

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**REACCIÓN DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA SOBRE
PRECURSORES TIPO PEROVSKITA, HIDROTALCITA Y ESPINELA EN BASE A Ni**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br.
Gregory Norayr Bazdikian
Torres, para optar al título
de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre, 2013

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**REACCIÓN DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA SOBRE
PRECURSORES TIPO PEROVSKITA, HIDROTALCITA Y ESPINELA EN BASE A Ni**

Presentado por el Bachiller:

Gregory N. Bazdikian Torres

Tutores:

Dra. Mireya R. de Goldwasser

Dra. Eglée Pietri

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br.
Gregory Norayr Bazdikian
Torres, para optar al título
de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre, 2013

Yo Dra. Mireya R. de Goldwasser, Investigadora del Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Dra. Eglée Pietri, Investigadora del Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, Certificamos que, el presente Trabajo especial de grado, titulado:

“REACCIÓN DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA SOBRE PRECURSORES TIPO PEROVSKITA, HIDROTALCITA Y ESPINELA EN BASE A Ni”

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

Dra. Mireya R. de Goldwasser
(Tutor)

Dra. Eglée Pietri
(Tutor)

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "REACCIÓN DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA SOBRE PRECURSORES TIPO PEROVSKITA, HIDROTALCITA Y ESPINELA EN BASE A Ni". Presentado por el Br. Gregory N. Bazdikian Torres, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Luis García
(Jurado)

Dr. Pedro Sojo
(Jurado)

Dra. Mireya R. de Goldwasser
(Tutor)

Dra. Eglée Pietri
(Tutor)

Resumen

El presente trabajo estudia el comportamiento catalítico de una serie de óxidos tipo espinelas, hidrotalcitas y perovskitas en base a Ni como precursores catalíticos en la reacción de reformado de metano con vapor de agua (RMV).

Se sintetizaron dos sólidos por el método de coprecipitación para obtener las espinelas NiAl_2O_4 (aluminato de níquel) y $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ (aluminato de níquel promovido con rutenio). Se sintetizó un tercer sólido soportando Ni sobre la espinela NiAl_2O_4 por el método de impregnación incipiente. Los sólidos precursores tipo espinela, hidrotalcita y perovskita se caracterizaron por análisis químico, análisis termogravimétrico (ATG), difracción de rayos X (DRX) y área específica BET. Los precursores óxidos tipo hidrotalcitas y perovskitas utilizados fueron sintetizados y caracterizados previamente en el laboratorio y ensayados en el reformado seco de metano con CO_2 . Las pruebas catalíticas del reformado de metano con vapor de agua para todos los sólidos, se realizaron en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica con un reactor tubular de lecho fijo a una temperatura de 700 °C.

Los resultados muestran que, en las condiciones de reacción utilizadas, todos los sólidos son altamente selectivos hacia la formación de hidrógeno. Sin embargo, en relación a la estabilidad de los sólidos se observó que mientras los sólidos tipo espinela son altamente estables, generando poca formación de carbón, los óxidos tipo hidrotalcita mostraron desactivación y alta deposición de carbón y los óxidos tipo perovskita presentaron baja conversión de metano. La menor formación de carbón se observó en los catalizadores $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$.

Los resultados catalíticos obtenidos con las espinelas sintetizadas y la poca tendencia a generar carbón durante la reacción, bajo las condiciones de reacción utilizadas, hacen a éstos sólidos atractivos para la producción de hidrógeno.

Índice de contenido

Resumen	4
Índice de contenido	i
Índice de tablas	iv
Índice de figuras	vi
Introducción.....	1
II. Revisión bibliográfica.....	2
II.1. El gas natural	2
II.1.1. Antecedentes del gas natural	2
II.1.2. Características del gas natural	4
II.1.3. Clasificación del gas natural	6
II.1.4. El gas natural en el mundo.....	7
II.1.5. La energía mundial y las emisiones de dióxido de carbono	11
II.2. El hidrógeno como alternativa energética	13
II.2.1. Producción de hidrógeno molecular y de gas de síntesis.....	14
II.2.2. Tecnologías de producción de hidrógeno.....	15
II.2.2.1. Procesos térmicos	16
II.2.2.2. Procesos electrolíticos.....	17
II.2.2.3. Procesos fotolíticos	17
II.3. Procesos usados para la conversión de metano	18
II.3.1. Conversión térmica.....	18
II.3.2. Conversión directa.....	19
II.3.3. Conversión indirecta.....	19
II.4. Reformado de metano con vapor de agua (RMV). Conversión catalítica del gas natural	21
II.4.1. Reacciones secundarios en el reformado de metano con vapor de agua...	22
II.4.1.1. Formación de coque durante el reformado con vapor de agua	22

