

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA
REFORMACIÓN AUTO TÉRMICA
DE METANO UTILIZANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Bra. Ojeda S. Ini L
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA
REFORMACIÓN AUTO TÉRMICA
DE METANO UTILIZANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luís García
TUTOR ACADÉMICO: Prof. Adriana García

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Bra. Ojeda S. Ini L
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Dedicatoria:

Al corazón más puro que he conocido, al ser humano más honesto, noble y sencillo, a la mejor persona del mundo por su calidad humana y por su entrega desinteresada, a mi mejor amiga, compañera y cómplice...

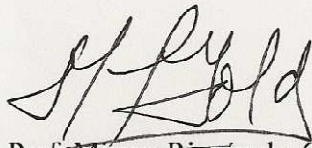
Mi Mamá

Caracas, noviembre 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachillera, titulado:

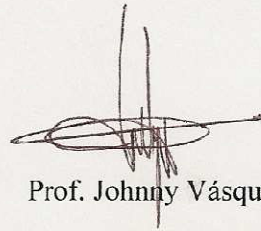
“Estudio de la Producción de Hidrógeno a Partir de la Reformación Auto Térmica de Metano Utilizando Catalizadores Estructurados”

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



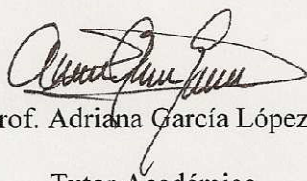
Prof. Mireya Rincón de Goldwasser

Jurado



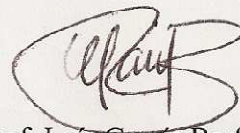
Prof. Johnny Vásquez

Jurado



Prof. Adriana García López

Tutor Académico



Prof. Luis García Berfon

Tutor Académico



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“Estudio de la Producción de Hidrógeno a Partir de la Reformación Auto Térmica de Metano Utilizando Catalizadores Estructurados”**, realizado por la Bachillera **Ini Ojeda Sanabria**, bajo la tutoría de los Profesores Adriana L. García L. y Luis V. García B. de la Escuela de Ingeniería Química, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque el trabajo constituye un aporte significativo a la creación de conocimiento en el área de reformación auto térmica de metano para la generación de gas de síntesis, empleando catalizadores estructurados metálicos, orientados a minimizar los problemas de transferencia de calor y masa. Adicionalmente, por la excelente presentación, por la elevada calidad y nivel de su contenido.

Dado en Caracas a los cinco días del mes de Noviembre de 2008

Profesora Mireya Rincon de Goldwasser
Jurado



Profesor Johnny Vásquez
Jurado

Profesora Adriana L. García L.
Tutora

Profesor Luis V. García B.
Tutor

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al buen Dios de la Vida que me ha bendecido cada uno de mis días con muchas personas maravillosas que me han apoyado, acompañado, querido, aconsejado, en una sola palabra me han amado...

Gracias a la Universidad Central de Venezuela por cobijar a tantas personas grandiosas que me ha ayudado a ser lo que soy hoy en día.

Agradezco al CDCH por el proyecto PG 08006607-2006 mediante el cual fue posible el financiamiento para este Trabajo Especial de grado.

Gracias a la Vida por darme una mamá como Nina, definitivamente eres todo en una sola mujer, mi mejor amiga, una madre excepcional una persona única e inigualable; muy inteligente, que ha sabido superar todos los obstáculos con paciencia y alegría. Gracias por hacer de mí lo que soy.

Gracias a mi Dios por mi papá Alberto, quién me enseñó a ser ingeniosa antes que ingeniera; quien me ha enseñado a través de sus conocimientos y su experiencia a resolver muchos problemas de ingeniería y de la vida misma.

Gracias a mi tío negrito (José Gregorio), realmente no sé si eres mi tío o mi hermano porque hemos crecido juntos, eres mi tío favorito y te quiero muchísimo.

A mi tía Esmeralda, Gracias por ser mi segunda mamá, gracias por su dedicación y por ser cada día un apoyo sin condición, por estar siempre pendiente de todo y olvidando mis malcriadeces me demuestra su amor en cada momento.

A mi abuela Mati, la responsable de la familia Sanabria, la mujer más fuerte que he conocido y que muchas veces fue mi inspiración. Abuela te admiro y ojalá Dios me permita tener al menos la mitad de tu temple y decisión ante la vida.

A mis tíos: Dario, Alejandro, Felix (mi padrino putativo), Eduardo. A mis tías: Norka, Omaira, Beatriz, Mildred, Gladys, Sabina y Maruja; Gracias por estar ahí siempre y por ser un apoyo incondicional.

A mis primas Glevys, Karol, Diurka, Karla y Patricia; Gracias por ser siempre mis primas amigas, por tenerme presente y por ser como todo la familia un gran apoyo.

A mi madrina y a Flavio Gracias por ser un segundo hogar, los considero mi familia y siempre estarán en mi corazón

Gracias a Ti, Miguel, eres único y especial y quizá una de las personas más honestas que he conocido. Has llenado mi vida de amor y alegría, eres mi compañero, mi amor, mi cielo, mi

rey... Te Amo y ojalá podamos compartir muchas cosas más desde el amor con el que Dios nos ha bendecido.

Erika, Adriana y Maritsel, gracias por ser mis amigas y hermanas con ustedes descubrí muchas cosas (nuestras primeras rascas, nuestros primeros éxitos, nuestros primeros despechos, encantos y desencantos) pero siempre juntas para reír o para llorar, siempre juntas. Ojalá nunca nos separe la distancia porque sé que nuestras almas siempre estarán unidas.

A mis amigas Albania, Leudith, Kisbeth, Iraidá, Daniela, Carmencita, Marianella, Coromoto, Isby. A mis amigos Andru, Albert, Pupy, Stefan, Waldo, Ramón, Carlos G., Luis G. Levin y Arturo; Gracias por ser mis amigas y amigos; siempre formaran parte de ese gran grupo de seres que están en mi corazón y lo estarán siempre.

A mis amigas y compañeras de la tesis Fefa y Nory...nuestras tesis son individuales pero la verdad siempre fue de tres. Son únicas muchachas, excelentes compañeras y les deseo muchísimo éxito. Fue un placer compartir el laboratorio con ustedes.

A mis Amigos de los Galpones de Química Aplicada, Alba, Rubén, Franklin, Prof. Robert, Prof^a. Miriam y todos los profesores, profesoras y preparadores con los que compartí, fueron y serán siempre mis primeros compañeros de trabajo pero realmente han sido como una familia dentro de esa gran casa que es nuestra Universidad.

A mi gente SITA, muchachos sigan creyendo en grandes sueños y nunca dejen de soñar, ustedes son los responsables del éxito que tuvimos; les deseo mucho, mucho éxito y recuerden que en mi siempre tendrán una amiga.

A la Familia García-López, gracias por ser mis amigos, mis tutores, por darme una de mis más grandes amigas, por ser una de las familias más especiales con las que he compartido. Al profe Luis siempre será mi Director, es un honor haber sido su tesista, ha sido nuestro padre en la catálisis. Usted es un ejemplo de cómo se puede ser un Ciudadano del Mundo. Gracias por todo. A ti amiga eres grande, se conjugaron las mejores cosas de tus padres y saliste TÚ. Sigue siendo tan bella, creo que te esperan grandes éxitos porque eres genial, fue un placer ser tu tesista. Profe Milena, es una tremenda mujer, gracias por su apoyo directo e indirecto... de verdad muchísimas gracias.

A todas las personas que en algún momento fueron ayuda y compañía aun sin saberlo. A todos aquellos que colaboraron para que Hoy pudiera culminar esta etapa. A todos aquellos que han ocupado un lugar en mi vida y que siempre ocuparan un lugar en mi corazón...

GRACIAS

Ojeda S. Ini L.

**ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR
DE LA REFORMACIÓN AUTO TÉRMICA
DE METANO UTILIZANDO CATALIZADORES
ESTRUCTURADOS**

Tutor Académico: Prof. Luis García. Tutor Académico: Prof. Adriana García.

Tesis. Ciudad, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2008, n° pág. 137.

Palabras Claves: reformación, hidrógeno, perovskita, estructuras metálicas.

Resumen.

Se estudió la reformación auto térmica de metano sobre catalizadores obtenidos a partir de óxidos tipo perovskita de la forma $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, los cuales fueron sintetizados por la técnica de Sol-Gel y caracterizados por diferentes técnicas entre las cuales se pueden citar: Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infraroja. Previamente, se diseñó, construyó y validó el sistema de reacción que permite realizar reformación seca, con vapor o combinada de metano, en un reactor de acero inoxidable, el cual está acoplado a un sistema constituido por un cromatógrafo VARIAN 3300 y un sistema de análisis de datos STAR WORKSTATION. Los primeros resultados mostraron que la temperatura óptima de operación es 700 °C, obteniéndose una relación H_2/CO igual a 5 con una relación molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2/4/1$. Se determinó que el uso de las estructuras metálicas como soporte de los precursores catalíticos es favorable porque se obtienen conversiones de 80%, superiores a las obtenidas con el mismo catalizador en polvo a iguales condiciones de reacción. Se recomienda su uso en futuras investigaciones.

INDICE DE CONTENIDO

Introducción	1
CAPITULO I. Fundamentos de la investigación	
1.1.- Planteamiento del problema	3
1.2.- Objetivos	5
CAPITULO II. Fundamentos Teóricos	
2.1.- Gas Natural	6
2.2.- Reservas Gasíferas	6
2.3.- Proyectos para la producción y valorización del Gas Natural existentes en Venezuela	8
2.3.1.- Proyecto Delta-Caribe	8
2.3.2.- Proyecto Mariscal Sucre	9
2.4.- Desventajas de los Combustibles Fósiles	9
2.5.- Hidrógeno: Combustible del futuro	10
2.5.1.- Definición	10
2.5.2.- Algunas características del Hidrógeno	11
2.5.3.- Ventajas del uso del hidrógeno como combustible	12
2.5.4.- Otros usos del hidrógeno en la industria	13
2.5.4.1.- Tratamiento con hidrógeno	13
2.5.4.2.- Craqueo catalítico con hidrógeno	13

2.5.5.- Problemas de Seguridad del uso de hidrógeno	14
2.6.- Procesos catalíticos utilizados para la reformación con vapor de agua de metano	15
2.7.- Reformación Auto-térmica de metano	17
2.8.- Mecanismos involucrados en la reacción de Reformación Auto-térmica de metano	17
2.9.- Reacciones colaterales en la reformación Auto térmica de metano	18
2.10.- Perovskitas	22
2.10.1.- Estructura de la perovskita	22
2.10.2.- Aspectos estequiométricos	23
2.10.3- Propiedades	25
2.10.4.- Método de síntesis	26
2.10.4.1.- Método Sol-Gel	30
2.10.4.1.1.- Clasificación de las técnicas del proceso Sol-Gel	30
2.11.- Empleo de Óxidos tipo perovskita en la Reformación auto térmica de metano	34
2.12.- Soportes estructurados	37
2.12.1.- Monolitos metálicos	38

2.12.2.- Deposición de catalizadores sobre monolitos metálicos	38
2.12.3.- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos	39
2.12.4.- Empaques comerciales	41

CAPITULO III. Metodología Experimental

3.1.- Fase I: Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción	45
3.2.- Fase II: Elaboración y tratamiento de las estructuras	46
3.3.- Fase III: Síntesis y recubrimiento de las estructuras metálicas	47
3.4.- Técnicas de caracterización de los catalizadores	49
3.4.1.- Espectroscopia infrarroja	50
3.4.2.- Difracción de Rayos X	50
3.4.3.- Área superficial	51
3.4.4.- Microscopía Electrónica	52
3.4.5.- Análisis de reducción a temperatura programada	52
3.5.- Fase IV: Reacción	53
3.5.1.- Pre-tratamiento de la perovskita	53
3.5.2.- Reacción de Reformación Auto Térmica de Metano	53
3.6.- Análisis de la mezcla de reacción	54
3.6.1.- Ecuaciones para el cálculo de Conversiones y selectividades	54

Capítulo IV. Resultados y discusión

4.1.- Primera Fase: Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción	59
4.2.- Segunda fase: Elaboración y tratamiento de las estructuras	74
4.3.- Tercera fase: Síntesis y recubrimiento de las estructuras metálicas	80
4.4.- Cuarta fase: Reacción	87
4.4.1.- Pre-tratamiento de la perovskita	87
4.4.2.- Reacción de Reformación Auto Térmica de metano	87
4.4.2.1.- Determinación de la temperatura óptima de operación	88
4.4.2.2.- Determinación de la relación molar óptima	91
4.4.2.3.- Comparación entre el catalizador $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ Soportados en estructuras metálicas y en forma de polvo	96
4.4.2.4.- Comparación entre los catalizadores $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ en forma de polvo	98
4.4.2.5.- Balance de agua	99
4.4.2.6.- Efecto de la corrosión	101
4.4.2.7.- Transferencia de calor	102
5.- CONCLUSIONES	105
6.- RECOMENDACIONES	107
7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	109
ANEXOS	113

LISTA DE TABLAS

Tabla N° 1. Propiedades del hidrógeno	10
Tabla N° 2. Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener gas de síntesis a través de la reformación de metano	16
Tabla N° 3. Métodos de síntesis de perovskitas	27
Tabla N° 4. Técnicas y métodos Sol-Gel	31
Tabla N° 5. Empaques estructurados metálicos	41
Tabla N° 6. Parámetros iniciales de operación del cromatógrafo Varian 3300	46
Tabla N° 7. Parámetros de operación del cromatógrafo Varian 3300	68
Tabla N° 8. Comparación de la muestra patrón utilizada en la determinación de los factores de respuesta	69
Tabla N° 9. Factores de respuesta calculados para del cromatógrafo Varian 3300	69
Tabla N° 10. Variables operacionales fijadas para la validación del sistema	73
Tabla N° 11. Cuadro comparativo entre las variables de proceso fijadas en la experiencia base y la realizada para la validación	74
Tabla N° 12. Área superficial y bandas de infrarrojo para los sólidos en estudio	81
Tabla N° 13. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las relaciones molares de alimentación empleadas	91
Tabla N° 14. Valores experimentales y teóricos de las relaciones H_2/CO , H_2/CH_4 y CH_4/O_2	94

Tabla N° 15. Condiciones de operación definidas	96
Tabla N° 16. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para el catalizador de $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ en forma de polvo y recubierto sobre las estructuras metálicas a 700 °C	96
Tabla N° 17. Cantidad de agua recogida para cada temperatura para el catalizador $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas	100

LISTA DE FIGURAS

Figura N° 1. Reservas probadas de gas a nivel mundial (BPC)	7
Figura N° 2. Efecto de la temperatura en la cantidad de carbón depositado a partir de CH ₄ y CO ₂	20
Figura N° 3. Estructura de la perovskita ideal cúbica ABO ₃	23
Figura N° 4. Estructuras: (a) empaques Mellapak de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal	43
Figura N° 5. Base polimérica	48
Figura N° 6. Gel formado	48
Figura N° 7. Espacio destinado para el montaje del sistema	60
Figura N° 8. Espacio ocupado por el sistema construido	60
Figura N° 9. Reactor de acero inoxidable	61
Figura N° 10. Condensador	62
Figura N° 11. Flash	62
Figura N° 12. Cromatógrafo Varian 3300	63
Figura N° 13. Controlador de temperatura multi rampa modelo Ingard digital SR17	64
Figura N° 14. Controlador de temperatura multi rampa Cole Parmer	64
Figura N° 15. Rectificador de corriente de 110 voltios	65
Figura N° 16. Transformador de corriente de 220 voltios	65
Figura N° 17. Baño térmico marca HaaKe D1	66
Figura N° 18. Baño térmico con glicerina	66

Figura N° 19. Horno de 1,5 Kv	66
Figura N° 20. Horno de 1,5 Kv	66
Figura N° 21. Controlador de flujo Cole Parmer	67
Figura N° 22. Saturador	70
Figura N° 23. Sistema de tuberías aisladas	70
Figura N° 24. Reóstatos	71
Figura N° 25. Banco de cilindros de Argón, metano, oxígeno y dióxido de carbono	71
Figura N° 26. Sistema de ventilación	72
Figura N° 27. Elaboración de las estructuras metálicas	75
Figura N° 28. Malla de acero inoxidable sin tratamiento	76
Figura N° 29. Malla de acero inoxidable con tratamiento ácido	76
Figura N° 30. Malla de acero inoxidable sin tratamiento 500X	76
Figura N° 31. Malla de acero inoxidable con tratamiento ácido 500X	77
Figura N° 32. Lámina de FeCrAlloy sin tratamiento	77
Figura N° 33. Lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico	77
Figura N° 34. Lámina de FeCrAlloy con tratamiento ácido	77
Figura N° 35. Lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico 500X	78
Figura N° 36. Lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico 20000X	78
Figura N° 37. EDX de la lámina de FeCrAlloy sin tratamiento	79
Figura N° 38. EDX de la lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico	79
Figura N° 39. Malla de acero inoxidable recubierta con perovskita	81

Figura N° 40. Malla de acero recubierta con óxido tipo perovskita 50µm	81
Figura N° 41. Malla de acero recubierta con óxido tipo perovskita 20µm	81
Figura N° 42. Perfil de TPR para el óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	83
Figura N° 43. Perfil de TPR para el óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	83
Figura N° 44. Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	84
Figura N° 45. Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	85
Figura N° 46. Estructura de FeCrAlloy recubierta con óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	86
Figura N° 47. Sección poco cubierta de la estructura de FeCrAlloy recubierta con óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	86
Figura N° 48. EDX de la lámina de FeCrAlloy en zona descubierta	87
Figura N° 49. Polvo de $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción	97
Figura N° 50. Estructura recubierta con el polvo de $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción	97
Figura N° 51. Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción	98
Figura N° 52. Polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción	99
Figura N° 53. Rayos X de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción	99
Figura N° 54. Imagen del material desprendido del reactor	101
Figura N° 55. EDX tomado a las láminas desprendidas del reactor	101
Figura N° 56. Sensor de temperatura marca Dwyer TC20	102

Figura N° 57. Perfil de temperatura realizado por Simeone	102
Figura N° 58. Amperímetro	104

LISTA DE GRAFICOS

Gráfico N° 1. Rampa de temperatura utilizada para el barrido	54
Gráfico N° 2. Curva de conversión promedio de metano en función de la temperatura del lecho catalítico	88
Gráfico N° 3. Evolución de la conversión de metano, de la selectividad de hidrógeno y de la selectividad de monóxido de carbono en función de la temperatura para el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	89
Gráfico N° 4. Variación de la relación H_2/CO y H_2/CH_4 convertido con la temperatura para el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	90
Gráfico N° 5. Evolución de la conversión de metano a 700 °C (1 atm) para el tiempo de la corrida para el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	92
Gráfico N° 6. Variación de la relación H_2/CO a 700 °C (1 atm) para el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	92
Gráfico N° 7. Variación de la temperatura en el lecho catalítico y en la pared del horno en función del tiempo para el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	103

INTRODUCCION

En los últimos tiempos se ha presentado un aumento en los precios del petróleo que ha afectado en gran medida la economía mundial, generando un gran interés por el desarrollo de energías alternativas, en especial si éstas son amigables al ambiente. Venezuela es uno de los países con mayores reservas de gas natural asociado y no asociado, lo que indica que deben realizarse investigaciones que permitan aprovechar este recurso para el beneficio del país; son múltiples las posibilidades de la transformación del metano como componente principal del gas natural en otros productos de mayor valor agregado, y entre estas posibilidades se encuentra la reformación auto térmica de metano.

La reformación auto térmica de metano es el resultado de combinar la reformación con vapor con la oxidación parcial; la idea principal de esta combinación es aprovechar la exotermicidad de las reacciones de oxidación parcial para llevar a cabo las reacciones endotérmicas propias de la reformación con vapor; el objetivo general de este Trabajo Especial de Grado es producir hidrógeno mediante la reacción auto térmica de metano en presencia de ciertos catalizadores soportados sobre monolitos metálicos de manera de obtener un producto de mayor valor agregado con el mejor aprovechamiento de la energía posible. Entre los objetivos específicos se encuentran: (a) diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción para la reformación de metano con vapor de agua, (b) síntesis de los catalizadores en polvo y estructurados $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ por el método sol gel, (c) caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados, (d) determinar la influencia de las variables operacionales, temperatura y relaciones molares $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, en la reacción de reformación auto térmica de metano, a fin de mejorar la conversión y selectividad hacia la producción de hidrógeno, (f) determinar el efecto de la estructura en la actividad del catalizador, (g) determinar el efecto de la sustitución parcial de Lantano (La) por Calcio (Ca) en el catalizador estructurado sobre la reacción.

Este Trabajo Especial de Grado se encuentra constituido por cuatro capítulos. Los fundamentos de la investigación y teóricos conforman el primer y el segundo capítulo respectivamente, luego se encuentra el tercer capítulo que es, la metodología experimental donde se explica detalladamente el procedimiento seguido para llevar a feliz término la investigación; seguidamente, se ubica la discusión de resultados y por último se encuentran las conclusiones y recomendaciones. Adicionalmente se incluyó una sección de anexos que complementan la información aquí contenida.

CAPITULO II

Fundamentos Teóricos

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1.- Planteamiento del problema

El crecimiento económico del mundo es debido, en gran parte, al uso de los combustibles fósiles. Estos recursos inevitablemente tienden a ir decayendo ya que se consumen a una velocidad muy superior a la que son remplazados. El decrecimiento de la producción de combustibles producirá un impacto drástico en la civilización tecnológica moderna, la cual es fuertemente dependiente del petróleo como fuente de combustible; el medio ambiente, también se verá afectado, ya que, cuando la producción de crudo empiece a declinar, la humanidad podría aumentar el uso de energías aún más contaminantes como el carbón. Esto podría acelerar el calentamiento global y los problemas sanitarios como el cáncer.

Dada la necesidad de responder ante la problemática presente, se ha dado paso a las nuevas tecnologías, mediante las cuales se puede disponer de nuevas fuentes de energía o permitir que una mayor cantidad de energía pudiera ser extraída por medio de las tecnologías tradicionales. Desde hace más de 15 años, las compañías transnacionales están investigando el desarrollo de fuentes de energía alternas al petróleo, que generen un menor impacto al ambiente. Entre las fuentes de energía con mayor inversión para su desarrollo se encuentra la producción de hidrógeno y gas de síntesis.

Los investigadores venezolanos, aprovechando el hecho de encontrarse en un país cuyas reservas gasíferas probadas son del orden de 4 billones de m³, se han avocado a la investigación de procesos que permitan el desarrollo de nuevas tecnologías que incrementen la valorización del gas natural. Específicamente, en las Escuelas de Química y de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela se han desarrollado investigaciones sobre el proceso de reformación de metano con vapor de agua, empleando catalizadores a base de óxidos de Perovskitas, estas investigaciones han permitido desarrollar catalizadores estructurados a escala de laboratorio que

aumentan la actividad catalítica de la reformación de metano. Continuando con las investigaciones iniciadas para la reformación de metano con vapor sobre catalizadores a base de óxidos tipo perovskita se tiene el presente Trabajo Especial de Grado cuyo objetivo es el estudio del efecto del empleo de la perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ soportada en una estructura similar a un empaque comercial, en la reacción de reformación auto térmica de metano, para la producción de hidrógeno.

1.2.- Objetivos

General:

Estudio del efecto del empleo de la Perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ soportada en una estructura similar a un empaque comercial, en la reacción de reformación auto térmica de metano, para mejorar el proceso de reformación en la producción de H_2 .

Específicos:

- Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción para la reformación de metano con vapor de agua.
- Síntesis de los catalizadores en polvo y estructurados $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ por el método sol gel.
- Caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados.
- Determinar la influencia de las variables operacionales, temperatura y relaciones molares $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ en la reacción de reformación auto térmica de metano, a fin de mejorar la conversión y selectividad hacia la producción de hidrógeno.
- Determinar el efecto de la estructura en la actividad del catalizador.
- Determinar el efecto de la sustitución parcial de La por Ca en el catalizador estructurado sobre la reacción.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.- Gas Natural^{(1) (2)}

El gas natural es una mezcla de gases que se encuentra frecuentemente en yacimientos fósiles, solo o asociado al petróleo o a los depósitos de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento del cual se extrae, está compuesto principalmente por metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 o 95%, y suele contener otros gases como nitrógeno, etano, CO₂, H₂S, butano, propano, y trazas de hidrocarburos más pesados. Como fuentes adicionales de este recurso natural, se están investigando los yacimientos de hidratos de metano que se estima que puede suponer unas reservas energéticas muy superiores a las actuales de gas natural.

2.2.- Reservas Gasíferas⁽³⁾

El gas ha pasado a ocupar un importante espacio en el escenario energético mundial, con un crecimiento continuo de la demanda. Venezuela está considerada como una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía gasífera por sus cuantiosas reservas de gas, su ventajosa posición geográfica e importancia geopolítica, constituyendo uno de los cinco grandes polos de atracción gasífera del mundo: Rusia, Medio Oriente, Norte de África, Norteamérica y Venezuela, conjuntamente con Trinidad y Bolivia, en Suramérica.

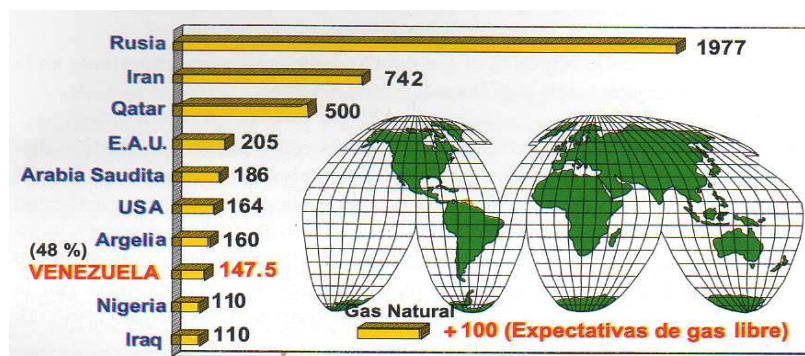


Figura N° 1. Reservas probadas de gas a nivel mundial (BPC) (billones de pie³)⁽³⁾

Venezuela cuenta con 147.5 billones de pies cúbicos (BPC) (4,15 Billones de m³) de gas en reservas probadas, además posee recursos entre 40 y 60 BPC por confirmar. Dichas cifras representan el primer lugar de América Latina, la novena a escala mundial y la séptima respecto a los países que integran la OPEP.

De las reservas probadas de gas natural en Venezuela, el 91% corresponde a gas natural asociado. El mayor volumen de reservas del país (70%) está localizado en el Oriente, 23% corresponde al Occidente (62 BPC) y el resto a Costa Afuera 7%.

Las reservas más importantes de Gas libre se encuentran Costa Afuera, siendo las áreas mas avanzadas en exploración las correspondientes al Proyecto Mariscal Sucre en el norte de la Península de Paria y las de la Plataforma Deltana. La zona del Golfo de Venezuela tiene un potencial elevado que comenzará a ser explorado en el marco del Proyecto Rafael Urdaneta, actualmente en proceso de definición.

En Tierra existen reservas en el eje norte llanero donde ya se está explotando el Campo de Yucal Placer Norte con una producción diaria, para fines de 2004, de 60 (Millones de pies cúbicos estándar día) MMPCED y se espera alcanzar una producción de 300 MMPCED. En el pie de Monte Andino se está explorando en el Bloque de Barrancas y se estima una producción de 70 MMPCED. También se dispone de reservas en proceso de exploración e inicio de explotación en la zona de la Vela de Coro, con una producción inicial de 30 MMPCED para fines de este año.

En la actualidad, la producción total de Gas es del orden de los 6300 MMPCED y parte se utiliza en reinyección para mantener el factor de recobro de los yacimientos, el resto va al mercado interno, consumos propios de la industria petrolera y venteo.

2.3.- Proyectos para la producción y valorización del Gas natural existentes en Venezuela⁽²⁾

2.3.1.- Proyecto Delta-Caribe

Venezuela cuenta con reservas probadas que alcanzan los 150 Billones de Pies Cúbicos de gas (BPC), posicionándose de esta manera como el noveno país del mundo con mayores volúmenes de reservas de este hidrocarburo y presenta reservas adicionales por el orden de los 196 BPC, 50% de los cuales se encuentran Costa Afuera. Las mayores reservas gasíferas de Venezuela están ubicadas al norte y noroeste del país en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, en una extensión de más de 500 mil kilómetros cuadrados.

El Proyecto Delta Caribe tiene como meta el desarrollo de la industria del gas Costa Afuera en las áreas de Plataforma Deltana, en la fachada atlántica venezolana; y en las aguas ubicadas al norte del estado Sucre, al oriente de Venezuela; en las inmediaciones de la Península de Paria.

El proyecto Delta Caribe agrupa varios proyectos específicos: la construcción del Centro de Industrialización del Gas Gran Mariscal de Ayacucho, CIGMA, en la Península de Paria, estado Sucre; el desarrollo de bloques de gas en la Plataforma Deltana.

Las inversiones requeridas para estos proyectos gasíferos suman aproximadamente 16 mil millones de dólares entre el período 2005- 2012, mientras que la meta de producción se fijó en 11.500 MMPCED. El objetivo inicial del proyecto Delta Caribe

para la explotación del gas Costa Afuera es superar el déficit de gas que presenta el mercado interno y que se calcula en mil quinientos millones de pies cúbicos diarios.

2.3.2.- Proyecto Mariscal Sucre

Con Reservas de 14.3 BPC y un estimado de producción de 1002 MMPCED, es un proyecto adelantado por PDVSA para desarrollar las reservas del Norte de Paria, en dos fases.

El objetivo inicial es suplir el mercado doméstico con los campos Río Caribe y Mejillones. De existir excedentes eventualmente se exportarían como Gas Natural Licuado (GNL) con una inversión de 2,7 millardos de dólares.

2.4.- Desventajas de los Combustibles Fósiles

El Gas Natural así como otros combustibles fósiles han desempeñado un rol muy importante para lograr el desarrollo que presenta la sociedad actual, su uso ha generado tres problemas muy graves, entre otros:

- **Polución del Aire:** La combustión de la gasolina idealmente debería producir solo dióxido de carbono y agua, pero además de esto produce monóxido de carbono (gas venenoso), óxidos de nitrógeno (principal causa del smog en las ciudades), y ciertos hidrocarburos tóxicos.
- **Polución Ambiental:** El transporte y almacenamiento del crudo pueden tener un gran efecto ambiental a la hora de que algo falle, entre estos se tienen los derrames petroleros y la explosión de oleoductos y gaseoductos, que han ocasionado desastres en el pasado.
- **Calentamiento Global:** La combustión de fósiles produce dióxido de carbono, que es uno de los gases invernadero, los cuales causan un aumento de la temperatura del planeta, lo que eventualmente provocará dramáticos cambios climáticos y de los ecosistemas en todo el mundo.

