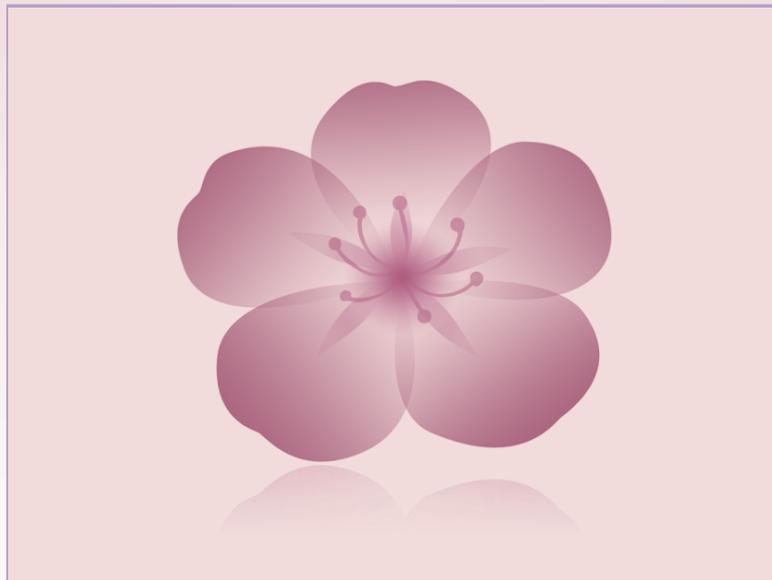




UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA



**Catalizadores Nanoestructurados en base a Níquel en el
Reformado de Metano con vapor: Problemas de Transferencia de
Calor**

*“Me lo contaron y lo olvidé
Lo vi y lo entendí
Lo hice y lo aprendí”*

Confucio

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS EN BASE A NÍQUEL EN EL
REFORMADO DE METANO CON VAPOR:
PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Anyiaura
Yaremi La Cruz Cedeño, para
optar al título de Licenciado en
Química.

Caracas, Mayo 2010

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS EN BASE A NÍQUEL EN EL
REFORMADO DE METANO CON VAPOR:
PROBLEMAS DE TRANSFERENCIA DE CALOR**

Presentado por la Bachiller:

Anyiaura Yaremi La Cruz Cedeño

Tutores:

Dra. María Josefina Pérez de Scott

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Anyiaura
Yaremi La Cruz Cedeño, para
optar al título de Licenciado en
Química.

Caracas, Mayo 2010

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador de trabajo especial de grado titulado **“Catalizadores nanoestructurados en base a níquel en el reformado de metano con vapor: Problemas de transferencia de calor”**. Presentado por la Br. Anyiaura Yaremi La Cruz Cedeño, certificamos que este cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

María Josefina Pérez de Scott
(Directora)

Mireya Rincón de Goldwasser
(Directora)

Eglé Pietri de García
(Jurado)

Carmelo Bolívar
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

LOS AMO A TODOS MIL GRACIAS.

Principalmente a Dios por crear este mundo maravilloso, seguido de mi familia, y a **TODOS** mis amigos. Quiero expresar todo mi afecto por cada uno de ustedes, pero aquí quedará plasmada mi eterna gratitud hacia las personas más especiales que han compartido conmigo este hermoso camino, a las que más amo y las que más admiro. Comenzando por mi abuelita Reina, que con sus abrazos me tranquiliza y me llena de paz, esperanza y fortaleza, mi osita bella mi mami, que me llena de ternura y amor, mi principito lindo José A. que te amo por ser fuerte, valiente y luchador, a **TODAS** mis hermanas, mi hermanito y sobrinitos, que me enseñan siempre a disfrutar de las cosas divertidas de la vida, a mis padres que tuve el privilegio y la suerte de tener dos José G. y José A. A todos mis tíos, tías y primos.

Los amo.

A mis amigos que estamos juntos y seguiremos juntos al infinito y más allá, Christian, Daniel, Yurbis, Emil, Maribel, María G., María Y., Carla, Pedro, Yokoy, Hecmily, Siu, Kisbely, a los que no coloqué en el papel quiero que sepan que están en mi corazón. Mis bellos compañeros de laboratorio y vecinos del 141, Monica Alexia, Juan, Joaquín, Luis V. (Caripito), Mayrelis, Manuel, Clarimar, Héctor, Yugi, Juan P, Mariaca. Fue un placer compartir con ustedes tantas cosas en el laboratorio.

Profesora Josefina, gracias por aceptarme, el día que la conocí, supe que tendría la paciencia suficiente para enseñarme, la quiero muchísimo y la admiro como no se imagina, mil gracias por todo eternamente usted ha sido mi catalizador, como le comenté. Profesor Caramelo, dulcito y negrito como el mejor de los café (con todo respeto), lo quiero mucho gracias por endulzar mis mañanas y regalarme su sonrisa, además de enseñarme. Profesora Mireya Goldwasser, simplemente usted es una estrella, brillante y con mucha energía, también la admiro y la quiero muchísimo. Profesora Eglé Pietri, gracias por su tiempo y dedicación.

Un agradecimiento especial por el financiamiento recibido a través del Programa de apoyo a la investigación en el marco de la Ley Orgánica de Ciencia, Tecnología, e Innovación, LOCTI 18

GRACIAS

RESUMEN

El presente trabajo se realizó con el propósito de estudiar el efecto que tienen la dilución de lecho y el uso de estructuras metálicas con una serie de catalizadores en base a níquel, en los problemas de transferencia de calor que ocurren en la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

Se sintetizaron tres precursores catalíticos en base a níquel, un precursor tipo hidrotalcita utilizando la metodología de coprecipitación, un precursor tipo perovskita utilizando la metodología sol-gel y un precursor nanoestructurado soportado, utilizando la preparación del complejo in situ. Estos sólidos fueron caracterizados mediante análisis químico, difracción de rayos X (DRX), reducción con temperatura programada (RTP), área específica (B.E.T.), análisis termogravimétrico termodiferencial (ATG-ATD). Se realizó una estrategia de deposición húmeda de una película de material catalítico sobre una estructura rígida en varias etapas, proceso conocido como "Washcoating", se utilizó como estructura rígida una aleación de hierro FeCrAlloy®, esta estructura fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

Las pruebas catalíticas en polvo sirvieron de referencia para evaluar el efecto sobre la transferencia de calor que tiene el uso de la dilución de lecho, los resultados indican que la dilución de lecho disminuye los problemas de transferencia de calor, pero hay que evaluar la formación de carbón, los resultados de probar el catalizador NiAl_2O_3 estructurado en forma de placa indica que la transferencia de calor disminuye en mayor proporción que la dilución de lecho, hay que hacer las estructuras en forma de monolitos y probarlas en reacción, ya que esto no se logró por completo y también realizar el análisis de deposición de carbón para poder hacer una comparación entre ambos métodos.

INDICE DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	2
2.1.	GAS NATURAL	2
2.1.1.	Reseña histórica.....	2
2.1.2.	Composición del gas natural	4
2.1.3.	Tipos de yacimientos.....	5
2.1.4.	Reservas de gas natural	6
2.1.5.	Uso.....	10
2.2.	HIDRÓGENO	12
2.2.1.	GAS DE SÍNTESIS	13
2.3.	PROCESOS CATALÍTICOS UTILIZADOS PARA LA CONVERSIÓN DE METANO	14
2.3.1.	CONVERSIÓN TÉRMICA	15
2.3.2.	CONVERSIÓN DIRECTA	15
2.3.2.1.	Acoplamiento oxidativo de metano (AOM)	15
2.3.2.2.	Vía clorometano	16
2.3.2.3.	Oxidación sobre óxidos metálicos con N ₂ O como co-reactante	17
2.3.2.4.	Vía acoplamiento alcano alqueno.....	17
2.3.3.	CONVERSIÓN INDIRECTA	18
2.3.3.1.	Oxidación parcial no catalítica del metano (OPM-NC)	18
2.3.3.2.	Oxidación parcial catalítica del metano (OPM).....	19
2.3.3.3.	Reformado autotérmico de metano (RAM).....	20
2.3.3.4.	Reformado seco de metano (RSM).....	21

2.3.3.5.	Reformado combinado de metano (RCM).....	24
2.3.3.6.	Reformado de metano con vapor (RMV).....	25
2.4.	CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR.....	26
2.4.1.	Precursor catalítico tipo hidrotalcita.....	26
2.4.2.	Precursor catalítico tipo perovskita.....	29
2.4.3.	Precursor catalítico nanoestructurado soportado.....	34
2.5.	FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR.....	36
2.5.1.	Formación de carbón.....	36
2.5.2.	Transferencia de calor.....	38
2.6.	SISTEMA CATALÍTICO ESTRUCTURADO.....	39
2.6.1.	Soporte Estructurado.....	39
2.6.1.1.	Monolitos cerámicos.....	39
2.6.1.2.	Monolitos metálicos.....	40
2.6.1.3.	Ventajas al utilizar un sistema catalítico estructurado.....	42
2.6.1.4.	Uso de aleaciones ferríticas.....	42
2.6.1.4.1.	Temperatura de calcinación y tiempo de exposición.....	44
2.6.1.4.2.	Composición de la aleación.....	45
2.6.1.4.3.	Atmósfera oxidante de calcinación.....	45
2.6.1.5.	Pasivación de la superficie metálica por ataque corrosivo.....	45
2.6.1.6.	Preparación de la suspensión catalítica.....	46
2.6.1.6.1.	Tamaño de partícula del material a dispersar.....	47
2.6.1.6.2.	Composición de la suspensión catalítica.....	48
2.6.1.6.3.	Propiedades fisicoquímicas de la suspensión catalítica.....	49

2.6.1.7.	Condiciones de deposición catalítica (“Washcoating”) de un soporte estructurado	52
2.6.1.7.1.	Velocidad de inmersión y retiro de la estructura metálica durante el recubrimiento (“dip-coating”)	53
2.6.1.7.2.	Eliminación del exceso del material catalítico	54
2.6.1.7.3.	Deposiciones múltiples.....	55
2.6.1.7.4.	Temperatura de secado	55
2.6.1.7.5.	Temperatura de calcinación	56
3.	OBJETIVOS	59
4.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	60
4.1.	SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS	60
4.1.1.	Preparación del precursor tipo hidrotalcita	60
4.1.2.	Preparación del precursor tipo perovskita	61
4.1.3.	Preparación del precursor nanoestructurado soportado.....	63
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	64
4.2.1.	Análisis químico.....	64
4.2.2.	Difracción de rayos X (DRX)	65
4.2.3.	Área específica (B.E.T.)	66
4.2.4.	Reducción con temperatura programada (RTP).....	68
4.2.5.	Análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATG-ATD).....	69
4.2.5.1.	Determinación de la cantidad de carbón formado mediante ATG ..	70
4.3.	PREPARACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO ESTRUCTURADO	72
4.3.1.	Pretratamiento de la superficie metálica.....	72
4.3.1.1.	Acondicionamiento previo de las placas.....	72

4.3.1.2.	Pasivación de la superficie metálica.....	73
4.3.1.3.	Tratamiento térmico.....	74
4.3.1.3.1.	Condiciones de exposición de las muestras.....	74
4.3.2.	Deposición de la dispersión catalítica sobre la superficie metálica pretratada térmicamente	75
4.3.2.1.	Condiciones de preparación de la suspensión catalítica	75
4.3.2.1.1.	Tamaño de partícula del material a dispersar	75
4.3.2.1.2.	Composición de la suspensión catalítica	76
4.3.2.1.3.	Propiedades fisicoquímicas de la suspensión catalítica	76
4.3.3.	Condiciones de deposición catalítica (“Washcoating”) de un soporte estructurado.....	76
4.3.3.1.	Velocidad de inmersión y de retiro de la estructura metálica durante el recubrimiento (“dip-coating”).....	77
4.3.3.2.	Eliminación del exceso del material catalítico	77
4.3.3.3.	Deposiciones múltiples.....	77
4.3.3.4.	Temperatura de secado	78
4.3.3.5.	Temperatura de calcinación	78
4.3.4.	Propiedades fisicoquímicas de los materiales recubiertos	78
4.3.4.1.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	78
4.3.4.2.	Prueba de adherencia por baño ultrasonido.....	79
4.4.	PRUEBAS CATALÍTICAS	80
4.4.1.	Unidad de reacción	80
4.4.2.	Método de análisis	81
4.4.3.	Condiciones de reacción	82
4.4.4.	Activación de catalizadores	83

4.4.5.	Arranque de la reacción	83
4.4.6.	Parada del sistema.....	83
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
5.1.	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALITICOS ..	84
5.1.1.	Análisis químico.....	84
5.1.2.	Difracción de rayos X (DRX)	84
5.1.3.	Área específica (B.E.T.)	90
5.1.4.	Reducción con temperatura programada (RTP).....	91
5.1.5.	Análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATG-ATD).....	94
5.1.5.1.	Determinación de la cantidad de carbón mediante ATG	97
5.2.	SISTEMA CATALÍTICO ESTRUCTURADO	100
5.2.1.	Pretratamiento de la superficie metálica.....	100
5.2.1.1.	Acondicionamiento previo	101
5.2.1.2.	Pasivación de la superficie metálica.....	104
5.2.2.	Condiciones de preparación de la suspensión catalítica	106
5.2.2.1.	Propiedad física de la suspensión catalítica.....	107
5.2.3.	Condiciones de deposición catalítica (“Washcoating”) de un soporte estructurado.....	109
5.3.	PRUEBAS CATALÍTICAS	111
5.3.1.	Puesta a punto y funcionamiento del sistema catalítico	111
5.3.2.	Catalizadores en polvo	114
5.3.3.	Catalizadores diluidos con arena	116
5.3.4.	Catalizador estructurados.....	118
6.	CONCLUSIONES	120
7.	RECOMENDACIONES	121

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
APÉNDICE	125

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición típica del gas natural.....	5
Tabla 2. Reservas Probadas de Gas Natural en el Mundo (año 2008).....	8
Tabla 3. Comportamiento catalítico de catalizadores tipo perovskita LaFe _x Co _{1-x} O ₃ en el reformado seco de metano en presencia de oxígeno	32
Tabla 4. Materiales empleados en la fabricación de soportes estructurados ...	41
Tabla 5. Condiciones del cromatógrafo	82
Tabla 6. Condiciones de reacción	82
Tabla 7. Relaciones atómicas entre los metales para los precursores catalíticos sintetizados	84
Tabla 8. Ángulos característicos del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado y del sólido puro	85
Tabla 9. Ángulos característicos del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado y de los patrones.....	86
Tabla 10. Ángulos característicos del precursor tipo perovskita LaNiO ₃ y de los patrones.....	88
Tabla 11. Ángulos característicos del precursor nanoestructurado y del sólido puro.....	89
Tabla 12. Tamaño promedio de partícula.....	90
Tabla 13. Área superficial de los sólidos	90
Tabla 14. Temperaturas y consumos de hidrógeno de los picos de reducción de los catalizadores.....	94

Tabla 15. Pérdidas de peso del precursor tipo hidrotalcita HTNi50.....	96
Tabla 16. Cantidad de carbón generado con los catalizadores sintetizados..	100
Tabla 17. Análisis por EDX de la placa de FeCrAlloy® antes y después del tratamiento térmico	102
Tabla 18. Análisis por EDX de la placa de FeCrAlloy® pasivadas.....	105
Tabla 19. Observaciones realizadas para diferentes valores de concentración de la dispersión catalíticaNiAl ₂ O ₄	106
Tabla 20. Observaciones realizadas para diferentes valores de concentración de la dispersión catalíticaHTNi50	107
Tabla 21. Proporción de mezcla de los componentes de la dispersión catalítica de NiAl ₂ O ₄	109
Tabla 22. Condiciones de deposición utilizadas.....	110
Tabla 23. Blancos realizados al reactor de acero y a la lámina metálica	111
Tabla 24. Comportamiento catalítico del catalizador comercial.....	112
Tabla 25. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de RMV	113
Tabla 26. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de RMV, RDGA y combinación de ambas reacciones	114
Tabla 27. Comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo.....	116
Tabla 28. Comportamiento catalítico de los catalizadores diluidos con arena	117
Tabla 29. Comportamiento catalítico del catalizador NiAl ₂ O ₄	119

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proyección de consumo mundial de gas natural en el sector eléctrico e industrial entre el año 2004 hasta el 2030.....	7
Figura 2. Primeros 10 países con reservas probadas de gas natural	9
Figura 3. Porcentaje de reservas probadas de Gas Natural en Latinoamérica ..	9
Figura 4. Productos petroquímicos producidos a partir del gas natural.....	11
Figura 5. Diagrama de los procesos catalíticos usados para la conversión de metano	14
Figura 6. Reformado autotérmico de metano	21
Figura 7. Reformado seco de metano.	23
Figura 8. Modelo del mecanismo más aceptado para el reformado seco	23
Figura 9. Reformado combinado de metano	24
Figura 10. Estructura general de una hidrotalcita.....	27
Figura 11. Estructura cúbica ideal de la perovskita	31
Figura 12. Molécula de complejo Ni-etilendiamina	34
Figura 13. Monolitos cerámicos de Cordierita usados en la fabricación de convertidores catalíticos en el sector automotriz.....	40
Figura 14. Modelo de la formación de un monolito tipo espiral por enrollamiento de placas lisas y corrugadas y monolitos metálicos de Fe-Cr-Al, fabricados en el laboratorio.....	41
Figura 15. “Whiskers” de alúmina obtenidos por tratamiento térmico de la superficie de una aleación ferrítica.....	43
Figura 16. Curvas típicas de fluidos independientes del tiempo.....	51
Figura 17. Etapas de síntesis del precursor tipo perovskita LaNiO_3	62

Figura 18. Metodología de preparación del precursor $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	63
Figura 19. Portamuestras de acero diseñado para colocar las placas	75
Figura 20. Unidad de reacción	81
Figura 21. Difractograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado... ..	85
Figura 22. Difractograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado.....	86
Figura 23. Difractograma del precursor tipo perovskita LaNiO_3	88
Figura 24. Difractograma del precursor nanoestructurado $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	89
Figura 25. Perfil de RTP del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado	91
Figura 26. Perfil de RTP del precursor tipo perovskita LaNiO_3	92
Figura 27. Perfil de RTP del precursor nanoestructurado NiAl_2O_4	93
Figura 28. Termograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado.....	95
Figura 29. Termograma del precursor $\text{Ni(en)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	97
Figura 30. Termograma del precursor tipo hidrotalcita reducido	98
Figura 31. Termograma del precursor tipo hidrotalcita después de reacción... ..	99
Figura 32. Micrografías SEM y EDX de la placa FeCrAlloy antes y después del tratamiento térmico.....	101
Figura 33. Placa sin tratamiento térmico	103
Figura 34. Placa con LUS	103
Figura 35. Micrografía SEM y EDX de la placa FeCrAlloy pasivadas	104
Figura 36. Reograma del fluido en términos de viscosidad relativa en función de la tasa de corte	108
Figura 37. Conversión de metano para el catalizador comercial.....	112
Figura 38. Conversión de metano para los catalizadores en polvo	115
Figura 39. Conversión de metano para los catalizadores diluidos con arena	116
Figura 40. Conversión de metano para el catalizador NiAl_2O_4	118

INTRODUCCIÓN

El consumo excesivo del petróleo y sus derivados, producto del importante incremento de la población a nivel mundial, ha traído como consecuencia un creciente interés en la investigación relacionada con procesos más eficientes y fuentes de energía alternativa.

El gas natural es una fuente de energía que se conoce desde hace mucho tiempo, así como los procesos que involucran su transformación a combustibles y materia prima petroquímica. Sin embargo su comercialización se desfavorecía porque los precios del petróleo eran tan bajos que no se hacían rentables, además de la poca importancia que se le daba a los problemas de contaminación ambiental. Con los precios del petróleo elevados y una mayor conciencia ambientalista, el desarrollo de combustibles a partir del gas natural, es una alternativa clara.

El hidrógeno que es uno de los productos que pueden obtenerse del gas natural es una alternativa energética cada vez más viable para sustituir al petróleo, en algunos países ya se ha fomentado el desarrollo de tecnologías del hidrógeno como vector energético y se ha promovido su utilización en aplicaciones industriales y comerciales.

En el presente trabajo se logró la obtención de hidrógeno a partir de metano, mediante el reformado de metano con vapor de agua. Tomando en cuenta que esta reacción es altamente endotérmica, se estudiaron las vías más conocidas para mejorar la transferencia de calor en este proceso, utilizando dilución de lecho y el efecto de utilizar una aleación comercial FeCrAlloy® para minimizar este problema, sin descuidar el efecto negativo que tiene sobre la reacción la formación de carbón mediante el uso de catalizadores nanoestructurados en base a níquel.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1. GAS NATURAL:

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros en la que predomina el metano. En su composición también pueden aparecer pequeñas cantidades de nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Es de gran importancia como fuente de energía primaria y como materia prima básica de la industria petroquímica ^[1].

Este energético natural de origen fósil, se encuentra ubicado normalmente en el subsuelo continental o marino. Se formó hace millones de años cuando una serie de organismos descompuestos como animales y plantas, quedaron sepultados bajo lodo y arena, en lo más profundo de antiguos lagos y océanos. En la medida que se acumulaba lodo, arena y sedimento, se fueron formando capas de roca de gran profundidad y la presión causada por el peso sobre éstas capas más el calor de la tierra, transformaron lentamente el material orgánico en petróleo crudo y en gas natural. El gas natural se acumula en bolsas entre la porosidad de las rocas subterráneas, pero en ocasiones, el gas natural se queda atrapado debajo de la tierra por rocas sólidas que evitan la fluidez del gas, formándose lo que se conoce como un yacimiento.

2.1.1. Reseña Histórica:

El descubrimiento del gas data de la antigüedad en el Medio Oriente. Fue comprobado que existían fugas de gases que se encendían, dando lugar a las llamadas “fuentes ardientes” ^[2]. En Persia, Grecia y la India, se levantaron templos para prácticas religiosas alrededor de estas “llamas eternas”. Sin embargo, estas civilizaciones no reconocieron inmediatamente la importancia de su descubrimiento. Fue en China, alrededor del año 900 antes de nuestra era, donde se comprendió su

importancia. Los chinos perforaron el primer pozo de gas natural que se conoce en el año 211 antes de nuestra era.

En Europa no se conoció el gas natural hasta que fue descubierto en Gran Bretaña en 1659, aunque no se empezó a comercializar sino hasta 1790. En 1821, los habitantes de Fredonia (Estados Unidos); observaron burbujas de gas que remontaban hasta la superficie de un arroyo. William Hart, considerado como “el padre del gas natural” excavó el primer pozo norteamericano de gas natural.

Durante el siglo XIX el gas natural fue casi exclusivamente utilizado como fuente de luz. Su consumo permaneció muy localizado por la falta de infraestructura y de transporte, que dificultaba el traslado de grandes cantidades de gas natural a grandes distancias. En 1890, se produjo un importante cambio con la invención de las juntas a prueba de fugas en los gasoductos. No obstante, las técnicas existentes no permitieron transportar el gas natural a más de 160 kilómetros de distancia, por lo que el producto se quemaba o se dejaba en el mismo lugar.

El transporte del gas natural a grandes distancias se generalizó en el transcurso de los años veinte, gracias a las mejoras tecnológicas aportadas a los gasoductos. Después de la segunda guerra mundial, el uso del gas natural creció rápidamente como consecuencia del desarrollo de las redes de gasoductos y de los sistemas de almacenamiento.

En Venezuela, el primer registro se realizó en 1918, año en el que según los datos de la época, se obtuvo una cantidad promedio de 8500 metros cúbicos por día en la jurisdicción de Maracaibo. Hasta 1932 la totalidad del gas producido se arrojaba a la atmósfera, pues no había justificación económica para estimular su uso, ni se tenían criterios de transformación del mismo, pero a partir de ese año se comenzó a utilizar el gas, inyectándolo en los yacimientos de Quitiquiere, estado Monagas para propiciar una mayor recuperación del petróleo.

A partir de 1946, se aumenta la inyección de gas en nuevos yacimientos para acelerar la extracción del petróleo y se comenzó a utilizar como combustible y materia prima en la industria química. Hoy en día, en particular a partir de la crisis petrolera que comenzó en los años 70, el gas natural se ha convertido en una importante fuente de energía en el mundo.

Durante muchos años, la industria del gas natural estuvo fuertemente regulada debido a que era considerada como un monopolio de Estado. En el transcurso de los últimos 30 años, se ha producido un movimiento hacia una mayor liberalización de los mercados del gas natural y una fuerte desregulación de los precios de este producto. Esta tendencia tuvo como consecuencia la apertura del mercado a una mayor competencia y a la aparición de una industria de gas natural mucho más dinámica e innovadora. Además, gracias a numerosos avances tecnológicos se facilitó el descubrimiento, la extracción y el transporte de gas natural hasta los consumidores.

Estas innovaciones permitieron también mejorar las aplicaciones existentes así como crear nuevas aplicaciones. Adicionalmente, el gas natural es utilizado como materia prima en diversos procesos químicos e industriales. De manera relativamente fácil y económica puede ser convertido a hidrógeno, etileno o metanol; materiales básicos para diversos tipos de plásticos y fertilizantes.

2.1.2. Composición del gas natural:

La composición del gas natural incluye diversos hidrocarburos gaseosos, con predominio del metano, generalmente sobre el 90% y en bajas proporciones de etano, propano, butano, pentano, además de pequeñas proporciones de gases inertes como dióxido de carbono y nitrógeno, tal como se muestra en la tabla 1 ^[3], la composición de la mezcla de hidrocarburos varía según el tipo de yacimiento.

Tabla 1. Composición típica del gas natural

Hidrocarburo	Rango (%)
Metano	91-95
Etano	2-6
Propano	0-2
Dióxido de carbono	0-2
Nitrógeno	0-1

2.1.3. Tipos de yacimientos:

- ✦ **Yacimiento de gas/petróleo:** el componente principal es el petróleo, el gas natural se encuentra disuelto formando una capa sobre este, la cantidad de gas disuelto depende de la presión y la temperatura del yacimiento. A estos yacimientos se les denomina **saturados**, es cuando el petróleo no admite más gas en solución y cualquier exceso se desplaza hacia la parte superior de la estructura formando una capa de gas sobre dicho crudo. El **no saturado**, es cuando se desarrolla la misma capa de gas por la acción del descenso de la presión en el yacimiento.
- ✦ **Yacimientos de condensados:** los hidrocarburos se encuentran en estado gaseoso, por las características específicas de presión, temperatura y composición de la mezcla. Sin embargo durante la producción del yacimiento, la presión disminuye hasta alcanzar un valor característico llamado *punto de rocío*, en donde el gas comienza a condensarse, por lo tanto, en este tipo de yacimiento es conveniente inyectar gas para mantener la presión por encima del valor en el yacimiento y aumentar la extracción de hidrocarburos gaseosos.

- ★ **Yacimientos de gas:** contienen hidrocarburos en su fase gaseosa, pero al producirlos no ocurre formación de líquidos por cambios de presión y temperatura.

El gas que se forman en los yacimientos de gas/petróleo y condensado recibe el nombre de **gas asociado**, ya que se produce conjuntamente con hidrocarburos líquidos; mientras que el gas que se forman en los yacimientos de gas es el **gas no asociado**; que es llamado también gas libre y se encuentra con una proporción muy baja de hidrocarburos líquidos también presentes en el yacimiento, otros tipos de gas que pueden encontrarse son:

- ★ **Gas dulce:** tiene un bajo contenido de compuestos de azufre, sobre todo sulfuro de hidrógeno.
- ★ **Gas agrio:** tiene un alto contenido de compuestos de azufre, sobre todo sulfuro de hidrógeno.
- ★ **Gas húmedo:** tiene un alto contenido de fracciones de propano hasta heptano.
- ★ **Gas seco:** tiene un bajo contenido de fracciones de propano hasta heptano^[4].

2.1.4. Reservas de gas natural:

Las reservas de gas natural son datos muy importantes, las estimaciones de su dimensión continúan progresando a medida que las nuevas técnicas de explotación, exploración y extracción son descubiertas. Las reservas de gas natural son abundantes y ampliamente distribuidas por el mundo y se estima que una cantidad significativa de gas natural queda aún por descubrir. Según The International Energy Outlook 2007. IEO2007, el consumo de gas natural en el mundo aumentará de 100 billones de pies cúbicos desde el 2004 hasta 163 billones de pies cúbicos en el 2030, en el sector eléctrico e industrial. La Fig. 1 muestra las proyecciones hasta el año 2030.

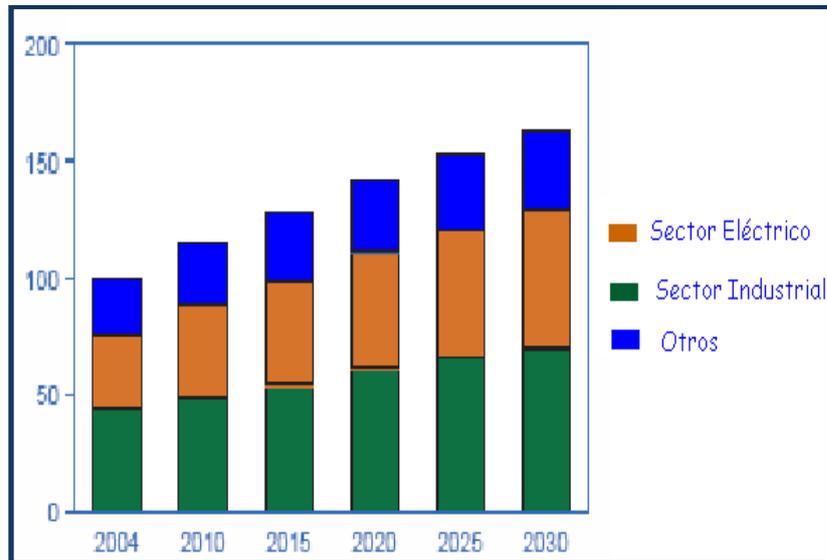


Figura 1. Proyección de consumo mundial de gas natural en el sector eléctrico e industrial entre el año 2004 hasta el 2030 ^[5]

El gas natural representa casi la cuarta parte del consumo total de energía en el mundo, con valores similares al consumo de energía procedente del carbón y sólo por detrás del petróleo. En el cierre del año 2008, las reservas de gas natural se totalizaron en 6.534 trillones de pies cúbicos, Venezuela, cuenta con reservas de gas no asociado que se encuentra en la plataforma Deltana y en el Norte de Paria, costa afuera del oriente del país.

Las reservas probadas de estos yacimientos colocan a Venezuela, junto con los proyectos de Argelia y Arabia Saudita como los desarrollos de gas más importantes del planeta. Venezuela se encuentra en el noveno lugar como país con mayores reservas probadas. La tabla 2 muestra la distribución de las reservas probadas de gas natural en el mundo, en las Fig. 2 y 3 se muestran la distribución entre los 10 países con mayores reservas probadas de gas natural en el mundo y en Latinoamérica.

Tabla 2. Reservas Probadas de Gas Natural en el Mundo (año 2008)^[6].

País	Reservas Probadas (Trillones de pies cúbicos)	Reservas Probadas (Trillones de metros cúbicos)	Porcentaje Mundial (%)
Rusia	1529,2	43,30	23,4%
Irán	1045,7	29,61	16,0%
Qatar	899,3	25,46	13,8%
Turkmenistán	280,6	7,94	4,3%
Arabia Saudita	267,3	7,57	4,1%
Estados Unidos	237,7	6,73	3,6%
Emiratos Árabes Unidos	227,1	6,43	3,5%
Nigeria	184,2	5,22	2,8%
Venezuela	170,9	4,48	2,6%
Argelia	159,1	4,50	2,4%
Indonesia	112,5	3,18	1,7%
Irak	111,9	3,17	1,7%
Noruega	102,7	2,91	1,6%
Unión Europea	101,4	2,87	1,6%
Australia	88,6	2,51	1,4%
China	86,7	2,46	1,3%
Malasia	84,3	2,39	1,3%
Egipto	76,6	2,17	1,2%
Kazajistán	64,4	1,82	1,0%
Kuwait	62,9	1,78	1,0%
Canadá	57,7	1,63	0,9%
Uzbekistán	55,8	1,58	0,9%
Libia	54,4	1,54	0,8%
Holanda	49,1	1,39	0,8%
Azerbaiyán	42,3	1,20	0,6%
Resto del mundo	378,6	11,20	5,7%
Total	6534,0	185,02	100,0

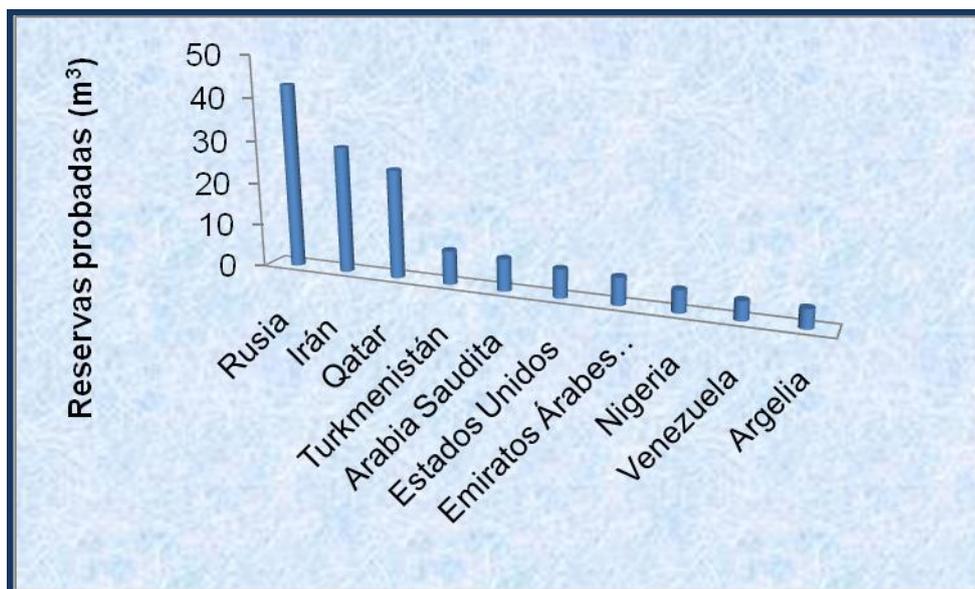


Figura 2. Primeros 10 países con reservas probadas de gas.

En Latinoamérica, Venezuela posee la mayor cantidad de reservas probadas, estas reservas podrían durar unos 262 años a la tasa de producción actual.