II.4.1.2. Reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS)	24
II.4.2. Catalizadores empleados en el reformado de metano con vapor agua.....	25
II.4.2.2. Sólidos tipo espinela.....	25
II.4.2.2.1. Propiedades de las espinelas.....	27
II.4.2.3. Sólidos tipo hidrotalcitas.....	28
II.4.2.3.1. Estructura de las hidrotalcitas.....	28
II.4.2.3.2. Composición laminar de las hidrotalcitas.	30
II.4.2.3.3. Propiedades y aplicaciones de las hidrotalcitas	33
II.4.2.4. Sólidos tipo perovskitas.....	36
II.4.2.4.1. Estructura y aspectos estequiométricos de los óxidos tipo perovskitas	36
II.4.2.4.2. Propiedades de los óxidos tipo perovskita	39
II.5.1. Comportamiento de los precursores estudiados en el reformado seco y con vapor de metano.	40
II.5.1.1. Precursores tipo espinela en el proceso de reformado en seco.....	40
II.5.1.2. Precursores tipo espinela en el proceso de reformado con vapor de agua	41
II.5.2. Precursores tipo óxido hidrotalcita.....	41
II.5.2.1. Precursores tipo hidrotalcita en el proceso de reformado seco.....	41
II.5.2.2. Precursores tipo hidrotalcita en el proceso de reformado con vapor de agua	43
II.5.3. Precursores tipo óxido perovskitas.....	43
II.5.3.1. Precursores tipo perovskitas en el proceso de reformado en seco	43
II.5.3.2. Precursores tipo perovskitas en el proceso de reformado con vapor de agua	45
III. Objetivos	47
III.1. Objetivo general	47
III.2. Objetivos específicos.....	47
IV. Metodología experimental.....	49
IV.1. Síntesis de catalizadores	49
IV.1.1. Sólidos tipo espinela	49

IV.1.2. Método de síntesis por coprecipitación. Síntesis de óxidos tipo espinela ..	49
IV.1.2.1. Síntesis del óxido tipo espinela NiAl_2O_4	50
IV.1.2.2. Síntesis del óxido tipo espinela NiAl_2O_4 con Ru	50
IV.1.3. Síntesis de óxido tipo espinela soportado. Método de humedad incipiente	50
IV.2. Caracterización de catalizadores	51
IV.2.1. Análisis químico	51
IV.2.2. Área específica (BET)	52
IV.2.3. Difracción de rayos X (DRX)	53
IV.2.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG-CDB)	55
IV.2.4.1. Cuantificación de la formación de carbón mediante ATG	57
IV.3. Pruebas catalíticas	58
IV.3.1. Unidad de reacción para el reformado con vapor de agua	58
IV.3.2. Método de análisis	60
IV.3.3. Condiciones de reacción	61
IV.3.4. Activación de los catalizadores	62
IV.3.5. Arranque del sistema	62
IV.3.6. Parada del sistema	63
V. Resultados y discusión	64
V.1. Caracterización de los precursores catalíticos	64
V.1.1. Análisis químico	64
V.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	66
V.1.2.1. Difractogramas de la serie de los óxidos tipo hidrotalcita	66
V.1.2.2. Difractogramas de la serie de los óxidos tipo espinela	70
V.1.2.3. Difractogramas de la serie de los óxidos tipo perovskita	76
V.1.2.4. Estimación del diámetro de partícula promedio de los precursores en condición de calcinados y reducidos	77
V.1.3. Área específica BET	79
V.1.4. Isotermas de Adsorción-Desorción de los sólidos sintetizados	80
V.1.5. Análisis termogravimétrico (ATG) de los sólidos sintetizados	82

V.1.6. Reducibilidad de precursores catalíticos. Análisis de ATG en flujo de hidrógeno	85
V.2. Pruebas catalíticas.....	87
V.2.1 Optimización de las condiciones de reacción	88
V.2.2. Pruebas catalíticas de la serie de óxidos tipo hidrotalcita	91
V.2.2. Pruebas catalíticas de la serie de óxidos tipo espinela	94
V.2.3. Pruebas catalíticas de la serie de óxidos tipo perovskita	97
V.3. Determinación de la cantidad de cantidad de carbón formado mediante ATG99	
VI. Conclusiones	104
VII. Recomendaciones	106
VIII. Referencias bibliográficas	107
Apéndice	113
A.1. Método de análisis para el reformado con vapor de agua	113
A.2. Análisis Termogravimétrico ATG-CDB.....	116
A.3. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaños de poro BJH.	128

Índice de tablas

Tabla 1. Composición del gas natural	5
Tabla 2. Reservas probadas de gas natural al final del año 2012 en la región de Sudamérica y Centroamérica	10
Tabla 3. Metales Divalentes y trivalentes comunes en la formación de LDH	31
Tabla 4. Radios iónicos de diferentes metales	32
Tabla 5. Actividad catalítica en el reformado en seco para los catalizadores HT50 modificados con metales nobles	42
Tabla 6. Leyenda de la figura 14	59
Tabla 7. Condiciones del cromatógrafo para la reacción de RMV.....	61
Tabla 8. Condiciones de reacción para el reformado de metano con vapor de agua.....	61

Tabla 9. Composición metálica de los precursores catalíticos estudiados.....	65
Tabla 10. Ángulos característicos del precursor tipo hidrotalcita HT50 calcinado y de los patrones.	67
Tabla 11. Ángulos característicos de la serie de hidrotalcitas reducidas y de los patrones.	69
Tabla 12. Fases presentes en el sólido tipo espinela NiAl_2O_4 calcinada, ángulos característicos y patrones.....	72
Tabla 13. Fases presentes en cada sólido calcinado, ángulos característicos y patrones.	74
Tabla 14. Ángulos 2θ característicos del catalizador tipo espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ reducido y sus patrones.....	75
Tabla 15. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores calcinados.	77
Tabla 16. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores reducidos.....	78
Tabla 17. Áreas específicas de los catalizadores después de calcinados.	80
Tabla 18. Blanco de la reacción de reformado de metano con vapor de agua.....	87
Tabla 19. Comportamiento catalítico del catalizador comercial.....	89
Tabla 20. Comparación de relaciones estequiométricas teóricas con las obtenidas experimentalmente para el catalizador comercial en la reacción de RMV.	90
Tabla 21. Relaciones estequiométricas para la reacción RMV y combinación RMV con WGS.....	91
Tabla 22. Resultados de las pruebas catalíticas en el sistema RMV para la serie de hidrotalcitas.	93
Tabla 23. Resultados de las pruebas catalíticas en el sistema RMV para la serie de espinelas.	96
Tabla 25. Cantidad de carbón generado en catalizadores después de reacción.	103