Como fue expuesto en el capítulo I, es necesario dar paso a nuevos combustibles que permitan disminuir los graves problemas que afectan actualmente el planeta, se han planteado muchas soluciones posibles, pero hasta ahora la que ha cobrado más fuerza es la utilización del hidrogeno como combustible, en virtud de que su combustión no impacta negativamente el ambiente. Actualmente se está planteando que así como hubo una era de piedra, luego una era de carbón y en estos tiempos está la era del petróleo, vendrá la era del hidrógeno.

2.5.- Hidrógeno: combustible del futuro ⁽⁴⁾

2.5.1.- Definición

Hidrógeno (en griego, “creador de agua”), de símbolo H, es un elemento gaseoso reactivo, insípido, incoloro e inodoro. Su número atómico es 1 y pertenece al grupo 1 (o IA) del sistema periódico. En la siguiente tabla se muestra las principales propiedades de este elemento

Tabla N°1. Propiedades del hidrógeno ⁽⁴⁾

Punto de fusión a 0 °C	-259,2 °C
Punto de ebullición a 0 °C	-252,77 °C
Masa atómica	1,007
Densidad a 1 atm	0,089 g/l
Poder calorífico inferior:	120 MJ/kg
superior:	141,86 MJ/kg
3. Límites de explosión:	4,0 - 75,0 % (concentración de H ₂ en aire)
4. Límites de detonación:	18,3 - 59,0 % (concentración de H ₂ en aire)
5. Capacidad calorífica específica:	Cp=14,199 J/(kg·K) Cv=10,074 J/(kg·K)

2.5.2.- Algunas Características del Hidrógeno⁽⁵⁾

Cuando se usa como combustible en un motor de combustión interna, el hidrógeno se quema más eficientemente que la gasolina, y no crea contaminación del aire. El hidrógeno tiene una mayor velocidad de llama, más amplios límites de combustibilidad, mayor temperatura de detonación, se quema más caliente, y necesita menos energía para la ignición que la gasolina. Esto significa que el hidrógeno se quema más rápidamente, pero presenta el peligro de la preignición y el retroceso de la llama o flash back. El hidrógeno es el candidato principal a usarse en celdas de combustibles. Cuando se quema, produce relativamente grandes cantidades de agua que puede ser perjudicial para los motores de combustión. En climas fríos, las nubes de vapor de agua generadas pueden causar problemas de visibilidad.

El gas de hidrógeno tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier combustible conocido, lo que lo hace, en principio, un transportador de energía ideal. El hidrógeno no se encuentra en grandes cantidades sobre la superficie de la tierra, en su forma gaseosa. Debido a su extremadamente bajo punto de ebullición, su almacenamiento es difícil, a menos que sea en la forma de gas comprimido.

El rendimiento ambiental total del hidrógeno como un combustible depende en gran medida de la fuente de energía primaria, es decir, si es que se usan para su producción combustibles fósiles o renovables. Además, el procesamiento adicional y los pasos de distribución determinan los impactos ambientales totales de la producción del hidrógeno.

La alta capacidad de inflamación del hidrógeno crea un riesgo de explosión en los espacios cerrados. Debido a que es más liviano que el aire, cualquier filtración de combustible se dispersa rápidamente sin empozamiento de vapores.

A temperaturas y presiones normales, el hidrógeno existe como un gas, haciendo más difícil el tema del transporte y almacenaje en comparación a los combustibles líquidos. Como con el gas natural, el hidrógeno normalmente es almacenado y comprimido como un gas, o como un gas licuado.

2.5.3.- Ventajas del uso del hidrógeno como combustible

- Desde el punto de vista técnico y económico, el hidrógeno es la alternativa más adecuada como sustituto del petróleo, ya que como constituyente del agua, es el elemento más abundante de la naturaleza.
- Los combustibles sintéticos tienen al respecto la desventaja de que son manufacturados a partir del carbón, en cuyas reservas hay una tendencia decreciente y se espera que para el año 2050 sea escaso y muy costoso.
- El H₂ como combustible para máquinas es perfectamente compatible con las de combustión interna, las de Otto y Diesel y las turbinas de gas.

Como combustible para automóviles tiene las siguientes ventajas:

- Alta relación masa-energía (aproximadamente 110000 BTU/kg).
- Mayor temperatura de auto-ignición (585°C), lo cual permite un grado de compresión más alto.
- Promueve una mayor eficiencia de la máquina.
- Menor energía de ignición.
- Se aproxima más a la "combustión instantánea a volumen constante" ideal del ciclo de Otto.
- Amplio intervalo de los límites de inflamabilidad (4 a 75%), lo cual le da una mayor flexibilidad en la selección de las relaciones combustible-aire.
- Ausencia de problemas de condensación de vapor en climas fríos.

2.5.4.- Otros usos del hidrógeno en la industria ⁽⁶⁾

2.5.4.1.- Tratamiento con hidrógeno

El tratamiento con hidrógeno es un proceso para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias primas o en los productos haciéndolos reaccionar con hidrógeno. La estabilización implica la conversión de los hidrocarburos insaturados tales como olefinas, diolefinas inestables formadoras de goma, a materias saturadas tales como parafinas. Los elementos insaturados eliminados mediante tratamiento con hidrógeno incluyen al azufre, el nitrógeno, el oxígeno, los haluros, y las trazas de metales. El tratamiento con hidrógeno se aplica a un amplio sector de materias primas que abarca desde la nafta al crudo reducido. Cuando el proceso que se emplea es específicamente para la eliminación del azufre, se denomina normalmente desulfuración con hidrógeno (siglas inglesas HDS).

2.5.4.2.- Craqueo catalítico con hidrógeno

A pesar de que la hidrogenación es uno de los procesos catalíticos más antiguos empleados en el refino del petróleo, no ha sido hasta hace pocos años que el craqueo catalítico con hidrógeno se ha desarrollado en gran extensión en EE.UU. Este interés en el uso del craqueo con hidrógeno ha venido motivado por diversos factores; entre ellos: (a) la demanda de los productos del petróleo se ha acrecentado por parte de la gasolina a costa del empleo de destilados medios, y (b) en los últimos años se dispone de hidrógeno como subproducto de bajo costo y en grandes cantidades, de las operaciones de reformado catalítico.

El proceso de craqueo catalítico con hidrógeno fue desarrollado comercialmente por la I.G. Farben Industrie en 1927 para convertir lignito en gasolina y fue llevado a EE.UU. por Esso Research and Engineering Company en los inicios de los años treinta para usarlo en la degradación de crudo de petróleo y sus productos. Se han desarrollado catalizadores que permiten trabajar a presiones relativamente bajas, y la demanda decreciente de destilados combustibles ha motivado la necesidad de

convertir los derivados del petróleo de mayores puntos de ebullición en gasolina y combustible para reactores.

El balance de los productos es de la mayor importancia en cualquier refinería de petróleo. Se pueden hacer diversas cosas para hacer corresponder los productos obtenidos con la demanda, pero hay relativamente pocas operaciones que tengan la versatilidad del craqueo catalítico con hidrógeno.

2.5.5.- Problemas de Seguridad del uso de hidrógeno⁽⁴⁾

Es natural que cause preocupación el hecho de que el hidrógeno sea inflamable y explosivo, para efectos de su transporte y uso. Sin embargo, se ha examinado a fondo este aspecto y el resultado ha sido la afirmación de que es posible proveer las precauciones adecuadas para minimizar los riesgos. No debe olvidarse que tanto la gasolina como el gas natural y el gas licuado son también peligrosos y, sin embargo, su manipulación es común. Es más, el H₂ presenta al respecto la ventaja de que sus límites inferiores de inflamabilidad y detonabilidad son mayores. Debido a su ligereza y mayor difusibilidad, se facilita su rápida dispersión en la atmósfera, reduciendo así las posibilidades de que su concentración alcance dichos límites en el aire. Su mayor rapidez de combustión, combinada con su baja densidad, hace que las llamas provocadas se eleven en el aire en dos o tres minutos, por lo que son menos destructivas que las de otros combustibles. Las muertes por sofocación causadas por los gases tóxicos producidos en las llamas de los combustibles son imposibles en el caso del hidrógeno, ya que el producto de su combustión es solamente el agua.

Sus grandes desventajas con respecto a la seguridad son la facilidad con que puede escapar y el hecho de que su flama es invisible. Para evitar lo anterior se han desarrollado métodos adecuados de detección de hidrogeno simplificando en gran medida dicha desventaja.

2.6.- Procesos catalíticos utilizados para la reformación con vapor de agua de metano⁽⁷⁾

Han sido estudiados muchos procesos para la reformación de metano, la cual puede llevarse a cabo con vapor de agua, con dióxido de carbono, combinada con oxígeno, entre otras. A continuación se presenta un cuadro resumen de los diferentes procesos utilizados para la reformación de metano, sus ventajas, desventajas y sus usos industriales.

Estudio de la producción de Hidrógeno a partir de la reformación auto térmica de metano utilizando catalizadores estructurados

Tabla N° 2.- Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener gas de síntesis a través de la reformación de metano ^{(7) (8) (9)}

PROCESO	REACCION PRINCIPAL	CATALIZADORES UTILIZADOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Reformación con vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $(\Delta H^\circ_{298^\circ\text{C}} = +206 \text{ Kj/mol})$	Catalizador de níquel soportado sobre alúmina	Es utilizado a nivel industrial.	Altamente endotérmica. Alta formación de carbón y coque. Perdida de la termo-estabilidad del catalizador por causa de las altas temperaturas
Oxidación parcial	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ $(\Delta H^\circ_{298^\circ\text{C}} = -36 \text{ Kj/mol})$	Catalizadores de metales nobles	Altamente exotérmica	Deposición de carbón y hollín sobre la superficie del catalizador
Reformación seca con CO₂	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $(\Delta H^\circ_{298^\circ\text{C}} = +264 \text{ Kj/mol})$	Catalizadores de metales nobles y a base de níquel	Disminución de la relación H ₂ /CO Disminución de las emisiones de CH ₄ y CO ₂ .	Desactivación y destrucción del catalizador por deposición de carbón vía desproporción de CO y descomposición del metano

2.7.- Reformación auto-térmica de metano⁽⁷⁾

El reformado auto térmico es una combinación del proceso de oxidación parcial no catalítica del metano y el proceso de reformación con vapor de agua. Las reacciones principales que se presentan a continuación permiten describir el proceso:



En este proceso los gases de alimentación (CH_4 , H_2O , O_2) son precalentados y mezclados antes de ser colocados en la parte superior del reformador. La reformación de los gases de entrada y el equilibrio de la reacción tiene lugar en el lecho catalítico debajo de la zona de calentamiento de los gases, donde se encuentra el lecho catalítico. La formación de carbón y hollín en la zona de combustión constituyen reacciones no deseadas que conducen a la deposición de carbón sobre las tuberías, ocasionando daños al equipo, bajas presiones de operación y problemas de transferencia de calor.

2.8.- Mecanismos Involucrados en la Reacción de Reformación Auto térmica de Metano⁽⁷⁾

En general, la mayoría de los autores sólo proponen mecanismos para las reacciones de reformación y oxidación parcial por separado y luego extrapolan sus resultados hacia la Reformación Auto térmica.

Entre los mecanismos de reacción propuestos para la conversión catalítica de metano con oxígeno a gas de síntesis, tenemos el “*Mecanismo de Reacción de Combustión y Reformado (RCR)*”. El mecanismo RCR, fue propuesto por primera vez por **Prettre y col**⁽¹⁰⁾, después de observar que la temperatura en el frente del lecho del catalizador era mucho más alta que la temperatura del horno, y esto era seguido por una caída

drástica en la parte interna del lecho del catalizador. Este perfil de temperatura refleja la ocurrencia inicial de una reacción exotérmica de combustión (reacciones 3 y 4) para dar óxidos de carbono y agua, la cual es seguida por el reformado endotérmico (reacciones 5 y 6) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 7) para dar el gas de síntesis. La ventaja que ofrece este mecanismo es que el exceso de calor liberado en las primeras reacciones es aprovechado para que ocurran las posteriores, dichas reacciones se presentan a continuación:



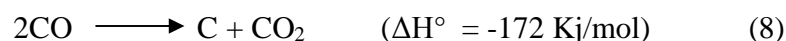
2.9.- Reacciones Colaterales en la Reformación auto térmica de Metano^{(7) (8)}

En la reformación combinada de metano pueden ocurrir una serie de reacciones colaterales en menor o mayor proporción, dependiendo principalmente de las condiciones de reacción, como lo son: temperatura, naturaleza del catalizador, etc.,. Estas reacciones son importantes ya que ellas pueden afectar las conversiones y selectividades hacia los productos.

Las principales reacciones colaterales encontradas en la reformación con vapor son:

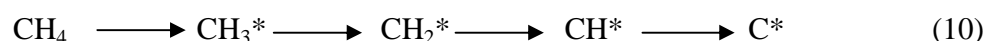
Formación de carbón:

La deposición de carbón tiene lugar por medio de la reacción de Boudouard⁽¹¹⁾ (8) y por el craqueo de metano según (9):



La formación de carbón puede ser catalizada por las superficies metálicas y ésta puede conducir a la descomposición del catalizador. En consecuencia, la actividad del catalizador disminuye al pasar el tiempo. Además, la deposición de carbón y la degradación del catalizador pueden causar la obstrucción parcial o total de las tuberías del reformador.

Un mecanismo para la formación de carbón vía metano fue propuesto por Ceyer y col.⁽⁸⁾ utilizando catalizadores de níquel. Una molécula de metano es adsorbida disociativamente sobre la superficie del níquel para dar subsecuentemente especies adsorbidas del tipo CH_3^* , CH_2^* , CH^* y C^* , según:



Estudios realizados muestran que la cantidad de carbón depositado depende de la temperatura de operación.^{(12) (13)} Se ha observado que a medida que aumenta la temperatura, la descomposición directa del metano es la ruta principal de formación de carbón, ya que a pesar de que la molécula de metano es muy estable, sufre craqueo en fase homogénea y ésta acción se acentúa a altas temperaturas. Por otro lado, la reacción de Boudouard, es favorecida sólo a bajas temperaturas. Esta dependencia se describe bastante bien en la Figura N°2.

Así mismo, algunos investigadores han estudiado este problema en busca de alternativas para disminuir la formación de carbón a altas temperaturas ⁽¹⁰⁾. En tal sentido, Zhu y Col ⁽¹⁴⁾, están investigando el desarrollo de catalizadores basados en óxidos de Ni y Mg, en algunos casos dopados con pequeñas cantidades de Cr^{III} y La^{III} para prevenir la formación de carbón. Ellos explican que estas últimas especies generan vacancias catiónicas en la estructura (Defecto Schottky) estabilizadas por especies de Ni^{II}. Como resultado, se generan especies de oxígeno O²⁻ libres, facilitando su reacción con las especies activas que contienen carbono, inhibiendo así la formación de carbón en la superficie del catalizador.

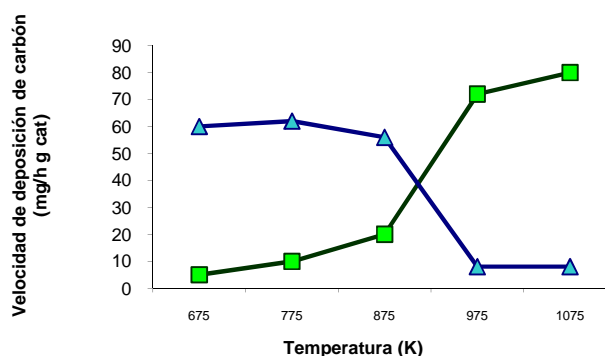


Figura N° 2. Efecto de la temperatura en la cantidad de carbón depositado a partir de (□) CH₄; (Δ) CO. ⁽⁷⁾

Pietri y col ⁽¹⁵⁾ determinaron que empleando perovskitas tipo óxido LaMO₃ (M= Ru, Ni, Mn) se puede obtener una mayor distribución del metal sobre la estructura, lo que trae como consecuencia que los sitios metálicos se encuentren separados y por ende se produzca un decrecimiento significativo en la formación de carbón en el catalizador, lo cual constituye una ventaja para el desarrollo de procesos comerciales.

Lobo y Col. ⁽¹⁶⁾, encontraron que la velocidad de formación de carbón es mucho más baja sobre los metales nobles que sobre níquel, lo cual es atribuido a una disolución menor del carbón sobre esos metales. Vernon y col ⁽¹⁷⁾, utilizaron catalizadores de metales nobles soportados, reportando bajos contenidos de carbón depositado.

Dissanayake y col ⁽¹⁸⁾, emplearon catalizadores de Ni (25%) soportado sobre Al₂O₃ para la oxidación parcial de metano y obtuvieron una conversión de metano mayor de 80% y un 95% de selectividad hacia CO con bajo contenido de carbón para una relación CH₄/O₂ de 1.78.

Los investigadores **Jin R. y Col** ⁽¹⁹⁾, trabajaron con la misma reacción y el mismo catalizador pero con un contenido de níquel del 8% obtuvieron 90% de conversión de metano y 100% conversión de oxígeno, utilizando una relación de CH₄/O₂ de 2.0, reportando igualmente un bajo contenido de carbón depositado.

Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua (WGSR): ⁽⁷⁾

La reacción de desplazamiento de gas de agua es una reacción reversible en la que el monóxido de carbono producido en la reformación del metano, puede reaccionar con vapor de agua para producir dióxido de carbono e hidrógeno (ecuación 11). Dependiendo de la temperatura y del catalizador empleado, el equilibrio de esta reacción puede desplazarse hacia la formación de CO₂ e H₂ o vapor de agua y CO. A bajas temperaturas, alrededor de los 300°C, la formación de CO₂ e H₂ se ve favorecida, mientras que a temperaturas mayores, tiene lugar la formación de vapor de agua y CO.



Entre los catalizadores más empleados en la actualidad para la reformación con vapor de metano se encuentran las hidrotalcitas y las perovskitas, en este trabajo especial de grado se utilizarán perovskitas.

2.10.- Perovskitas⁽⁷⁾

La perovskita es el nombre dado a un mineral de composición CaTiO_3 , y pueden ser clasificados como óxidos metálicos. La perovskita es el ejemplo más simple de una estructura que contiene dos cationes diferentes y tiene por fórmula general ABX_3 , donde la posición A puede estar ocupada por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que la posición B puede estar ocupada por un metal de transición. En el caso de que X sea un oxígeno se obtienen los óxidos tipos perovskita. Existen muchas clases de mezclas de óxidos en la familia Perovskitas las cuales dentro de ciertas limitaciones del radio iónico de A, B, X y el principio de neutralidad es posible que la composición pueda ser cambiada en un amplio rango y la estructura junto con el estado de oxidación del catión puede ser controladas de forma significativa.”

2.10.1.- Estructura de la Perovskita

La estructura ideal de la Perovskita es cúbica (figura N° 3), esta es descrita generalmente de la siguiente manera:

- A es el catión más grande, generalmente es un metal de la serie lantánida, un metal alcalino o alcalinotérreo. En este trabajo de investigación se utilizará en primer momento el La y luego se sustituirá por Ce.
- B es el catión más pequeño por lo general es un metal de transición, para lo cual se utilizará níquel y tierras raras como es el caso del Rutenio para esta investigación.
- X es el anión; este puede ser oxígeno, fluor y en pocos casos cloro, bromo, yodo, azufre o hidrógeno, en este caso será oxígeno.

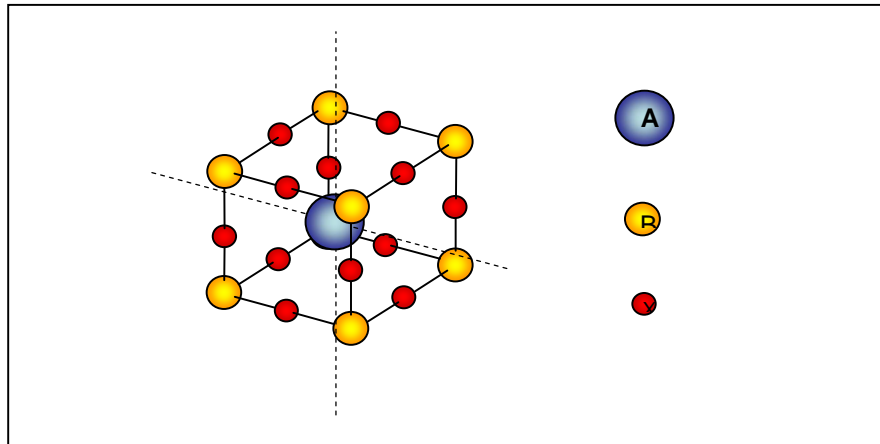
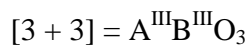
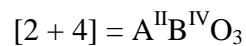
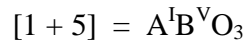


Figura N° 3. Estructura de la perovskita ideal cúbica ABO_3 . Centrada en A.

2.10.2.- Aspectos estequiométricos ⁽²⁰⁾

Las perovskitas deben cumplir con el principio de electroneutralidad; es decir, la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos dentro de la estructura perovskítica debe ser igual a la aniónica.

Para sistemas de óxidos ABO_3 puede establecerse la siguiente clasificación basado en el cumplimiento del principio de neutralidad:



Dentro de esta clasificación se pueden ubicar un amplio rango de compuestos, aproximadamente 300 de cada uno. No obstante, un gran número de otras posibilidades surge cuando consideramos estructuras con mezclas de cationes, de acuerdo a los siguientes tipos:



Estas estructuras permiten inferir que se pueden sintetizar perovskitas con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de algunos de sus cationes por otro de radio similar. El radio iónico de los cationes A y B representa un papel muy importante en la sustitución parcial de los mismos, ya que al sustituir A por A' ó B por B' en la estructura original, se requiere que el tamaño de los elementos sustituidos sea muy parecido al de los cationes originales para conferirle estabilidad a la estructura resultante.

La actividad catalítica que presentan los óxidos tipo perovskita, puede atribuirse fundamentalmente a los defectos estructurales que estos materiales poseen. Estos defectos son ocasionados por la presencia de vacancias iónicas dentro de la estructura y estos pueden ser originados por: deficiencia catiónica de los sitios A y B o por deficiencia aniónica debido a la pérdida de átomos de oxígeno en la estructura. Con respecto al primer caso, de deficiencia catiónica, la actividad catalítica de una perovskita puede ser modificada por la sustitución de un ión metálico de transición en el interior de la estructura, originando así un sólido que no cumple con los aspectos estequiométricos de las perovskitas. La sustitución parcial de un sitio A por otro catión A' para dar $A_{1-x}A'_xB O_3$, puede afectar fuertemente la actividad del sólido resultante, debido a la estabilidad de los estados de oxidación que se generan en el componente B y a la formación simultánea de defectos estructurales.

Por otro lado, el defecto estructural basado en la deficiencia aniónica, es el más comúnmente encontrado en las Perovskitas. Los iones B pueden perder uno o más ligandos de oxígeno, que pueden adquirir cierta movilidad dentro de la red cristalina del sólido. Esta pérdida puede ocasionar cambios electrónicos que conforman orbitales coordinativamente insaturados o sitios geométrica y electrónicamente disponibles para la quimisorción de reactantes en forma gaseosa y para la transferencia de cargas, generada por cambios de estados de oxidación de las especies catiónicas participantes. Esta transferencia electrónica confiere ciertas propiedades dieléctricas y conductoras a estos sólidos en cuestión ⁽²¹⁾. Un ejemplo de deficiencia

aniónica se puede apreciar cuando al considerar teóricamente un sólido de fórmula $AB_{0.2}B'_{0.8}O_3$, se encuentra que experimentalmente su fórmula real es $AB_{0.2}B'_{0.8}O_{2.75}$. El efecto de los sitios A y B en las perovskitas, ha sido estudiado con el fin de determinar cuál de las dos posiciones es la responsable de la actividad catalítica que poseen estos sólidos. Entre los principales trabajos referentes al tema se encuentra el realizado por Misono y col.⁽²²⁾. Estos autores aseguran que los iones en la posición A son catalíticamente inactivos y la actividad catalítica se debe a los iones ubicados en la posición B de la estructura. Se considera que el ión Lantánido en el sitio A de una estructura tipo perovskita es el responsable de la resistencia térmica que poseen estos materiales⁽²²⁾. Sin embargo, en otras investigaciones⁽²³⁾ se ha reportado que la sustitución en el sitio A influye de manera directa e indirecta en la actividad catalítica, además, se presume que los iones ubicados en esta posición son los responsables de la selectividad.

Goldwasser y col⁽²⁴⁾ al trabajar con perovskitas $Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ (Ln=La, Sm, Nd) en la reformación seca de metano, reportan que la sustitución en el sitio A de la estructura perovskítica causa fuertes cambios en la estabilidad y la selectividad del catalizador, al contrario de una sustitución parcial en la posición B de la misma la cual afecta la conversión de metano y dióxido de carbono, esto no ha sido probado en la reformación autotérmica de metano pero se tiene indicios de que puede presentar un comportamiento parecido.

2.10.3.- Propiedades

Los óxidos tipo perovskita exhiben muchas propiedades que los hacen atractivos para su uso, no solo como precursores catalíticos en la reacciones de reformación de metano sino también para la oxidación de CO, reacciones entre CO y NO⁽²⁵⁾, etc. Entre estas propiedades tenemos:

- Aproximadamente el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica, son estables cuando presentan esta estructura.
- Posibilidad de sintetizar perovskitas con más de dos componentes, mediante la sustitución parcial de uno o ambos de sus cationes por otros de radio iónico similar.
- Poseen propiedades dieléctricas de ferromagnetismo, fluorescencia y superconductividad.
- Tienen alta resistencia térmica. Pueden ser calcinados a muy altas temperaturas sin perder sus propiedades. Además, poseen alta resistencia mecánica.
- Se utilizan como precursores para obtener catalizadores de metales soportados. Reducciones de estos sólidos se llevan a cabo con la finalidad de producir una alta dispersión del metal en posición B sobre un soporte constituido por el óxido del metal en posición A.

2.10.4.- Métodos de síntesis

Las rutas de preparación de las perovskitas influyen significativamente en las propiedades químicas y físicas del producto resultante, ya que controlan no sólo la estructura final, sino la morfología, el tamaño de grano y el área superficial de la perovskita obtenida.

El método que será utilizado en este trabajo especial de grado, es el método Sol-Gel, ya que por medio de diversos estudios ⁽¹⁵⁾ ⁽²⁶⁾ se ha encontrado que mediante esta metodología se pueden obtener sólidos con mejores propiedades. En la tabla N°3 se muestra de manera resumida los métodos utilizados para la preparación de perovskitas:

Tabla N° 3.- Métodos de síntesis de perovskitas ⁽⁷⁾

Método	Procedimiento	Características
Cerámico	<p>Se Mezclan en un mortero los reactivos con los precursores metálicos, hasta obtener un polvo fino y homogéneo.</p> <p>El polvo se compacta formando pastillas que se someterán a un tratamiento térmico.</p> <p>Se repite nuevamente los pasos de pulverización, compactación y calentamiento tres veces con la finalidad de una mezcla homogénea</p>	<p>Presenta inconvenientes en cuanto a la divergencia en la distribución del tamaño de grano, poca homogeneidad y la necesidad de emplear altas temperatura para la calcinación</p>
Co-Precipitación	<p>Se precipita la perovskita de la mezcla de soluciones acuosas de nitratos de los precursores metálicos con una solución acuosa de carbonato de sodio.</p> <p>Se lava el precipitado con agua, se filtra y posteriormente se hace el tratamiento térmico de calcinación.</p>	<p>Es una de las metodologías más sencillas y requiere las menores temperaturas de calcinación.</p> <p>Si embargo resulta difícil proporcionar una buena distribución catiónica y presenta problemas de homogeneidad del grano</p>

Continuación Tabla N° 3.-. Métodos de síntesis de perovskitas ⁽⁷⁾

Método	Procedimiento	Características
Precursores amorfos	El precursor líquido se congela con nitrógeno líquido, se seca en un equipo que opera a bajas presiones llamado freezy-dryer hasta convertirlo en un polvo muy fino. Finalmente se somete a un tratamiento de calcinación	Se obtienen perovskitas con alta homogeneidad y buena estequiometría sin necesidad de temperaturas elevadas de calcinación.
Acomplejamiento SOL-GEL	En el proceso sol-gel, se prepara un material coloidal con los precursores metálicos y mediante agitación continua se forma un gel, este se somete a tratamiento térmico y se obtiene la perovskita. Dependiendo de la naturaleza del precursor utilizado en la formación del gel, existen varios métodos que serán explicados más adelante.	Se obtiene gran homogeneidad y pureza del sólido, resistentes a altas temperaturas, área superficiales ligeramente superiores a las obtenidas por otros métodos convencionales y efectividad para sintetizar óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría.

Continuación Tabla N° 3.-. Métodos de síntesis de perovskitas ⁽⁷⁾

Método	Procedimiento	Características
Complejos Orgánicos Heteronucleares	<p>Se prepara una solución acuosa del precursor metálico A y una solución acomplejante, se añade el precursor B en forma sólida.</p> <p>Se añaden gotas de acetona a la solución para precipitar el complejo.</p> <p>Este se lava, se seca con aire y se somete a calcinación.</p>	<p>Se obtienen perovskitas con grandes área superficiales, alta homogeneidad y buen control de la estequiometría. No se requieren elevadas temperaturas de calcinación.</p>

2.10.4.1.- Método Sol-Gel

El proceso Sol-Gel recibe este nombre porque a partir de un material coloidal denominado sol, se puede formar un material polimérico o gel, que da lugar a materiales perovskíticos⁽²⁷⁾.

En la síntesis del gel los cationes metálicos están molecularmente mezclados y espacialmente fijados en el gel, reduciendo de esta manera las distancias de difusión durante la termólisis y la temperatura para la formación del óxido.

El reciente auge del método Sol-Gel en la preparación de los catalizadores se debe a las múltiples ventajas que ofrece con relación a los sólidos sintetizados por métodos convencionales. Entre éstas tenemos las siguientes:

- Composición homogénea y elevada pureza del sólido tanto a nivel macroscópico como microscópico.
- Resistencia a altas temperaturas.
- Áreas superficiales ligeramente superiores a las obtenidas por métodos convencionales.
- Amplia variedad de precursores.
- Efectividad para sintetizar óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría.