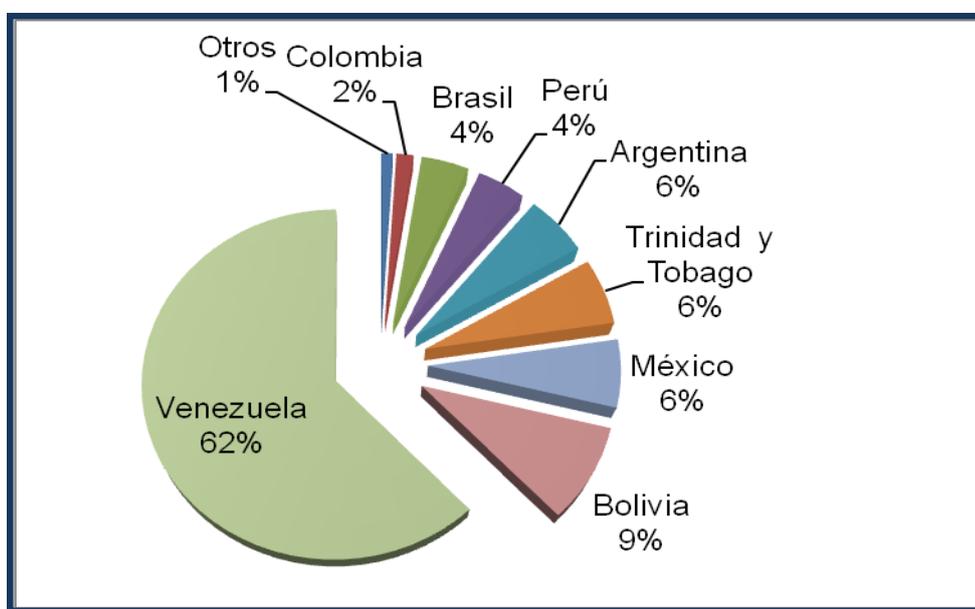


Figura 3. Porcentaje de reservas probadas de Gas Natural en Latinoamérica.^[6]

2.1.5. Usos:

Debido al mejoramiento de los canales de distribución y los avances tecnológicos, el gas natural se está utilizando de manera más efectiva, su aplicación más conocida es la generación de calor, sin embargo, el gas natural brinda por sus características técnicas, económicas y ecológicas excelentes rendimientos y una amplia gama de alternativas en diversos usos domésticos e industriales. El gas es utilizado en amplios sectores como los son:

- ✦ **Gas natural para la generación eléctrica:** el gas natural se ha convertido en el combustible más económico para la generación de electricidad, ofrece las mejores oportunidades en términos de economía, rendimiento y reducción del impacto ambiental.

- ✦ **Gas natural para la industria:** encuentra uno de los campos más amplios de utilización en la industria química y en la fabricación de acero, es altamente utilizado en la industria de la cerámica, del cemento y en la fabricación de vidrio.

El gas natural constituye la materia base en los procesos fundamentales de la industria petroquímica, los cuales son utilizados como materia prima para la obtención de olefinas, amoníaco, metanol, hidrógeno, etc. Todos estos productos se consideran como punto de partida para la obtención de una amplia gama de productos comerciales. La Fig. 4 muestra un esquema de los principales productos obtenidos a partir del gas natural.

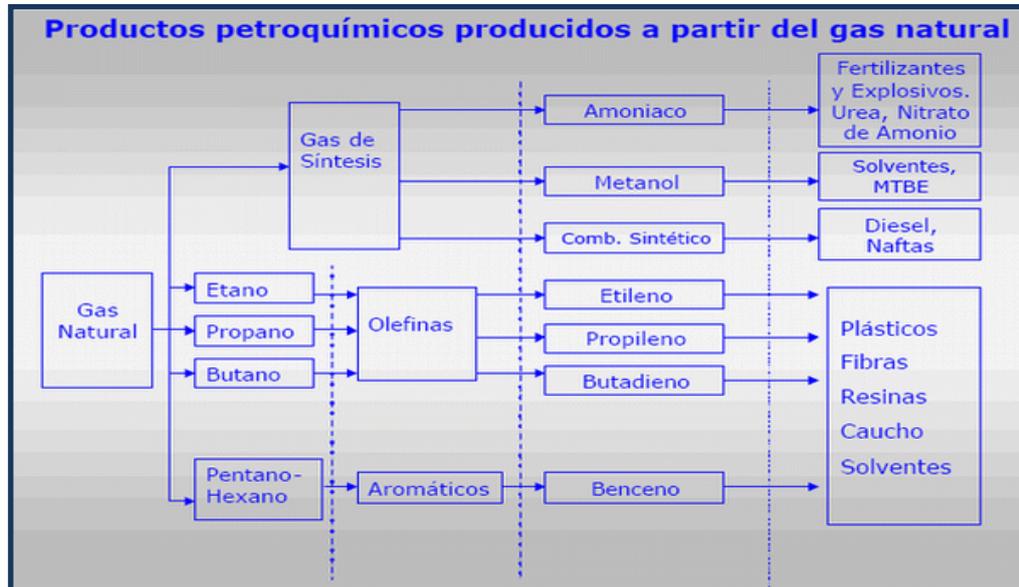


Figura 4. Productos petroquímicos producidos a partir del gas natural [7].

- ✦ **Gas natural para uso comercial y doméstico:** se utiliza como combustible en restaurantes, panaderías, lavanderías, hospitales, así como también en la cocción de alimentos, servicios de agua caliente, aire acondicionado y calefacción.
- ✦ **Gas natural para uso vehicular:** es utilizado en vehículos con motores de combustión interna en reemplazo de las gasolinas, posee bajo costo, menor incidencia en la contaminación ambiental, mayor duración del motor y mayor duración del aceite, debido a la menor carbonización.
- ✦ **Gas natural para el Sector Petrolero:** La mayor parte del gas natural requerido por la industria petrolera se usa con el doble propósito de incrementar la extracción de petróleo y conservar el gas para usos futuros a través de procesos de reinyección, donde un porcentaje del gas comprimido es recirculado durante las operaciones de levantamiento artificial de petróleo de los pozos. Hoy en día existe una técnica de recuperación de crudos, denominada inyección de gas a alta presión, donde el gas natural es inyectado al yacimiento a presiones de hasta 9 mil libras de presión (psi).

- ✦ **Gas natural en procesos de desulfuración:** Para mejorar la calidad de los productos derivados del petróleo en las refinerías y cumplir con las restricciones impuestas por ciertos países en cuanto al contenido de azufre en el crudo, se han construido instalaciones de reformado de metano para remover los compuestos de azufre que contienen algunos crudos, en este sentido el gas natural es reformado a hidrógeno, elemento principal de los procesos de hidrotreatmento.

2.2. HIDRÓGENO:

El químico inglés Henry Cavendish (1731-1810) aisló por primera vez hidrógeno. Debido a que el elemento produce agua cuando arde en el aire, el químico francés Lavoisier le dio el nombre de hidrógeno, que significa “productor de agua” (del griego hydro, agua, y gennao, producir).

El hidrógeno es uno de los elementos más abundantes del universo y es el combustible nuclear que consume el Sol y otras estrellas para producir energía. Aunque alrededor del 70 por ciento del universo se compone de hidrógeno, este constituye sólo el 0,87 por ciento de la masa de la Tierra. Casi todo el hidrógeno de nuestro planeta se encuentra asociado con oxígeno. El agua, que contiene 11 por ciento de hidrógeno en masa, es el compuesto de hidrógeno más abundante. El hidrógeno es también parte importante del petróleo, celulosa, almidón, grasa, alcoholes, ácidos y de una amplia variedad de materiales.

A pesar de todas las bondades que presenta el hidrógeno, éste no es una fuente primaria de energía, por lo cual se necesitan métodos para su obtención a partir de diversas materias primas, obviamente ricas en este elemento. El hidrógeno también se puede obtener por electrólisis de agua, el uso de otras fuentes energéticas como la solar, eólica, geotérmica y nuclear son favorables para hacer este proceso más eficiente y ambientalmente aceptable ^[8-11].

El hidrógeno ha sido reconocido desde hace mucho tiempo como un combustible atractivo. El hidrógeno tiene un valor energético muy alto y su combustión produce agua, un subproducto limpio sin efectos ambientales negativos. La mayor parte del hidrógeno se produce por descomposición de agua o hidrocarburos. El hidrógeno es generado principalmente a partir del metano, principal componente del gas natural.

Una vez generado el hidrógeno puede servir como un conveniente portador de energía. Sería más fácil transportar hidrógeno empleando tuberías de gas natural existentes que transportar energía solar. Dado que la tecnología industrial actual está basada en combustibles, el hidrógeno proveniente de la descomposición del agua podría sustituir al petróleo y al gas natural conforme estos combustibles se vayan haciendo más escasos y costosos. Ya se han construido motores de combustión interna alimentados por hidrógeno apropiados para automóviles que son entre un 20 y un 50% más eficientes que los motores de gasolina ^[12].

2.2.1. GAS DE SINTESIS:

El gas de síntesis es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, que puede obtenerse mediante varios procesos existentes de conversión de metano. Una de las aplicaciones más recientes es en el proceso de gas a líquido (GTL) por sus siglas en inglés, el cual es un proceso de pasos múltiples en el que se transforma gas natural, carbón o biomasa a productos líquidos que incluyen naftas, diesel y materia prima para la industria petroquímica. La generación de gas de síntesis es el paso más costoso en un proceso GTL, representando cerca del 50% de la inversión total del proceso, por esta razón se investiga mucho en esta área con el objeto de reducir costos ^[13].

El gas de síntesis es producido en una relación H_2/CO que puede variar en un amplio rango dependiendo principalmente de los reactantes y de las condiciones de operación del proceso (tipo de catalizador, temperatura, etc.). Asociado al gas de

síntesis están otros procesos de importancia tales como conversión de metanol a gasolina MTG y síntesis de Fischer-Tropsch FT, donde se sintetizan olefinas, parafinas y alcoholes superiores.

2.3. PROCESOS CATALITICOS UTILIZADOS PARA LA CONVERSIÓN DE METANO.

El metano puede convertirse en hidrocarburos con cadenas más grandes, tales como olefinas, parafinas y oxigenados. La Fig. 5 muestra un diagrama de los principales procesos de conversión de metano.

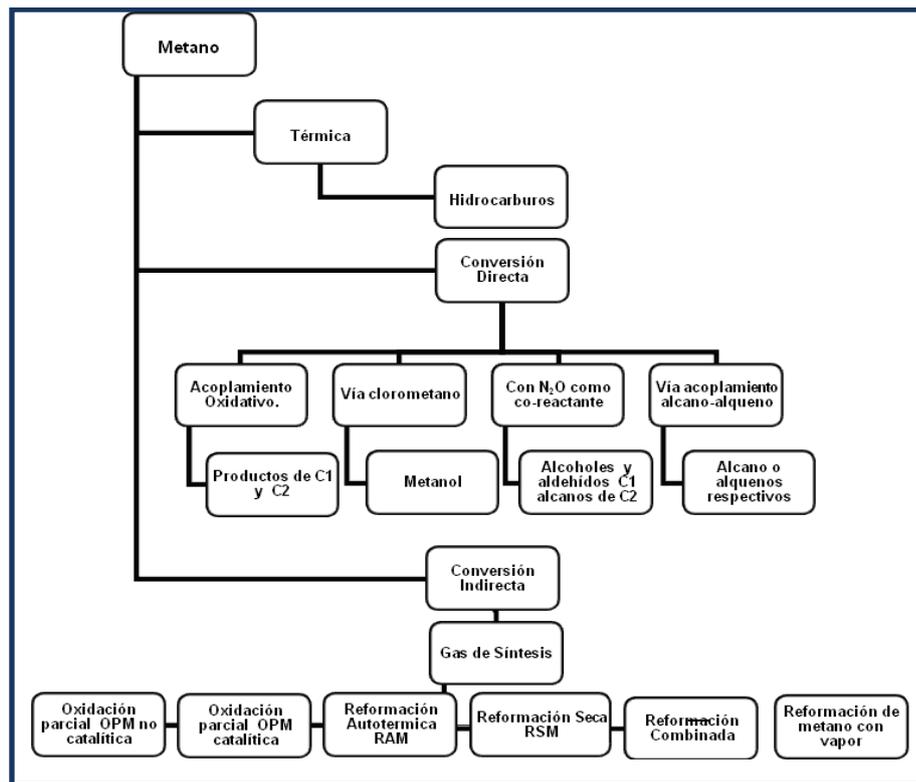
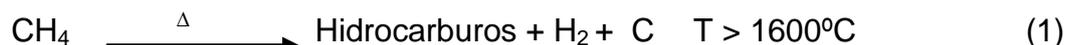


Figura 5. Diagrama de los procesos catalíticos usados para la conversión de metano.

2.3.1. CONVERSIÓN TÉRMICA.

El proceso de conversión térmica se lleva a cabo con calor, sin añadir un co-reactante que actúe como agente oxidante o reductor.



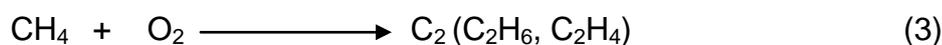
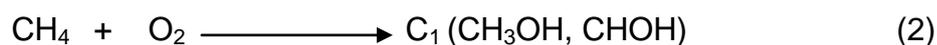
Aunque con esta reacción se obtiene buenas conversiones, este proceso se encuentra en desuso, debido al alto costo energético que se requiere y a la formación de carbón, que es un producto no deseado pero que se favorece termodinámicamente.

2.3.2. CONVERSIÓN DIRECTA.

La conversión directa ocurre cuando los productos son obtenidos en un solo paso, pero se obtienen rendimientos muy bajos, por lo tanto esto genera desventaja con respecto a los procesos de conversión indirecta. Entre los procesos directos se encuentran:

2.3.2.1. Acoplamiento oxidativo de metano (AOM).

La conversión se lleva a cabo a través de la reacción de acoplamiento oxidativo (AOM). Por esta vía es factible encontrar dos tipos de productos:



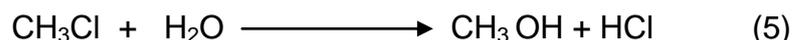
Se ha demostrado que dependiendo del catalizador utilizado, de la concentración de oxígeno dentro del sistema, de la temperatura y de la ruta empleada se pueden obtener productos del tipo C₁ o C₂. Sin embargo, la ruta hacia los productos con dos o más átomos de carbono ha sido la más ampliamente estudiada. En líneas generales, se ha establecido que la reacción de acoplamiento oxidativo del metano se produce vía un conjunto de reacciones en fase homogénea, cuyo proceso inicial comienza con la formación de un radical metilo (CH₃*).

2.3.2.2. Vía clorometano.

En la conversión directa vía clorometano se emplean catalizadores ácidos soportados. La reacción es la siguiente:



Cuando la selectividad hacia al clorometano es alta, puede ocurrir la hidrólisis y obtenerse metanol como producto final.



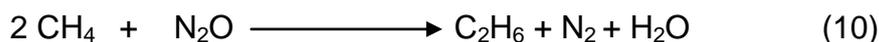
Cuando la hidrólisis se lleva a cabo sobre catalizadores tipo óxidos metálicos soportados sobre alúmina, los productos de reacción son una mezcla de metanol y dimetiléter. También se pueden obtener alquenos menores a partir del clorometano, si se utilizan catalizadores de WO₃/Al₂O₃ o zeolitas ZSM-5, de acuerdo a la siguiente reacción:



El uso de un medio altamente corrosivo (HCl + H₂O), sobre la zeolita limita la aplicación práctica de este último método.

2.3.2.3. Oxidación sobre óxidos metálicos con N₂O como co-reactante.

Con este tipo de reacción se pueden obtener alcoholes, aldehídos, alcanos y alquenos. La selectividad a estos productos va a depender de la relación CH₄/N₂O utilizada, también dependerá del catalizador y del soporte empleado. Las reacciones son:



Los catalizadores comúnmente utilizados para este proceso son óxidos simples ó mezclas de óxidos soportados sobre zeolitas ó catalizadores de plomo Pb y estroncio Sn soportados sobre NaY entre otros.

2.3.2.4. Vía acoplamiento alcano-alqueno.

El metano puede sufrir un acoplamiento con el acetileno, o con algún otro alqueno para dar alcano o alqueno respectivamente, según las siguientes reacciones:



El éxito de estos sistemas depende de la remoción rápida en medio de reacción de los productos formados, ya que se podría producir la reducción del alqueno; además se debe tratar de mantener una relación alcano/alqueno alta, a fin

de evitar la oligomerización del alqueno consigo mismo. Esta reacción se ha llevado a cabo sobre varios tipos de catalizadores superácidos, tales como: $\text{SbF}_5^- \text{HF}$, $\text{SbF}_5^- \text{FSO}_3\text{H}$, $\text{TaF}_5^- \text{HF}$, y sobre complejos metálicos ($\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{AlEt}_3$).

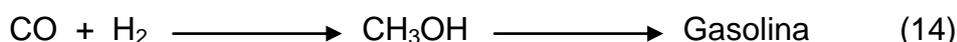
2.3.3. CONVERSIÓN INDIRECTA.

La conversión indirecta está conformada por los procesos de reformado del metano para la obtención inicial del llamado gas de síntesis, el cual posteriormente es transformado a través de otros procesos específicos en productos de mayor valor agregado (hidrocarburos superiores). Dentro de estos procesos específicos se destacan:

Proceso Fischer-Tropsch (F-T) mediante el cual se obtienen olefinas, parafinas y alcoholes y en la que se utilizan catalizadores de metales de transición del grupo VIII soportados.



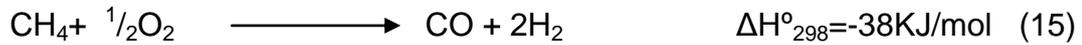
El proceso metanol a gasolina (MTG); mediante el cual se obtiene metanol y posteriormente gasolina, utiliza catalizadores soportados de Cu/ZnO para obtener etanol y posteriormente usa zeolitas ZSM-5 para obtener gasolina.



2.3.3.1. Oxidación parcial no catalítica del metano (OPM -NC).

El hidrógeno es el producto mayoritario en el reformado catalítico del metano con vapor de agua. Sin embargo, existen distintas plantas que producen hidrógeno vía oxidación parcial del hidrocarburo en varias etapas. En los procesos no catalíticos, una mezcla de oxígeno y gas natural es precalentada, mezclada e

incinerada dentro de un quemador. La reacción principal es una descripción general de lo que puede suceder:

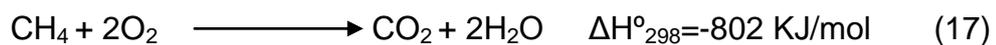
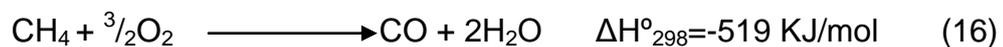


La corriente de alimentación (gas natural) se somete en primer lugar a un proceso de desulfuración donde se elimina el H_2S . Luego, este gas es llevado al reactor para mezclarse con vapor de agua y oxígeno, y así producir el llamado gas de síntesis. Cierta cantidad de H_2 es formado vía reacción de desplazamiento del gas de agua, en donde se genera además de hidrógeno, CO_2 . Este último gas es removido por medio de un proceso de absorción de gases.

Finalmente, el flujo de salida rico en H_2 se somete a un proceso de metanación sobre catalizadores de níquel soportado con el objeto de remover por completo los residuos de CO y CO_2 que quedan remanentes a lo largo de todo el proceso de conversión; a través de éste último paso se pueden reducir especies de óxidos de carbón existentes, incluso en proporciones de los 10ppm.

2.3.3.2. Oxidación parcial catalítica de metano (OPM).

En este proceso ocurren simultáneamente las siguientes reacciones:



Estas reacciones ocurren con mayor velocidad en comparación con el proceso de reformado de metano con vapor, debido a la exotermicidad de las

mismas, lo que hace ventajoso a este proceso, puesto que reduce el consumo de energía implicado en el mismo. Este tipo de conversión se llevó a cabo por primera vez Pettre, quién por medio de la reacción (15) y empleando un catalizador soportado con un 10% de níquel obtuvo gas de síntesis. Para ello, Pettre utilizó una relación de mezcla CH_4/O_2 igual a 2/1, empleando temperaturas entre los 727-897°C a presión atmosférica.

En este proceso los perfiles de temperatura que se observan a lo largo del catalizador sugieren una relación inicial exotérmica, seguida por un paso endotérmico. El proceso exotérmico ocurre justo a la entrada del lecho del catalizador, y se atribuye a la combustión completa del 25% del metano de la alimentación, el cual consume según la reacción (16) un 100% de oxígeno.

El proceso endotérmico subsiguiente se explica sobre las bases del reformado del remanente de metano no convertido con vapor de agua o con dióxido de carbono producidos según las reacciones (16) y (17). Una desventaja de este proceso lo constituye la deposición de hollín sobre la superficie del catalizador. No obstante, diferentes soluciones han sido aplicadas en este proceso basado en el diseño de reactores, diseño de catalizadores y adición de pequeñas cantidades de agua en forma de vapor en la entrada, a fin de contrarrestar la desactivación del catalizador por efectos del carbón. Las condiciones de operación, tales como temperatura, presión, velocidad espacial, relación molar CH_4/O_2 en la alimentación, son variables que contribuyen a mejorar la eficiencia de este proceso.

2.3.3.3. Reformado autotérmico de metano (RAM).

Aquí se combinan los procesos de oxidación parcial de metano (OPM) y el reformado de metano con vapor (RMV). La tecnología RAM es preferida y más efectiva en cuanto a costos para la conversión de gas natural en gas de síntesis para plantas GTL. El proceso de RAM Fig.6 produce un gas de síntesis con una

proporción H_2/CO igual a dos, que es conveniente para el uso subsecuente de la síntesis Fisher- Tropsch. Esta proporción H_2/CO puede ser conseguida por la recirculación de CO_2 o un gas rico en CO_2 , de manera tal de reducir la cantidad de vapor en la alimentación, la Fig. 6 muestra un esquema del proceso [14].

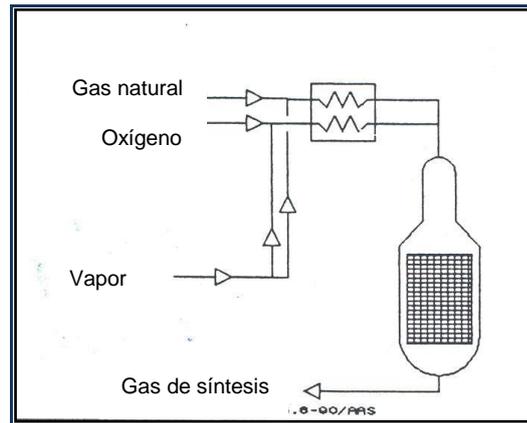
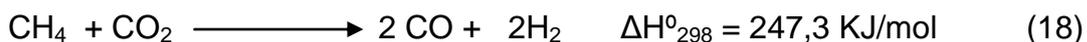


Figura 6. Reformado autotérmico de metano.

2.3.3.4. Reformado seco de metano (RSM):

El reformado seco (ecuación 18) es de gran importancia y utilidad, ya que este proceso puede ayudar a disminuir los niveles de dióxido de carbono que es el principal causante del efecto invernadero. En este tipo de reformado se utiliza el dióxido de carbono como agente oxidante para la obtención del gas de síntesis, aquí se obtiene una baja relación H_2/CO , que es aprovechada para producir olefinas, la reacción es: [15]



La obtención de gas de síntesis mediante el reformado de metano con CO_2 , ha captado una gran atención debido a diferentes aspectos.

- ✦ Se obtienen relaciones molares H₂/CO cercanas a 1, adecuadas para la obtención de valiosos compuestos químicos.
- ✦ La reacción puede ser empleada, dado su carácter endotérmico y reversible, en la recuperación y almacenamiento de energía proveniente de fuentes renovables.

Debido a que la reacción es altamente endotérmica, el proceso puede ser usado con diferentes fines tales como: sistema de transferencia de energía solar a energía química y en el almacenamiento de energía en forma de CO y H₂. Las dos principales desventajas del proceso son las siguientes: 1) el requisito de temperaturas tan altas como 800 °C necesarios para obtener altas conversiones y 2) la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón. Las principales razones para la formación de coque son la descomposición de metano (reacción 19) y la reacción de Boudouard (reacción 20); la primera reacción se favorece a altas temperaturas y presiones bajas, mientras que la segunda es favorecida a bajas temperaturas y altas presiones [15].



Esta reacción presenta como desventajas la necesidad de usar altas temperaturas para obtener altas conversiones y la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón. La Fig. 7 muestra un esquema del proceso.

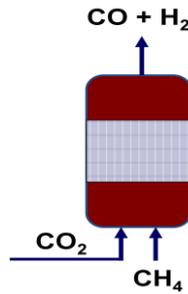


Figura 7. Reformado seco de metano.

La Fig.8 muestra el mecanismo de reacción más aceptado para el reformado de metano con CO_2 , el cual comprende tres etapas:^[16].

- 1). Deshidrogenación del metano para dar especies CH_x adsorbidas y $(4-x)/2\text{H}_2$.
- 2) Adsorción disociativa del CO_2 para generar especies activas de oxígeno adsorbidas y CO .
- 3) Reacción de especies adsorbidas para dar CO y H_2 .

La adsorción y activación del CO_2 se favorece con soportes de características básicas, dado su carácter ácido de Lewis. Así, el soporte se convierte en una fuente de especies oxígeno activo de alta reactividad que inhiben la formación de carbono sobre la superficie.

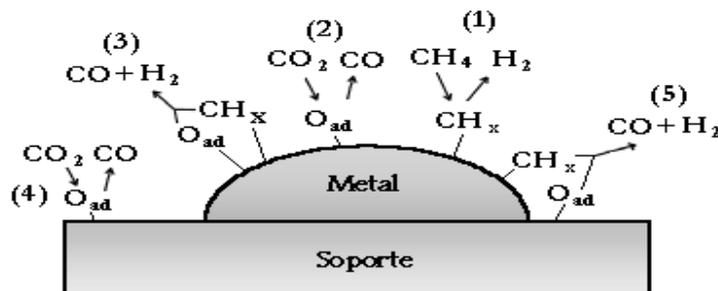


Figura 8. Modelo del mecanismo más aceptado para el reformado seco.

2.3.3.5. Reformado combinado de metano (RCM).

El reformado con vapor de agua, el reformado con dióxido de carbono y la oxidación parcial de metano, son procesos independientes que permiten obtener gas de síntesis con relaciones teóricas de H_2/CO de 3, 1 y 2 respectivamente. Combinaciones de los diferentes procesos pueden conducir a la obtención de gas de síntesis con las composiciones deseadas.

El principio de reformado combinado (RCM), consiste en una deposición de dos reformadores colocados en serie, el primero de ellos puede ser un reformador de vapor primario donde se lleva a cabo la reacción (21), y el segundo un reformados con oxígeno donde posteriormente se llevará a cabo la reacción (15). A través de esta ruta se produce gas de síntesis para la producción de metanol, sólo que se requiere de una planta de oxígeno y de consumo de energía en la obtención de vapor de agua. Existe una versión del proceso RCM, la cual es llamada reformación de gas calentado (RGC). En este proceso, el calor requerido por el reformador de vapor primario es suministrado directamente por intercambio de calor con el gas ya reformado que se genera desde el reformador de oxígeno secundario.

Ésta reciente combinación de dos reformadores reduce el tamaño de la unidad de generación de gas de síntesis en aproximadamente un 25% de una unidad equivalente a un proceso convencional de reformado con vapor de agua RMV Fig. 9.

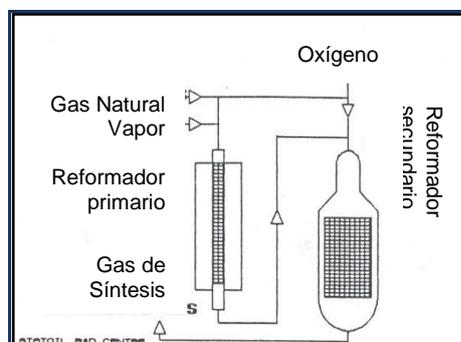
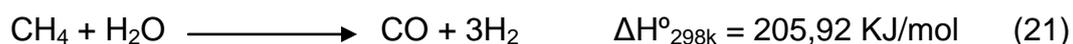


Figura 9. Reformado combinado de metano.

2.3.3.6. Reformado de metano con vapor (RMV).

La reacción de reformado de metano con vapor, es la más importante industrialmente para la obtención de gas de síntesis, se ha desarrollado desde 1930 hasta la actualidad, siendo este proceso el más eficiente e importante para la producción de hidrógeno y monóxido de carbono, las principales reacciones implicadas en este proceso son: [17].

La reacción de reformado con vapor esta reacción se lleva a cabo en reactores multitubulares rellenos con el catalizador y se les suministra calor desde el exterior [13].



Este proceso es muy productivo pero consume mucha energía, su construcción es de alto costo y produce relaciones de H₂/CO que van desde 3 hasta 5. La segunda reacción que se produce es la reacción desplazamiento de gas de agua (RDGA):



Es una reacción reversible en la que el CO, es capaz de reaccionar con vapor de agua para producir dióxido de carbono e hidrógeno. El equilibrio se desplaza hacia la formación de CO₂ o hacia vapor de agua, dependiendo de la temperatura o del catalizador empleado. La mayoría de los autores explican que la formación de CO₂ se ve favorecida a bajas temperaturas aproximadamente 300°C, mientras que la producción de vapor de agua es más factible a altas temperaturas.

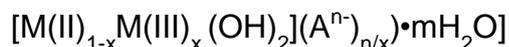
2.4. Catalizadores empleados en el reformado de metano con vapor.

En este trabajo se utilizarán precursores catalíticos que garantizan una excelente dispersión de las partículas de níquel, como son los sólidos tipo hidrotalcita, tipo perovskita y catalizadores nanoestructurados preparados partiendo de precursores en los que el níquel es incorporado.

2.4.1. Precursor catalítico tipo hidrotalcita.

Las hidrotalcitas, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Fig. 10, pertenecen a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas y cuando estas son sintéticas, se les llama hidróxidos de doble capa. La estructura de la hidrotalcita es similar a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo.

Estos octaedros, al compartir sus aristas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Los sólidos de tipo hidrotalcita que pueden ser preparados es enorme, la fórmula general que los representa es



Donde $\text{M}(\text{II}) = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ etc.,

$\text{M}(\text{III}) = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ etc.,

$\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}, \text{Cl}^-, (\text{NO}_3)^-, (\text{SO}_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc.

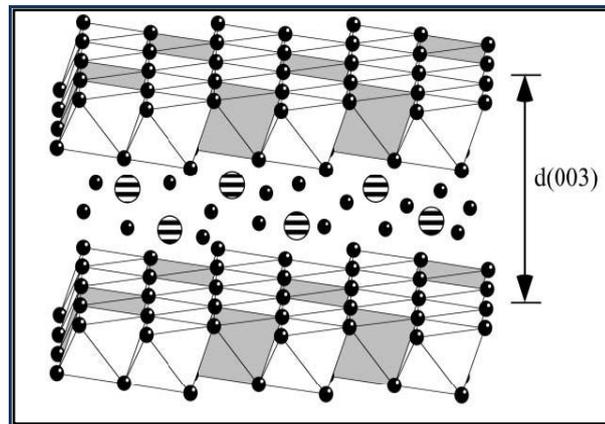


Figura 10. Estructura general de una hidrotalcita. (Octaedros grises y blancos indican a los cationes M^{2+} , M^{3+} respectivamente, esferas negras indican agua y esferas de rayas indican aniones).

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos (eléctricamente neutros) y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita se constituye en un excelente precursor para obtener óxidos mixtos binarios (y probablemente hasta terciarios) con una mezcla homogénea de sus componentes altamente dispersos.

El uso específico de estos materiales está determinado por el tipo de cationes que componen las láminas y por los aniones interlaminares. Los hidróxidos de doble capa se han empleado como materiales precursores para la síntesis de óxidos nanoparticulados y óxidos metálicos mixtos, presentando efectos sinérgicos entre los elementos constituyentes, y carácter básico fuerte. En el caso de hidróxidos de doble capa que contienen metales nobles o de transición, algunos métodos específicos de activación pueden generar materiales con nanoclústeres altamente dispersos, lo cual es particularmente importante en catálisis heterogénea. El interés en este tipo de sólidos se incrementa debido al control de la cristalinidad y textura, así como de las propiedades ácido-base y redóx, que se pueden manipular a partir

de los métodos de síntesis y el método de activación. La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre las hidrotalcitas y provoca diversos cambios en sus propiedades físico-químicas.

Zurita y col. ^[18], estudiaron el uso de catalizadores de Ni, preparados a partir de sólidos tipo hidrotalcita como precursores, en la reacción de reformado de metano con vapor de agua. Utilizaron sólidos derivados de la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con Ni sustituyendo al Mg en contenidos variables ($\text{Ni}/\text{Mg}+\text{Ni}=0.10-0.5$) que fueron sintetizados por coprecipitación a pH constante y caracterizados mediante análisis químico, DRX, área superficial BET, ATG-ATD y reducción a temperatura programada. El reformado de metano con vapor fue llevado a cabo a 700°C, con una alimentación de composición $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4:\text{N}_2=46:43:11$ y velocidad espacial 260L/h**gcat*.

Los resultados indicaron que los sólidos tipo hidrotalcita son buenos precursores de catalizadores para el reformado de metano con vapor, pues la actividad fue comparable o superior a la de un catalizador comercial de reformado de metano con vapor. Dentro de la serie de catalizadores derivados de la hidrotalcita, el de mayor contenido de Ni ($\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -39%), presentó la mayor actividad. Las pruebas de larga duración realizadas con éste y el catalizador comercial, mostraron que el catalizador ($\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) tiene una mayor estabilidad en el tiempo que el comercial.

Fonseca y col. ^[19] prepararon catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita y fueron probados en la reacción de el reformado de metano con vapor para producir hidrógeno. Los precursores fueron sintetizados por tres métodos diferentes: primero con la técnica tradicional, segundo con co-precipitación de Ni, y por último con un intercambio aniónico de NO_3^- de la hidrotalcita con el quelato de níquel. Los sólidos resultantes fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis químico, área superficial específica, difracción de rayos X, reducción a

temperatura programada y se probaron en la reacción de reformado de metano con vapor para la obtención de hidrógeno.

Los resultados obtenidos en la reacción demostraron que los catalizadores obtenidos son activos y estables para el reformado de metano con vapor para la obtención de hidrógeno. La baja cantidad de carbón formado en la superficie de los catalizadores confirmó la hipótesis de que la estructura de las capas de hidrotalcita da lugar a una distribución homogénea de la fase activa. Por otra parte, comparando los diferentes métodos de preparación, se demostró que los precursores obtenidos por medio del intercambio del NO_3^- quelatos de níquel fueron los más activos en la conversión de metano, con un alto rendimiento de hidrógeno.

2.4.2. Óxidos Tipo Perovskita ^[20].

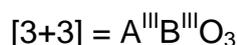
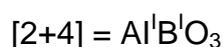
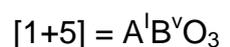
La perovskita es un mineral que se encuentra en rocas metamórficas. Fue descubierta en las montañas Ural de Rusia y fue nombrado por el mineralogista ruso Lev Aleksevich Perovski. En la actualidad existen muchas clases de mezclas pertenecientes a la familia de las perovskitas, cuya fórmula general es ABX_3 , (A: es un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o lantánido; B: es un elemento de transición del grupo VIII de la tabla periódica; X: es un anión que generalmente es oxígeno y en algunos casos puede ser flúor, cloro, bromo, yodo, sulfuro o hidruro). A es un catión redóx de gran tamaño y es responsable de la resistencia térmica, B es un catión responsable de la actividad catalítica, y debe ser estable bajo las condiciones de reacción Fig. 11.