Índice de figuras

Figura 1. Pozo de gas natural en el Lago Erie, EE.UU.	3
Figura 2. Porcentaje de reservas probadas de gas natural por región a finales del 2010	7
Figura 3. Consumo total de energía por combustible, 2006-2035	8
Figura 4. Consumo total estimado de combustibles para los años 2006 y 2035	9
Figura 5. Países con más reservas probadas de gas natural a finales del 2012	10
Figura 6. Proyección de emisiones totales de CO ₂ por combustible, 2006-2035	12
Figura 7. Clasificación general de las tecnologías de hidrocarburo-hidrógeno	15
Figura 8. Celda unidad de la espinela.	27
Figura 9. Representación esquemática de la estructura de la brucita.	29
Figura 10. Representación esquemática de la estructura de una LDH genérica.	30
Figura 11. Aplicaciones de las hidrotalcita	35
Figura 12. Estructura del SrTiO ₃ . Modelo ideal de los compuestos ABO ₃	37
Figura 13. Perovskita tipo ABO ₃ de Tierra Rara con estructura desordenada	37
Figura 14. Unidad de reformado de metano con vapor de agua	59
Figura 15. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT50 calcinado a 450 °C.	67
Figura 16. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita modificada con rodio (HT50 con Rh) reducido a 700 °C.	68
Figura 17. Difractograma de precursor del sólido tipo espinela, NiAl ₂ O ₄	71
Figura 18. Difractograma del sólido NiAl ₂ O ₄ calcinado a 900°C.....	71
Figura 19. Difractogramas de la serie de espinelas calcinadas a 900 °C.....	73
Figura 20. Difractograma del sólido NiRuAl ₂ O ₄ reducido a 700 °C.....	75
Figura 21. Difractogramas de los sólidos calcinados tipo perovskita.	76
Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro BJH del sólido HT50 calcinado.	81

Figura 23. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro BJH del sólido NiAl_2O_4 calcinado.....	82
Figura 24. CDB-ATG del precursor del sólido tipo hidrotalcita HT50.....	83
Figura 25. ATD-ATG del precursor del sólido tipo espinela NiAl_2O_4	84
Figura 26. Termograma del sólido tipo espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ bajo flujo de hidrógeno.....	86
Figura 27. Desempeño catalítico del catalizador comercial en la reacción de RMV.	88
Figura 28. Barrido de temperatura de serie de los sólidos tipo hidrotalcita.	92
Figura 29. Desempeño catalítico de los catalizadores tipo hidrotalcita.	93
Figura 30. Barrido de temperatura de serie de sólidos tipo hidrotalcitas para la reacción RMV.	94
Figura 31. Desempeño catalítico de los catalizadores tipo espinela.	95
Figura 32. Barrido de temperatura de serie de sólidos tipo perovskita para la reacción RMV.	97
Figura 33. Desempeño catalítico de los catalizadores tipo perovskita.	98
Figura 34. CDB-ATG del sólido comercial después de reacción.....	100
Figura 35. CDB-ATG del sólido HT50 con Rh después de reacción.	101
Figura 36. CDB-ATG del sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ después de reacción.....	102
Figura 37. CDB-ATG del sólido La_2NiO_4 después de reacción.	103
Figura 38. CDB-ATG del sólido comercial después de reacción en flujo de aire.	116
Figura 39. CDB-ATG del sólido HT50 con Pt después de reacción en flujo de aire.....	117
Figura 40. CDB-ATG del sólido HT50 después de reacción en flujo de aire.....	118
Figura 41. CDB-ATG del sólido HT50 sin calcinar en flujo de aire.	119
Figura 42. CDB-ATG del sólido HT50 con Rh después de reacción en flujo de aire....	120
Figura 43. CDB-ATG del sólido HT50 con Ru después de reacción en flujo de aire....	121
Figura 44. CDB-ATG del sólido $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ después de reacción en flujo de aire.	122
Figura 45. CDB-ATG del precursor de la espinela NiAl_2O_4 bajo flujo de aire.	123
Figura 46. CDB-ATG del sólido NiAl_2O_4 después de reacción bajo flujo de aire.....	124
Figura 47. CDB-ATG del sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ después de reacción.....	125
Figura 48. CDB-ATG del sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ después de reacción.....	126

Figura 49. CDB-ATG del sólido La_2NiO_4 después de reacción	127
Figura 50. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$	128
Figura 51. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo espinela $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	129
Figura 52. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo hidrotalcita HT50 con Ru	130
Figura 53. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo hidrotalcita HT50 con Rh	131
Figura 54. Isotherma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo hidrotalcita HT50 con Rh	132

Introducción

La demanda de energía a nivel mundial aumentará de una manera significativa en el futuro debido al incremento de la población mundial y a la demanda de mejores estándares de vida y calidad del aire. Actualmente, la energía mundial se deriva principalmente del petróleo y del gas natural, desafortunadamente, el uso de combustibles fósiles para abastecer la demanda de energía de transporte y calefacción (dos tercios de la demanda de energía primaria) contribuye con más de la mitad de las emisiones totales de gases de efecto invernadero. Es por ello que las naciones del mundo están buscando fuentes de energía alternativas más limpias, más eficientes, económicas y renovables. El hidrógeno podría ser una de esas alternativas.