2.10.4.1.1.- Clasificación de las técnicas del proceso Sol-Gel⁽²⁸⁾

Dentro del proceso Sol-Gel, existen dos técnicas principales para la preparación de materiales cerámicos que dependen de la naturaleza del material utilizado. Estas son: la técnica de los alcóxidos y la técnica del gel-carboxilato. A continuación se presenta un cuadro resumen de las diferentes técnicas, y el procedimiento asociado a la misma:

Tabla N°4.- Técnicas y métodos SOL-GEL ⁽²⁹⁾

Técnica	Material de partida	Procedimiento
Alcóxidos	Alcóxido metálico, de la forma M-(OR) _x .	<p>Hidrólisis del alcóxido, parcial o total.</p> $\text{Si(OR)}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO-Si-(OR)}_3 + \text{ROH}$ $\text{Si(OR)}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-(OH)}_4 + 4\text{ROH}.$ <p>Formación del gel por:</p> <p>Oxolación (se elimina el H₂O)</p> <p>Alcoxilación (se elimina el alcohol)</p> <p>Olación (Forma puente OH)</p>
Gel Carboxilato	Gel carboxilato	<p>Los cationes metálicos reaccionan con los ligandos carboxilato para formar los complejos carboxilato, dependiendo de la naturaleza del ligando se clasifica en los siguientes métodos:</p> <p>Glicina (forma complejo u actúa como combustible para la reacción de combustión).</p> <p>Acido propiónico (actúa como ligando y solvente)</p> <p>Acido hidroxicarboxilico (Acido cítrico y etilenglicol, este también es llamado autocombustión, Citratos o precursores poliméricos)</p>

En este trabajo especial de grado, se usará el método de ácido hidroxicarboxílico ya que permite obtener un sólido de mayor pureza y mayor estabilidad, de acuerdo a la bibliografía.

- **Técnica de gel carboxilato** ⁽³⁰⁾

También conocida como vía precursores poliméricos consiste en sintetizar precursores de polímeros en la etapa inicial, los cuales están constituidos por un ácido hidroxicarboxílico, como por ejemplo el ácido cítrico y un polialcohol, como por ejemplo el etilenglicol. La formación de un poliéster entre el ácido cítrico (AC) y el etilenglicol (EG) constituyen un gel polimérico el cual forma estructuras tipo quelatos con los metales cuando se le añaden las sales catiónicas.

Esta técnica presenta la ventaja de que el material de partida puede ser muy variado, como por ejemplo: óxidos metálicos, alcóxidos metálicos, carbonatos, citratos, nitratos, acetatos, cloruros, etc. La única condición implícita que conlleva la técnica, es el estudio previo de la solubilidad de los cationes en el medio de disolución.

El complejo que se forma, depende del pH, de la concentración de los cationes y de la cantidad de ligando o agente quelante, por ello estos factores deben controlarse para formar los complejos carboxílicos con todos los cationes disponibles. Si la gelación de los cationes es incompleta, esto podría llevar a la precipitación de los mismos, generalmente como una sal de catión. Aparte de estos factores, la precipitación de los complejos metálicos se puede deber también a la estructura del complejo y más importante aún al método de síntesis y viscosidad de la solución.

En complejos formados utilizando ácido cítrico como agente quelante y el metal, éste permite la formación de puentes entre dos centros metálicos a través del ligando α -hidroxil, generando de esta manera complejos planares con ligandos no unidos o acomplejados. Estos ligandos carboxílicos o grupos carboxílicos en los complejos ácido cítrico-metal, pueden a su vez formar puentes iónicos con centros metálicos de otros complejos. Esta reacción o entrecruzamiento de los complejos planares previene la precipitación de los complejos metálicos dentro del gel. Es por ello que el ácido cítrico es el ácido α -hidroxicarboxílico comúnmente utilizado en este proceso, ya que

los geles formados son estables a la hidrólisis y se unen iónicamente a medida que la solución se concentra durante el periodo de formación del gel o gelación.

En el método de Pechini donde, además, se utiliza etilenglicol como solvente del ácido cítrico y de los complejos citrato-metal, es característico un α -entrecruzamiento entre los complejos.

El gel que se obtiene a través de la técnica de los carboxilatos se somete a dos etapas importantes para la formación del material requerido; la termólisis o tratamiento térmico del gel y la cristalización de los óxidos.

El tratamiento térmico es la etapa del proceso donde la estructura esquelética de baja densidad de un gel se consolida por calentamiento para formar un óxido amorfo, esta etapa se denomina termólisis. Después que el gel se cristaliza, el material seco se calienta para formar un óxido cristalino. Durante el calentamiento, la estructura del gel evoluciona continuamente debido a la descomposición del material orgánico presente y a la densificación esquelética. Esta densificación esquelética ocurre por polimerización debido a reacciones de condensación continuas y por la relajación estructural. La relajación estructural ocurre vía movimientos difusionales de la estructura del gel y permite que dicha estructura se aproxime a una configuración característica de un líquido meta estable, es decir, trata de disminuir el volumen libre que está en exceso.

El arreglo estructural durante la termólisis cambia el arreglo molecular final del gel, como se evidencia por los cambios en el número de coordinación que sufre el catión. Más aún, reacciones con gases son también importantes durante la termólisis del gel, ya que se pueden producir gases a partir de la descomposición de los compuestos orgánicos retenidos en el gel o por reacciones de condensación. Consecuentemente, la homogeneidad catiónica del gel antes de la formación final de óxido, se ve fuertemente afectada por la historia térmica previa que haya sufrido el gel.

Cristalización de los óxidos. La cristalización directa de un óxido a partir de un gel está determinada por la homogeneidad catiónica del precursor y por las velocidades de nucleación de los óxidos intermediarios que se forman. Existen varios factores que pueden interferir en la cristalización del gel para formar el óxido cristalino, entre ellas

tenemos: las impurezas disueltas en el gel, el área superficial del gel y la presencia en menor proporción de fases secundarias.

La presencia de impurezas disueltas en el gel, especialmente los grupos OH, alteran la trayectoria normal de cristalización, bajando la viscosidad del gel y aumentando la velocidad de cristalización. La presencia de pequeñas fases secundarias en el gel afectan drásticamente la cristalización de éste, creando áreas interfaciales entre las fases las cuales pueden incluso cambiar la simetría final del producto.

2.11.- Empleo de Óxidos Tipo Perovskita en la Reformación Auto térmica de Metano

V.R. Choudhary y col ⁽³¹⁾ en el año 1996, estudiaron la conversión oxidativa del metano simultáneamente con la reformación con CO₂ y vapor de agua sobre la perovskita LaNiO₃, para obtener gas de síntesis a alta velocidades espaciales. Los resultados obtenidos demostraron la producción de un gas de síntesis con una relación de H₂/CO de casi 2, con alta conversión del metano (>90%) y casi 100% de selectividad hacia CO e H₂. Además, por esta vía lograron disminuir los costos de energía dando lugar así a un aprovechamiento de la misma.

Más recientemente, el grupo de trabajo, **Licón y col** ⁽³²⁾ trabajaron con las perovskitas; LaRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃, La_{0.8}Ca_{0.2}Ru_{0.8}Ni_{0.2}O₃, CaRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃, LaNiO₃, LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O₃ y LaCoO₃. Encontraron que bajo las mejores condiciones de reacción (700 °C y CH₄/CO₂/O₂ 2/2/1) todos los óxidos tipo perovskita empleados mostraron una alta actividad y selectividad hacía CO e H₂, así como gran estabilidad durante la reacción. Además, este estudio determinó que el catalizador originado a partir de la perovskita precursora CaRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ bajo las condiciones de reacción estudiadas, era la de menor actividad catalítica en relación a los sólidos con La.

Adicionalmente se han estado realizando investigaciones sustituyendo la posición A de la perovskitas, en donde se ha encontrado que el Ce por si mismo no es un buen catalizador para el metano, pero puede aumentar drásticamente la actividad catalítica si se incorpora parcialmente en el catalizador, por lo tanto basándose en la propiedad que tiene el cerio de almacenar y donar oxígeno, comportándose como una especie de

buffer de oxígeno **Castro, Aurelio y col.** ⁽³³⁾ evaluaron la sustitución parcial de Ce en sólidos tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_3$ $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$, en la reformación seca y la reformación combinada de metano, obteniendo que la serie cobalto níquel presento mejores resultados que la serie hierro níquel y que la sustitución de Lantano por Cerio promueve la actividad catalítica sin embargo, no presenta conversiones proporcionales a la cantidad de Ce añadida, si no que presenta un máximo en la fracción 0.3 moles de Ce para ambas series.

Wang y col. ⁽³⁴⁾ estudiaron el efecto del soporte de Pt/ZrO_2 y $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{O}_2$ en la oxidación parcial y la reformación combinada, en donde concluye que el soporte sustituido parcialmente con Cerio mejora la actividad catalítica, la selectividad y la estabilidad.

A pesar de no encontrarse numerosos trabajos en donde utilicen las perovskitas como precursores catalíticos para la reformación combinada de metano, principalmente por el hecho de que esta reacción apenas recientemente esta siendo estudiada, las perovskitas han sido ampliamente utilizadas en la reacción de oxidación parcial y reformación de metano con CO_2 y H_2O separadamente.

A. Barrios y col ⁽³⁵⁾, prepararon una serie de catalizadores basados en níquel y rutenio impregnados sobre el óxido tipo perovskita de LaMnO_3 . La actividad de estos sólidos se estudió en la reacción de Reformación de Metano con CO_2 para producir gas de síntesis.

La perovskita LaMnO_3 , no mostró ninguna actividad para la formación de gas de síntesis en las condiciones estudiadas. Para la serie de catalizadores de rutenio y níquel preparados se observó que las selectividades dependían del contenido metálico, siendo los sólidos más selectivos: 1% Ru y 10% Ni. Para ambas series las condiciones estacionarias de reacción se alcanzaron rápidamente, permaneciendo constantes por más de 10 horas. Los efectos causados por los aumentos en la temperatura de reacción, utilizando el catalizador de (1%) Ru/ LaMnO_3 , indicaron un incremento en las conversiones de CH_4 y CO_2 , hasta alcanzar un máximo de 56% y 60% respectivamente a 650°C . Para todas las temperaturas estudiadas, en el caso del rutenio, se observó que la conversión de metano es consistentemente menor que la de

CO₂, sugiriendo este hecho la presencia de reacciones colaterales, específicamente, la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y la reacción de Boudouard en la que se forma carbón.

Alifanti M. y Col⁽³⁶⁾. Estudiaron el efecto que causa sustituir lantano por cerio en la estructura de la perovskita LaMnO₃ en la combustión de metano y obtuvieron lo siguiente; la sustitución de lantano por cerio afecta significativamente las propiedades fisicoquímicas de los sólidos. Esto disminuye la velocidad de formación de la fase perovskítica, aumentando el área específica superficial. Además da un efecto de estabilidad termodinámica y modifica las características de desorción de oxígeno. La sustitución da como resultado una alta actividad para el catalizador La_{1-x} Ce_x O₃ cuando x = 0.1 y calcinado a 973 K durante 5 h, mientras que a valores altos de x disminuye la actividad.

Slagtern A y Co⁽³⁷⁾ llevaron a cabo la Oxidación Parcial de Metano a gas de síntesis sobre perovskitas de fórmula La-M-O, con M = Co, Cr, Ni, Rh. El mejor sistema, La-Rh-O, produjo 95% de conversión con 98% de selectividad hacia CO aún después de 120 horas de reacción a 800 °C. El catalizador comienza a desactivarse después de 17 horas, probablemente debido a la formación de carbón. La perovskita La-(Ni,Rh)-O fue la que mostró mejor estabilidad comparada con la perovskita La-Ni-O. Con la perovskita La-Co-O se obtuvieron bajas conversiones de metano durante las primeras 30 horas de prueba. No obstante, después de las 30 horas la conversión de metano se incrementó de 25% a 89%. Para el caso de la perovskita La-Cr-O, ésta produjo principalmente CO₂, con tan sólo 2.3% de rendimiento hacia CO después de 40 horas de prueba.

2.12.- Soportes estructurados

Son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de cargas y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador ⁽³⁸⁾. El gran tamaño de los poros o canales y el fino espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga junto con una resistencia difusional despreciable.

Si se comparan las propiedades de los catalizadores monolíticos con los catalizadores convencionales, se comprueba que, además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo, permite libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de atracción de los catalizadores granulares. Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades ⁽³⁹⁾:

- El paso de gases a través de ellos se produce con una pérdida de carga muy pequeña.
- Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme.
- Reducen las limitaciones causadas por fenómenos de transferencia de materia.
- Se comportan como sistemas casi adiabáticos.

Los soportes estructurados utilizados en los últimos tiempos son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. Los más populares debido a su amplio uso en el sector automotor son los cerámicos (corderita, principalmente) obtenidos por extrusión. A pesar de su amplio uso, estos dispositivos tiene limitaciones relacionadas con el espesor mínimo de pared para una correcta extrusión, su fragilidad y la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, que unida al modelo de flujo en canales longitudinales, origina una mala homogeneidad térmica radial. Como alternativa para superar estas limitaciones, se han propuesto los monolitos metálicos ⁽³⁸⁾.

2.12.1- Monolitos metálicos⁽³⁸⁾

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral, los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente. También se pueden preparar bloques paralelepípedicos por apilamiento de placas lisas y corrugadas. Los materiales más usados son aleaciones ferríticas o aluminio.

Entre las ventajas que presentan los monolitos metálicos se tienen:

- Posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas y de disminuir la sección transversal de éstas, los cuales pueden alcanzar valores impensables para los monolitos cerámicos.
- Proporcionan una menor pérdida de carga con un aumento de la superficie lateral expuesta por unidad de volumen.
- Poseen menor masa y menor capacidad calorífica que los cerámicos, por lo que el calentamiento es mucho más rápido y eficaz.
- Se puede usar la resistencia óhmica del metal que al ser atravesada por una corriente se calienta rápidamente, mejorando la transferencia de calor.

2.12.2- Deposición de catalizadores sobre monolitos metálicos⁽³⁸⁾

Los catalizadores estructurados se componen de un soporte o monolito y del material catalítico. Del soporte, que en este caso es metálico, dependen los aspectos relacionados con la forma y por tanto con el flujo, la resistencia mecánica y térmica. El material catalítico es con el que se prepara una dispersión para recubrir las paredes del monolito y normalmente está compuesto por una fase activa dispersa sobre un soporte catalítico.

La adherencia del material catalítico a la superficie del soporte metálico representa un punto crítico, debido a la diferencia existente entre los coeficientes de dilatación térmica de ambos materiales, y el grado de rugosidad o porosidad que presente el monolito metálico.

2.12.3- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos

A continuación se citan varios estudios en los que fueron empleados catalizadores soportados en monolitos metálicos:

Kolodziej A. y Col. ⁽⁴⁰⁾ Realizaron experimentos para determinar coeficientes de transferencias de calor y caídas de presión en estructuras metálicas que pueden ser empleadas en la preparación de catalizadores estructurados. Los resultados obtenidos en la investigación indican que uno de los factores que influye significativamente en los parámetros estudiados, es la forma de la estructura. En la evaluación de las diferentes estructuras metálicas, se llegaron a alcanzar valores de coeficientes de transferencia de calor más altos y caídas de presión menores en comparación con los soportes cerámicos colocados al azar.

Rojas J. (2003) ⁽⁴¹⁾, estudió la reformación de metano con CO₂, empleando perovskitas soportadas en estructuras metálicas de acero inoxidable. Como resultados obtuvo que, la aplicación de un tratamiento ácido a las estructuras metálicas aumentó su rugosidad y facilitó la adherencia del material catalítico sobre su superficie. Los catalizadores estructurados disminuyen los problemas axiales y radiales de temperatura presentes en un lecho catalítico tradicional. Para el catalizador en polvo y soportado en las estructuras metálicas se registró una actividad catalítica similar, con la diferencia de que empleando las estructuras se requirió de una temperatura 100°C menor. Por otro lado, al evaluar la misma reacción con dos tipos de soporte diferentes (picadillo y disco), se determinó que la forma de la estructura influye significativamente en la conversión y selectividad de la reacción.

Osorio E ⁽⁴²⁾, Estudiaron la influencia que tiene la forma de las estructuras metálicas sobre la actividad catalítica de óxido tipo perovskita en la reformación seca de metano, estudiaron diferentes estructuras metálicas con formas geométricas como discos, conos y cilindros y se determinó que la forma de la estructura tiene una significativa influencia en la actividad del catalizador, logrando obtener una alta selectividad y conversión sobre la estructura en forma de cono, optimizando así las condiciones experimentales.

García A ⁽⁷⁾. Estudió el uso de catalizadores tipo perovskita estructurados en la reformación combinada de metano, encontrando como condiciones óptimas de reacción una relación molar de CH₄/CO₂ de 6, y una temperatura de 850 °C, observando además que al emplear estructuras parecidas a un empaque comercial, disminuían la presencia de las reacciones colaterales en la reacción de reformación de metano.

González O. ⁽²⁶⁾. Realizó un estudio basado en el proceso de recubrimiento catalítico de sustratos metálicos. En sus resultados se reporta que existen factores tales como el material de la superficie metálica y el pre-tratamiento que influyen en la adhesión del catalizador. Para aumentar la rugosidad de los soportes metálicos de Fecralloy® aplicó un tratamiento térmico a 900°C por 22 horas para formar los llamados “whiskers sobre la superficie”. En el proceso de adhesión del sustrato catalítico por “washcoating” preparó un “binder”, un agente aglutinante a base de alúmina en el que el material catalítico está disperso en una solución acuosa, y un “primer” una solución coloidal también a base de alúmina que se coloca sobre la el monolito previamente tratado. El “binder” y el “primer” son soluciones muy afines entre sí por lo cual se formará una fuerte adherencia entre la estructura metálica y el catalizador.

Dávila, I ⁽⁹⁾. Estudió los catalizadores estructurados tipo perovskitas y determinó que el óxido tipo La_{0,8}Ca_{0,2}NiO₃ presentó la mayor actividad entre los catalizadores estudiados, también presentó una baja deposición de carbón sobre el mismo y fue el más selectivo a 700°C.


2.12.4- *Empaques comerciales*

Son dispositivos disponibles en diversas formas y tamaños, que se emplean en diferentes operaciones unitarias en la industria de procesos, tales como destilación, absorción, desorción entre otras. Esto se hace con la finalidad de facilitar el contacto entre fases y mejorar así la transferencia de masa y calor disminuyendo las caídas de presión. Dependiendo del proceso en el que va a ser usado pueden ser de plástico, metal o vidrio entre otros materiales.



Los empaques comerciales pueden ser de dos tipos: aleatorios cuando se disponen al azar en el equipo en el que van a ser usados, o estructurados que se presentan como bloques de estructuras ordenadas. Estos últimos presentan la ventaja que la caída de presión es menor en comparación a los empaques al azar. Entre las casas que fabrican los empaques comerciales se encuentran Sulzer, Koch, Montz etc., que han venido evolucionando con la intención de disminuir las caídas de presión y proporcionar mayor área de contacto entre las fases. ⁽⁴³⁾

Actualmente en el mercado existen diferentes tipos de empaques estructurados metálicos usados en la industria de procesos. Ejemplos de esos empaques se presentan en la tabla N° 5. ^{(44) (45) (46)}

Tabla N° 5.- Empaques estructurados metálicos

Empaque estructurado	Fabricante	Parámetros	Descripción
<p>MellapakPlus® 250Y</p>  <p>Lámina</p>	Sulzer	$a = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,960$	<p>La estructura es similar al Mellapak® 250Y pero las láminas se presentan corrugadas con un grado de curvatura. Y las caídas de presión son menores.</p> <p>El vapor puede fluir a través de la estructura sin cambios bruscos de dirección.</p>

Continuación Tabla N° 5.- Empaques estructurados metálicos

Empaque estructurado	Fabricante	Parámetros	Descripción
<p>Mellapak® 250Y</p> 	Sulzer	$a = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,960$	<p>Son láminas metálicas con poros que se encuentran corrugadas y apiladas entre sí para formar un cilindro</p> <p>Este empaque es muy usado en diversas aplicaciones industriales a nivel mundial, tales como petróleo, petroquímica y gas.</p>
<p>Gauze® BX</p> 	Sulzer	$a = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,900$	<p>Son láminas porosas corrugadas en forma de zigzag., apiladas entre sí.</p> <p>Se emplea en la industria química, de perfumes entre otras.</p>

Los empaques presentan ciertos parámetros que los caracterizan, los más resaltantes son la superficie interfacial específica denominada (**a**) y la fracción vacía (ϵ)⁽⁴³⁾. El parámetro **a** representa la relación entre el área superficial del empaque y el volumen de la columna en el que estará dispuesto el mismo. La fracción vacía se define como la diferencia de los volúmenes de la columna y del empaque entre el volumen de la columna⁽⁴⁶⁾, en otras palabras, es el espacio libre que queda entre el soporte estructurado y el canal de la columna.

A medida que el parámetro **a** sea mayor en un empaque estructurado mayor será el área de contacto entre los fluidos que por él circule, y esto a su vez mejora la

transferencia de masa entre las fases. Sin embargo a medida que el área de contacto aumenta la caída de presión en el empaque presenta un incremento. La fracción vacía también afecta las pérdidas de presión de los fluidos que circulan por un empaque, ya que estas pérdidas se verán disminuidas si se aumenta el parámetro ϵ ⁽⁴³⁾.

En este trabajo especial de Grado se construirán estructuras metálicas como soporte de los catalizadores tipo perovskitas. La forma de los soportes será similar a la del empaque estructurado Mellapak[®] mostrado en la tabla N° 5, debido a que presenta una forma sencilla de reproducir, además a sido probado industrialmente dando resultados favorables, a continuación se presenta una foto referencial de las estructuras a construir:

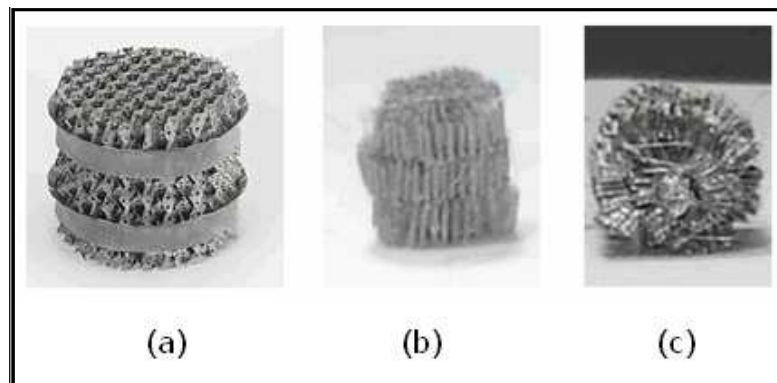


Figura N° 4.- Estructuras: (a) empaque Mellapak[®] de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal. ⁽⁷⁾

CAPITULO III

Metodología experimental

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado se aplicó el siguiente procedimiento dividido en cuatro fases o etapas, existe una fase inicial que consiste en el diseño, montaje y puesta a punto del sistema, cada una de estas se describe a continuación:

3.1.- Fase I: Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción:

En esta etapa se realizó el diseño del sistema de reacción basados en el sistema de reacción que se encuentra en el laboratorio de química C1 de la Facultad de Ciencias, se realizaron mejoras de diseño que permitieron agrupar en un mismo sistema la reformación de metano vía seca, con vapor y combinada.

En esta fase se acondicionó todo el sistema de reacción y análisis en el cual se realizó la investigación; este sistema consta de un horno tubular que fue calibrado, donde se colocó un reactor de acero inoxidable de manera de garantizar que el delta de temperatura entre las paredes del horno y el centro del lecho catalítico fuese inferior a 10 °C. En este reactor se llevó a cabo la reformación auto térmica de metano, las temperaturas fueron determinadas con un termopar Ni-NiCr y un controlador de temperatura que fue calibrado, siendo este, el encargado de mantener la temperatura en el intervalo deseado. De igual modo fue necesario un banco de gases que fue regulado por medio de válvulas y controladores de flujo másico; entre estos gases se tiene; metano, oxígeno, dióxido de carbono, hidrógeno y argón, los cuales se mezclaron y calentaron antes de la entrada del reactor; el vapor de agua necesario para la reformación fue introducido a la mezcla de gases utilizando un saturador. A la salida del reactor se ubicó un condensador y un separador, esto debido a la necesidad de separar el agua producida en la reacción antes de inyectar la muestra al sistema de análisis; este sistema de análisis está constituido por un cromatógrafo VARIAN 3300, con detector de conductividad térmica, el cual fue alimentado con la mezcla de gases antes y después de la reacción. Es importante destacar que existió

una etapa de familiarización con el sistema de adquisición de datos y determinación de fugas en el sistema descrito anteriormente.

El cromatógrafo Varian 3300 fue calibrado y se establecieron las condiciones de operación del mismo, para garantizar así el buen funcionamiento y la reproducibilidad de los resultados. Como parámetros iniciales se tomaron como referencia los presentados en la tabla N° 6, los cuales fueron aportados por García A,⁽⁷⁾ en una investigación realizada en reformación seca de metano.

Tabla N° 6.- Parámetros iniciales de operación del cromatógrafo Varian 3300

Parámetro	Valor
Flujo de gas de arrastre Ar (ml/min)	30
Temperatura de la columna (°C)	150
Temperatura del puerto de inyección (°C)	150
Temperatura del detector (°C)	200
Corriente del filamento (mA)	76

3.2.- Fase II: Elaboración y tratamiento de las estructuras

Esta investigación acopló los resultados y recomendaciones de investigaciones realizadas anteriormente para optimizar el proceso de reformación auto térmica de metano, las dimensiones y características de los empaques son las definidas por García A⁽⁷⁾. en su Trabajo Especial de Grado realizado en el 2005.

Para su construcción se utilizaron tiras de malla de acero inoxidable de 70 cm de largo y 0.5 cm de ancho, estas se doblaron formando un zig-zag muy pequeño y luego se enrollaron, construyendo un cilindro de aproximadamente 2 cm de diámetro por 0,5 de alto.

Una vez realizadas las estructuras se sometieron a un tratamiento ácido, sumergiéndolas en una solución de ácido clorhídrico 1 M durante 24 h, luego, fueron retiradas de la solución ácida, lavadas y secadas. Este tratamiento se realizó con la finalidad de obtener una superficie con mayor rugosidad para una mayor adherencia de la perovskita.

3.3.- Fase III: Síntesis y recubrimiento de las estructuras metálicas

Los catalizadores fueron sintetizados en el Laboratorio de Refinación y petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias de La Universidad Central de Venezuela. Las perovskitas que se prepararon fueron $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, utilizando el método Sol-Gel. El objetivo fue tener estas perovskitas en forma de polvo y soportadas en las estructuras para evaluarlas en el sistema de reacción. El procedimiento que se ha de seguir se describe a continuación:

- 1) Las estructuras de acero inoxidable se sometieron a un proceso de inmersión por 24 horas con ácido clorhídrico 1 M y luego fueron sometidas a un proceso de lavado para remover todo el ácido restante seguido de un proceso de secado en la estufa.
- 2) Las estructuras de FeCrAlloy se sometieron a un tratamiento térmico donde se aumenta la temperatura ambiente de forma gradual hasta 400°C, previamente se les removió cualquier partícula de sucio mediante un proceso de lavado.
- 3) Se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de cada uno de los reactivos a utilizar en la síntesis manteniendo una relación molar de perovskita = Acido cítrico = etilenglicol = 1.
- 4) Se Preparó la base polimérica con etilenglicol y ácido cítrico, llevándolo a calentamiento aproximadamente por tres horas a 80 °C, con agitación constante.

5) Al gel mencionado en el punto 3, se le añadió una pequeña cantidad de ácido nítrico con el objetivo de promover la formación de una sustancia buffer que permitió mantener el $\text{pH} = 4$ en la solución.



Figura N° 5. Base polimérica formada en el paso N° 4 y 5

5) Se prepararon las soluciones de Nitrato de Níquel 99,99 % de pureza y Nitrato de Calcio 99 % de pureza, ambos de la casa Riedel-de Haen, Nitrato de Lantano 99 % de pureza, de la casa Scharlau y Cloruro de Rutenio de Aldrich.

7) Se adicionaron las sales de los metales al gel preparado en el punto 3, lavando muy bien cada uno de los beakers, de manera de tener la menor pérdida posible del material



Figura N° 6. Gel formado en el paso N° 6 y N° 7

6) Se agitó el gel resultante del paso anterior por el tiempo necesario para eliminar la mayor cantidad de agua a una temperatura entre 60 y 80 °C, con agitación constante, obteniéndose un gel espeso.

7) Una vez que el gel ha alcanzado el punto deseado se procedió a apagar la agitación y el calentamiento y se esperó que la temperatura del gel fuese cercana a la temperatura ambiente.

-
- 8) Se sumergieron en el gel las estructuras metálicas previamente tratadas en el paso N° 1 y N° 2, aplicando un método desarrollado en este Trabajo Especial de Grado, el cual, permite recubrir en su gran mayoría la superficie tanto interna como externa de las estructuras. Dicho procedimiento se describe en el anexo N° 1.
 - 9) Se aplicó un proceso de termólisis a las estructuras por un tiempo aproximado de 20 horas.
 - 10) Se trituró el polvo obtenido en la síntesis previa para conseguir un tamaño de partícula más pequeño.
 - 11) Se calcinaron las estructuras y el polvo, en este paso la temperatura se elevó en forma gradual hasta 900°C. El propósito de este paso es eliminar por evaporación los residuos orgánicos del gel, de tal forma que sólo quede la perovskita dispersa sobre la superficie de la estructura.

De esta manera concluye el proceso de síntesis y recubrimiento de las estructuras metálicas y del polvo de las perovskitas de $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$. La siguiente fase es la reacción, en donde se estudió el comportamiento de ambos catalizadores en la reacción de reformación auto-térmica de metano con H_2O y O_2 , luego de realizar la caracterización de los óxidos tipo perovskita.

3.4.- Técnicas de caracterización de los catalizadores^{(7) (47)}

La presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos, modificando, entre otras cosas, la actividad y las propiedades de selectividad del sólido, en especial, si se trata de un catalizador.

La preparación de estos materiales a través de métodos en los cuales se mantengan altos porcentajes de pureza y cristalinidad, aseguran que dichos sólidos tendrán las propiedades catalíticas, adsorptivas y de intercambio iónico deseadas. Es por ello que su síntesis y la modificación de estas, debe estar acompañada de una caracterización fisicoquímica lo más completa posible del material.

Debido a las limitaciones inherentes a cada método, para realizar una buena caracterización cualitativa y cuantitativa de los sólidos fue necesario utilizar un conjunto de técnicas de caracterización.

Las técnicas básicas que fueron utilizadas en el presente trabajo de investigación se describen brevemente a continuación:

3.4.1.- Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en los infrarrojos de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Los análisis de IR se llevaron a cabo en un espectrómetro Thermo Nicolet modelo Nexus FT-IR 470 doble haz, con un barrido de longitudes de onda desde los 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , usando pastillas de KBr con una relación muestra-KBr 1:3. Este análisis permite corroborar si los sólidos sintetizados poseen la estructura tipo perovskita deseada, mediante la presencia de dos bandas características; una en la región de los $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ y otra banda entre los $400 - 500\text{ cm}^{-1}$. Los sólidos tipo perovskitas también presentan una banda característica en la región de los 200 cm^{-1} pero no puede ser detectada por el equipo utilizado.