Como se mencionó anteriormente, los óxidos tipos perovskitas están siendo utilizados como precursores catalíticos para diferentes reacciones tales como: reformación, oxidación parcial, hidrogenación, deshidrogenación, etc., debido a que estos óxidos exhiben ciertas propiedades del estado sólido que son relativamente

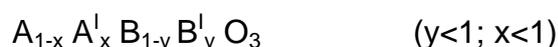
fáciles de controlar y modificar mediante cambios en la composición química, otorgándoles propiedades muy útiles al momento de ser utilizados como catalizadores.

Con la finalidad de satisfacer ciertos requerimientos vinculados con los aspectos estequiométricos, las perovskitas deben cumplir con el principio de la electroneutralidad, es decir, que dentro de la estructura perovskítica la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos debe ser igual a la sumatoria de los estados de oxidación de los aniones.

Basados en el cumplimiento del principio de la electroneutralidad, para sistemas de óxido ABO_3 puede establecerse la existencia de las siguientes combinaciones:



Esta clasificación permite utilizar una gran variedad de elementos con solo realizar una sustitución parcial o total de los cationes (A y/o B) por otros cationes de radio similar (A^I o B^I), como puede verse en la siguiente fórmula:



El radio iónico de los cationes A^I y B^I juega un papel muy importante en la sustitución de los cationes A y B, ya que al sustituirlos por A^I o B^I se requiere que el tamaño de los átomos sustitutos sea muy similar al de los cationes originales para conferirle estabilidad a la estructura resultante^[21].

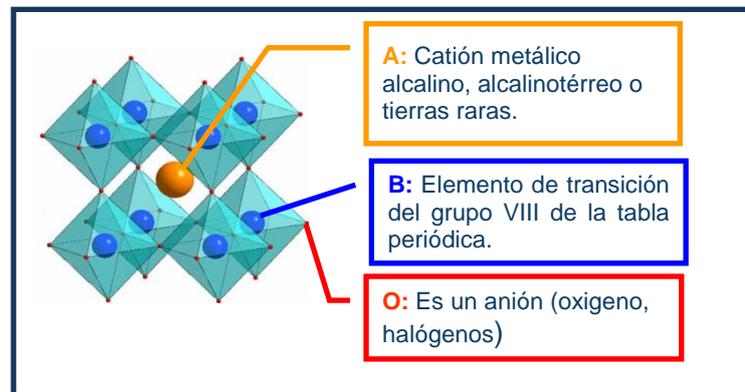


Figura 11. Estructura cúbica ideal de la perovskita.

Los óxidos tipos perovskita Fig. 11 muestran diferentes propiedades que los hacen atractivos para su uso. Entre estas propiedades podemos mencionar:

- ✦ Presentan propiedades dieléctricas de ferromagnetismo, semiconductividad y superconductividad.
- ✦ Cerca del 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica son estables bajo este tipo de estructura.
- ✦ Posee alta estabilidad química, térmica e hidrotérmica, además de una alta resistencia mecánica al ser sometidas a elevadas temperaturas.
- ✦ Pueden presentar varias características y propiedades debido a sus diversas metodologías de síntesis.
- ✦ Se pueden usar como precursores catalíticos produciendo altas dispersiones metálicas, utilizando el método de descomposición térmica del ácido cítrico.

En nuestro grupo hemos trabajado en la producción de gas de síntesis usando sólidos tipo perovskitas como precursores de catalizadores altamente dispersos, obteniendo relaciones adecuadas para la etapa de síntesis de Fischer-Tropsch, cuando se combinan el reformado seco de metano con la oxidación parcial.

En un trabajo reciente ^[20] se reportó la síntesis de una serie de sólidos tipo perovskita $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ utilizando el método sol-gel con citrato. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica con una relación de flujo de reactivos $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 4/1/2$ y argón como diluyente. La temperatura de reacción fue de 800°C . Antes de la reacción del catalizador fue reducido a 700°C por 7 horas. La tabla 3 muestra los resultados catalíticos obtenidos:

Tabla 3. Comportamiento catalítico de catalizadores tipo perovskitas $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ en el reformado seco de metano en presencia de oxígeno.

Perovskita	XCH ₄ (%)	XCO ₂ (%)	H ₂ /CH ₄ (Conv)	H ₂ /CO _(molar)
LaFeO ₃	34	7	0.25	1.78
LaCo _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	51	Nd	1.13	0.88
LaCo _{0.4} Fe _{0.6} O ₃	80	76	3.21	1.81
LaCo _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	81	77	3.37	1.96
LaCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	65	43	3.15	1.75
LaCoO ₃	84	48	1.34	0.82

Tr=24h, Ve=24L/h.g, CH₄/CO₂ =1, CH₄/O₂ =2, m=200mg, Tr= 800°C, Tred = (700°C,8h)

Se observó que la sustitución parcial del hierro por el cobalto en la posición B en los sólidos tipo perovskita estudiada produce un efecto promotor importante mejorando la actividad catalítica. Este hecho se atribuyó a la presencia de especies de cobalto altamente dispersas estabilizadas por el hierro lo que condujo a una menor sinterización y menor formación de coque.

G.C. de Araujo y col. ^[22] prepararon una serie de óxidos tipo perovskita ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 1)) y fueron probados en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono a una presión de 1atm y 750°C . Los precursores

fueron sintetizados por descomposición térmica de precursores de citrato amorfos seguida de la calcinación a 800 o 1000 °C, durante 12 h, en aire.

Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (BET), desorción a temperatura programada, superficie de área específica y espectroscopía de fotoelectrones. Los resultados obtenidos demostraron que las condiciones experimentales utilizadas, son altamente favorables para la síntesis de óxidos tipo perovskita. Por otra parte, la sustitución parcial de níquel por rutenio en la estructura perovskítica hace que la reducción del metal sea un proceso más difícil, debido a la fuerte interacción Ru-O-La, comparado con las interacciones Ni-O-La del otro catalizador. Todos los catalizadores sintetizados mostraron una alta actividad para la reacción de reformado de metano con CO₂. La máxima estabilidad y actividad fue observada para el catalizador LaNiO₃, pero con la mayor deposición de carbón.

Arendt y col. ^[23] prepararon perovskitas tipo LaMnO₃ por el método de citrato y se depositaron sobre monolitos cerámicos y metálicos. Ambos tipos de catalizadores estructurados fueron caracterizados mediante área superficial específica (BET), microscopía electrónica (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fotoelectrón (XPS). Los parámetros como la cantidad de deposición, la naturaleza del monolito y la técnica de deposición fueron investigados. Comparando entre los catalizadores estructurados y los catalizadores en polvo, observaron que los estructurados mostraron una alta actividad catalítica.

Observaron que para los estructurados de LaMnO₃ en monolitos metálicos la actividad catalítica fue alta a bajas temperaturas, y para los estructurados LaMnO₃ en monolitos cerámicos la actividad catalítica fue alta a altas temperaturas.

2.4.3. Catalizador nanoestructurado soportado.

El uso del complejos organometálicos de gran tamaño tiene por objeto la obtención de nanopartículas metálicas al ser depositadas sobre un soporte. Con este método lo que se logra es que por impedimento estérico los átomos metálicos presentes en el complejo, queden alejados unos de otros.

En el presente trabajo se utilizó el complejo Ni-etilendiamina cuya reacción es la siguiente y su fórmula estructural se muestra en la Fig. 12.

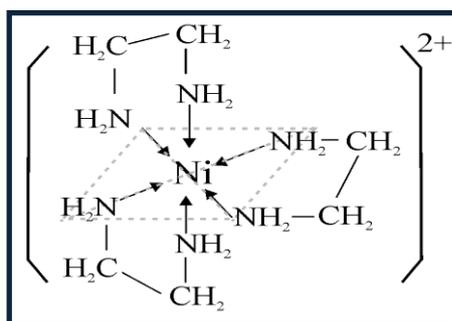


Figura 12. Molécula de complejo Ni-etilendiamina.

Tang y col. ^[24]: prepararon catalizadores de níquel soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con el mismo contenido de níquel utilizando diferentes métodos de precipitación. Los métodos usados fueron el de impregnación convencional ($\text{NiAl}_{\text{CO-IM}}$), sol gel ($\text{NiAl}_{\text{IM-SG}}$) y el proceso sol-gel de compuestos organometálicos (NiAl_{SG}) utilizando tri-sec-butóxido de aluminio. Se comprobó que todos los catalizadores tienen igual actividad para la reacción de reformado seco del metano, pero mostraron grandes diferencias en la resistencia a la desactivación por la formación de coque. Luego de 80 horas de

reacción el catalizador $\text{NiAl}_{\text{IM-SG}}$ no mostró coque en su superficie, el catalizador NiAl_{SG} produjo una pequeña acumulación de coque y la más alta acumulación de coque se presentó en el catalizador $\text{NiAl}_{\text{CO-IM}}$. Además comprobaron que el catalizador $\text{NiAl}_{\text{CO-IM}}$ mostró una mayor superficie específica en comparación con los otros métodos y que el tamaño de las partículas de níquel es un factor clave para prevenir la formación de coque.

De acuerdo a algunos autores ^[25], el tamaño crítico de las partículas de níquel para inhibir la formación de coque debe ser de 10nm y concluyeron que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada a partir de precursores organometálicos mediante el proceso de sol-gel podía jugar un papel importante en la prevención de la formación de coque.

En un trabajo anterior realizado en nuestro grupo ^[26], se prepararon dos catalizadores de níquel soportados sobre alúmina, utilizando un complejo de níquel-etilendiamina, por dos métodos diferentes: impregnación por humedad incipiente del complejo y síntesis y deposición de este en presencia del soporte.

Los sólidos precursores fueron caracterizados mediante análisis químico, DRX, RTP, Área B.E.T., ATG-ATD y Microscopia Electrónica de Transmisión MET. La actividad catalítica fue evaluada con la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

En este trabajo se concluyó que la especie activa para la reacción era el NiAl_2O_4 . Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a partir del complejo Ni-etilendiamina sugieren que la utilización de sales precursoras de gran tamaño conduce a la obtención de partículas pequeñas en el orden de los 20 nm nanómetros. De los dos catalizadores preparados, el que dio mayor conversión de metano y mayor estabilidad, fue el preparado formando el complejo Ni-en in-situ, debido posiblemente a la mejor dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte y a la menor relación $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ que este presenta.

2.5. FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR.

El proceso de reformado de metano con vapor, se ve afectado por dos factores como la deposición de carbón y los problemas de transferencia de calor.

2.5.1. Formación de carbón.

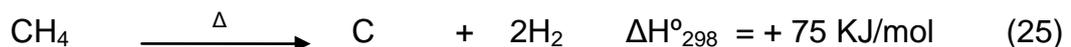
La formación de carbón es un problema de interés, ya que esto ocurre tanto en la reacción de reformado de metano con vapor como en los demás procesos de conversión de metano. Este problema es particularmente grave para los catalizadores en base a níquel, ya que otros metales como Pt, Pd, Rh y Ru han sido probados y han mostrado mayor resistencia a la formación de carbón en comparación con los catalizadores de níquel, sin embargo como desventaja se conoce que estos metales son costosos, mientras que el níquel es más económico y es conocido por ser un excelente catalizador para la producción de gas de síntesis.

La formación de carbón por descomposición directa del metano, es el resultado del craqueo térmico en fase homogénea de las moléculas de metano. La deposición de carbón tiene lugar de tres maneras diferentes:

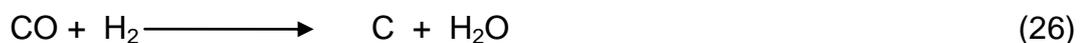
✦ Reacción de desproporción del CO. Reacción de Boudouard



✦ Reacción de descomposición directa del metano



✦ Reacción de reducción del CO.



La formación de carbón puede ser catalizada por superficies metálicas como el níquel, en donde el carbón se acumula adoptando formas de fibra sobre las partículas de níquel. Ésta deposición de carbón puede conducir a la desactivación del catalizador, acompañado de una obstrucción parcial o total en las tuberías del reformador.

Las acumulaciones significativas de carbón pueden originarse con el tiempo, ocasionando el bloqueo de los sitios activos del catalizador, decreciendo así la actividad, y a largo plazo, el tiempo de vida del catalizador. La acumulación de carbón también puede causar fragmentación y la pulverización de los catalizadores, lo que también puede conducir a escasa transferencia de calor. En investigaciones realizadas se identificaron tres tipos diferentes de carbón los cuales se pueden formar durante las reacciones de reformación.

Carbón filamentosos:

Este tipo de carbón también es llamado carbón Whisker y se forma generalmente a temperaturas mayores o iguales a 450°C. La formación del carbón filamentosos normalmente ocurre por la reacción de hidrocarburos sobre metales de transición, este crece típicamente en forma de filamento tubular con una partícula del metal utilizado como catalizador en el tope, pudiendo bloquear el reactor y haciendo que la presión se eleve a niveles inaceptables.

Carbón de encapsulamiento:

Se forma a temperaturas inferiores a los 500°C. El encapsulamiento y la desactivación de la superficie del catalizador se originan cuando los hidrocarburos adsorbidos reaccionan originando una capa de depósitos no reactivos. Los depósitos formados en la superficie pueden contener varias estructuras ordenadas, formadas posiblemente vía deshidrogenación, migración de la superficie y crecimiento.

★ **Carbón pirolítico:**

Se origina por el craqueo de hidrocarburos a temperaturas cercanas a los 650°C. Este se origina a través de un proceso de radicales libres, pudiéndose formar alquitrán, polímeros y coque. Otros depósitos son formados por condensación de material de elevado peso molecular en superficies frías del catalizador o del intercambiador de calor. Normalmente se encuentra como densos esquistos en la pared del tubo o como depósitos que contienen encapsuladas a las partículas del catalizador y llenan eventualmente los espacios vacíos entre las partículas.

2.5.2. Transferencia de calor.

El reformado de metano con vapor de agua es una reacción altamente endotérmica, razón por la cual se hace necesaria la operación de este proceso a elevadas temperaturas, por esta razón, una rápida transferencia de calor catalizado es crítica para acelerar la reacción.

Si el material catalítico no es capaz de transferir el calor que suministra el horno de manera eficiente, la consecuencia directa de este efecto es que la reacción se llevará a cabo a una temperatura menor de la deseada, debido a que cuando la reacción tiene lugar en la superficie del lecho catalítico, se absorbe energía en los puntos en donde ocurre la reacción y al ocurrir esto se evidencia un descenso de la temperatura en toda la superficie del catalizador. Esta rápida transferencia puede lograrse por dos vías:

- ★ Diluyendo el lecho catalítico con un material inerte.
- ★ Utilizando monolitos metálicos como soportes del catalizador. Este último sistema también se conoce como sistemas catalíticos estructurados.

Estudios recientes han demostrado que el uso de monolitos metálicos pueden minimizar los efectos de transferencia de calor [27].

2.6. SISTEMA CATALÍTICO ESTRUCTURADO.

Es importante identificar con claridad los elementos que forman parte de un catalizador estructurado, la estructura rígida sobre la cual se colocará el precursor catalítico es conocida como soporte estructurado. [27]

2.6.1. Soporte Estructurado:

Son dispositivos conformados por estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso del fluido y que expone una gran superficie lateral sobre la cual se puede adherir una película delgada de catalizador. Estos se clasifican de acuerdo al diseño que poseen en:

2.6.1.1. Monolitos cerámicos:

Son dispositivos se caracterizan por presentar una gran superficie geométrica y son ampliamente usados en la fabricación de convertidores catalíticos del sector automotor Fig. 13, elaborados por extrusión de una pasta de cordierita sintética ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), esto es debido a que presentan características muy apropiadas, como:

- ✦ Porosidad mínima y distribución de tamaño de poros adecuados para ser usados como soporte estructurado en aplicaciones de recubrimiento catalítico.
- ✦ Material refractario, con punto de fusión sobre 450°C .
- ✦ Posee propiedades plásticas que permite fabricar microestructuras hechas a la medida.

Este tipo de monolito ha venido evolucionando desde los años 60 cuando se desarrollaron diferentes tipos de catalizadores de flujo paralelo formado por placas o tubos, y luego aparecieron los catalizadores denominados de panel de abeja por su apariencia. La Fig. 13 muestra monolitos cerámicos utilizados en el sector automotriz.



Figura 13. Monolitos cerámicos de Cordierita usados en la fabricación de convertidores catalíticos en el sector automotriz^[28].

2.6.1.2. Monolitos metálicos:

Estos cumplen con las mismas especificaciones y características que el cerámico pero ofrece ventajas en ciertas aplicaciones, ya que tienen propiedades conductoras, de resistencia térmica y resistencia mecánica. Por ser materiales conductores reducen la conductividad radial de temperatura en el sistema y permiten usarlos como resistencias eléctricas de calentamiento en la fabricación de convertidores catalíticos metálicos. A diferencia de los monolitos cerámicos, estos son más livianos y menos frágiles.

Para el año 1986 se desarrollaron monolitos denominados “Tipo S”, en los cuales se iban colocando laminas alternadas lisas y corrugadas que se enrollan alrededor, esta es la forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos Fig. 14.

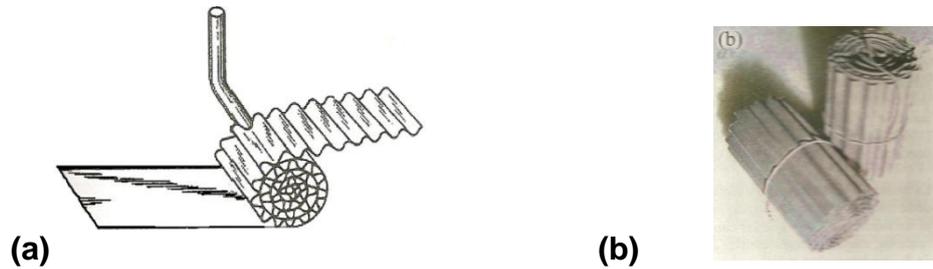


Figura 14. (a) Modelo de la formación de un monolito tipo espiral por enrollamiento de placas lisas y corrugadas. (b) Monolitos metálicos de Fe-Cr-Al, fabricados en el laboratorio. [27]

Estos soportes estructurados, tanto metálicos como cerámicos, han sido utilizados como reactores sobre los cuales a través de un proceso de recubrimiento denominado como “*washcoating*”, se deposita una capa de material catalítico sobre su superficie, dando lugar a la formación del *sistema catalítico estructurado*. El material catalítico que se emplea como revestimiento de un soporte estructurado puede estar conformado por soluciones acuosas de precursores metálicos (fases activas), o dispersiones acuosas de materiales catalíticos pulverizados “*slurries*”.

Para fabricar soportes estructurados actualmente se utilizan diversos materiales que tratan de responder a los requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. En la siguiente tabla se muestran los materiales básicos más frecuentemente utilizados para preparar monolitos cerámicos y metálicos.

Tabla 4. Materiales empleados en la fabricación de soportes estructurados.

Materiales	Composición	Materiales	Composición
γ -Alúmina	Al_2O_3	Aluminato de magnesio	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Sílice	SiO_2	Titanato de aluminio	$\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Dióxido de titanio	TiO_2	Zeolita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Zirconia	ZrO_2	Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Carburo de silicio	SiC	Sepiolita	$3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$
Nitruro de silicio	Si_3N_4	Cordierita	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$
Carbón activo	C	Aleaciones	Fe-Cr-Al
Aluminio	Al		

En el caso de los monolitos metálicos se emplean aleaciones especiales de Fe-Cr-Al, diseñadas especialmente para estudios de pruebas de adherencia catalítica.

2.6.1.3. Ventajas al utilizar un sistema catalítico estructurado:

Las principales ventajas son las siguientes:

- ✦ Poseen una estructura compacta y de menor peso que facilita su manejo.
- ✦ Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- ✦ Los sustratos metálicos mejoran la conductividad radial de temperatura disminuyendo gradientes importantes a lo largo del lecho.
- ✦ Presentan una mayor resistencia mecánica, menor espesor de paredes y son más livianos.
- ✦ Alta selectividad, facilitan la separación de los productos de reacción, minimizando reacciones secundarias y evitando formación de subproductos.

2.6.1.4. Uso de aleaciones ferríticas:

Las aleaciones ferríticas son comúnmente utilizadas en una gran variedad de aplicaciones domésticas e industriales, todas sujetas a procesos de alta temperatura. Estas aleaciones pueden ser consideradas como materiales que exhiben una mayor resistencia contra la oxidación a altas temperaturas, y en muchas aplicaciones son capaces de tolerar atmósferas con contenidos de oxígeno a temperaturas de 1300°C o superiores. También se utilizan como soportes estructurados en convertidores catalíticos de automóviles debido a la tolerancia a las condiciones de operación del convertidor ($\approx 1000^\circ\text{C}$).

Las aleaciones ferríticas son aleaciones especiales de acero inoxidable (FeCrAlloy®, Kanthal®, KATAPAK-M®) con un pequeño contenido de aluminio en su composición (entre 5% y 10% P/P) que al ser tratadas térmicamente, inducen el desplazamiento del aluminio desde el seno del metal (*“bulk”*) a la superficie del mismo mediante un mecanismo de difusión de átomos o especies iónicas. Al activados térmicamente, los cuales al entrar en contacto con la atmósfera oxidante del medio son capaces de formar una capa rugosa de microcristales de alúmina fuertemente adherida (α -Al₂O₃, Coridón), que aporta una alta rugosidad a la superficie del metal con una morfología característica tipo grama, conocida como *“whiskers”* de alúmina, Fig. 15.

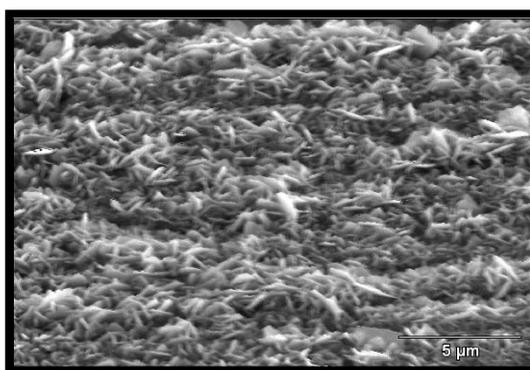


Figura 15. “Whiskers” de alúmina obtenidos por tratamiento térmico de la superficie de una aleación ferrítica. (20kV, X6.0K, 5µm).

Esta capa de *“whiskers”* es capaz de actuar como una especie de imprimación sobre la cual se puede adherir una película de material catalítico bajo la forma de una suspensión coloidal o bajo la forma de una dispersión estable de partículas dispersión catalítica (*“slurry”*).

La película de material catalítico en condición de dispersión catalítica (*“slurry”*) es depositada sobre la superficie metálica pretratada térmicamente aplicando las estrategias de deposición (*“washcoating”*). La obtención de una superficie metálica homogéneamente rugosa y recubierta mediante la formación de una película

adherente de “whiskers” de alúmina depende fundamentalmente de una serie de parámetros que influyen en el crecimiento y distribución de dichos cristales, los cuales están intrínsecamente relacionados con ciertas variables involucradas en el tratamiento térmico aplicado a la superficie metálica. Dentro de este conjunto de parámetros a mencionar:

- ✦ Temperatura de calcinación u oxidación y tiempo de exposición.
- ✦ Composición de la aleación.
- ✦ Atmósfera oxidante de calcinación.
- ✦ Pasivación de la superficie metálica por ataque corrosivo.

2.6.1.4.1. Temperatura de calcinación y tiempo de exposición:

Si la formación de “whiskers” de alúmina sobre la superficie metálica, está relacionado con un proceso de migración controlado por un mecanismo de velocidad de difusión de átomos de aluminio activados térmicamente, indica que una mayor temperatura de oxidación y un tiempo prolongado de exposición a estas condiciones inducirá una mayor velocidad de difusión de este elemento, y por ende promoverá una mayor formación de fases densas de Al_2O_3 sobre la superficie del metal.

Este proceso es limitado puesto que ocurre a partir de un constante agotamiento de las reservas de aluminio contenidas en la aleación para formar los “whiskers” de alúmina, el agotamiento de aluminio en la matriz, trae como consecuencia una marcada separación entre las fases de alúmina y óxidos de Fe-Cr, originando una falla en la superficie que termina por acabar con el tiempo de vida de la aleación y que puede, ser evidenciado por el desprendimiento de capas de óxidos, fenómeno conocido como descarrillado.

2.6.1.4.2. Composición de la aleación:

Las aleaciones ferríticas son aleaciones de un acero inoxidable especial constituido principalmente por hierro, cromo, aluminio y pequeñas cantidades de silicio, cerio, lantano, circonio, hafnio, magnesio, manganeso, titanio, calcio, fósforo, carbono, itrio, entre otros heteroátomos (S,N,O).

2.6.1.4.3. Atmósfera oxidante de calcinación:

El ambiente bajo el cual se efectúa el tratamiento térmico de la superficie metálica de una aleación ferrítica puede influir notablemente en la formación, crecimiento y recubrimiento catalítico (“whiskers” de Al_2O_3 , tipo grama). Cuando el proceso de difusión de especies de aluminio tiene lugar por influencia de la temperatura, y desde el seno de la aleación las especies de aluminio migran hasta la superficie, éstas pueden reaccionar con el medio oxidante aplicado (aire, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, etc.) para dar lugar a la formación de cristales de Al_2O_3 en distintas fases (γ , β y α - Al_2O_3) y morfologías (nodular, tipo grama) que dependerán de la temperatura de oxidación empleada en el pretratamiento y/o al efecto de un elemento estabilizante.

2.6.1.5. Pasivación de la superficie metálica por ataque corrosivo:

Además del tratamiento térmico de aleaciones ferríticas para proporcionar rugosidad a una superficie metálica, existe otro procedimiento basado en la aplicación de un tratamiento químico. Este consiste en someter el metal a un ataque corrosivo por la acción de un ácido o una base fuerte, combinación de ambos o aplicación de soluciones oxidantes mediante un proceso de lavado.

El tratamiento químico aplicado en una primera etapa a un metal por el uso de disoluciones corrosivas diluidas en combinación posterior con un tratamiento térmico de oxidación, también conforma un conocido tratamiento de pasivación de

superficies metálicas. Este tratamiento puede mejorar la rugosidad de la superficie porque promueve la formación y crecimiento de cristales de alúmina sobre la misma y por ende, mejora las propiedades adherentes de la superficie para aplicaciones de recubrimiento catalítico.

La pasivación por lavado con ácido de una superficie metálica, tiene como propósito disolver parte de los metales de la superficie de la aleación (Fe, Cr y Ni) menos el Al que es poco soluble en este medio, a fin de obtener una mayor concentración de aluminio en superficie disponible para favorecer el proceso de formación de alúmina en una etapa posterior de calcinación de la muestra.

La pasivación por lavado con álcali tiene como propósito inducir la formación de hidróxidos de aluminio en la superficie del metal, que bajo la acción de condiciones de oxidación térmica favorecen su transformación en α -Al₂O₃, fase metaestable de óxido de aluminio con mayor área superficial. Muchos autores han obtenido resultados satisfactorios cuando aplican un tratamiento de pasivación de la superficie metálica por combinación de un prelavado ácido y luego otro alcalino, justo antes de someter las muestras al proceso de calcinación [29],[30].

Otros autores emplean el prelavado corrosivo o solo para eliminar restos de polvo, aceite residual, grasas, impurezas o capas de óxidos que podrían formarse como resultado de la oxidación atmosférica o corrosión sobre la superficie del metal.

2.6.1.6. Preparación de la dispersión catalítica:

La preparación de una dispersión catalítica (“slurry”) para fines de recubrimiento, consiste en la dispersión de pequeñas partículas catalíticas (óxidos inorgánicos, catalizadores másicos o soportados) en un medio acuoso acidificado, estabilizadas por la incorporación de un agente aglutinante (conocido como “*binder*”) en una proporción de mezcla definida que da lugar a la obtención de una suspensión (“slurry”) con propiedades reológicas adecuadas para efectuar el recubrimiento (“*dip-coating*”) de sustratos estructurados.

La dispersión generalmente logra ser estabilizada por la incorporación de un agente estabilizante o aglutinante (“*binder*”), conformado por una suspensión coloidal de un óxido inorgánico convencional de sílice o alúmina. La dispersión catalítica (“*slurry*”), se diferencia de una suspensión coloidal por el tamaño de su fase dispersa expresada en micras, mientras que la suspensión alcanza dimensiones nanométricas. No obstante las suspensiones coloidales de óxidos inorgánicos también pueden ser utilizadas como materiales catalíticos de recubrimiento cumpliendo así las mismas funciones de la dispersión catalítica (“*slurry*”).

La preparación de la suspensión catalítica (“*slurry*”) comprende una de las etapas más importantes del proceso de fabricación de catalizadores estructurados, ya que de sus propiedades fisicoquímicas dependerá la calidad del recubrimiento obtenido, el cual se verá reflejado en el desempeño y durabilidad del catalizador estructurado final. Esta etapa implica la optimización y control de variables fisicoquímicas propias del proceso de preparación, que conllevan a la obtención de una formulación específica de la dispersión catalítica (“*slurry*”) para cada material utilizado: la cual, debe garantizar un revestimiento uniforme y reproducible de un soporte estructurado.

Dentro de las principales variables de preparación involucradas en la preparación de una dispersión catalítica (“*slurry*”) se encuentran:

- ★ Tamaño de partícula del material a dispersar.
- ★ Composición del dispersión catalítica (“*slurry*”) catalítico.

2.6.1.6.1. Tamaño de partícula del material a dispersar:

La distribución del tamaño de partícula del material catalítico a ser dispersado, afecta la resistencia mecánica de la película a ser depositada y por ende, su adhesión a la superficie del material estructurado. De igual forma afecta la

estabilidad y las propiedades reológicas de la dispersión catalítica ("slurry") obtenida, determinadas por su viscosidad. El objetivo de este punto, es lograr la preparación de una dispersión catalítica homogénea y estable en el tiempo, mediante la cual se pueda efectuar el recubrimiento ("dip-coating") de un sustrato estructurado sin la aparición de sedimentos de material catalítico durante el proceso de recubrimiento.

Para lograr obtener una dispersión estable del material catalítico, es necesario disminuir el tamaño de partícula de la fase dispersa hasta un punto en el cual se obtenga una dispersión catalítica ("slurry") con una viscosidad apropiada para efectuar el recubrimiento de la superficie. Esto se logra mediante la pulverización del material catalítico por aplicación de procedimientos y equipos de molienda fina. Algunos reportes de la literatura sugieren rangos de distribución promedio de tamaños de partículas, bajo los cuales se pueden tener dispersiones catalíticas homogéneas y estables:

(5-10) μm para alúminas hidratadas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

(20-60) μm para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

(5-15) μm para óxidos inorgánicos en general.

No obstante, mientras más pequeña es esta distribución de tamaño de partícula, mejor será la estabilidad del slurry obtenido.

2.6.1.6.2. Composición de la suspensión catalítica:

En la etapa de preparación de la dispersión catalítica ("slurry"), la dispersión del catalizador es obtenida mediante una proporción adecuada de la mezcla. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente hasta que el material catalítico haya formado una dispersión catalítica homogénea ("slurry") resultante y no presente sedimentación al menos en rangos de 2 a 10 horas, tiempo suficiente para efectuar el recubrimiento. Para suspensiones coloidales empleadas como material catalítico no aplica este procedimiento, pues la dispersión catalítica por sí misma sirve para el revestimiento de la superficie estructurada.

La concentración de agua como medio dispersante conforma un parámetro clave en la obtención de suspensiones catalíticas (“slurries”) estables. **M. Valentini y col.** [29], en un estudio del efecto de ácido nítrico y la concentración de agua durante la preparación de una dispersión catalítica (“slurry”) mediante la dispersión de un polvo submicrométrico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una solución acuosa acidificada, determinó que cuando se incrementa la relación $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ manteniendo fija la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ocurría un cambio en el comportamiento del fluido (aumento de la viscosidad) que es determinante en el espesor de la capa catalítica depositada sobre la superficie del sustrato, observando que las capas depositadas con una relación $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, se obtienen capas catalíticas bien adheridas a la superficie del sustrato con relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,3^{\text{p/p}}$. A bajas relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ donde el contenido de agua es menor, encuentran que las suspensiones (“slurries”) preparadas no son apropiados para procesos de deposición por limitación del medio dispersante.

2.6.1.6.3. Propiedades fisicoquímicas de la suspensión catalítica.

Las propiedades físicas de una dispersión catalítica (“slurry”) pueden ser medidas mediante ciertas variables correlacionadas entre sí, tales como la viscosidad, el pH y la densidad. La cantidad de material catalítico que puede ser depositada sobre la superficie depende de las propiedades reológicas de la suspensión (“slurry”) preparada para tal fin; es decir, depende de la viscosidad de la dispersión catalítica.

Generalmente el comportamiento de un fluido de este tipo dispersión catalítica (“slurry”) entra en una clasificación de fluido no-Newtoniano, en el cual no se puede hablar de un valor absoluto o valor único de viscosidad (como en el caso del agua que es 1), pues la viscosidad de los fluidos en dispersión, no permanece constante cuando por la acción de un esfuerzo aplicado para inducir su fluencia, la velocidad de deformación del mismo (“*shear rate*”: velocidad de corte) no responde de manera lineal a dicho esfuerzo. Este esfuerzo también conocido como esfuerzo

de corte es la cantidad de energía mecánica aplicada al fluido para inducir su fluencia o movimiento.

En los procesos de deposición húmeda (“washcoating”) resulta difícil obtener un control preciso de la viscosidad, debido a este carácter no-Newtoniano de los slurries preparados. No obstante la viscosidad de un slurry es una función de su pH, y por ende esta variable puede ser controlada por ajustes de pH. Las medidas de pH se relacionan con el contenido de protones H^+ existentes en el medio de mezcla y estos a su vez, se asocian con los procesos de gelación que pueden tener lugar en la mezcla dispersada y sometida a agitación constante, modificando así la viscosidad del fluido resultante con el tiempo de envejecimiento .

El aumento de la viscosidad de un slurry supone incrementos en la carga de material catalítico que puede ser depositada sobre un sustrato. Este aumento tiene un límite en donde la adherencia del recubrimiento llega a ser débil o donde el grado de penetración de esta solución catalítica en la superficie del sustrato se vea desfavorecida por predominio de resistencias difusionales.

El comportamiento de un fluido tipo suspensión (“slurry”) apto para pruebas de recubrimiento catalítico, por lo general se ajusta al modelo Plástico de Bingham, donde una característica importante que presenta este modelo está conformada por la presencia de un umbral de fluencia que representa un esfuerzo finito requerido para impulsar el flujo. Bajo el umbral de fluencia un material exhibe características de sólido, ya que no es capaz de ponerse en movimiento hasta que sea sometido a un esfuerzo cortante límite determinado, también conocido como esfuerzo de deformación plástica, punto cedente o límite de fluencia.

