

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN LA
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR
Ni/ALÚMINA EN EL REFORMADO AUTOTÉRMICO DE
METANO**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Briceño. E. Carolina
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN LA
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR
Ni/ALÚMINA EN EL REFORMADO AUTOTÉRMICO DE
METANO**

TUTOR ACADÉMICO: Profa. Adriana García
TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis García

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Briceño. E. Carolina
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

DEDICATORIA

Dedicado a mis Padres
y a todos los que han creído en mi,
ustedes me han llevado ha
superarme cada día.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a DIOS por todo lo que me ha dado, sé que todo ocurre por una razón y todo lo que he vivido me ha permitido valorar mas esta meta cumplida. Le agradezco enormemente haberme permitido estudiar en la grandiosa Universidad Central de Venezuela (mi querida UCV), en esta maravillosa institución pasé unos años increíbles y que no olvidaré, demasiados gratos recuerdos con gente maravillosa y un aprendizaje enorme por personas muy calificadas.

Gracias a mis queridos tutores Luis y Adriana García por darme la oportunidad de realizar tesis con ustedes, son unos profesores maravillosos. Gracias al profe Luis por creer en mi y hacerme sentir siempre que era una estudiante con merito. Y a mi querida súper tutora Adriana le doy las gracias por presionarme y darme el empuje para no quedarme con lo mínimo sino siempre querer la excelencia. Fue un honor trabajar con ustedes.

Gracias a todos lo profesores que logré conocer durante mi estadía en la uni, la mayoría de ustedes me enseñaron cosas muy valiosas, que espero no olvidar. A los profe Kum y Trino por el apoyo durante la tesis, les agradezco lo pendiente que estaban de mi y les tengo un gran aprecio y cariño.

Ahora voy agradecerle a unas personas que me han dado todo y más de lo que ellos pueden dar, es imposible darle las gracias en pocas palabras porque son infinitas, esto es para mi Madre Bella y mi Padre Hermoso, ustedes son lo máximo. Gracias por su ayuda cuando la necesitaba, por escucharme, por compartir todos mis triunfos durante esta carrera y todas mis lagrimas (que fueron bastantes), ustedes me llevaron a donde estoy, esto es por ustedes y para ustedes.

Gracias a mi Hermanita Bella (Andri), desde que llegaste a mi vida sólo me has traído alegría, eres mi hija y una de mis mejores amiga. Tus palabras de aliento me ayudaron siempre en el momento que más lo necesitaba, gracias por ser mi apoyo.

Gracias a todas las personas maravillosas que conocí durante estos años en la uni: A los que me acompañaron durante el inicio, Valen, Krups, Gaby, Ale y Lorenzo,

fueron un grupo de estudio y de amigos maravilloso; A los que estuvieron conmigo desde el comienzo en la escuela Albert, Andru, Miguel y mi querida amichi Francis, hermana sunai eres una persona maravillosa, gracias por todas las conversas, tu apoyo, tu ayuda cuando la necesitaba, en general gracias por ser mi amiga; y A los que conocí en el transcurso de la carrera, gente que me hizo reír, tomar mucho café y hablar mucho en los famosos azules, su apoyo incondicional es lo máximo, gracias de verdad por hacerme parte de su grupo, esto es con las hermanas Arteaga mis queridas Pati y Blanca, Oma y Pris (amiguita chichichí).

Y por último, pero no por eso menos importante, debo agradecerle a alguien que llegó a mi vida para hacerla cada día más feliz, una persona maravillosa, súper inteligente y bellísimo, que me hace reír, con la que puedo hablar de lo que sea y con la que puedo ser yo misma. Eres uno de mis mayores apoyos, gracias por toda tu comprensión y paciencia, por ayudarme siempre y por quererme. Eres lo máximo Mi Rey, Te Amo.

Briceño. E. Carolina

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN LA
ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR
Ni/ALÚMINA EN EL REFORMADO AUTOTÉRMICO DE
METANO**

Tutores Académicos: Profa. García Adriana. Prof. García Luis. Tesis. Caracas,

U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2011, 77 p.

Palabras Claves: Catalizadores, Ni/Alúmina, Temperatura de Reducción, Aluminato de Níquel.

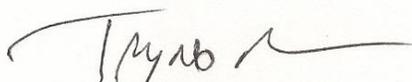
Resumen. Debido a las grandes reservas de gas natural en Venezuela y la necesidad de producir energía, se han realizado varias investigaciones que han tenido como fin buscar mejores tecnologías que permitan valorizar el gas natural. Esta necesidad también parte de la deficiencia energética que presenta actualmente el país, esto por distintos motivos, como los cambios climáticos que afectan a la industria más importante de electricidad la hidroeléctrica y la falta de mantenimiento en los equipos principales de esta, aunado a esto, las termoeléctricas que son las encargadas del 30% de la energía eléctrica en el país, poseen bajas eficiencias, lo que no permite aliviar la demanda de energía cuando existen fallas en las hidroeléctricas. El reformado auto-térmico de metano (compuesto principal del GN) es uno de los mejores procesos de producción de hidrógeno (utilizado como combustible), ya que permite su formación minimizando los requerimientos energéticos, involucrando reacciones de combustión y el reformado con vapor. En los últimos años se han venido llevando a cabo muchas investigaciones con respecto a los catalizadores empleados en este tipo de reacción, como los de níquel/alúmina. En el 2010 Ricardo Olejnik probó distintos métodos de síntesis para catalizadores Ni/Al₂O₃, obteniendo que las mayores conversiones se tienen en los sólidos con mayor proporción de la fase espinela de níquel, colocando como variable importante la temperatura de reducción. Por esto se propuso para este Trabajo Especial de Grado evaluar el efecto de la temperatura de reducción del catalizador Ni/Alúmina en la proporción de las diferentes fases que constituyen el catalizador y su incidencia en actividad y conversión en el reformado auto-térmico de metano. Los precursores catalíticos fueron reducidos a distintas temperaturas, para ser evaluados a las mismas condiciones con una T_{reacción}=600°C. Donde se consiguió que al reducir el sólido a una temperatura donde todo el aluminato de níquel se reduzca, se obtienen conversiones elevadas, en cambio cuando no se logra reducir esta especie al someter al catalizador a la alta temperatura de reacción, el níquel proveniente de la otra fase (NiO) sinteriza, lo que no permite conversión. Con lo que se comprobó que la espinela de níquel es la encargada de la actividad del catalizador.

Caracas, Marzo de 2011

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

“Efecto de la temperatura de reducción en la actividad y selectividad del catalizador de Ni/Alúmina en el reformado autotérmico de metano”

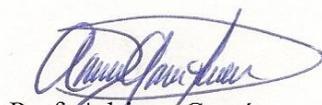
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Trino Romero
Jurado



Prof. Mónica Bartolini
Jurado



Prof. Adriana García
Tutor Académico



Prof. Luis García
Tutor Académico

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
I.1.- Planteamiento del problema.....	2
I.2.- Descripción de antecedentes.....	4
I.3.- Objetivos.....	14
CAPITULO II: METODOLOGÍA.....	15
II.1.- Determinación del volumen de hidrógeno consumido, por la técnica de reducción a temperatura programada.....	17
II.1.1.- Selección de la temperatura de reducción.....	17
II.2.- Caracterización de los catalizadores: Difracción de rayos x.....	18
II.3.- Reducción del catalizador Ni/Alúmina para el reformado auto-térmico de metano.....	19
II.3.1.- Reducción de los catalizadores Ni/Alúmina.....	22
II.3.2.- Reacción.....	22
II.3.3.- Oxidación.....	24
II.4.- Evaluación de la conversión, selectividad y relación H ₂ /CO de los catalizadores Ni/Alúmina en el reformado auto-térmico de metano.....	24
II.4.1- Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades.....	24
CAPITULO III: ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
III.1.- Determinación del volumen de hidrógeno consumido, por la técnica de reducción a temperatura programada.....	28
III.1.1- Catalizador Ni:Al.....	31
III.1.2- Catalizador Ni/Alúmina.....	35

III.1.3- Catalizador Ni(en).....	40
III.1.4- Catalizador Ni(OH).....	43
III.2.- Selección de los catalizadores para evaluar la influencia de la temperatura de reducción en la reacción de reformado auto-térmico de metano (RATM).....	47
III.3.- Reducción de los catalizadores Ni/Alúmina a distintas temperaturas, que serán utilizados en la reacción de reformado auto-térmico de metano.....	49
III.3.1.- Catalizador Ni/Alúmina por humedad incipiente.....	49
III.3.1.1.- Análisis del sólido Ni/Alúmina por medio de la técnica de reducción a temperatura programada posterior a la reacción.....	52
III.3.2.- Catalizador Ni:Al por sol-gel.....	54
III.3.2.1.- Análisis del sólido Ni:Al después de utilizarse durante la reacción.....	58
III.4.- Comparación entre los catalizadores empleados en la reacción auto-térmica de reformado de metano.....	61
 CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	 67
IV.1.- Conclusiones.....	67
IV.2.- Recomendaciones.....	70
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 71
 APÉNDICES.....	 74
APENDICE A: Cálculo de la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica.....	74
APENDICE B: Cálculo del peso del sólido que será analizado por la técnica de reducción a temperatura programada (RTP).....	76
APENDICE C: Tablas y gráficas de la microscopía electrónica realizada a los catalizadores.....	78

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Condiciones para la etapa de reducción utilizadas por Olejnik (2010) de los catalizadores Ni/Alúmina.....	11
Tabla N° 2. Características del difractómetro de rayos x empleado.....	18
Tabla N° 3. Condiciones de operación para la reacción de reformado auto-térmico de metano.....	23
Tabla N° 4. Condiciones iniciales para la operación del cromatógrafo Varian 3300..	23
Tabla N° 5. Condiciones para la operación del equipo de RTP.....	29
Tabla N° 6. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP.....	32
Tabla N° 7. Porcentaje en peso de las especies metálicas en los dos puntos analizados en el sólido Ni:Al.....	33
Tabla N° 8. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP.....	37
Tabla N° 9. Porcentaje en peso de las especies metálicas en los dos puntos analizados en el sólido Ni/Alúmina.....	38
Tabla N° 10. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP.....	41
Tabla N° 11. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP.....	44
Tabla N° 12. Condiciones de operación para la etapa de reducción del precursor catalítico Ni:Al por sol-gel.....	48
Tabla N° 13. Condiciones de operación para la etapa de reducción del precursor catalítico Ni/Alúmina por humedad incipiente.....	48
Tabla N° 14. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas de reducción usadas del catalizador Ni/Al ₂ O ₃	49

Tabla N° 15. Cuadro comparativo entre el rendimiento y la actividad para cada una de las temperaturas de reducción usadas.....	50
Tabla N° 16. Condiciones para la etapa de oxidación del catalizador Ni/Al ₂ O ₃ previamente usado en la reacción de reformado auto-térmico de metano.....	52
Tabla N° 17. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP.....	54
Tabla N° 20. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas de reducción usadas.....	56
Tabla N° 21. Cuadro comparativo entre el rendimiento y la actividad para cada una de las temperaturas de reducción usadas.....	56
Tabla N° 22. Condiciones para la etapa de oxidación del catalizador Ni:Al previamente usado en la reacción de reformado auto-térmico de metano.....	59

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Estructura del catalizador comercial a base de níquel	8
Figura N° 2. Gráfica de la actividad relativa vs el porcentaje de níquel del catalizador	9
Figura N° 3. Gráfica de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/Alúmina, descrita en la investigación de Olejnik (2010).....	12
Figura N° 4. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni/Alúmina calcinados	30
Figura N° 5. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni:Al sintetizado por el método de sol-gel	31
Figura N° 6. Imagen de la muestra a nivel microscópico en la que se muestran dos puntos (a), a los que posteriormente se les graficaron la proporción de cada elemento que se encuentran presentes en ellos (b).....	33
Figura N° 7. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni:Al sintetizado por el método de sol-gel, desde 40°C hasta 350°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final	35
Figura N° 8. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de humedad incipiente	36
Figura N° 9. Imagen de la muestra a nivel microscópico en la que se muestran dos puntos (a), a los que posteriormente se les graficaron la proporción de cada elemento que se encuentran presentes en ellos (b).....	38
Figura N° 10. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de humedad incipiente, desde 40°C hasta 550°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final	39
Figura N° 11. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de etilendiamina	41

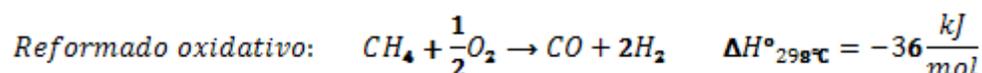
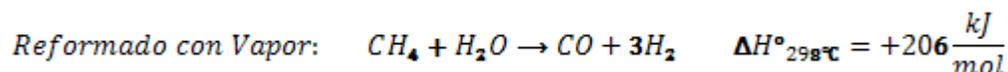
Figura N° 12. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de etilendiamina, desde 40°C hasta 600°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final	42
Figura N° 13. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de precipitación de hidróxido	43
Figura N° 14. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de precipitación de hidróxido, desde 40°C hasta 600°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final	45
Figura N° 15. Comparación del consumo de H ₂ entre los sólidos en estudio	46
Figura N° 16. Gráfica de conversión y relación H ₂ /CO logrado durante la RATM con el catalizador Ni/Al ₂ O ₃ reducido a una temperatura de 600°C	51
Figura N° 17. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de humedad incipiente, luego de haber sido oxidado después de realizar la prueba catalítica	53
Figura N° 18. Sinterización de partículas	55
Figura N° 19. Gráfica de conversión y relación H ₂ /CO logrado durante la RATM con el catalizador Ni:Al reducido a una temperatura de 600°C	58
Figura N° 20. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni:Al, donde se encuentra el sólido calcinado, luego el mismo pero reducido a Temp red_Ni:Al=350°C y posteriormente utilizado en la RATM a una Temp de reacción=700°C	61
Figura N° 21. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni/Al ₂ O ₃ (HI), donde se encuentra el sólido calcinado, luego el mismo pero reducido a Temp red_Ni:Al=550°C y posteriormente utilizado en la RATM a una Temp de reacción=700°C	62
Figura N° 22. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni:Alúmina utilizados en la RATM (Temp de reacción=700°C). Temp red_Ni/Al ₂ O ₃ =550°C y Temp red_Ni:Al=350°C	64

INTRODUCCIÓN

En Venezuela la utilización del gas natural como combustible se reduce principalmente al uso de gas doméstico o la generación de energía eléctrica. También es utilizado en la industria petroquímica, en la producción de fertilizante químicos (urea, NPK) y en la síntesis y producción comercial de poliestirenos.

Teniendo en cuenta las grandes reservas de GN y el gran déficit de energía eléctrica que se tiene en este momento en el país, se ha buscado darle un mayor valor agregado al mismo, lo que lleva a que el gas natural puede ser aprovechado para producir hidrógeno, el cual está siendo utilizado como combustible, por ser de alto rendimiento energético, siendo probado en motores y en turbinas de propulsión a chorro. Es el combustible idóneo para cohetería espacial, ya que es extremadamente ligero, con alto rendimiento energético.

Una de las formas de producción del gas de síntesis (CO , H_2) es por medio del reformado auto-térmico, el cuál es una combinación entre el reformado con vapor y el proceso oxidativo.



Durante este proceso el calor de reacción endotérmico del proceso de reformado se compensa con el calor exotérmico de las reacciones de combustión de metano, hidrógeno y monóxido de carbono.

Los catalizadores utilizados industrialmente en este tipo de proceso, son de níquel/alúmina, los cuáles suelen generar altas conversiones. Sobre este tipo de sólidos existen un gran número de investigaciones, entre las cuáles se encuentra, y fue la base de este trabajo, la de Ricardo Olejnik (2010). En la investigación de Olejnik, se sintetizaron cuatro tipos de sólidos de níquel-alúmina por distintos métodos de

preparación para ver la repercusión del método de preparación. Los resultados obtenidos indicaron que el aluminato de níquel que se forma en el catalizador es el principal responsable en la conversión de metano durante la reacción, ya que los sólidos que presentaron mayor cantidad de esta especie fueron los que generaron mayor conversión, a diferencia del precursor catalítico que tenía mayor cantidad de óxido de níquel el cuál no mostró actividad, esto puede deberse a que el níquel proveniente de la reducción del NiAl_2O_4 posee una muy fuerte interacción con el soporte lo que impide la sinterización de este metal al ser sometido a la alta temperatura de reacción. Para obtener el níquel del aluminato se debe someter a esta especie a altas temperatura de reducción.

Por todo esto se propuso como objetivo general, evaluar el efecto de la temperatura de reducción del catalizador Ni/Alúmina en la proporción de las diferentes fases que constituyen el catalizador y su incidencia en actividad, selectividad del reformado auto térmico de metano para la producción de gas de síntesis. Como objetivos específicos se tienen: Realizar la reducción a temperatura programada de los distintos sólidos sintetizados por Olejnik (2010), esto fue ejecutado tanto incrementando la temperatura hasta un máximo de 1000°C , como manteniendo la reducción a una temperatura fija por un periodo de 12 horas; Determinar las fases presentes en los catalizadores por medio de la difracción de rayos x; y por último se evaluaron la conversión, selectividad y relación H_2/CO de los sólidos en el reformado auto-térmico de metano, correlacionando estos resultados obtenidos con las fases observadas en el sólido por medio de RTP y DRX. Las condiciones de operación para todas las experiencias fueron las mismas utilizadas por Olejnik (2010), teniendo como único cambio la variable a estudiar, la cuál es la temperatura de reducción.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el año 2010 en Venezuela existió una crisis energética ocasionada por los cambios climáticos, por la falta de mantenimiento de los equipos de las centrales de generación eléctrica, pero sobre todo por el déficit de inversión y actualización de tecnologías de los parques de producción de energía, esto no ha permitido darle abastecimiento a la gran demanda de electricidad que se ha venido presentando como consecuencia del crecimiento poblacional y el desarrollo tecnológico de estos tiempos. Esta situación ha obligado a que se establezcan medidas para el racionamiento de la energía eléctrica a nivel nacional.

La energía eléctrica generada en el país proviene en un 70% de centrales hidroeléctrica y el resto es proporcionado por una serie de plantas térmicas. Se conoce que la eficiencia de las centrales termoeléctricas son relativamente baja (entre un 35-55%, dependiendo de si son simples o combinadas) y además son altamente contaminantes, por usar combustibles fósiles que producen un gran volumen de CO₂ el cuál es desechado al ambiente, y es responsable del calentamiento global. De aquí se da la necesidad de buscar una nueva forma de producción de energía eléctrica que de abastecimiento a la alta demanda que existe y que seguirá aumentando durante los próximos años. Debido a que Venezuela es uno de los países con mayores reservas de gas natural (GN) a nivel mundial (Petróleos de Venezuela, S.A. y sus Filiales (PDVSA) 2008) (podría llegar a ser el cuarto con más reservas, luego de certificar unos recientes hallazgos en el estado Falcón (Petróleos de Venezuela, S.A. 2010)), el uso de este recurso se da como una excelente opción para la generación eléctrica. Una de las formas de utilizar este gas para la generación de electricidad, y que sea una tecnología menos contaminante a las ya usadas en la actualidad y con mayor

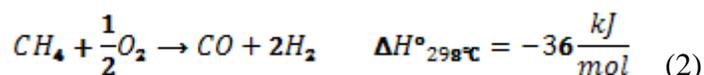
eficiencia, es la producción de hidrógeno a partir del reformado del gas metano, el cual es el componente principal del GN. El hidrógeno sería utilizado en las llamadas celdas (o pilas) de combustible, el cual es un dispositivo muy eficiente y menos contaminante de producción de energía, ya que transforma la energía química en energía eléctrica eliminando el quemado del combustible. Esto por una parte, deja de lado las restricciones del ciclo de Carnot mejorando los rendimientos energéticos con respecto a las máquinas térmicas convencionales y por otra parte evita la emisión de contaminantes gaseosos como el dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, entre otros.

La obtención de hidrógeno a partir del reformado de gas metano ha sido estudiada durante mucho tiempo, en los últimos años se han venido desarrollando estudios utilizando la reacción de reformado auto-térmico de metano, para este proceso se suelen utilizar catalizadores base de níquel. Con el fin de buscar mejoras en la conversión del metano durante el proceso nombrado anteriormente, han sido desarrolladas diversas investigaciones basadas en los catalizadores de Ni/Al₂O₃.

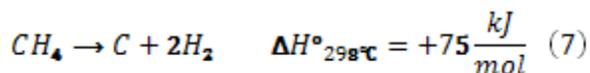
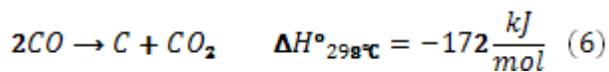
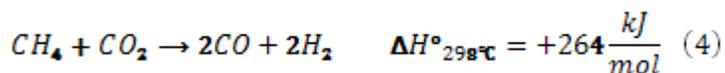
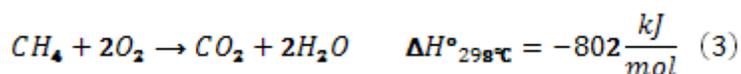
Entre estos estudios se encuentra el Trabajo Especial de Grado realizado por Ricardo Olejnik (2010), el cuál constó de la síntesis de catalizadores de Ni/Al₂O₃ por cuatro métodos diferentes (por humedad incipiente, sol-gel, etilendiamina e hidróxido), con el objetivo de determinar el efecto del método de preparación sobre la composición, la actividad y la selectividad de los catalizadores en el reformado auto térmico de metano. Entre los principales resultados reportados se encuentra que al preparar los catalizadores por distintos métodos se forma una fase de espinela (NiAl₂O₄). Los sólidos que reportaron mayor presencia de la fase espinela de níquel, presentaron mayor actividad, reportándose que la variable crítica en relación con la actividad es la temperatura de reducción del catalizador en virtud de la elevada estabilidad de la fase espinela de níquel. Por esta razón el objetivo de este Trabajo Especial de Grado es el estudio de la influencia de la temperatura de reducción de los catalizadores sobre la cantidad de las fases presentes en la superficie de los mismos, y su influencia en la actividad, selectividad y estabilidad del reformado auto térmico de metano para la producción de gas de síntesis.

