} A \cdot f_R = ACH_4(s) + AN_2(s) + ACO(s) + AH_2(s) + ACO_2(s)$$

Y dónde:

$$\%A CH_4(e) = \frac{ACH_4(e) \cdot f_{R CH_4}}{\sum_{(e)} A \cdot f_R}$$

Teniendo que:

$$\sum_{(e)} A \cdot f_R = ACH_{4(e)} + AN_{2(e)}$$

- Relación molar H₂O/CH₄ convertidos.

$$\frac{nH_2O}{nCH_4} = \frac{\%XH_2O}{\%XCH_4} \cdot \frac{nH_2O_{(e)}}{nCH_4_{(e)}} - 1$$

- Relación molar H₂/CH₄ convertido.

$$\frac{nH_2}{nCH_4} = \frac{AH_{2(s)}}{ACH_{4(s)}} \cdot \frac{PM CH_4}{PM H_2} \cdot f_{RH_2} \cdot \frac{100 - \%XCH_4}{\%XCH_4}$$

- Relación molar H₂/CO y CO₂/CO producidos

$$\frac{nH_2}{nCO} = \frac{nH_{2(s)}/nCH_{4(e)}}{nCO_{(s)}/nCH_{4(e)}}$$

$$\frac{nCO_2}{nCO} = \frac{nCO_{2(s)}/nCH_{4(e)}}{nCO_{(s)}/nCH_{4(e)}}$$

A.3. Ensayo catalítico del catalizador comercial en el reformado de CH₄ con vapor.

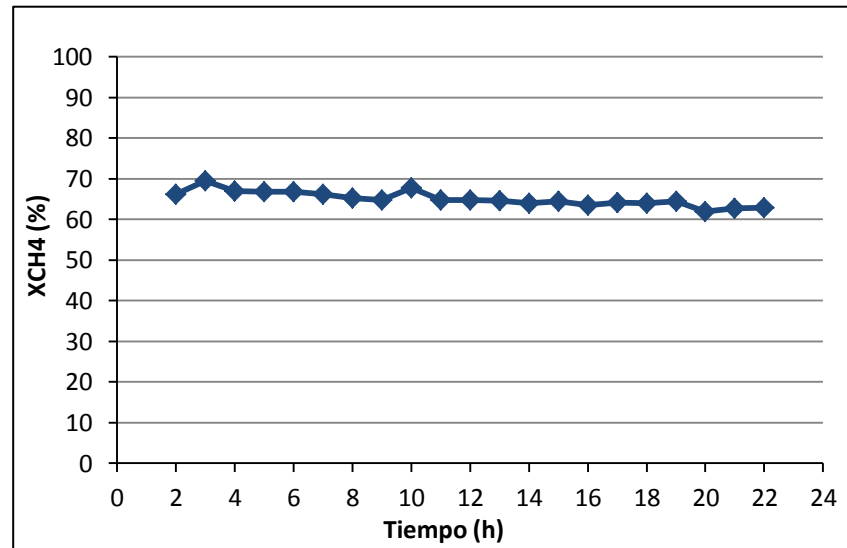


Figura A.5. Desempeño catalítico del catalizador comercial en la reacción de RMV. ($T_R = 700^\circ C$, $VE_{CH_4} = 80000 h^{-1}$, $F_T = 113,5 mLmin^{-1}$, $m_{cat} = 0,075 g$.)