En el caso de los fluidos plásticos de Bingham, una vez que se supera el valor del umbral de fluencia, la velocidad de deformación es proporcional al esfuerzo, como en el caso de los fluidos newtonianos, y es allí cuando se hace referencia a un solo valor de viscosidad, llamado viscosidad plástica (VP).

El modelo plástico de Bingham está representado por la siguiente ecuación lineal que es válida para reportar una viscosidad plástica casi constante.

De acuerdo a la ecuación:

$$\tau = PC + (VP \cdot D) \quad (27)$$

Donde:

τ = Esfuerzo de corte.

PC = Punto Cedente o Umbral de fluencia.

VP = Viscosidad Plástica.

D = Velocidad de corte, tasa de corte o velocidad de deformación.

Se reconoce que el comportamiento de un fluido catalítico tipo slurry sigue el modelo de Bingham porque al graficar τ vs D se obtiene una línea recta, cuya pendiente es la Viscosidad Plástica y cuyo intercepto es el punto cedente o el umbral de deformación. Adicionalmente cuando se grafica la viscosidades aparentes del fluido catalítico en función de la tasa de corte, una viscosidad constante representada por la citada viscosidad plástica Fig. 16.

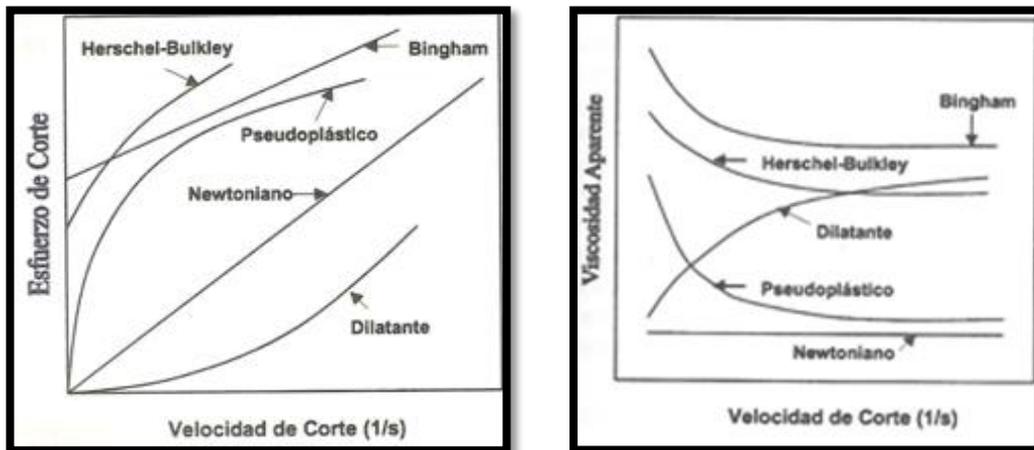


Figura 16. Curvas típicas de fluidos independientes del tiempo.

La información existente en la literatura abierta relacionada con el área de recubrimiento catalítico ("washcoating"), no hace referencia detallada sobre

procedimientos específicos para reportar a viscosidad de los slurries o dispersiones de catalizadores.

Algunas referencias crean confusión cuando reportan un solo valor de viscosidad y no indican el tipo de viscosidad a la cual hacen referencia; otras reportan rangos de viscosidad o muestran los valores mínimos y máximos, obtenidos durante una experiencia donde se toman un número finito de medidas de viscosidad del fluido catalítico.

D. J. Liu y col. Obtuvieron “slurries” estables de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adecuados para efectuar pruebas de recubrimiento sobre sustratos metálicos en un rango de viscosidad comprendido entre (5-15) cP, un rango comprendido de pH comprendido entre 3 y 4 y un rango de densidad de 1.1-1.2g/cm³.

2.6.1.7. Condiciones de deposición catalítica (“Washcoating”) de un soporte estructurado.

Dentro del proceso global para la preparación de catalizadores estructurados, la etapa correspondiente a la deposición catalítica vía húmeda (“washcoating”) involucra a su vez varios pasos que requieren de la optimización de otras variables experimentales de preparación. Estas variables, son determinantes porque tienen un marcado efecto en la calidad del recubrimiento obtenido, el cual es evaluado por la homogeneidad, carga y grado de adherencia de la película catalítica depositada sobre un soporte estructurado. Entre las variables de mayor relevancia se destacan:

- ★ Velocidad de inmersión y retiro de la estructura a recubrir.
- ★ Eliminación del exceso del material catalítico en suspensión.
- ★ Deposiciones múltiples.
- ★ Temperatura de secado.
- ★ Temperatura de calcinación.

2.6.1.7.1. Velocidad de inmersión y retiro de la estructura metálica durante el recubrimiento (“dip-coating”):

Las variables como la porosidad, rugosidad y extensión de la superficie del sustrato y las propiedades reológicas de la dispersión catalítica empleada como revestimiento del sustrato, conforman parámetros que influyen directamente en la cantidad de material depositado sobre la superficie de la estructura (carga), en la homogeneidad, el espesor y la uniformidad de la película depositada, afectando de esta manera la reproducibilidad del método de preparación. Adicionalmente, cuando un soporte estructurado previamente pretratado, es introducido por inmersión en el interior de un recipiente con una solución de material catalítico conformada por una dispersión catalítica (“slurry”) y/o “primer” estable, la velocidad de difusión con la cual serán llenados sus canales influirá de igual manera en la calidad del recubrimiento obtenido.

Para mejorar esto se hace necesario controlar dos variables adicionales, importantes dentro del proceso:

- 1.) La velocidad con la cual la estructura es introducida y retirada de la solución catalítica. (proceso conocido como “dip-coating”).
- 2.) Tiempo en el cual la estructura permanece dentro del baño una vez que es sumergida totalmente.

M. Valentini y col. ^[29], estudiaron el efecto de la velocidad de inmersión y retiro de placas metálicas en el interior de una dispersión catalítica (“slurry”) de alúmina durante un tiempo de inmersión de 15 segundos. Estos autores encontraron un ligero incremento de la carga depositada en la superficie del sustrato en la medida que se incrementaba la velocidad (desde 1,7 hasta 7,6 cm/min) hasta llegar a un valor constante del mismo (3cm/min).

2.6.1.7.2. Eliminación del exceso del material catalítico.

Una vez que el sustrato estructurado es introducido en la solución catalítica a una velocidad y tiempo determinado, se suelen presentar ciertos inconvenientes relacionados con el excedente del material catalítico que queda depositado, en forma heterogénea en el interior de los canales del soporte estructurado cuando el sustrato es retirado de dicha solución, afectando de esta manera la calidad del recubrimiento obtenido. Dependiendo de la viscosidad de la dispersión catalítica (“slurry”) empleado como revestimiento se pueden presentar problemas de obstrucción de canales, que de no ser atendidos, además de afectar la reproducibilidad del método de preparación, repercutirán en incrementos de pérdidas de carga en el sistema de reacción. Las vías comúnmente empleadas para eliminar el excedente de material catalítico depositado en los canales del sustrato, consisten en escurrido del mismo por gravedad, soplado con aire, vacío y centrifugado.

Gravedad: el excedente de material catalítico en el sustrato es eliminado por acción de la fuerza gravitatoria. Esto se aplica en el caso de placas o probetas con superficies lisas o en monolitos cerámicos con cierta porosidad cuando son inmersos en disoluciones acuosas de sales precursoras de fases activas.

Centrifugado: Procedimiento que consiste en escurrir el excedente de material catalítico por acción de la fuerza aplicada sobre la muestra recubierta. Consiste en introducir un sustrato recubierto en el interior de una centrífuga de bajas revoluciones con porta muestras especialmente diseñados para depositar en el fondo el excedente de material e insertar apropiadamente las muestras recubiertas requiere la determinación de condiciones específicas de centrifugado, descritas por la variación de la carga resultante en función del tiempo a un valor de revolución fijo para cada soporte y dispersión catalítica empleada. Esto con la finalidad de obtener resultados de cargas depositadas que sean reproducibles sobre la superficie del sustrato.

2.6.1.7.3. Deposiciones múltiples:

El espesor de una película catalítica sobre la superficie de un sustrato estructurado, puede incrementarse con la finalidad de obtener una mayor área superficial sobre la cual, se puedan dispersar las fases activas en el caso de deposición de un soporte catalítico o para disminuir, el tiempo de contacto en un proceso reactivo por aumento de la masa de catalizador. Esto puede lograrse por la repetición bajo las mismas condiciones experimentales del proceso de deposición (“washcoating”) sobre la muestra estructurada.

M. Valentini y col. ^[29], estudiaron el efecto de esta variable en la preparación de placas metálicas de una aleación ferrítica recubierta con una dispersión catalítica (“slurry”) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observando que es posible depositar $\approx 2,3 \text{ mg/cm}^2$, manteniendo todavía niveles de adherencia aceptables. No obstante, la deposición de una tercera capa ocasionó pérdidas de la adherencia de todos los materiales depositados sobre el sustrato. Para prevenir distribuciones heterogéneas de la película catalítica sobre la superficie del soporte cuando se efectúan deposiciones múltiples sucesivas, se recomienda que dicho sustrato sea rotado en orientaciones contrapuestas en cada paso de recubrimiento (“dip-coating”) efectuado.

2.6.1.7.4. Temperatura de secado:

Una vez que el sustrato estructurado ya ha sido recubierto por la solución catalítica y se ha eliminado su excedente bajo ciertas condiciones experimentales determinadas, la eliminación de la parte acuosa de la dispersión catalítica (“slurry”), conforma una variable importante dentro del proceso global de deposición (“washcoating”) que puede influir en la morfología de la película obtenida, en la distribución de fases activas, y en el grado de adherencia.

Protocolos de secado rápidos a altas temperaturas $> 100^{\circ}\text{C}$ conllevan a la evaporación violenta del solvente que puede ocasionar fracturas de la película catalítica depositada en la superficie del sustrato y pueden afectar la morfología del recubrimiento induciendo al descarrillado del material catalítico.

2.6.1.7.5. Temperatura de calcinación:

En esta etapa del proceso preparativo, el soporte recubierto con material catalítico sometido a condiciones térmicas de altas temperaturas de calcinación, pueden absorber energía del medio para llevar a cabo intrínsecamente procesos de difusión del aluminio a la superficie y recristalización de la alúmina que permitan un mejor contacto entre óxidos afines provenientes de la superficie de la placa y la película catalítica. Así por ejemplo, la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, generada en la superficie metálica del soporte estructurado por efectos de calcinación y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ proveniente de la capa catalítica depositada sobre el sustrato, pueden combinarse mejor y aumentar de este modo el grado de adhesión de dicha película.^[30]

Durante la etapa de calcinación, pueden ocurrir otros procesos de transformación de los componentes del sistema catalítico que favorecen la adhesión de una película catalítica sobre la superficie de un sustrato metálico o cerámico. Estos procesos están basados en la descomposición térmica, deshidrogenación y procesos de transformación de fases, capaces de convertir los óxidos metálicos parcialmente hidrolizados o nitratos metálicos en óxidos metálicos en una estructura cristalina totalmente diferente.

Estos óxidos formados después de la calcinación serán, mecánica y químicamente más estables y no podrán ser re-disueltos en agua. Así por ejemplo, el óxido de aluminio, el nitrato de aluminio, el hidróxido de aluminio y la pseudobohemita, después del recubrimiento de un sustrato con una dispersión catalítica (“slurry”), pueden ser completamente convertidos en una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ más estable por eliminación de agua y deshidrogenación térmica a través de grupos

nitratos y descomposición de nitratos. Esto puede resultar en el endurecimiento del recubrimiento catalítico (película catalítica), lo cual puede ser traducido como mejoras en la resistencia mecánica a través de la formación de enlaces Al – O – Al dentro y entre las partículas de óxido de la capa catalítica, por uniones de grupos Al – OH mediante procesos de deshidrogenación.

Por otra parte, en la etapa de calcinación de un sustrato metálico recubierto con un material catalítico basado en alúmina, se puede formar un enlace químico tipo M – O – Al, justo en la interfase entre la película catalítica y el sustrato metálico que mejoraría el grado de adherencia del material depositado sobre el soporte estructurado (donde M sería correspondiente al óxido metálico formado en el sustrato estructurado).

El protocolo de calcinación de una muestra recubierta con una película de “primer” y/o una película de material catalítico seco sobre la superficie del sustrato, conforma una variable de preparación determinante en la calidad del recubrimiento obtenido que afecta principalmente, el grado de adherencia del material catalítico depositado en términos de preparación y las propiedades texturales, morfológicas y estructurales del mismo en términos de caracterización.

Todo esto a su vez, puede traer como consecuencia un desempeño catalítico poco favorable del catalizador estructurado en el proceso reactivo donde va a ser aplicado por descarrillado del dispositivo durante la reacción. Esto supone un cierto grado de compromiso en la etapa de preparación de estos materiales, pues altas temperaturas de calcinación aplicadas en la muestra, pueden mejorar el grado de adherencia de la película depositada en la superficie del soporte estructurado a expensas de la sinterización textural del material catalítico empleado, y la aglomeración de sus fases activas (sinterización del material).

S. Zhao y col.^[30], lograron depositar películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bien adheridas sobre la superficie de láminas metálicas de una aleación ferrítica y estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre el grado de adherencia de las películas de “primer” y de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ depositadas sobre el sustrato metálico. Ellos encontraron que a mayores temperaturas de calcinación tanto el “primer” como el recubrimiento catalítico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se obtienen resultados más eficientes sobre la adherencia de estas películas. Partiendo de un proceso de pre-oxidación del metal llevado a cabo a $950^\circ\text{C}/10\text{h}$ para generar “whiskers” de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, estos investigadores lograron obtener mejores resultados de adhesión de las series estudiadas por calcinación del “primer” a 800°C y calcinación del material catalítico ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a 900°C .

3. OBJETIVOS.

★ **Objetivo General:**

- ◆ Estudiar los problemas de transferencia de calor en catalizadores nanoestructurados en base a níquel mediante el uso de dilución de lecho y de estructuras metálicas.

★ **Objetivos específicos:**

- ◆ Preparar, caracterizar y probar catalizadores de níquel, partiendo de precursores catalíticos tipo hidrotalcita, tipo perovskita y nanoestructurados soportado ya estudiados en nuestro grupo.
- ◆ Estudiar el efecto de diluir el lecho catalítico en estos sólidos sobre la transferencia de calor radial.
- ◆ Estudiar el efecto de utilizar una aleación Fe-Cr-Al como soporte del catalizador sobre la transferencia de calor radial.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

4.1. SINTESIS DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS.

Se llevo a cabo la preparación de precursores catalíticos basados en níquel partiendo de sólidos tipo hidrotalcita, tipo perovskita y nanoestructurados soportado de níquel con el complejo Ni-etilendiamina, estudiados anteriormente en otros trabajos especiales de grado.

4.1.1. Preparación del precursor tipo hidrotalcita.

Para la preparación del precursor catalítico tipo hidrotalcita se utilizó el método reportado por Corma y colaboradores, utilizado en trabajos anteriores en nuestro grupo,^[26, 31, 32]. En esta preparación parte del magnesio fue remplazado por níquel para obtener el sólido tipo hidrotalcita con 50% de níquel sustituyendo el 50% de magnesio. La metodología experimental realizada se describe a continuación:

Se preparó una solución acuosa **A** con un contenido de nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una proporción necesaria para mantener la relación $(\text{Mg}+\text{Ni})/\text{Al} = 3$ y $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0.25$. Se preparó una solución acuosa **B**, que contenía NaOH y Na_2CO_3 con una relación $\text{CO}_3/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 0,666$ y $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Mg}+\text{Ni}) = 2,25$. Las soluciones **A** y **B** se añadieron de manera simultánea gota a gota y con agitación a una velocidad aproximada de 60mL/min, durante 4 horas manteniendo un pH=13 durante toda la co-precipitación, luego se dejó envejecer el gel resultante a 80°C por 22 horas. El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua desionizada, hasta alcanzar a pH = 9. Posteriormente fue secado a 120°C por 12 horas. En este punto se obtuvo un polvo verde esmeralda que correspondió al precursor $(\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$; la mezcla de óxidos Ni/MgAl se obtuvo de calcinar el precursor a 450°C por 18 horas con un flujo de aire de

100mL/min. Una parte de este precursor fue sometida a un cambio en el tamaño de grano ya que se pulverizó y tamizó por una malla de 45 μ m, lo que generó tamaños de granos menores o iguales a 45 μ m, siendo este el precursor utilizado para la caracterización y para la preparación de las suspensiones catalíticas. La otra parte del precursor sólo se tamizó por 0,75mm este fue utilizado para las pruebas catalíticas en polvo y con dilución de lecho. El nombre HTNi50, significa que el precursor es un sólido tipo hidrotalcita con un porcentaje molar de níquel de 50% con respecto al contenido total de Ni+Mg. Durante el presente capítulo la nomenclatura utilizada para éste sólido es HTNi50 sintetizado, para el sólido sintetizado, una vez destruida la estructura tipo hidrotalcita debido al calcinado, se denomina HTNi50 calcinado.

4.1.2. Preparación del sólido tipo perovskita.

Se preparó una base polimérica que consistió en la mezcla de cantidades equimolares de ácido cítrico (0.0203 moles) y etilenglicol (0.0203 moles) agregando 2mL de agua caliente con 6 gotas de HNO₃. La finalidad del ácido en esta síntesis es la de catalizar la reacción de esterificación entre el ácido y el etilenglicol. Una vez realizada la mezcla, esta se calentó suavemente en la plancha con agitación continua por 15 min. Transcurrida la esterificación se observó la formación de la base polimérica de consistencia viscosa.

Paralelamente los nitrato de lantano y níquel en cantidades equimolares (0.0203 moles) se disolvieron en agua cada uno por separado y se agregaron simultáneamente a la base polimérica ya formada, siendo el volumen total de la solución de los cationes complejados de 80mL, en este paso se añadió la estructura metálica pretratada térmicamente. Esta solución se calentó suavemente con agitación continua a una temperatura de 60°C por 4 días con la finalidad de lograr una evaporación lenta del solvente. Finalmente se observó la formación del gel viscoso. Una vez formado el gel, se llevó a cabo la etapa de termólisis para la obtención de la resina intermediaria y posteriormente se sometió al proceso de

calcificación para obtener el precursor tipo perovskita. En la Fig. 17, se muestra el esquema de preparación.

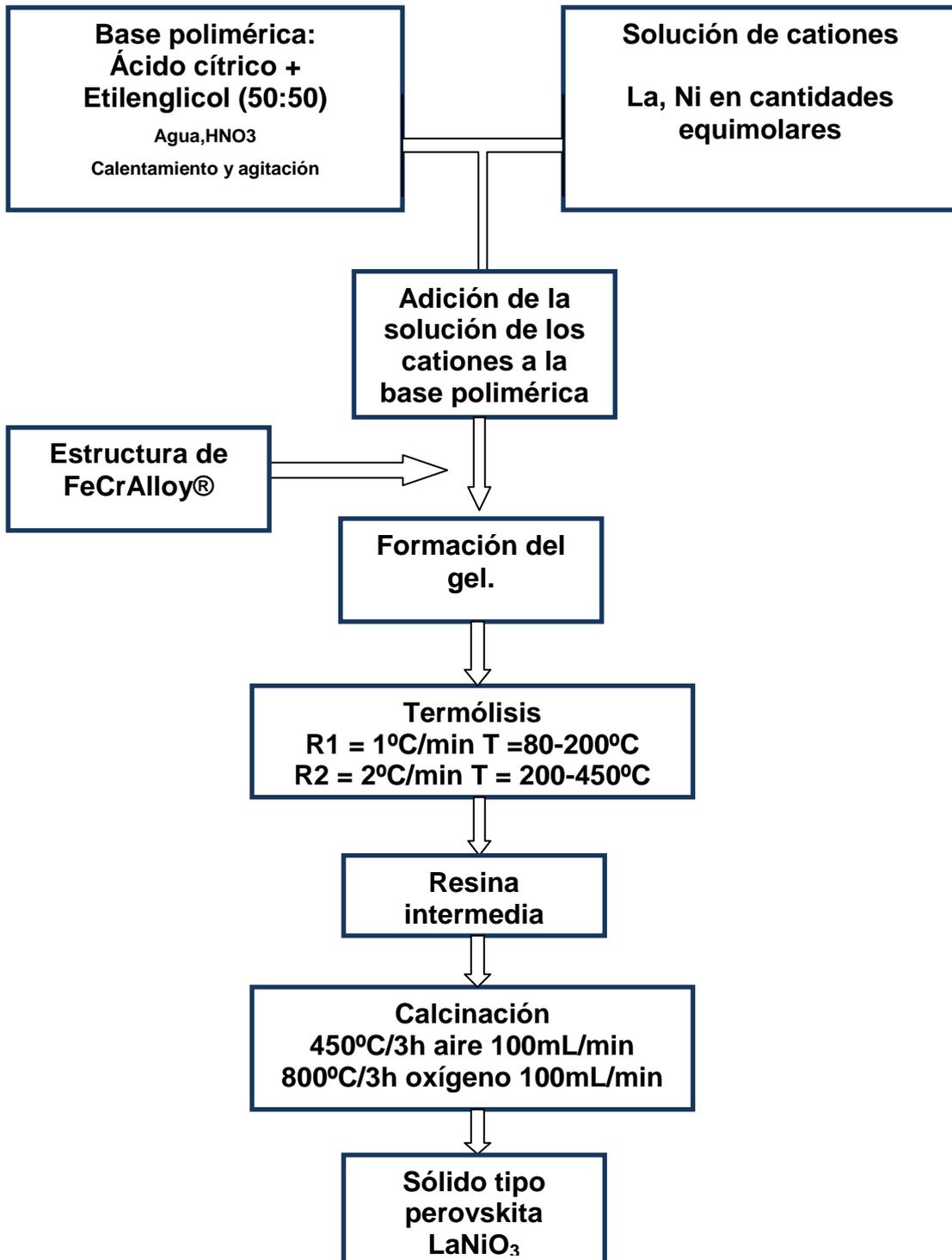


Figura 17. Etapas de síntesis del precursor tipo perovskita LaNiO_3 .

4.1.3. Preparación del sólido nanoestructurados soportado.

El precursor nanoestructurado se preparó utilizando el complejo níquel etilendiamina, en cantidad suficiente para obtener un sólido con 10% en peso del metal. La incorporación del níquel se llevó a cabo preparando el complejo de níquel utilizando un método de impregnación en exceso de solución que permite la obtención de nanopartículas soportadas.

Para la preparación se siguió el procedimiento utilizado por F. **Wyrwalski y col.**^[33], en la preparación de catalizadores Co/ZrO₂ para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Para ello, una determinada cantidad de soporte se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) y etilendiamina (en), con una relación en/Ni= 1,5; el agua de la solución se evaporó a 70 °C en vacío en un rotavaporador. Luego el sólido obtenido fue secado en una estufa a 120 °C por 1 día y calcinado a 500 °C por 2 horas en una corriente de oxígeno de 30 mL/min con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La nomenclatura usada en la Fig. 17,^[26] para este sólido fue NiO/Al₂O₃. Este precursor también sufrió cambios en el tamaño del grano, se pulverizó y tamizó por mallas de 0,5mm y 45µm, obteniéndose tamaños de granos diferentes, para la preparación de la dispersión catalítica a posteriori.

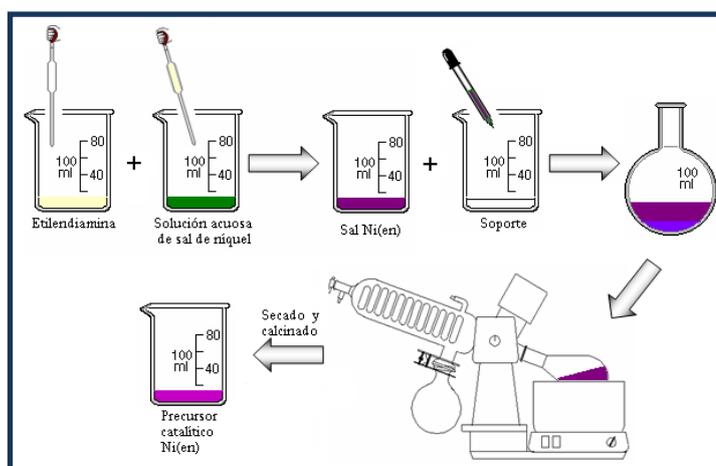
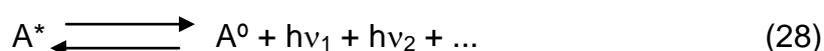


Figura 18. Metodología de preparación del precursor NiO/Al₂O₃^[26].

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

4.2.1. Análisis químico:

El análisis químico fue realizado mediante la técnica de absorción atómica, la cual se basa en el fenómeno descrito por la ecuación de Plank:



Donde: h: Constante de Plank

ν : Frecuencias de radiación

La ecuación 28 muestra que un átomo en estado excitado (A^*) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental (A^0) emitiendo una serie de radiaciones características ($\nu_1, \nu_2, \nu_n, \nu_{n+1} \dots$) para cada uno de los elementos. O de otra manera, que un átomo en estado elemental, se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión.

Las medidas pueden ser realizadas tanto en emisión como en absorción atómica y se realizan con el fin de determinar la composición química de los catalizadores sintetizados.

Los análisis químicos se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia θ , una porción de ellos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse, y la que queda penetra en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada emerge con un ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia, la radiación difractada sale con un ángulo 2θ .

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

Mediante la utilización de esta técnica se obtiene información sobre las fases presentes en los catalizadores, grado de pureza y cristalinidad de los mismos, tamaño del cristal a partir de la anchura del pico de difracción, etc.

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro marca Philips modelo Xpert Pro provisto de una fuente de cobre y los difractogramas fueron tomados a ángulos 2θ entre 2° y 80° .

El tamaño de cristales se determinó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 29), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$d = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos\theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (29)$$

Donde d = diámetro medio de partículas del cristal

k = constante de Scherrer (suele tomar el valor de 0,9)

λ = longitud de onda utilizada

B = anchura del pico a media altura (radianes)

θ = ángulo a difracción.

4.2.3. Área específica (B.E.T):

Cuando un sólido activado se pone en contacto con un gas en un ambiente cerrado, la superficie del sólido atrae a las moléculas del gas. Al cabo de un cierto tiempo, aumentará la concentración del gas cerca de la superficie del sólido, fenómeno conocido como adsorción.

La energía superficial intrínseca de cada sólido (adsorbente) hace que este tenga mayor o menor afinidad por las moléculas del gas (adsorbato). Cuando la energía de atracción supera las 20 Kcal/mol, se habla de adsorción química y cuando esa energía es del orden de 10 o menos Kcal/mol, se habla de adsorción física. La adsorción física se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de un gas inerte (nitrógeno) a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. La celda que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido y la cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión inicial del gas.

La técnica se utiliza para determinar el área de sólidos, la cual corresponde a la capacidad que este tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas.

La cantidad de moléculas de un adsorbato que forma la monocapa (primera capa sobre la superficie del sólido), se determina a partir de la ecuación de B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller), la cual se expresa mediante la ecuación 20.

$$\frac{P}{V_{ads}(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m * C} * \frac{P}{P^{\circ}} \quad (30)$$

Donde: P = presión de equilibrio de adsorción

P° = Presión de saturación del nitrógeno en condiciones experimentales.

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

V_m = Volumen de gas de la monocapa.

C = Constante de adsorción.

La ecuación 30 representa una línea recta con pendiente igual a (C-1)/(V_m*C) y punto de corte con el eje de las ordenadas en 1/V_m*C. A partir de la pendiente y el punto de corte se determinan V_m y C para luego calcular el valor de área específica mediante la ecuación 30:

$$S = \frac{V_m * A_m * n * 10^{-20}}{W_{cat} * 22400} \quad (31)$$

Donde: A_m : Superficie cubierta por una molécula adsorbida, (A_m(N₂)=16,2Å)

n : Número de Avogadro, (6,02*10²³ moléculas/mol)

S : Área específica (m²/g)

W_{cat} : masa de catalizador (g)

Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics Tristar multipunto. Este equipo mide directamente el área de la muestra. Para obtener el área específica, se divide el área obtenida por el peso del sólido estudiado. Los sólidos fueron sometidos a un proceso de pretratamiento con una mezcla gaseosa nitrógeno a una temperatura de 300 °C por 2 horas.

4.2.4. Reducción con temperatura programada (RTP):

Esta técnica tiene su fundamento en la medida de los consumos de hidrógeno (o del gas reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando esta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En su variante más convencional, la técnica utiliza una mezcla hidrógeno-gas inerte como agente reductor, lo que hace posible las medidas de los consumos de hidrógeno mediante un detector de conductividad térmica.

El análisis de reducción con temperatura programada (RTP) permite determinar el número y la cantidad de especies reducibles en una muestra y la reducibilidad de las mismas, así como la presencia de diferentes fases precursoras, su estado de oxidación y su interacción con el soporte; además, ofrece información para seleccionar las condiciones de reducción bajo las cuales deben ser tratados los catalizadores, en función de la naturaleza, concentración y velocidad de flujo del agente reductor, la cantidad y tamaño de las partículas de muestra y la velocidad de incremento de la temperatura.

El principio de funcionamiento de un equipo de RTP es simple; una mezcla de hidrógeno-gas inerte (argón o nitrógeno) es purificada para eliminar trazas de oxígeno y agua en las trampas respectivas, el flujo es regulado mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de conductividad térmica, pasa a través del portamuestra que se encuentra introducido

en un horno, alimentado mediante un programador de temperatura. A la salida del portamuestra, una trampa fría o conteniendo un tamiz molecular retiene el agua producida durante la reducción y a continuación el gas pasa por la rama de medición del detector. Una vez establecido el flujo de gas y el programa de temperatura seleccionado, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica registrada en un ordenador, conjuntamente con el valor puntual de temperatura, obteniéndose un registro de consumo de hidrógeno vs temperatura. Cada máximo obtenido en este registro estará asociado a un proceso de reducción diferente y caracterizada por una temperatura de máxima velocidad de reducción y el área bajo el máximo será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo TermoQuest CE Instruments modelo TPDRO 1100. El gas usado para este análisis fue una mezcla de hidrógeno (10%) con argón como gas inerte, con una velocidad de flujo de 20 mL/min y en un rango de temperatura de 40 a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

4.2.5. Análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATG-ATD):

El análisis térmico se define como un grupo de técnicas en donde se mide continuamente una propiedad de un material y se observa la influencia que tienen sobre él el ambiente que lo rodea y la temperatura, siendo evidente que estos dos son parámetros o variables de control. El gráfico que se obtiene al representar la variación de la propiedad del material bajo estudio y la temperatura, se denomina termograma o curva de análisis térmico. También adopta el nombre derivado de la técnica específicamente utilizada.

El análisis termogravimétrico (ATG) registra en forma continua y bajo una atmósfera conocida (N_2 , H_2 , O_2 , aire), la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal, desde temperatura ambiente hasta valores cercanos a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. La representación gráfica de la variación del peso de la muestra en función de la temperatura se conoce como termograma y proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa de la pérdida de masa sufrida por la muestra sometida a calentamiento.

El análisis termodiferencial (ATD) registra el calor absorbido o desprendido por un sistema midiendo la diferencia de temperatura entre el sistema y un compuesto inerte de referencia, a medida que las temperaturas de ambos aumentan a velocidad constante. En el termograma diferencial se pueden apreciar máximos y mínimos representativos de procesos exotérmicos o endotérmicos. Estos análisis sirvieron de referencia para la determinación de la temperatura óptima de calcinación de los sólidos precursores así como para la determinación de la cantidad de carbón formado en los sólidos después de reacción.

Los análisis de ATG-ATD se obtuvieron usando equipos marca TGA-DTA V1.1B TA Instruments modelo 2100. Como condiciones de análisis se usó flujo de aire de 60 mL/min , desde temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

4.2.5.1. Determinación de la cantidad de carbón mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG):

La determinación mediante esta técnica del carbón depositado no es directa debido a que, si realizamos el análisis al catalizador después de reacción, no solo eliminamos el carbón como CO_2 si no que también oxidamos el componente activo (níquel metálico).

Por esta razón, la cantidad de carbón depositada fue calculada acoplando dos mediciones de ATG. Para ambas mediciones se asume que los valores obtenidos por la pérdida de carbón y la ganancia por oxidación de la fase activa son iguales. La variación de peso neta observada en la primera medida será la combinación de la pérdida de peso debida a la eliminación del carbón como CO₂ y la ganancia de peso debida a la oxidación del níquel.

La segunda medida de ATG se realizó al catalizador reducido, obteniéndose al final del análisis, un sólido equivalente al catalizador calcinado, donde la variación de peso corresponderá a la ganancia de peso proveniente del proceso de oxidación.

La cantidad de carbón depositada en los catalizadores se realizó mediante el siguiente cálculo:

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

Donde:

$$R = \frac{\text{Peso.cat.red.final}}{\text{Peso.cat.red.inicial}} \quad DR = \frac{\text{Peso.cat.reac.final}}{\text{Peso.cat.reac.inicial}} \quad (32)$$

Siendo:

Peso.cat.red.final= Peso de catalizador reducido al final del ATG

Peso.cat.red.inicial= Peso del catalizador reducido al inicio del ATG

Peso.cat.reac.final= Peso del catalizador después de reacción al final del ATG

Peso.cat.reac.inicial= Peso del catalizador después de reacción al inicio del ATG.

4.3. PREPARACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO ESTRUCTURADO:

Este estudio consistió en optimizar un conjunto de variables experimentales inherentes a la preparación de dispositivos catalíticos estructurados, basados en el pretratamiento térmico de superficies metálicas, en la preparación de una dispersión catalítica (“slurry”) estable a partir de los materiales catalíticos en polvo y en la deposición húmeda (“washcoating”) de dichos materiales catalíticos en suspensión sobre materiales metálicos calcinados bajo condiciones óptimas.

4.3.1. Pretratamiento de la superficie metálica:

Con el propósito de obtener una superficie homogéneamente rugosa mediante la formación de una película adherente de óxido de aluminio (“whiskers” de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Coridón) sobre la superficie de placas pertenecientes a la aleación ferrítica comercial FeCrAlloy® sometidas a tratamiento térmico, se evaluó la influencia ejercida por cada una de las siguientes variables en función de la calidad de “whiskers” de alúmina obtenidos en superficie.