Como combustible, el hidrógeno puede ser usado en forma gaseosa o líquida. Se dice que el hidrógeno es una fuente de energía secundaria porque se produce a partir de otra fuente de energía, como el agua, el carbón, el petróleo, ó el gas natural.

Para que el gas natural produzca hidrógeno de alta pureza y pueda ser utilizado en celdas combustibles para generar electricidad, es necesario tratar al gas natural con un proceso denominado reformado de gas natural. El reformado de gas natural se basa en una reacción química catalítica que lo convierte en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, conocido como gas de síntesis o syngas. El gas de síntesis es empleado en la producción de productos de gran importancia en la industria petroquímica como el metanol y el amoníaco.

El desarrollo de catalizadores más eficientes y duraderos y la optimización de procesos físicos y químicos que permitan la producción de gas de síntesis a gran escala de una manera rentable y limpia, es el objetivo planteado por los investigadores para enfrentar los problemas energéticos y de calentamiento global del siglo XXI.

II. Revisión bibliográfica

II.1. El gas natural

El gas natural es una mezcla de los hidrocarburos más volátiles de la serie parafínica que incluye metano como gas mayoritario y, en menor proporción, etano, propano y butano, entre otros. Generalmente, dicha mezcla contiene cantidades variables de sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, nitrógeno, helio, etc. [1]

El gas natural es una fuente energética no renovable y es considerado como el combustible fósil más amigable al ambiente. Es un recurso versátil, bien sea energético o como insumo petroquímico y siderúrgico, de allí su importancia dentro de la matriz energética mundial [2].

II.1.1. Antecedentes del gas natural

Durante miles de años, el gas natural fue un misterio para el hombre porque no comprendían lo que era. El gas natural que escapaba de la corteza terrestre podía incendiarse por acción de un relámpago, generando llamas que salían del subsuelo. Las llamas causaban gran confusión en la mayoría de las primeras civilizaciones, como la griega y la persa que tendían a relacionar el fenómeno con supersticiones y mitos; incluso llegaron a levantar templos religiosos alrededor de las llamas.

Gran Bretaña fue el primer país en comercializar el uso manufacturado o casero del gas natural y alrededor del año 1785 se empleaba para iluminar los hogares y las calles [3]. Sin embargo, fue en China donde se comprendió un poco más sobre la importancia del gas natural, realizando su comercialización por primera vez hace unos

2400 años, ya que obtenían el gas de pozos y lo transportaban por tuberías de bambú empleándolo para producir sal a partir de la salmuera formada en evaporadores a gas [4].

Alrededor del año 1626, exploradores franceses en Estados Unidos observaron a algunos nativos prendiendo fuego a los gases que emanaban alrededor y dentro del Lago Erie. En 1821 en Fredonia, Nueva York, William Hart cavó el primer pozo para la obtención específica de gas natural. Por ésta razón, Hart es conocido hoy en día como el padre del gas natural [5].



Figura 1. Pozo de gas natural en el Lago Erie, EE.UU. [5]

La invención del mechero Bunsen en el año 1885, abrió nuevas oportunidades de uso del gas natural en EE.UU. y alrededor del mundo, pues la temperatura de la llama se podía ajustar y monitorear [5].

Para la década de 1920, EE.UU. ya contaba con una infraestructura importante de tuberías para gas. Después de la II guerra mundial, el transporte de gas natural no fue un problema, por lo cual, su uso se expandió hacia áreas como la calefacción de

hogares, la generación de electricidad por el calentamiento de hervidores, plantas procesadoras, etc. [5].

Mientras que en EE.UU. la industria del gas natural se oficializó con la fundación en el año 1918 de la American Gas Association (AGA) en Nueva York y luego en 1924 con la Gas Processors Association (GPA), en Venezuela fue apenas en el año 1983 cuando se creó la Asociación Venezolana de Procesadores de Gas (AVPG) también conocida como la Gas Processors Association – Venezuelan Chapter [2].

Hasta el año 1930, Venezuela todavía dejaba escapar el gas natural a la atmósfera, pues su uso aún no estaba bien establecido, llegando a ser considerado como indeseable en los pozos petroleros por su inflamabilidad. No fue sino hasta Julio de 1930 cuando reaparece el Reglamento de la Ley de Hidrocarburos y demás Minerales Combustibles del año 1928 la cual, prohibía de forma explícita desperdiciar el gas natural hacia la atmósfera y establecía que la producción de gas debería ser controlada para aprovecharla o para devolverla al yacimiento [2].

En la actualidad, el gas natural se ha establecido de forma favorable en el mercado energético nacional y el estado de abandono en el que se encontraba quedó en el pasado. El impulso de la explotación del gas natural en Venezuela se debe a su utilización para la generación de energía eléctrica y al desarrollo de la industria petroquímica [6].