DESCRIPCIÓN DE ANTECEDENTES

Reformado auto-térmico de metano (RATM), es considerado la mejor opción para producir gas de síntesis, en este proceso se combinan en el mismo reactor el reformado de metano con vapor de agua y la oxidación parcial no catalítica del metano. Sus reacciones principales son las siguientes:



Durante este proceso también ocurren otras reacciones llamadas colaterales, se denominan de esta forma por no proporcionar los productos deseados o por ocurrir entre un reactivo y un producto de las ecuaciones (1) y (2):



Las reacciones (2) y (3) por ser exotérmicas son las que ocurren primero, debido a que se favorecen a temperaturas menores a las requeridas para el reformado con vapor de agua (1) ó con dióxido de carbono (4), el calor liberado por estas dos reacciones es aprovechado por (1) y (4), lo que disminuye las necesidades de energía externa del sistema, para finalizar se tiene la reacción de desplazamiento de gas de agua (5), la cuál es reversible y se ve favorecida en una dirección o en otra dependiendo de la temperatura del sistema, a bajas temperaturas, alrededor de 300°C, se favorece la formación de CO₂ e H₂, mientras que para temperaturas mayores, tiene lugar la formación de vapor de agua y de monóxido de carbono. Este mecanismo se le conoce como “Mecanismo de reacción de combustión y reformado (RCR)”, propuesto por primera vez por Prettre y otros (1946).

La formación de carbón se da por la reacción de Boudouard (6) y la descomposición de metano (7), uno de los parámetros que influyen directamente sobre ambas es la temperatura de operación, a medida que esta aumenta se favorece la reacción (7) y a bajas temperaturas tiene lugar la reacción (6) (Tsang, Claridge y Green 1995).

Condiciones de operación: con respecto a las condiciones que han sido estudiadas para llevar a cabo la reacción de reformado auto-térmico de metano, se tienen las siguientes investigaciones:

En 1991 *Dissanayake y otros* emplearon catalizadores de Ni (25%) soportado sobre alúmina para la oxidación parcial de metano y obtuvieron una conversión de metano mayor de 80% y un 95% de selectividad hacia CO con bajo contenido de carbón para una relación CH₄/O₂ de 1,78.

En la investigación de *Jin y otros (2000)*, se trabajó con la oxidación parcial de metano y un catalizador de níquel pero con un contenido de este del 8%, obteniendo 90% de conversión de metano y 100% conversión de oxígeno, utilizando una relación de CH₄/O₂ de 2, reportando igualmente un bajo contenido de carbón depositado.

Un trabajo muy importante para la selección de la temperatura del sistema es el de *Jae y otros (2007)*, ellos sintetizaron un catalizador con un contenido en Níquel menor al 10% para ser utilizado en reformado con vapor de agua, dicho catalizador fue utilizado en polvo y en forma de monolito, durante esta investigación se comparó la eficiencia de la transferencia de calor trabajando con una velocidad espacial fija de 9943h^{-1} , donde la variable a considerar es la temperatura de operación del reactor. Con este estudio se demostró que a temperaturas de operación menores a 500°C se obtienen bajas conversiones (sin mostrar diferencia entre las dos formas del catalizador), por el contrario para temperaturas mayores a los 600°C las conversiones están alrededor del 50% para el catalizador en polvo y en un 70% para el monolito. Para las relaciones molares entre los reactivos una de las investigaciones que estuvo directamente relacionada con la reacción de reformado auto-térmico de metano (RATM) fue la de *Simeone y otros (2008)*, los cuales emplearon catalizadores de níquel soportados en alúmina para estudiar los perfiles de temperatura en el reactor. Se estudió el efecto de la composición de alimentación de los reactivos manteniendo un caudal fijo, observándose que a medida que aumenta la relación O_2/CH_4 a 0,72 y $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ a 2 existe un aumento de la conversión de metano mayor a 95%. Otro de los resultados arrojados por este trabajo fue que al aumentar la relación agua/metano además de favorecer la conversión también beneficia a la reacción de reformado con vapor lo que trae como consecuencia la disminución de la temperatura del reactor y disminuye las reacciones exotérmicas, esto se observó manteniendo la relación $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,72$ y diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Posterior a esto se demostró que la reacción de reformado auto-térmico es independiente de la temperatura del horno y la mayor influencia se observa a relaciones de $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,80$, donde se benefician las reacciones exotérmicas, lo cual favorece a la conversión de metano y al aumento de la cantidad de hidrógeno producido.

Catalizadores empleados para el reformado auto-térmico de metano:

Comercialmente para las reacciones de reformado de metano suele utilizarse un catalizador a base de níquel, debido a su bajo costo y su alta disponibilidad con respecto a otros metales que se puedan usar en este proceso como Pt, Rh y Ru.

En estos catalizadores suelen usarse promotores como: K, As, etc.

Los soportes que se utilizan son α -alúmina, aluminato de calcio y aluminato de magnesio.

A nivel industrial para el uso del catalizador este debe estar adherido a una estructura, la cual posee cierta forma establecida (Figura N° 1) y que ha sido previamente estudiada para que aporte los mejores atributos al proceso como maximizar el área superficial del níquel, minimizar la pérdida de níquel, baja caída de presión, entre otros.



Figura N° 1. Estructura del catalizador comercial a base de níquel.

El porcentaje de níquel en el catalizador industrial suele ser entre 8-12%, ya que permite la mejor actividad en el sólido (Figura N° 2)

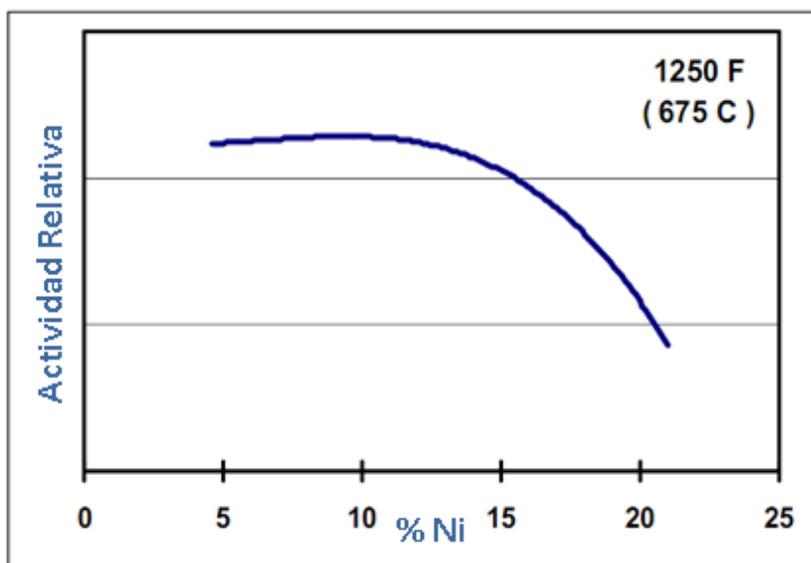


Figura N° 2. Gráfica de la actividad relativa vs el porcentaje de níquel del catalizador.

El catalizador más utilizado a nivel industrial para el reformado es el $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual presenta como ventajas un bajo costo de producción, gran eficiencia y alta disponibilidad.

A nivel experimental se ha continuado el estudio de estos catalizadores con el fin de buscar mejoras en los resultados de la reacción de reformado auto-térmico de metano, para esto se han realizado una gran cantidad de investigaciones que permitan conocer las mejores condiciones a usar durante la síntesis de dichos sólidos.

Entre estas investigaciones se tienen:

- Florez Pedro (2007) estudió “La reformación de metano con dióxido de carbono utilizando nanopartículas de níquel, soportadas sobre Al_2O_3 , SiO_2 y La_2O_3 ”, para este trabajo se prepararon diferentes catalizadores: tres monometálicos soportados sobre alúmina, cada uno por un método diferente (por impregnación con exceso de solución usando un complejo de etilendiamina, impregnación por humedad incipiente con nitrato de níquel

como sal precursora, y por co-precipitación con hidróxido de níquel como precursor); uno monometálico másico (método de sol-gel usando nitrato de níquel y de aluminio como sal precursora); cinco bimetálicos Ni-Co soportados sobre alúmina (sintetizados por impregnación con exceso de solución a diferentes relaciones atómicas Ni-Co); y por último uno monometálico de cobalto (impregnación de exceso de solución con un complejo de cobalto etilendiamina) soportado sobre alúmina. Los catalizadores fueron caracterizados por distintas técnicas, donde los resultados más relevantes para la investigación actual fueron: la difracción de rayos x de los sólidos monometálicos y bimetálicos soportados sobre alúmina mostraron la presencia de fases tipo espinela NiAl_2O_4 , Co_3O_4 y cúbicas NiO, CoO; y los perfiles de reducción a temperatura programada indicaron que existe una fuerte interacción metal soporte para los catalizadores donde la fase predominante es la espinela NiAl_2O_4 , no siendo el caso para los catalizadores donde la fase predominante es la cúbica NiO donde la temperatura inicial de reducción fue mucho menor. Para la prueba catalítica se usó una velocidad

espacial de $60 \frac{l}{h * g_{cat}}$, una temperatura de operación de 600°C , la relación molar CH_4/CO_2 igual a 1 y la masa del catalizador fue de 100mg, con lo que se obtuvo que la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos y bimetálicos depende principalmente de las relaciones atómicas y de las interacciones fase activa-soporte.

- Otro de los trabajos importantes llevados a cabo sobre catalizadores basados en níquel fue el “Estudio del reformado auto-térmico de metano empleando catalizadores estructurados $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la producción de gas de síntesis” realizado por *Olejnik (2010)*. Durante este estudio se sintetizaron catalizadores de níquel soportados sobre alúmina por distintos métodos, donde el que presentó una mayor actividad, conversión y estabilidad fue el seleccionado para utilizarse de forma estructurada en la RATM. Los métodos de preparación utilizados para los catalizadores fueron cuatros: impregnación

por humedad incipiente (Ni/Al₂O₃ (HI)), impregnación con complejo de etilendiamina (Ni(en)), co-precipitación con hidróxido de níquel (Ni(OH)) y el método de sol-gel con sales de nitrato de níquel y aluminio (Ni/Al). Los sólidos nombrados anteriormente fueron caracterizados por distintas técnicas, de las cuales podemos destacar:

- Difracción de rayos x, con el que se logro determinar las fases presentes en el sólido calcinado y después de reducidos. En los difractogramas de los precursores calcinados se observaron picos anchos indicando baja cristalinidad (efecto intensificado en el precursor preparado por sol-gel), en los cuatros se identificaron fases de tipo NiO y de espinela Ni/Al₂O₄, destacándose que en los sólidos soportados la fase predominante fue el aluminato de níquel (Ni/Al₂O₄), a diferencia del másico (Ni/Al) donde el predominio fue del óxido de níquel. En los sólidos reducidos a las siguientes condiciones:

Tabla N° 1. Condiciones para la etapa de reducción utilizadas por Olejnik (2010) de los catalizadores Ni/Alúmina.

Catalizador	Condiciones de reducción
Ni(en)	600°C por 3h → FH ₂ =60ml/min
Ni(OH)	500°C por 1h → FH ₂ =20ml/min
Ni/Al	350°C por 2h → FH ₂ =30ml/min
Ni/Al ₂ O ₃ (HI)	500°C por 2h → FH ₂ =60ml/min

Se obtuvo por DRX que posterior a la reducción hubo cambios en la posición de los picos indicando la presencia de níquel metálico lo que demuestra la reducción del catalizador. Aunque todavía existía la presencia de la fase espinela en el mismo rango del sólido calcinado.

- Reducción a temperatura programada: para los catalizadores Ni(en) y Ni (HI) se evidenciaron la presencia de tres picos, el primero entre 300 y 400°C el cual fue atribuido a la reducción de óxido de níquel con un mayor tamaño de partícula, el segundo pico entre 500 y 600°C atribuido a partículas de NiO de menor tamaño (lo que indicó ser una partícula con mayor estabilidad) y un tercer pico entre 700 y 800°C

atribuido a la fase espinela $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_4$ (siendo esta la fase más estable por lo que necesita mayores temperaturas para su reducción); en el catalizador $\text{Ni}(\text{OH})$ se observaron dos picos, el primero correspondiente a la reducción de la fase NiO entre 300 y 500°C y el segundo a la fase espinela; y por último se mostró el catalizador $\text{Ni}:\text{Al}$, donde se vio la presencia de dos picos por debajo de los 600°C asociados a la presencia de óxidos de Níquel, con diferentes tamaño de partícula (el de mayor tamaño está asociado al pico de menor temperatura, por presentar una menor interacción con el soporte).

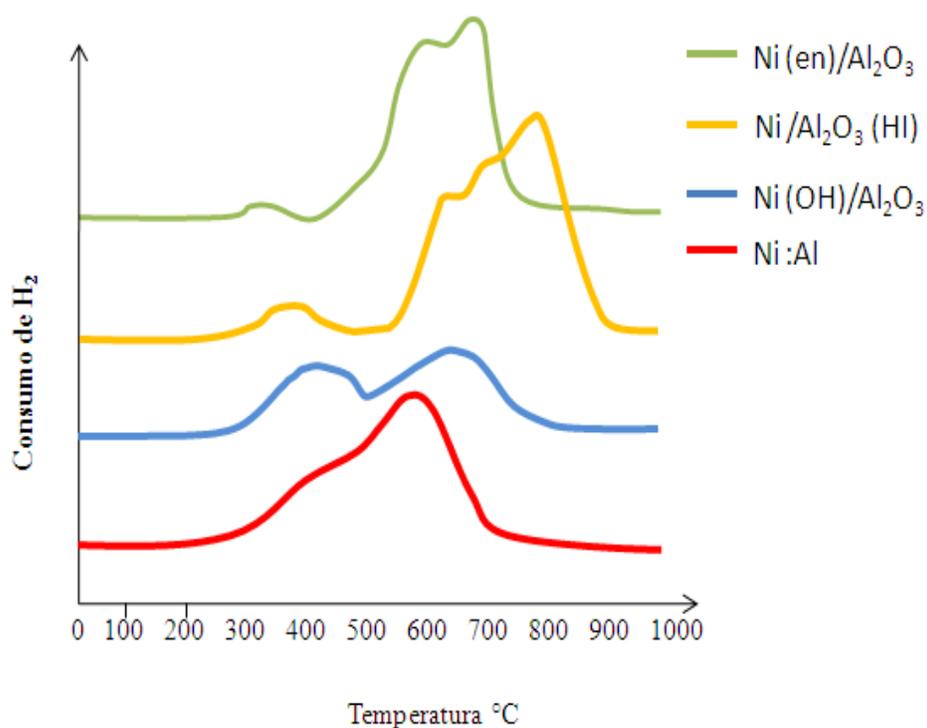


Figura N° 3. Gráfica de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/Alúmina, descrita en la investigación de Olejnik (2010).

Al probar dichos sólidos en la RATM a 700°C, velocidad espacial de $0,24 \frac{l}{h * gcat}$, $CH_4/H_2O = 0,25$ y $CH_4/O_2 = 2$, se obtuvo que el mejor de los catalizadores fue el sintetizado por humedad incipiente, el cuál obtuvo una conversión de metano del 100% y mayores relaciones molares H_2/CO , por esta razón este catalizador fue el seleccionado para formar estructuras y probarlo en la reacción de reformado auto-térmico de metano.

Otro de los puntos logrados por Olejnik (2010) fue la determinación de las condiciones óptimas de operación para la RATM con el uso de catalizadores Ni/Alúmina, donde se obtuvo que la temperatura de reacción debe ser igual a 600°C, con una relación molar de alimentación $H_2O/CH_4 = 6$, ya que la adición de vapor de agua permite mayores conversiones y mayores relaciones molares de producción de H_2/CO .

Existen otros tipos de catalizadores que han sido empleados experimentalmente para el reformado auto-térmico de metano, entre los cuales se destacan los óxidos tipo perovskitas, de estas investigaciones se puede destacar que son sólidos con una alta interacción metal soporte y por ende una alta estabilidad, lo que trae como consecuencia que las temperaturas de reducción sean elevadas. Estas características presentes en las perovskitas son las responsables de la alta conversión, estabilidad y actividad del catalizador (Ojeda, 2008) (López 2008).

OBJETIVOS

Objetivo General:

Evaluar el efecto de la temperatura de reducción del catalizador Ni/Alúmina en la proporción de las diferentes fases que constituyen el catalizador y su incidencia en actividad, selectividad del reformado auto térmico de metano para la producción de gas de síntesis.

Objetivos Específicos:

- Determinar el volumen de hidrógeno consumido, mediante la técnica de reducción a temperatura programada de los catalizadores Ni/Alúmina en polvo previamente preparados.
- Correlacionar la proporción de las fases producidas por la reducción del catalizador fresco a diferentes condiciones con las fases presentes en el catalizador utilizado en la reformación auto térmica de metano, determinadas ambas por DRX, con la actividad y la selectividad en el reformado auto térmico de metano.
- Evaluar la conversión, y relación H_2/CO de los catalizadores arriba señalados en el reformado auto térmico de metano.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

A continuación se presenta la metodología de la investigación utilizada para cumplir con los objetivos propuestos. La misma fue dividida en cuatro fases: primero se llevó a cabo la determinación del volumen de hidrógeno consumido por los catalizadores Ni/Alúmina mediante la técnica de reducción a temperatura programada; posterior a esto se procedió a correlacionar la proporción de las fases producidas por la reducción completa del catalizador fresco con las fases presentes en el catalizador utilizado en la reacción, ambas determinadas por DRX, con la actividad y la selectividad en el reformado autotérmico de metano; por último, en la cuarta fase se evaluó la conversión, y relación H₂/CO de los catalizadores antes mencionados en el reformado auto-térmico de metano.

Los catalizadores estudiados fueron sintetizados previamente en el trabajo especial de grado de Olejnik (2010), bajo los siguientes procedimientos:

- Ni/Alúmina: fue preparado por el método de impregnación por humedad incipiente, se utilizó una solución acuosa de nitrato de níquel (II) hexahidratado sobre alúmina, el precursor catalítico fue secado por 10 horas a 100°C y posteriormente calcinado a 500°C por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Ni-Al: se siguió el método de sol-gel, usando nitrato de aluminio nonahidratado, nitrato de níquel (II) hexahidratado, ácido cítrico monohidratado y etilenglicol con una relación molar ácido cítrico/metal =1,5/1 y una relación másica ácido cítrico/etilenglicol de 2:3. Las sales de níquel y aluminio se disolvieron en agua destilada a 50°C, mientras que el ácido cítrico fue disuelto en etanol a 50°C; esta solución acuosa de las sales se añadió en la solución de ácido cítrico- etanol, para luego agitarla por 15min a

50°C, seguido de la adición de etilenglicol. La solución resultante fue mezclada con agitación continua a 100°C por aproximadamente 2h, hasta la aparición de una resina viscosa, posteriormente ésta fue tratada en atmósfera de aire a 250°C por una hora. El compuesto precursor resultante se sometió a una etapa de carbonización el cuál consta de un tratamiento en atmósfera de nitrógeno a 500°C por hora y media, con un flujo de 100ml/min y con una velocidad de calentamiento de 6°C/min. Posteriormente dicho precursor fue calcinado por hora y media a 450°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de 100ml/min.

- Ni (etilendiamina): La sal de etilendiamina fue introducida en una solución de nitrato de níquel hexahidratado, con una relación estequiométrica en/Ni = 1,5. La sal fue cristalizada por evaporación de agua al vacío a 70°C de la solución del complejo. Una vez cristalizada se disolvió en el volumen mínimo de agua, la solución del complejo Ni(en), se impregna por exceso de solución sobre alúmina, posteriormente se evapora el exceso de agua y el sólido húmedo es secado durante 30min a 100°C. El precursor catalítico es calcinado con un flujo de oxígeno de 100 ml/min a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, hasta 500°C, una vez alcanzada esta temperatura se mantiene por 2 horas.
- Ni (OH): Una solución de acetato de níquel y etilenglicol, es calentada gradualmente hasta 200°C con agitación constante. Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantiene por 30min. Se añadió a la solución las cantidades de alúmina deseadas, posteriormente una solución de carbonato de potasio 0,2M es añadida lentamente a la solución Ni-Etilenglicol hasta alcanzar un pH de 10, donde precipita todo el níquel en forma de hidróxido, esta solución se mantiene con agitación constante hasta llegar a la temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se realizaron tres lavados de 10min con centrifugación a 1500rpm, hasta alcanzar un pH neutro en las aguas madres. Este precursor catalítico es secado por 10 horas a 100°C, y posteriormente calcinado a 400°C por 3 horas con una velocidad de

calentamiento de 5°C/min y con un flujo de 100 ml/min. Dicho catalizador se designa como Ni(OH)/Al₂O₃.

III.1.- Determinación del volumen de hidrógeno consumido, por la técnica de reducción a temperatura programada.

Se caracterizó por medio de la aplicación de la técnica de Reducción a Temperatura Programada (RTP) los catalizadores sintetizados previamente por los métodos de humedad incipiente y níquel- aluminio.

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) provee información acerca de la reducibilidad de las especies contenidas en los catalizadores, además ofrece información muy útil para decidir las condiciones de reducción bajo las cuales deben ser tratados los diferentes catalizadores y también para reconocer la presencia de diferentes fases precursoras, su estado de oxidación y su interacción con el soporte. De esta manera, los análisis de TPR pueden ser usados para estudiar y optimizar las condiciones de pretratamiento de los catalizadores.