★ **Acondicionamiento previo (lavado).**

★ **Pasivación de la superficie metálica.**

4.3.1.1. Acondicionamiento previo de las placas:

Antes de someter las placas metálicas al tratamiento térmico, se les aplicó el siguiente procedimiento de acondicionamiento a partir del cual, se establecen las condiciones de partida. Para ello, las láminas metálicas fueron cortadas y sometidas a dos tipos de lavados:

- a. Cortadas en forma de pequeños rectángulos con dimensiones similares de $\approx 1,5\text{cm} \times 0,5\text{ cm}$ y perforadas diagonalmente en dos de sus extremos, para usarlas como sujetadores mediante la inserción de un hilo de Khantal, que sirvió de enganche de las muestras y permitió facilitar su manipulación durante todo el ensayo.
- b. **Lavado simple:** las placas fueron lavadas con una solución jabonosa, enjuagadas con abundante agua, curadas con agua destilada, secadas con acetona e introducidas en una estufa a 80°C durante 15min.
- c. **Lavado en baño ultrasonido:** las placas fueron lavadas con una solución jabonosa, enjuagadas con abundante agua, curadas con agua destilada, colocadas dentro de un recipiente de vidrio sumergidas en acetona y colocadas en el baño ultrasonido por 10 minutos.

4.3.1.2. Pasivación de la superficie metálica.

Esta prueba consistió en realizar un prelavado corrosivo de las placas de FeCrAlloy®, previamente acondicionadas, a fin de inducir un decaído sobre la superficie, justo antes de ser sometidas al protocolo de calcinación. Los efectos del prelavado fueron evaluados en función de la calidad de los “whiskers” de alúmina obtenidos en la superficie. El prelavado corrosivo consistió en:

- a. **Lavado con HCl-HNO₃:** las placas sometidas inicialmente al lavado simple, son sumergidas en una disolución diluida de HCl al 3% durante 2 minutos, luego son retiradas y sumergidas en una disolución diluida de HNO₃ al 5% a 80°C durante 5 minutos, fueron enjuagadas con abundante agua destilada.

- b. Lavado con HNO_3 :** las placas sometidas inicialmente al lavado simple, son sumergidas en una disolución diluida de HNO_3 a $80^\circ C$ durante 5 minutos, luego son enjuagadas con abundante agua destilada.

Para finalizar las muestras fueron secadas en la estufa a $100^\circ C$ durante 15 minutos y posteriormente fueron sometidas al tratamiento térmico. Los resultados obtenidos del prelavado corrosivo son comparados con los obtenidos por un lavado simple a las mismas condiciones de calcinación.

4.3.1.3. Tratamiento térmico.

Una vez acondicionadas las placas fueron sometidas a una temperaturas de calcinación de $900^\circ C$ por 22 horas aplicando una velocidad de calentamiento de $2^\circ C/min$.

4.3.1.3.1. Condiciones de exposición de las muestras.

Las placas acondicionadas y perforadas fueron insertadas con un hilo Kanthal a través de uno de sus extremos y se suspendieron en un portamuestras realizado con tubería de acero inoxidable $1/8"$, especialmente diseñado para exponer ambas caras de las placas dentro de los equipos térmicos (estufa y mufla) en forma vertical y paralelas a la dirección del flujo del agente oxidante, en este caso se utilizó aire con un flujo de $100 mL/min$, tal como se muestra en la figura 18.

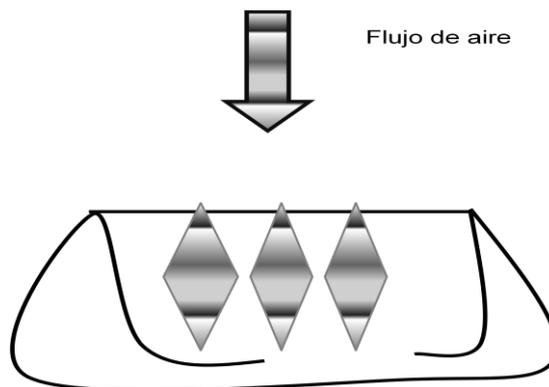


Figura 19. Portamuestras de acero diseñado para colocar las placas.

4.3.2. Deposición del material catalítico sobre la superficie metálica pretratada térmicamente.

El material catalítico empleado en esta investigación está constituido por óxido de níquel soportado en alúmina, ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) este material posee alta afinidad química con la fase de óxido de aluminio generado en la superficie del material ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), por tal motivo se decidió efectuar deposiciones sobre la superficie metálica de la aleación, empleando un *dispersión catalítica* ("slurry") mediante la siguiente estrategia de deposición:

"Washcoating" por aplicación directa de un *dispersión catalítica* ("slurry") de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Esto consiste en la deposición directa de las placas metálicas pretratadas térmicamente, por su inmersión directa en una dispersión acuosa de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.3.2.1. Condiciones de preparación del suspensión catalítica:

4.3.2.1.1. Tamaño de partícula del material a dispersar.

Con el propósito de preparar una dispersión estable y homogénea, el material catalítico fue pulverizado y tamizado hasta lograr un diámetro de partícula inferior a

45µm, el proceso consistió en pulverizar el sólido en un mortero de ágata, luego utilizando un tamiz se logran separar las partículas más grandes de las más pequeñas, este proceso se repitió en pasos utilizando tamices de 75, 53 y 45 µm, con el precursor que presentó la mayor afinidad química.

4.3.2.1.2. Composición de la suspensión catalítica.

Una vez pulverizado el material catalítico, se pesó la cantidad necesaria para preparar un rango de diferentes concentraciones de dispersión catalítica (*“slurry”*), se añadió el volumen de agua necesario para alcanzar la concentración deseada, la muestra se colocó en un vial con el imán de agitación y la tapa, pesados antes de añadir el volumen de agua, con el fin de evitar variación en la concentración por pérdidas de agua durante la agitación. El material catalítico se colocó en agitación 1200 RPM durante 144 horas continuas.

4.3.2.1.3. Propiedades fisicoquímicas de la suspensión catalítica.

Los *“slurries”*, como fue señalado anteriormente, se comportan como fluidos No-newtonianos, siguen un comportamiento que se adapta al modelo plástico de Bingham donde la viscosidad varía en función del esfuerzo de corte aplicado para inducir su fluencia, en este caso la viscosidad de los *“slurries”* fue medida en un viscosímetro (Marca DV II PRO), en un rango de velocidad de deformación de 0–264s⁻¹ a 25°C.

4.3.3. Condiciones de deposición catalítica (*“Washcoating”*) de un soporte estructurado.

Esta fase comprende el ajuste de las principales variables del proceso de *“washcoating”* con el fin de obtener una película densa, estable y homogénea de los materiales catalíticos en suspensión sobre la superficie de las placas o estructuras metálicas calcinadas. Entre las variables de mayor relevancia en esta etapa de preparación se estudiaron:

4.3.3.1. Velocidad de inmersión y retiro de la estructura metálica durante el recubrimiento (“*dip-coating*”).

Las placas fueron sumergidas en el interior de la dispersión catalítica (“*slurry*”) a una velocidad controlada de inmersión y retiro de 0,1cm/s, durante un tiempo de inmersión de 15 segundos, de acuerdo a ciertos valores de referencias reportados en la literatura.

4.3.3.2. Eliminación del exceso del material catalítico.

Posterior a los ensayos de inmersión y retiro de las placas metálicas en la *dispersión catalítica*(“*slurry*”), el excedente del material catalítico húmedo retenido sobre las placas metálicas fue eliminado por la acción de la gravedad y con ayuda de un capilar, para el caso del monolito se utilizó la centrifugadora a 150RPM durante 15s.

4.3.3.3. Deposiciones múltiples.

Con el objetivo de preparar placas recubiertas con una capa firme, densa y homogénea de material catalítico sobre la superficie del metal, se realizó un estudio basado en la determinación del número de “*washcoating*” o deposiciones múltiples de material catalítico que podían ser aplicados sobre una muestra metálica para obtener, un espesor apropiado y una apreciación despreciable del fenómeno de descarrillado catalítico.

Para este ensayo se emplearon soportes estructurados metálicos de ambas aleaciones previamente calcinadas y acondicionadas sobre las cuales, se aplicaron una, dos y tres deposiciones sucesivas que implicaron un protocolo completo de “*washcoating*” entre una y otra aplicación, considerando para ello, una etapa de calcinación del material recubierto.

4.3.3.4. Temperatura de secado.

La determinación de un protocolo óptimo de secado para todas las estructuras recubiertas fue realizado de acuerdo a ciertas indicaciones reportadas [29]. Después de la eliminación del excedente de material catalítico, todos los sustratos metálicos fueron secados inicialmente a temperatura ambiente durante 24 horas y luego dentro de una estufa a 60°C durante 20 minutos.

4.3.3.5. Temperatura de calcinación.

En vista de evitar la sinterización del material catalítico, las placas recubiertas son calcinadas a la misma temperatura de calcinación del sólido, esto es a 500°C durante 4 horas.

4.3.4. Propiedades fisicoquímicas de los materiales recubiertos.

4.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La morfología perteneciente a la superficie original de la aleación FeCrAlloy®, las películas de los cristales de alúmina (*“whiskers”* de Coridón) formadas sobre la superficie de la placa metálica por diversas condiciones de lavado, y por diversas condiciones de pasivación, fueron examinadas por un microscopio electrónico de barrido (SEM) Marca HITACHI, Modelo S-2700, empleando un voltaje de 10 y 20kV, a la distancia de trabajo mínima permitida por el equipo.

Las muestras analizadas fueron previamente pretratadas con la finalidad de hacerlas conductoras y obtener un mejor contraste de la imagen del equipo. Para ello, la superficie de las muestras se fijó con una cinta adhesiva de carbón en un troquel metálico, y se recubrieron con una fina capa de platino homogéneamente depositada sobre su superficie con el empleo de un E 102 ION SPUTTER.

4.3.4.2. Prueba de adherencia por baño ultrasonido.

Este método está basado en las medidas de pérdida de peso de las placas recubiertas cuando sometidas al efecto de las vibraciones generadas por un baño de ultrasonido. La prueba es repetida por triplicado para obtener un valor promedio ponderado de la resistencia mecánica al descarrillado de material de cada muestra analizada, de acuerdo al siguiente procedimiento:

- ✦ *Pesada de recipientes de vidrio limpios y secos (viales):* donde se introducen las muestras metálicas recubiertas con material catalítico previamente pesadas y acondicionadas. Estos recipientes deben estar provistos de sus respectivas tapas.
- ✦ *Introducción de las muestras metálicas recubiertas en sus respectivos recipientes, añadiendo un mismo volumen de éter de petróleo* en cada uno de ellos, cerciorándose que el nivel de volumen añadido sobrepase la altura de la muestra metálica; es decir, que la muestra se mantenga completamente cubierta por el nivel de éter añadido.
- ✦ *Tapado de todos los recipientes e introducción de los mismos en posición vertical dentro del baño ultrasonido,* procurando que el nivel de agua añadido al equipo sea igual o un poco menor al nivel de éter de petróleo a fin de evitar que los recipientes comiencen a flotar. De igual manera, se debe tratar de fijar estos recipientes dentro del baño con el objeto de evitar que las vibraciones ocasionen desplazamientos o caídas de los mismos.
- ✦ *Configuración del baño ultrasonido.* Las muestras fueron sometidas a una potencia de vibración permitida por el equipo durante 30 minutos a temperatura ambiente. En la literatura no se reportan estos niveles, razón por la cual es posible reportar buenas adherencias empleando valores bajos de potencia de vibración.

- ✦ *Evaporación del solvente.* Introducción de los recipientes destapados con las muestras metálicas en el interior de una estufa a 100°C hasta evaporación completa de éter de petróleo. Luego se dejan enfriar a temperatura ambiente.
- ✦ *Determinación del porcentaje de pérdida de la carga en las muestras.* Se puede realiza de la siguiente forma:

Retirando con una pinza la muestra y registrando su nuevo peso aplicando la fórmula $\% \text{ Pérdida} = ((\text{Peso inicial muestra} - \text{Peso final muestra}) / \text{Peso inicial de muestra}) \times 100$. Esto permite obtener el porcentaje de material catalítico que se desprendió o descarrilló de la muestra recubierta. La fórmula $(100 - \% \text{ Pérdida})$ determina el porcentaje de material que queda retenido sobre la superficie de la muestra. Se deben utilizar guantes y pinzas de metal para manipular las muestras, evitando en la medida de lo posible la manipulación excesiva, pues esto representaría un error de medición que obviamente afectaría los resultados basados en la pesada.

4.4. PRUEBAS CATALÍTICAS.

4.4.1. Unidad de reacción.

Se determinó la actividad catalítica en la unidad de reacción de reformado de metano con vapor de agua, en un sistema de flujo continuo en un reactor de acero inoxidable, relleno con una cantidad de carburo de silicio, colocando en el fondo del reactor y a la mitad una lana de cuarzo, sobre esta se colocó el catalizador.

El reactor se colocó dentro de un horno conectado a un controlador de temperatura provisto de una termocupla de Ni-Cr insertada en un termopozo ubicado en la parte superior del reactor que llega hasta el nivel del lecho catalítico y que registró la temperatura que hay en el centro del lecho; adicionalmente, el controlador posee otra termocupla del mismo material que midió la temperatura del horno. El

sistema fue alimentado con una mezcla de los gases reactivos metano y nitrógeno, controlados mediante controladores de flujo máscicos y mezclados en la línea de reacción antes de combinarse con el agua, la cual se suministró mediante una bomba perfusora.

El agua fue vaporizada mediante el calentamiento de la línea que conduce al reactor con la utilización de mantas de calentamiento a temperaturas entre 150 y 200°C. Luego del reactor hay un condensador de agua que permite la condensación y almacenamiento del agua sin reaccionar, permitiendo así que sólo los gases tengan paso hacia el cromatógrafo para las posteriores medidas y análisis con el fin de no saturar la columna de agua.

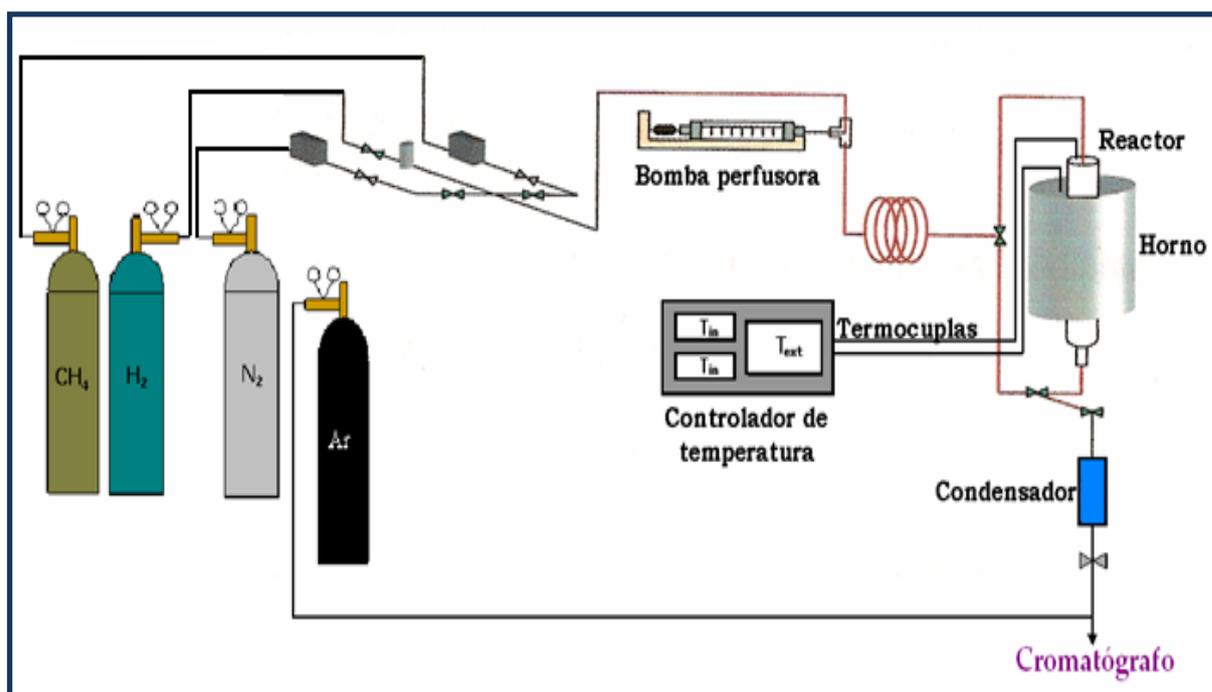


Figura 20. Unidad de reacción.

4.4.2. Método de análisis.

La corriente de la salida del reactor se analizó mediante un cromatógrafo marca Varian, modelo 3700, con argón como gas portador y provisto de un detector y dos columnas; una Paropak Q y otra Carbosieve SII, en la primera se cuantificará

el agua y en la segunda se cuantificará el hidrógeno, nitrógeno, dióxido y monóxido de carbono y metano. Los datos serán registrados en una computadora con el software Varian Star Chromatography Workstation versión 5.3. Las condiciones del cromatógrafo usadas para analizar la corriente de gases de entrada y salida serán las presentadas en la tabla 6:

Tabla 5. Condiciones del cromatógrafo.

Sensibilidad	0,05
Temperatura del detector	200°C
Temperatura de los puertos de inyección	150°C
Temperatura de las columnas	170°C
Flujo del gas de arrastre	15mL/min
Temperatura del filamento	260°C
Intensidad de corriente del filamento	66mA

4.4.3. Condiciones de reacción.

En trabajos anteriores se realizó el montaje y puesta a punto de la unidad de reacción, obteniendo como relaciones óptimas las condiciones a utilizar en este trabajo.

Tabla 6. Condiciones de reacción.

TEMPERATURA DE REACCIÓN	700°C
Tiempo de reacción	8h
Velocidad espacial	260L/g.h
Peso del catalizador	0,1g
Flujo de metano	138,5mL/min
Flujo de nitrógeno	36,8mL/min
Flujo de agua líquida	6,1mL/min
Flujo de vapor	150,7mL/min
Flujo total	326mL/min

4.4.4. Activación de catalizadores.

Los catalizadores fueron sometidos a un proceso de reducción in situ antes de la realización de cada prueba catalítica. Las condiciones fueron determinadas en función de los resultados mediante TPR.

4.4.5. Arranque de la reacción.

Una vez terminado el proceso de reducción del catalizador, se hizo pasar un flujo de N_2 a través del lecho catalítico para garantizar que no existiesen trazas de ningún otro gas (H_2 usado para el proceso de reducción del precursor), se encendieron las cintas de calentamiento para garantizar que toda la línea de reacción estuviese caliente al momento de comenzar a pasar el agua y se programó el controlador de temperatura a las condiciones de reacción (rampa de calentamiento, temperatura de reacción y tiempo de reacción). Seguidamente se abrió paso hacia el bypass y se comenzó a pasar el gas CH_4 , que junto con el N_2 se inyectaron al cromatógrafo con la finalidad de determinar la composición de la mezcla de reacción (moles de CH_4 y N_2). Una vez medidos los moles iniciales, aproximadamente 45 minutos antes de llegar a la temperatura de reacción se dio inicio al paso de agua a través de la línea de bypass, para garantizar la composición uniforme de la mezcla antes de dar inicio a la prueba catalítica. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se comenzó a pasar la mezcla de reacción por la línea del reactor, siendo este momento considerado como el inicio de la prueba catalítica.

4.4.6. Parada del sistema.

Una vez finalizada la reacción, los flujos de alimentación de metano y agua se cerraron, se aumentó el flujo de nitrógeno al máximo manteniendo las mantas de calentamiento a $200^\circ C$. Transcurrida una hora se programó el controlador de temperatura del horno para disminuir la temperatura del reactor, en una hora de $700^\circ C$ a $350^\circ C$ por un periodo de 3 horas antes de desconectar el horno.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS:

5.1.1. Análisis químico:

En la tabla 7 se presentan los valores teóricos y experimentales de la composición química de los precursores catalíticos sintetizados.

Tabla 7: Relaciones atómicas entre los metales para los precursores catalíticos sintetizados.

Precursor	Teóricos				Experimentales			
	%Ni	Ni/ (Al+Mg+Ni)	Mg/ (Al+Mg+Ni)	Al/ (Al+Mg+Ni)	%Ni	Ni/ (Al+Mg+Ni)	Mg/ (Al+Mg+Ni)	Al/ (Al+Mg+Ni)
HTNi50	38	0,38	0,38	0,25	33,0	0,37	0,38	0,25
LaNiO₃	24	---	---	---	23,4	---	---	---
NiO/Al₂O₃	10	---	---	---	14,8	---	---	---

Se observa que existe una buena relación entre los valores teóricos y los determinados experimentalmente, aunque existen pequeñas discrepancias para el porcentaje de níquel en los sólidos HTNi50 y NiO/Al₂O₃. Esta discrepancia puede atribuirse a errores cometidos durante el manejo de las muestras al realizarse el análisis químico, y para el caso de los catalizadores nanoestructurado a la hidratación parcial de la alúmina.

5.1.2. Difracción de rayos X (DRX):

Para elucidar cada uno de los difractogramas, se utilizaron los ángulos 2θ de los patrones característicos obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD PDF-2 Data Base.

La Fig. 21 muestra el patrón de difracción del precursor sintetizado tipo hidrotalcita HTNi50, en la tabla 8 se presentan los ángulos obtenidos para este sólido y los ángulos característicos del sólido puro.

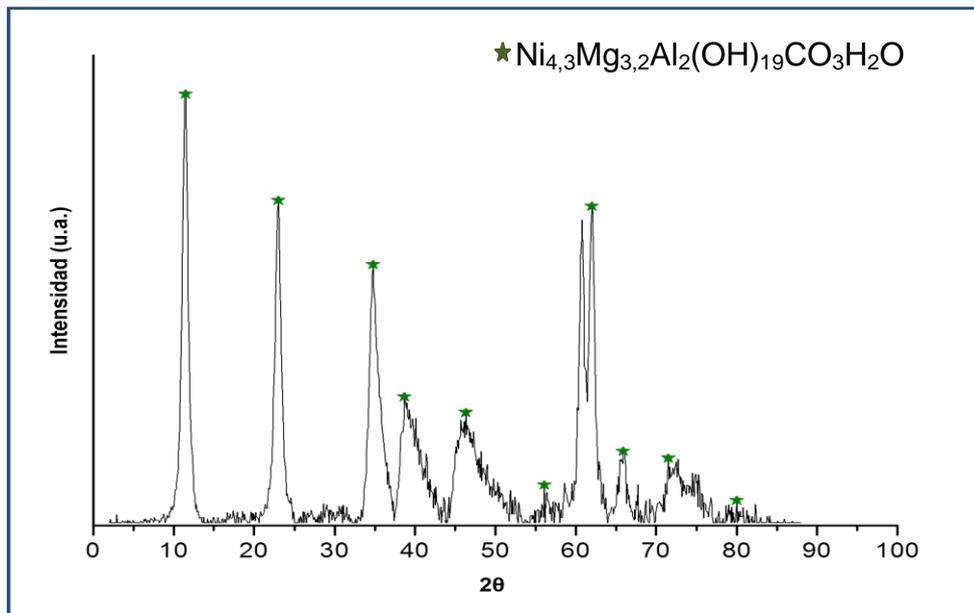


Figura 21. Difractograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado.

Tabla 8. Ángulos característicos del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado y del sólido puro.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos						
	HTNi50 sintetizado	11.4	23.0	35.6	38.7	46.2	60.8
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H ₂ O PDF-220700	11.3	22.8	34.5	38.6	46.5	60.0	61.9

Se aprecian 7 picos de reflexión más importantes, 5 agudos y simétricos y 2 anchos y asimétricos. Este patrón de difracción es característico de una fase bien cristalizada de compuestos tipo hidrotalcita, de acuerdo a la comparación llevada a cabo con datos de la ficha JCPDS-ICDD PDF-220700.

La forma que presentan los picos con intensidad más baja, a ángulos 2θ igual a $38,7^\circ$ y $46,2^\circ$ se deben a la difracción de planos que involucran a las especies de la intercapa de agua y carbonatos, la cual es desordenada [34].

La Fig. 22, muestra el patrón de difracción del precursor tipo hidrotalcita una vez calcinado, en la tabla 9 se encuentran los datos pertinentes al difractograma y los datos de los patrones a comparar, el óxido de níquel y el óxido de magnesio.

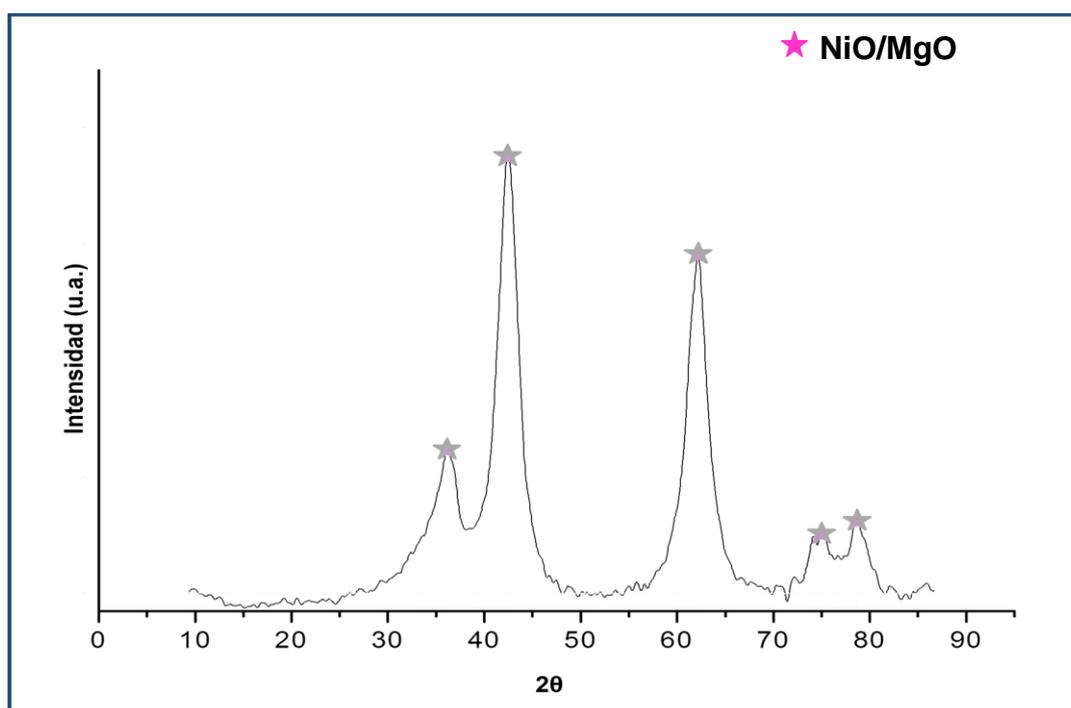


Figura 22. Difractograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado.

Tabla 9. Ángulos característicos del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado y de los patrones.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos				
HTNi50 calcinado	37.0	43.0	62.2	75.4	79.6
NiO PDF-021216	37.3	43.3	62.7	75.4	79.9
MgO PDF-011235	37.1	43.0	62.3	74.7	79.1

Con este difractograma se aprecia el cambio de estructura del precursor tipo hidrotalcita HTNi50, para formar la mezcla de óxidos de níquel y magnesio como puede verse en la tabla 10 donde los ángulos 2θ son comunes tanto al NiO como al MgO. Los óxidos de Ni y Mg, cristalizan en una estructura cúbica y puesto que sus radios iónicos son muy similares, sus señales aparecen en ángulos muy cercanos y trae como consecuencia señales comunes.

Holgado y col.^[34], reportaron para estos sólidos que las bandas correspondientes a la mezcla de óxidos son anchas debido a la baja cristalinidad inmediatamente después de la destrucción laminar del precursor y a la presencia de Al^{3+} disueltos en la estructura, coincidiendo esto también con lo reportado por Olsbye y col.^[35], quienes explican que lo ancho de las bandas se debe a la disminución del tamaño del cristal de MgO en presencia de iones Al^{3+} disueltos que inhiben el crecimiento de dicha estructura.

En la Fig. 23 se presenta el perfil de difracción correspondiente al sólido $LaNiO_3$ tipo perovskita, este posee una simetría bien definida y un elevado grado de cristalinidad.

En la tabla 10 se pueden comparar las señales obtenidas con los sólidos patrones, la difracción en los ángulos señalados son característicos de la estructura romboédrica; se observa también señales muy poco intensas, pertenecientes a la fase del óxido de níquel NiO, indicando que una fracción del níquel se ha segregado a la superficie del sólido^[36].

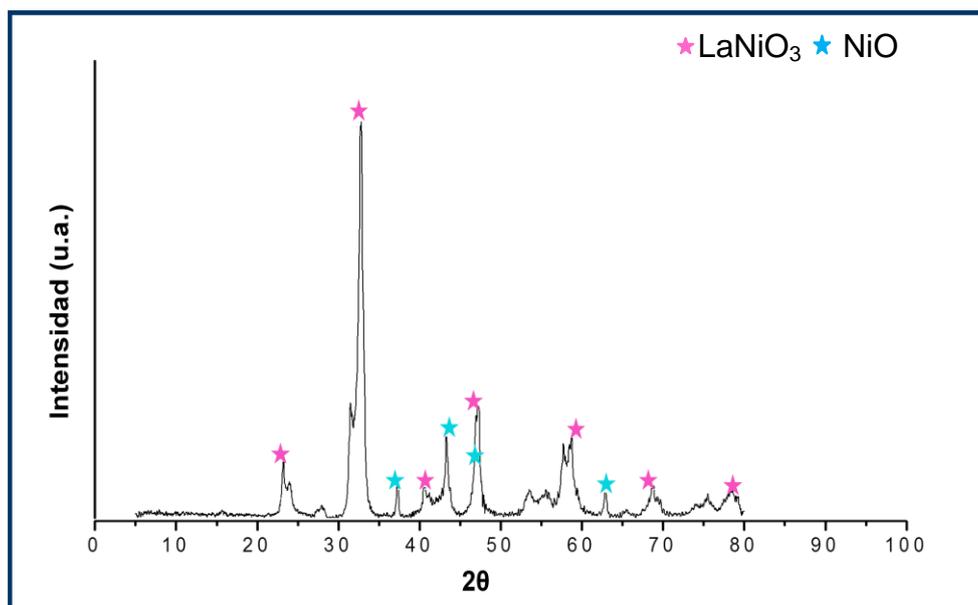


Figura 23. Difractograma del precursor tipo perovskita LaNiO₃.

Tabla 10. Ángulos característicos del precursor tipo perovskita LaNiO₃ y de los patrones.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos										
LaNiO₃ sintetizado	23.1	32.8	37.3	40.5	43.3	47.3	58.5	62.9	68.8	75.3	78.4
LaNiO₃ PDF-330711	23.1	32.8	---	40.5	---	47.3	58.5	---	68.8	---	78.4
NiO PDF-780643	---	---	37.3	---	43.3	---	---	62.7	---	75.3	---

La Fig. 24 corresponde al patrón de difracción del precursor nanoestructurado NiO/Al₂O₃. En la tabla 11 se presentan los ángulos del patrón aluminato de níquel y de la especie sintetizada.

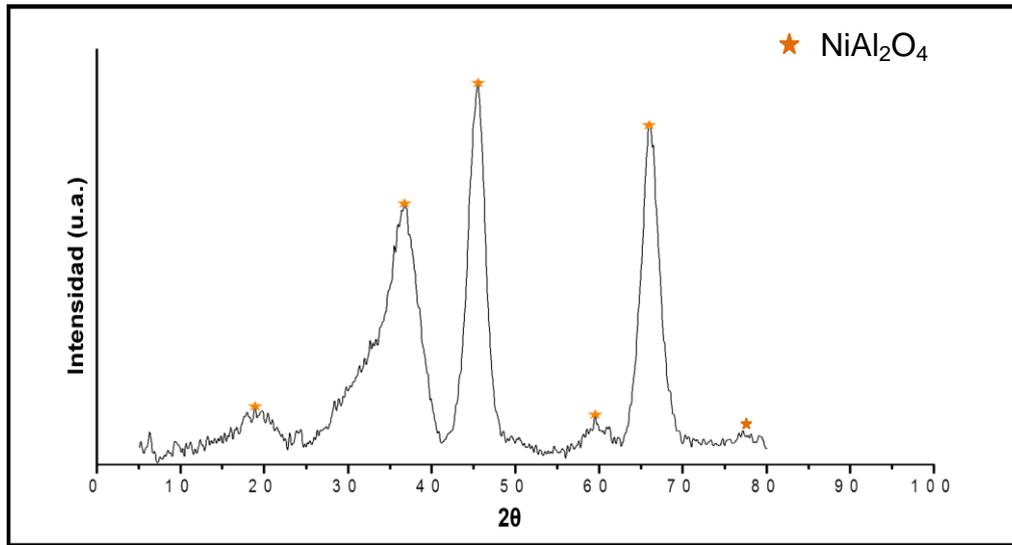


Figura 24. Difractograma del precursor nanoestructurado NiO/Al₂O₃.

Tabla 11. Ángulos característicos del precursor nanoestructurado y del sólido puro.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos						
NiO/Al ₂ O ₃	18.9	---	36.8	45.6	---	59.5	65.9
NiAl ₂ O ₄ PDF-780552	19.1	31.4	37.0	45.0	55.9	59.6	65.5

Se observa que los ángulos corresponden a la fase espinela NiAl₂O₄, producto de la fuerte interacción níquel-alúmina originada durante el proceso de calcinación del sólido. Quincoces y col.^[37]. Encontraron que temperaturas de calcinación elevadas originan interacciones metal soporte más fuerte y dan lugar a la formación de la fase aluminato de níquel.

En la tabla 12, se observa el tamaño de las partículas de los sólidos determinada mediante el uso de la ecuación de Scherrer (ecuación 26). Es importante señalar que esta ecuación proporciona un valor aproximado del tamaño de partícula, el cual debe ser corregido con un factor que depende del equipo

utilizado, sin embargo, en términos relativos nos permite comparar los tamaños obtenidos entre catalizadores estudiados.

Tabla 12. Tamaño promedio de partícula.

Precursor catalítico	Dp(nm)
Catalizador comercial	30,0
HTNi50sint.	10,0
HTNi50 cal.	2,8
NiO/Al ₂ O ₃	2,6
LaNiO ₃	13,0

Se puede observar que para todos los precursores sintetizados el tamaño de partícula es del orden de los nanómetros, siendo el tamaño en todos los sólidos menor al del catalizador comercial.

5.1.3. Área específica (B.E.T.):

En la tabla 13 se recopilan los valores del área específica, calculados mediante el método B.E.T., de los diferentes precursores catalíticos.

Tabla 13. Área superficial de los sólidos.

Precursor catalítico	Área específica (m ² /g)
HTNi50 sintetizado	93
HTNi50 calcinado	168
LaNiO ₃	3
NiO/Al ₂ O ₃	126

Se observa que el precursor tipo hidrotalcita sintetizado posee un área de 93 m²/g, característico de estas estructuras laminares, una vez calcinado el área cambia a 168 m²/g debido al cambio estructural que da lugar a la formación de la mezcla de óxidos, este valor coincide con el reportado por Vaccari y col.^[38] quienes

indican que estos sólidos poseen áreas superficiales entre 100 y 300 m²/g. En el caso del precursor tipo perovskita LaNiO₃ presenta un valor característico de estos sólidos^[20].