3.4.2.- Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica considerada imprescindible en la ciencia de los materiales, en la mayoría de los casos es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, lo que constituye su huella distintiva, permitiendo la identificación en su estado puro o como parte de una mezcla. Siendo las perovskitas sólidos cristalinos ellas presentan patrones de difracción de rayos X característicos, lo que permite, identificar la perovskitas e identificar la presencia de otras formas cristalinas observándose el grado de pureza y/o cristalinidad y su estructura.

El patrón de DRX de una estructura cristalina es característico para dicho estructura, permitiendo así su identificación. Además los cambios en intensidad de las líneas de difracción, pueden reflejar cambios en el ordenamiento o cristalinidad de los sólidos.

El método de difracción de rayos X permite conocer el ordenamiento y el espaciamiento de los átomos en los materiales cristalinos, tales como dimensión de la celda unitaria, la estructura cristalina y tamaño del cristal, además permite inferir acerca de la homogeneidad y pureza de las muestras.

La identificación se llevó a cabo por el método de polvo cristalino, basado en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra igualdad entre los diagramas de las muestras y del patrón, se da por sentada su identidad química.

El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis fue un difractómetro, marca BRUKER, AXS modelo D-8 ADVANCE. Para el análisis de los resultados se utilizaron las fichas del programa PCPDFWIN.

3.4.3.- Área Superficial

La técnica se basa en la adsorción de nitrógeno (N_2), dando información acerca de la presencia de fases extrañas, bloqueo del volumen vacío del sólido, tamaño de poro, y selectividad de la superficie. Las propiedades de la adsorción pueden ayudar también a la predicción de la topología estructural de una estructura desconocida. El área superficial (ASE) de materiales porosos, se mide mediante la determinación de la cantidad de gas que se adsorbe sobre la muestra, formando una monocapa de moléculas (fisisorción). La capacidad de adsorción esta asociada tanto a la cristalinidad como a la presencia o no de material extraño que pudiera impedir el acceso al adsorbato. Estas medidas se realizaron en un equipo marca Micromeritics, modelo ASAP-2010.

3.4.4.- Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra y cuyos resultados pueden mostrar átomos.

Se puede decir que existen dos grandes familias de microscopios electrónicos: los de transmisión y los de barrido. El microscopio electrónico de barrido (MEB), permite observar la topografía de una muestra utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra.

Existen diferentes espectroscopias que pueden acoplarse a un microscopio electrónico para realizar análisis químico. La microscopía electrónica de barrido con análisis químico acoplado permite obtener información como: tamaño y forma de cristales, porosidad, distribución de los elementos que componen una muestra y la relación entre ellos. Con estos resultados se puede seguir la cinética de cristalización de un catalizador, apoyando los datos en difracción de rayos X, también pueden estudiarse los cambios morfológicos o elementales producto de un tratamiento físico, químico o luego de una reacción.

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se realizó en un Microscopio Electrónico de barrido marca HITACHI, modelo S-400 y el análisis químico por EDX se realizó en el equipo Thermo electron corporation, acoplado al microscopio electrónico.

3.4.5.- Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Para la determinación de las temperaturas de reducción de los sólidos empleados se realizaron ensayos de Reducción a Temperatura Programada, RTP, los cuales proveen información acerca de la reducibilidad o cambio del estado de oxidación de los metales contenidos en los óxidos tipo perovskitas sintetizados. Este análisis se realizó en un equipo marca ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100.

3.5.- Fase IV: Reacción

La fase de reacción está constituida por dos etapas, una de pre-tratamiento de la perovskita donde se reduce la misma obteniendo los metales en su forma reducida y otra de reacción de reformación auto-térmica de metano, las cuales se describen a continuación:

3.5.1.- Pre-tratamiento de la perovskita

Para garantizar que la reacción se lleve a cabo, fue necesario tener las especies metálicas activas en la superficie de los catalizadores sintetizados, por ello se redujo la perovskita para así obtener un catalizador tipo M^0 /óxido. Para tal fin, todos los sólidos se sometieron a un pre-tratamiento de reducción “in situ” previo a la reacción. Este tratamiento consistió en pasar sobre la perovskita un flujo continuo de hidrógeno ($F_{H_2} = 50$ ml/min) a 750 °C durante 8 horas, esto de acuerdo a la información suministrada por los análisis de reducción a temperatura programada (TPR). Luego de la reducción se procedió a ajustar la temperatura del horno a la temperatura de reacción y se hizo circular argón para purgar el hidrógeno, una vez realizada la purga, se dió paso a la reacción auto-térmica de metano.

3.5.2.- Reacción de Reformación Auto-térmica de metano

Para poder realizar la reacción de reformación con vapor y oxígeno de metano fue necesario definir la temperatura óptima de reacción y las relaciones molares de los reactivos. En cuanto a las relaciones molares fue necesario emplear diferentes relaciones molares para la alimentación de oxígeno, metano y agua hasta conseguir la relación molar óptima diluyendo con Argón con un factor de dilución de 0,8.

De acuerdo a la investigación realizada ⁽²⁴⁾, la velocidad espacial óptima se encuentra alrededor de 24 L/H.g catalizador, por lo cual se tomó dicho valor para esta investigación. De igual manera de acuerdo a la bibliografía la temperatura óptima de reacción se encuentra entre los 650 y 800 °C para determinar la óptima se hizo un barrido de temperatura. Los estudios catalíticos realizados en esta investigación se

llevaron a cabo a una presión igual a la atmosférica. A continuación se presenta la rampa de temperatura que se siguió para la realización del barrido de la misma.

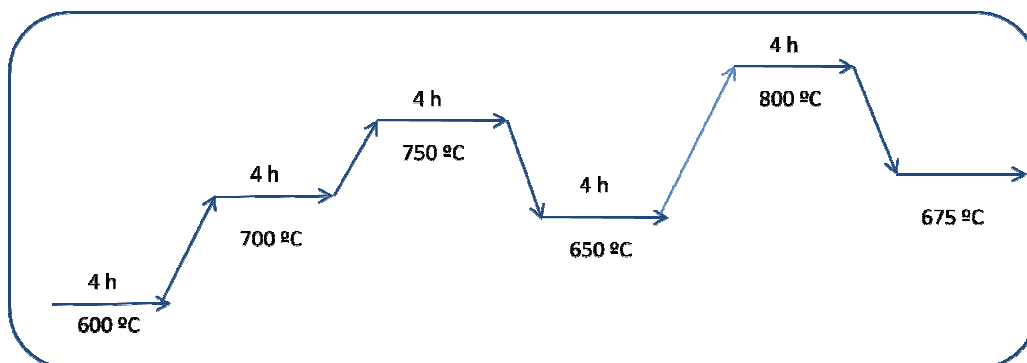


Gráfico N° 1. Rampa de temperatura utilizada para el barrido de temperatura.

3.6.- *Análisis de la mezcla de reacción*

El análisis de la mezcla de reacción se realizó en un cromatógrafo VARIAN 3300, los datos arrojados por el cromatógrafo fueron recogidos mediante un sistema de adquisición y procesamiento de datos identificado como STAR WORKSTATION, a continuación se presentan las ecuaciones utilizadas para determinar la selectividad de los diferentes catalizadores y conversiones de los mismos.

3.6.1.- *Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades*

- *Moles de reactantes y productos*

Se calcularon a partir de las áreas reportadas en los cromatogramas del equipo Varian 3300.

$$n_i = \frac{A_i * f_i}{PM_i} \quad (12)$$

Donde:

n_i : Moles del compuesto i (mol)

A_i : Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i (mVs)

f_i : Factor de respuesta para el compuesto i (adimensional)

PM_i : Peso molecular del compuesto i (g/gmol)

- **Porcentaje de conversión del compuesto i**

El cálculo de la conversión de los reactivos (CH_4 , O_2 y H_2O) en productos se hizo mediante la siguiente ecuación:

$$\% X_j = \frac{n_j^0 - n_j^f}{n_j^0} * 100 \quad (13)$$

Donde:

$\%X_j$: Porcentaje de conversión del compuesto j (%)

n_j^0 : Moles iniciales del compuesto j

n_j^f : Moles finales del compuesto j

j : CH_4 , O_2 o CO_2

- **Porcentajes de selectividad**

El porcentaje de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\% S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4}^c + n_{CO_2}^c} * 100 \quad (14)$$

$$\% S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2 * n_{CH_4}^c} * 100 \quad (15)$$

Donde:

$\%S_{CO}$: Selectividad hacia monóxido de carbono (%)

n_{CO} : Moles de monóxido de carbono formados (mol)

$n^c_{CH_4}$: Moles de metano consumidos (mol)

$n^c_{CO_2}$: Moles de monóxido de carbono consumidos (mol)

$\%S_{H_2}$: Selectividad hacia hidrógeno (%)

n_{H_2} : Moles de hidrógeno formados (mol)

- **Moles consumidos**

Los moles de los reactivos consumidos se determinarán mediante la siguiente ecuación:

$$n_j^c = n_j^0 - n_j^{nc} \quad (16)$$

Donde:

n_j^c : Moles consumidos del reactivo j (mol)

n_j^0 : Moles iniciales del reactivo j (mol)

n_j^{nc} : Moles no consumidos del reactivo j (mol)

- **Porcentaje de rendimiento**

Se calculó a través de la conversión de metano y la selectividad hacia monóxido de carbono:

$$\%R_{CO} = (\%X_{CH_4} / 100) * \%S_{CO} \quad (17)$$

Donde:

$\%R_{CO}$: Rendimiento hacia monóxido de carbono (%)

$\%X_{CH_4}$: Porcentaje de conversión del metano (%)

- **Actividad del catalizador**

La actividad del catalizador se expresa como la velocidad de consumo de metano por unidad de tiempo y por unidad de masa del catalizador, y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$a_c = \frac{(\% X_{CH_4} / 100) * F_{CH_4}^e}{W_c} * 1000 \quad (18)$$

Donde:

a_c : Actividad del catalizador (mol/h.g)

$F_{CH_4}^e$: Flujo molar de metano a la entrada del reactor (mol/h)

W_c : Masa del catalizador (g)

CAPITULO IV
Resultados y discusión

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados seguidos de la discusión correspondiente a cada una de las fases o etapas, las cuales son: diseño, montaje y puesta a punto del sistema, elaboración y tratamiento de las estructuras, síntesis de las perovskitas y recubrimiento de las estructuras metálicas y la etapa de reacción.

4.1.- Primera Fase: Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción

En esta fase se siguió una serie de pasos consecutivos que permitieron construir y poner a punto el sistema de reacción, dichos pasos se enumeran y describen seguidamente:

1. **Diseño del sistema:** Como punto principal fue necesario definir el sistema que se deseaba construir, se definió el alcance del proyecto y se construyó el diagrama del sistema, se definieron los equipos e insumos necesarios así como las estrategias de control que rigen el sistema diseñado, también se definió el espacio físico disponible para realizar el montaje del sistema. Entre las características más destacadas del diseño realizado se tiene que, para optimizar el funcionamiento de este se utilizaron dos hornos que trabajan simultáneamente, así mismo existe un saturador acoplado a la línea de reformación seca de metano que permite integrar en un mismo sistema la vía para realizar reformación seca con vapor o combinada de metano. También se utilizaron válvulas check en puntos específicos para impedir el retorno de los gases y se diseñó un sistema de precalentamiento de los gases para favorecer las reacciones. En función de lo antes planteado se decidió ubicar el sistema en el laboratorio de Refinación y Petroquímica (Módulo II), de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela. En las figuras N° 7 y N° 8 se puede notar la diferencia entre el lugar ocupado por el sistema antes y después del montaje del mismo.

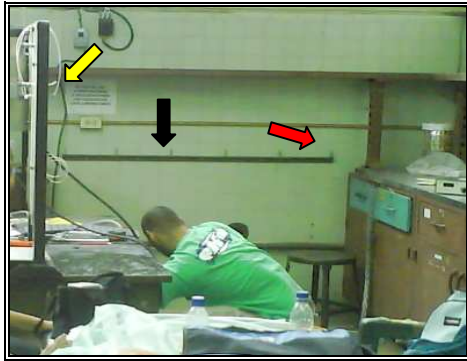


Figura N° 7. Espacio destinado para el montaje del sistema

En la figura N° 7 se observa en el fondo (pared verde) la estructura metálica (señalada con flecha negra) donde se colocaron los cilindros de gases, también se puede observar la estructura metálica (señalada con la flecha amarilla) sobre la cual se soportan cada uno de los equipos que conforman el sistema de reacción, al lado izquierdo se encuentra ubicado un mueble de color marrón (flecha roja) donde se colocó el sistema de adquisición de datos, en el momento de esta fotografía se estaban instalando todas las tomas eléctricas que posee el sistema.

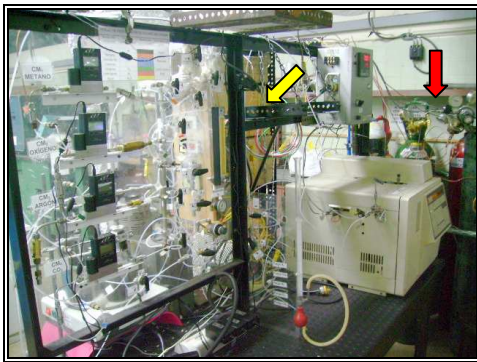


Figura N° 8. Espacio ocupado por el sistema construido

En la figura N° 8 se observa en el fondo (pared verde) los cilindros ya ubicados y sujetos de la estructura metálica (señalados con la flecha roja), también se puede observar la estructura metálica (señalada con la flecha amarilla) con los equipos que conforman el sistema de reacción, el lado izquierdo no se aprecia pero se mostrará más adelante. Es importante que el lector pueda comparar la figura N°7 y N°8 ya que fueron tomadas en el mismo lugar y permiten ver los cambios producto del montaje del sistema.

A continuación se explica de manera detallada los diseños de los equipos más importantes:

1.1.- Diseño de los reactores: El material utilizado para construir los reactores fue acero inoxidable debido a que este material permite trabajar a altas temperatura sin interferir en la reacción y sin sufrir cambios en su composición o en su forma.

Cada reactor fue diseñado por separado ya que, fue necesario optimizar su forma de acuerdo a la zona isotérmica del horno donde se ubicaría. En general, ambos reactores están conformados por tubería de una 1" de diámetro interno, la longitud de ambos se encuentra entre 20 y 30 cm, cada uno de ellos tiene acoplado un termo pozo que permite ubicar la termocupla en la zona isotérmica de acuerdo al horno utilizado.



Figura N° 9. Reactor de acero inoxidable

Ambos reactores están conformados por una entrada y una salida, y todas las uniones fueron unidas con soldadura T.I.G.(Tungsten inert gas) esto con la finalidad de sellar muy bien para evitar posibles fugas. El reactor se carga desenroscando una unión tipo flange y contiene un relleno que permite ubicar las estructuras metálicas en la zona isotérmica dentro del reactor, entre las estructuras y la pared del reactor se colocó lana mineral para evitar el efecto de acanalamiento asegurando de esta manera el paso de los gases por los intersticios de los monolitos metálicos.

1.2.- Diseño de los mezcladores: Para introducir los gases al sistema de reacción fue necesario realizar el mezclado previo de manera de garantizar homogeneidad de la mezcla, para esto se utilizaron dos tubos de acero inoxidable con un volumen aproximado de 10 cm^3 , con dos y tres entradas respectivamente dependiendo de la cantidad de gases que entra a cada uno de ellos, no contienen relleno porque después de evaluar la posibilidad de rellenar los mezcladores, se decidió no utilizar el relleno ya que generaba una caída de presión muy grande impidiendo el paso de los gases, por el resto del recorrido hasta llegar a los reactores. Es importante destacar que la entrada de los gases es por el tope de los mezcladores para garantizar el mezclado.

1.3.- Diseño del sistema de enfriamiento

(condensador-flash): En la reformación auto térmica de metano se utiliza vapor de agua; además, el agua es un producto de la reacción, por lo que se tiene grandes cantidades de agua. La mezcla de reacción es conducida a un cromatógrafo que consta de una columna Carbosieve SII 80/100 (12"x1/8" o.d. SS) la cual no tiene la capacidad de separar agua, por el contrario puede verse afectada por este compuesto, es esta la razón de diseñar un sistema de enfriamiento que permita retirar el agua de la mezcla de reacción mediante el proceso de condensación antes de conducirla al sistema de análisis. Este sistema de enfriamiento está conformado por un condensador seguido de un flash el cual posee una descarga por donde se retira la mayor cantidad de agua producida en el reactor.



Figura N° 10.
Condensador



Figura N° 11. Flash

1.4.- Diseño de sistema de pre-calentamiento: La mezcla de gases que sale de los mezcladores y que ha sido conducida a través del saturador debe mantenerse caliente sobre 150 °C y luego se requería aumentar la temperatura para garantizar la temperatura de reacción, por ello, se diseñó un calentador conformado por un cilindro de acero inoxidable que tiene acopladas varias resistencias embutidas, las cuales, suministran la energía requerida para lograr el calentamiento necesario de la corriente de alimentación.

2.- Inventario de equipos e insumo: Después de definir todo lo requerido para el montaje del sistema, se procedió a realizar un inventario a fin de determinar cuales equipos y materiales estaban disponibles y cuales debían ser comprados.

3.- Procedimientos administrativos: Luego de determinar los materiales, insumos y equipos que debían ser adquiridos, se procedió a realizar los procedimientos administrativos requeridos para ejecutar el financiamiento obtenido por el Centro de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la UCV. (Ver anexo N° 2).

4.- Recuperación, mantenimiento y puesta a punto de equipos disponibles en el Laboratorio de refinación y petroquímica: Paralelamente al envío de las órdenes de compras, se comenzó a trabajar en la adecuación de cada uno de los equipos que ya se encontraban ubicados en el laboratorio.

4.1.- Cromatógrafo VARIAN 3300 GC: Este equipo tenía aproximadamente 10 años sin funcionar, por ello fue necesario limpiarlo profundamente y contratar servicio técnico especializado; de esta manera se logró poner en funcionamiento el equipo y se adaptó a este equipo ciertas tarjetas que permiten la transmisión de la información desde el cromatógrafo a un computador. A este PC se le instaló el programa de análisis de datos original del Varian 3300 GC. Para poder manejar el software fue necesario realizar un proceso de familiarización y conocimiento del mismo.



Figura N° 12.
Cromatógrafo Varian
modelo 3300

Se elaboró un manual de operación del Cromatógrafo Varian 3300 debido a que no se disponía del mismo, este manual se encuentra en el anexo N° 3.

4.2.- Controlador de temperatura multirampa (Ingard digital SR17) : En el inventario se encontró un controlador de temperatura que había sufrido un corto circuito, por ello fue necesario revisarlo, encontrándose que, el contactor del mismo se encontraba dañado, esta pieza fué sustituida y de esta manera se puso en funcionamiento el controlador de temperatura. Este controlador es utilizado para suministrar energía a uno de los hornos del sistema.

4.3.- Controlador de temperatura (Yokogawa UP350): este es un controlador de una sola rampa, solo fue necesario un proceso de limpieza y acondicionamiento, con este se controló la temperatura del pre-calentador. Además posee un sensor de temperatura de cinco canales el cual se utilizó para determinar la temperatura en diferentes puntos críticos del sistema de reacción.



Figura N° 13. Controlador de temperatura multirampa modelo Ingard digital SR17



Figura N° 14. Controlador de temperatura multirampa Cole Parmer

4.4.- Sistema eléctrico conformado por un rectificador de corriente de 110 voltios (Voltaje stabilizing transformer) y un transformador de la corriente de 220 voltios: Como se explicó anteriormente, el sistema se encuentra ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V. en este lugar la corriente no alcanza la tensión suficiente para los equipos que requieren 220 V, debido a esto, se colocó un transformador que permite suministrar a los equipos la tensión suficiente para su funcionamiento. Por la misma razón, se instaló un rectificador de corriente de 5 Kva que permite limpiar la corriente que alimenta todos los equipos que trabajan

con 110 voltios (V) esto con el objetivo de evitar fallas asociadas con la electricidad y proteger todos los equipos.



Figura N° 15. Rectificador de corriente de 110 voltios



Figura N° 16. Transformador de corriente de 220 voltios

4.5.- Acondicionamiento de los baños térmicos: El condensador que forma parte del sistema de enfriamiento descrito en el punto 1.3, tiene como fluido de enfriamiento agua, para suministrar este fluido se utilizó un baño térmico marca Haake D1, el cual, permite suministrar al sistema el flujo de agua de enfriamiento necesaria para lograr la condensación del agua producto de la reacción. Existe también un baño térmico que utiliza como fluido de calentamiento, glicerina, el cual permite calentar el saturador a cierta temperatura, esta temperatura va a depender de la composición del agua requerida en la mezcla de alimentación.



Figura N° 17. Baño térmico marca Haake D1



Figura N° 18. Baño térmico con glicerina

5.-Calibración de equipos

5.1.- Calibración y puesta a punto de los hornos:

Entre los equipos encontrados en el inventario estaban dos hornos tubulares cada uno con una potencia de 1,5 Kw. Están constituidos por dos tubos concéntricos uno metálico (el tubo externo) que contiene en su interior un cilindro de porcelana donde se encuentra colocada la resistencia. La calibración de estos hornos consistió en determinar la capacidad de cada una de las resistencias para alcanzar las temperaturas requeridas para cada reacción; luego de conocer la capacidad de respuesta de cada horno, se realizó un perfil de temperatura para ubicar la zona isotérmica de cada uno de ellos, esto debido a que en esta zona son ubicadas las estructuras o el polvo en el momento de la reacción.



Figura N° 19. Horno de 1,5 Kw



Figura N° 20. Horno de 1,5 Kw

5.2.- Controladores de temperatura: Los controladores de temperatura funcionan mediante control de tipo PID (controlador proporcional, integral, derivativo). Estos controladores poseen tres parámetros de ajuste: ganancia (K_c) o banda proporcional (PB), tiempo de reajuste (τ_i) o rapidez de reajuste

(τ_I^R) y rapidez derivativa ⁽⁴⁸⁾. Los valores asignados a cada uno de estos parámetros son los que se encontraron en la programación por defecto del equipo.

5.3.- Sistema válvula-rotámetro para el hidrógeno: Para la reducción de las perovskitas es necesario disponer de un flujo de hidrógeno de aproximadamente 50 ml/min, este flujo se regula mediante un sistema constituido por un rotámetro (modelo R7640) que está antecedido por una válvula de diafragma y un manómetro de baja presión los cuales permiten dosificar el hidrógeno. En el anexo N° 4 se encontrará la curva de calibración de flujo de hidrógeno. Este sistema es independiente del sistema de alimentación de gases al reactor lo que permite realizar reacción y reducción al mismo tiempo.

5.4.- Controladores de flujo (Cole Parmer): En el sistema existen cuatro controladores de flujo, que permiten regular argón, metano, dióxido de carbono y oxígeno, cada uno de ellos fue calibrado midiendo el tiempo requerido para que un volumen de 10 ml de gas dado recorriera el sistema, esta medición se realizó en un burbujómetro calibrado previamente. Una vez realizado el cálculo anteriormente descrito para diferentes volúmenes se construyeron las diferentes curvas de calibración de cada uno de los controladores de flujo. (Ver anexo N° 4)

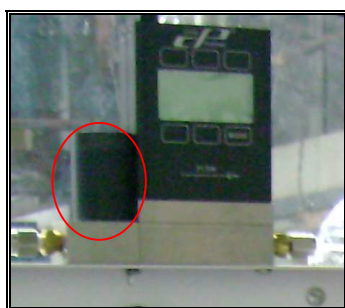


Figura N° 21. Controlador de flujo Cole Parmer

En la figura N° 21 se observa uno de los cuatros medidores de flujo que posee el sistema, estos medidores de flujo pueden manejar flujos desde 0,1 hasta 1000 ml, el mecanismo de activación de los mismos es mediante una válvula solenoide que se encuentra en el cilindro señalado con el círculo rojo.

5.5.- Cromatógrafo: El cromatógrafo VARIAN 3300 fue calibrado, utilizando una bombona patrón que contenía los reactivos y los productos esperados de

la reacción; obteniéndose los factores de respuesta y estableciéndose las condiciones de operación del mismo, para garantizar así el buen funcionamiento y la reproducibilidad de los resultados. Como parámetros iniciales se tomaron como referencia las presentadas en la tabla N° 6, las cuales fueron aportadas por García A ⁽⁷⁾, en una investigación realizada en reformación combinada de metano con CO₂ y O₂.

Tabla N° 6.- Parámetros iniciales de operación del cromatógrafo VARIAN 3300

Parámetro	Valor
Flujo de gas de arrastre Ar (ml/min.)	30
Temperatura de la columna (°C)	150
Temperatura del puerto de inyección (°C)	150
Temperatura del detector (°C)	200
Corriente del filamento (mA)	76

En la tabla N° 7, se encuentran los parámetros de operación utilizados en las reacciones y son el resultado de la calibración realizada:

Tabla N° 7.- Parámetros de operación del cromatógrafo VARIAN 3300

Parámetro	Valor
Flujo de gas de arrastre Ar (ml/min.)	30
Temperatura de la columna (°C)	150
Temperatura del puerto de inyección (°C)	150
Temperatura del detector (°C)	200
Corriente del filamento (mA)	58

Para la determinación de los factores de respuesta, fue necesario conocer el volumen del loop (este es el volumen que se inyecta al cromatógrafo) y fue calculado mediante la ecuación de volumen de un cilindro. También fue necesario conocer la composición exacta de la mezcla a inyectar por ello se utilizó una muestra patrón la cual se especifica en la tabla N° 8. Una vez conocida la composición y el volumen del loop se procedió a realizar diferentes inyecciones y de esta manera se determinaron

los factores de respuesta de cada uno de los gases presentes en la muestra patrón. Estos factores de respuesta se presentan en la tabla N° 9 y son los utilizados en todos los cálculos de análisis realizados en este Trabajo Especial de Grado.

Tabla N° 8.- Composición de la muestra patrón utilizada en la determinación de los factores de respuesta

Componente	Composición (% másico)
Argón	Balance
Dióxido de carbono	4,98
Monóxido de carbono	4,71
Metano	4,99
Hidrógeno	5,13

Tabla N° 9.- Factores de respuesta calculados para cromatógrafo Varían 3300

Gas	Factor de respuesta
Oxígeno	$2,32 \times 10^{-11}$
Dióxido de carbono	$2,42 \times 10^{-11}$
Monóxido de carbono	$2,32 \times 10^{-11}$
Metano	$7,61 \times 10^{-11}$
Hidrógeno	$2,18 \times 10^{-11}$

Para determinar el factor de respuesta del oxígeno, se inyectó solo este gas ya que por seguridad no se preparan bombonas patrón con la mezcla requerida y el oxígeno.

6.- Instalación del saturador: Para suministrar el vapor de agua requerido para llevar a cabo la reformación con vapor, fue necesario saturar la corriente de alimentación de los reactores, para ello se hizo circular la corriente de gases por el saturador, el cual contenía agua destilada. El saturador está sumergido en un baño termostático, en el

cual se fija la temperatura a la cual se debe saturar la mezcla de gases reaccionantes para alcanzar una relación molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ determinada. Suponiendo gas ideal se puede determinar la temperatura a la cual debe estar el agua contenida en el saturador para que sea arrastrada la cantidad de vapor de agua necesaria para cumplir con una composición específica; en el anexo N° 5 se encuentra el cálculo de la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica. Una vez que el saturador está a la temperatura deseada, la mezcla de gases es conducida por un conjunto de tuberías aisladas y calientes hasta que llega al reactor. En las figuras N° 22 y N° 23 respectivamente se puede apreciar el saturador en funcionamiento y las tuberías aisladas.

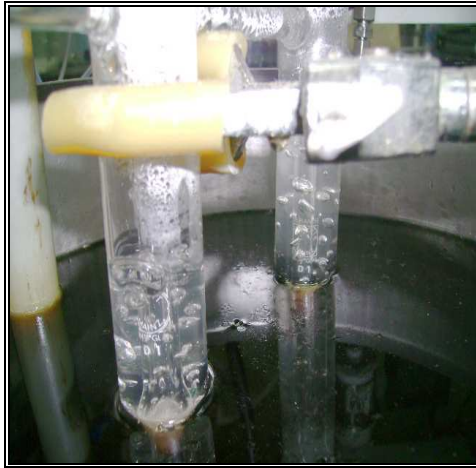


Figura N° 22. Saturador. Se observan las burbujas producto del paso del gas por el agua contenida en el mismo.



Figura N° 23. Sistema de tuberías aisladas.

7. Reóstatos: Una vez saturada la corriente de gases de la alimentación fue necesario mantenerla a una temperatura superior a los 100 °C en todo su recorrido por las tuberías aisladas hasta el pre calentador para evitar la condensación del vapor de agua, para ello se construyeron tuberías de acero inoxidable aisladas que están cubiertas de resistencias eléctricas (Figura N° 23) que son las responsables de mantener el calentamiento de estas tuberías y en consecuencia del gas saturado que circula a través de ellas. Para controlar la temperatura de cada una de estas tuberías se utilizaron reóstatos los cuales fueron calibrados y cuyas curvas de calibración son mostradas en el anexo N° 6.



Figura N° 24. Reóstatos

8. Instalación de banco de bombonas: Para el sistema diseñado se requiere dióxido de carbono, oxígeno, hidrógeno, argón y metano estos cilindros fueron confinados a un espacio cerca de la pared y cada cilindro fue asegurado a la pared con una cadena cubierta de plástico esto por medidas de seguridad. COVENIN 3682-1:2001. “Normas para cilindros de acero sin costura”



Figura N° 25. Banco de cilindros de Argón, metano, oxígeno y dióxido de carbono.

9. Instalación de sistema de ventilación de gases de reacción: El sistema de reacción se encuentra en un espacio confinado, por esto fue necesario instalar un sistema de ventilación, el cual consiste en un extractor plástico que succiona los gases de la zona de trabajo y un ducto plástico de 8” de diámetro conectado a la descarga del extractor, que permite dirigir los gases hasta el ducto principal de extracción ubicado en la parte superior del laboratorio de refinación y petroquímica. Es importante destacar que este sistema de ventilación es necesario ya que dentro de los productos de la reacción se encuentra monóxido de carbono, gas altamente tóxico de acuerdo a la norma relacionada con las “Concentraciones ambientales permisibles de sustancias químicas en lugares de trabajo” COVENIN 2253:2001.



Figura N° 26. Sistema de ventilación.