III.1.1.- Selección de la temperatura de reducción

A cada catalizador se le realizó un análisis de RTP donde la temperatura variaba desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, utilizando para los cuatro tipos de catalizadores las mismas condiciones, lo cual permitió la posterior comparación entre los mismos en el análisis de los resultados. El equipo utilizado fue un ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100 con un flujo de 20 ml/min de 10% H₂/Ar.

Con la temperatura de reducción seleccionada en el paso anterior se realizó nuevamente un RTP por catalizador, pero manteniendo dicha temperatura fija por 12 horas y así determinar la cantidad de hidrógeno consumido a fin de correlacionarlo

con la cantidad de Ni reducido. Esto permitió cuantificar la cantidad de níquel que se redujo en el catalizador con respecto al níquel reducido teórico.

III.2.- Caracterización de los catalizadores

Durante esta fase se llevó a cabo la caracterización por medio de la técnica de difracción de rayos x de los catalizadores Ni/Alúmina, en distintas etapas de la síntesis de los mismos.

La técnica de *difracción de rayos x (DRX)* fue aplicada al precursor catalítico calcinado, reducido y después de ser utilizado en la reacción de reformado auto-térmico de metano, con el fin de distinguir las fases que se forman en el sólido en cada una de las etapas mencionadas. Esto se puede lograr debido a que cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación, además de permitir deducir directamente conocimiento sobre el ordenamiento y el espaciamiento de los átomos en los materiales cristalinos, tales como dimensión de la celda unitaria, la estructura cristalina y tamaño del cristal, de igual forma permite inferir acerca de la homogeneidad y pureza de las muestra.

El equipo utilizado para aplicar la técnica de DRX fue un difractómetro, cuyas características se citan a continuación:

Tabla N° 2. Características del difractómetro de rayos x empleado

Marca/Modelo	Phillips/Xpert Pro
Tipo de lámpara	Cobalto (Cu-Ka) de 1,78897 A
Rango de barrido para el estudio (2θ)	0-140
Ubicación	Instituto de Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias U.C.V.

El programa utilizado para la identificación de las fases presentes en cada sólido fue Crystal Impact Match.

III.3.- Reducción del catalizador Ni/Alúmina para el reformado auto-térmico de metano

Para llevar a cabo la reducción del catalizador de níquel/alúmina y el reformado auto-térmico de metano, se utilizó un sistema de reacción diseñado para este tipo de procedimiento ubicado en el laboratorio de refinación (módulo II) de la escuela de ingeniería química de la UCV, en el cual se realizó una etapa de reducción del precursor catalítico, seguidamente a esta la reacción y por último la oxidación del catalizador utilizado.

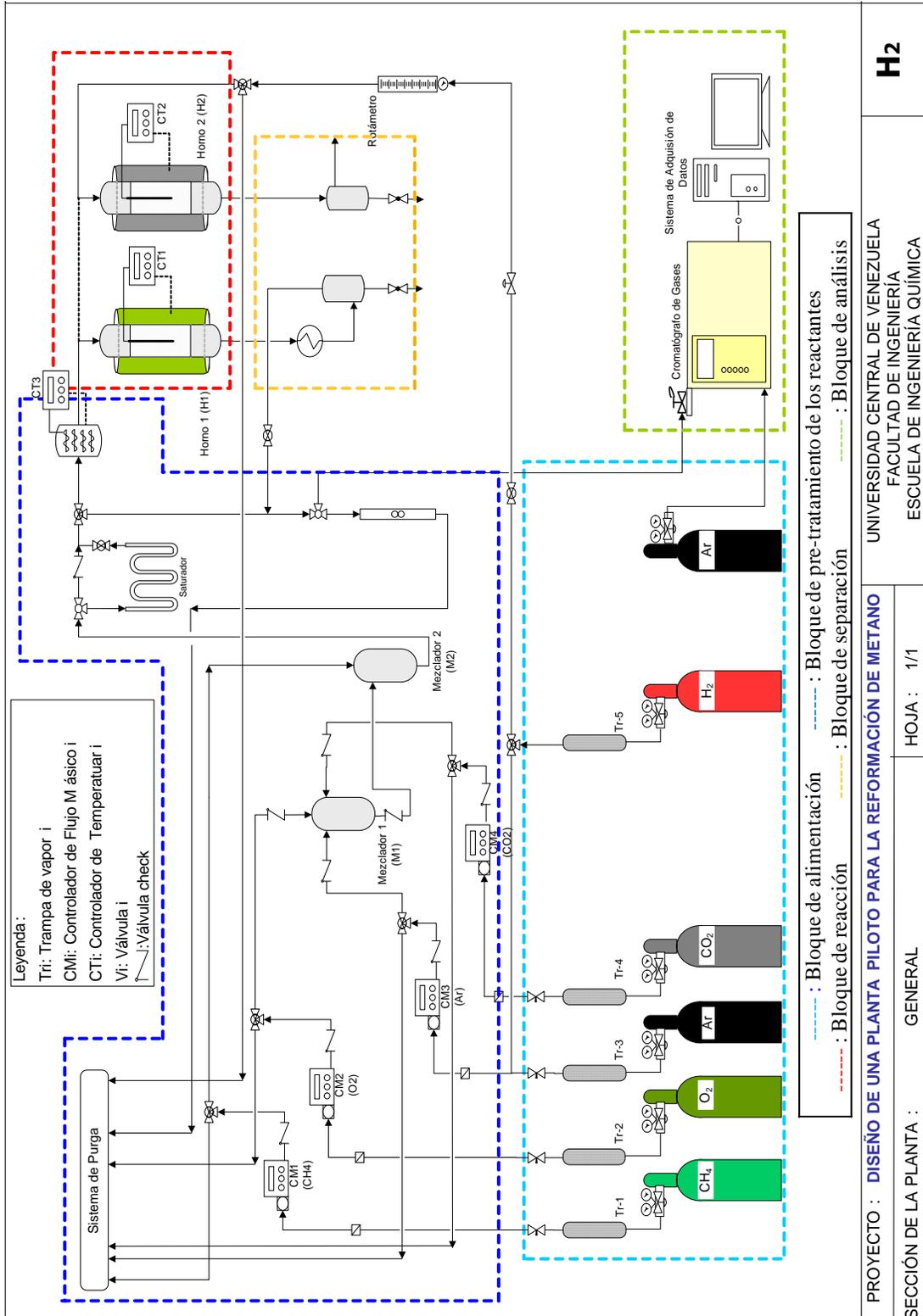
El sistema de reacción-reducción-oxidación consta de: un banco de gases donde se encuentran todas las bombonas de gas (metano (CH_4), oxígeno (O_2), argón (Ar) y el hidrógeno (H_2)); controladores de flujo para garantizar que se cumplan las relaciones molares entre los gases de alimentación (CH_4 y O_2) y el factor de dilución en el gas argón; mezcladores, que permiten que los gases de reacción y el gas de arrastre se mezclen antes de entrar al reactor; válvulas y rotámetros, utilizados para regular los flujos de los gases; un saturador, el cual es un dispositivo que contiene agua destilada, y está diseñado para permitir saturar la mezcla de gases que pasa a través de él, este equipo se encuentra sumergido en un baño de glicerina; reactor, debido a que la forma del catalizador es en polvo y a las altas temperaturas a las que se llevan las etapas de reducción y reacción, se utilizó un reactor de cuarzo de 7 cm de largo y 2 cm de diámetro interno, con una placa porosa de cuarzo, el cuál fue ubicado dentro de un horno que es el encargado de mantener el calor necesario para llevar a cabo las reacciones químicas; controlador de temperatura para mantener la condición térmica requerida en el sistema de reacción; termocuplas utilizadas para censar la temperatura en el horno, en el reactor, y en las líneas calientes para el paso de vapor de agua;

condensador usado para condensar el vapor de agua y evitar que pase al sistema de análisis.

Sistema de análisis: consta de un cromatógrafo de gases (GC) modelo Varian 3300 con columna empacada de Carbosieve SII 80/100 el cuál usa como gas de arrastre argón de ultra pureza, mediante éste equipo se permite analizar la mezcla de gases antes y después de la etapa de reacción.

Motivado al tiempo en el que estuvo sin operarse se realizó un chequeo del sistema, el cual constó de una revisión de las condiciones del mismo, verificando que la capacidad de las bombonas de gas sea la apropiada para poder utilizarlas (la presión de la bombona debe ser mayor a la presión de operación), comprobación de que no existen fugas en las líneas de paso del gas y buen funcionamiento de las líneas calientes para el paso de vapor de agua, del baño térmico y del cromatógrafo.

Sistema de Reducción-Reacción-Oxidación:



III.3.1.- Reducción de los catalizadores Ni/Alúmina

Los catalizadores de Ni/Alúmina usados fueron los sintetizados por Olejnik (2010) durante la realización de su trabajo especial de grado, en el cual se prepararon sólidos de Ni/Alúmina por diferentes métodos.

Durante la actual investigación se estudiaron dos de los catalizadores de Olejnik (2010), los cuales fueron el sintetizado por el método de sol-gel (denominado Níquel-Aluminio) y el preparado por humedad incipiente (denominado Níquel/Alúmina HI). Se escogieron estos sólidos por ser los que presentaron mayor diferencia uno con el otro, respecto a los resultados obtenidos, el Níquel-Aluminio no presentó actividad y el Níquel/Alúmina HI presentó la más alta actividad entre todos los catalizadores sintetizados.

Para poder evaluar el efecto de la temperatura de reducción del catalizador, se realizaron para cada sólido tres experiencias de reducción a las mismas condiciones de operación utilizadas por (Olejnik 2010), pero variando la temperatura a la que se lleva esta etapa.

III.3.2.- Reacción

Los catalizadores anteriormente reducidos se sometieron a la reacción de reformado auto-térmico de metano. Todas las pruebas fueron realizadas a las mismas condiciones para todos los catalizadores en estudio, las cuales se mencionan a continuación:

Tabla N° 3. Condiciones de operación para la reacción de reformado auto-térmico de metano.

Reactivos	Relaciones molares	Peso del catalizador	Velocidad espacial	Condiciones de operación	Resultados
- CH ₄ - H ₂ O - O ₂	$\frac{CH_4}{H_2O} = 0,25$ $\frac{CH_4}{O_2} = 2$ - Factor de dilución = 60% Argón	200 mg	0,24 $\frac{l}{h \cdot g_{cat}}$	T = 600°C P = 1atm Tiempo = 5h	- Conversión CH ₄ (%) $\frac{H_2}{CH_4}$ $\frac{H_2}{CO}$

El análisis de la mezcla de reacción se realizó en un cromatógrafo Varian 3300, los datos arrojados por este fueron recogidos mediante un sistema de adquisición y procesamiento de datos identificado como Varian STAR. Con esta información se calculó la actividad y selectividad del catalizador, a fin de correlacionarlas con la influencia de la temperatura de reducción y las fases presentes después de la reducción del precursor catalítico.

Tabla N° 4. Condiciones iniciales para la operación del cromatógrafo Varian 3300.

Condición	Valor
Sensibilidad	4
Atenuación	8
Temperatura del detector [°C]	200
Temperatura del puerto de inyección [°C]	150
Temperatura de la columna [°C]	150
Flujo de gas de arrastre (Ar) [ml/min]	30
Corriente del filamento [mA]	76

III.3.3.- Oxidación

Para poder evaluar el efecto de las etapas anteriores en las especies del catalizador, se procedió a oxidar cada sólido después de haber llevado a cabo la reacción auto-térmica de metano. Las condiciones a las cuales se realizó este paso serán descritas en el siguiente capítulo.

III.4.- Evaluación de la conversión, selectividad y relación H₂/CO de los catalizadores Ni/Alúmina en el reformado auto-térmico de metano.

Luego de haber determinado las temperaturas de reducción más favorables se procedió a evaluar la estabilidad de los sólidos de Ni/Alúmina en el reformado auto-térmico de metano, lo cual se realizó bajo las mismas condiciones que las pruebas anteriores pero teniendo como diferencia el tiempo de estudio de la reacción el cual fue de 24 horas.

Con los datos obtenidos en el cromatógrafo se procedió a evaluar la conversión, selectividad y relación H₂/CO de los catalizadores Ni/Alúmina.

III.4.1- Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades.

Moles de reactivos y productos

A partir de las áreas reportadas en los cromatogramas que se obtuvieron con el análisis hecho en el cromatógrafo de gases, se calcularon los moles de los reactivos y de los productos obtenidos, mediante la Ecuación N° 17

$$n_i = \frac{A_i * f_i}{PM_i}$$

Donde:

n_i : Moles del compuesto i (mol)

A_i : Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i (mV.s)

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

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

Porcentaje de conversión del compuesto i

El cálculo de la conversión de los reactivos (CH_4 , O_2 , CO_2 y H_2O) en productos se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\% X_j = \frac{n_j^0 - n_j^f}{n_j^0} * 100$$

Donde:

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

n_j^0 : Moles iniciales del compuesto j

n_j^f : Moles finales del compuesto j

j : CH_4 , O_2 , CO_2 o H_2O

Porcentajes de selectividad

La selectividad es una medida de cómo se distribuyen los productos de una o varias reacciones. El porcentaje de selectividad hacia Hidrógeno y Monóxido de Carbono se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\%S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4}^c} * 100$$

$$\%S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{CH_4}^c} * 100$$

Donde:

$\%S_{CO}$: Selectividad hacia Monóxido de Carbono (%)

n_{CO} : Moles de Monóxido de Carbono formados (mol)

$n_{CH_4}^c$: Moles de Metano consumidos (mol)

$n_{CO_2}^c$: Moles de Monóxido de Carbono consumidos (mol)

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

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

Moles consumidos

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

$$n_j^c = n_j^0 - n_j^{nc}$$

Donde:

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

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

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

Porcentaje de rendimiento

Se determinó a través de la conversión de Metano y la selectividad hacia Monóxido de Carbono:

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

Donde:

$\%R_{CO}$: Rendimiento hacia Monóxido de Carbono (%)

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

Actividad del catalizador

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

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

Donde:

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

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

W_c : Masa del catalizador (g)

CAPITULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados, con sus respectivos análisis, obtenidos durante este trabajo especial de grado.

IV.1.- Determinación del volumen de hidrógeno consumido, por la técnica de reducción a temperatura programada.

El primer paso fue realizarle a cada precursor catalítico la técnica de reducción a temperatura programada (RTP), la cual dio a conocer la temperatura en la que se reduce el óxido de níquel lo que lleva a definir las distintas fases presentes en el sólido. Además se calculó el consumo de hidrógeno el cuál debería ser proporcional al consumo de níquel reducido.

Para la realización de los RTP en el equipo ThermoQuest TPD/R/O modelo 1100, se siguieron los siguientes pasos:

- 1.- Preparación del reactor: donde se pesó y se montó la muestra en el reactor, luego este último fue introducido en el equipo de RTP conectándole los gases de trabajo.
- 2.- Ajuste de los parámetros: se colocaron en el equipo las condiciones de operación.
- 3.- Generación de resultados: el equipo genera un gráfico con la data obtenida durante el análisis.

Todos los catalizadores fueron analizados bajo las mismas condiciones de operación en la técnica de RTP, lo que permite la posterior comparación entre ellos. Para lograr lo anterior se mantuvo el valor del factor P igual a 10K (el factor P es aquel que

relaciona el flujo de gas reductor, la rampa de calentamiento, concentración de gas reductor y cantidad de especie reducible), este valor también garantiza que la curva obtenida posea picos definidos y que se puedan obtener en el tiempo y bajo el rango de temperatura de estudio, en la investigación realizada por Malet y col en 1998 se evidencia la importancia de la selección adecuada de las condiciones experimentales en la técnica de RTP, ya que los cambios arbitrarios en estos parámetros modifica drásticamente la forma de los picos en los RTP, y podría conducir a una pérdida completa de resolución en el proceso de reducción multi-pasos, por ende con el fin de evitar altas distorsiones en los perfiles de RTP y mantener una buena resolución, el parámetro P debe ser definido entre 0 y 20K. Para esta investigación se tomó el valor de 10K por ser el intermedio de lo expuesto por Malet y col (1998).

Condiciones para la reducción a temperatura programada:

Tabla N° 5. Condiciones para la operación del equipo de RTP.

Condición	Valor
Temperatura de estudio [°C]	40-1000
Gasreductor-Concentración [$\mu\text{mol}/\text{cm}^3$]	10% H ₂ / 90 % Ar – 4,44
Cantidad de muestra [mg]	52,2
Velocidad de calentamiento [°C/min]	10
Factor de respuesta [$\mu\text{mol}/\mu\text{Vs}$]	$9,1244261 \times 10^{-8}$

Antes de llevar a cabo la técnica de reducción a temperatura programada, es necesario conocer las especies reducibles en los sólidos en estudio, lo que permitirá una mejor interpretación de los RTP obtenidos, para esto se procedió a buscar en la investigación anterior (Olejnik 2010) la técnica de difracción de rayos x, que fue utilizada para la identificación de las especies presentes en el precursor catalítico.

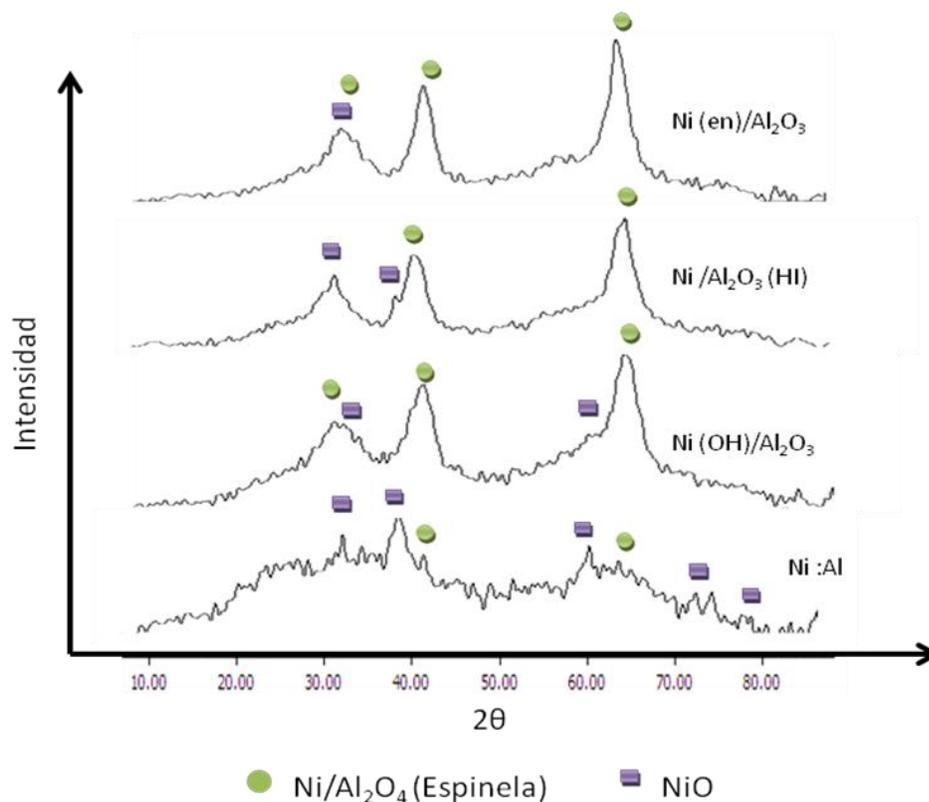


Figura N° 4. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni/Alúmina calcinados (Olejnik 2010)

En el difractograma para los precursores catalíticos a base de níquel calcinados (Figura N° 4), se observa que existe una baja cristalinidad en todos los sólidos por presentar picos anchos, siendo esto más significativo para el sólido Ni:Al, de igual forma se identificaron en cada uno de ellos dos especies principales: NiO y Ni/Al₂O₄ (espinela). Para el Ni:Al se puede decir que la fase predominante es óxido de níquel por presentar mayor cantidad de picos característico con respecto a la fase espinela. Por el contrario en los otros tres sólidos, el predominio es de NiAl₂O₄ por tener picos mucho más altos y anchos que los correspondientes al NiO.

A continuación se presentan los resultados obtenidos bajo la técnica de TPR para cada precursor catalítico.

IV.1.1- Catalizador Ni:Al:

En la figura N° 5 se muestra la gráfica de RTP obtenida para el catalizador Ni:Al sol-gel. El primer pico se encuentra en parte solapado con el segundo pero a pesar de esto se puede saber cuál es la temperatura de reducción para cada uno de ellos.