5.1.4. Reducción con temperatura programada.

En la Fig. 25 se muestra el perfil de RTP del sólido tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado.

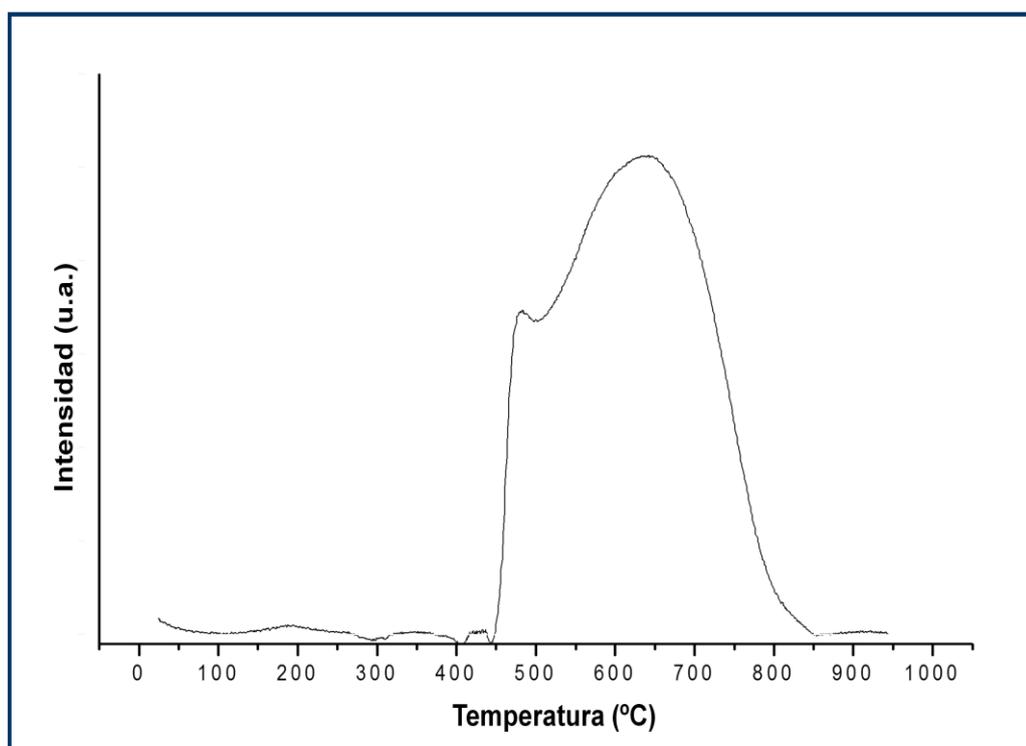


Figura. 25. Perfil de RTP del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado.

Se puede observar que el precursor tipo hidrotalcita HTNi50 se comienza a reducir a 450°C, observándose dos señales con máximos a 480°C y 643°C atribuidas a la reducción del Ni²⁺ ya que esta es la única especie reducible en este sólido. La presencia de estos dos picos puede ser el producto de la presencia de dos

especies en diferentes ambientes químicos o formando compuestos con tamaños de partículas diferentes.

El primer pico se atribuye a la especie Ni^{2+} formando un óxido de níquel libre, ya que en el perfil de RTP del NiO puro se observa un solo pico el cual además de presentar una forma muy similar tiene un máximo en 413°C . El segundo pico puede ser atribuido a especies de Ni^{2+} formando un óxido mixto Ni-Mg-Al de menor reducibilidad. En relación al hidrógeno consumido se puede observar en la tabla 16, que la cantidad experimental de consumo de hidrógeno es menor que la esperada teóricamente, lo que parece indicar que no se reduce todo el níquel presente.

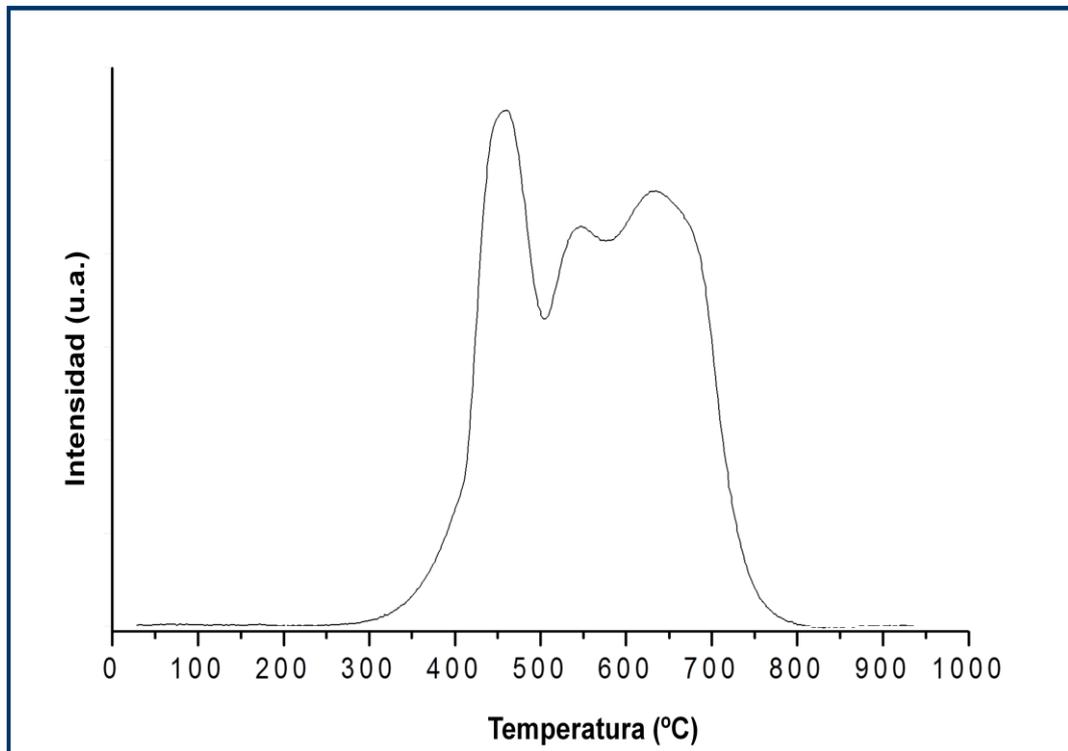
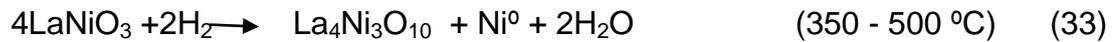


Figura 26. Perfil de RTP del precursor tipo perovskita LaNiO_3 .

En la Fig. 26 se muestra el perfil de RTP del precursor tipo perovskita LaNiO_3 . Se observan varios picos de reducción de acuerdo a lo esperado para un proceso de reducción gradual debido a la presencia de diferentes especies de níquel con diferente tamaño de partícula y a la formación de intermediarios deficientes de

oxígeno. El intervalo entre 350-500°C, corresponde a la formación de la especie $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, derivada de la reducción de Ni^{3+} , como se muestra en (ecuación 31), un segundo pico entre 500 y 580°C, que corresponde a la reducción de Ni^{2+} formando la especie La_2NiO_4 (ecuación 32), y el tercer pico encontrado entre 580-750°C, que indica la reducción de Ni^{2+} a Ni^0 de acuerdo con (ecuación 33), en concordancia con lo observado en resultados previos utilizando el análisis de DRX [39].



En la Fig. 27 se observa el perfil de reducción del precursor nanoestructurado soportado NiAl_2O_4 .

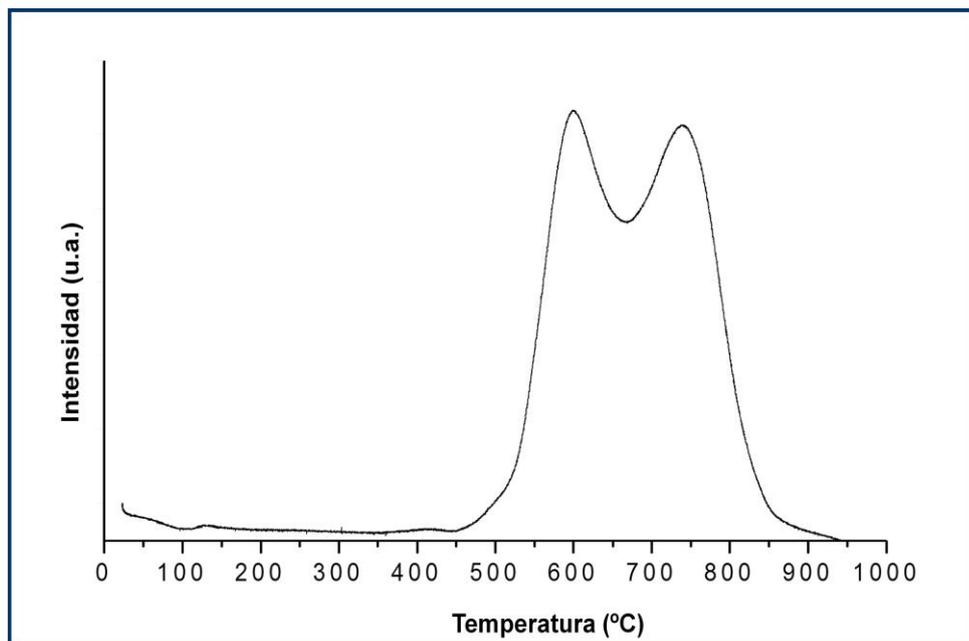


Figura 27. Perfil de RTP del precursor nanoestructurado NiAl_2O_4 .

En la Fig. 27 se presentan dos señales de reducción con máximos de consumo de hidrógeno a 660°C y 760°C, estos resultados concuerdan con lo observado por DRX donde mediante esta técnica se evidencia la presencia NiO y de la especie espinela aluminato de níquel, NiAl_2O_4 . La estabilidad del aluminato, se

debe a la fuerte interacción del níquel con el soporte, esto se evidencia por la mayor temperatura de reducción.

La tabla 14 corresponde a las temperaturas y consumo de hidrógeno de los picos de reducción de los precursores catalíticos.

Tabla 14. Temperaturas y consumos de hidrógeno de los picos de reducción de los catalizadores.

Precursor	Temperatura máxima (°C)			Consumo ^{exp} H ₂ (μmol/g _{cat})	Consumo ^{teo} H ₂ (μmol/g _{cat})	%Reducibilidad
HTNi50	678			3899,3	5622,4	71
LaNiO ₃	461	547	633	4071,7	4072,0	100
NiAl ₂ O ₄	660	760		2436,4	1884,7	77

Se puede observar que, los precursores tipo hidrotalcita HTNi50 y nanoestructurado NiAl₂O₄, no se reducen completamente, esto puede atribuirse a la fuerte interacción de la fase activa con el soporte.

5.1.5. Análisis Termogravimétrico-Termodiferencial (ATG-ATD):

Los sólidos sintetizados, fueron estudiados por análisis termogravimétrico-termodiferencial ATG-ATD. La Fig. 28, corresponde al Termograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado antes de ser sometido al proceso de calcinación

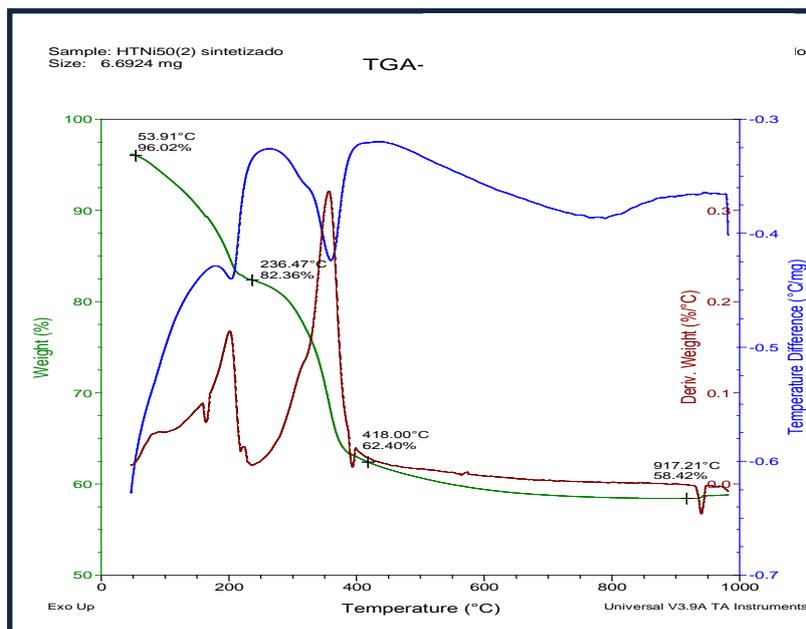


Figura 28. Termograma del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 sintetizado.

Se observan dos pérdidas de peso consecutivas, la primera entre 54-240°C, la cual es atribuida a la remoción de agua de la intercapa de la estructura laminar de éste sólido y una segunda pérdida que ocurre entre 240-420°C, debido a la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos para dar dióxido de carbono.

Con las asignaciones establecidas se puede predecir teóricamente la fórmula estructural obtenida:

Primera pérdida de peso teórica:



Segunda pérdida de peso teórica:



El análisis termodiferencial nos permite indicar que las pérdidas están asociadas a procesos endotérmicos. Con los resultados obtenidos del termograma, se comparan las pérdidas de peso teóricas y experimentales.

En la tabla 15 se puede observar que el porcentaje teórico para la primera pérdida de peso es menor que el obtenido experimentalmente, lo cual puede ser atribuido de la presencia de una mayor cantidad de agua que la indicada por la fórmula molecular de los compuestos, proveniente de la adsorción de humedad del ambiente o también por el comienzo de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos.

Tabla 15. Pérdidas de peso del precursor tipo hidrotalcita HTNi50

Sólido	% Pérdida teórica			%Pérdida experimental		
	Primera	Segunda	Total	Primera	Segunda	Total
HTNi50	10	30	40	14	24	38

Se observa que para la segunda pérdida el porcentaje teórico es mayor que el experimental lo cual puede ser consecuencia de que el inicio de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos de la intercapa ocurre a la misma temperatura que la pérdida de agua. Con este análisis se determinó que la temperatura adecuada para calcinar el precursor fue a 450°C.

La Fig. 29 corresponde al termograma del precursor nanoestructurado soportado Ni(en)/Al₂O₃, una vez sintetizado sin ser sometido al proceso de calcinación.

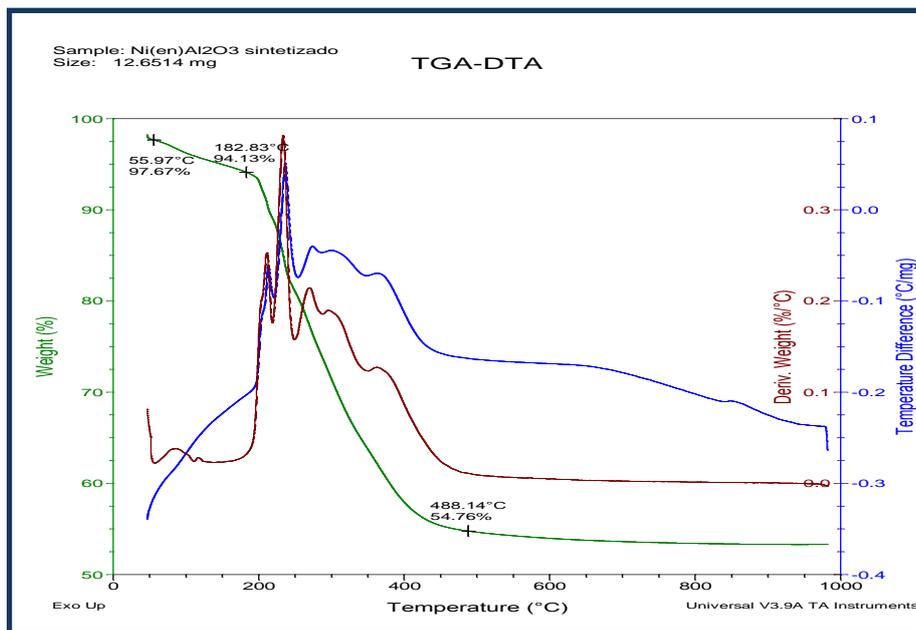


Figura 29. Termograma del precursor Ni(en)/Al₂O₃.

Se observan pérdidas consecutivas de peso con variaciones, que pueden ser atribuidas a vibraciones en la balanza del equipo ya que la reacción es muy exotérmica. Las pérdidas se atribuyen al proceso de desorción de agua y a la eliminación de la etilendiamina presente en la muestra.

5.1.5.1. Determinación de la cantidad de carbón mediante ATG:

Para cuantificar la cantidad de carbón formada durante la reacción, es necesario acoplar los resultados de dos termogramas: i) Uno que cuantifique la ganancia de peso experimentada al oxidar al Ni⁰ y ii) Uno que cuantifique la pérdida de peso obtenida al eliminar el carbón como CO₂. Las Figs. 30 y 31 corresponden al sólido tipo hidrotalcita reducido y después de reacción.

La cantidad de carbón formada durante una reacción, comúnmente está relacionada con dos reacciones, la reacción de Boudouard (reacción 19) y la reacción de descomposición de metano (reacción 20).

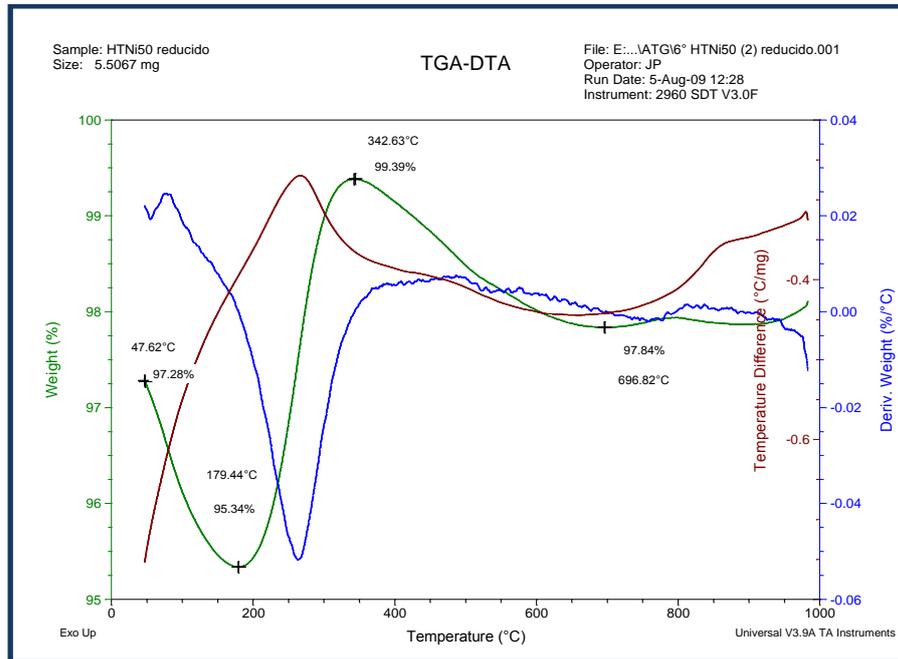


Figura 30. Termograma del precursor tipo hidrotalcita reducido.

La Fig. 30 corresponde al ATG-ATD del precursor tipo hidrotalcita reducido, en la curva correspondiente al ATG del catalizador se puede apreciar una pérdida de peso de 1,92% aproximadamente, que ocurre entre 48 °C y 180 °C y se atribuye a la pérdida de agua adsorbida del ambiente. Luego de esta pérdida ocurre una ganancia de peso de 4,04%, que ocurre entre 180°C y 316°C, atribuible al proceso de oxidación de las partículas metálicas de la fase activa y corresponde a un proceso ligeramente exotérmico como puede observarse en la curva de ATD.

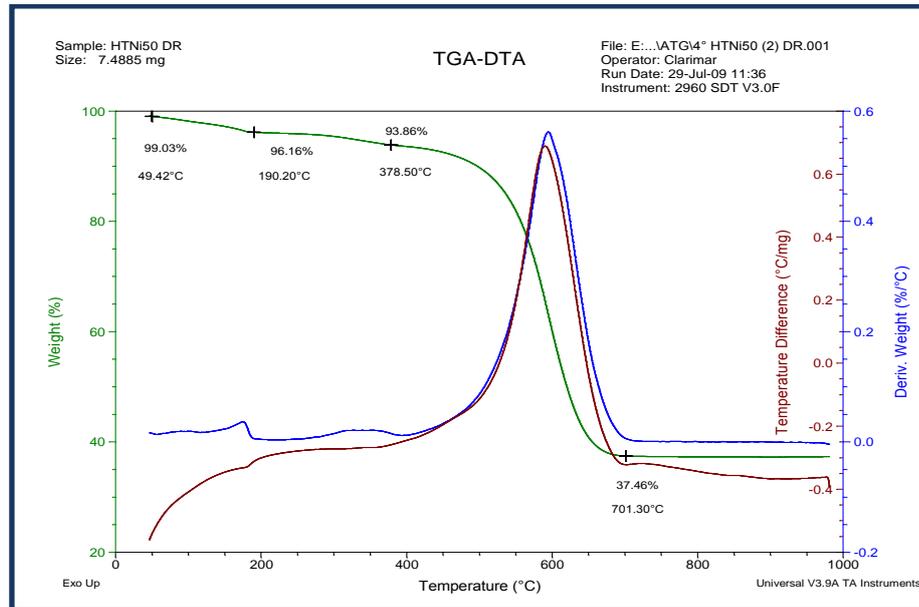


Figura 31. Termograma del precursor tipo hidrotalcita después de reacción.

El ATG mostrado en la Fig. 31 presenta como primer proceso, una ligera pérdida de peso de 2,16% que se atribuye a la desorción del agua adsorbida del ambiente, luego experimenta una leve ganancia de 0,42% entre 316 °C y 411 °C que se atribuye a la desactivación de la fase activa y un último proceso de pérdida gradual de peso que corresponde al 31% y ocurre entre 411 °C y 702 °C y se atribuyen a la oxidación del carbón formado durante la reacción. Esta última pérdida de peso es la más representativa y está asociada a un proceso exotérmico como se puede ver en la curva de ATD de la Fig. 30.

En la tabla 16, se muestran los resultados correspondientes a la cantidad de carbón generado durante las reacciones, calculados a partir de termogramas realizados a los sólidos reducidos y después de reacción utilizando la ecuación (32).

Tabla 16. Cantidad de carbón generado con los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Cantidad de carbón (g carbón/g catalizador)
HTNi50	0,51
LaNiO ₃	1,05
NiAl ₂ O ₄	0,48

Se puede observar que los catalizadores que forman menos cantidad de carbón, son el HTNi50 y NiAl₂O₄, ambos catalizadores forman la mitad de carbón con respecto al carbón formado por el precursor tipo perovskita.

5.2. SISTEMA CATALÍTICO ESTRUCTURADO:

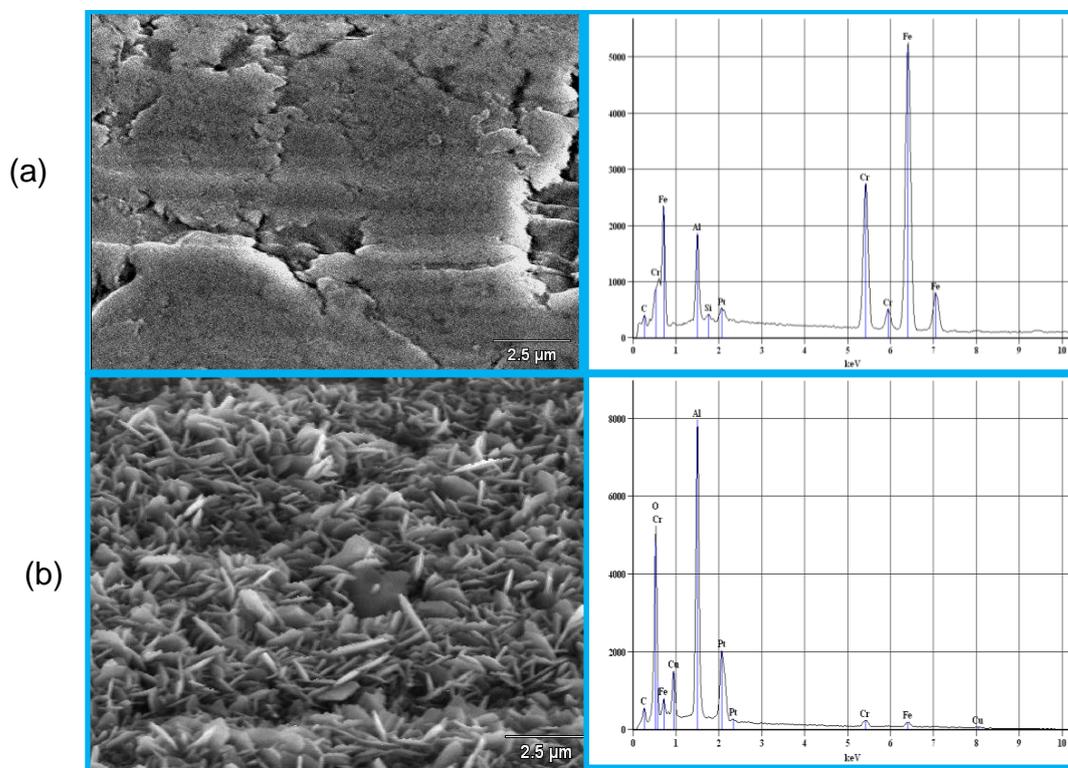
Durante el proceso de preparación de un sistema catalítico estructurado, se deben considerar todos los aspectos que están involucrados mencionados en el anteriormente, los precursores catalítico utilizados fueron los que presentaron la mayor afinidad química con la aleación, a continuación se presentan los resultados obtenidos que conforman el proceso de preparación.

5.2.1. Pretratamiento de la superficie metálica.

Los dos parámetros fundamentales que deben ser controlados rigurosamente para lograr obtener “whiskers” de alúmina (α -Al₂O₃ Corindón) sobre la superficie metálica, son el lavado y la temperatura, en esta investigación se mantuvo fijo el valor de la temperatura.

5.2.1.1. Acondicionamiento previo.

Se realizó un seguimiento por MEB a la aleación para evaluar el comportamiento del material sometido a lavado con ultrasonido. En la Fig. 32 se muestran los resultados obtenidos para la placa antes y después del tratamiento térmico.



Potencial de aceleración 20kV, Magnificación x8,00K

Figura 32. Micrografías SEM y EDX de la Placa FeCrAlloy®. (a) Antes (b) Después del tratamiento térmico.

Se observa que la superficie de la placa es irregular, con grietas y con zonas claras y oscuras ordenadas horizontalmente, atribuible a una característica intrínseca del material, producto del corte de la cuchilla durante su fabricación. Se observa claramente como es el material antes de sufrir un cambio morfológico por acción de la temperatura y la formación de “whiskers” de alúmina sobre la superficie.

En la tabla 17 se muestran los valores del contenido de los elementos de la placa antes y después del tratamiento observándose el incremento del contenido de aluminio en la superficie después del tratamiento.

Tabla 17. Análisis por EDX de la placa de FeCrAlloy® antes y después del tratamiento térmico.

Elemento	% Peso Antes T.T.	% Peso Después T.T.
Al	6,43	53,79
Cr	21,54	15,73
Fe	71,32	30,47
Total	100,00	100,00

No se encontraron diferencias significativas en cuanto al lavado simple y el lavado en ultrasonido, lo que permite escoger el lavado en ultrasonido ya que facilita la manipulación. Las Micrografías correspondientes a estas pruebas se muestran en el apéndice.

Con fines comparativos, se evaluó la superficie metálica antes y después de tratamiento térmico por interferometría*. Las Fig. 33 y 34, muestran las imágenes obtenidas con esta técnica.

En la imagen en 3D, se aprecia, cómo cambia la superficie, observándose la formación de “whiskers”. Sin embargo, es importante destacar que esta observación no es concluyente ya que si el lavado y el tratamiento térmico no son adecuados, podrían observarse formaciones de conglomerados de hierro y cromo, que pudiesen ser confundidos con “whiskers” de alúmina. En todos los casos evaluados se observó la presencia de dichos conglomerados, esto quizás pueda deberse a algún efecto causado por acción de la temperatura, ya que las muestras con lavado simple también presentaron estas formaciones.

*Una descripción breve de la técnica se muestra en el apéndice

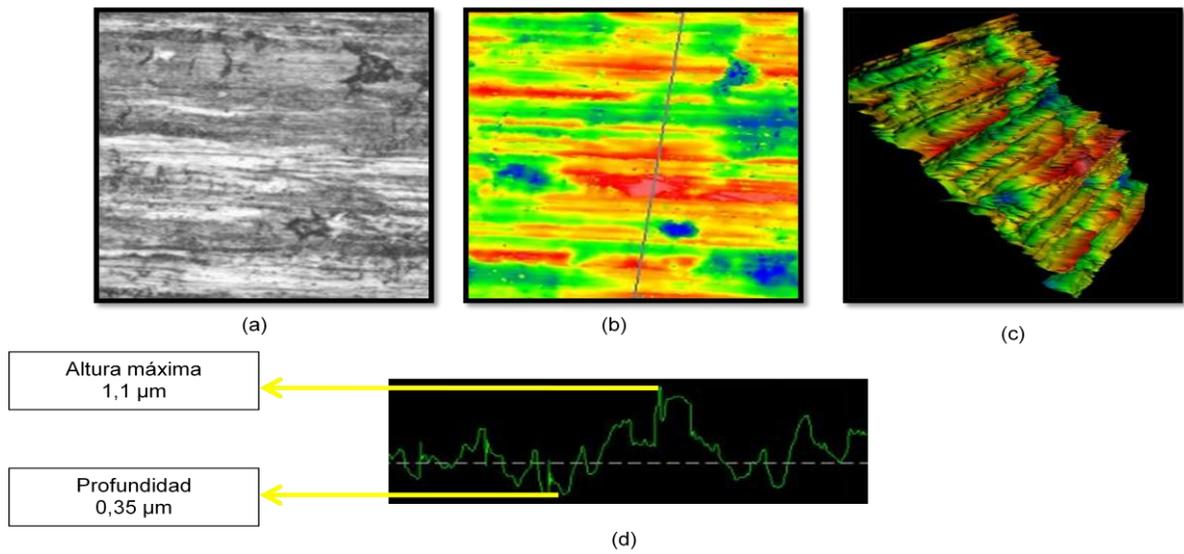


Figura 33. Placa sin tratamiento térmico. (a) y (b) Mapa de intensidad de la superficie. (c) Modelo 3D de la superficie. (d) Perfil de superficie, altura máxima zona rosada y profundidad zona verde.

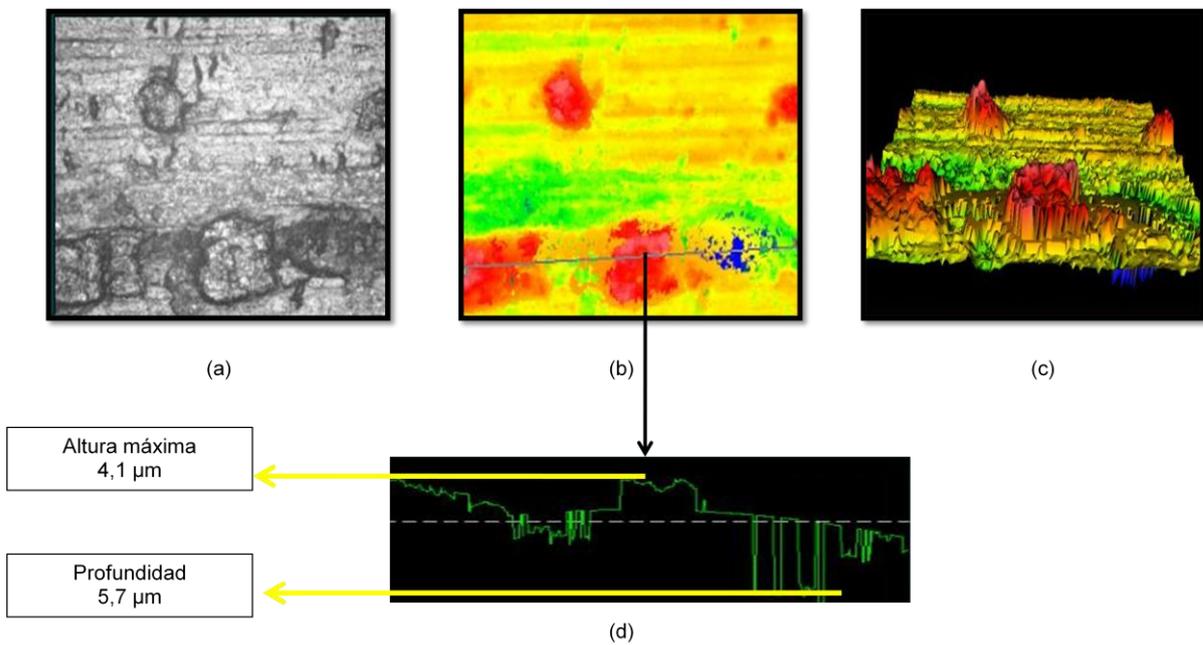


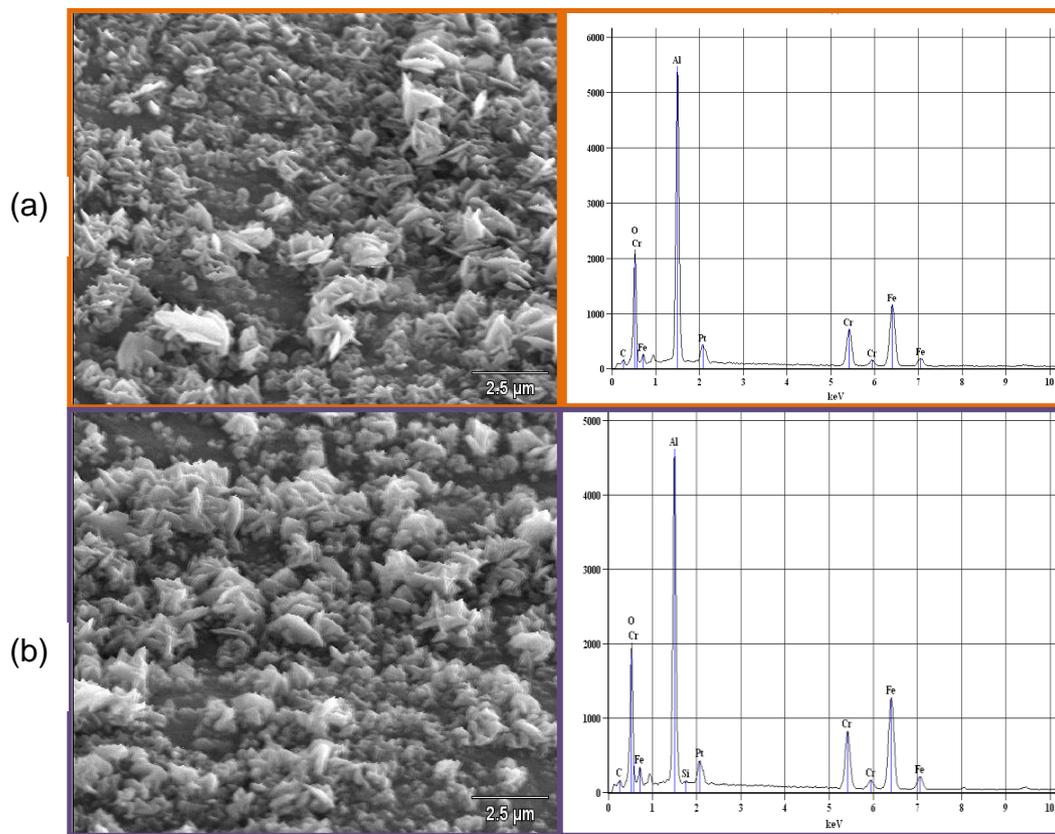
Figura 34. Placa con LUS (1) (a) y (b) Mapa de intensidad de la superficie. (c) Modelo 3D de la superficie. (d) Perfil de superficie altura máxima zona rosada y profundidad zona verde.