De esta manera se construyó todo el sistema de reacción donde se puede realizar reformación de metano seca con vapor o cualquier combinación de ellas, este sistema cuenta con un código de colores que permite identificar rápidamente los gases que circulan por una zona determinada, este código se elaboró por medidas de seguridad y para facilitar la operación en el sistema de reacción. Ver Anexo N° 7. En el anexo N° 8, se encuentran las fichas de seguridad de los reactivos y productos principales de las reacciones involucradas, es importante destacar que todos los gases presentan riesgos para la salud.

10.- Validación del sistema de reacción

Una vez instalado todo el sistema de reacción para reformación seca de metano, con vapor y combinada fue preciso verificar el buen funcionamiento del mismo mediante la comparación de los resultados con otras experiencias realizadas en sistemas que hayan sido validados anteriormente. Para ello se decidió reproducir una de las experiencias realizadas por García A. ⁽⁷⁾ en su Trabajo Especial de Grado de manera de comparar ambos resultados.

Se realizó reformación combinada de metano en presencia de un catalizador en polvo preparado a partir de óxidos tipo perovskita $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ en un reactor de cuarzo. En la tabla N° 10 se muestran las condiciones de operación de la experiencia realizada por García A. ⁽⁷⁾ en el 2005 en su Trabajo Especial de Grado.

Tabla N° 10. Variables operacionales fijadas para la validación del sistema de reacción

Variable	Experiencia realizada por García A.
Presión de operación (atm)	1
Temperatura de operación (°C)	850
Material del reactor	cuarzo
Cantidad de catalizador (mg)	200
Relaciones molares	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2$
Velocidad espacial	24 L/h.g catalizador

Los resultados obtenidos a las condiciones arriba indicadas (Tabla N° 10) se muestran a continuación (Tabla N° 11):

Tabla N° 11. Cuadro comparativo entre las variables de proceso fijadas en la experiencia base y la realizada para la validación

Variable	Experiencia realizada por García, A.	Experiencia realizada para la validación	Porcentaje de desviación [%]	
Conversión de CH ₄	76	72	5,38	
Conversión de CO ₂	64	63	0,94	
Selectividad	H ₂	73	71	2,4
	CO	90	99	11
H ₂ /CO	1,2	1,4	14	

Como se puede apreciar los resultados son muy parecidos con una desviación menor a 15 % lo que permite asegurar la reproducibilidad de los resultados y de esta manera validar el sistema.

Después de la validación del sistema de reacción, fue necesario realizar un ensayo en blanco del reactor de acero inoxidable y las estructuras metálicas que sirven de soporte al catalizador, este ensayo consistió en hacer pasar todos los gases y el vapor de agua a una temperatura de 800 °C con una relación molar de CH₄/CO₂/O₂ = 2/1/1 por el sistema conformado por el reactor y las estructuras metálicas con la finalidad de determinar si existía alguna especie capaz de reaccionar diferente a los gases. Se determinó una conversión máxima de metano de 30%, conversión de oxígeno de 100% y conversiones negativas de dióxido de carbono atribuible a la combustión total por lo que se puede decir que no existe actividad aparente en la interacción de la mezcla de reacción con el acero inoxidable del reactor y de las estructuras.

4.2.-Segunda Fase: Elaboración y tratamiento de las estructuras

Las dimensiones y características de los empaques fueron tomadas del trabajo especial de grado realizado por García A. en el 2005 ⁽⁷⁾, consisten en cilindros formados por mallas de acero inoxidable parecidos a ciertos empaques comerciales.

Para la construcción de las estructuras metálicas se utilizó tiras de malla de acero inoxidable o de FeCrAlloy (láminas de una aleación de hierro, cromo y aluminio, cuyo certificado se puede encontrar en el anexo N° 9) de 70 cm de largo y 0,5 cm de

ancho aproximadamente, estas se doblaron formando un zigzag muy pequeño y luego fueron enrolladas a fin de construir un cilindro de aproximadamente 2 cm de diámetro por 0,5 de alto. Este procedimiento se ilustra en la figura N° 27.

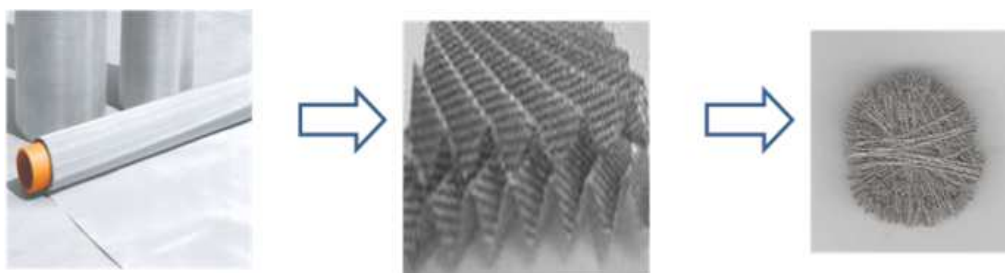


Figura N° 27. Elaboración de las estructuras metálicas.

Una vez realizadas las estructuras se sometieron a diferentes tratamientos dependiendo del material de partida; Las estructuras elaboradas en acero inoxidable se sometieron a un tratamiento ácido sumergiéndolas en una solución de ácido clorhídrico 1 M durante 24 horas ⁽⁴¹⁾, luego fueron retiradas de la solución ácida, lavadas y secadas. Este tratamiento se realiza con la finalidad de obtener una superficie con mayor rugosidad debido a la corrosión ocasionada por el ácido permitiendo una mayor adherencia de la perovskita sobre la estructura. Las imágenes que se presentan a continuación fueron obtenidas por Microscopía óptica realizada en el equipo **Nikon eclipse me600** con cámara de tecnología **CCD.**, ubicado en el laboratorio de separaciones mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, en la figura N° 28 se observa la malla lisa y con partículas de polvo, en la figura N° 29 se observa la malla después del tratamiento ácido, se evidencia la corrosión ocasionada así como la malla mas limpia lo que indica que el tratamiento ácido permite limpiar la malla y a la vez generar la rugosidad necesaria para el anclaje del catalizador.

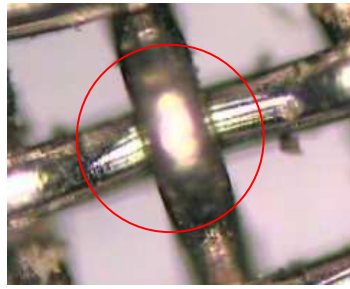


Figura N° 28. Malla de acero inoxidable sin tratamiento.

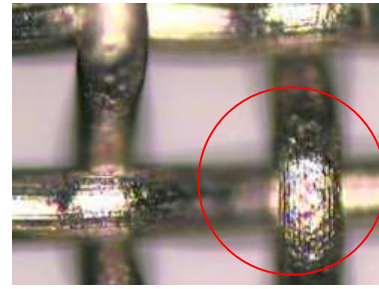


Figura N° 29. Malla de acero inoxidable con tratamiento ácido.

Las imágenes obtenidas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica ubicado en la UCV, permiten observar la superficie de la malla de acero con un aumento cincuenta veces mayor al observado en las figuras N° 28 y N° 29, estas imágenes permiten validar lo expuesto anteriormente ya que, en la malla de acero virgen o sin tratamiento (figura N° 30), se aprecian las vetas propias de este entramado con las partículas de sucio mencionadas y observadas en la microscopía óptica y en la figura N° 31 se nota el daño ocasionado a la superficie de la malla producto del tratamiento ácido e igualmente se nota que desaparecen las partículas de polvo y otros partículas de sucio que se encontraban sobre la superficie metálica, obteniéndose una superficie limpia y óptima para el recubrimiento con los catalizadores.

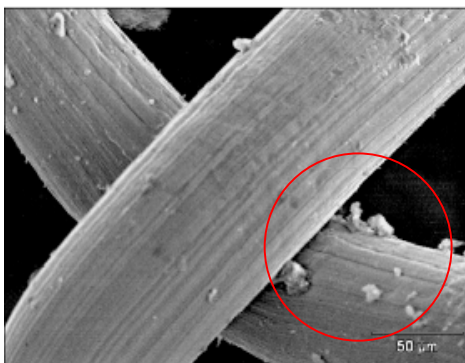


Figura N° 30. Malla de acero inoxidable sin tratamiento 500X.

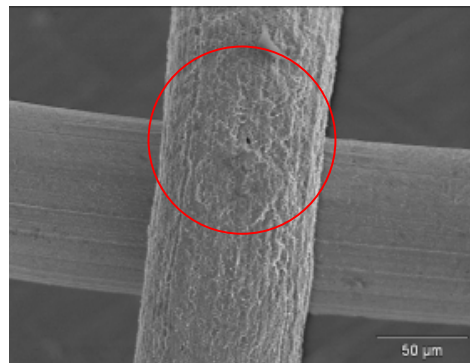


Figura N° 31. Malla de acero inoxidable con tratamiento ácido 500X.

Otras estructuras tratadas fueron las elaboradas con FeCrAlloy; estas fueron sometidas a un tratamiento térmico después de un proceso intenso de lavado (Anexo N° 9) ⁽²⁶⁾, no se les aplicó tratamiento ácido porque cuando se sometieron a este tratamiento se observó la formación de óxido de cromo desincorporando este metal de la estructura del material alterando su composición y cambiando la superficie del mismo, efecto poco conveniente para esta investigación. En las siguientes imágenes obtenidas por medio de Microscopía óptica, se observa el efecto del tratamiento térmico y ácido sobre la superficie de las láminas de FeCrAlloy. En la figura N° 32 se presenta la lámina de FeCrAlloy virgen o sin ningún tipo de tratamiento, se observa una superficie bastante homogénea con vetas parecidas a las observadas en la corteza de los árboles; en la figura N° 33, se presenta la lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico, se pueden observar las mismas vetas pero con un poco más de profundidad que en la figura N° 32; lo que permite corroborar que la superficie presenta la misma estructura pero modificada por el tratamiento térmico, igualmente se observa que el efecto del tratamiento térmico pareciera no ser homogéneo, ya que la fotografía muestra áreas más oscuras, las cuales poseen mayor profundidad, consecuencia del efecto del tratamiento térmico sobre unas áreas más que en otras áreas de la misma superficie. En la figura N° 34, se presenta la lámina de FeCrAlloy con tratamiento ácido, en esta fotografía se evidencia que el tratamiento cambia la superficie del material de una manera evidente, de esta manera se corrobora lo señalado por González O. ⁽²⁶⁾, en su Trabajo Especial de Doctorado donde señaló que en el caso de las láminas de FeCrAlloy no era recomendable el tratamiento ácido sino más bien el tratamiento térmico de las estructuras, por lo antes mencionado.



Figura N° 32.
Lámina de
FeCrAlloy sin
tratamiento



Figura N° 33.
Lámina de
FeCrAlloy con
tratamiento térmico



Figura N° 34.
Lámina de
FeCrAlloy con
tratamiento ácido

En la figura N° 35 se presenta la imagen de la lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico con un aumento de 20000 veces su verdadero tamaño; se evidencia el daño ocasionado a la superficie de esta por el efecto térmico, igualmente se observa la formación de una especie de capa sobre esta superficie. Debido a la necesidad de observar las posibles formaciones presentes en la superficie fue necesario realizar un mayor aumento obteniéndose así la figura N° 36, en esta imagen se observa la formación de whiskers, los cuales son una especie de grama que se forma por presencia de oxido de aluminio en la superficie de la lámina, según lo reportado en la bibliografía ⁽²⁶⁾, el aluminio presente en la lámina de FeCrAlloy migra hacia la superficie y se oxida durante el tratamiento térmico, obteniéndose mayor superficie siendo esto muy apropiado en el momento de anclar el catalizador a la misma ⁽³⁸⁾.

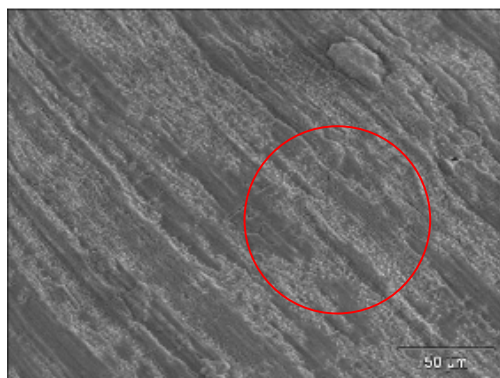


Figura N° 35. Lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico 500X.



Figura N° 36. Lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico 20000X.

En este momento de la investigación era necesario conocer la composición de la superficie observada en las imágenes anteriores (figuras N° 37 y N° 38) para verificar que efectivamente los whiskers estaban conformados principalmente por oxido de aluminio, se realizó un análisis químico puntual de la superficie de la lámina de FeCrAlloy sin tratamiento térmico y de la misma superficie con tratamiento térmico por medio de la técnica de energía dispersiva por rayos X (EDX); como se observa en la figura N° 37, la lámina sin tratamiento térmico presenta a nivel superficial aproximadamente 86.5% de hierro (Fe), 10% de Cromo (Cr) y 3.5% de Aluminio (Al) en el punto estudiado. La figura N° 38 presenta a nivel superficial

aproximadamente 68.6% de Al, 19.5% de Fe y 11,9% de Cr, estos análisis permiten concluir que efectivamente existe una migración del aluminio hacia la superficie del material luego de ser sometido a tratamiento térmico bajo ciertas condiciones, generándose óxido de aluminio en la superficie y formándose los whiskers o grama observados en la figura N° 36. Es importante destacar que estos análisis son puntuales lo que impide asegurar que los whiskers se encuentran sobre toda la superficie tratada.

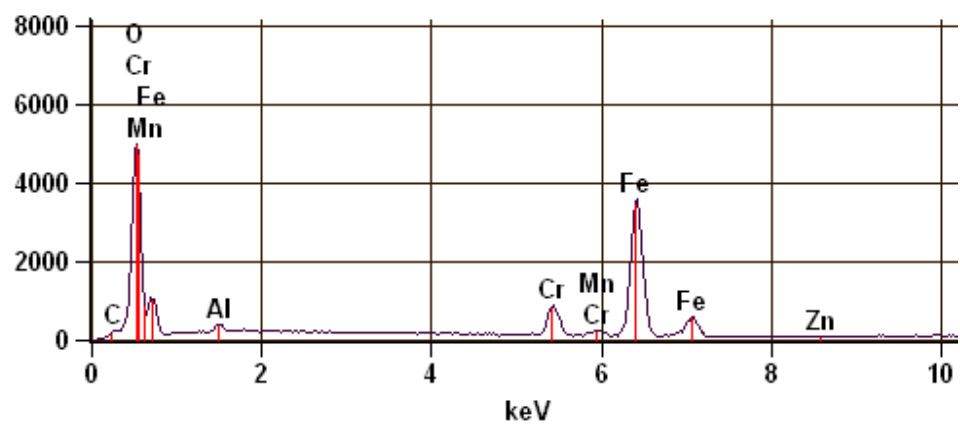


Figura N° 37. EDX de la lámina de FeCrAlloy sin tratamiento

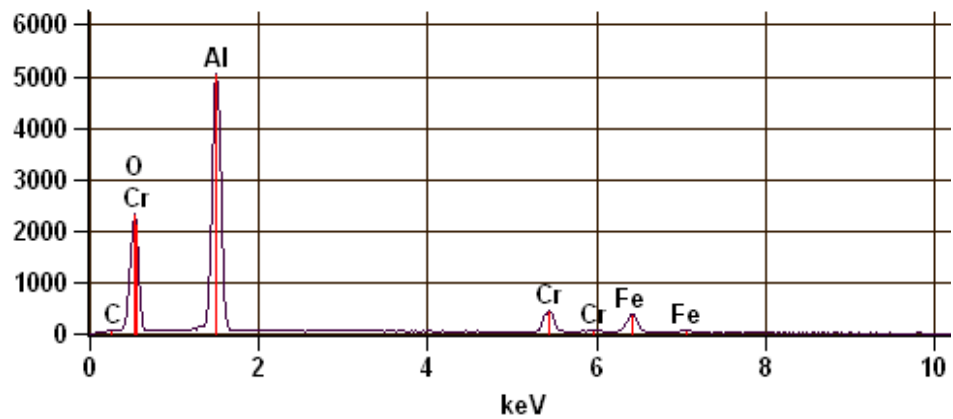


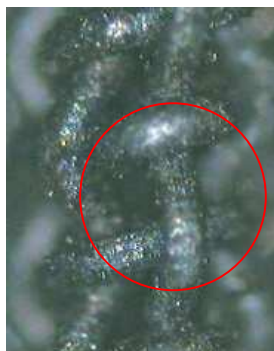
Figura N° 38. EDX de la lámina de FeCrAlloy con tratamiento térmico

La tendencia de la formación de los whiskers pareciera indicar que la formación de esta estructura en la superficie del FeCrAlloy no fue homogénea, un aspecto a

considerar es la posición en la que se colocaron las estructuras en el momento de realizar el tratamiento térmico, Orlando G. ⁽²⁶⁾ en sus investigaciones recomendaba que el flujo de aire fuese perpendicular a las estructuras, esto no fue posible realizarlo en esta investigación por no disponer del espacio indicado pero se podría inferir que esta dirección de flujo podría mejorar la formación de los whiskers.

4.3.- Tercera fase: Síntesis y recubrimiento de las estructuras metálicas

Para la síntesis de los precursores catalíticos a utilizarse en esta investigación, se utilizó el método de Sol-Gel, se sintetizó un óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y luego se realizó una sustitución parcial del catión La^{+3} por el catión Ca^{+2} , obteniéndose la perovskita tipo $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$. Estos precursores catalíticos fueron sintetizados en el Laboratorio de Refinación y petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, la termólisis y la calcinación se realizó en el laboratorio de catálisis heterogénea de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias de La Universidad Central de Venezuela. El procedimiento detallado para la síntesis de los óxidos tipo perovskita aplicado fue descrito el capítulo N° III “Metodología experimental”. Como resultado del procedimiento seguido para la síntesis se obtuvo perovskita en forma de polvo y soportada sobre dos tipos de estructuras como son las elaboradas con malla de acero inoxidable y las elaboradas con láminas de FeCrAlloy. Luego de sintetizar los dos precursores catalíticos en estudio, se realizó la caracterización de los mismos con la finalidad de verificar la formación de sólidos cristalinos tipo perovskita, en la figura N° 39 se presentan una de las imágenes obtenidas por microscopía óptica la cual permitió tener una primera imagen de la morfología de la perovskita soportada sobre los monolitos metálicos.



Se observa el anclaje del precursor catalítico sobre la superficie de la malla. Se puede notar una especie de defecto en el recubrimiento al evidenciarse malla descubierta (zonas que presentan mayor brillo en la figura).

Figura N° 39. Malla de acero inoxidable recubierta con óxido tipo perovskita.

Con la finalidad de conocer un poco más la morfología de los sólidos sintetizados se realizaron una serie de fotografías por medio de la técnica de microscopía electrónica, estas imágenes permitieron determinar la presencia de zonas descubiertas e igualmente se puede apreciar la presencia de formaciones tipo hojuelas (Figura N° 40), reportadas por García A. ⁽⁷⁾ en su Trabajo Especial de Grado.



Figura N° 40. Malla de acero recubiertas con óxidos tipo perovskita

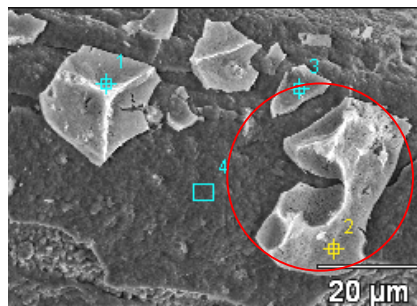


Figura N° 41. Malla de acero recubierta con óxidos tipo perovskita

Los resultados de áreas superficiales y bandas de Infrarrojo se encuentran resumidos en la tabla N° 12.

Tabla N° 12. Área superficial y bandas de infrarrojo para los sólidos en estudio.

Sólido	SA (m ² /g)	Bandas IR	
		V ₁	V ₂
LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃	15	607	446
La_{0.8}Ca_{0.2}Ru_{0.6}Ni_{0.4}O₃	8	600	415

Los valores de áreas de ambos sólidos están entre 7-16 m²/g, lo cual está en el orden de las reportadas en la bibliografía para los sólidos tipo perovskita ⁽⁴⁹⁾, se evidencia una disminución del área superficial en el segundo sólido, pero aún se mantiene en el rango reportado en investigaciones previas.

Las bandas de IR se encuentran en la región 600-500 y 400-450 cm⁻¹, siendo estas bandas características para este tipo de sólidos ⁽²⁴⁾, permitiendo inferir que se está en presencia de óxidos tipo perovskita, siendo el método Sol-Gel una manera sencilla y eficiente para sintetizar de forma satisfactoria estas perovskitas según lo reportado en la bibliografía ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾. Las bandas IR permiten establecer la fuerza de enlace catión-oxígeno y cualquier modificación por sustitución del catión afectará dicha fuerza de enlace. Se ha observado un compromiso entre la facilidad de reducción de la perovskita y su actividad catalítica: la actividad catalítica es inversa a los valores de V₁; por esto ha de esperarse una disminución en la temperatura de reducción del sólido que contiene calcio en comparación al sólido que no ha sido sustituido ⁽⁴⁹⁾.

El efecto anteriormente descrito pudiera deberse a que cuando se sustituyen cationes trivalentes por divalentes debería formarse especies de B⁺⁴ y/o vacancias de oxígenos para compensar las deficiencias de cargas, en el caso de la sustitución parcial de La por Ca ocurre una vacancia de oxígeno lo que genera sólidos de menor estabilidad ocasionando una disminución de la temperatura de reducción del sólido ⁽⁴⁹⁾. En las figuras N° 42 y N° 43 se presentan los TPR (Reducción a Temperatura Programada) para la perovskita de Lantano y la perovskita con sustitución parcial de Lantano por Calcio.

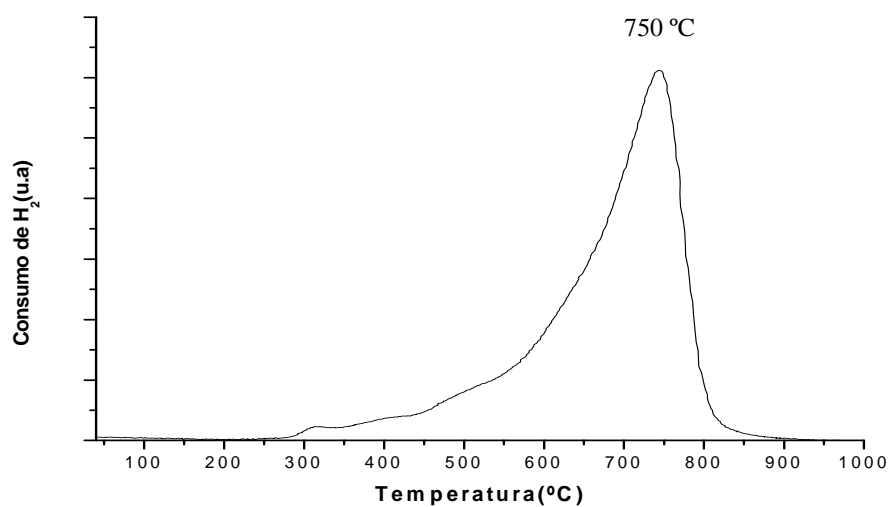


Figura N° 42 . Perfil del Análisis de Reducción a Temperatura Programada para el óxido tipo perovskita LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃

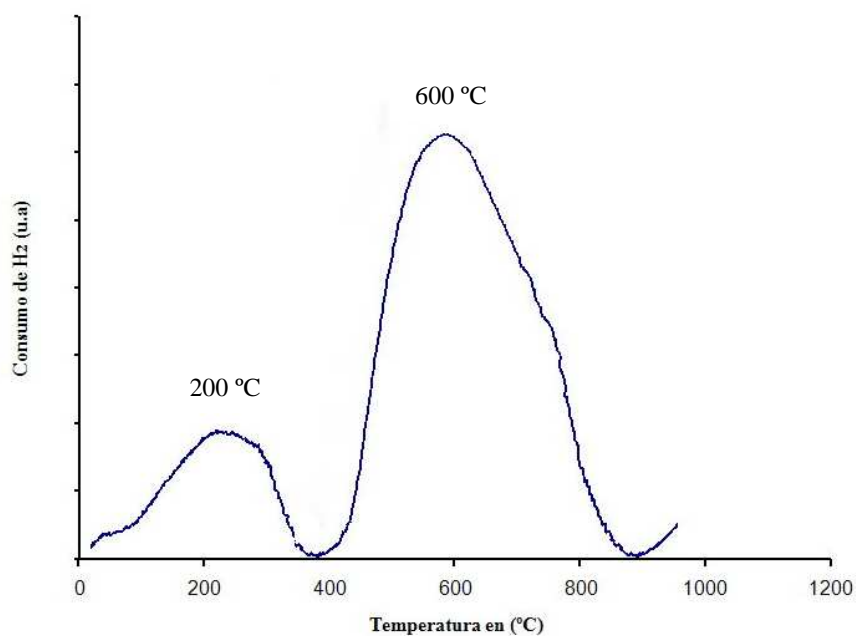


Figura N° 43 . Perfil del Análisis de Reducción a Temperatura Programada para el óxido tipo perovskita La_{0.8}Ca_{0.2}Ru_{0.6}Ni_{0.4}O₃

Como se puede observar al comparar los TPR presentados en las figuras N° 42 y N° 43, efectivamente la sustitución de Lantano por Calcio en la perovskita causó una

disminución de la temperatura de reducción como fue reportado en el 2003 por Goldwasser y colaboradores⁽²⁴⁾. Resultados que concuerdan con los datos arrojados por el Análisis de Espectroscopía Infraroja. Se cree que esta disminución en la temperatura de reducción se debe principalmente a la inestabilidad que se genera en el óxido tipo perovskita cuando se sustituyen cationes de diferentes valencias como es el caso de La por Ca.

En cuanto al análisis de rayos X de las muestras se tiene que es evidente la aparición de cinco picos característicos propios de la estructura cristalina de la perovskita, los cuales se señalan con flechas de color negro en las figuras N° 44 y N° 45, estos picos coinciden con la ficha N° 17-0256 del software JCPDS-ICDD Standard Spectra donde se presenta una estructura perovskítica muy parecida a la sintetizada en este trabajo de investigación de este modo se puede concluir que la estructura cristalina obtenida en la síntesis realizada son óxidos tipo perovskita. Los círculos azules señalan óxidos de lantano que no se incorporó a la estructura perovskítica.

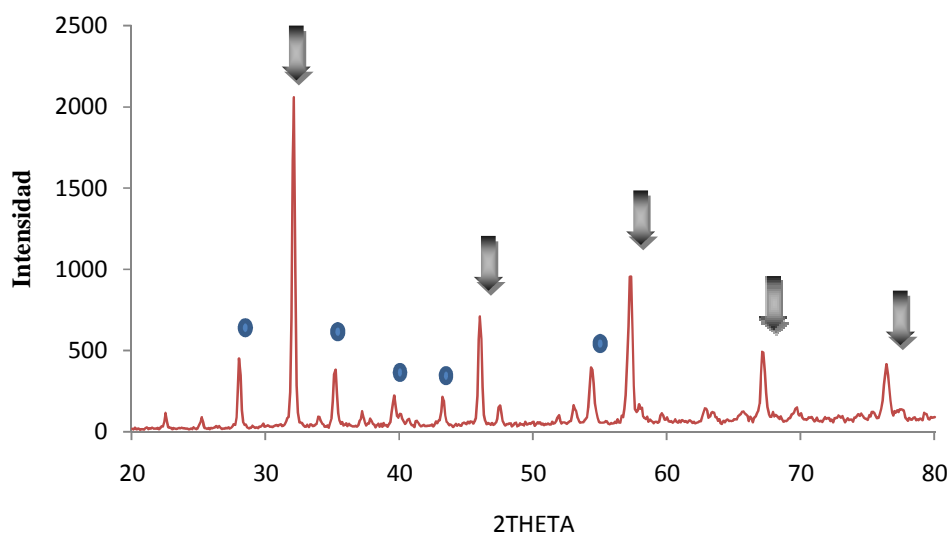


Figura N° 44. Rayos X del óxido tipo perovskita LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃

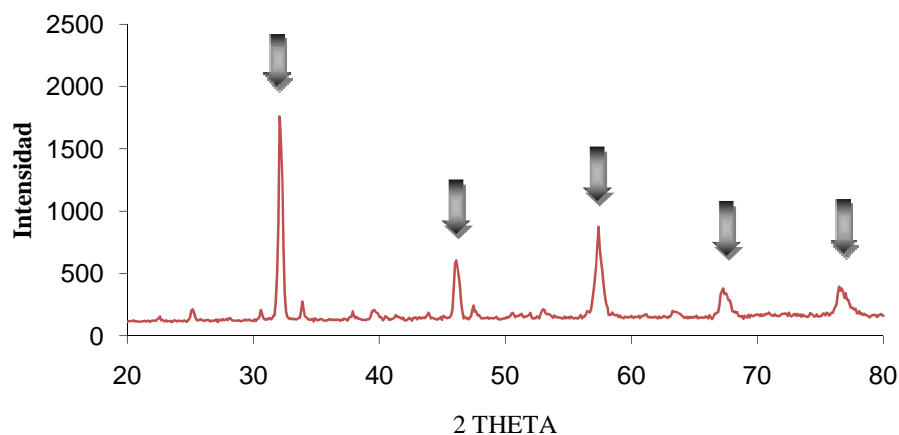
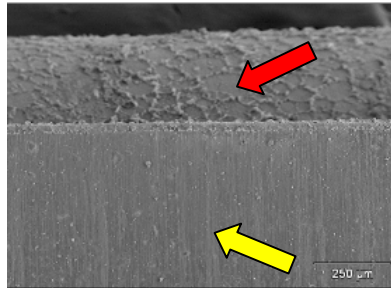


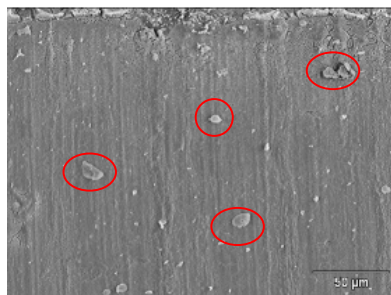
Figura N° 45. Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$

Otro recubrimiento que se realizó en esta investigación fue sobre estructuras metálicas elaboradas con FeCrAlloy, en las figuras 46 y 47 se evidencia el poco anclaje del catalizador de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ sobre la superficie de la estructura. Se puede decir que no solo es necesario la formación de whiskers sobre la superficie de la estructura también debe existir afinidad entre el material a recubrir y la superficie a ser recubierta. Montes, M., y Col ⁽³⁸⁾ en su trabajo sobre dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos plantean, como punto crítico la adherencia de la película del precursor catalítico sobre la estructura metálica y recomiendan utilizar precursores catalíticos con la misma composición que la superficie a ser recubierta. En la figura N° 46 se observa la poca homogeneidad del recubrimiento sobre este material, la imagen muestra un primer pliegue que pareciera no tener material anclado y debajo se observa otro pliegue de la estructura con presencia de catalizador. Mediante el análisis químico por EDX se determinó zonas de ambas imágenes verificándose el alto contenido de aluminio en la zona que presenta bajo recubrimiento. Adicionalmente se puede mencionar que el catalizador supuestamente anclado presentó gran facilidad para desprenderse de las paredes de la estructura verificándose por la pérdida de peso en las estructuras recubiertas.