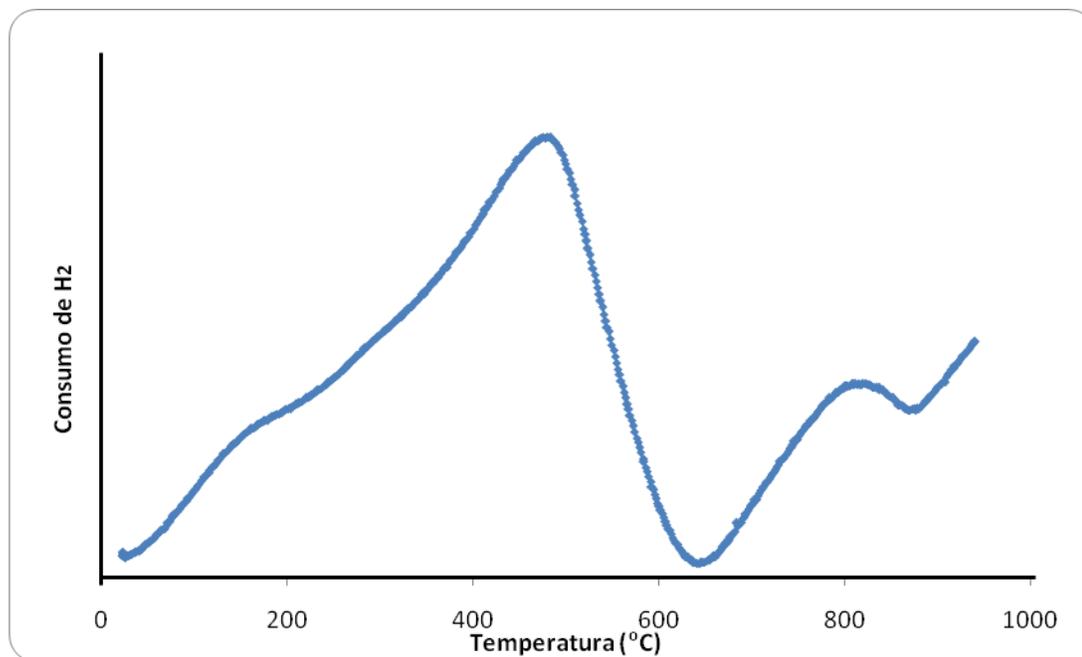


Figura N° 5. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni:Al sintetizado por el método de sol-gel

Cada uno de estos picos se asocia a una fase diferente en el catalizador, el primer pico encontrado a 175°C es atribuido a un ensuciamiento en la celda, ya que según el DRX esta muestra sólo debe tener óxido de níquel y aluminato de níquel, y el primero de estos (tiene la menor temperatura de reducción entre las dos especies nombradas) suele generar el pico a partir de los 300°C, la otra opción es que sea un compuesto formado durante la síntesis como etilenglicol, aunque esto puede ser descartado por las altas temperaturas a las que estuvo expuesto el catalizador (calcínación). El siguiente pico encontrado a 482°C en el precursor catalítico en estudio si se atribuye a la reducción de óxido de níquel. A la temperatura de 811°C se observa un pico

generado por la reducción de NiAl_2O_4 (aluminato de níquel), esta fase se reduce a una temperatura mucho mayor a la anterior por ser una partícula muy estable al tener una interacción metal soporte fuerte. Todos estos picos fueron reportados por Akande y col (2005) para catalizadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de coprecipitación (este método utilizado se asemeja en gran medida al sol-gel). Por último se observa en la gráfica el comienzo de un pico cuyo máximo se encuentra a una temperatura mayor a la de estudio, este podría atribuirse a una partícula de aluminato de níquel con un tamaño menor al descrito anteriormente.

Además de definir que fases se encuentran presentes en el precursor catalítico, se calculó el consumo tanto teórico como experimental de hidrógeno durante la realización de la reducción a temperatura programada. El consumo experimental fue dado por los reportes producidos por el programa, el cual genera pico a pico este valor.

Tabla N° 6. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP

Sólido	Temperatura (°C)			Consumo _{exp} de H ₂ ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)			Consumo _{exp} de H ₂ total ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)	Consumo _{teo} de H ₂ total ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)
	Señal 1	Señal 2	Señal 3	Señal 1	Señal 2	Señal 3		
Ni : Al	482	811	-	1120,3	321	60,1	1504,4	1693,33

Los resultados mostrados en la tabla N° 6 permitieron verificar lo observado en las gráficas de RTP, donde se aprecia que en el sólido Ni:Al existe mayor cantidad de óxido de níquel con respecto al aluminato de níquel. Al sacar la relación entre el consumo teórico (calculado realizado con la premisa que se redujera todo el óxido de níquel presente, suponiendo que el sólido presentaba 10% de Ni, esto fue utilizado de la misma manera para el resto de los catalizadores que se analizaron) y el consumo

experimental, para conocer cuanto de óxido de níquel del total se redujo, se obtuvo que la proporción reducida de níquel fue de un 88,8%.

Con el fin de comprobar la suposición de tener en la muestra analizada un 10% de níquel, se llevó a cabo el análisis mediante microscopía electrónica en el Centro de Microscopía de la escuela de Ingeniería metalúrgica de la UCV.

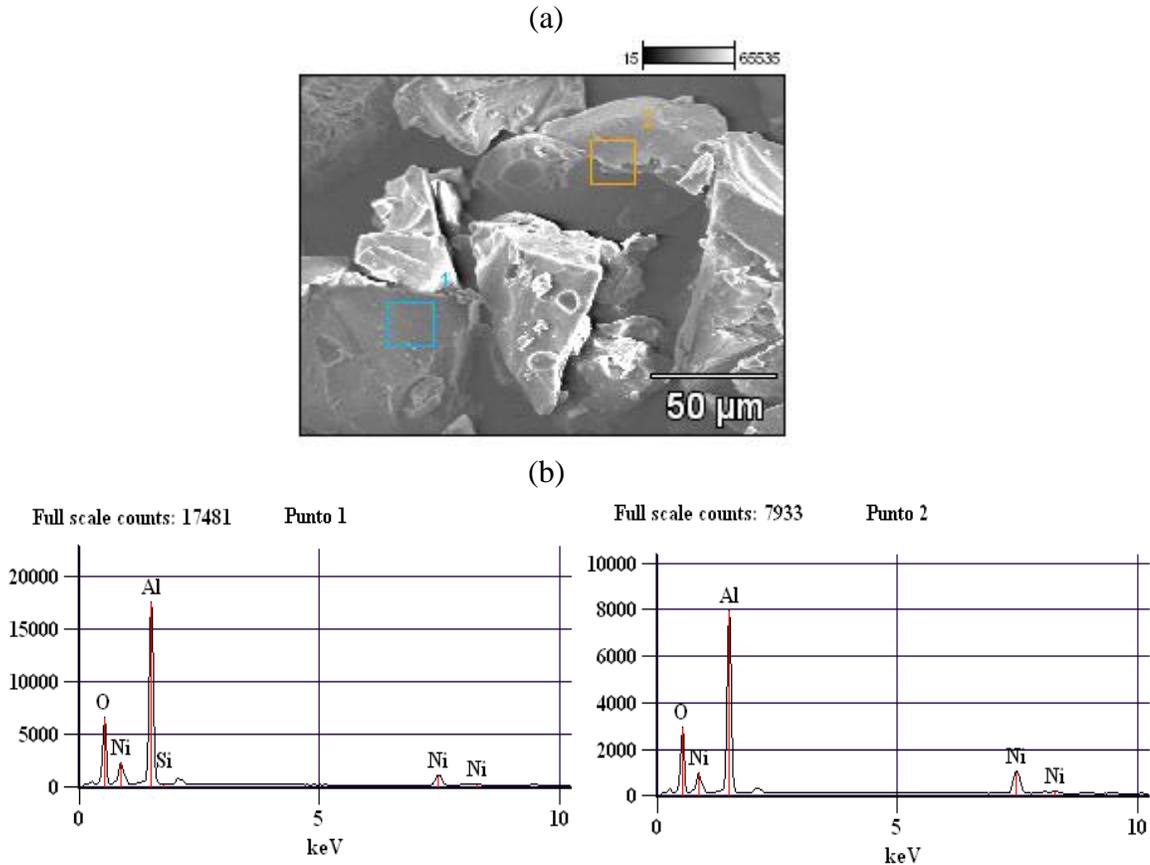


Figura N° 6. Imagen de la muestra a nivel microscópico en la que se muestran dos puntos (a), a los que posteriormente se les graficaron la proporción de cada elemento que se encuentran presentes en ellos (b).

Tabla N° 7. Porcentaje en peso de las especies metálicas en los dos puntos analizados en el sólido Ni:Al.

	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>Ni:Al_punto1</i>	68	1	31
<i>Ni:Al_punto2</i>	54	-----	46

Estos resultados (figura N°6 y tabla N° 7) nos dicen que el sólido posee más de lo supuesto para el cálculo de óxido de níquel a reducir teóricamente. Otro ítem interesante es la gran diferencia en % de Ni que existe entre ambos puntos analizados, esto se atribuye a que la muestra a la cual se le realizó la microscopía estaba compuesta por óxidos (precursor calcinado), por esta razón tuvo que ser recubierta con platino para poder observarla, existen ocasiones en que este elemento se puede confundir durante el análisis y contarse como parte de uno de los elementos del sólido (por ejemplo el níquel). La microscopía electrónica de los catalizadores también fue realizada a nivel general donde lo obtenido se puede observar en el apéndice C.

Tomando como 30,94% el porcentaje de níquel presente en el Ni:Al, se procedió a calcular de nuevo el porcentaje de níquel reducido. El resultado de este cálculo fue que la cantidad real que se redujo de níquel en la muestra es de un 29,37%, esto fue hecho relacionando la cantidad de sólido analizado en el RTP, el consumo de hidrógeno dado por los reportes del programa y el porcentaje de níquel obtenido durante la microscopía. Este bajo porcentaje se puede atribuir al flujo reductor durante el RTP, el cuál es muy bajo en hidrógeno (gas reductor), también se le atribuye a que el porcentaje de níquel real en el Ni:Al es muy alto lo que implica que sea muy difícil llegar a reducirlo todo, para esta premisa se debe calcular nuevamente la masa del catalizador que se debe reducir durante el RTP con un $P=10$ y un porcentaje de níquel igual al porcentaje real (obtenido con la microscopía), al realizar este cálculo se nota que la masa que se debe utilizar para lograr la completa reducción es mucho menor a la que se utilizó originalmente (suponiendo %Ni=10), esto se aprecia en el apéndice D.

Además el resultado obtenido durante este análisis comprueba lo mencionado con respecto al ensuciamiento en la celda del equipo de RTP, ya que se verificó que la muestra sólo contiene níquel, aluminio y oxígeno.

Luego de realizados los RTP anteriores se procedió a llevar a cabo otra serie de estos análisis a temperatura programada a cada catalizador en estudio, estos tuvieron como diferencia la colocación de una temperatura fija por 12 horas. La temperatura a la cual se mantendría el análisis fue la utilizada para reducir el sólido por Olejnik (2010) en

su investigación. Esto se hizo con el fin de conocer en qué tiempo ocurre la reducción de la mayor parte de la muestra, teniendo en cuenta en que no pueden ser del todo comparable con el proceso llevado a cabo al momento de la prueba catalítica, ya que el flujo utilizado en los RTP consta de 10% H₂ – 90% Ar y en la reducción para el proceso el flujo es de 100% H₂, pero sirve para ver el comportamiento de la muestra durante la reducción a una temperatura constante.

En la figura N° 7 se muestra el RTP a temperatura mantenida para el sólido Ni:Al, la intención de este análisis es validar el tiempo de reducción tomado por Olejnik (2010).

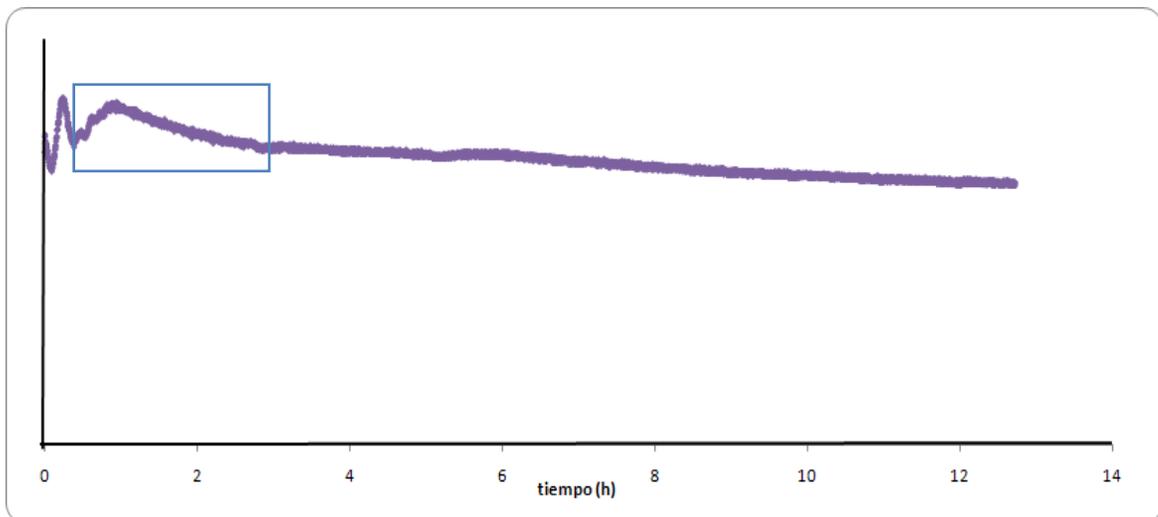


Figura N° 7. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni:Al sintetizado por el método de sol-gel, desde 40°C hasta 350°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final

Lo que se pudo observar en la figura anterior fue que después de haberse alcanzado la temperatura de estudio, la reducción de la mayor cantidad de óxido se llevó a cabo en un periodo de 2 horas aproximadamente para el Ni:Al (en la figura N° 7 se muestra en un rectángulo el área descrita), esto se puede decir cuando la curva reportada en el análisis se hace constante en el tiempo.

IV.1.2- Catalizador Ni/Alúmina:

La figura N° 8 muestra el RTP obtenido para el catalizador de níquel/alúmina por humedad incipiente.

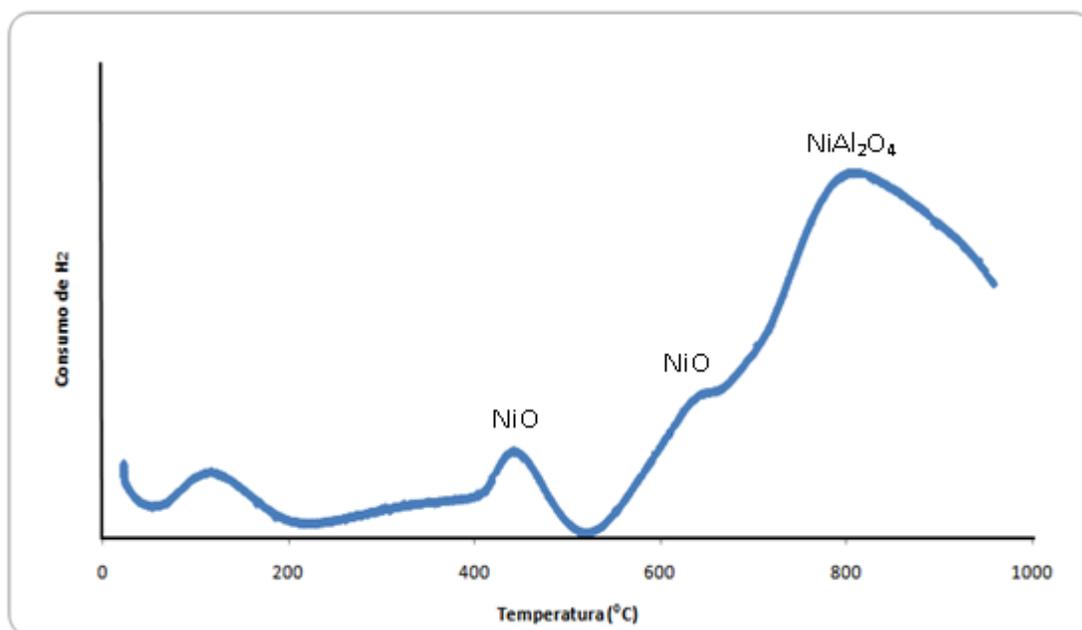


Figura N° 8. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de humedad incipiente

En el RTP anterior (figura N° 8), se observan tres picos, el primero de estos a 150°C corresponde por la misma razón que se dijo en el anterior análisis a un ensuciamiento del equipo; el siguiente pico es encontrado a 443°C este es atribuido a óxido de níquel el cuál ha sido reportado por Akande y col (2005) para catalizadores Ni/Al₂O₃ sintetizados por el método de impregnación, a 643°C se consigue otro pico perteneciente a la reducción de óxido de níquel con un menor tamaño de partícula en comparación al anterior pico mencionado, este tamaño le confiere mayor estabilidad por lo cual se reduce a una temperatura mayor. Por último se encuentra un pico a 802°C, este representa la reducción del aluminato de níquel, que por ser una partícula

muy estable al tener una fuerte interacción con el soporte la energía suministrada para reducirlo es mucho mayor que las demás partículas mencionadas.

Al igual que para el catalizador Ni:Al, además de definir que fases se encuentran presentes en el precursor catalítico, se calculó el consumo de hidrógeno teórico y experimental durante el RTP (el consumo experimental fue obtenido de los reportes producidos por el programa).

Tabla N° 8. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP

<i>Sólido</i>	<i>Temperatura (°C)</i>			<i>Consumo_{exp} de H₂ (μmol/g_{cat})</i>			<i>Consumo_{exp} de H₂ total (μmol/g_{cat})</i>	<i>Consumo_{teo} de H₂ total (μmol/g_{cat})</i>
	Señal 1	Señal 2	Señal 3	Señal 1	Señal 2	Señal 3		
Ni/Al₂O₃	443	643	802	68,8	98,7	764,3	931,8	1693,33

Los resultados presentados en la tabla N° 8, comprueban lo observado en la gráfica de RTP para este mismo precursor, donde la mayor cantidad de níquel que se encuentra está presente en forma de NiAl₂O₄. Para este caso se obtuvo que la proporción reducida de níquel fue de un 55% (relación entre el consumo teórico y el consumo experimental).

Igualmente para este sólido se procedió a comprobar la suposición realizada de tener en la muestra en estudio un 10% de níquel. Esto de igual forma que el análisis anterior se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica. Con lo que se pudo conocer el porcentaje de níquel real presente en el catalizador Ni/Alúmina.

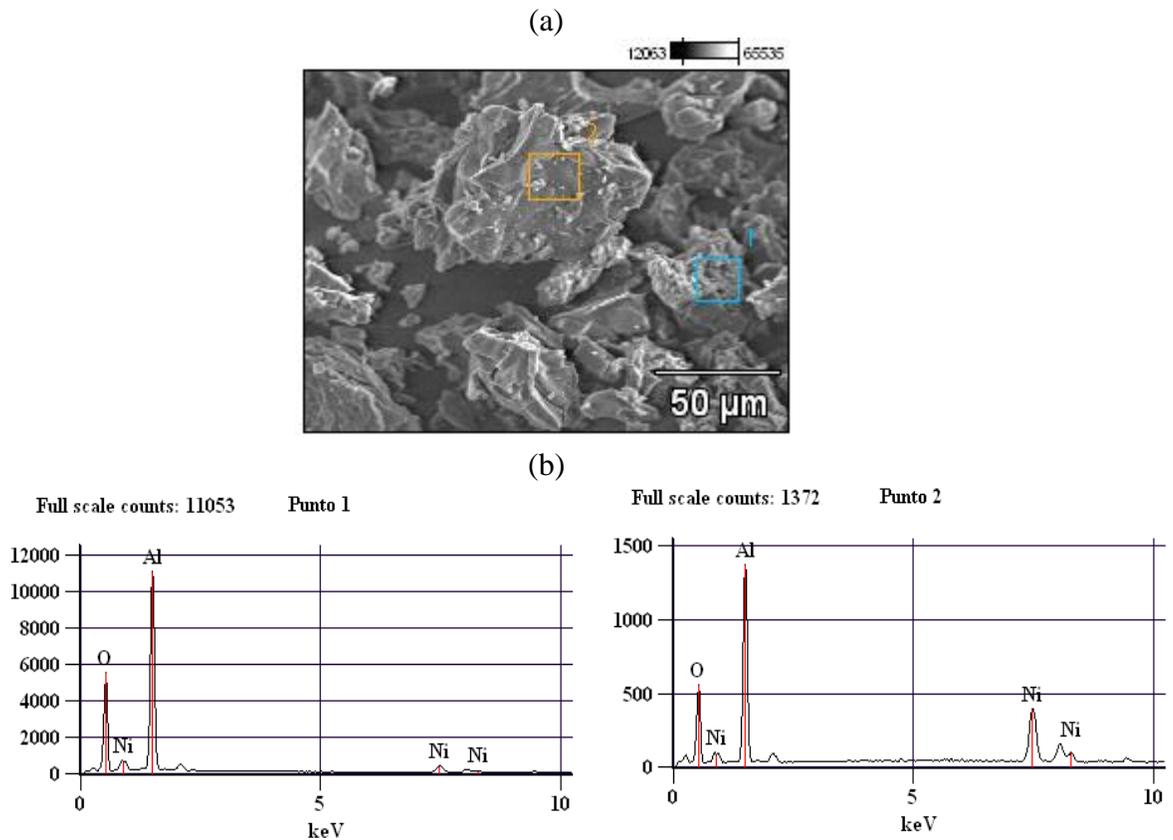


Figura N° 9. Imagen de la muestra a nivel microscópico en la que se muestran dos puntos (a), a los que posteriormente se les graficaron la proporción de cada elemento que se encuentran presentes en ellos (b).

Tabla N° 9. Porcentaje en peso de las especies metálicas en los dos puntos analizados en el sólido Ni/Alúmina.

	<i>Al-K</i>	<i>Ni-K</i>
<i>Ni/Alúmina_punto1</i>	77,28	22,72
<i>Ni/Alúmina_punto2</i>	69,24	30,76

Los resultados presentados en la tabla N° 9, muestran que el sólido tiene un porcentaje mucho más alto de níquel de lo que se había supuesto inicialmente para el cálculo de óxido de níquel a reducir teóricamente. En este análisis también se puede

decir lo mismo que para el Ni:Al con respecto a la diferencia de % en peso de Ni entre dos puntos de estudio, que esto es debido al recubrimiento dado para realizar la microscopía.