El mapa de la intensidad de la superficie puede ser comparado con la imagen obtenida a un aumento x8,00K de la placa sin tratamiento térmico, porque se

observa claramente que la muestra presenta forma de canales. Si se realiza un análisis en la zona exacta utilizando estas dos técnicas, podrían compararse.

5.2.1.2. Pasivación de la superficie metálica.

La Fig. 35, corresponde a las placas sometidas tratamientos ácidos y calcinación.



Potencial de aceleración 20kV, Magnificación x8,00K

Figura 35. Micrografías SEM y EDX de la Placa FeCrAlloy® pasivadas (a) HCl-HNO₃ (b) HNO₃

Se observa que la cantidad y calidad de los “whiskers” de alúmina, es pobre con respecto a lo observado al lavado con ultrasonido (fig. 32). En la tabla 18, se aprecia el contenido de aluminio en la superficie, se observa que la pasivación con ácido nítrico es menos eficiente.

Tabla 18. Análisis por EDX de la placa de FeCrAlloy® pasivadas.

Elemento	% Peso HCl-HNO ₃	% Peso HNO ₃
Al	42,05	35,99
Cr	16,05	17,81
Fe	41,45	45,43
Total	100,00	100,00

Entre los factores que pueden afectar el crecimiento de los “whiskers” de alúmina, hay que señalar los siguientes: una mala manipulación que pudiese contaminar la muestra con grasa sobre la superficie, presencia de elementos como silicio, calcio, magnesio, itrio, etc., que inhiben la difusión del aluminio a la superficie. Adicionalmente cabe señalar la influencia de la distribución del flujo de aire en la mufla, la forma como se coloca la lámina dentro de la mufla también influye, ya que si esta se coloca sobre las paredes puede contaminarse con residuos presentes en la mufla, para evitar eso se utiliza el porta muestra.

Para determinar si la causa de la falta de crecimiento de “whiskers” es atribuida a los elementos mencionados, hay que evaluar el contenido químico de la muestra por ICP. Para determinar si la ausencia se debe a flujo de aire, se deben realizar ensayos y hacer un seguimiento por MEB. Por último la temperatura dentro de la mufla puede que este influyendo, para mejorar el control de temperatura se debe colocar otra termocupla que llegue al fondo de la mufla y poder determinar si hay uniformidad en el calentamiento.

Las variables experimentales que han sido evaluadas en función de la calidad del recubrimiento catalítico de soportes estructurados durante la etapa del proceso de preparación de catalizadores se sustentan en el estudio de la influencia ejercida por cada una de los siguientes parámetros:

5.2.2. Condiciones de preparación del suspensión catalítica.

Para realizar la suspensión catalítica, se realizaron ensayos con los tres precursores, el que presentó la mayor afinidad química fue el NiAl_2O_4 , seguido del precursor tipo hidrotalcita HTNi50 calcinado. Las láminas de FeCrAlloy probadas en la síntesis del precursor tipo perovskita LaNiO_3 , no mostraron adherencia con la técnica utilizada.

Es importante comenzar con tamaño de partícula del material adecuado para lograr una buena dispersión y tener un control inicial, porque de esto dependen los días de agitación, los precursores calcinados fueron pulverizados, y llevados a un tamaño de grano menor o igual a $45\mu\text{m}$, para la preparación inicial de la suspensión. Se determinó el tamaño del grano del precursor nanoestructurado por la técnica de difracción laser los datos se muestran en el apéndice.

Con la finalidad de encontrar la concentración adecuada para lograr el recubrimiento de las placas se realizó un estudio de la concentración de la suspensión, observando la apariencia de la misma, para lograr obtener una consistencia viscosa similar a pintura. La observaciones realizadas para el precursor nanoestructurado se muestran en la tabla 19, para el precursor tipo hidrotalcita se muestran en la tabla 20

Tabla 19. Observaciones realizadas para diferentes valores de concentración de la dispersión catalítica NiAl_2O_4 .

Concentración % ^P / _P	Observaciones
40	Muy densa
30	Consistente
25	Diluida
20	Muy diluida

Tabla 20. Observaciones realizadas para diferentes valores de concentración de la dispersión catalítica HTNi50.

Concentración % ^P / _p	Observaciones
25	Muy densa
15	Densa
12,5	Consistente
10	Muy diluida

5.2.2.1. Propiedad física de la suspensión catalítica.

Una vez determinadas las concentraciones adecuadas, se realizó el seguimiento de viscosidad en función del tiempo a la suspensión al 30% del precursor nanoestructurado. La Fig. 35 corresponde al estudio de la viscosidad en función del tiempo para la suspensión.

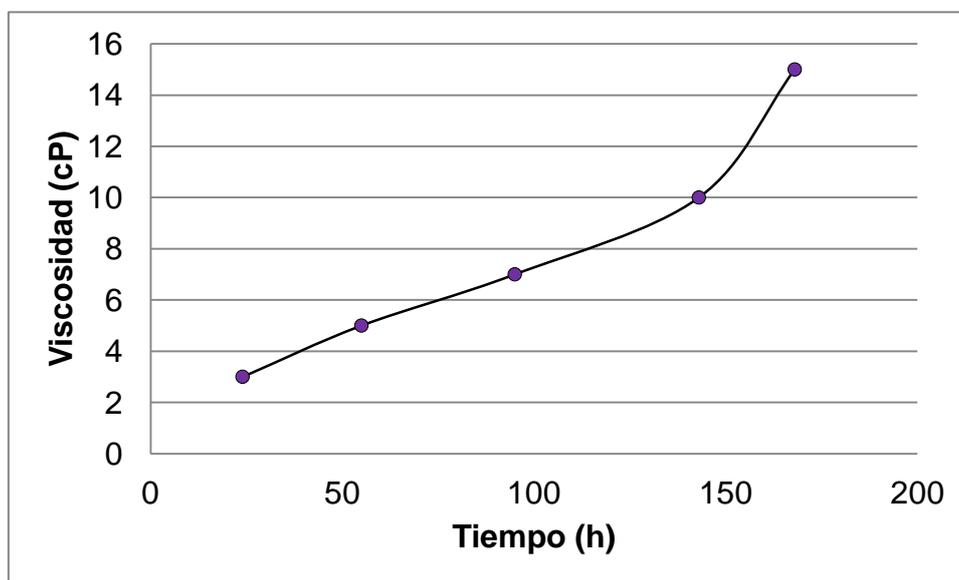


Fig. 35. Variación de la viscosidad en función del tiempo de agitación.

Con la finalidad de obtener una dispersión catalíticaviscosa con apariencia de pintura, y que fuese estable en el tiempo necesario para hacer los recubrimientos, se determinó el tiempo de agitación, este fue de 168h continuas.

La Fig. 36. Muestra como la viscosidad de la suspensión disminuye a medida que se aumenta la tasa de corte, hasta llegar a una región comprendida entre 200 y 264s⁻¹, donde el valor de viscosidad de hace constante (valor mínimo de viscosidad), este corresponde al valor reportado.

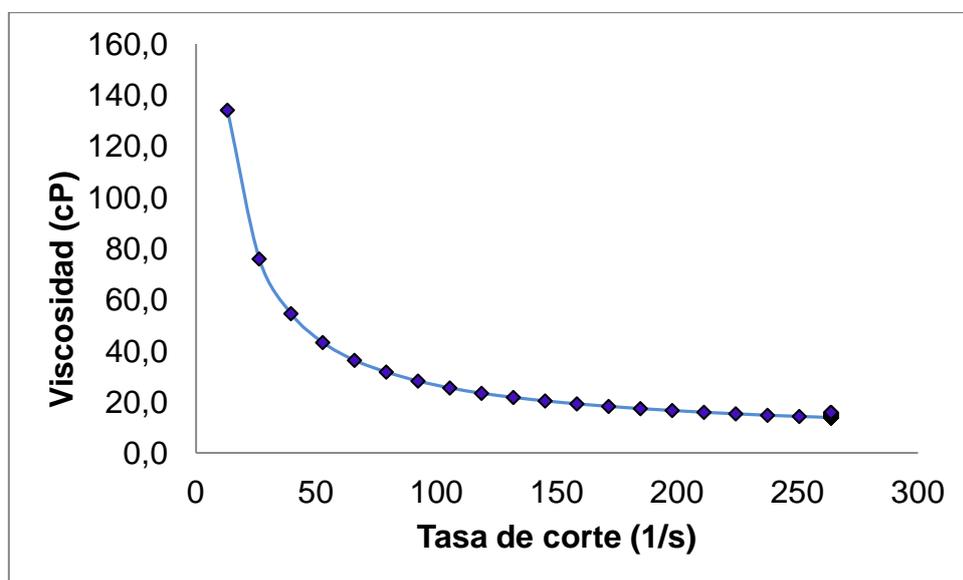


Figura 36. Reograma del fluido en términos de viscosidad relativa en función de la tasa de corte.

En la tabla 33 se presentan las condiciones adecuadas encontradas para hacer el revestimiento de la placa metálica, la suspensión de NiAl₂O₄ es muy estable inclusive al transcurrir 24h, ya que el tiempo de agitación es muy grande, lo permite obtener granos pequeños suspendidos, sin embargo la suspensión del precursor tipo hidrotalcita HTNi50, contiene granos más grandes debido al bajo tiempo de agitación, por lo tanto el tiempo de estabilidad es menor, media hora. Se determinó el diámetro de partícula de la suspensión del precursor NiAl₂O₄.

Tabla 21. Proporción de mezcla de los componentes de la dispersión catalítica de NiAl_2O_4 .

Componentes de la dispersión catalítica	Precursor NiAl_2O_4	Precursor HTNi50	Viscosidad (cP)	Dp (nm)	Estabilidad (h)
Concentración % ^P / _P	30	12,5	15	84,7	24
Tiempo de agitación (h)	168	72	7	ND	0,5

5.2.3. Condiciones de deposición catalítica (“Washcoating”) de un soporte estructurado.

El precursor nanoestructurado NiAl_2O_4 , fue estructurado en placas metálicas, el precursor tipo hidrotalcita HTNi50 fue estructurado con un monolito de prueba.

Es muy importante controlar la velocidad de inmersión y retiro de sustratos metálicos. (“*dip-coating*”), ya que la reproducibilidad de la técnica depende de este factor, en cuanto a la homogeneidad. Es importante controlar sólo la velocidad de retiro cuando se trabaja con placas, en el caso de monolitos, la velocidad de inmersión es importante, porque deben de llenarse todos los canales internos.

En el caso de las placas la por gravedad, la eliminación del exceso de solución catalítica en los sustratos metálicos, era extraída con cuidado con un capilar, ya que se formaba una gota gruesa que al secarse ocasionaba pérdidas del material. Para el caso del monolito se encontró una velocidad de centrifugado adecuada de 150RPM durante 15 seg. En el caso del monolito esto no ocurre, ya que con la velocidad de centrifugado aplicada se retira todo el excedente quedando homogénea la superficie.

En cuanto a las deposiciones múltiples, las placas metálicas con una sola inmersión es suficiente, ya que la carga está relacionada directamente con la eliminación del exceso del material catalítico, si se realizan dos o tres deposiciones sobre la placa metálica trae como consecuencia pérdida del material depositado,

atribuido al exceso de carga, esta contiene mayor carga que el monolito, para este caso se realizaron 7 deposiciones.

Las otras variable que también está relacionadas directamente con la calidad del recubrimiento son la temperatura de secado y el tiempo, en el caso de las placas si se realiza el secado a 60°C, 70°C y 80°C es muy violento, por lo tanto se dejó a temperatura ambiente por 24h y luego se secó a 80°C por 20 min.

Para el caso del monolito se utilizaron las condiciones reportadas^[27], esto fue a 80°C por 20 minutos entre cada inmersión. Así mismo la temperatura de calcinación, es uno de os factores principales, para poder lograr la adherencia entre el material catalítico y la estructura metálica.

Finalmente una vez realizado todo el proceso, se realiza la prueba de adherencia por baño ultrasonido, los resultados de todos estos parámetros manejados se muestran en la tabla 34.

Tabla 22. Condiciones de deposición utilizadas.

Tipo de estructura	Placa	Monolito
Precursor	NiAl ₂ O ₄	HTNi50
Velocidad de inmersión	0,1cm/seg	3cm/min
Tiempo de inmersión	15s	30s
Velocidad de retiro	0,1cm/seg	3cm/min
Eliminación del exceso del material catalítico	Gravedad	Centrifugado 150RPM 15s
Deposiciones múltiples	1 capa	7 capas
Temperatura de secado	Ambiente	80°C
Tiempo de secado	24h	20 min
Temperatura de calcinación	500°C	500°C
Tiempo	4h	4h
Carga	4mg/cm ²	ND*
%Adherencia	99	ND

ND* No se determinó.

5.3. PRUEBAS CATALÍTICAS:

5.3.1. Puesta a punto y funcionamiento del sistema catalítico.

En investigaciones previas a este trabajo experimental se realizó la puesta a punto del sistema de reformado con vapor y se establecieron las condiciones experimentales de reacción, tales como temperatura de reacción, velocidad espacial, flujo y relaciones molares de los gases de alimentación. Igualmente, se establecieron las condiciones del análisis cromatográfico las cuales se muestran en el capítulo de metodología experimental (capítulo 4). Las curvas de calibración correspondientes a estas mediciones se muestran en el apéndice.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de acero descrito en el capítulo de metodología experimental. Se realizaron pruebas en blanco bajo las condiciones de reacción a fin de determinar las posibles interferencias del acero, del carburo de silicio y de las láminas de FeCrAlloy. En la tabla 23 se muestran los resultados de los blancos realizados

Los valores de conversión de metano obtenidos para los dos blancos es un promedio de las conversiones obtenidas para cada prueba durante 5 horas.

Tabla 23. Blancos realizados al reactor de acero y a la lámina metálica.

Prueba	% Conversión CH ₄	ΔT °C	Peso (mg)
BLANCO I	1	32	---
BLANCO CON FECRALLOY I	3	21	602,2

$T_R = 700\text{ °C}$, $V_e = 260\text{ L/h.g}$, $F_t = 326\text{ mL/min}$, $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$

Para poner a punto el sistema de reacción, se estudió la actividad catalítica del catalizador comercial para reformación de metano con vapor y se compara con este mismo catalizador evaluado anteriormente en el mismo equipo [26].

Los resultados de conversión de metano en función del tiempo para este catalizador se presentan en la Fig. 37.

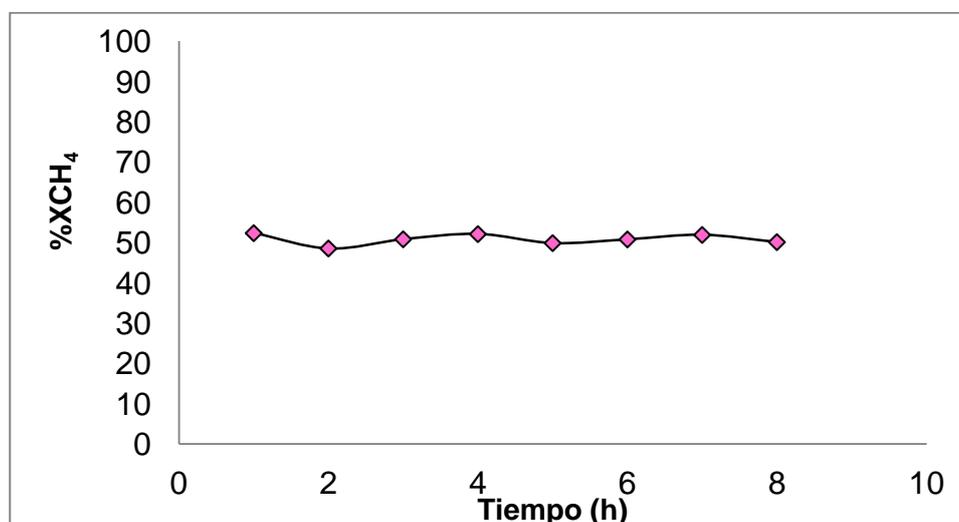


Figura 37. Conversión de metano para el catalizador comercial.

$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $V_e = 260\text{ L/h.g}$, $F_T = 326\text{ mL/min}$, $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$.

Se observa que la conversión permanece constante, durante las 8 horas de reacción, alcanzando el 51% de conversión, en la tabla 24 se resume el comportamiento catalítico de este sólido en el reformado de metano con vapor. Se incluyen los resultados reportados con anterioridad [26].

Tabla 24. Comportamiento catalítico del catalizador comercial.

Catalizador	$\Delta T\text{ }^\circ\text{C}$	%XCH ₄	$\eta_{\text{H}_2\text{O}}/\eta_{\text{CH}_4\text{c}}$	$\eta_{\text{H}_2}/\eta_{\text{CH}_4(\text{c})}$	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+CO ₂)
Comercial ^a	70	51	1,7	3,7	4,3	3,2
Comercial ^b	---	37	1,9	3,9	4,9	3,3

^a Resultados de este trabajo, ^b Resultados de Córdova y col^[26].

$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $V_e = 260\text{ L/h.g}$, $F_T = 326\text{ mL/min}$, $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$.

La producción de gas de síntesis a partir de el reformado de metano con vapor, presenta las relaciones estequiométricas mostradas en la tabla 25.



Tabla 25. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de RMV.

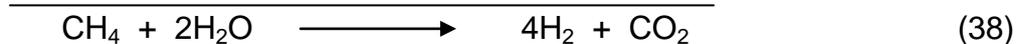
Relación estequiométrica	RMV
$(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4)_c$	1
H_2/CH_4_c	3
H_2/CO	3
$\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$	3

Sí se comparan las relaciones molares obtenidas para el catalizador comercial ubicadas en la tabla 24 y las relaciones molares teóricas presentadas en la tabla 25, se hace evidente existen otras. Se observa claramente en las relaciones H_2/CH_4_c , H_2/CO y $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ de la tabla 24, que se producen cantidades adicionales de H_2 y CO_2 .

Una reacción secundaria que generalmente ocurre en el proceso de RMV y que da lugar a la producción de H_2 y CO_2 , es la reacción de desplazamiento de gas agua (RDGA) (ecuación 20).



La ecuación 38 corresponde al resultado de la combinación de las reacciones 19 y 20.



Las relaciones estequiométricas teóricas obtenidas para las reacciones simples y la reacción producto de esta combinación se presentan en la tabla 26.

Tabla 26. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de RMV, RDGA y combinación de ambas reacciones.

Relación estequiométrica	RMV	RMV + RDGA	Rango
$(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4)_c$	1	2	1 – 2
H_2/CH_4_c	3	4	3 – 4
H_2/CO	3	∞	3 - ∞
$\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$	3	4	3 – 4

Observando nuevamente los valores experimentales obtenidos para las relaciones molares mostrada en la tabla 24 y comparándolos con las relaciones teóricas resultantes de la combinación de las reacciones 19 y 20, se pone de manifiesto que ambas reacciones ocurren durante la reacción.

Por otra parte, en base a los valores reportados de conversión de metano y relaciones molares en la tabla 24, se puede decir que las diferencias existentes entre los resultados obtenidos en este trabajo y en el trabajo anterior para el catalizador estudiado se pueden atribuir a las variaciones en el tamaño del grano, ya que el utilizado en este trabajo fue menor o igual a 0,5mm, sin embargo las relaciones molares obtenidas no difieren significativamente. Los resultados de los blancos realizados sugieren que la utilización del reactor de acero no produce un efecto pronunciado y negativo en la reacción de reformado de metano con vapor y asimismo indica que el equipo se encontraba en las condiciones adecuadas para llevar a cabo las pruebas catalíticas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas para los catalizadores preparados.

5.3.2. Catalizadores en polvo:

En la Fig. 41, se muestran las conversiones de metano en función del tiempo de reacción para los sólidos sintetizados en polvo.

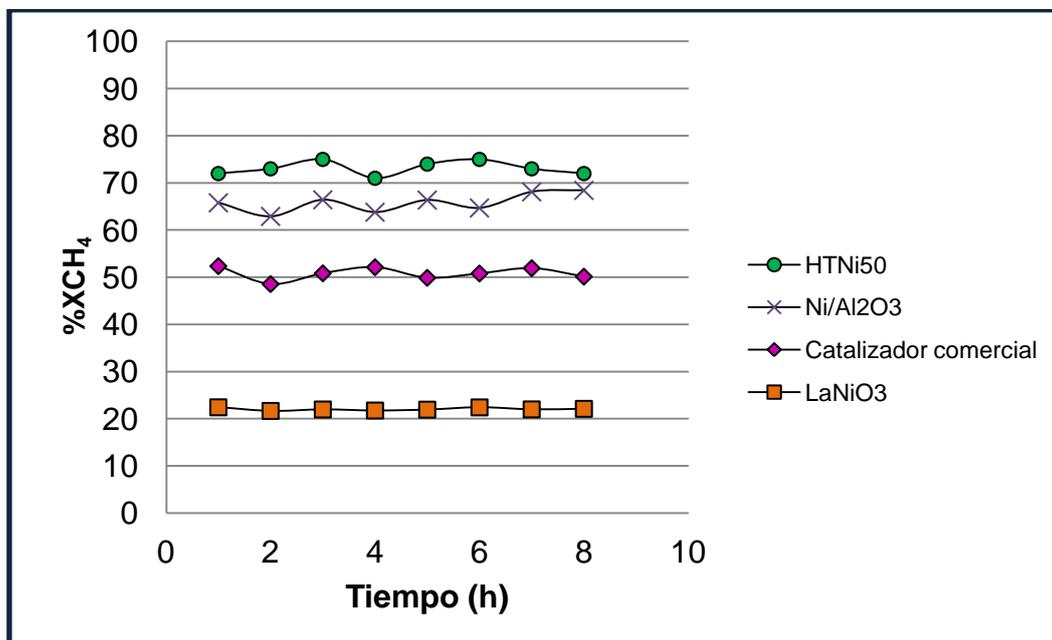
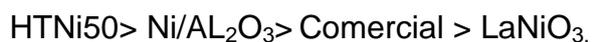


Figura 38. Conversión de metano para los catalizadores en polvo.

($T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $V_e = 260\text{ L/h.g}$, $F_T = 326\text{ mL/min}$, $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$)

Se puede observar que todos los catalizadores son estables durante las 8 horas estudiadas, siendo el catalizador tipo hidrotalcita HTNi50 el más activo, observándose el siguiente orden:



El comportamiento catalítico, en todos casos sugiere que ocurre la reacción de desplazamiento de gas de agua en pequeña proporción para los tres primeros. Sin embargo, las relaciones H_2/CO es mayor para el catalizador proveniente del precursor tipo perovskita, lo que indica que existe una alta contribución de la reacción de desplazamiento gas-agua.

Los resultados del comportamiento catalítico, se muestran en la tabla 27.

Tabla 27. Comportamiento catalítico de los catalizadores en polvo.

Catalizador	ΔT	%XCH ₄	η_{H_2O}/η_{CH_4C}	$\eta_{H_2}/\eta_{CH_4(c)}$	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+CO ₂)
HTNi50	81	73	1,4	3,4	3,8	3,0
Ni/Al ₂ O ₃	70	66	1,3	3,3	3,9	3,1
Comercial	70	51	1,7	3,7	4,3	3,2
LaNiO ₃	60	22	2,1	4,1	6,5	3,5

5.3.3. Catalizadores diluidos con arena:

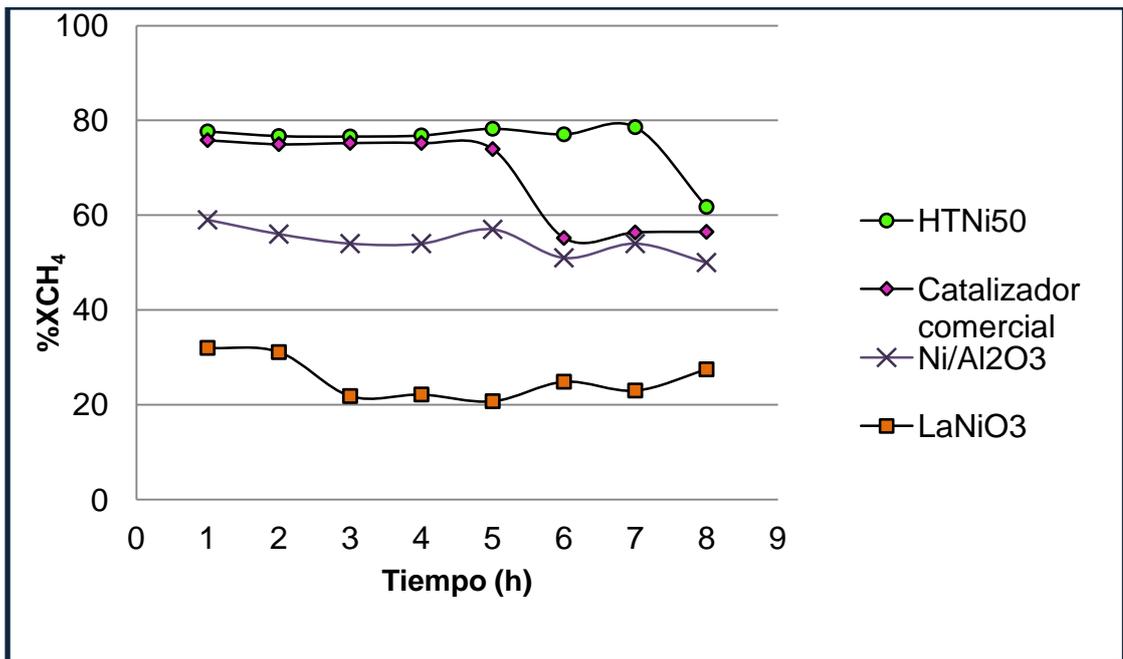


Figura 39. Conversión de metano para los catalizadores diluidos con arena.

($T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $V_e = 260\text{ L/h.g}$, $F_t = 326\text{ mL/min}$, $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$)

En la Fig. 39, se observa que al diluir con arena, para todos los catalizadores la actividad aumenta en comparación a los sólidos sin dilución y se mantiene constante por 5 horas, indicando un efecto positivo de la arena la cual aumenta la transferencia de calor y disminuye la caída de conversión por formación de puntos fríos.

Se observa que el catalizador tipo hidrotalcita empieza a desactivarse al cabo de 7 horas de reacción, lo cual, debido a lo brusco de la caída, puede atribuirse a formación de carbón. La conversión en el catalizador comercial comparado con el lecho sin arena aumenta en ~ 30%. Sin embargo, sufre desactivación a partir de 5 horas de reacción. Esta desactivación puede atribuirse a un error experimental debido a que durante la corrida se observó una baja tanto en la presión como en la temperatura para este catalizador. Además, el valor observado para la conversión se mantiene constante de nuevo a partir de 6 horas.

Tabla 28. Comportamiento catalítico de los catalizadores diluidos con arena.

Precursor/arena 5:1	ΔT	%XCH ₄	η_{H_2O}/η_{CH_4C}	$\eta_{H_2}/\eta_{CH_4(C)}$	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+CO ₂)
HTNi50	95	75	1,5	3,5	3,6	3,1
Comercial	102	66	1,4	3,4	3,8	3,2
Ni/Al ₂ O ₃	66	54	1,8	3,8	4,5	3,3
LaNiO ₃	42	23	2,2	4,2	6	3,3

Si se comparan los valores de la variación de temperatura, entre los catalizadores en polvo y diluidos con arena (tablas 28 y 29). Se observa que el catalizador tipo hidrotalcita sufrió un aumento en la temperatura, pero el valor de la conversión permaneció constante, lo mismo ocurre en el caso del catalizador comercial, esto puede atribuirse a que la mezcla no se encontrase homogénea, en el caso de los catalizadores LaNiO₃ y NiAl₂O₄, se observó el comportamiento esperado

al diluir el lecho, se observó una disminución de la temperatura y un aumento en la conversión.

5.3.4. Catalizador estructurado.

La reacción de reformado de metano con vapor, se llevó a cabo sobre el catalizador NiAl_2O_4 estructurado. En la Fig. 40 muestra la conversión de metano con el tiempo de reacción para el precursor NiAl_2O_4 en polvo, diluido con arena y estructurado.

En la tabla 29, se muestran los valores obtenidos del comportamiento catalítico del precursor NiAl_2O_4 , obtenido de la suspensión catalítica, hay que resaltar que este polvo sufrió cambios en el tamaño de grano y adicionalmente otra calcinación, lo que pudo ocasionar la sinterización de las partículas, la temperatura de reducción para este polvo fue diferente a la utilizada en el polvo que no fue alterado.

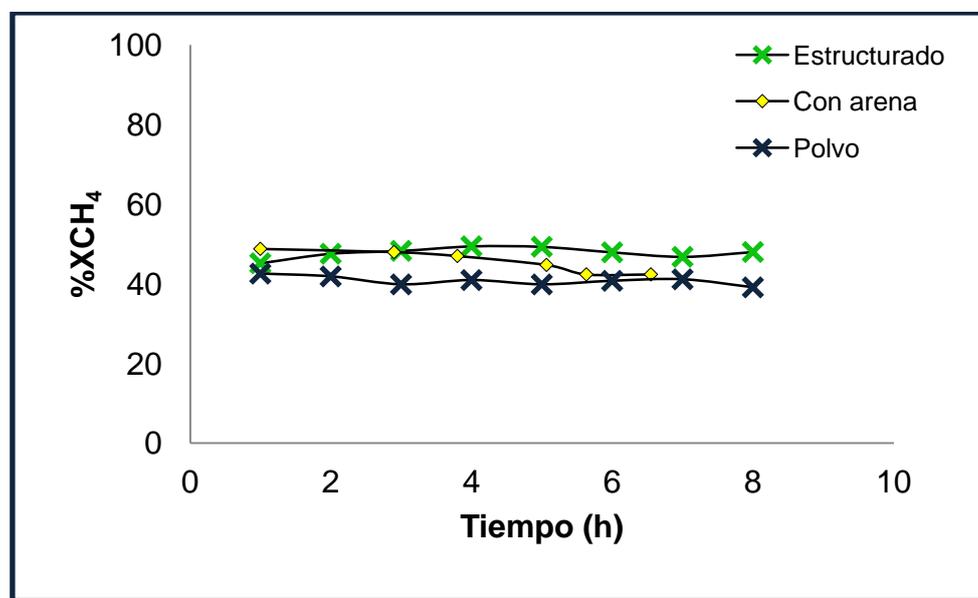


Figura 40. Conversión de metano para el catalizado NiAl_2O_4 .

($T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $V_e = 260\text{ L/h.g}$, $F_i = 326\text{ mL/min}$, $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$)

Tabla 29. Comportamiento catalítico del catalizador NiAl₂O₄.

Catalizador	ΔT °C	%XCH ₄ (*)	η_{H_2O}/η_{CH_4c}	$\eta_{H_2}/\eta_{CH_4(c)}$	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+CO ₂)
NiAl ₂ O ₄	78	49	1,7	3,7	4,7	3,2
NiAl ₂ O ₄ arena 5:1	65	49	1,7	3,7	4,8	3,2
NiAl ₂ O ₄ Estructurado 1	44	48	1,6	3,6	5,1	3,3

En la tabla 29, se aprecia que la estructura de Fecralloy, es eficiente en cuanto a la disminución de temperatura, ya que mantiene el valor de la conversión constante pero se logra disminuir en un 44%, la energía necesaria para llevar a cabo esta reacción. En cuanto a la dilución de lecho, la disminución de la temperatura es sólo un 17%, sin embargo se observa que el catalizador comienza a desactivarse.

6. CONCLUSIONES

- ◆ Las micrografías MEB indican que tanto los tratamientos de lavado y térmico, son factores determinantes para lograr generar con éxito la rugosidad (formación de “whiskers” de alúmina) sobre la superficie metálica.
- ◆ Las medidas de viscosidad de las suspensiones permiten aseverar que se logró obtener una dispersión catalítica de NiAl_2O_4 estable y con una apariencia adecuada para realizar el recubrimiento de la placa de FeCrAlloy.
- ◆ La técnica de deposición húmeda empleada para el recubrimiento de la placa, resultó eficiente ya que se logró depositar el precursor NiAl_2O_4 con una adherencia del 99%.
- ◆ Para los precursores tipo hidrotalcita y perovskita no resultó eficiente el colocar placas o monolitos metálicos en el proceso de síntesis. Para el caso de la hidrotalcita se obtuvo mejor adherencia cuando se usan suspensiones acuosas.
- ◆ Las pruebas catalíticas indican que de todos los catalizadores en polvo el precursor HTNi50 mostró la mayor actividad, seguido del NiAl_2O_4 nanoestructurado, siendo el catalizador tipo perovskita LaNiO_3 el que presentó la conversión más baja. Sin embargo, este sólido produjo la más alta relación H_2/CO lo que indica que este precursor posee un alto potencial para la producción de H_2 .
- ◆ La dilución del lecho con arena produce un efecto positivo en la actividad para todos los catalizadores, debido a un aumento de la transferencia de calor y una disminución la caída de conversión por formación de puntos fríos.
- ◆ Con el catalizador estructurado se logró disminuir el gradiente de temperatura manteniendo el mismo valor de conversión, lo que indica que el material FeCrAlloy empleado mejoró los problemas de transferencia de calor que presenta normalmente esta reacción.