En la figura N° 46 se observa una de las estructuras recubiertas con FeCrAlloy la flecha roja señala el área que presenta anclaje del catalizador, la flecha amarilla señala el área que presenta poco anclaje de catalizador.

Figura N° 46. Estructura de FeCrAlloy recubierta con óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$



En la figura N° 47 se observa una ampliación de la zona poco cubierta de la estructura de FeCrAlloy, solo las partículas que se observan son catalizador. De acuerdo al EDX el mayor contenido es de aluminio proveniente de los whiskers formados en el tratamiento térmico.

Figura N° 47 . Sección poco cubierta de la estructura de FeCrAlloy recubierta con óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$

En la figura N° 48 se puede observar el análisis químico por EDX general realizado a la imagen presentada en la figura N° 47 se observa alto contenido de aluminio aproximadamente el 23 % en peso, también se observa alto contenido de Cromo alrededor de 24 % y el resto del peso se encuentra dividido entre los cuatro metales que conforman el precursor catalítico. Por todo lo antes expuesto se puede señalar que el recubrimiento de la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, sobre láminas de FeCrAlloy no es recomendado.

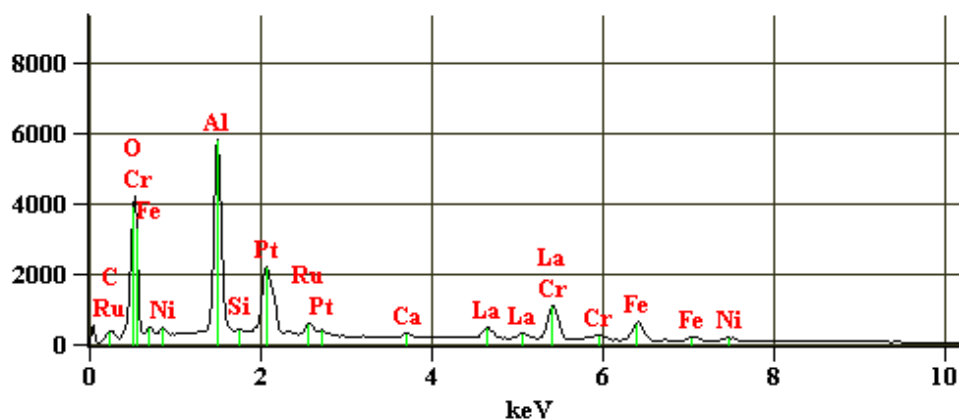


Figura N° 48. EDX tomado a la lámina de FeCrAlloy en zona descubierta

4.4.- Cuarta fase: Reacción

La fase de reacción está compuesta por dos etapas, una de pre-tratamiento del precursor catalítico y otra de reacción de reformación combinada de metano con H₂O y O₂, las cuales se describirán a continuación, para la realización de esta fase se elaboró un protocolo experimental que se detalla en el anexo N° 11.

4.4.1.- Pre-tratamiento de la perovskita.

Para garantizar que la reacción se lleve a cabo es necesario la presencia de especies metálicas activas sobre la superficie de los catalizadores que se emplearon en la reformación de metano con H₂O y O₂, por esto fue necesario reducir la perovskita para así obtener un catalizador tipo M⁰/óxido. Para tal fin, todos los sólidos se sometieron a un pre-tratamiento de reducción “in situ” previo a la reacción. Este tratamiento consistió en pasar sobre la perovskita un flujo continuo de hidrógeno (FH₂ = 50 ml/min) a 750 °C durante 8 horas. Luego de realizada la reducción se hizo circular por el reactor un flujo de 50 ml/min de Argón para purgar el sistema y evitar la oxidación de el catalizador.

4.4.2.- Reacción de Reformación Auto-térmica de metano.

La reformación auto térmica de metano consiste en la combinación de la oxidación parcial de metano con la reformación con vapor de metano por ello fue necesario

definir la relación molar agua/metano y la relación molar metano/oxígeno para cada una de las relaciones molares a evaluar, así como también la temperatura óptima a presión atmosférica. Igualmente se determinó en función de la masa de catalizador el flujo total de alimentación para mantener la velocidad espacial en un valor entre 24-25 L/h.gcatalizador.⁽²⁰⁾

4.4.2.1.- Determinación de la temperatura óptima de operación

Para determinar la temperatura óptima de operación se realizó un barrido de temperatura desde 600 °C hasta 800 °C.; en el siguiente gráfico se puede observar el comportamiento del catalizador en función de la conversión de metano, seguidamente se explica el procedimiento seguido para realizar dicho barrido de temperatura así como los resultados obtenidos y que permitieron determinar la temperatura óptima en la cual se puede obtener los mejores rendimientos hacia la producción de hidrógeno.

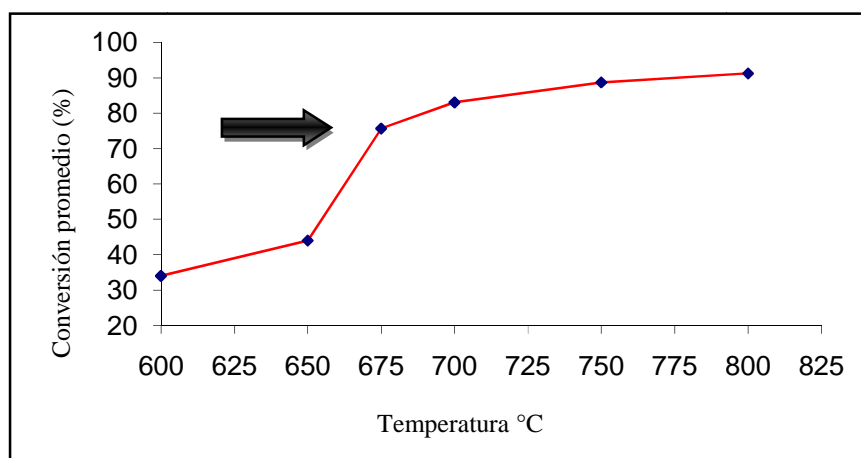


Gráfico N° 2 .Curva de conversión promedio de metano en función de la temperatura del lecho catalítico

El barrido de temperatura se inició en 600 °C observándose una desactivación del catalizador brusca en espacio de 2 horas de reacción, luego se elevó la temperatura hasta 700 °C observándose un incremento de la conversión de metano en 50%, llegando a conversiones de metano cercanas a 80%, descartando la posibilidad de la desactivación del catalizador por formación de coque y considerando la desactivación

por efecto de las bajas temperaturas, luego se incrementó la temperatura a 750 °C observándose un incremento de 10% en la conversión de metano; posteriormente se decidió evaluar el comportamiento del catalizador a 650 °C observando nuevamente la desactivación del catalizador; luego se incrementó la temperatura del lecho a 800 °C con la finalidad de concluir el barrido de la temperatura. Como se observó en el gráfico N° 2, existe un salto marcado entre los 650 °C y los 700 °C en cuanto a las conversiones promedios; por ello se decidió realizar una última evaluación de la temperatura en el punto medio de estos dos valores, es decir, se evaluó el comportamiento del catalizador a 675 °C por espacio de 24 horas resultando una conversión promedio de 75 % (señalado con la flecha negra en el gráfico N° 2).

En el gráfico N° 3 se muestra la elevada actividad que posee el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ bajo las condiciones de reacción antes descritas. Este gráfico permite observar la variación de la conversión de metano, la selectividad hacia H_2 y hacia CO para este sólido en función de la variación de la temperatura. Se observa un rendimiento bajo del catalizador como se mencionó anteriormente, relacionado con una posible desactivación del catalizador por debajo de los 700 °C, al superar esta temperatura se observa cierta estabilidad en la conversión de metano y se mantiene dicho comportamiento al incrementarse la temperatura hasta 800 °C.

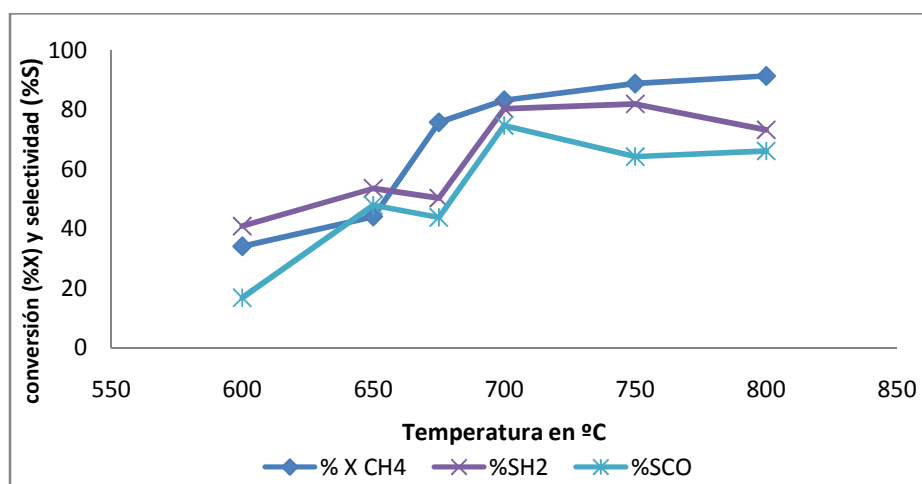


Grafico N° 3 .Evolución de la conversión de metano (XCH_4), de la selectividad de hidrógeno(SH_2), y de la selectividad de monóxido de carbono(SCO) en función de la temperatura para el sólido $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$

En el gráfico N° 4 se encuentra la relación H_2/CO e H_2/CH_4 convertido en función de la temperatura, se observa que a partir de 700 °C la relación H_2/CO presenta valores cercanos a tres y la relación H_2/CH_4 convertido presenta valores cercanos a dos, manteniéndose aproximadamente constantes en el rango de temperatura de 700-800 °C. A través de los resultados obtenidos en el estudio de la temperatura de reacción del sólido, se logró determinar que el intervalo de temperatura donde se obtienen mayor conversión de reactivos y mayor selectividad hacia H_2 es entre 700 y 800 °C por ello, se decidió utilizar como temperatura óptima de operación 700 °C, porque los requerimientos energéticos son menores y termodinámicamente no se alcanzará el equilibrio a esta temperatura permitiendo realizar los estudios siguientes relacionados con la determinación de la relación molar óptima para esta reacción. La temperatura de 700 °C fue empleada por Gonzalez, O ⁽⁴⁷⁾. en su trabajo especial de grado donde utilizó diferentes sólidos tipo perovskita, entre ellos el sólido $LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O_3$. De igual modo, Goldwasser, M. y Col., ⁽²⁴⁾ en el 2003 realizaron estudios con precursores catalíticos tipos perovskitas del tipo $LaRu_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ determinando que a 800 °C las conversiones de metano se encuentran cercanas a 100% impidiendo el estudio de otras variables de reacción, estos investigadores recomendaron trabajar por debajo de 800 °C escogiendo para su investigación la temperatura de 700 °C.

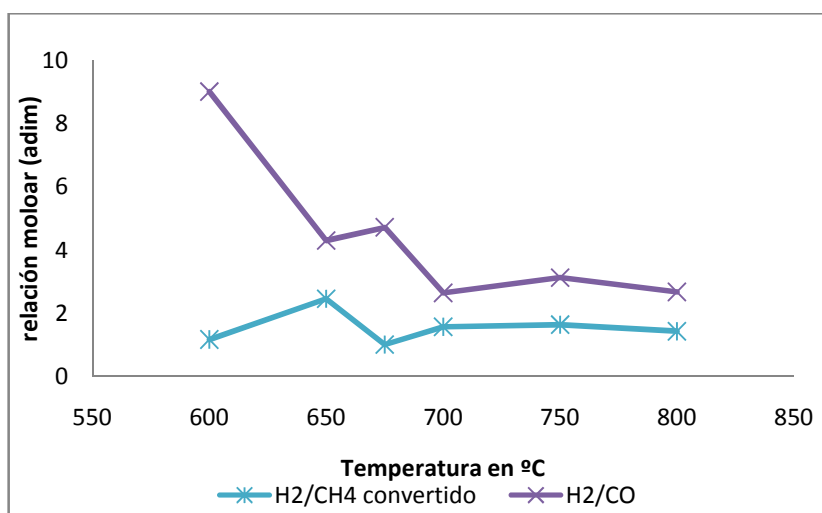


Gráfico N° 4 .Variación de la relación H_2/CO y H_2/CH_4 convertido con la temperatura para el sólido $LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O_3$

4.4.2.2.- Determinación de la relación molar óptima

Una vez determinada la temperatura óptima de operación, era necesario determinar las condiciones de alimentación óptimas, para ello, se realizó un barrido de relaciones molares, iniciándose con una relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ de 2/3/1 luego se varió la cantidad de vapor de agua con las relaciones 2/4/1 y 2/2/1; por último se utilizó la relación 2/0/1 que corresponde a la oxidación de metano. En la tabla N° 13 se pueden observar los resultados obtenidos para cada una de las relaciones molares empleadas.

Tabla N° 13. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las relaciones molares de alimentación empleadas.

Variable		Relación*	Relación*	Relación*	Relación*
		2/0/1	2/2/1	2/3/1	2/4/1
Conversión de CH_4		86	86	77	81
Selectividad	H_2	68	76	80	79
	CO	51	60	75	48
H_2/CO		2,87	3,24	2,79	4,65
H_2/CH_4 convertido		1,35	1,53	1,61	1,58
CH_4/CO_2		4,47	1,51	1,08	0,91

*Relación metano/agua/oxígeno

La relación $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ de 2/4/1 aporta resultados más satisfactorios que el resto de las relaciones empleadas, ya que, la relación H_2/CO es cercana a 5, indicando una alta selectividad hacia la producción de hidrógeno, el cual es el objetivo central de esta investigación. Este resultado concuerda con lo reportado por Simeone, M. y Col. ⁽⁵¹⁾, en este mismo año utilizando catalizadores comerciales de níquel, determinando que la variación de la adición de agua en la reacción auto térmica de metano afecta principalmente la selectividad hacia el hidrógeno, haciendo el proceso más selectivo hacia la producción de este gas. En el gráfico N° 5 se muestran los valores para la conversión de metano en función del tiempo de uso del catalizador; en este gráfico se evidencia la poca variación de la conversión de metano en función del tiempo para las diferentes relaciones molares $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ utilizadas. Este comportamiento fue observado por Choudhary, V. y Col en el 2006 ⁽⁵²⁾, cuando estudiaron la oxidación

parcial de metano simultáneamente con vapor o dióxido de carbono y determinaron que la conversión de metano en función de la cantidad de agua alimentada tiende a un valor constante entre 80 y 90 %.

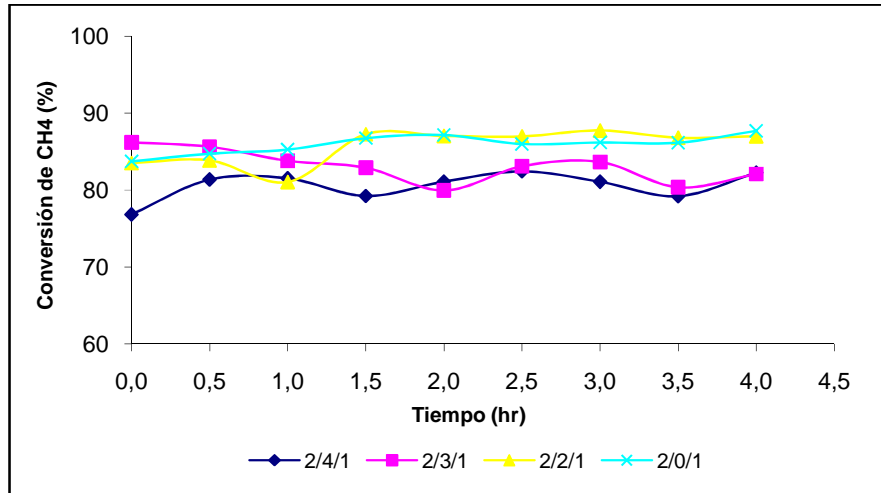


Grafico N° 5 .Evolución de la conversión de CH₄ a 700 °C (1 atm.) para el tiempo de la corrida para el sólido LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃. Factor de D = 0,6, VE= 24Lt/h.g., CH₄/O₂ =2, tiempo 4 h., peso del catalizador: 330 g

En el grafico N° 6 se evidencia que el incremento del agua en la reformación auto térmica de metano favorece la producción de hidrógeno, permitiendo obtener relaciones H₂/CO cercanas a 5.

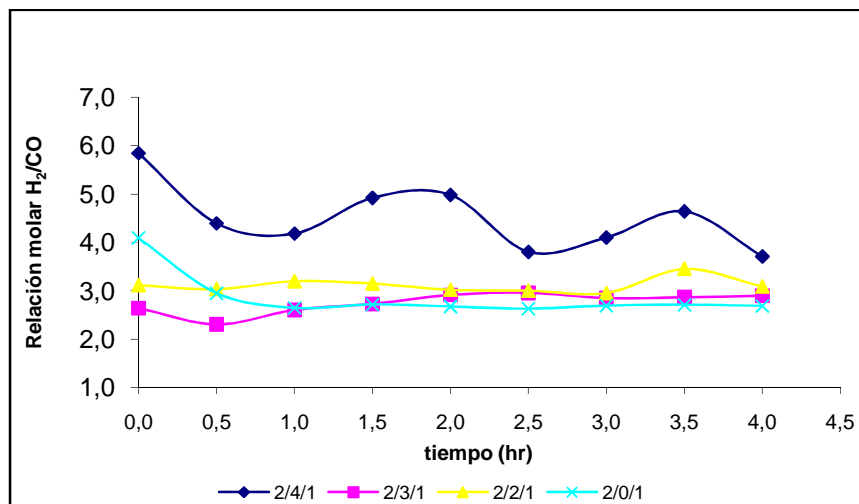


Grafico N° 6 .Variación de la relación H₂/CO a 700 °C (1 atm.) para el sólido LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃. Factor de D = 0,6, VE= 24Lt/h.g., CH₄/O₂ =2, tiempo 4 h., peso del catalizador: 330 g

Los resultados obtenidos son producto de la reformación auto térmica de metano y de una serie de reacciones colaterales asociadas a la reformación. Se propone un grupo de reacciones que permiten plantear un modelo de reacción para el estudio realizado en esta investigación.

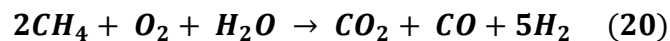
Las suposiciones que se han planteado para llegar al modelo de reacciones que se describe son las siguientes:

1. Todas las reformaciones de metano están presentes: tanto la reformación con vapor, como la reformación con CO_2 se llevan a cabo en el lecho catalítico.
2. Solo se considera la oxidación total del metano: A pesar de siempre estar acompañada la oxidación total de metano con la oxidación parcial se puede suponer que solo está presente la oxidación total de metano, ya que al comparar las constantes de equilibrio a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para ambas reacciones se encuentra que la oxidación total tiene como valor $8,828 \times 10^{42}$ y la oxidación parcial tiene como valor $3,750 \times 10^{11}$ siendo favorecida la oxidación total y aportando la mayor cantidad de energía al inicio de la reacción.

Ambas suposiciones permiten plantear el siguiente esquema de reacción:



Si se combinan las ecuaciones químicas 3, 1, 19, 7, 6 se obtiene una ecuación general que corresponde a:



En el siguiente cuadro se observan los valores experimentales y teóricos y la desviación entre ambos.

Tabla N° 14. Valores experimentales y teóricos de las relaciones H₂/CO, H₂/CH₄, CH₄/O₂

Relación	Teórica	Experimental	Desviación (%)
H ₂ /CO	5	4,65	8
H ₂ /CH ₄	2,5	1,58	36,8
CH ₄ /O ₂	2	1,91	4,5

Existen un gran número de reacciones que pueden llevarse a cabo, lo que hace compleja la explicación del proceso, en el 2007 Barrio V. y Col ⁽⁵³⁾ plantearon un modelo similar al descrito anteriormente para realizar una simulación de los procesos de oxidación parcial y reformación con vapor. El esquema planteado anteriormente es el resultado de diferentes combinaciones de posibles reacciones y de la comparación con lo obtenido experimentalmente, la reacción de oxidación total está favorecida cinética y termodinámicamente ya que posee una constante de equilibrio que es 30 veces mayor en comparación con las constantes de las otras reacciones. Luego de ocurrida la oxidación total comienzan a ocurrir las reacciones endotérmicas gracias a la energía liberada por esa reacción. La reacción de reformación seca y la reformación con vapor hacia CO y CO₂ se ven favorecidas por la temperatura, por ser altamente endotérmicas, la reacción de desplazamiento de agua se ve favorecida por las altas presiones de CO presente producto de las reacciones de las reformación seca y con vapor a CO.

Los resultados obtenidos al hacer la corrida en blanco, la cual consistió en hacer pasar los gases por el reactor de acero inoxidable cargado con las estructuras metálicas fue de 30 % de conversión de metano, siendo este valor de conversión el límite inferior permitido y la relación H₂/CO tuvo como valor promedio 1,2.

En vista de lo antes expuesto y tomando en cuenta las suposiciones y consideraciones planteadas se puede decir que el proceso ocurre de la siguiente manera: Los gases de alimentación llegan calientes al reactor, en este alcanzan la temperatura de reacción y

se da la reacción de oxidación total suministrando energía y dando paso a las reacciones endotérmicas.

Este efecto se evidenció cuando fue utilizado un pre-calentador que estaba integrado al sistema previo al reactor; el pre-calentador fue desincorporado del sistema porque en este se alcanzaba la temperatura de reacción para las reacciones exotérmicas perdiéndose la energía producto de estas reacciones e impidiendo la combinación de la oxidación con la reformación con vapor.

Es importante destacar que la relación H_2/CO experimental y teórica se corresponden al igual que la relación CH_4/O_2 , en cuanto a la relación H_2O/CH_4 fue necesario inyectar exceso de agua requerida esto porque la reformación con vapor requiere exceso de agua como lo plantea Simeone y Col. ⁽⁵¹⁾, es necesario un exceso de agua para garantizar la reformación con vapor hacia CO , exceso que no es compensado con la cantidad de agua producida en la reacción. Adicionalmente, se puede decir que aunque las tuberías que se encuentran ubicadas a la salida del saturador y hasta el reactor se encuentran aisladas y a una temperatura cercana a $150\text{ }^\circ\text{C}$ no se puede garantizar que no exista algo de condensación en el recorrido del flujo de alimentación hasta la entrada del reactor.

Al observar las gráficas N° 5 y N° 6 se nota un incremento de la relación H_2/CO de 2 unidades aproximadamente entre las dos relaciones molares de agua de mayor magnitud, también se observa mayor selectividad hacia el H_2 cuando se aumenta la relación H_2O/CH_4 .

Por todo lo expuesto anteriormente se escogió la mayor relación de H_2O/CH_4 por presentar mayores relaciones H_2/CO y mayor selectividad hacia el H_2 .

De esta manera se determinaron las mejores condiciones de operación, las cuales se resumen en la tabla N° 15:

Tabla N° 15. Condiciones de operación definidas

Variable de operación		Valor
Temperatura		700 °C
Presión		1 atm
Relación	CH ₄ /O ₂	2
	H ₂ O/CH ₄	4

4.4.2.3.- Comparación entre el catalizador LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ soportado en estructuras metálicas y en forma de polvo.

Una vez definidas las condiciones óptimas de operación se procedió a realizar una corrida con un lecho catalítico formado por el mismo catalizador LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ pero en forma de polvo no soportado con el objetivo de evaluar si fue positivo o no el uso de las estructuras metálicas en la investigación. En la tabla N° 16 se puede observar los valores de conversión, selectividad y relaciones H₂/CO y H₂/CH₄ convertido tanto para el polvo como para las estructuras recubiertas.

Tabla N° 16. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para el catalizador de LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ en forma de polvo y recubierto sobre las estructuras metálicas a 700°C.

Variable		Polvo	Estructura recubierta
Conversión de CH ₄		72	81
Selectividad	H ₂	86	79
	CO	69	48
H ₂ /CO		4,73	4,65
H ₂ /CH ₄ convertido		1,72	1,58

Ambos resultados son similares, de hecho, el catalizador en polvo aporta mayor selectividad hacia el H₂. La diferencia radica en que con las estructuras metálicas se alcanzan estos resultados en la primera hora de reacción mostrando estabilidad por espacio de cuatro horas, muy por el contrario el polvo necesita de 12 horas aproximadamente para alcanzar estos valores lo que incrementa en gran medida los

costos, quedando demostrado que los estructurados aportan mejoras al proceso de reformado auto térmico de metano, ya que mejoran la transferencia de masa y de calor obteniéndose los mismos resultados que con el polvo pero en menor tiempo, disminuyendo así los requerimientos energéticos asociados.

En las figuras N° 49 y N° 50 se aprecian el polvo y la estructura recubierta de $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de la reacción, es evidente el aglomeración que presenta el polvo muy distinto a la distribución bastante homogénea que aún conserva la malla recubierta, se intentó observar la formación de dioxomocromato de lantano pero no se encontró evidencia por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido.

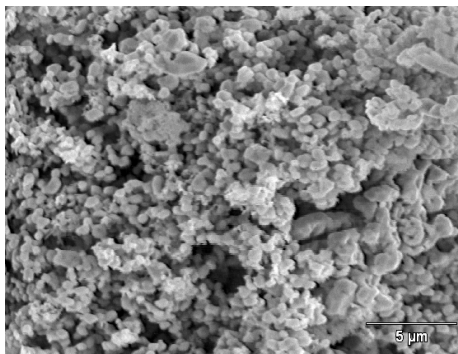


Figura N° 49. Polvo de $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción

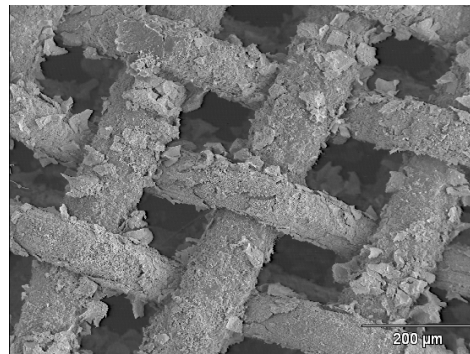


Figura N° 50. Estructura recubierta con el polvo de $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción

En la figura N° 51 se muestra el espectro generado por la difracción de Rayos X después de reacción. Se observa que ocurrió un cambio en la estructura que es evidente, a pesar del ruido que se observa, se pueden diferenciar algunos picos de óxido de lantano señalados con el triángulo rojo y óxido de níquel señalado con el círculo azul probablemente de material que no se incorporó a la estructura perovskítica.

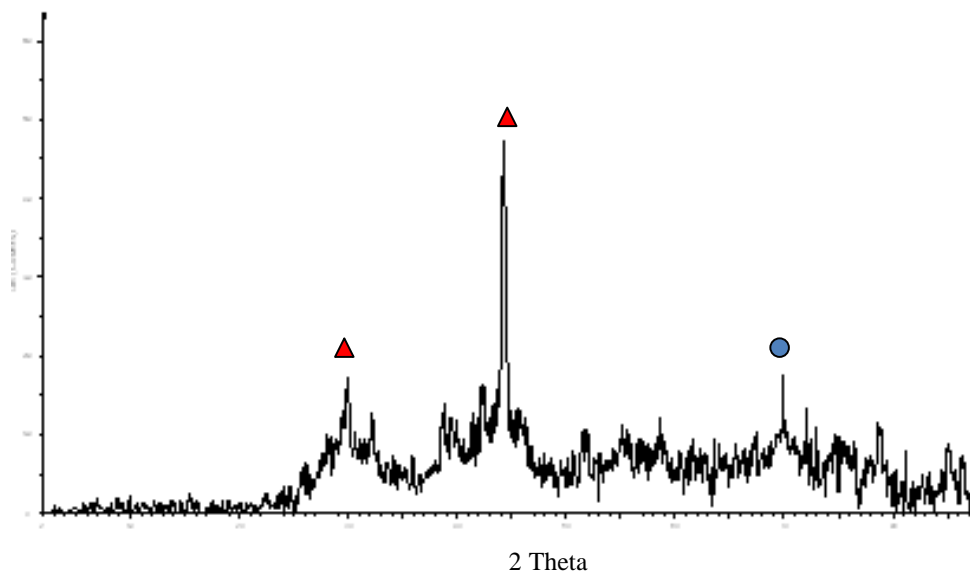


Figura N° 51 . Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción

4.4.2.4.- Comparación entre los catalizadores $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ en forma de polvo.

Otra de las experiencias realizadas en esta investigación consistió en realizar la reformación auto-térmica de metano en presencia del catalizador $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ para comparar con los resultados obtenidos con el polvo sin la sustitución de lantano por calcio, existen trabajos previos donde se estudió la reformación seca y combinada de metano en presencia de catalizadores donde se ha sustituido Lantano por Calcio en la estequiometría utilizada en esta investigación reportándose menores temperaturas de operación debido a la presencia de vacancias de oxígeno producto de la diferencia de cargas al sustituir el lantano por calcio ⁽⁴⁹⁾. Se esperaba una disminución de la temperatura de operación al realizar la reformación auto térmica con el polvo con calcio como fue sido reportado anteriormente ⁽⁴¹⁾, este efecto no ha sido observado, por el contrario los resultados obtenidos son incoherentes y no se ajustan a ninguna combinación posible de reacciones, se cree que estos resultados son producto de un desperfecto en el sistema de análisis, probablemente debido a la gran cantidad de agua que se produce en la reacción, la cual genera en el cromatograma una gran loma que solapa a todos los

picos e impide la determinación de las áreas por parte del sistema de análisis. Es importante destacar que al realizar la Microscopia Electrónica de Barrido se observó en el polvo de calcio después de reacción un aglutinamiento que no se observó en el polvo antes de reacción, ni tampoco en el polvo sin calcio después de reacción. La figura N° 52 muestra la imagen tomada por medio de la Microscopia Electrónica de Barrido, en el círculo rojo se observan especie de esferas, el análisis químico por EDX realizado a esta muestra confirmó la presencia de los elementos que conforman la perovskita. Esto fue corroborado por el Análisis de Rayos X realizado a la muestra, este análisis muestra una estructura cristalina muy parecida al óxido tipo perovskita, indicando la posibilidad de que el precursor catalítico no se redujo.