Se calculó de nuevo el porcentaje de óxido de níquel reducido, tomando el dato de reportado durante la microscopía de 22,72% como porcentaje de níquel presente en el Ni/Alúmina. Como resultado se obtuvo que un 18,22% fue la cantidad real que se redujo de óxido de níquel en la muestra durante el RTP, este valor proviene de relacionar la cantidad de sólido analizado en el RTP, el consumo de hidrógeno dado por los reportes del programa y el porcentaje de níquel obtenido durante la microscopía. Este bajo porcentaje se atribuye de nuevo a la baja concentración y flujo del gas reductor, y al alto porcentaje de níquel real en el sólido Ni/Alúmina, al igual que el sólido anterior al realizar el cálculo con el nuevo porcentaje de níquel, la masa que se debió utilizar en el RTP para que se lograra la reducción completamente debió haber sido mucho menor.

Para este sólido la gráfica del RTP manteniendo una temperatura fija viene dada en la figura N° 10.

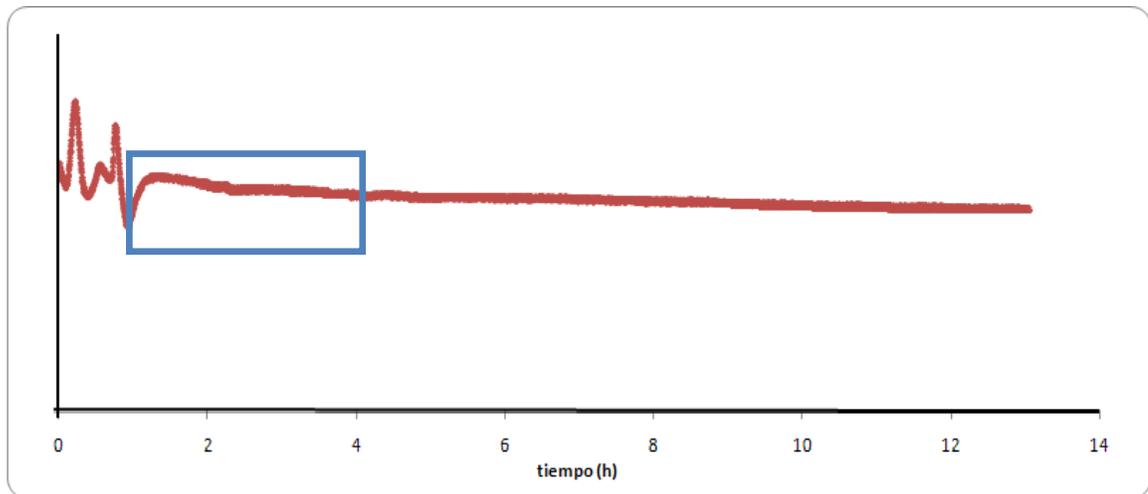


Figura N° 10. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de humedad incipiente, desde 40°C hasta 550°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final

En la figura anterior se observa que el periodo en el que se tiene la mayor cantidad de óxido de níquel reducido es alrededor de 3 horas, que como se dijo en el análisis de temperatura mantenida en el Ni:Al, esto ocurre cuando la curva reportada en el análisis se hace constante en el tiempo, este periodo de 3 horas es recalado en la figura por un rectángulo.

IV.1.3- Catalizador Ni(en):

En el RTP de la figura N° 11, se observan cuatro picos, donde el primero de estos a 130°C es el mismo que se ha visto en los precursores catalíticos anteriores correspondiente a un ensuciamiento del equipo; el pico siguiente encontrado a 273°C es atribuido a óxido de níquel el cuál ha sido reportado por Hong-Tao (2007) para catalizadores Ni/Al₂O₃ sintetizados por el método de impregnación, a 412°C se alcanza otro pico el cuál es asignado a la reducción de óxido de níquel con una interacción más fuerte con el soporte. El último pico conseguido a los 790°C se refiere a la reducción del aluminato de níquel, que como ya se ha comentado es una partícula una muy fuerte interacción con el soporte. Estos dos picos anteriores también son hallados en los RTP ya estudiados, y han sido reportados por distintas personas, entre los cuales están Akande y col (2005).

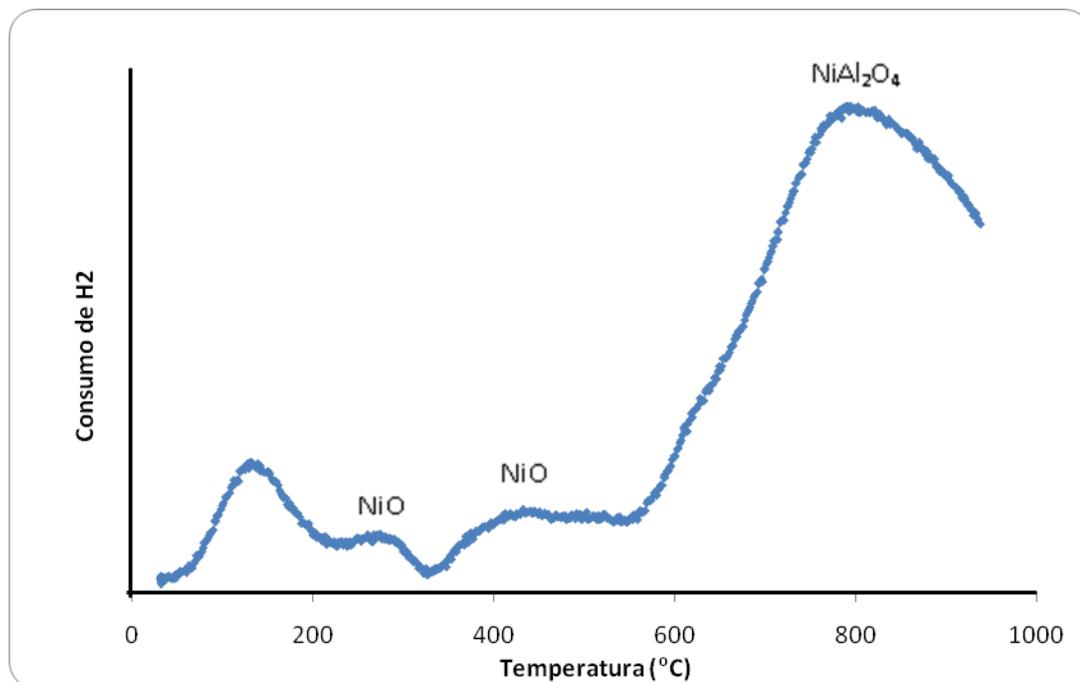


Figura N° 11. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de etilendiamina

En la tabla N° 10 se presentan los cálculos del consumo de hidrógeno teórico y experimental durante el RTP de la figura N°11.

Tabla N° 10. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP

Sólido	Temperatura (°C)			Consumo _{exp} de H ₂ ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)			Consumo _{exp} de H ₂ total ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Consumo _{teo} de H ₂ total ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
	Señal	Señal	Señal	Señal	Señal	Señal		
	1	2	3	1	2	3		
Ni(en)	273,6	412,9	790,2	8,4	26,9	360,4	395,7	1693,33

Los consumos reportados en la anterior tabla demuestran que la especie que se tiene en mayor cantidad es el NiAl₂O₄ en comparación con las otras dos fases de óxidos de níquel, esto concuerda con la gráfica del RTP para este sólido, donde el pico que se

generó más grande fue el referente al aluminato de níquel. Además de lo anterior se nota, con los valores obtenidos entre lo experimental y lo teórico, que la reducción del níquel fue muy poca, de un 23,4%, esto pudo haber pasado por distintas razones entre las cuales se tiene que exista muy poca presencia de este metal, esto quiere decir que el porcentaje de níquel en la muestra es menor al 10% (suposición para el cálculo del consumo teórico), otra razón podría atribuirse a que se necesita un flujo reductor con un porcentaje más alto en hidrógeno.

En la figura N° 12 se muestra el RTP a temperatura mantenida para el sólido en estudio. Se nota que el tiempo en el que se logra reducir la mayor cantidad de óxido de níquel es alrededor de 4 horas, se toma hasta este periodo por ser donde la curva del RTP se mantiene prácticamente constante, en el rectángulo azul se indica este momento. Este tiempo es más largo que los periodos de reducción vistos en los precursores catalíticos anteriores, lo que coincide con el análisis de la tabla N° 10, ya que se debe aplicar mayor cantidad de flujo reductor para llegar a un “equilibrio” (la línea del RTP se vuelve constante).

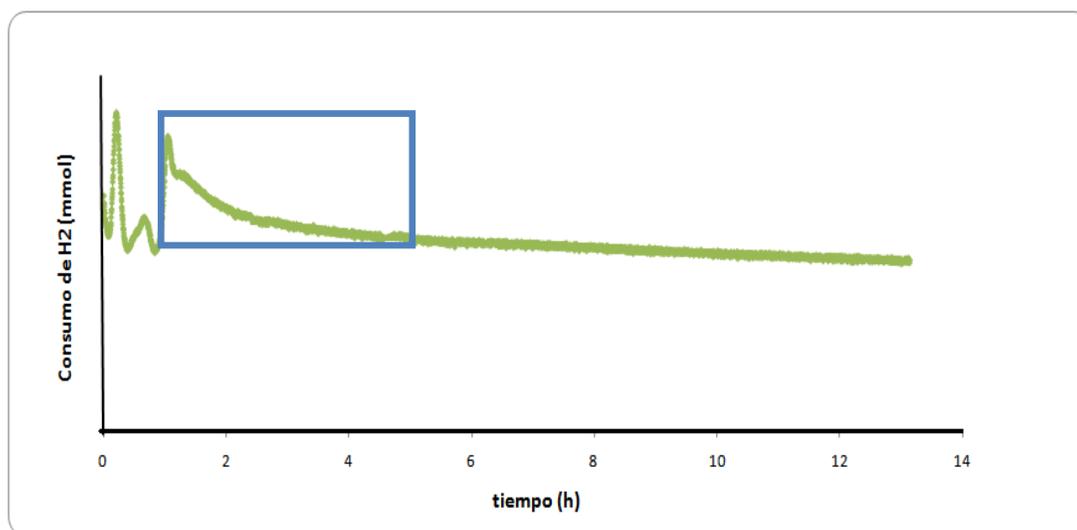


Figura N° 12. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de etilendiamina, desde 40°C hasta 600°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final

IV.1.4- Catalizador Ni(OH):

El RTP del sólido Ni(OH) está descrito en la figura N° 13, donde se ve la presencia de cuatro picos, el primero a 137,5°C correspondiente a un ensuciamiento del equipo; el siguiente pico a 429,4°C es asignado como óxido de níquel; a la temperatura de 624°C se alcanza el tercer pico el cuál se atribuye a la reducción de óxido de níquel con una fuerte interacción con el soporte; el pico anterior se encuentra solapado con un último pico a los 793,8°C referido a la reducción del aluminato de níquel. Al igual que en el precursor catalítico Ni/Al₂O₃, se tienen dos picos de óxidos de níquel y uno de NiAl₂O₄, y también han sido reportados por distintas personas, entre los cuales están Akande y col (2005), en el estudio de catalizadores precipitados.

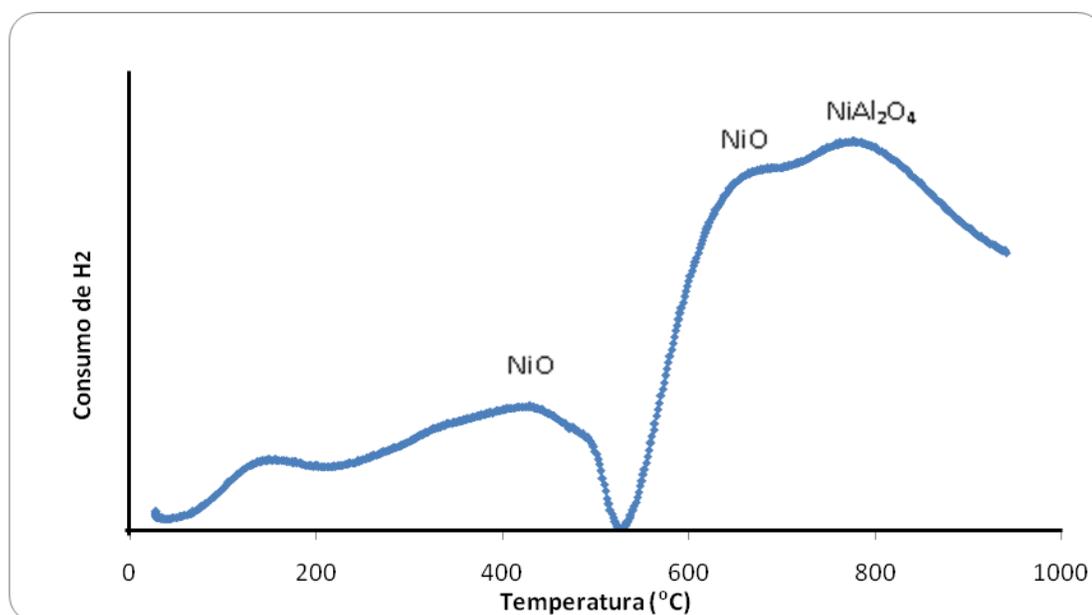


Figura N° 13. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de precipitación de hidróxido.

Los cálculos del consumo de hidrógeno teórico y experimental durante el RTP de la figura anterior fueron reportados en la tabla N° 11.

Tabla N° 11. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP

Sólido	Temperatura (°C)			Consumo _{exp} de H ₂ (μmol/g _{cat})			Consumo _{exp} de H ₂ total (μmol/g _{cat})	Consumo _{teo} de H ₂ total (μmol/g _{cat})
	Señal	Señal	Señal	Señal	Señal	Señal		
	1	2	3	1	2	3		
Ni(OH)	429,4	624	793,8	384	723,8	707,5	1815,3	1693,33

Los valores de los consumos de H₂ señalan que se encuentra presente en cantidad la fase de óxido de níquel con una mayor interacción del metal con el soporte. Además al comparar el consumo teórico con el experimental, el primero es mayor al segundo, esto sería imposible que sucediera, lo que se supone que ocurrió fue que existe mayor cantidad de níquel del supuesto para el cálculo del consumo teórico (10%), este fenómeno también fue observado en los sólidos a los que se les realizó microscopía, la diferencia con estos dos fue que en este caso la reducción durante el RTP fue mayor al esperado, en cambio en los otros se conoció que había más Ni del supuesto por un análisis extra.

El RTP a temperatura mantenida para el sólido Ni(OH) es representado en la figura N° 14, donde se indica hasta que periodo existe el mayor consumo de H₂, este fenómeno pasa en un tiempo de 2 horas aproximadamente y es representado por un rectángulo azul.

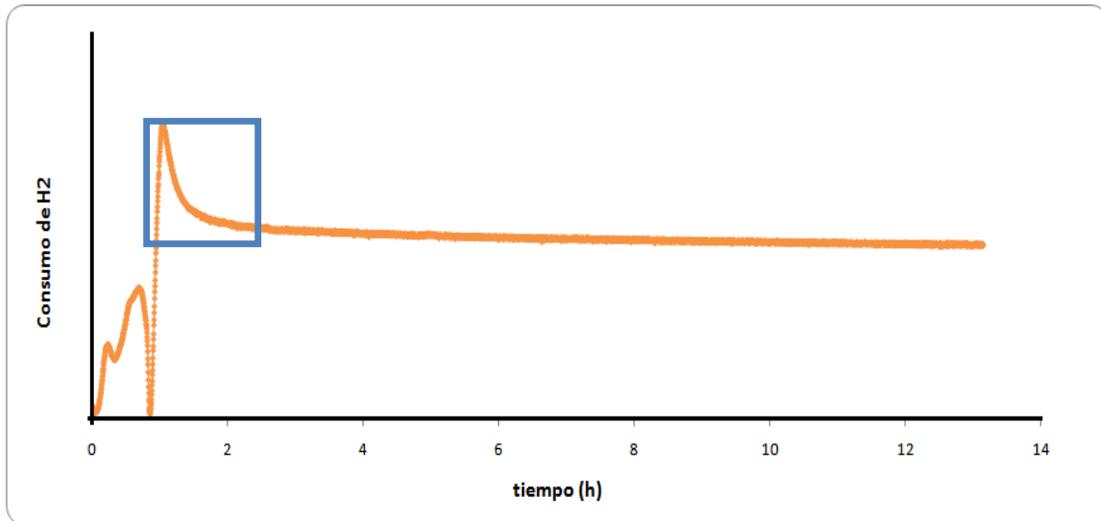


Figura N° 14. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de precipitación de hidróxido, desde 40°C hasta 600°C, manteniendo la operación por 12 horas en la temperatura final

En la figura N° 15, se puede apreciar una comparación entre todos los sólidos en estudio, donde se observa que existe diferencias entre las mismas señales de un pico de un precursor con respecto al otro precursor a casi la misma temperatura, por ejemplo para el pico encontrado entre 400 y 500 °C la mayor señal proviene del sólido Ni:Al, en cambio para el pico encontrado entre 800 y 900 °C la señal mayor se presenta en Ni(OH). Otra de las diferencias es que existen picos de un sólido que no están reportados en otro sólido, como por ejemplo el Ni(en) tiene una señal entre 200 y 300° que no tienen los demás y en Ni:Al se observa un posible pico sobre los 1000°C el cuál fue denominado como aluminato de níquel de un tamaño de partícula muy pequeño ambos. La mayor similitud se encuentra entre el Ni(OH) y el Ni/Al₂O₃, ya que los dos tienen señal de consumo de H₂ en los mismos intervalos de temperatura, a los 400-500°C, 600-700 °C y 750-850°C.

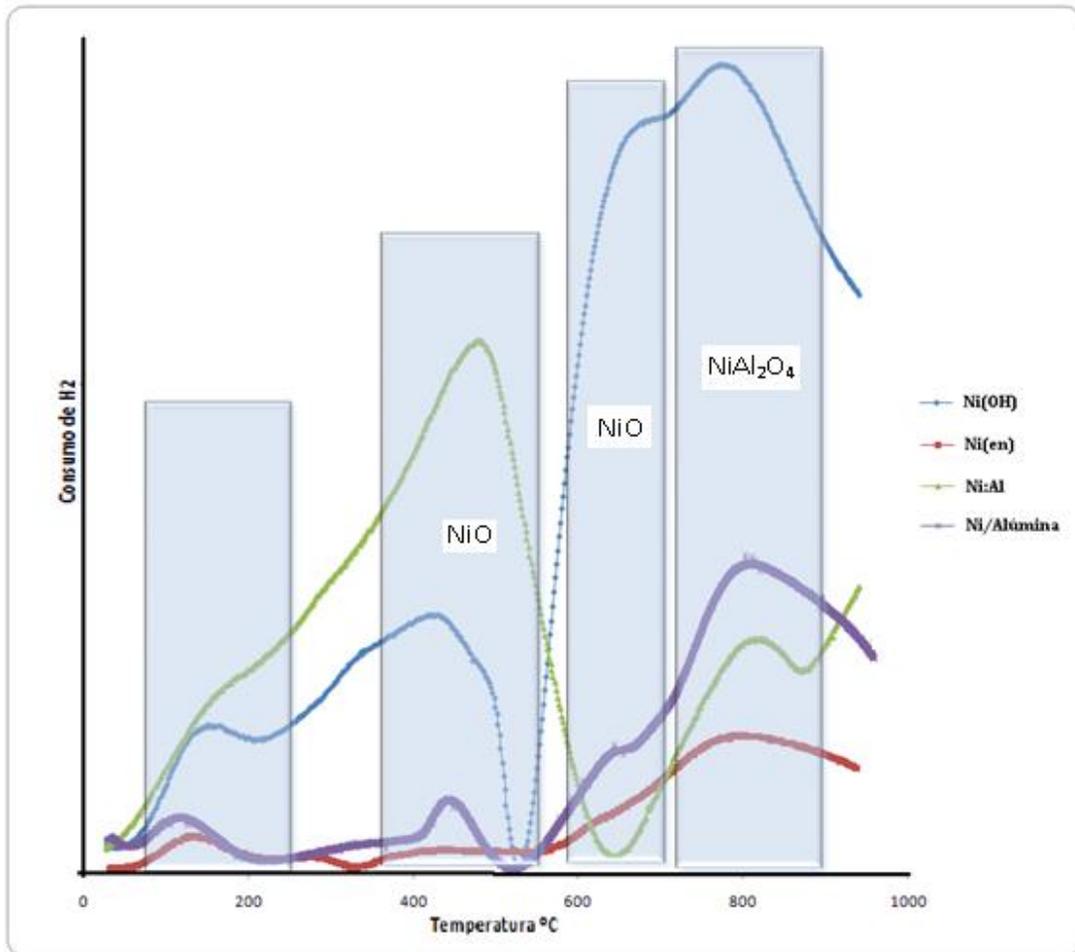


Figura N° 15. Comparación del consumo de H₂ entre los sólidos en estudio

IV.3.- Selección de los catalizadores para evaluar la influencia de la temperatura de reducción en la reacción de reformado auto-térmico de metano (RATM).

Durante la investigación realizada por Olejnik (2010), al probar en la reacción a los catalizadores, se obtuvo como resultado que tres de los sólidos en estudio lograron que se consiguiera una alta conversión de metano, dichos catalizadores fueron el Ni (en), Ni(OH) y el Ni/Alúmina (HI). Por el contrario hubo uno de estos que no generó hidrógeno durante la RATM, este fue el Ni:Al. Este fenómeno fue atribuido a una posible sinterización del níquel ocurrida durante la reacción en el catalizador Ni:Al, por las altas temperaturas de operación, ya que este sólido era el que presentaba mayor cantidad de NiO, el cuál al reducirse hace que presente una gran cantidad de Ni con una interacción con el soporte menor. Al haberse sinterizado el níquel esto trae como consecuencia una disminución en la dispersión del metal en el soporte y a su vez una disminución en la conversión de metano. Por esta razón, se dijo en este trabajo que los precursores que presentaron actividad para el reformado de metano fueron los que tenían mayor presencia de la fase espinela.