II.1.2. Características del gas natural

El gas natural es incoloro, insípido e inodoro. Es más liviano que el aire, no es corrosivo y es altamente inflamable cuando se mezcla en proporciones adecuadas con aire. Su combustión genera elevadas temperaturas y no genera productos

contaminantes. Este se extrae de los yacimientos con impurezas, las cuales se eliminan por tratamiento y procesamiento, separándose el metano de los otros componentes: etano, propano, butano y gasolina natural. La composición final del gas natural es la que se señala en la tabla 1.

Dependiendo del yacimiento del cual se extraiga el gas natural, su composición variará según la tabla 1, sin embargo, el metano siempre se encontrará en mayor proporción con un porcentaje molar variando entre 55-98% aproximadamente.

Tabla 1. Composición del gas natural

Componente	Fórmula Molecular	Variación Molar (%)
Metano	CH ₄	55,00-98,00
Etano	C ₂ H ₆	0,10-20,00
Propano	C ₃ H ₈	0,05-12,00
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0,05-3,00
Iso-Butano	C ₄ H ₁₀	0,02-2,00
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,01-0,80
Iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,01-0,80
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,01-0,50
Heptanos y más pesados	C ₇ ⁺	0,01-0,04
Nitrógeno	N ₂	0,10-0,50
Dióxido de carbono	CO ₂	0,20-30,00
Oxígeno	O ₂	0,09-0,30
Sulfuro de hidrógeno	H ₂ S	Trazas
Helio	He	Trazas-4,00

Tabla elaborada a partir de los datos de la referencia [1]

II.1.3. Clasificación del gas natural

En general, el gas natural puede clasificarse de acuerdo a su composición de la siguiente manera [7]:

- **Gas dulce:** Es aquel que contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno, menores a 4 ppm. De acuerdo con la Gas Processors Suppliers Association (GPSA) para que el gas sea apto para transportarse por tuberías, debe contener menos de 4 ppm de H_2S ; menos del 3,0% en volumen de CO_2 y 6 a 7 libras de agua por millón de pies cúbicos en condiciones normales (pcn).
- **Gas agrio o ácido:** Es aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) y otros componentes ácidos (COS , CS_2 , mercaptanos, etc.), razón por la cual se vuelve corrosivo en presencia de agua.
- **Gas rico o húmedo:** Es aquel del cual se puede obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos, C_3^+ de, aproximadamente, 3,0 GPM (galones por 1.000 pies cúbicos en condiciones normales). No tiene ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas, excepto en los sistemas de compresión de gas.
- **Gas pobre o seco:** Es un gas que prácticamente está formado por metano (CH_4) y etano (C_2H_6). Sin embargo, en sistemas de compresión de gas, se habla de gas seco al que no contiene vapor de agua.

II.1.4. El gas natural en el mundo

El consumo de gas natural se incrementa cada año por razones políticas y medioambientales de los diferentes gobiernos. Entre estas razones se encuentran, principalmente, la inestabilidad de los precios del petróleo, el tratar de disminuir la dependencia con el crudo y el calentamiento global. Algunos países promueven el uso del gas natural para ahorrar y para mantener la tasa de exportación de crudos [8].

De acuerdo con la BP Statistical Review of World Energy de Junio del 2011, las reservas probadas mundiales de gas natural alcanzan los 187 trillones de metros cúbicos, y están repartidas alrededor del mundo como se muestra en la figura 2, en la cual es notable el protagonismo de Medio Oriente en cuanto a porcentaje de cantidad de reservas probadas de gas natural. En el escenario mundial, Latinoamérica representa el 4,0% aproximadamente del total de las reservas de gas natural.

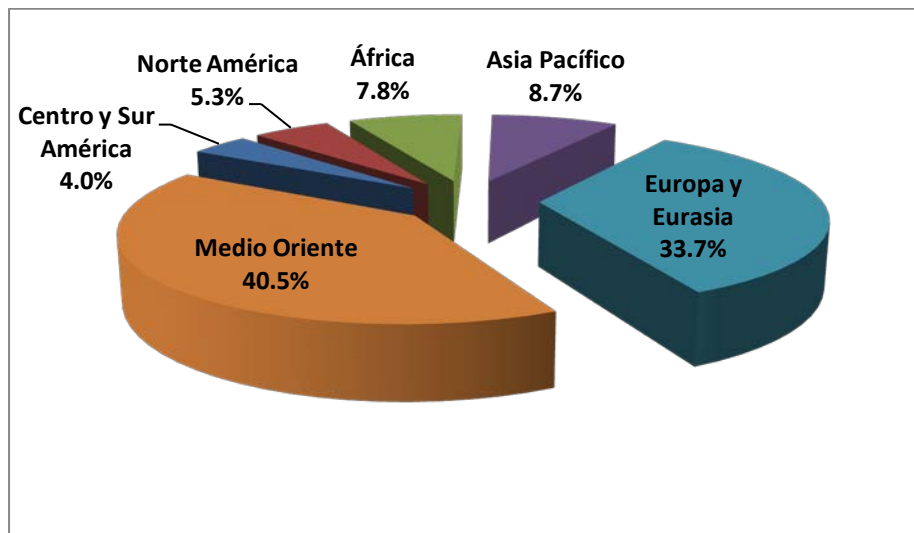


Figura 2. Porcentaje de reservas probadas de gas natural por región a finales del 2010 [9]

La Energy Information Administration (EIA) presenta en su publicación International Energy Outlook del año 2010, una proyección del consumo total de energía por combustible desde el año 2006 hasta el 2035. La tendencia del consumo en ese período se puede observar en la figura 3.