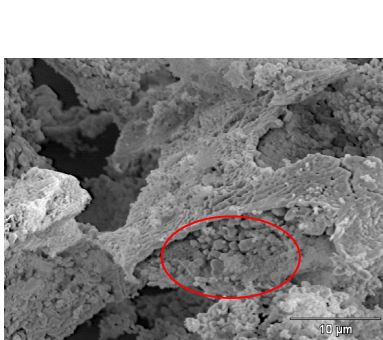


Figura N° 52. Polvo de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción

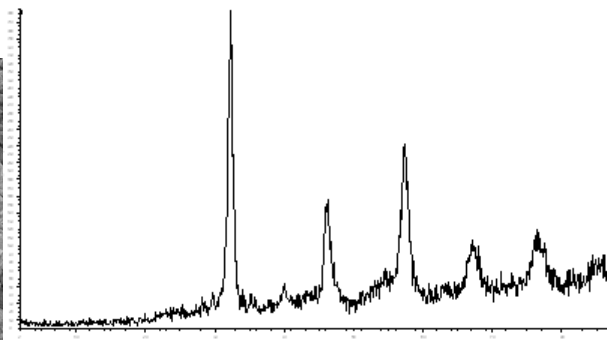


Figura N° 53. Rayos X de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ después de reacción

4.4.2.5.- Balance de agua

El H_2O en la reformación auto térmica es un reactivo y un producto, por ello se realizaron diferentes mediciones con la finalidad de poder cerrar el balance de masa en agua. Una de las mediciones que se realizó fue conocer la cantidad de agua producida al realizar algún cambio en la temperatura, esto se logró rellenando el flash observado en la figura N° 12 con silica gel al inicio de la reacción y al final de la misma se retiraba y por diferencia de pesos se conocía la masa de agua. Se observó que a medida que aumentaba la temperatura aumentaba la cantidad de agua producida, esto puede deberse a que se favorece la reacción de desplazamiento de agua a la inversa ⁽⁴⁷⁾. En el siguiente cuadro (cuadro N° 17) se muestran los valores

de la temperatura y la cantidad de agua recogida para la misma. Es importante destacar que el tiempo de contacto fue aproximadamente igual.

Tabla N° 17. Cantidad de agua recogida para cada temperatura para el catalizador $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas

Temperatura del lecho (°C)	Cantidad de agua (g)
600	1,1278
650	1,3564
700	1,4665
750	3,3562
800	3,8580

Otra medición que se realizó fue para verificar que el agua alimentada fuese la cantidad calculada al suponer saturación del gas de arrastre, para ello se colocó un dispositivo con silica gel a la entrada del reactor y se hizo circular la corriente de alimentación por espacio de una hora, una vez transcurrido este tiempo, se retiró la silica gel y por diferencia de peso se conoció el agua retenida. Se encontró evidencia que existe pérdida de agua por condensación ya que al reactor llega aproximadamente un tercio del agua que fue calculada teóricamente, sin embargo, para poder concluir es necesario conocer el tiempo en el cual se satura la silica gel, ya que, no se puede garantizar que esta se haya saturado antes de cumplir con el tiempo estipulado para el estudio.

Adicionalmente se observó pérdida de agua por la línea que conducía la mezcla de reacción al sistema de análisis de datos, ya que en algunos cromatogramas se determinó la presencia de agua pero está no fue posible contabilizarla.

Debido a todo lo anteriormente explicado no es posible cerrar el balance de agua en el sistema de reacción, se realizaron algunas observaciones que son prometedoras en cuanto a la posibilidad de cerrar el balance de masa de agua pero para ello es necesario realizar algunas modificaciones al sistema de reacción.

4.4.2.6.- Efecto de la corrosión

En los estudios realizados con el catalizador de $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se observó la desactivación del mismo, se observó sobre la estructura y en el interior del reactor partículas que en un principio parecían carbón pero presentaban propiedades magnéticas, por ello se decidió realizar junto con la Microscopia Electrónica de Barrido un EDX de la muestra para conocer la composición de la misma.

En la Figura N°54 se observa la imagen de las lascas obtenidas en el reactor luego de la reacción, en la figura N° 55 se presenta el EDX realizado a la muestra, en esta se puede observar alta cantidad de óxido de hierro. Se presume que este óxido de hierro proviene del interior del reactor, esto debido a la presencia de la corrosión intergranular, ésta se considera el principal punto débil en los aceros inoxidable austeníticos. Este fenómeno consiste en la formación de carburos de cromo preferencialmente en los bordes de grano que conduce a la formación de bandas empobrecidas en cromo alrededor de los carburos formados, facilitando en consecuencia, el progreso de la corrosión.⁽⁵⁴⁾

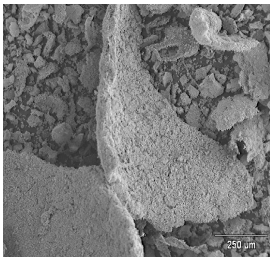


Figura N° 54. Imagen del material desprendido del reactor

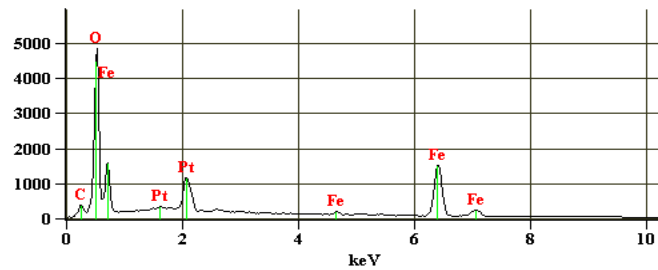


Figura N° 55. EDX tomado a las láminas de desprendidas del reactor.

4.4.2.7.- *Transferencia de calor*

En la determinación de la temperatura óptima se realizó un estudio en paralelo donde se encontró una diferencia de temperatura entre el lecho catalítico y el horno de aproximadamente 50 °C durante la reacción.

La prueba realizada para determinar esta diferencia de temperatura consistió en colocar una termocupla tipo K de 1/6' en la pared del horno al mismo nivel de la termocupla conectada con el controlador de temperatura multirampa de manera de poder sensor, la temperatura dentro del lecho catalítico y en las paredes del horno para evaluar la variación de la temperatura entre estos dos sitios.

Ambas termocuplas son tipo K e idénticamente iguales, una se encuentra conectada al controlador de temperatura y la otra termocupla se encuentra conectada a un medidor de temperatura marca Dwyer TC20, el cual se muestra en la figura N° 56, rango de temperatura K-Type-200°C-1370°C.

Como se observa en el gráfico N° 7, la temperatura en el lecho catalítico se mantuvo 50 °C aproximadamente por

encima de la temperatura de la pared del horno, esto indica un aumento de la temperatura en el lecho catalítico producto de las reacciones exotérmicas que se llevan a cabo en este. La figura N° 57. Es una imagen reportada por Simeone, M. y Col ⁽⁵¹⁾ en su investigación; en ella se ve como al principio del lecho catalítico se encuentran las mayores temperatura y a medida que se deciente por el reactor la temperatura va disminuyen, este autor reporta temperaturas en el lecho catalítico cercanas a 700 °C cuando el horno se encuentra a 350 °C.

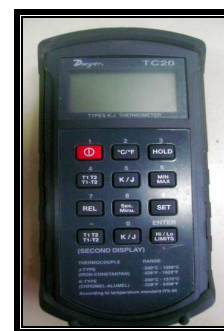


Figura N° 56. Sensor de temperatura marca Dwyer TC20

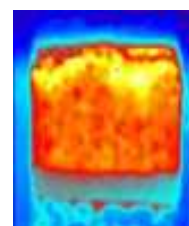


Figura N° 57. Perfil de temperatura realizado por Simeone

Choudhary, V. ⁽⁵²⁾, en el 2006 planteó la posibilidad de controlar la endotermicidad o la exotermicidad del proceso por manipulación de las condiciones del proceso, particularmente, la temperatura de reacción y/o la concentración relativa de oxígeno en la alimentación, observó un incremento de la temperatura por efecto de la adición de O₂ al sistema cuando se combinó la reformación seca con la oxidación de metano. El efecto contrario fue observado en el 2005 por Pacheco F. ⁽⁸⁾ cuando al realizar la reformación con vapor de metano empleando catalizadores de níquel soportados, encontró una diferencia de temperatura de aproximadamente 49° C, reportándose la mayor temperatura en la pared del horno y la menor temperatura en el lecho catalítico.

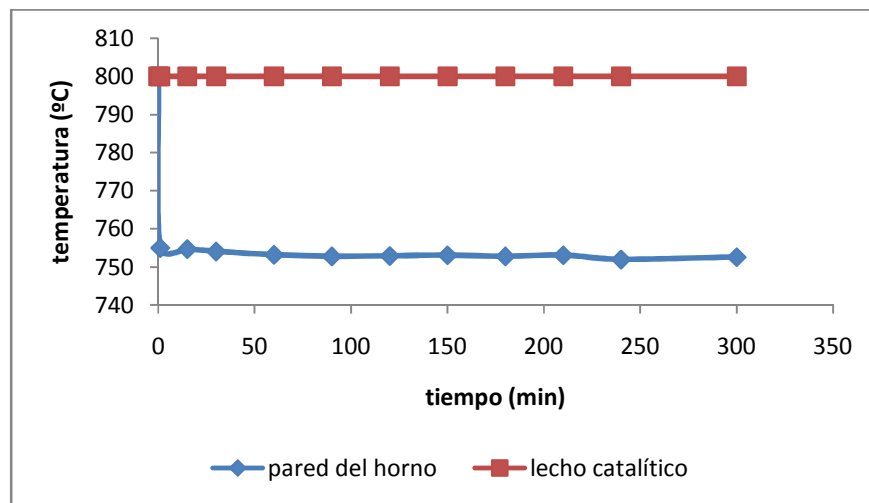


Gráfico N° 7. Variación de la temperatura en el lecho catalítico y en la pared del horno en función del tiempo para el sólido LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃. Factor de D = 0,6, VE= 24Lt/h.g., CH₄/O₂ =2, tiempo 4 h., peso del catalizador: 330 g

Es decir, el horno debe suplir tanto el calor consumido en las reacciones endotérmicas como el requerido para calentar el flujo de alimentación hasta la temperatura de reacción en su trayecto desde la entrada del reactor hasta el lecho catalítico, ya que aunque el flujo de alimentación esta previamente calentado para evitar la condensación del agua, el calor suministrado previamente en las tuberías aisladas no es suficiente para llevar la mezcla a la temperatura de reacción.

Este resultado reportado por Pacheco F. ⁽⁸⁾ comparado con el reportado por Choudhary V. ⁽⁵²⁾, permite inferir que en el caso de estudio se logra suplir ambos requerimientos y este comportamiento se mantiene constante en espacio de cuatro horas.

Adicionalmente se intentó realizar un estudio con un amperímetro para determinar la cantidad de corriente que suministraba el controlador al horno de manera de observar algún cambio en la cantidad de corriente pero los resultados no fueron significativos ya que se obtuvo un valor constante a lo largo de toda la experiencia. Por lo que se piensa que se debe emplear otro equipo y otra configuración para medir y determinar el calor cedido por el horno.



Figura N° 58. Amperímetro

5.- CONCLUSIONES

- El precursor catalítico tipo óxido de perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ presenta gran actividad en la reformación auto térmica de metano.
- El método sol-gel para la síntesis de los óxidos tipo perovskita es eficiente y permite obtener sólidos cristalinos.
- Las estructuras metálicas como soportes de catalizadores favorecen la transferencia de masa y de calor en la reformación auto térmica de metano.
- La temperatura óptima para la Reformación Auto Térmica de Metano encontrada fue de 700 °C.
- La relación molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2/4/1$ fue óptima para la Reformación Auto Térmica de Metano.
- En la reformación auto térmica de metano la selectividad hacia el hidrógeno es proporcional a la cantidad de agua en la alimentación.
- La conversión de metano en la reformación auto térmica presenta un valor contante a diferentes volúmenes de agua en la alimentación.
- La reacción auto térmica de metano en presencia del catalizador de $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ presenta mayor selectividad hacia H_2 y mayor relación H_2/CO a 700 °C.
- El reactor de acero inoxidable, no es apropiado para la reformación auto térmica de metano, ya que presenta picadura por efecto de la corrosión.
- El pre-calentador no es necesario por el contrario tiene un efecto poco deseable en el proceso de reformado de metano.

-
- La temperatura de entrada de los gases de la alimentación del reactor no debe llegar en los sistemas previos de calentamiento a la temperatura de reacción.
 - La mayor temperatura medida en el lecho catalítico en comparación con la medida en la pared del horno podría indicar que el sistema alcanzó la autotermicidad.
 - Las tuberías de salida del reactor deben ser de acero inoxidable, estar a una temperatura mayor a 150 °C y aisladas para evitar llegue el agua al sistema de análisis.
 - Los reóstatos son poco precisos para regular la temperatura de las tuberías aisladas.
 - El Saturador y las tuberías aisladas no son un sistema confiable en cuanto a vapor de agua arrastrado.

6.- RECOMENDACIONES

- Utilizar un reactor de cuarzo con las menores dimensiones posible para disminuir el tiempo muerto.
- Sustituir los reóstatos por controladores de temperatura que permitan garantizar el control en las tuberías aisladas.
- Colocar tuberías aisladas desde la salida del reactor hasta el sistema cromatográfico o de análisis de los gases para disminuir la cantidad de agua que se inyecta al cromatógrafo, ya que el agua daña el detector de este equipo. De igual modo podría colocarse una trampa para agua en la entrada del cromatógrafo para garantizar que no entre agua al sistema de análisis.
- Realizar nuevamente la síntesis del polvo de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$, caracterizarlo a través de las mismas técnicas y someterlo a las mismas condiciones de reacción, con la finalidad de conocer los verdaderos resultados en cuanto a la conversión, selectividad y rendimiento.
- El material a recubrir (estructuras) y el recubrimiento deben presentar afinidad química.
- Realizar un análisis más profundo para determinar la cantidad de carbón formado sobre la superficie de los catalizadores usados en la reacción.
- Realizar un estudio de la transferencia de calor más detallado utilizando un reactor de menor diámetro de manera de verificar lo planteado en cuanto a la posibilidad de demostrar la auto termicidad en este proceso.

-
- Sustituir el saturador por una bomba perfusora que permita inyectar un volumen de agua exacto y colocar dicha bomba muy cerca de la entrada del reactor para disminuir la posibilidad de condensación.

7.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. <http://www.Pedvesagas.com> [Consulta: 2006, Junio 02].
2. **Ministerio de energia y minas** (2002). Ente nacional del gas, ENAGAS.
3. <http://www.pdvsa.com> [Consulta: 2007, Junio 03].
4. <http://www.AeH2.org/datos2.htm> [Consulta: 2007, Noviembre 12].
5. **Acosta I.** (2006). *Tecnologías de Hidrógeno. Pasantía de investigación.* UCV, Caracas.
6. **Gary J.** (1980). *Refino del petróleo,* Tecnología y economía. Barcelona : Reverté.
7. **García A.** (2005). *Reformación Combinada de Metano sobre catalizadores perovskiticos microestructurados.* Trabajo especial de grado. UCV, Caracas.
8. **Pacheco, F.** (2005). *Reformación de Metano con vapor empleando catalizadores de níquel soportados.* Trabajo especial de grado. UCV, Caracas.
9. **Davila, I.** (2007). *Reformación combinada de metano con CO₂ y O₂ sobre catalizadores estructurados recubiertos con óxidos tipo perovskitas ABO₃.* Trabajo Especial de Grado. UCV, Caracas.
10. **Prettre M., Eichner C., M Perrin.** (1946). Trans. Faraday Soc, , pág. 379.
11. **Satterfield, C.N.** (1991). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice.* New York, McGraw-Hill.
12. **Tomishige, K, y otros.** (2002). Applied Catalysis a General, (233): 1-2.
13. **Tsang, S.C., J.B., Claridge y H., Green M. L.** (1995). Catalysis Today, pág. 23.
14. **Zhu, J., Zhang, D., King, K.** (2001). *Fuel.*
15. **Pietri, E. y otros.** (2001). Studies in surface Science and Catalysis, pág. 381.
16. **Lobo, L.S., Trimm, D. y Figueredo, J. L.** (1972). Proceedings of the 5th International Congress on Catálisis 1972, Palm Beach, pág. 1125.
17. **Vernon D.** Catalysis today. 2000.
18. **Dissanayake, M.P., y otros.** (1991). Journal of Catalysis, pág. 117.
19. **Jin R, y otros.** (2000). Applied Catalysis A General, pág. 71.
20. **Vivas M.** (2001). Trabajo especial de grado. UCV,Caracas.
21. **Osaki T., Masuda H.** (1994). Catal. Letters, pág. 33.

-
22. **Misono M., Lombardo E.** (1990). *Catalysis Today*, pág. 8.
23. **Tsang S., Claridge B., Green H.** (1995). *Catalysis Today*.
24. **Goldwasser M., y otros.** (2003). *Perovskites as catalysts precursors: CO₂ reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln=La, Sm, Nd)*. *Applied Catalysis A: General* 255, págs. 45-47.
25. **Baran E.** (1990). *Catalysis Today*, pág. 133.
26. **Gonzalez O.** (2005). *Trabajo Doctoral. UCV, Caracas*.
27. **Brunker L.** (1990). *The physics and chemistry of Sol-Gel procesing*. Academic Press, inc.
28. **Lugo M.** (2002). *Trabajo Especial de Grado. UCV, Caracas*
29. **Chick L., Pederson I., Maupin R.** (1990). *Materials Letters*, pág. 6.
30. **Paul A.** (1989). *American Ceramic Society Bulletin* 68, 5, pág. 1002.
31. **Choudhary V., Uphade B y Belhekar A.** (1996). *Journal of Catalysis*, pág. 312.
32. **Licón D.** (2002) *Trabajo Especial de Grado. UCV, Caracas*.
33. **Castro A.** (2005). *Trabajo Especial de Grado. UCV, Caracas*.
34. **Wang W y otros.** (2004). *Catalysis Today* 98, págs. 553-563.
35. **Barrios A.** (1996). *Trabajo Especial de Grado. UCV, Caracas*.
36. **Alifanti M., Kirchnerova J y Delmon B.** (2003). *Applied Catalysis A General* 245, págs. 231-244.
37. **Slagtern A., Schurman Y y Leclercq C.** (1997). *Journal of Catalysis* 172, pág. 118.
38. **Burgos, N., Paulis, M. y Montes, M.** (2001). *Dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos*.
39. **Avila, P., Montes, M. y Miró, E.** (2005). *chemical Engineering Journal*, pág. 11.
40. **Kolodziej, A., Krajewski, W. y Dubis, A.** (2001). *Catalysis Today* 69, págs. 115-120.
41. **Rojas D.** (2003). *Estudio Preliminar de la Preparación de Ctalizadores estructurados para la Reformación de Metano con CO₂*. *Trabajo Especial de Grado. UCV, Caracas*.
42. **Osorio, E.** (En curso). *Trabajo especial de grado. UCV, Caracas*.

-
43. **Treybal, R.** (1998). *Operaciones de transferencia de masa*. Mexico:MacGraw-Hill.
44. **Billet, R.** *Packed Towers in Processing and environmental Technology*. Estados Unidos : Publicaciones VCH.
45. **Montz.** (2007). <http://www.montz.de/sites/products/pack.fr.html>. [Consulta: 2007 Septiembre 24]
46. **Sulzer.** (2007). *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*. http://www.sulzerchemtech.com/portaldata/11/resources/Brochures/MTC/Structured_Packings.pdf. [Consulta: 2007, Septiembre 24].
47. **Gonzalez, O.** (2000). *Preparación de oxidos tipo perovskitas ABO_3 (A=tierra rara, B=Ru, Ni, solos o en asociación) por el metodo Sol-Gel a través de la tecnica de autocombustión para la reformación de metano con CO_2* . Trabajo especial de grado. UCV, Caracas.
48. **Smith, C. y Corripio, A.** (2008). *Control automático de proceso teoría y práctica*. Editorial Limusa. Mexico.
49. **Goldwasser, M., y otros.** (2005) *Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization*. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical 228, págs. 325-331.
50. **Valderrama, G., y otros.** *Caracterización de perovskitas $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ y $La_{1-x}Sr_{2x}NiO_{4-d}$ obtenidos a partir del metodo de auto-combustión*.
51. **Simeone, M., y otros.** (2008) *effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor whit Ni catalyst* Tnternational Journal of Hydrogen 33, págs. 1252-1261.
52. **Choudhary, V. y Mondal, K.** *CO_2 reforming of methane combined with steam reforming of partial oxidation of methane to syngas over $NdCoO_3$ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst.*. 2006, Applied Energy 83, págs. 1024-1032.
53. **Barrio, V.L. y otros.** 2007 *Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization.*.
54. **Tesis Doctoral sobre tipos de Carbon.** [En línea] [Citado el: 08-09-08.] <http://www.tdx.cbuc.es/Tesis-UPC/available/TDX-0512103122109//02capitulo1.pdf>.

55. **Felder, R. y Rousseau, R.** (1991) *Principios elementales de los procesos químicos*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana.

[ANEXO]

Anexo N° 1: Procedimiento para recubrir las estructuras metálicas

El recubrimiento de las estructuras metálicas se realizó sumergiendo las estructuras en el gel una por una de manera de no confundir cada una de ellas, luego de impregnadas se suspendieron en una especie de alambre el cual permitió que el gel bañara la parte interna de las estructuras y el sobrante cayera por gravedad en el recipiente donde se encontraban sumergidas las otras estructuras, luego se procedió a voltear las estructuras y volver a suspenderlas para que nuevamente el gel atravesara el interior de las mismas y bañara los posibles espacios descubiertos de gel, de esta manera se logró un buen recubrimiento de las estructuras y las pérdidas de gel fueron mínimas.

Anexo N° 2: Procedimientos administrativos

- ❖ Solicitud de cotizaciones: Una vez definido el lugar de ubicación del sistema y realizado el inventario se pudo conocer exactamente cuales equipos e insumos eran necesario comprar, luego de ello, se procedió a investigar cuales eran las diferentes compañías que distribuían lo necesitado, haciendo uso de los diferentes catálogos y folletos suministrados por las empresas. Una vez recolectada esta información se introdujo en cada una de ellas las cotizaciones para cada uno de los equipos e insumos según fuese el caso.
- ❖ Evaluación de las cotizaciones: Una vez recibidas las cotizaciones de cada una de las empresas distribuidoras y/o importadoras se procedió a evaluarlas en función de los requerimientos de los equipos necesarios para el sistema de reacción y en función de las condiciones del Centro de Desarrollo científico y humanístico (CDCH) de la U.C.V., esto debido a que al ser un proyecto financiado por el CDCH, todas las empresas con las cuales se realicen compras deberán cumplir con ciertas características, igualmente en el caso de

[ANEXO]

solicitar equipos muy costosos, aplican condiciones particulares, las cuales también fueron contempladas y cumplidas por parte del grupo encargado de diseñar y poner a punto el sistema de reacción.

- ❖ Elaboración de órdenes de compra: Luego de evaluar cada una de las cotizaciones recibidas y decidir con cual empresa se trabajaría, se procedió a elaborar las órdenes de compras para cada equipo o insumo como por ejemplo, gases, reactivos, material de laboratorio, etc. Una vez elaboradas las órdenes de compras se enviaron a las empresas y se esperó el tiempo necesario para la entrega de los diferentes pedidos.

ANEXO N° 3. Manual del cromatógrafo

MANUAL DEL CROMATÓGRAFO DE GASES VARIAN 3300

Antes de encender el cromatógrafo de gases:

1. Si el cromatógrafo de gases (GC) está lleno de polvo, limpiar su carcasa externa con un paño húmedo (no usar detergente, ni sustancias corrosivas fuera y dentro del GC). Para remover el polvo de la parte interna del GC, quitar las tapas del tope (figura N° 59) y usar una manguera con aire.



Figura N° 59. Tapas del tope del cromatógrafo

[ANEXO]

2. Conectar o verificar que esté conectado el cilindro de gas de arrastre (Ar) al cromatógrafo. Esa conexión se hace en la parte de atrás del GC como se indica en la figura N° 60.

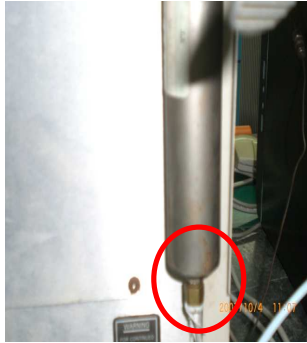


Figura N° 60. Conexión de gas de arrastre en el cromatógrafo

3. Abrir o verificar que esté abierta la válvula V_1 (figura N° 61) del cilindro de Argón.
4. Verificar la presión interna del cilindro de Argón en el manómetro de alta M_1 (figura N° 61)
5. Fijar la presión de salida del gas de arrastre en 60 psig usando la válvula V_2 (figura N° 61) y el manómetro de baja M_2 . Esta presión debería coincidir con la presión marcada en los manómetros del GC ubicados en la parte frontal del mismo.

La válvula V_3 (figura N° 61) debe estar completamente abierta para pueda pasar el gas de arrastre hacia el GC.

[ANEXO]

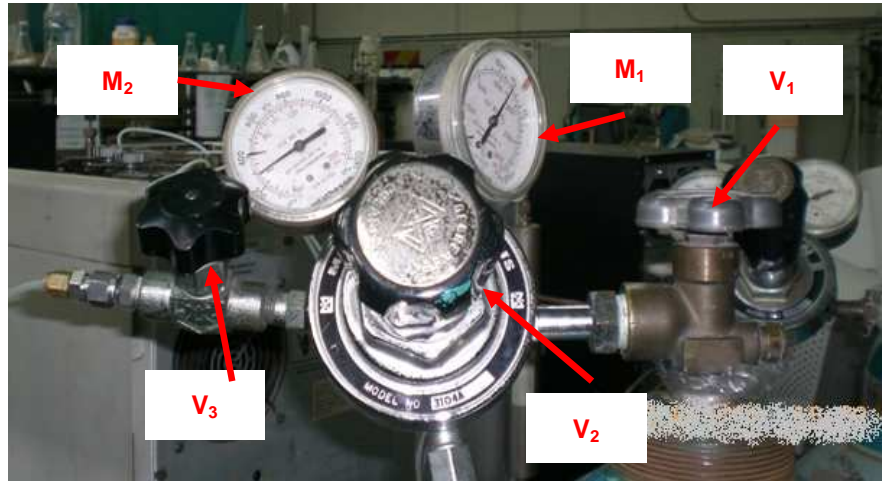


Figura N° 61. Sistema de válvulas del cilindro de Argón

6. Verificar que no haya fuga de gas de arrastre en el sistema. Para ello se usa la cantidad mínima necesaria de espuma con cuidado de no mojar las partes eléctricas del GC, esta espuma se coloca en las conexiones siguiendo el recorrido que hace el gas desde la salida del cilindro hasta los puertos de inyección. También se coloca en las conexiones de las columnas. Otra forma de verificar fugas de gas es percibiendo el sonido de escape de gas en las conexiones y puertos de inyección.
7. Verificar que las salidas de los puertos A y B del detector (figura N° 62) no estén obstruidas.

[ANEXO]

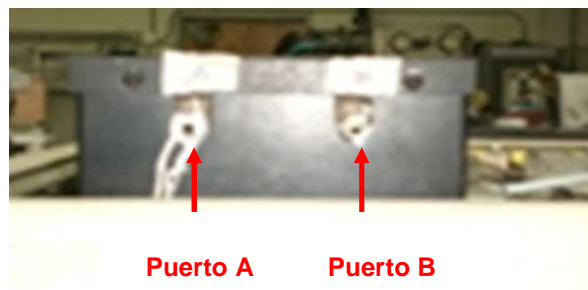


Figura N° 62. Salidas de los puertos de A y B del detector

8. Fijar el flujo en 30 ml/min en las columnas A y B del cromatógrafo. Para fijar el flujo en la columna A se usa la perilla correspondiente a esta columna (figura N° 63 (a)), ubicada debajo de los manómetros del GC que están atrás del panel de control. El flujo de B se controla con una válvula micrométrica ubicada debajo de la tapa del tope del GC (figura N° 63 (b)), esta válvula cierra al disminuir la secuencia de números, y se debe manipular con cuidado sin apretar fuerte porque su aguja interna se puede doblar o partir. Para medir el flujo en cada una de las columnas se debe conectar el burbujómetro (figura N° 63(c)) a la salida A o B del detector y contar el tiempo que tarda una burbuja en recorrer la rayas entre 0 y 10 ml. Para el caso de 30ml/min el tiempo de recorrido debe ser de 20 seg, y de 10ml/min es de 60 seg.

[ANEXO]

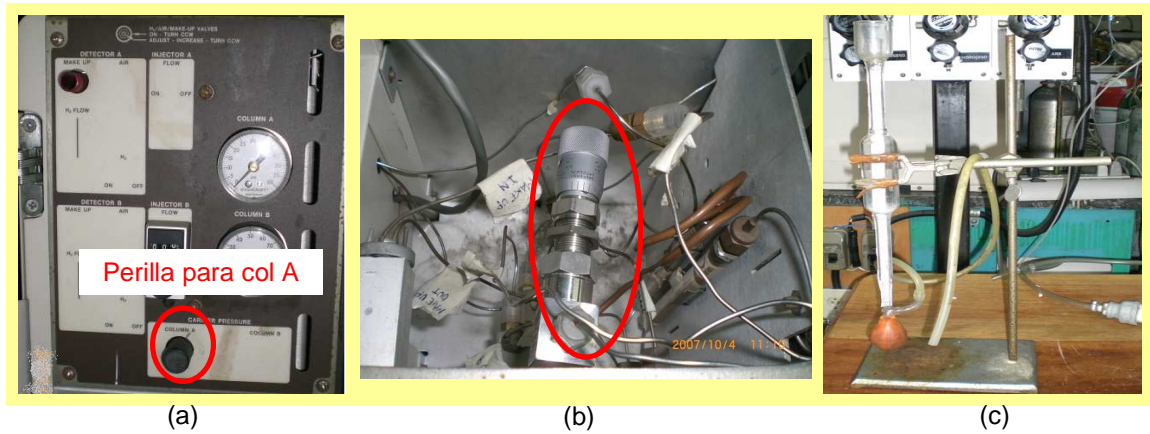


Figura N° 63. (a) Perilla para fijar el flujo en la columna A. (b) Válvula micrométrica. (c) Burbujometro

9. Desconectar el burbujómetro una vez fijados los flujos
10. Si el cromatógrafo ha estado un tiempo largo apagado sin usarse (más de una semana o tiempo desconocido) se debe dejar circular el gas de arrastre por un periodo de 12 a 24 horas antes de encenderlo y ponerlo en marcha. Esto se debe hacer para eliminar posibles contaminantes en las columnas, detector y resto del sistema. En este caso el flujo fijado en las columnas puede ser de 10ml/min.