Según lo descrito anteriormente, visto en la investigación de Olejnik (2010), se decidió para este trabajo realizar un estudio exhaustivo de la influencia de la temperatura de reducción del catalizador en la reacción de reformado auto-térmico de metano, lo que podría permitir conocer si verdaderamente la fase espinela influye de manera positiva en la RATM. Para llevar a cabo lo anterior se escogieron dos de los catalizadores probados por Olejnik (2010). Los sólidos seleccionados fueron el Ni:Al, por ser el más problemático (no presentó actividad), y el Ni/Alúmina, ya que este fue con el que se obtuvo la mayor conversión desde el comienzo de la reacción.

Con el fin de conocer la influencia de la temperatura de reducción en la RATM, cada precursor catalítico fue probado a tres temperaturas de reducción, estas temperaturas fueron escogidas comparando las utilizadas por Olejnik (2010) con los RTP vistos en los análisis anteriores. La primera temperatura a probar para ambos sólidos fue la utilizada por Olejnik (2010), la siguiente fue donde se comenzó a formar el pico de óxido de níquel con un menor tamaño de partícula, por último la temperatura a

estudiar fue donde comenzó a reducirse el aluminato de níquel. Esta escogencia de la temperatura cuando comienza a formarse el pico de una de las fases presentes, viene dada porque si con las condiciones de flujo del RTP (las cuales son muy poco violentas, el gas reductor es una mezcla 10% H₂ en Argón) el óxido comienza a reducir, es obvio que a unas condiciones de reducción más fuerte la fase se reduce mucho más rápido a la misma temperatura.

Catalizador Níquel:Aluminio por Solución-Gel:

Tabla N° 12. Condiciones de operación para la etapa de reducción del precursor catalítico Ni:Al por sol-gel.

	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Gas Reductor	Flujo del gas reductor (ml/min)
Experiencia I	350	2	Hidrógeno	30
Experiencia II	475	2	Hidrógeno	30
Experiencia III	600	2	Hidrógeno	30

Catalizador Níquel/Alúmina por Humedad Incipiente:

Tabla N° 13. Condiciones de operación para la etapa de reducción del precursor catalítico Ni/Alúmina por humedad incipiente.

	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Gas Reductor	Flujo del gas reductor (ml/min)
Experiencia I	500	2	Hidrógeno	60
Experiencia II	600	2	Hidrógeno	60
Experiencia III	700	2	Hidrógeno	60

IV.4.- Reducción de los catalizadores Ni/Alúmina a distintas temperaturas, que serán utilizados en la reacción de reformado auto-térmico de metano.

Antes de cada reacción se procedió a llevar a cabo la etapa de reducción del precursor catalítico, esto se realizó siguiendo las pautas descritas en la metodología. Justamente después de esta etapa se dio inicio a la reacción auto-térmica de metano para asegurar que el sólido no volviera a oxidarse por cualquier mínimo contacto con el aire en el ambiente. Luego de culminada la reacción se pasó al siguiente paso, el cuál constaba de oxidar de nuevo el catalizador utilizado, esto se hizo con el fin de poder llevar a cabo de nuevo la técnica de reducción a temperatura programada y observar los cambios ocurridos en el sólido, con respecto a las fases presentes en el precursor calcinado y luego de ser utilizado en la reacción. La etapa de oxidación se hará a las mismas condiciones para todos los catalizadores.

Las pruebas catalíticas realizadas para cada catalizador fueron tres, a las mismas condiciones de operación en las tres etapas, teniendo como única diferencia la temperatura de reducción del precursor catalítico.

IV.4.1.- Catalizador Ni/Alúmina por humedad incipiente

Los resultados obtenidos para este sólido se muestran a continuación:

Tabla N° 14. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas de reducción usadas del catalizador Ni/Al₂O₃.

		Catalizador reducido a diferente temperatura (°C)		
		500	600	700
Conversión de CH₄ (%)		78,20	78,49	80,22
Relación molar	H ₂ /CO	3,66	3,67	3,69
	H ₂ /CH ₄ conv.	1,56	1,56	1,58

Tabla N° 15. Cuadro comparativo entre el rendimiento y la actividad para cada una de las temperaturas de reducción usadas.

	Temperaturas de Reducción (°C)		
	500	600	700
Rendimiento (%)	42,86	42,89	43,07
Actividad del Catalizador	22,68	22,76	23,26

Como se puede observar en la tabla N° 14 los valores de conversión y relación molar son muy parecidos para las distintas pruebas catalíticas realizadas, lo cual sugiere que en un tiempo de estudio mayor a una hora (tiempo que se supone de estabilización de los resultados durante la reacción) sería indistinto la temperatura de reducción que se utilice entre 500 y 700 °C, considerando que el tiempo que dure la reducción es de 2 horas.

Esto puede deberse a que la temperatura de reacción se encuentra en la mitad de este rango y siendo la atmósfera generada durante la reacción de tipo reductora la conversión será prácticamente igual, debido a que siempre se va a mantener la misma temperatura de reducción que en este caso es igual a 600°C (temperatura de reacción utilizada). El óxido de níquel y aluminato de níquel que no se reduce a 500 °C, al entrar en contacto con la atmósfera creada en la reacción a 600 °C pasa a reducirse y por eso es que la conversión da igual a que se haga la etapa de reducción a la temperatura anterior. Al realizar la reducción a 700°C los resultados obtenidos suelen ser un poco más altos, aunque la diferencia con las otras dos pruebas catalíticas no es significativa. Como ventaja con respecto a las otras evaluaciones puede decirse que se presume que el tiempo en el que se estabilizan los valores de conversión es mucho menor para la prueba con el catalizador reducido a 700°C que con los anteriores, ya que existe mayor cantidad de níquel reducido.

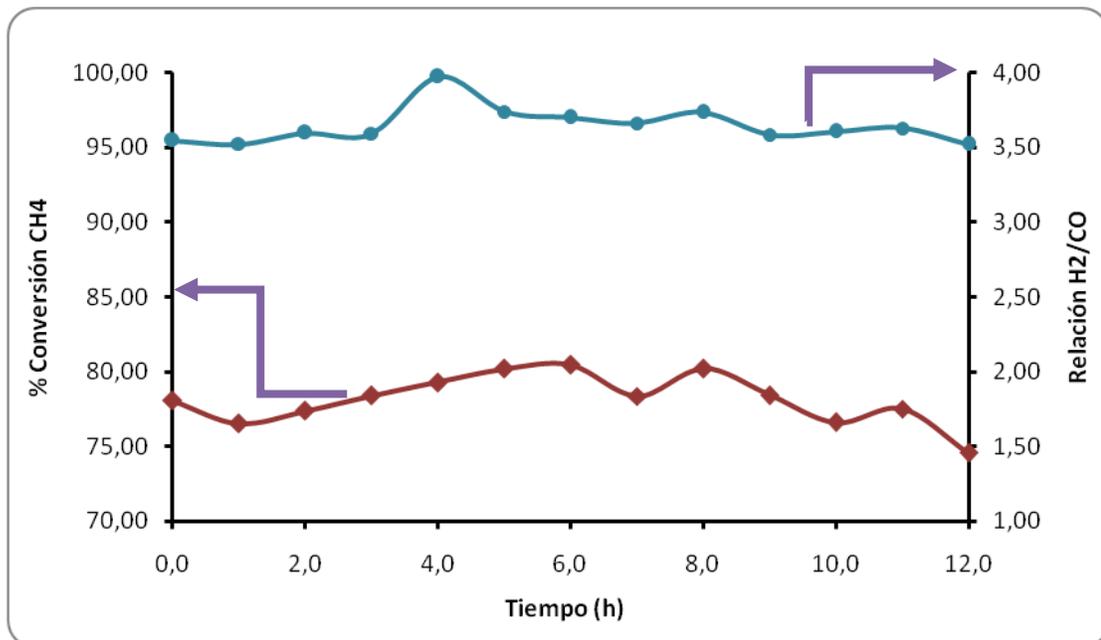


Figura N° 16. Gráfica de conversión y relación H₂/CO logrado durante la RATM con el catalizador Ni/Al₂O₃ reducido a una temperatura de 600°C

Para conocer el comportamiento durante la reacción de la conversión y la relación H₂/CO se escogió sólo el catalizador reducido a 600°C, ya que es una buena representación de lo que ocurre en todas las experiencia ejecutadas. Este comportamiento se puede ver en la figura N° 16, donde se nota que la variación no es significativa hora a hora, sin embargo entre las dos variables estudiadas la conversión es la que presenta mayor diferencia entre una inyección a otra en el cromatógrafo, en cambio la relación H₂/CO es prácticamente constante. Esto supone que por lo menos durante las primeras 24 horas de reacción el catalizador es estable, ya que como se dijo la atmósfera generada en la RATM es reductiva lo que hace que el catalizador se esté regenerando durante la misma.

Con estos resultados se puede decir que la conversión obtenida en la reacción auto-térmica de metano con el catalizador Ni/Al₂O₃ se debe mayormente al aluminato de níquel, en la investigación de Bjorn y col (2009) se observa la importancia del NiAl₂O₄ ya que ellos prueban en el reformado de metano al aluminato inactivo y activo (reducido y no reducido), dándose conversiones menores del 10% con el

inactivo y mayores del 70% con el activado. Como se vio en los RTP realizados al sólido calcinado, este presenta una mayor cantidad de espinela, a diferencia de las fases de NiO que se encuentran en menor proporción, por este motivo viene la alta conversión que genera el catalizador en cuestión.

IV.4.1.1.- Análisis del sólido Ni/Alúmina por medio de la técnica de reducción a temperatura programada posterior a la reacción.

Con el fin de observar los cambios que pudieron ocurrir durante la reacción con respecto a las fases que se encontraban en el precursor catalítico antes de ser reducido, se llevó a cabo una etapa de oxidación al terminar la prueba catalítica para luego realizarle un RTP al sólido utilizado.

Tabla N° 16. Condiciones para la etapa de oxidación del catalizador Ni/Al₂O₃ previamente usado en la reacción de reformado auto-térmico de metano.

	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Gas oxidante	Flujo del gas oxidante (ml/min)
Catalizador Ni/Al₂O₃	400	3	Oxígeno	60

Este análisis de reducción a temperatura programada se realizó sólo al sólido reducido a 600°C. No se pudo llevar a cabo este análisis para las tres muestras (catalizador reducido a 500°C, 600°C, 700°C) por una falla en el equipo de RTP, que lo deshabilitó totalmente. A pesar de lo ocurrido, antes de darse el daño en el equipo de RTP se había realizado uno de los ensayos, el cual se hizo de primero ya que como se observó y se analizó en los resultados obtenidos en la prueba catalítica, los valores de conversión presentaron una mínima diferencia entre cada montaje realizado, por

esta razón se decidió tomar como inicio la prueba intermedia para conocer si existió un cambio en las fases presentes en el catalizador.

En la figura N° 17 se muestran el RTP del sólido Ni/Alúmina después de una etapa de oxidación (paso realizado después de la reacción). Donde se puede observar la presencia de los cuatro picos esperados, uno entre 100 y 200°C por el ensuciamiento en la celda del equipo, uno entre 400 y 500°C atribuido al NiO con menor tamaño de partícula, luego se encuentra el referente a NiO con mayor interacción soporte-metal a los 550-650°C y por último está el pico del aluminato de níquel entre 750°C-850°C

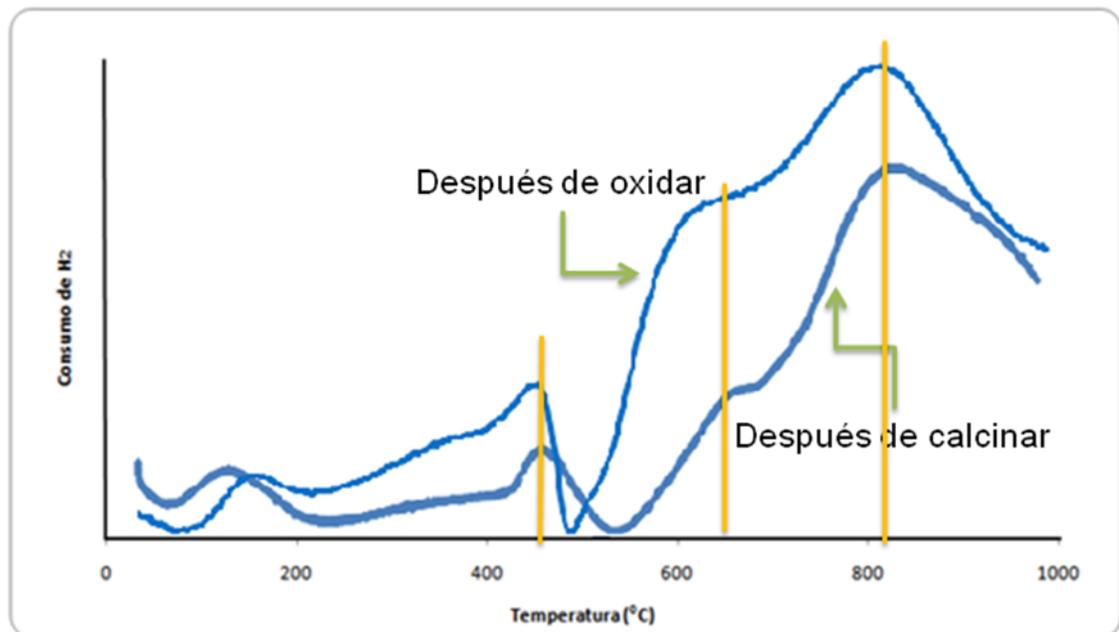


Figura N° 17. Reducción a temperatura programada para el sólido Ni/Alúmina sintetizado por el método de humedad incipiente, luego de haber sido oxidado después de realizar la prueba catalítica.

La discrepancia entre este RTP y el realizado al sólido sólo calcinado es las temperaturas exactas de los picos, porque a pesar de que se encuentran en el mismo rango, existe una diferencia significativa entre ellos. Los dos óxidos de níquel disminuyeron su temperatura de reducción, en cambio los otros dos picos (el ensuciamiento y el aluminato de níquel) se mantuvieron prácticamente en el mismo

valor, esto indica como se esperaba la sinterización del níquel proveniente de la reducción de los NiO. Este fenómeno es expuesto en la tabla N°17.

Tabla N° 17. Consumo experimental y teóricos de hidrógeno durante la técnica de RTP

Sólido	Temperatura (°C)			Consumo _{exp} de H ₂ (μmol/g _{cat})			Consumo _{exp} de H ₂ total (μmol/g _{cat})	Consumo _{teo} de H ₂ total (μmol/g _{cat})
	Señal 1	Señal 2	Señal 3	Señal 1	Señal 2	Señal 3		
Ni/Alúmina (usado en la reacción)	420	568	805	240	563,5	1083	1886,5	1693,33

El resultado obtenido tiene sentido con todo lo que se ha ido describiendo para este catalizador, ya que se sabe que podía ocurrir que el consumo teórico sea menor al experimental porque el valor de % de níquel real era mucho mayor al supuesto. Esta vez el consumo fue mayor debido a que los óxidos de níquel fueron mucho más fáciles de reducir.

IV.4.2.- Catalizador Ni:Al por sol-gel

A continuación se presentan los resultados obtenidos empleando el precursor catalítico sintetizado (incluyendo la etapa de carbonización y calcinación) por Ricardo Olejnik (2010).

Por motivo a la poca cantidad que se tenía de este sólido, a la falta de reactivos necesarios para reproducir la síntesis y lo difícil de conseguir los mismos, se procedió a realizar sólo dos pruebas catalíticas. Las experiencias, descritas en un análisis anterior para estas muestras, llevadas a cabo fueron la primera y la tercera. Se escogieron estas dos porque una sería la repetición de lo realizado por Olejnik (2010),

y la otra sería la propuesta en esta investigación, con la que se espera reducir el aluminato de níquel presente.

Los resultados obtenidos fue de cero actividad en el catalizador, esto es muestra de lo ya dicho durante la investigación anterior a esta, donde se dijo que la responsabilidad de la falta de actividad de los catalizadores se debía a la posible sinterización del níquel que formaba parte de la mayor fase presente en el precursor catalítico, como lo era el óxido de níquel. La sinterización ocurre por la baja interacción del metal con el soporte.

Como se dijo en el análisis del RTP en el sólido de Ni:Al se consiguieron diferentes fases que se formaron durante la etapa de calcinación, donde el óxido de níquel es el que se encuentra en mayor proporción con respecto a la otra fase observada (espinela de níquel), al reducir el precursor catalítico a las condiciones propuesta y al no obtener conversión durante la prueba catalítica se puede decir que el óxido de níquel parece haber sinterizado (figura N° 18), obteniéndose una partícula mucho más grande de níquel y menos partículas dispersas, lo que hace que el área de contacto de la fase activa sea mucho menor y por esta razón el catalizador no es activo. Esta sinterización de las partículas de níquel se deben a las altas temperaturas utilizadas en las etapas de reducción y reacción con respecto a al pico de reducción de óxido de níquel observado en el RTP de la figura N° 5.

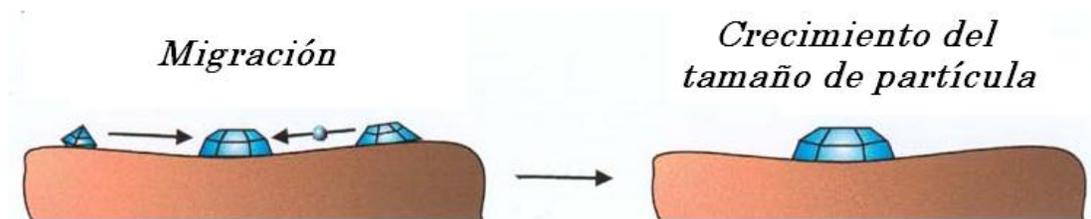


Figura N° 18. Sinterización de partículas

A pesar de que en la experiencia a 600 °C el catalizador debió haber tenido actividad, porque se supuso que se reducía el aluminato de níquel, esta reducción al parecer no ocurrió. Aunque la atmósfera que se tendría que generar durante la reacción es

reductora, esto no se generó, porque existe cero conversión a hidrógeno desde el principio de la prueba catalítica, lo que hace que nunca se termine de reducir el aluminato. Esta fase (espinela) es sumamente importante a la hora de utilizar el catalizador de níquel y aluminio debido a la alta interacción que presenta el níquel con el soporte, lo que hace que sea muy estable y no sinterice el metal (fase activa). Para comprobar que a pesar de reducir el catalizador Ni:Al a 600°C este no genera conversión durante la reacción de reformado auto-térmico de metano, se realizó nuevamente otra experiencia bajo las mismas condiciones, con la única diferencia que el sólido a utilizar fue sintetizado por Olejnik (2010), pero carbonizado y calcinado durante el trabajo actual, esta etapa fue llevada a cabo siguiendo las pautas de Olejnik (2010). Los resultados de esta prueba son mostrados en las tablas siguientes.

Tabla N° 20. Cuadro comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las temperaturas de reducción usadas.

		Temperaturas de Reducción (°C)
		600
Conversión de CH₄ (%)		62,14
Relación molar	H ₂ /CO	3,31
	H ₂ /CH ₄ conv.	1,14

Tabla N° 21. Cuadro comparativo entre el rendimiento y la actividad para cada una de las temperaturas de reducción usadas.

		Temperaturas de Reducción (°C)
		600
Rendimiento (%)		34,42
Actividad del Catalizador		17,62

Como se observa en la tabla N°20, durante esta prueba si hubo conversión, lo cual indica dos cosas: primero, esta vez si se cumple la premisa que se tenía al principio de que al reducir el aluminato en este sólido Ni:Al, este deja partículas de níquel con una alta interacción con el soporte, lo que impide la sinterización a altas temperaturas e influye de manera positiva generando actividad en el catalizador; y segundo, esto dice que la etapa de carbonización y calcinación son de gran importancia durante el proceso, ya que fue el único cambio entre las dos experiencias, y a pesar de ser realizadas bajo las mismas premisas, tuvo que haber algo durante la ejecución que marco la diferencia entre ambas pruebas.

La figura N° 19 ayuda a comprender mejor el comportamiento de la conversión y la relación H_2/CO durante la RATM, se observa que al comenzar la reacción la conversión alcanzada es de casi el 100% pero posterior a eso decae hasta un 60% aproximadamente y se mantiene en el orden de este valor durante lo que resta de proceso, este comportamiento hace suponer que al principio hay una gran cantidad de níquel disperso, el cuál es el que permite esa alta conversión, pero a los pocos minutos de interacción de este con la temperatura de reacción, el metal sinteriza y esto hace que decaiga la conversión. Se supone la sinterización en este caso para explicar la caída de actividad por lo descrito en varios párrafos anteriores, donde se dice que el níquel proveniente de la fase NiO tiene baja interacción con el soporte lo que hace que a altas temperaturas esas partículas se unan, formando un cluster de gran tamaño. Esta es otra prueba de que la actividad de estos tipos de catalizadores estudiados durante esta investigación proviene en gran medida del aluminato de níquel.