7. RECOMENDACIONES.

- ◆ Utilizar un agente aglutinante adecuado para estructurar el precursor tipo perovskita, ya que podría ser utilizado para minimizar problemas de transferencia de calor en reacción de reformación seca.
- ◆ Realizar un dispositivo con el diseño adecuado para la fabricación de los monolitos.
- ◆ Continuar el estudio de la concentración en función del tiempo para las suspensiones catalíticas, variando la concentración para minimizar el tiempo de agitación, haciendo un seguimiento con la viscosidad y con medidas del diámetro de partícula.
- ◆ Estructurar los catalizadores estudiados en nuestro grupo de trabajo, y probarlos tanto en la reacción de reformado seco como con vapor.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Gas, in *Diccionario Ilustrado* E. Calpa, Editor. 2003.
- [2]. <http://www.naturalgas.org/>.
- [3]. <http://www.innergy.cl/>, Revisado el 18-11-2008.
- [4]. <http://www.pdvsa.com/>.
- [5]. http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/nat_gas.pdf.
- [6]. <http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=9025018&contentId=7046611>. [7].
<http://www.minem.gob.pe/archivos/dgh/publicaciones/Preguntas/usogas.pdf>.
- [8]. Das, D. and T.N. Veziroglu, *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature*. International Journal of Hydrogen Energy, 2001. **26**(1): p. 13-28.
- [9]. Silva, A.M., et al., *Partial oxidation of ethanol on Ru/Y2O3 and Pd/Y2O3 catalysts for hydrogen production*. Catalysis Today, 2007. **129**(3-4): p. 297-304.
- [10]. Kothari, R., D. Buddhi, and R.L. Sawhney, *Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(2): p. 553-563.
- [11]. Sigurvinnsson, J., et al., *Heat transfer problems for the production of hydrogen from geothermal energy*. Energy Conversion and Management, 2006. **47**(20): p. 3543-3551.
- [12]. Química, L.C.C., T.L.Brown, H.E.LeMay, Jr., B.Burnsten. Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 7a Edición, 1998.
- [13]. Zurita, M.J.P., *Proceso GTL in XV Congreso de catálisis del mercosur*. 2007: Argentina
- [14]. Ruiz, J.A.C., et al., *Autothermal Reforming of Methane under low Steam/Carbon ratio on supported Pt Catalysts*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007, Elsevier. p. 249-254.
- [15]. Gallego, G.S., et al., *CO2 reforming of CH4 over La-Ni based perovskite precursors*. Applied Catalysis A: General, 2006. **311**: p. 164-171.

- [16]. Edwards, J.H., Maitra, A.M. *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 269-289.
- [17]. Chen, Z., et al., *Sorbent-enhanced/membrane-assisted steam-methane reforming*. *Chemical Engineering Science*, 2008. **63**(1): p. 170-182.
- [18]. Cubeiro Maria Luisa, A.H., Mireya R Goldwasser, Egle Pietri, Juan Alvarez, Hasbaldy Alfonso, Lilibeth Garcés, Luis García B, M. Josefina Pérez Zurita., *Reformación de CH₄ con vapor de agua sobre catalizadores de Ni derivados de sólidos tipo hidrotalcita.*, in *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. 2004: Mérida Yucatán Mexico
- [19]. Fonseca, A. and E.M. Assaf, *Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors*. *Journal of Power Sources*, 2005. **142**(1-2): p. 154-159.
- [20]. Goldwasser, M.R., et al., *Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005. **228**(1-2): p. 325-331.
- [21]. L.N. Lewis; *Chem Rev*, -.
- [22]. Araujo, G.C.d., et al., *Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in methane dry reforming*. *Catalysis Today*, 2008. **133-135**: p. 129-135.
- [23]. Arendt, E., et al., *Structuration of LaMnO₃ perovskite catalysts on ceramic and metallic monoliths: Physico-chemical characterisation and catalytic activity in methane combustion*. *Applied Catalysis A: General*, 2008. **339**(1): p. 1-14.
- [24]. Tang, S., et al., *CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol-Gel-made Ni/[gamma]-Al₂O₃ Catalysts from Organometallic Precursors*. *Journal of Catalysis*, 2000. **194**(2): p. 424-430.
- [25]. Wang, S., et al., *Reaction kinetics and deactivation of Ni-based catalysts in CO₂ reforming of methane*, in *Reaction Engineering for Pollution Prevention*. 2000, Elsevier Science: Amsterdam. p. 75-84.
- [26]. Córdova, A., *TEG*, in *UCV*. Octubre 2008, Facultad de Ciencias Caracas-Venezuela
- [27]. González, O., *Tesis Doctoral*, in *UCV*. Octubre 2005, Facultad de Ciencias: Caracas-Venezuela.

- [28]. www.autocity.com. [cited].
- [29]. Valentini, M., et al., *The deposition of [gamma]-Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts*. Catalysis Today, 2001. **69**(1-4): p. 307-314.
- [30]. Zhao, S., et al., *A method to form well-adhered [gamma]-Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports*. Surface and Coatings Technology, 2003. **167**(1): p. 97-105.
- [31]. Herrera, A., *TEG*, in UCV. 2002, Facultad de Ciencias Caracas -Venezuela.
- [32]. Pacheco, F., *TEG*, in UCV. Febrero 2005, Facultad de Ciencias Caracas-Venezuela.
- [33]. F. Wirwalsky, J.F.L., M. J. Pérez Zurita, F. Siffert, A. Aboukais, Catal. Letter, 108 (2006) 87. [cited].
- [34]. Holgado, M.J., V. Rives, and M.S. San Román, *Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene*. Applied Catalysis A: General, 2001. **214**(2): p. 219-228.
- [35]. Olsbye, U., et al., *On the stability of mixed M₂₊/M₃₊ oxides*. Applied Catalysis A: General, 2002. **224**(1-2): p. 39-49.
- [36]. Rivas, M.E., et al., *H₂ production from CH₄ decomposition: Regeneration capability and performance of nickel and rhodium oxide catalysts*. Journal of Power Sources, 2008. **184**(1): p. 265-275.
- [37]. Quincoces, C.E., et al., *Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane*. Materials Letters, 2001. **50**(1): p. 21-27.
- [38]. Cavani, F., F. Trifirò, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis Today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
- [39]. Rivas, M.E., et al., *Structural features and performance of LaNi_{1-x}Rh_xO₃ system for the dry reforming of methane*. Applied Catalysis A: General, 2008. **344**(1-2): p. 10-19.

APÉNDICE

MÉTODO DE ANÁLISIS DE DATOS

Los cálculos se basaron en la determinación de conversiones, selectividades y productividad, los cuales fueron determinados a partir de las áreas cromatográficas, tal como se describe a continuación:

Conversiones (%X):

Conversión de metano:

$$\% X_{CH_4} = \left[1 - \frac{(A_{CH_4}/A_{N_2})_s}{(A_{CH_4}/A_{N_2})_e} \right] \times 100$$

Conversión de agua:

$$\% X_{H_2O} = \left[\frac{(\eta_{H_2s}/\eta_{CH_4e}) - (2 * X_{CH_4})}{\gamma(H_2O/CH_4)_e} \right] \times 100$$

Por los inconvenientes experimentales que se tienen para la cuantificación del agua por cromatografía, la conversión de ésta se calculó asumiendo 100% de selectividad hacia hidrógeno y despejando la conversión de agua.

Selectividades (%S):

Balance en Hidrógeno:

$$\% S_{H_2}^H = \left[\frac{2 \times (\eta_{H_2s}/\eta_{CH_4e})}{(2 \times \% X_{H_2O} \times \gamma(H_2O/CH_4)_e) + 4 \times \% X_{CH_4}} \right] \times 100$$

Balance en Carbón:

$$\% S_{CO}^C = \left(\frac{\eta_{CO_s}}{\eta_{CH_4e}} \times \frac{100}{\% X_{CH_4}} \right) \times 100$$

$$\% S_{CO_2}^C = \left(\frac{\eta_{CO_2_s}}{\eta_{CH_4e}} \times \frac{100}{\% X_{CH_4}} \right) \times 100$$

$$\% S_C^C = 100 - \% S_{CO}^C - \% S_{CO_2}^C$$

Balance en Oxígeno:

$$\%S_{CO}^O = \left[\frac{(\eta_{CO_s} / \eta_{CH_{4e}})}{\%X_{H_2O} \times \gamma(H_2O/CH_4)_e} \right] \times 100$$

$$\%S_{CO_2}^O = \left[\frac{2 \times (\eta_{CO_s} / \eta_{CH_{4e}})}{\%X_{H_2O} \times \gamma(H_2O/CH_4)_e} \right] \times 100$$

Donde:

$$\frac{\eta_{i_s}}{\eta_{CH_{4e}}} = \left(\frac{A_i}{A_{CH_4}} \right)_s \times f \left(\frac{i}{CH_4} \right) \times \left(\frac{P_{M_{CH_4}}}{P_{M_i}} \right) \times \left(\frac{100 - \%X_{CH_4}}{100} \right)$$

Relación de Consumo H₂O/CH₄:

$$\left(\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{CH_4}} \right)_c = \left(\frac{\%X_{H_2O}}{\%X_{CH_4}} \right) \times \gamma(H_2O/CH_4)_e$$

Relación de Producción de Hidrógeno:

Relación H₂/CH₄:

$$\frac{\eta_{H_{2s}}}{\eta_{CH_{4c}}} = \left(\frac{A_{H_2}}{A_{CH_4}} \right)_s \times f \left(\frac{H_2}{CH_4} \right) \times \left(\frac{P_{M_{CH_4}}}{P_{M_{H_2}}} \right) \times \left(\frac{100 - \%X_{CH_4}}{\%X_{CH_4}} \right)$$

Relación H₂/CO:

$$\left(\frac{\eta_{H_2}}{\eta_{CO}} \right)_s = \left(\frac{\eta_{H_{2s}} / \eta_{CH_{4e}}}{\eta_{CO_s} / \eta_{CH_{4e}}} \right)$$

Relación H₂/(CO + CO₂):

$$\left(\frac{\eta_{H_2}}{(\eta_{CO} + \eta_{CO_2})} \right)_s = \left(\frac{\eta_{H_{2s}} / \eta_{CH_{4e}}}{(\eta_{CO_s} / \eta_{CH_{4e}}) + (\eta_{CO_2_s} / \eta_{CH_{4e}})} \right)$$

Donde:

A_i = área del componente i

η_{i_s} = moles de la especie i en el cromatograma del gas de salida de la reacción

$\eta_{CH_4_e}$ = moles de metano introducidos al sistema

$\gamma(H_2O/CH_4)_e$ = relación en la cual son introducidos los reactantes al sistema

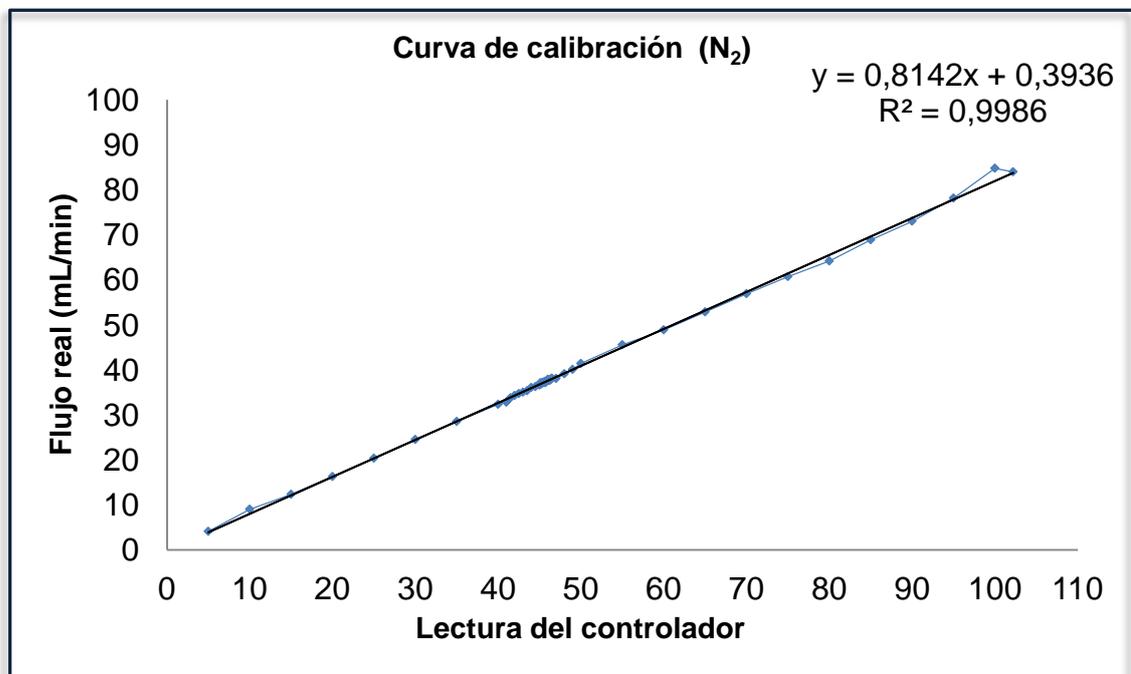
$f\left(\frac{i}{CH_4}\right)$ = factor de respuesta del componente i respecto al metano

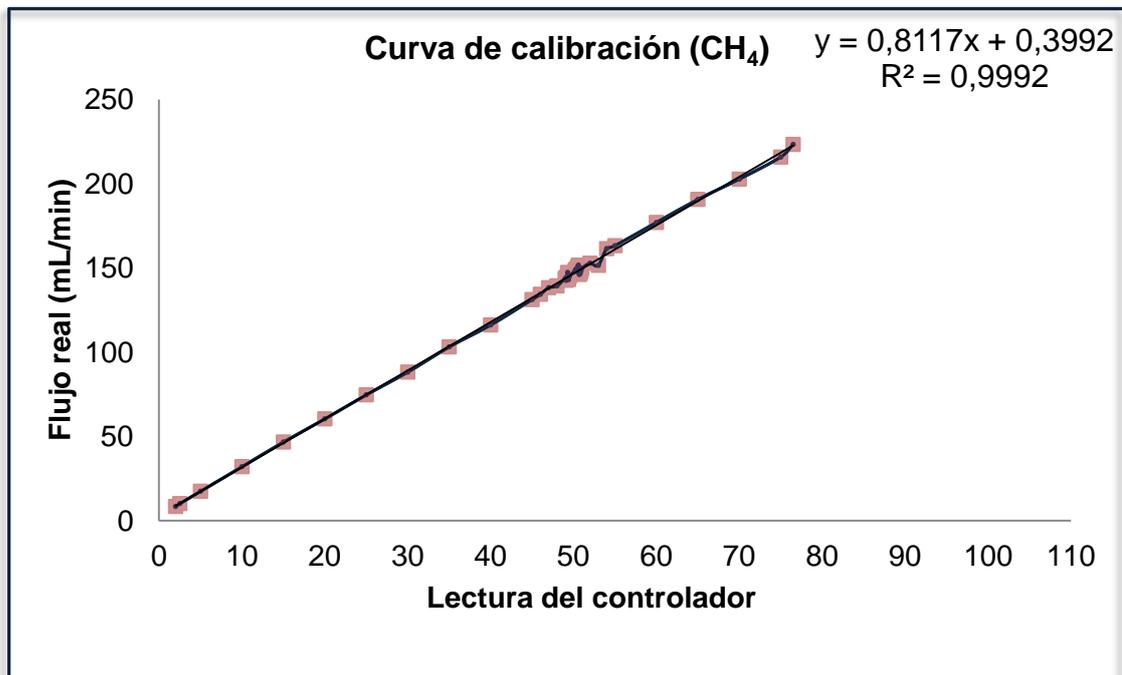
Subíndices: e = entrada

s = salida

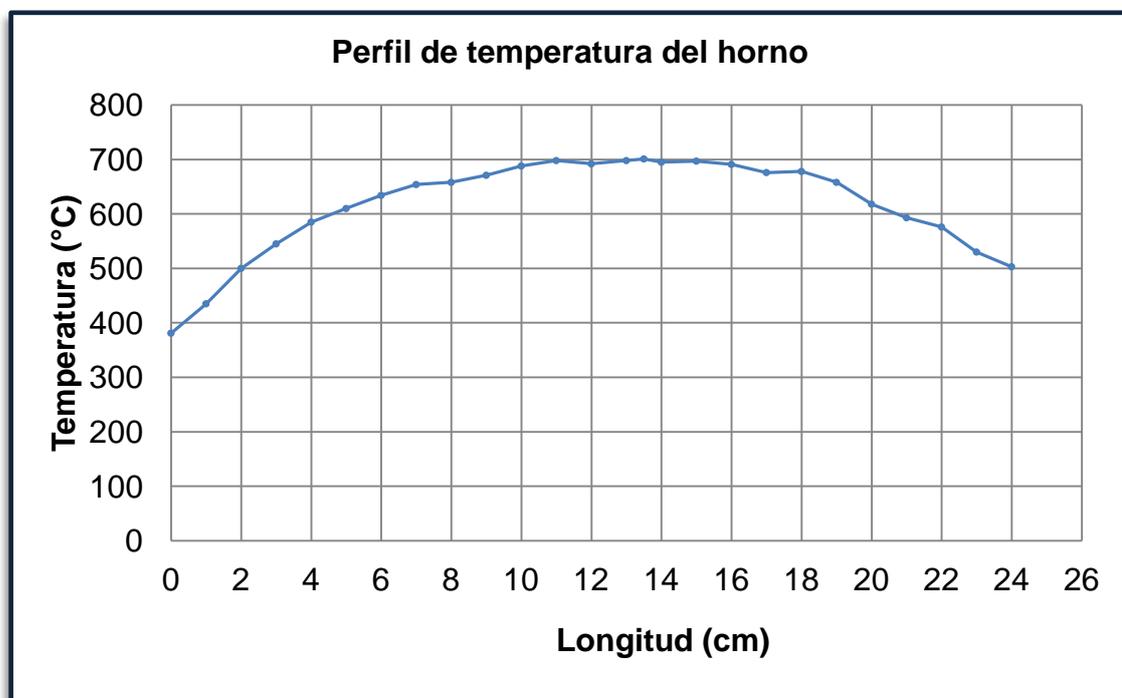
c = consumo

CURVAS DE CALIBRACIÓN DE GASES DE ALIMENTACIÓN N_2 Y CH_4

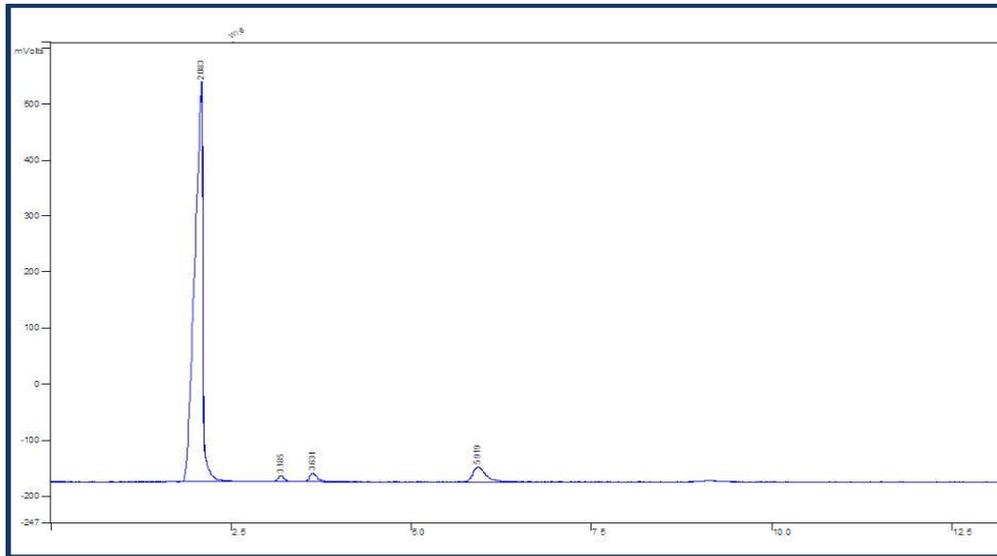




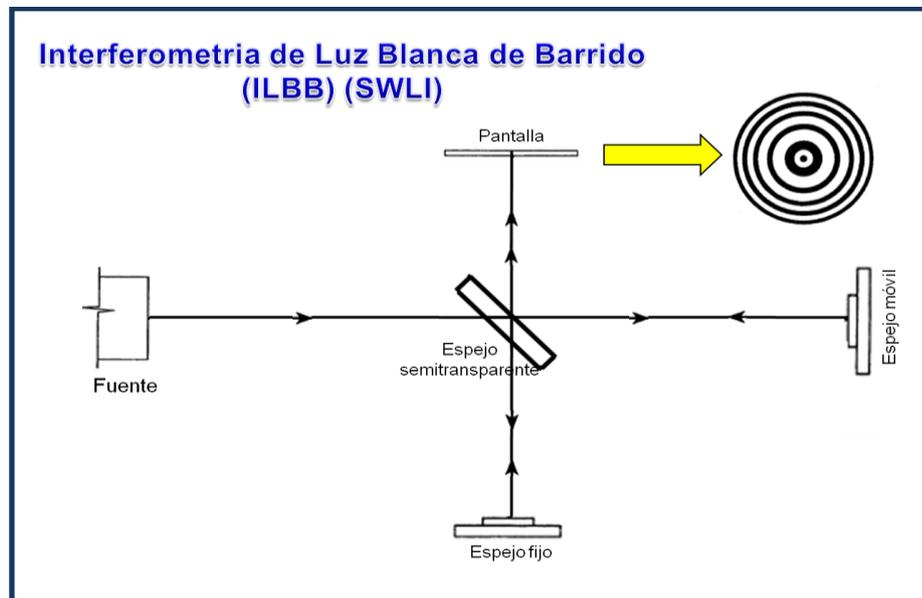
PERFIL DE TEMPERATURA DEL HORNO



CROMATOGRAMA TIPO DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR



INTERFERÓMETRO DE MICHELSON



El interferómetro sigue el principio de Michelson:

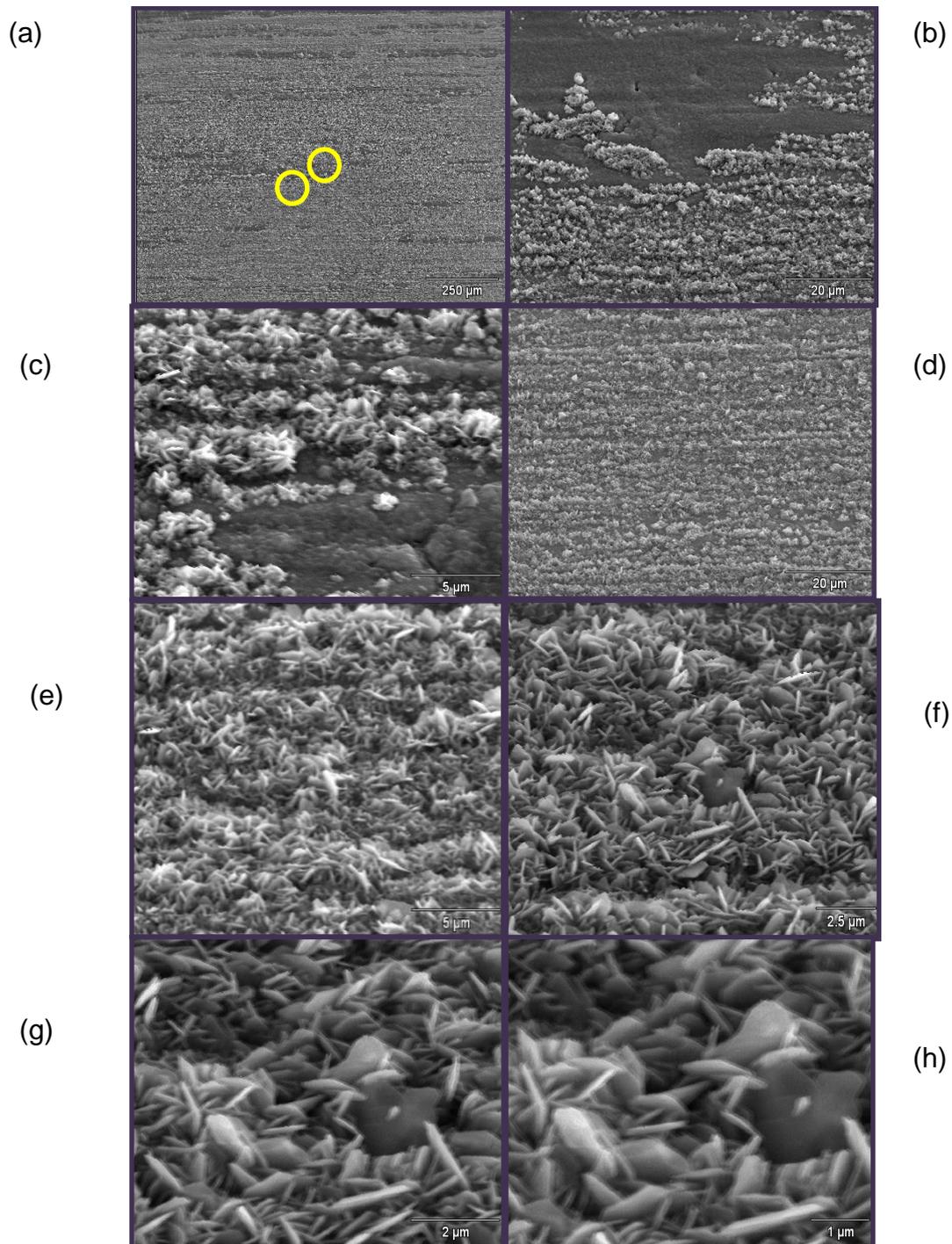
Está compuesto por una fuente, un espejo semitransparente, dos espejos uno móvil y uno fijo. El principio básico de la técnica de interferometría es relativamente simple:

El haz que emerge de la fuente de luz visible se divide en dos mediante un espejo semitransparente, uno se dirige hacia la superficie de referencia interna o espejo fijo y el otro hacia la muestra en estudio espejo móvil.

Después de la reflexión los dos haces se recombinan dentro del interferómetro produciendo el fenómeno de interferencia constructiva y destructiva, el cual genera un patrón de franjas brillantes y oscuras, que dan cuenta de una imagen punto a punto de la muestra.

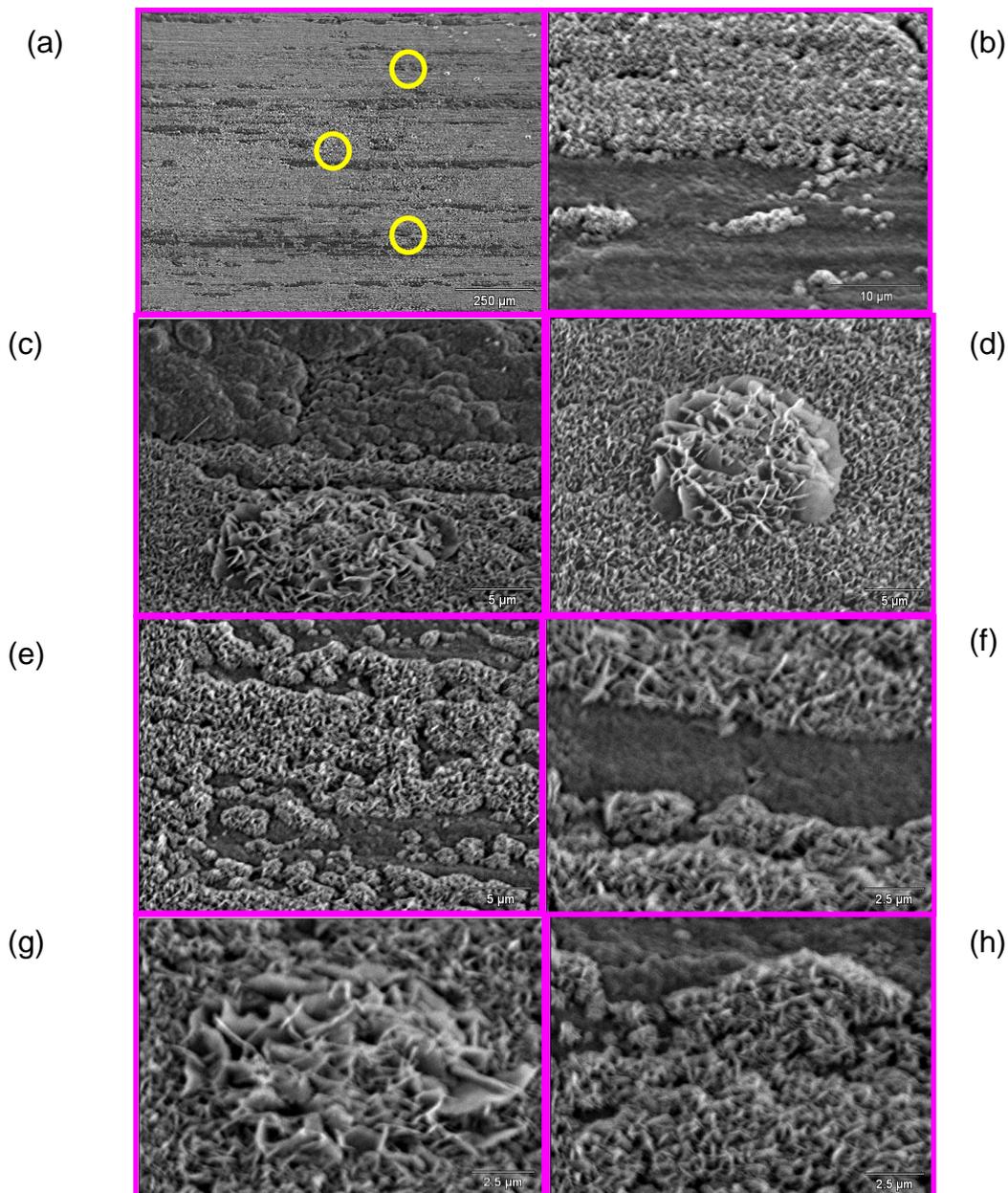
La intensidad de luz de cada punto depende de la diferencia de trayectoria entre los dos haces. El patrón es registrado digitalmente por un arreglo de fotodiodos conectados a un microprocesador. Pequeños desplazamientos de la superficie de la muestra producen cambios en el patrón de franjas lo que hace posible registrar y computarizar la variación de las diferentes alturas presentes en la superficie.

Los interferogramas almacenados en el computador, son procesados en forma individual para obtener los perfiles de la superficie a través de un software basado en la aplicación computarizada de la transformada de Fourier, con la cual es posible desarrollar altas velocidades de análisis

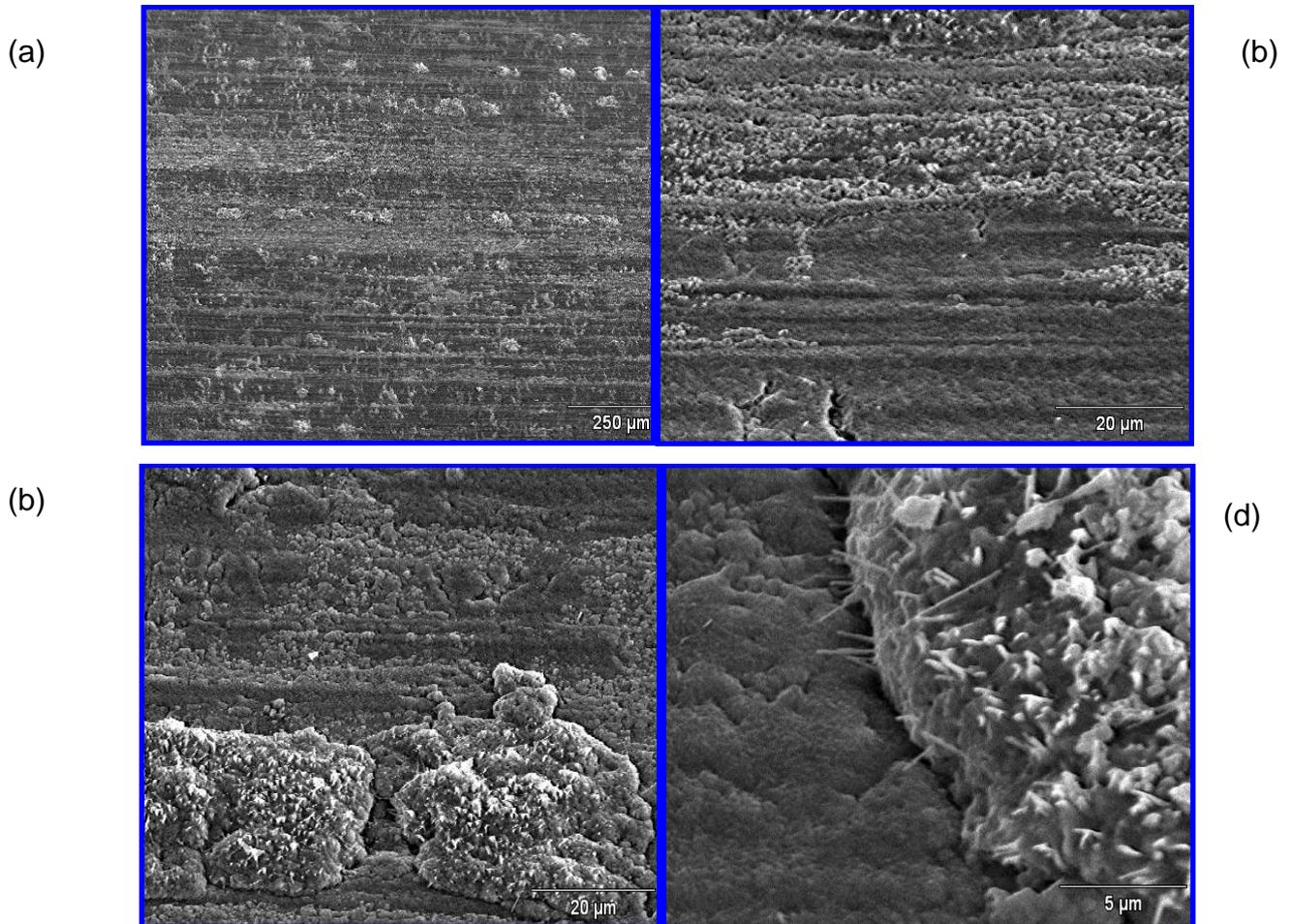
Secuencia de micrografías de la placa lavada con ultrasonido.

Placa LUS con tratamiento térmico a 900°C, potencial de aceleración 20kV. (a) Magnificación x100. (b) Magnificación x1,5K zona mixta (c) Magnificación x6,00K zona mixta (d) Magnificación x1,5K zona poblada (e) Magnificación x6,00K (f) Magnificación x8,00K (g) Magnificación x15,00K (h) Magnificación x15,00K

**Secuencia de micrografías de la placa con tratamiento térmico
800°C/22h/100mL/min aire.**



Placa con tratamiento térmico a 800°C/22h/100mL/min aire, potencial de aceleración 20kV. (a) Magnificación x100. (b) Magnificación x3000, zona mixta. (c) Magnificación x4,00K, zona mixta. (d) Magnificación x4,00K zona poblada de "whiskers". (e) Magnificación x4,00K, zona mixta. (f) Magnificación x8,00K, zona mixta. (g) Magnificación x8,00K, zona poblada de "whiskers". (h) Magnificación x8,00K, zona mixta.

Secuencia de micrografías de la placa con tratamiento térmico inadecuado.

Placa con tratamiento térmico inadecuado entre 500°C-880°C, potencial de aceleración 20kV (a) Magnificación x100. (b) Magnificación x1,5K, zona plana. (c) Magnificación x1,5K, zona abultada. (d) Magnificación x6,00K, zona mixta.