Encendido del cromatógrafo de gases

11. Conectar el GC a una fuente de poder.
12. Encender el cromatógrafo usando el suiche ubicado en la parte de atrás del GC que dice **MAIN POWER ON/OFF** (figura N° 64), para ello fijarlo en **ON**

[ANEXO]



Figura N° 64. Suiche de encendido y apagado del cromatógrafo

13. Verificar que encienda la pantalla del panel de control (figura N° 65 (a)) y que el ventilador del horno del GC funcione, abriendo la puerta del panel de control y del horno en el GC (figura N° 65 (b)).

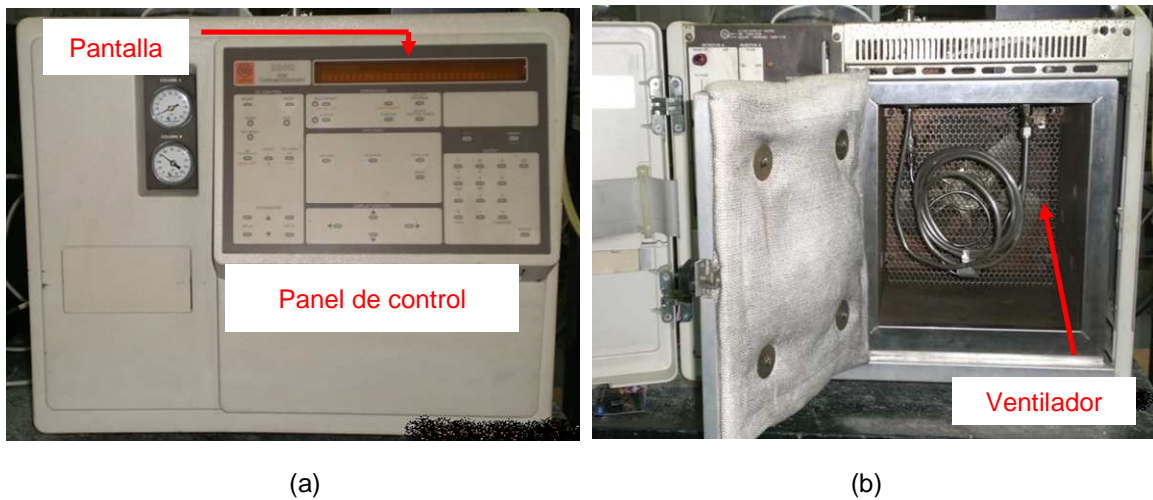


Figura N° 65. (a) Panel de Control del GC. (b) Ventilador del GC

14. Al encender el GC es probable que aparezca en la pantalla un error como **FAULT #** , buscar en el manual en la sección de **Diagnostics/Troubleshooting** a que se refiere ese error.

[ANEXO]

15. Para ir a la pantalla principal **COL # INJ # DET #** pulsar varias veces el botón **RESET** ubicado en el panel de control. Esta pantalla indica la temperatura a la que está la columna, el puerto de inyección y el detector.

Fijar condiciones de operación

16. Para fijar las condiciones en la columna, pulsar el botón **BUILD/MODIFY** seguido del botón **COLUMN**, en la pantalla va aparecer opciones de programación las cuales son:
- 17.1. **INITIAL COLUMN TEMP #**, colocarla en **150°C** usando la sección numérica del panel de control y pulsar la tecla ENTER
 - 17.2 **INITIAL COL HOLD TIME #**, aquí se coloca el tiempo de duración, por lo general se coloca **15 minutos**, pulsar ENTER
 - 17.3. **TEMP PROGRAM COLUM? NO** pulsar ENTER
17. Para fijar las condiciones en el inyector, pulsar el botón **BUILD/MODIFY** seguido del botón **INJECTOR**, en la pantalla va aparecer la siguiente opción:
- 18.1. **INJECTOR TEMPERATURE #**, colocarla en **150°C** y pulsar la tecla ENTER
18. Verificar o fijar la temperatura límite de filamento en **490°C** por seguridad del detector TCD, usando el **suiche 390°C/490°C** ubicado en una de las tarjetas electrónicas que están debajo de la tapa del GC (figura N° 66).

[ANEXO]

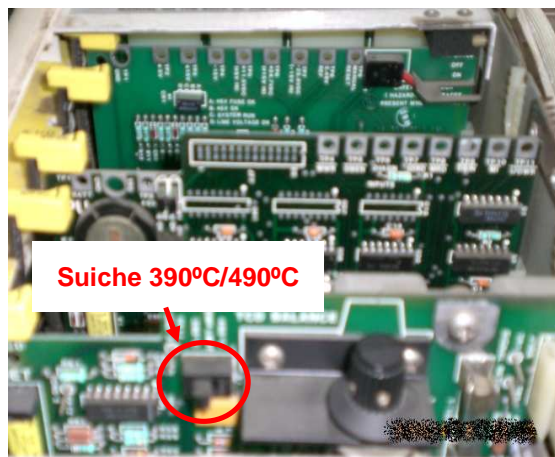


Figura N° 66. Suiche de la temperatura límite del filamento del TCD

19. Para fijar las condiciones en el detector previamente se tiene que verificar que el flujo de gas de arrastre sea igual a 30ml/min en las salidas A y B, y que el burbujometro no quede conectado a cualquiera de estas salidas. Luego pulsar el botón **BUILD/MODIFY** seguido del botón **DETECTOR**, en la pantalla va aparecer opciones de programación las cuales son:
- 20.1. **DETECTOR TEMPERATURE #**, fijarla en **200°C** y pulsar la tecla ENTER.
 - 20.2. **TCD A INITIAL ATTEN 8**, pulsar ENTER
 - 20.3. **TCD A INITIAL RANGE 0,5**, pulsar ENTER
 - 20.4. **TCD A AUTOZERO ON? YES**, pulsar ENTER
 - 20.5. **TCD A FILAMENT TEMP OFF**. En esta se mantiene en **OFF** hasta que las condiciones de operación sean alcanzadas por el GC.
 - 20.6. **TCD A POLARITY POSITIVE? YES**, pulsar ENTER
 - 20.7. **TIME PROGRAM TCD A? NO**, pulsar ENTER
 - 20.8. **INITIAL RELAYS -1**, pulsar ENTER
 - 20.9. **PRGM 1 RELAYS TIME IN MIN TUNE**, pulsar ENTER.
 - 20.10.- **PRGM 1 RELAYS -1**, pulsar ENTER.

[ANEXO]

20.11 **ADD NEXT RELAY PRGM ? NO**, pulsar ENTER.

20. Esperar que el GC alcance las condiciones de operación, referidas a la temperatura, esto se puede verificar pulsando la tecla **RESET** varias veces hasta que aparezca en la pantalla **COL # INJ # DET #**, allí se puede observar en que temperatura está cada uno de los componentes principales del cromatógrafo.

21. Una vez alcanzadas las condiciones de operación se procede a encender el filamento del TCD. Para ello se pulsa la tecla **BUILD/MODIFY** seguido del botón **DETECTOR**, en la pantalla va aparecer opciones para programar el TCD, pulsar ENTER hasta que aparezca **TCD A FILAMENT TEMP OFF**, allí se va a colocar la temperatura del filamento en **220°C**. Al fijar la temperatura se debe escuchar un sonido suave parecido a un “click” muy cerca del cromatógrafo. Cuando se fija la temperatura del filamento, se está haciendo pasar corriente por el TCD. Pulsar ENTER.

NOTA: Para fijar la temperatura del filamento del TCD, debe estar pasando gas de arrastre por los dos puertos del detector, de lo contrario los filamentos se pueden quemar.

22. Para ver el estatus del TCD pulsar **STATUS** seguido de **DETECTOR** y al dar **ENTER** se puede observar las diferentes pantallas asociadas al TCD como lo son:

23.1. **DET # SET #** , pulsar ENTER

23.2. **TCD BASELINE # MV**, este valor debería ser muy cercano al cero positivo, si no es así, se pulsa varias veces **RESET** hasta que

[ANEXO]

aparece en pantalla **TCD BASELINE # MV A/Z** y luego debe fijar **+0 MV** moviendo la perilla que está al lado del suiche 390°C/490°C en la tarjeta electrónica ubicada debajo de la tapa del tope del GC, pulsar **ENTER**

23.3. **TCD A ATTEN # RANG #** , pulsar **ENTER**

23.4. **TCD A FIL TEMP # CUR # MA**. Si se no se ha fijado la temperatura del filamento debería aparecer **TCD A FIL TEMP OFF CUR 0 MA**, pero si ya se fijó debe aparecer la temperatura del filamento y la corriente que corresponde a ese valor

23.5. **TCD POLARITY POSITIVE**, pulsar **ENTER**

23. Para volver a la pantalla principal **COL # INJ # DET #** pulsar varias veces **RESET**

Inyección de muestra

24. Verificar que el cromatógrafo haya alcanzado las condiciones de operación y que el filamento este encendido.
25. Colocar la válvula de inyección en línea (figura N° 67) en posición para cargar el loop (hacia la derecha) , en esta posición se deja pasar gas de reacción por el loop.

[ANEXO]



Figura N° 67. Válvula de inyección

26. Para inyectar el gas de reacción al cromatógrafo, se mueve la válvula de inyección con un giro de 180°. De esta forma el gas de reacción que se encuentra en el loop, es llevado por el gas de arrastre hacia la columna.
27. Al momento en que se inyecta el gas de reacción, se oprime inmediatamente el botón de **START** del software, para iniciar la corrida y la grafica correspondiente al cromatograma (para información de cómo programar y usar el software ver el manual de operación del mismo).
28. Para realizar otra inyección, esperar que termine la corrida actual y que el status tanto del software como del cromatógrafo sea **READY**, luego de verificar esto, repetir los pasos del 25 al 28.

Enfriamiento del Cromatógrafo

29. Una vez que ha finalizado la inyección de la muestra y su corrida, se deberá mover la válvula de inyección para la posición de **CARGAR**.
30. .Apagar el filamento ingresando en el menú como se explica a continuación:

[ANEXO]

31. Presione **BUILD/ MODIFY**

31.2. Presione **DETECTOR**

30.3. Luego ir ala opción **TCD A FILAMENT TEMP #** y pulsar el botón **OFF**, seguido de ENTER con lo cual se escuchará un sonido similar a un “click”

31. Disminuir la temperatura de la columna, inyector y detector según los siguientes pasos:

32.1. Presione **BUILD/ MODIFY**

32.2.-Presione **COLUMN, INJECTOR O DETECTOR** según sea el caso.

32.3. Con el teclado numérico ubicado en la esquina inferior derecha colocar la temperatura recomendada de acuerdo a la siguiente tabla:

UNIDAD	Temperatura Recomendada (°C)
Columna	30
Inyector	30
Detector	100

32.4. Presione entry

[ANEXO]

33. Una vez colocadas las condiciones de parado del equipo deben ser verificadas mediante el siguiente procedimiento:

33.1. Presione **STATUS**

33.2. Verifique la temperatura de la columna, inyector y detector de acuerdo a la tabla anterior, esto se realiza presionando **COLUMN** y leyendo en la pantalla la temperatura a la que se encuentra la misma, de igual modo se revisará la temperatura del inyector y del detector.

34. Se procede a disminuir el paso de gas de arrastre a 10 ml/min en ambos canales A y B, siguiendo el procedimiento del punto n°9.

35. En caso de que el cromatógrafo no se vaya a usar por más de una semana se recomienda apagarlo en el suiche **ON/OFF** .

NOTAS IMPORTANTES PARA EL CROMATÓGRAFO

- Siempre que se desee determinar los flujos en cada puerto se debe apagar el filamento.
- Prohibido rozar o tocar con elementos metálicos el equipo cuando se este trabajando en el mismo.
- No debe utilizarse H₂S, ni agua en la columnas del cromatógrafo de hacerlo se deberá limpiar muy bien el equipo.
- Las columnas se deben sellar con fibra de vidrio en ambas puntas a fin de evitar el sangrado.
- Mientras más caliente se encuentre el filamento más favorecida se verá la separación.
- Cuando la temperatura del detector excede los 450 °C se presentan problemas con el argón como gas de arrastre.
- Cuando se cambia la sensibilidad del detector siempre hay que

llevar el auto cero a un valor positivo cercano a cero con sumo cuidado al manejar la válvula negra ubicada cerca de las tarjetas en la parte interna del cromatógrafo.

- Nunca encienda el filamento sin verificar que este circulando el gas de arrastre en ambos canales A y B.
- El aviso de bloqueo SIEMPRE debe estar en NO: **SET LOCK CODE NO**
- Cuando se use como gas de arrastre, un gas diferente al Helio, se debe colocar como temperatura límite del filamento la correspondiente a 490°C. De lo contrario cuando se este llevando a cabo una corrida en el GC, es posible que la corrida se detenga y no culmine.

Elaborado por: Prof^a Adriana García, Estefanía Lopez, Norymar Becerra e Ini Ojeda.

ANEXO N° 4. Curvas de calibración de medidores de Flujo.

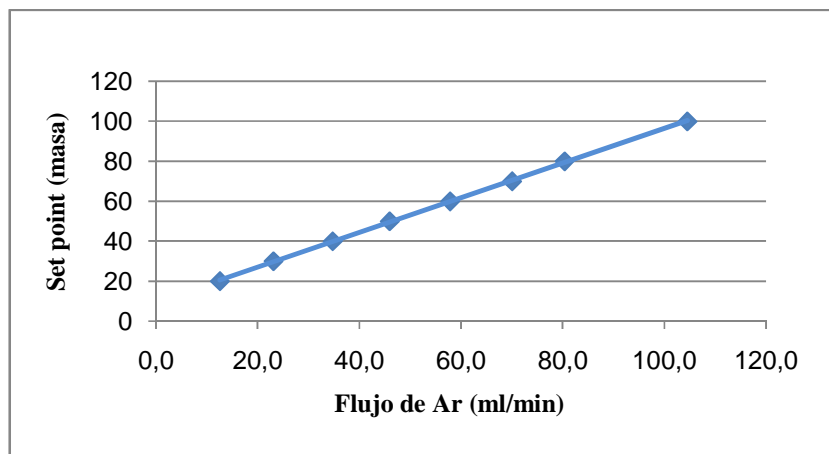


Gráfico N° 8. Curva de calibración de controlador de flujo de Argón (Ar) . Flujo de Ar vs set point.

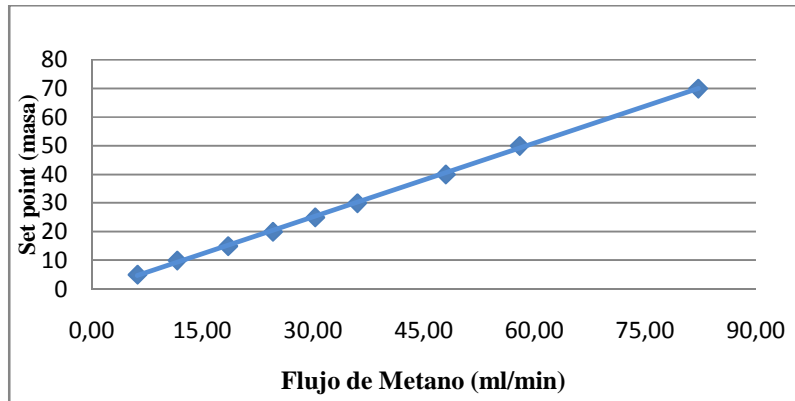


Grafico N° 9. Curva de calibración de controlador de flujo de Metano (CH_4).
Flujo de CH_4 vs set point.

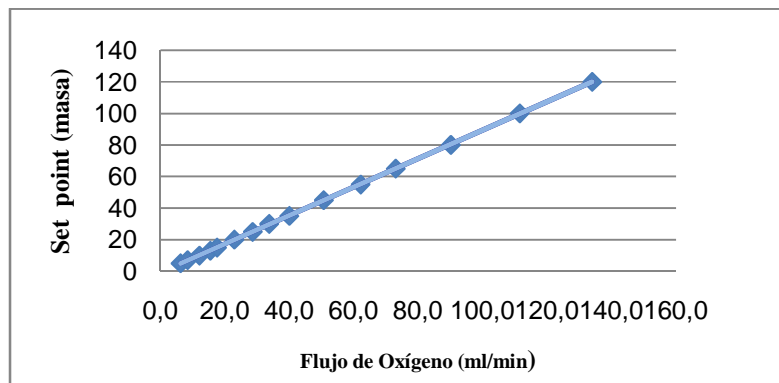


Grafico N° 10. Curva de calibración de controlador de flujo de Oxígeno (O_2).
Flujo de O_2 vs set point.

[ANEXO]

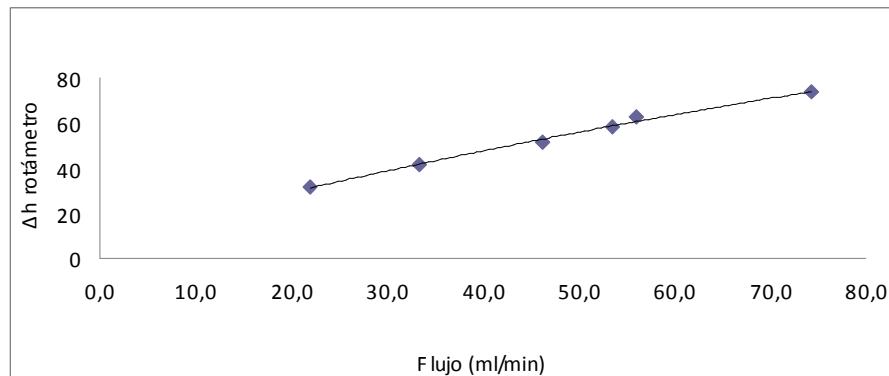


Gráfico N° 11. Curva de calibración del rotámetro vs flujo en ml/min de H₂

ANEXO N° 5. Cálculo del la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica

La Ley de Raoult permite establecer la relación de saturación cuando existe una sola especie condensable “Si un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor saturado cuya fracción mol es Y_v (moles de vapor/ moles totales de gas), y si este vapor es la única sustancia que se condensaría si la temperatura disminuyera ligeramente, entonces la presión parcial del vapor en el gas es igual a la presión de vapor del componente puro $p_v^*(T)$ a la temperatura del sistema” ⁽⁵⁵⁾

$$p_v = y_v P = p_v^*(T) \quad (21)$$

Donde:

- p_v = Presión de vapor del condensable
- P = Presión de operación
- y_v = Fracción molar del condensable
- T = Temperatura de operación

Esta es la relación fundamental utilizada en el análisis de sistemas gas-líquido que contienen un componente condensable y fue la utilizada para la determinación del punto de saturación de la corriente de los gases de reacción una vez fijadas las fracciones molares de la mezcla.

[ANEXO]

Una vez obtenida la presión parcial del agua era necesario determinar la temperatura de saturación para ello se aplicó la ecuación de Antoine que se expresa a continuación:

$$\text{Log}_{10} p^v(\text{H}_2\text{O}) = A - B / (T+C) \quad (22)$$

Donde:

- $p^v(\text{H}_2\text{O})$ = presión de vapor de agua a una T dada (mmHg)
- A, B, C = cttes de Antoine para el agua en el rango de temperatura de 60 a 150 °C. A = 7.96681, B = 1668.21 y C = 228.0

Una vez aplicada la ecuación anterior se determinó una temperatura de saturación para una fracción molar de agua dada igual a 60 °C.

ANEXO N° 6. Curvas de calibración de los reóstatos

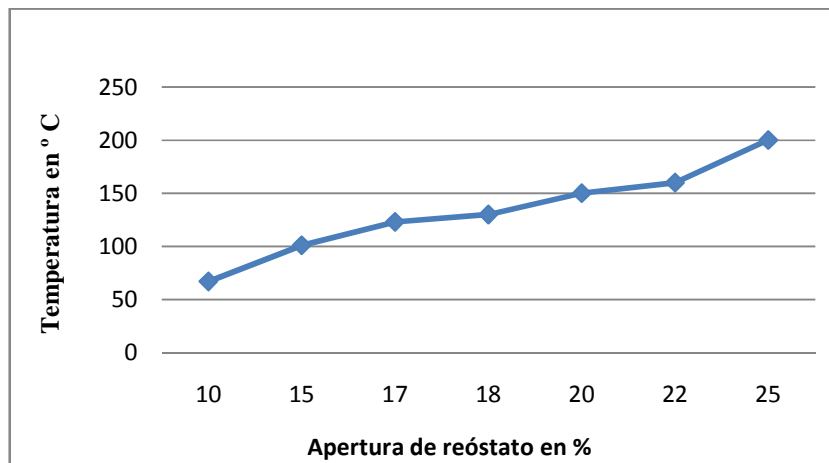


Grafico N° 12. Curva de calibración de reóstato N° 1.
Temperatura alcanzada en la resistencia vs apertura del reóstato.

[ANEXO]

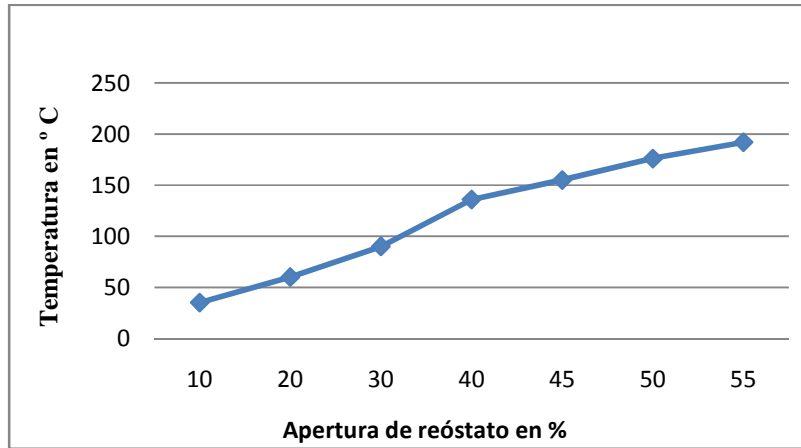


Grafico N° 13. Curva de calibración de reóstato N° 2.
Temperatura alcanzada en la resistencia vs apertura del reóstato.

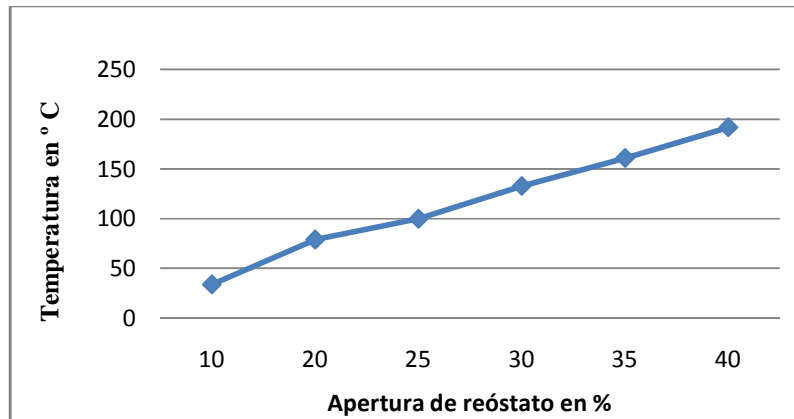








Grafico N° 14. Curva de calibración de reóstato N° 3.
Temperatura alcanzada en la resistencia vs apertura del reóstato.

[ANEXO]

ANEXO N° 7. Código de identificación del sistema

SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN DE COLORES DEL SISTEMA

Nombre del compuesto	Fórmula o símbolo químico	Muestra del color en tubería	Color básico del cilindro
Argón	Ar		Negro
Metano	CH ₄		Verde
Dióxido de Carbono	CO ₂		Plateada
Oxígeno	O ₂		Verde oscuro
Hidrógeno	H ₂		Rojo
Agua	H ₂ O		-

Anexo N° 8. Fichas de seguridad de reactivos y productos

Anexo N° 9. Hoja de identificación de la lámina de FeCrAlloy

[ANEXO]

ANEXO N° 10. Proceso de lavado de las estructuras de FeCrAlloy

Una vez construidas las estructuras metálicas con las láminas de FeCrAlloy deben ser sometidas a un tratamiento térmico después de ser lavadas como se explica a continuación:

1. Lavar con solución jabonosa caliente y enjuagar con abundante agua caliente.
2. Curar con agua destilada.
3. Curar con acetona.
4. Secar para luego ser llevadas al tratamiento térmico.

ANEXO N° 11. Protocolo experimental

PROCEDIMIENTO GENERAL PARA REACCIÓN

1. Verificar que se encuentre encendido el rectificador de corriente 110 V.
2. Verificar que esté encendido el extractor y que la descarga de gases este bien colocada.
3. Verificar que las válvulas de los cilindros de metano (V1), oxígeno (V2) y argón (V3) estén completamente abiertas.
4. Verificar que los controladores estén encendidos y que el set point de cada uno de ellos este en cero.
5. Realizar el encendido del cromatógrafo según el apartado A.
6. Realizar la regulación de flujo según el apartado B
7. Proceder con el apartado C si es necesario vapor de agua en la reacción de lo contrario ignore este paso.
8. Iniciar la reacción luego de realizar los pasos descritos en el apartado D.
9. Luego de transcurrido el tiempo de reacción se deberá:
10. Apagar el controlador de temperatura.
11. Colocar la válvula N° 21 en la posición de bypass.

-
12. Dejar enfriar el reactor.
 13. Apagar el filamento del cromatógrafo.
 14. Disminuir las temperaturas en el cromatógrafo: columna 30 °C, detector 30 °C e inyector de 100 °C
 15. Colocar los set point de los gases en cero.
 16. Una vez que las temperaturas del cromatógrafo están en los valores deseados apagar el cromatógrafo
 17. Cerrar todos los cilindros de gases
 18. Apagar los controladores de flujo
 19. Apagar el extractor
 20. Apagar el rectificador de corriente 110 V y el regulador de 220 V.

A) ENCENDIDO DEL CROMATOGRAFO

1. Abrir el cilindro de argón que se encuentra conectado al cromatógrafo en la válvula N° 3.
2. Encender el cromatógrafo en el switch on/off que se encuentra en la parte posterior.
3. Colocar la columna en 150 °C, detector en 150 °C e inyector en 200 °C
4. Abrir la válvula micrométrica bastante
5. Volver la válvula micrométrica a la posición inicial
6. Regular flujos en el cromatógrafo (10 ml en 20 seg)

[ANEXO]

B) REGULANDO FLUJOS

1. Encender el extractor.
2. Una vez purgado el sistema se regulan los flujos de la siguiente manera: encender los controladores y fijar flujo de argón, colocar la válvula N° 17 hacia arriba, mover la válvula N° 21 a la posición de bypass y la válvula N° 22 en la posición hacia el burbujómetro.
3. Una vez regulado el flujo de argón, fijar el set point de oxígeno, colocar la válvula N° 16 hacia arriba y verificar en el burbujómetro.
4. Una vez regulado el flujo de oxígeno, fijar el set point de metano, colocar la válvula N° 15 hacia arriba y verificar en el burbujómetro.
5. Verificar que el cromatógrafo este encendido y con los flujos regulados.
6. Encender el filamento en 220 °C.
7. Colocar el tiempo de corrida de la inyección en 10 min tanto en la computadora como en el cromatógrafo.
8. Colocar la válvula N° 22 en la posición de carga del loop.
9. Mover la válvula N° 26 hacia la posición de paso del gas al cromatógrafo y presionar start en la computadora.
10. Después de 10 min registrar las aéreas de la alimentación
11. Repetir los pasos 9, 10,11 hasta que se cumplan las relaciones molares.

C) SATURADOR

1. Verificar el volumen del saturador de estar bajo llenarlo con agua destilada
2. Encender el baño térmico y colocar la temperatura que sea requerida
3. Verificar que las dos conexiones del saturador se encuentren conectadas, verificar que la termocupla N° 3 este conectada y encender el reóstato (150 °C)

[ANEXO]

4. Verificar que la termocupla N° 4 este conectada y encender el reóstato (150 °C)
5. Verificar que la termocupla N° 5 este conectada y encender el reóstato (150 °C)
6. Una vez que el baño térmico haya alcanzado la temperatura requerida y que los gases estén regulados colocar la válvula N° 19 en la posición hacia el saturador.
7. Colocar la válvula N° 20 hacia arriba para permitir el paso de vapor de agua.
8. Verificar que la válvula N° 21 se encuentre hacia el reactor.

D) REACCIÓN

1. Verificar que la tubería que esté conectada sea la de acero inoxidable
2. Verificar que la termocupla de control este dentro del pre-calentador
3. Encender el pre-calentador
4. Verificar que la termocupla N° 5 este dentro del pre-calentador
5. Verificar que la termocupla del controlador se encuentre dentro del reactor y topando en el fondo.
6. Verificar que la tubería de descarga del reactor este conectada al sistema
7. Verificar que la válvula N° 23 permita el paso de los gases del reactor
8. Verificar que las mangueras del condensador estén bien colocadas
9. Encender el enfriador
10. Colocar la válvula N° 21 hacia el reactor previo los gases deben estar regulados
11. Verificar que todas las tuberías estén sin fugas y que las que están aisladas se encuentren perfectamente aisladas.
12. Una vez que el gas está pasando por el reactor verificar que el flujo es aproximadamente el mismo calculado por el bypass

[ANEXO]

13. Verificar que el horno este conectado al controlador
14. Programar y encender el controlador
15. Encender el cronometro para llevar control de la hora
16. Colocar el tiempo de inyección en el cromatógrafo y en la computadora en 15 minutos.
17. Encender el sistema de ventilación verificando que este conectado al extractor principal.

PARA REDUCIR

1. Verificar que la tubería de alimentación del reactor sea la de plástico.
2. Verificar que la termocupla del reactor este dentro del mismo y topando en el fondo
3. Verificar que la tubería de descarga del reactor esté desconectada y la válvula N° 23 se encuentre cerrada.
4. Abrir el cilindro de hidrógeno en la válvula N° 5.
5. Verificar que la válvula de paso del hidrógeno o del argón (V11) se encuentre en la posición de paso hidrógeno.
6. Fijar el flujo de hidrógeno en el rotámetro con la válvula de diafragma (V13) y verificar que el manómetro esté señalando la presión indicada.
7. Verificar que el flujo en el rotámetro sea de 50 ml aproximadamente.
8. Verificar que el regulador de 220 V este encendido.
9. Verificar que el controlador de temperatura tenga conectado el horno y este se encuentre conectado a la fuente eléctrica.
10. Programar el controlador de temperatura y encenderlo.

Una vez terminada la reducción se deberá cerrar el hidrógeno y hacer pasar argón para purgar el sistema, colocando la válvula N° 11 hacia el paso de argón.