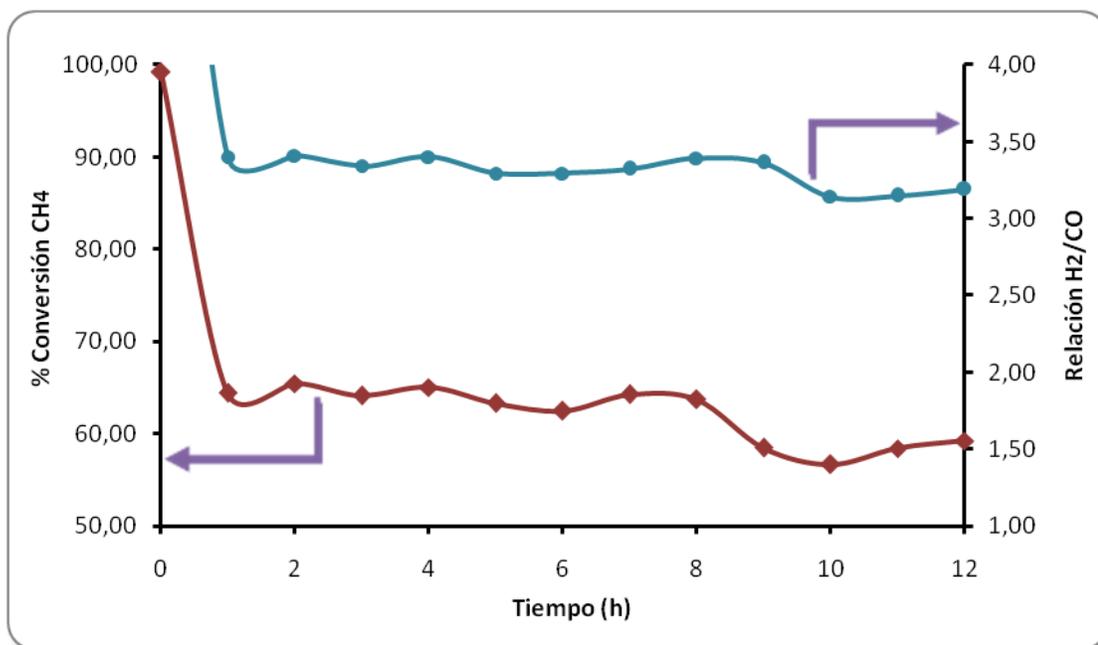


Figura N° 19. Gráfica de conversión y relación H₂/CO logrado durante la RATM con el catalizador Ni:Al reducido a una temperatura de 600°C

IV.4.2.1.- Análisis del sólido Ni:Al después de utilizarse durante la reacción.

Debido a la falta de material que se tenía de este precursor catalítico, no se pudo realizar el análisis de RTP como se hizo con el Ni/Alúmina. Por motivo a esto, se decidió utilizar la técnica de difracción de rayos x para ver si ocurrió un cambio drástico en el sólido durante las etapas de reducción y reacción. El DRX sólo fue aplicado para el catalizador Ni:Al reducido a 600°C, en esto se incluye al carbonizado-calcinado por Olejnik (2010) y al carbonizado-calcinado en este trabajo, ya que en estos dos son en donde existe la mayor diferencia, por ser tratados a las mismas condiciones pero uno es activo y el otro no.

Como la premisa original era realizarse la reducción a temperatura programada, el catalizador Ni:Al utilizado en la RATM fue oxidado justo después de haberse terminado la reacción. Las condiciones a las que se llevo este paso fueron las siguientes:

Tabla N° 22. Condiciones para la etapa de oxidación del catalizador Ni:Al previamente usado en la reacción de reformado auto-térmico de metano.

	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Gas oxidante	Flujo del gas oxidante (ml/min)
Catalizador Ni:Al	400	3	Oxígeno	30

Los difractogramas para los sólidos en estudio se presentan en la figura N° 20, se colocaron los dos juntos para que la comparación sea más fácil de ver. El Ni:Al^[Olejnik] (carbonizado-calcinado por Olejnik (2010)) presenta picos muy anchos lo que coincide con lo observado en los DRX de los sólidos calcinados, lo que sigue indicando la falta de cristalinidad, además de esto se aprecia que los picos son los característicos para este tipo de compuesto, ya que se nota la existencia de NiO, Ni, Al₂O₃ y NiAl₂O₄, y se puede decir que existe mayor cantidad de Ni y de NiAl₂O₄ por estar en mayor cantidad. El Ni:Al (carbonizado-calcinado en la investigación actual) presenta picos anchos al igual que el Ni:Al^[Olejnik], pero teniendo como diferencia que los picos son un poco más definidos lo que ayuda mucho más a la diferenciación entre uno y otro, otro cambio con respecto al otro sólido es que aunque se observan las mismas especies, hay más cantidad de picos característicos de Ni.

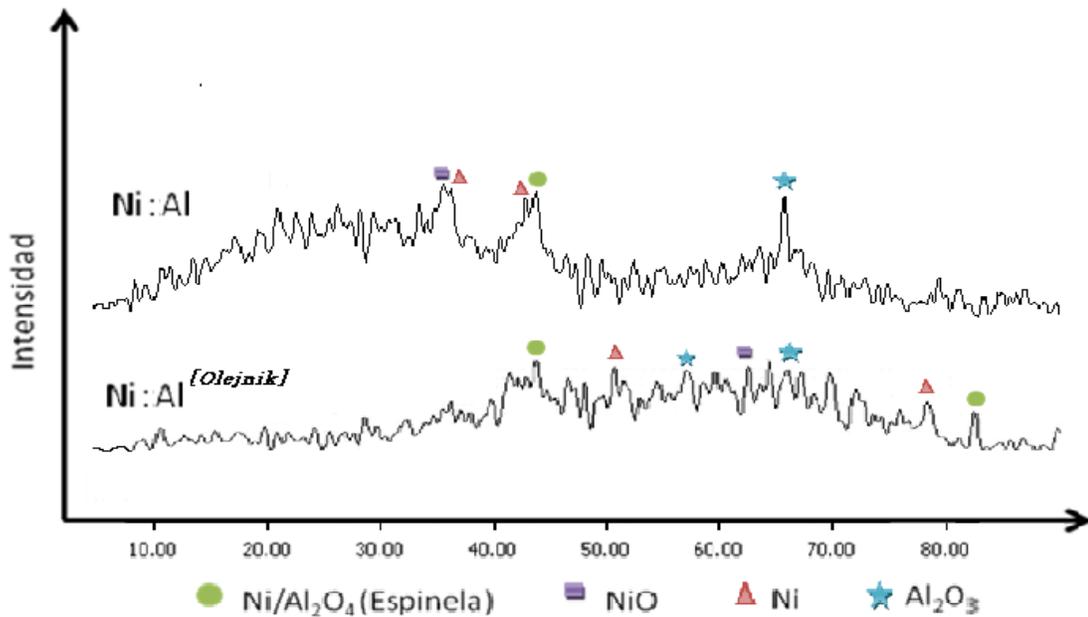


Figura N° 20. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni:Al utilizados en la reacción y oxidados, que fueron reducidos a una temperatura de 600°C.

Las diferencias entre ambos catalizadores descritas anteriormente no fueron tan relevantes como para explicar el porqué de los resultados tan distintos entre un mismo sólido a las mismas condiciones, por esta razón no se puede saber a ciencia cierta qué cambio ocurrió en los sólidos que llevaron a la actividad de uno pero del otro no.

Se presume que el cambio relevante que pudo haber ocurrido entre uno y otro sólido, en este caso, pasó en la etapa de carbonización-calcinación, ya que es el paso donde se forman las fases del precursor (NiO y NiAl_2O_4). Quincoces y col (2001) encontraron que las condiciones de calcinación en los catalizadores Ni/Alúmina son las responsables de las interacciones metal-soporte que se generen. En el DRX de un catalizador comercial para el reformado de metano con vapor, se reporta la presencia de óxidos de níquel y aluminato de níquel (Florez 2007), como ya se ha descrito se piensa que este último es el responsable de la actividad y la estabilidad del catalizador en el reformado ya que como las temperaturas de reformación son elevadas entre 700 y 800 °C, se requiere de un sólido que presente una fuerte interacción del metal y el soporte para evitar la sinterización del metal; este fenómeno también es reportado en

la evaluación de los precursores hidrotalcitas y perovskitas, en donde existe una gran interacción entre el metal y el soporte, lo cual le confiere estabilidad a las partículas metálicas a altas temperaturas (Ojeda 2008).

IV.5.- Comparación entre los catalizadores empleados en la reacción auto-térmica de reformado de metano.

En esta sección se analizaron las diferencias y similitudes existentes entre en un mismo sólido a diferentes etapas. La técnica utilizada fue la difracción de rayos x, ya que se quería mostrar los cambios en las especies presentes en los mismos.

El primer análisis realizado fue el del Ni:Al sintetizado por el método de sol-gel.

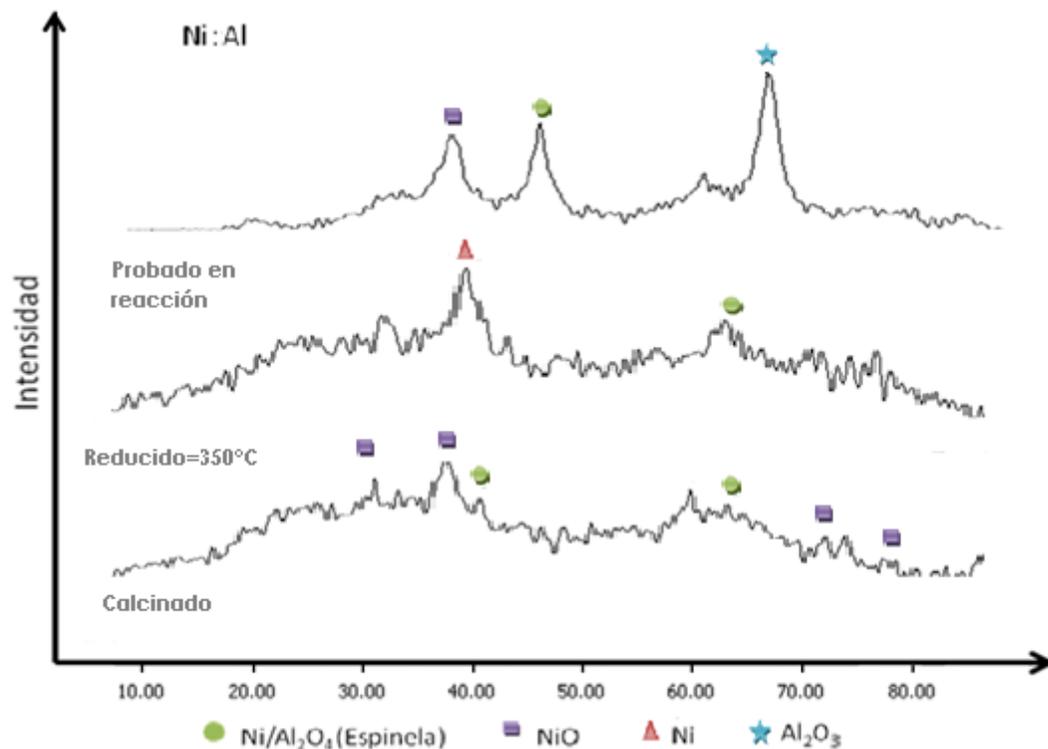


Figura N° 21. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni:Al, donde se encuentra el sólido calcinado, luego el mismo pero reducido a Temp red_Ni:Al=350°C y posteriormente utilizado en la RATM a una Temp de reacción=700°C.

En la figura N° 21 se nota un gran cambio en las especies presentes en el precursor catalítico a medida que se van llevando a cabo las etapas del proceso en estudio. Después de calcinar la especie con mayor presencia es el óxido de níquel y en menor medida se encuentra el aluminato de níquel, pero al reducir el catalizador a 350°C estas especies se convierte en níquel y sólo una pequeña porción del aluminato no logra reducirse lo cuál concuerda con lo obtenido en el RTP a temperatura mantenida (donde se dijo que a esta temperatura se lograría reducir la mayor cantidad de níquel), luego de ser probado en la RATM a una temperatura de reacción de 700°C se observa en el catalizador un gran pico de aluminato con respecto a las otras dos etapas (lo que indica que existe una mayor cantidad de esta especie), este fenómeno de formación del aluminato donde sólo existía níquel viene debido a que como la atmósfera creada por los gases de alimentación es oxidativa parte del níquel vuelve a oxidarse y como la temperatura de reacción es tan alta esto promueve la formación de la espinela, este acontecimiento también ocurre en la investigación de Valentin y col (2004), donde al carbonizar el sólido en una atmósfera de N₂ a una temperatura de 500°C sólo se obtuvo Ni, pero posterior a esto se comenzó otra etapa de carbonización con la diferencia que la temperatura fue de 700°C, con lo que se obtuvo nuevamente níquel pero esta vez apareció un pico de NiAl₂O₄. Con respecto a que después de la reacción no se obtuvo níquel, se puede decir que este metal conseguido en la reducción sinterizo durante la reacción por la alta temperatura, este cluster de níquel formado se oxida rápidamente, ya que a mayor tamaño de partícula más fácil ocurre la oxidación de la misma, dicha oxidación pudo haber ocurrido por la atmósfera oxidativa de los gases de alimentación, se supone que todo esto ocurrió desde el principio de la RATM ya que en ningún momento el catalizador tuvo actividad, este fenómeno al igual que el anterior también ocurrió en el trabajo de Valentin y col (2004), donde se observó la sinterización del níquel al tratar el sólido a una T=700°C, lo que fue adjudicado a que durante la síntesis se forma un polímero que permite la dispersión del metal y al someter el precursor a altas temperatura la mayor parte del carbón del polímero se elimina lo que genera una falta de impedimento de

acercamiento de las partículas del níquel, ya que el carbón sería como una barrera entre las mismas.

Este mismo estudio fue realizado para el precursor catalítico Ni/Alúmina, aplicando la técnica de difracción de rayos x después de cada etapa.

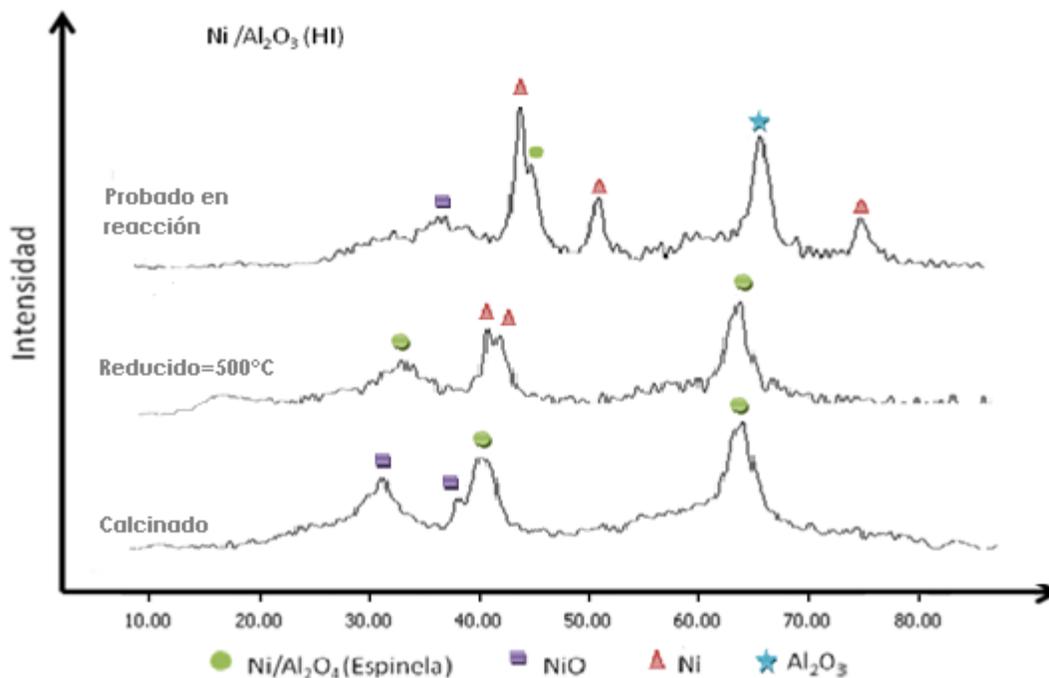


Figura N° 22. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni/Al₂O₃ (HI), donde se encuentra el sólido calcinado, luego el mismo pero reducido a Temp red_Ni:Al=550°C y posteriormente utilizado en la RATM a una Temp de reacción=700°C.

En el difractograma para el Ni/Al₂O₃ mostrado en la figura N°22, se puede mencionar como lo más resaltante que luego de calcar el sólido se nota la presencia de dos especies de óxidos NiO Y NiAl₂O₄, al reducir a la temperatura probada en el RTP mantenido se genera el níquel (metal activo) pero sigue existiendo el aluminato de níquel aunque en menor proporción con respecto a la etapa anterior, lo que sugiere que gran parte de este óxido fue reducido, luego de la prueba catalítica se aprecia un significativo decrecimiento de la espinela, comprobando lo dicho en análisis anteriores donde se mencionó que gracias a la atmósfera reductora creada al reaccionar los gases de alimentación y siendo la temperatura de reacción tan alta

como la de reducción esta especie se sigue reduciendo, confiriendo estabilidad en la reacción, después de la reacción se continúa teniendo níquel lo que indica que el catalizador es activo, y como aspecto final se observa la presencia nuevamente de óxido de níquel, se dice que esto ocurre por la sinterización del níquel proveniente de la reducción del NiO con gran tamaño de partícula, este fenómeno fue explicado durante el análisis anterior, la formación de este NiO después de reacción se da como ya se ha dicho porque las partículas de gran tamaño suelen ser mucho más fáciles de oxidar y por eso esto ocurre a la mínima interacción de la partícula con una atmósfera oxidativa como lo es el ambiente.

Otro análisis realizado es evidenciado en la figura N° 21, donde se consigue observar las discrepancias entre los catalizadores Ni:Al^[Olejnik] reducido a 350°C y el Ni/Al₂O₃ reducido a 550°C, ambos utilizados en la reacción auto-térmica de metano a una temperatura de operación durante la misma de 700°C. Dichas condiciones fueron escogidas de esta manera para verificar lo expuesto por Olejnik (2010) en su trabajo, con respecto a la escases de níquel con alta interacción con el soporte en el Ni:Al y la gran cantidad de este mismo en el Ni/Alúmina. La técnica utilizada fue nuevamente la de difracción de rayos x.

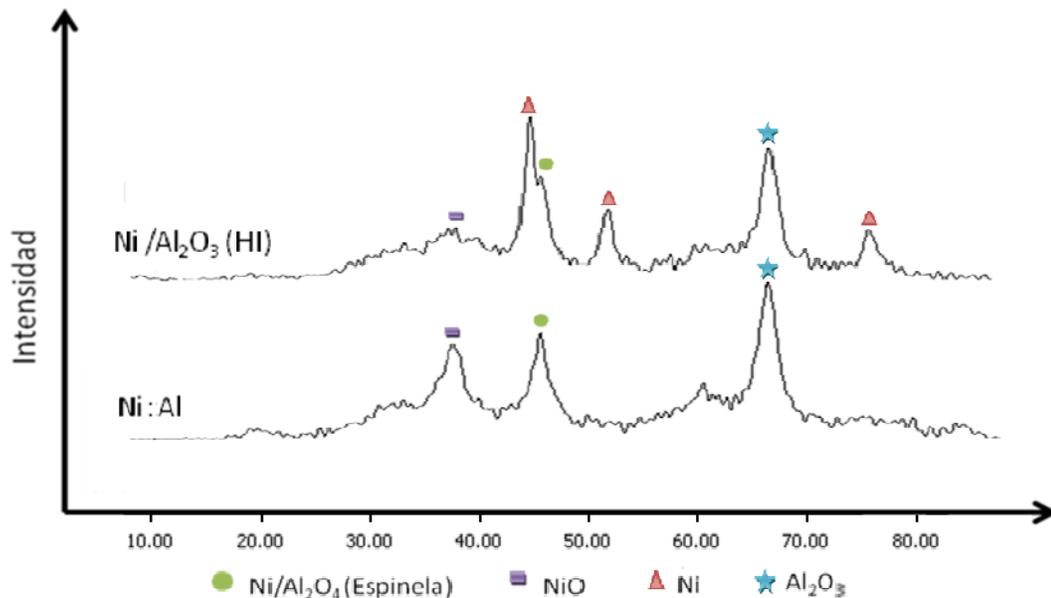


Figura N° 23. Difractograma de los precursores catalíticos de Ni:Alúmina utilizados en la RATM (Temp de reacción=700°C). Temp red_Ni/Al₂O₃=550°C y Temp red_Ni:Al=350°C

Lo destacado de este DRX es que se nota una diferencia apreciable entre ambos sólidos. Lo distinto entre uno y otro es que el Ni:Al presenta sólo óxidos, a diferencia del Ni/Al₂O₃ que tiene entre sus especies además de los óxidos, níquel en estado puro. Esta discrepancia converge con lo mencionado en el análisis de las pruebas catalíticas, el Ni:Al no generó conversión porque como se ha discutido en los análisis anteriores la especie predominante es óxido de níquel el cual se reduce pero al probarlo en la reacción sinteriza y con la atmósfera oxidativa de los gases de alimentación se oxida nuevamente por ser una partícula de gran tamaño, el NiAl₂O₄ presente en este sólido no se reduce completamente y lo poco que se reduce no permite lograr actividad en el catalizador debido a que es muy poca la cantidad, además de esto como no se logra tener conversión no se genera la atmósfera reductora que si se obtiene en el Ni/Alúmina y como ya se ha mencionado esta atmósfera ayuda a seguir reduciendo el aluminato (ayudado por la temperatura de reacción), todo esto implica la falta del metal activo (con alta interacción con el soporte) en el Ni:Al durante la reacción, a diferencia del otro catalizador en donde la mayor cantidad de especie presente es el níquel proveniente de la espinela lo que confiere una alta interacción metal-soporte.