La figura 4 representa los porcentajes de consumo de combustible para el año 2006 y para el año 2035. De acuerdo con la data, el consumo de combustibles líquidos disminuirá en los próximos años, principalmente por el desarrollo de fuentes energéticas más limpias y eficientes.

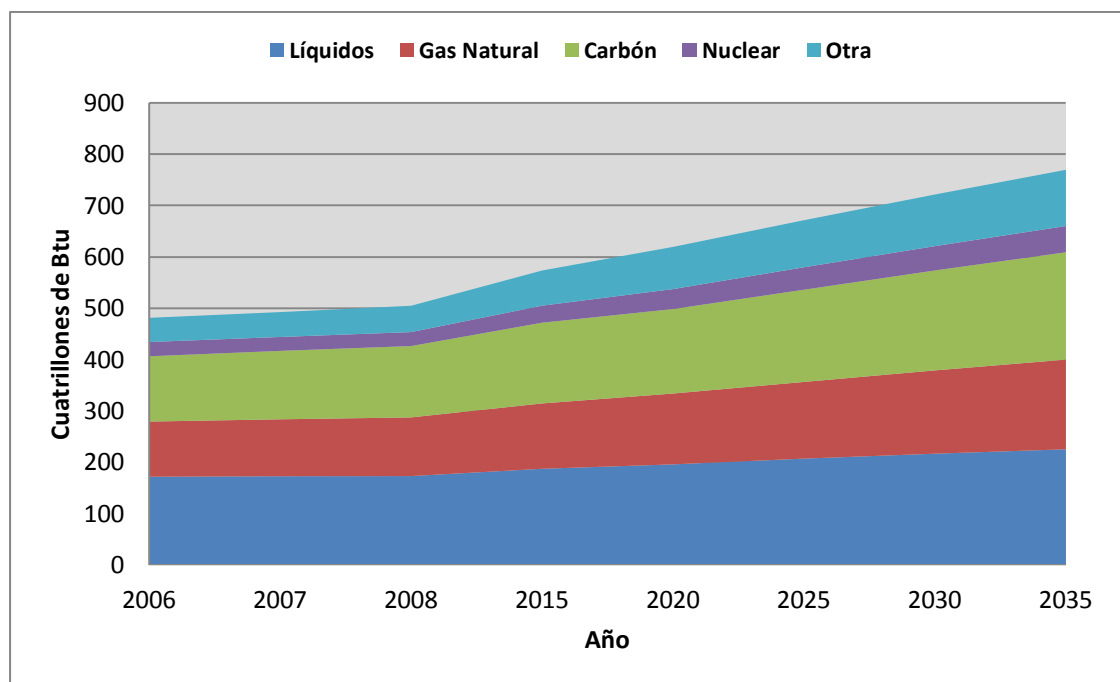


Figura 3. Consumo total de energía por combustible, 2006-2035 [10]

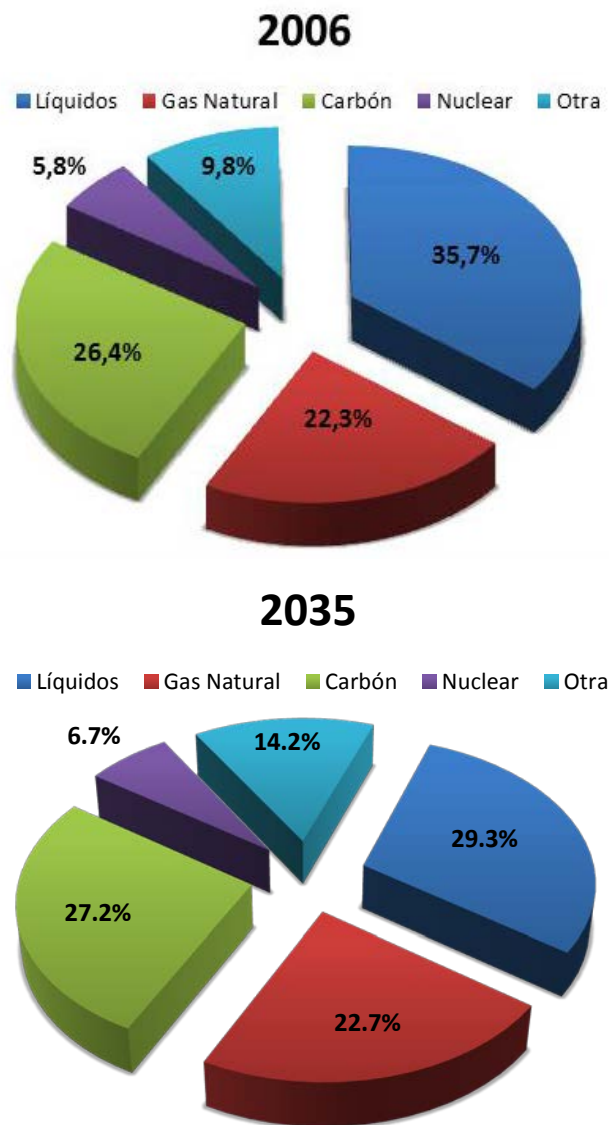


Figura 4. Consumo total estimado de combustibles para los años 2006 y 2035 [9]

En la actualidad, Venezuela es el octavo país del mundo con más reservas probadas de gas natural y el más importante en Latinoamérica. La figura 5 muestra los diez países con más reservas probadas de gas natural hasta la fecha, las cuales representan el 77,4% de las reservas probadas del total mundial:

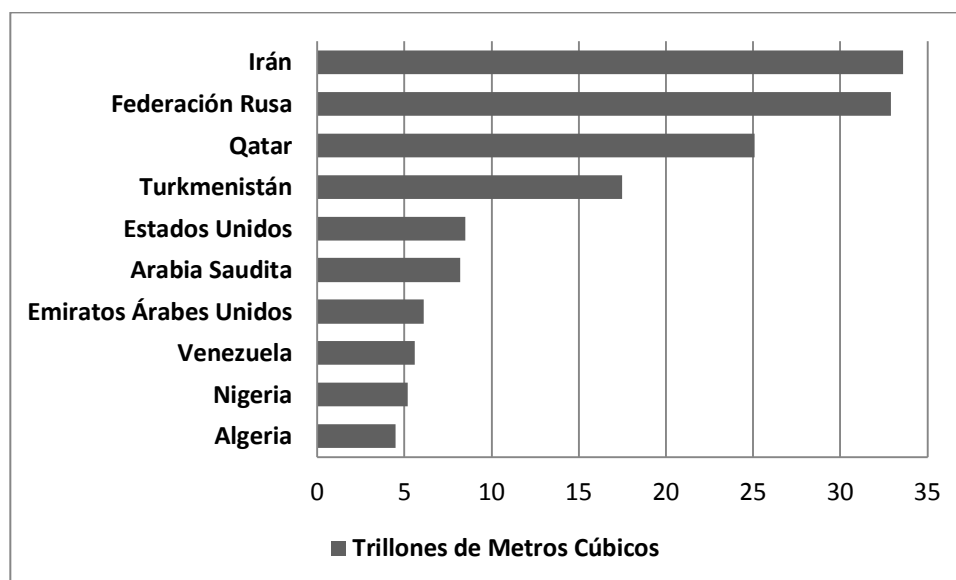


Figura 5. Países con más reservas probadas de gas natural a finales del 2012 [9]

Tabla 2. Reservas probadas de gas natural al final del año 2012 en la región de Sudamérica y Centroamérica [9]

	Trillones de pies cúbicos	Trillones de metros cúbicos	Parte en América Latina (%)	Parte del total mundial (%)
Argentina	11,3	0,3	4,7	0,2
Bolivia	11,2	0,3	3,8	0,2
Brasil	16,0	0,5	5,6	0,2
Colombia	5,5	0,2	1,7	0,1
Perú	12,7	0,4	4,8	0,2
Trinidad y Tobago	13,3	0,4	4,9	0,2
Venezuela	196,4	5,6	73,7	3,0
Otros en Sud y Centro América	2,0	0,1	0,8	-
Total Sud y Centroamérica	268,3	7,6	100,0	4,1

II.1.5. La energía mundial y las emisiones de dióxido de carbono

Son muchos los estudios que se han realizado sobre el cambio climático. Existen ciertos gases que se emiten a la atmósfera capaces de alterar el balance energético de la tierra, permitiendo el paso de energía solar de baja longitud de onda pero impidiendo la salida de energía de larga longitud de onda. El incremento en la concentración de dichos gases en la atmósfera resulta en un aumento de temperatura a raíz de un cambio en el balance de energía de la tierra.

La temperatura global de superficie está subiendo. Desde 1920 el incremento ha estado cerca del 0,78 °C. La tendencia lineal entre 1956 y 2005 de 0,13 °C por década es casi el doble de la reportada en los últimos 100 años. Los principales gases de efecto invernadero son el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso y una colección de halocarburos hechos por el hombre. El dióxido de carbono representa más del 60% de las emisiones atmosféricas y es por lo tanto, el centro de cualquier estrategia de mitigación [10].

Las principales fuentes de emisiones de CO₂ a la atmósfera vienen del consumo de combustibles fósiles y la deforestación. Cerca de la mitad de las emisiones de CO₂ por la combustión de combustibles fósiles van a la atmósfera y la mayoría del remanente es absorbido por los océanos.

Las principales fuentes de metano son los basureros de desechos sólidos, la minería de carbón, la producción de petróleo y gas natural, la ganadería y la agricultura de arroz húmedo. Las principales fuentes de óxido nitroso son los fertilizantes con nitrógeno, la quema de biomasa y los combustibles fósiles.

La cantidad de CO₂ en los combustibles fósiles difiere de uno a otro. El carbón emite alrededor de 25 toneladas de CO₂ por millones de BTU; el crudo alrededor de 20 toneladas y el gas natural cerca de las 15 toneladas [11]. Es por ello que un cambio de combustible es una parte esencial de la estrategia de mitigación. Desafortunadamente el carbón es el combustible fósil más abundante del mundo.