Durante la prueba catalítica con el sólido reducido a 500°C, luego de culminarse el tiempo previsto para la evaluación del mismo, aumentar la temperatura de reacción a 700°C para corroborar que se conseguirían las conversiones alcanzadas por Ricardo Olejnik (2010) durante su investigación, y así comparar los resultados de ambos trabajos. Lo obtenido con respecto al porcentaje de conversión CH₄ y la relación H₂/CO en función del tiempo se muestra en la figura N° 24, donde se observa un aumento del 20% en la conversión, lo que lleva a obtener el mismo valor que Olejnik (2010), un resultado parecido es reportado por Al-Fatesh (2008). Con respecto a la relación molar sucedió lo contrario (disminuyó su valor), la variación ocurrida no fue tan significativa de todas formas, mientras la reacción ocurría a 600°C la relación H₂/CO estuvo entre 3,6, al aumentar la temperatura de reacción la relación bajó hasta los 2,9, donde se mantuvo prácticamente constante durante toda la operación. Estos resultados indican que gracias a la atmósfera reductora que se genera en la RATM, a

medida que el catalizador va cumpliendo su función este se va regenerando (lo que confiere estabilidad), esto de igual forma ayuda al cambio de conversión con la temperatura, porque se logra reducir más cantidad de espinela de níquel.

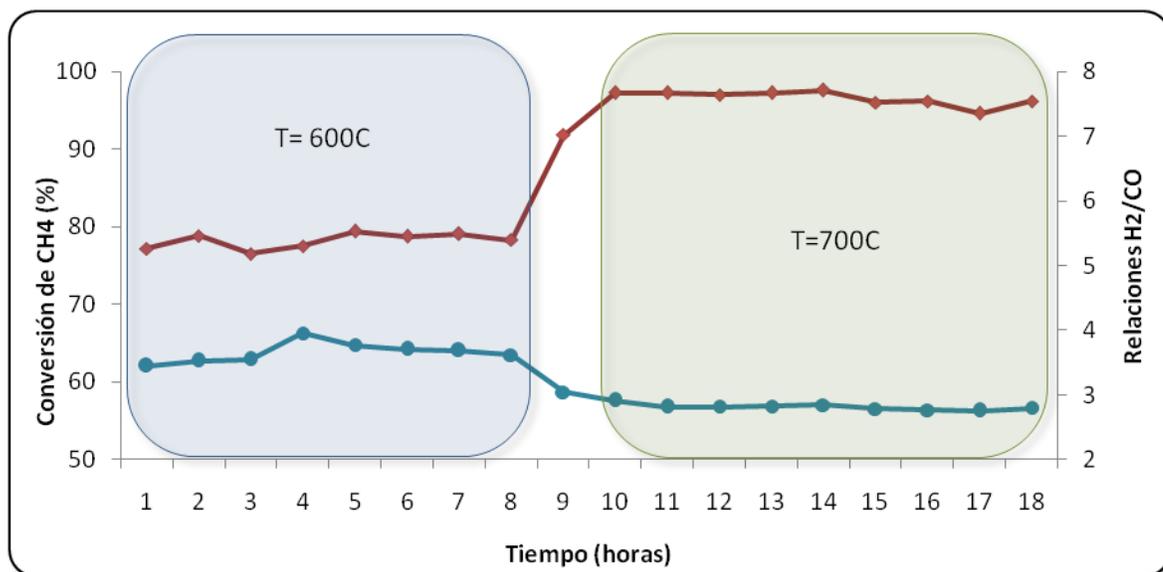


Figura N° 24. %Conversión CH₄ y Relación H₂/CO para el catalizador de Ni/Alúmina por Humedad Incipiente reducido a 500°C, utilizando una temperatura de reacción de 600 y posteriormente aumentada a 700 °C.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Basándose en los resultados obtenidos se propusieron las siguientes conclusiones y recomendaciones:

V.1.- Conclusiones:

- La técnica de reducción a temperatura programada (RTP), permite conocer de manera efectiva la temperatura en la que se reducen todos los óxidos de níquel que se encuentran en los catalizadores basados en Ni y alúmina.
- La temperatura necesaria para la reducción de NiAl_2O_4 es muy elevada (mayores a los 750°C), porque es la fase donde existe la mayor interacción metal-soporte.
- Las proporciones de los reactivos utilizadas durante la síntesis de los precursores catalíticos produjeron más de lo estipulado del porcentaje de níquel requerido (10%) para las investigaciones en las que fueron probados, lo que trajo como consecuencia una gran diferencia entre el cálculo de la relación del consumo de hidrógeno teórico y experimental a partir de lo generado por el programa de los RTP con respecto al mismo cálculo pero esta vez realizado a partir de lo obtenido en el ensayo de microscopía.
- Los consumos experimentales de hidrógeno dados por el programa TPDRO fueron muy bajos, en comparación con lo calculado teóricamente y por los resultados de la microscopía, esto se le atribuye a dos cosas, primero al bajo porcentaje de H_2 en el flujo reductor que se suele utilizar para el RTP, el cuál es muy bajo en hidrógeno (gas reductor) y segundo a que el porcentaje de

níquel real en el Ni:Al es muy alto lo que implica que sea muy difícil llegar a reducirlo por completo durante la reducción a temperatura programada. Teniendo un porcentaje de reducción de 29,37 % para el Ni:Al y 18,22% para el Ni/Alúmina.

- El tiempo de estabilización de los valores de conversión, selectividad y relación molar durante la reacción auto-térmica de metano utilizando los catalizadores Ni/Alúmina (HI) y Ni:Al, es menor a una hora.
- Los valores de conversión, selectividad y relación molar son muy parecidos para las distintas pruebas catalíticas realizadas con el catalizador Ni/Alúmina (HI).
- A una temperatura de reacción de 600°C la mejor conversión que se puede encontrar en la RATM utilizando catalizadores de Ni/Alúmina se encuentra alrededor del 75 y el 80%, para temperaturas de reducción entre 500 y 700°C manteniendo el valor anterior por dos horas. Esto indica muy poca variación (se puede decir que es prácticamente igual el valor) al utilizar temperaturas de reducción que se encuentre en el intervalo mencionado anteriormente, a las condiciones de operación descritas en la investigación.
- Con los resultados se puede decir que la gran conversión obtenida en la reacción auto-térmica de metano con el catalizador Ni/Al₂O₃ se debe mayormente al aluminato de níquel, ya que esta fase es la que se reduce a las temperaturas usadas en la etapa de reducción.
- El análisis por TPR al sólido oxidado después de la reacción es una ayuda significativa al momento de identificación de sinterización de la fase metálica en el catalizador, al reducir una especie a una temperatura menor a la vista

durante el RTP al precursor sin utilizar, esto es una muestra del fenómeno que se desea explicar. Al existir sinterización el metal es más fácil de reducir.

- La prueba catalítica del Ni:Al con una temperatura de reducción de 350°C verifica lo observado durante la investigación de Olejnik (2010). La responsabilidad de la falta de actividad del catalizador se debe a la posible sinterización del níquel que forma parte de la mayor fase presente en el precursor catalítico (óxido de níquel).
- La sinterización de las partículas de níquel (proveniente de la reducción del NiO) en el Ni:Al se debe a la baja interacción del metal con el soporte que al ser expuesto a la alta temperatura utilizada en la reacción procede a la formación un aglomerado “cluster”.
- La etapa de carbonización-calcinación en el Ni:Al es de gran importancia durante el proceso, ya que es en este momento donde se forman las fases de los sólidos.
- La actividad del catalizador Ni:Al proviene en mayor parte gracias al aluminato de níquel, esto fue observado en la experiencia con este sólido reducido a 600°C (temperatura a la que comienza reducirse la fase en cuestión), donde se obtuvo conversión de metano, en cambio al no reducir la espinela (prueba a $T_{red}=350^{\circ}\text{C}$) este fenómeno no ocurrió.
- La Técnica de difracción de rayos x no es de mucha ayuda para la identificación del fenómeno de sinterización. Pero si fue útil para la diferenciación de cristalinidad que surge entre dos sólidos calcinados a las mismas condiciones, lo cual fue de gran ayuda para conocer la importancia de la etapa de calcinación.

- El catalizador a medida que este va cumpliendo su función se va regenerando (lo que confiere estabilidad), esto se debe a la atmósfera reductora que se genera en la RATM. Lo anterior también ayuda en el cambio observado en la conversión al aumentar la temperatura de reacción, porque se logra reducir más cantidad de espinela de níquel.

V.2.- Recomendaciones:

- Realizar microscopía electrónica a los catalizadores Ni(en) y Ni(OH) sintetizado bajo las mismas premisas que el utilizado en esta investigación para conocer el porcentaje real de níquel que queda en la muestra.
- Llevar a cabo un análisis más exhaustivo de lo que ocurre con las fases del catalizador Ni:Al después de la reacción. Sugiriéndose para esto la aplicación de la técnica de reducción a temperatura programada después de la reacción, con el mismo mecanismo de oxidación utilizado durante esta investigación.
- Verificar la importancia de la etapa de carbonización-calcinación del Ni:Al, con respecto a las especies que se forman durante este paso, mediante un seguimiento profundo de toda las variaciones que se pueden producir en esta etapa, realizando distintas pruebas antes y después, sugiriéndose DRX y TGA (este se debería llevar a acabo en presencia de los mismos gases de carbonización y calcinación), esto con el fin de poder identificar la formación de las distintas fases en el sólido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Akande, A, y y col. «Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production.» *Applied Catalyst a: General*, 2005: 159-175.
- 2.- Al-Fatesh, y col. «Effect of calcination and activation temperature on dry reforming catalysts.» *Materials Letters*, 2008: 50-57.
- 3.- Bjorn, Christian, y y col. «Inactive aluminate spinel as precursors for design of CPO and reforming catalysts.» *Catalyst*, 2009: 25-32.
- 4.- Dissanayake, D, M Rosynek, y y col. «Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst.» *Journal of Catalysis*, 1991: 117-127.
- 5.- Felder, Richard, y Ronald Rousseau. *Principios Elementales de los Procesos Químicos*. 3era Edición. México: Limusa, 2004.
- 6.- Florez, Pedro Pablo. *Reformación de metano con dióxido de carbono utilizando nanopartículas de níquel, soportadas sobre Al₂O₃, SiO y La₂O₃*. Caracas: Facultad de Ciencias, UCV, 2007.
- 7.- Hong-tao, y col. «Tri-reforming of methane to syngas over Ni/Al₂O₃-Thermal distribution in the catalyst bed.» *Journal of fuel chemistry and technology*, 2007: 72-78.
- 8.- Jae, H, y y col. «Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming.» *Journal of Power Sources*, 2007: 499-505.

- 9.- Jin, R, y y col. «Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst.» *Applied Catalysis a: General*, 2000: 71-80.
- 10.- López, Estefanía. *Estudio del efecto de la incorporación de CO₂ en la reformación autotérmica de metano empleando catalizadores estructurados*. Caracas: Facultad de Ingeniería, UCV, 2008.
- 11.- Malet, P, y col. «The selection of experimental conditions in temperature programmed reduction experiments.» *Faraday Trans*, 1988: 2369-2375.
- 12.- Ojeda, Ini. *Estudio de la producción de hidrógeno a partir de la reformación autotérmica de metano utilizando catalizadores estructurados*. Caracas: Facultad de Ingeniería, UCV, 2008.
- 13.- Olejnik, Ricardo. *Estudio del reformado autotérmico de metano empleando catalizadores estructurados Ni/Al₂O₃ para la producción de gas de síntesis*. Caracas: Facultad de Ingeniería, UCV, 2010.
- 14.- Petróleos de Venezuela, S.A. *Petróleos de Venezuela, S.A.* 8 de abril de 2010. http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readsearch.tpl.html&newsid_obj_id=8524&newsid_temas=0 (último acceso: 15 de octubre de 2010).
- 15.- Petróleos de Venezuela, S.A. y sus Filiales (PDVSA). «Petróleos de Venezuela, S.A. y sus Filiales (PDVSA).» *Informe Operacional Financiero*. 30 de junio de 2008. <http://www.pdvsa.com/interface.sp/database/fichero/free/3819/321.PDF> (último acceso: 10 de octubre de 2010).
- 16.- Prettre, M, C Eichner, y M Perrin. «The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen.» *Trans. Faraday Soc*, 1946: 335b-339.

- 17.- Quincoces, C, y col. «Effect of adiction of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming methane.» *Materials Letters*, 2001: 17-21.
- 18.- Simeone, M, y col. «Reactor temperature profile during autothermal methane reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst by previous IR imaging.» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008: 4798-4808.
- 19.- Valentin , A y col. «Synthesis of Ni nanoparticles in microporous and mesoporous Al and Mg oxides.» *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004: 151-157
- 20.- Tomishige, K, S Kanazawa, y K Suzukib. «Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂: comparison between Ni and Pt catalysts.» *Applied Catalysis a: General*, 2002: 35-44.
- 21.- Tsang, S, J Claridge, y M Green. «Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas.» *Catalysis Today*, 1995: 3-15.

APÉNDICES

APENDICE A: Cálculo de la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica.

Para obtener la fracción de vapor de agua deseada en la mezcla gaseosa de reacción, se utilizó la Ley de Raoult la cual permite establecer la relación de saturación cuando existe una sola especie condensable, esta ley afirma que:

“si un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor saturado cuya fracción mol es Y_v (moles de vapor/moles totales de gas), y si éste vapor es la única sustancia que se condensaría si la temperatura disminuyera ligeramente, entonces la presión parcial del vapor en el gas es igual a la presión de vapor del componente puro ($P_v^(T)$), a la temperatura del sistema”(Felder y Russeau 2004).*

$$P_v = Y_v \times P = P_v(T)$$

Donde:

P_v = Presión de vapor del condensable

P = Presión de operación

Y_v = Fracción molar del condensable

T = Temperatura de operación

Esta fue la relación utilizada para la determinación del punto de saturación de la corriente gaseosa de reacción una vez fijadas las fracciones molares de la mezcla. Ya habiendo obtenido la presión parcial del agua, fue necesario determinar la temperatura de saturación, para ello se aplicó la ecuación de Antoine, la cual se describe a continuación (Felder y Russeau 2004):

$$\log_{10} P_v(H_2O) = A - \frac{B}{T + C}$$

$$A = 7,96681$$

$$B = 1668,21$$

$$C = 228,0$$

Donde:

$P_v (H_2O)$ = Presión de vapor de agua a una T dada (mmHg)

A, B, C = Constantes de Antoine para el agua en el rango de Temperatura de 60 a 150 °C.

Aplicando la ecuación descrita se encontró la Temperatura a la cual se debía calentar el baño térmico para garantizar una determinada fracción de vapor de agua en la mezcla gaseosa reactante.

APENDICE B: Cálculo del peso del sólido que será analizado por la técnica de reducción a temperatura programada (RTP).

Conociendo teóricamente cuanto porcentaje del metal se tiene en la muestra, se calcula la cantidad de especie a reducir.

$$\%b = \frac{\%a \times PM_a}{PM_b \times X_{\frac{b}{a}}}$$

Donde:

$\%b$: Porcentaje de la especie a reducir en la muestra

$\%a$: Porcentaje del metal en la muestra

PM_a : Peso molecular del metal

PM_b : Peso molecular de la especie a reducir

$X_{\frac{b}{a}}$: Relación molar entre el metal y la especie a reducir

Habiendo establecido previamente el valor del factor P, el cuál relaciona las condiciones de operación más importantes para los RTP y con el porcentaje de la especie a reducir se procede a conocer cuál debe ser el peso a utilizar de esta ultima en los RTP.

$$S_o = \frac{P \times F \times C_o}{\beta}$$

$$P_b = S_o \times 10^{-6} \times PM_b$$

$$P_c = \frac{P_b}{\%b} \times 100$$

Donde:

S_o : Cantidad de especie reducible (μmol)

P : Factor de relación en los RTP

F : Flujo del gas reductor = 20 ml/min

C_o : Concentración de gas reductor (10% H_2 – 90%Ar .vol) = 4,44 $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$

β : Velocidad de calentamiento = 10°C/min

P_b : Peso de la especie reducible (gr)

P_c : Peso del sólido a utilizar en RTP (gr)

APENDICE C: Tablas y gráficas de la microscopía electrónica realizada a los catalizadores.

- Catalizador Ni: Al

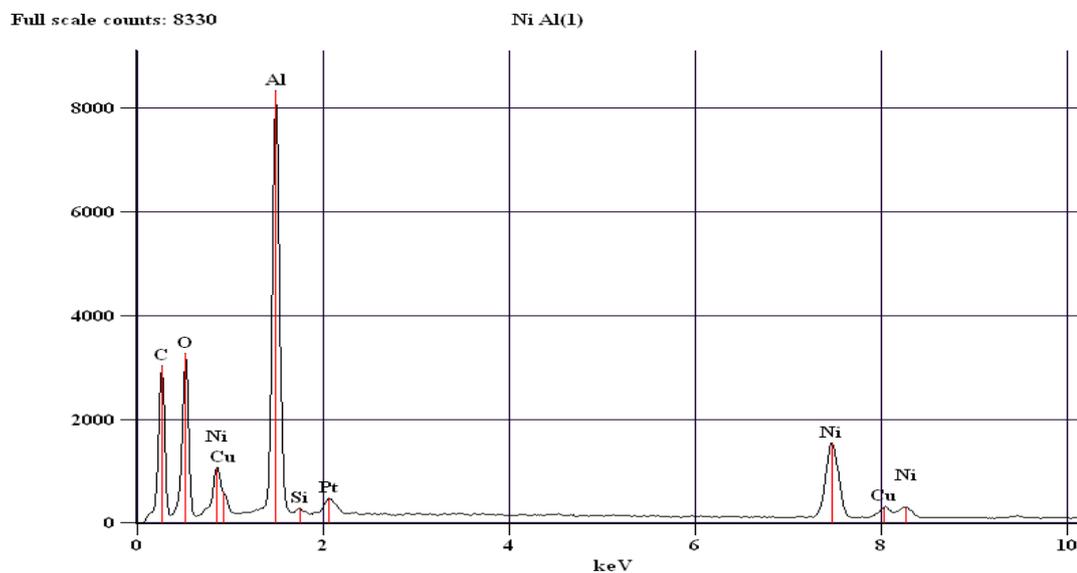


Figura N° 25. Imagen de la muestra a nivel microscópico de forma general.

Tabla N° 23. Porcentaje en peso de las especies metálicas en forma general analizados en el sólido Ni/Al.

<i>Elemento</i>	<i>Peso %</i>	<i>Átomos %</i>
<i>Al K</i>	47.52	65.71
<i>Si K</i>	1.36	1.80
<i>Ni K</i>	51.12	32.49
<i>Total</i>	100.00	100.00

- Catalizador Ni/Alúmina

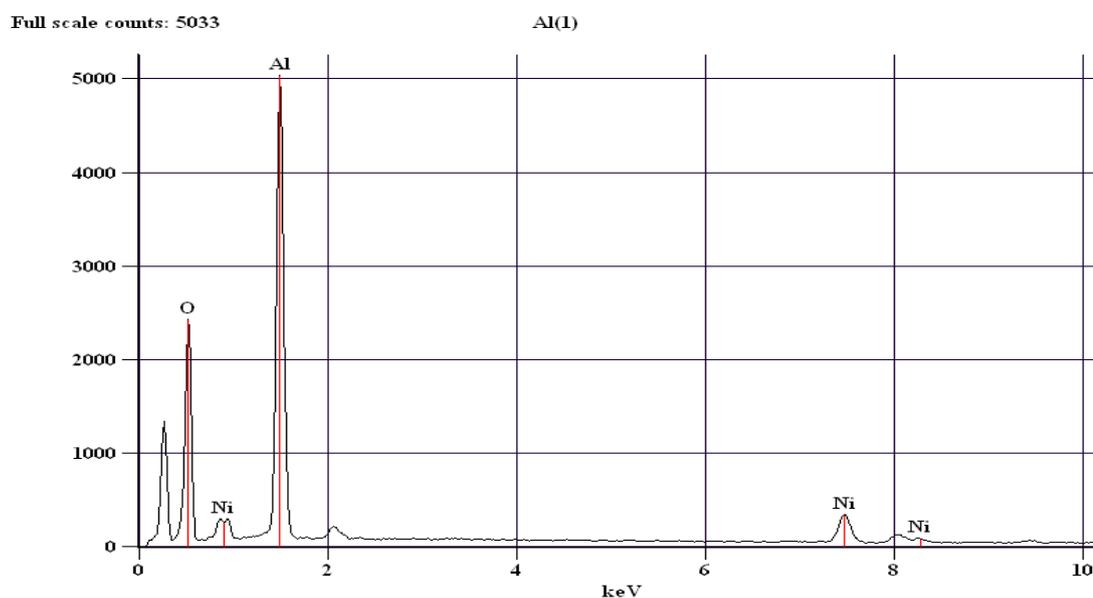


Figura N° 26. Imagen de la muestra a nivel microscópico de forma general.

Tabla N° 24. Porcentaje en peso de las especies metálicas en forma general analizados en el sólido Ni/Alúmina.

<i>Elemento</i>	<i>Peso %</i>	<i>Átomos %</i>
<i>Al K</i>	69.24	83.05
<i>Ni K</i>	30.76	16.96
<i>Total</i>	100.00	100.00

APENDICE D: Cálculo del peso del sólido que debió ser analizado por la técnica de reducción a temperatura programada (RTP) con el porcentaje real de níquel en la muestra conseguido por microscopía.

Los ítems de esta tabla ya fueron definidos en el Apéndice B.

Tabla N° 25. Cálculo de P con el real porcentaje de níquel.

Catalizador	%Ni	P	Cantidad de catalizador	Cant NiO/cat	So	F	Co	B
Ni:Al	30	31,0	0,052	39,4	275,1	20	4,44	10
Ni/Alúmina	20	22,7	0,052	28,9	202,0	20	4,44	10

Tabla N° 26. Cálculo de la masa que debió haber sido utilizada para el RTP conociendo el porcentaje real de níquel.

Catalizador	%Ni	P	Cantidad de catalizador	Cant NiO/cat	So	F	Co	B
Ni:Al	30	10,0	0,017	39,4	88,8	20	4,44	10
Ni/Alúmina	20	10,0	0,023	28,9	88,8	20	4,44	10