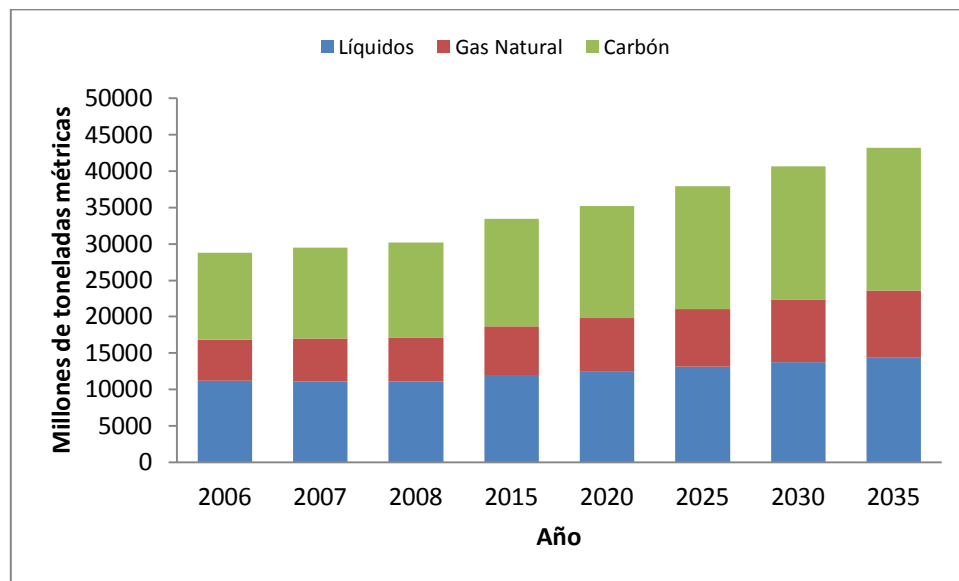


Figura 6. Proyección de emisiones totales de CO₂ por combustible, 2006-2035 [10]

El constante incremento de la población mundial y el continuo desarrollo de los países harán que la demanda energética sea mayor y el gas natural estará en la mira, pues su combustión es menos perjudicial que la de los otros combustibles fósiles y por lo tanto, es más amigable con el medio ambiente. El gas natural se puede emplear para cubrir las necesidades en materia de energía eléctrica y puede ser utilizado en forma líquida, de manera que puede remplazar a la gasolina y al diesel que emplean los motores de combustión interna.

II.2. El hidrógeno como alternativa energética

En los últimos años, han aparecido un gran número de publicaciones que se ocupan de las diversas opciones existentes como fuentes de energía más limpias, sus ventajas, desventajas y aspectos económicos. Entre las distintas alternativas propuestas en estas publicaciones existe un nexo común. A largo plazo, el hidrógeno parece ser el combustible más conveniente ya que tiene la ventaja de ser un gran portador de energía limpia. Durante su combustión, los únicos productos son calor y agua. Cuando se utiliza como combustible en las pilas de combustible, permite alcanzar eficiencias energéticas más elevadas que las obtenidas con motores de combustión interna. Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que presentan la propiedad de transformar la energía de una reacción química en energía eléctrica de forma eficiente, limpia, pueden ser flexibles en el tipo de combustible requerido y pueden ser utilizados tanto en unidades estacionarias como en unidades portátiles [12].

El hidrógeno y las pilas de combustible tienen la posibilidad de revolucionar el modo en el que producimos y usamos la energía. En este sentido, toda investigación y desarrollo de tecnologías de producción de hidrógeno para pilas de combustible, de las infraestructuras necesarias para su uso y la educación del público para su aceptación, juegan un papel muy importante para alcanzar una economía basada en el hidrógeno, es decir, en el uso del hidrógeno como portador de energía y de las pilas de combustible como dispositivos de transformación de energía. El hidrógeno y las pilas de combustible son una opción que ofrece una alternativa limpia y eficiente para cubrir las necesidades energéticas de la sociedad actual.

El hidrógeno también es una materia prima muy importante para la industria química, necesaria para la producción de amoníaco y metanol, en la industria

petroquímica para procesos como hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrocrackeo catalítico, etc., lo cual se traduce en un aumento creciente de la demanda de hidrógeno.

La producción de hidrógeno ha sido un asunto de gran importancia en las últimas décadas, pero recientemente ha aumentado el interés en los procesos de producción del mismo motivado a los grandes avances obtenidos en la tecnología relacionada con las pilas de combustible.

II.2.1. Producción de hidrógeno molecular y de gas de síntesis

El hidrógeno molecular (H_2) y el gas de síntesis (o syngas) pueden ser producidos por procesos catalíticos de varios hidrocarburos, alcoholes y biocombustibles. El H_2 también puede ser producido directamente del agua, la fuente más abundante de átomos de hidrógeno, por electrólisis, ciclos termoquímicos (usando calor nuclear) o por separación fotocatalítica, aunque este proceso está todavía en estudio.

Por otro lado, el H_2 y el syngas en la mayoría de los casos, pueden producirse a partir de carbón (gasificación, carbonización), del gas natural e hidrocarburos ligeros como el gas propano (reformado con vapor, oxidación parcial, reformado autotérmico, reformado con plasma), a partir de fracciones de petróleo (deshidrociclización y aromatización, reformado oxidativo con vapor, descomposición pirolítica), de la biomasa (gasificación, reformado con vapor, conversión biológica) y del agua (electrólisis, conversión fotocatalítica, conversión química y catalítica). La competitividad relativa de las diferentes opciones dependen de la economía del proceso en particular, el cual depende a su vez de algunos factores como la eficiencia del catalizador, la producción a escala, la pureza del H_2 producido, del costo de la alimentación, de los pasos del proceso, así como también de las fuentes de energía disponibles.

Los procesos comerciales actuales para la producción masiva de syngas y de H_2 dependen de los combustibles fósiles como fuentes de hidrógeno y como fuentes de energía para el proceso de producción. Los combustibles fósiles son fuentes de energía no-renovables, pero ofrecen un camino más económico para producir hidrógeno a corto plazo y tal vez continuarán teniendo un rol importante a mediano plazo.

II.2.2. Tecnologías de producción de hidrógeno

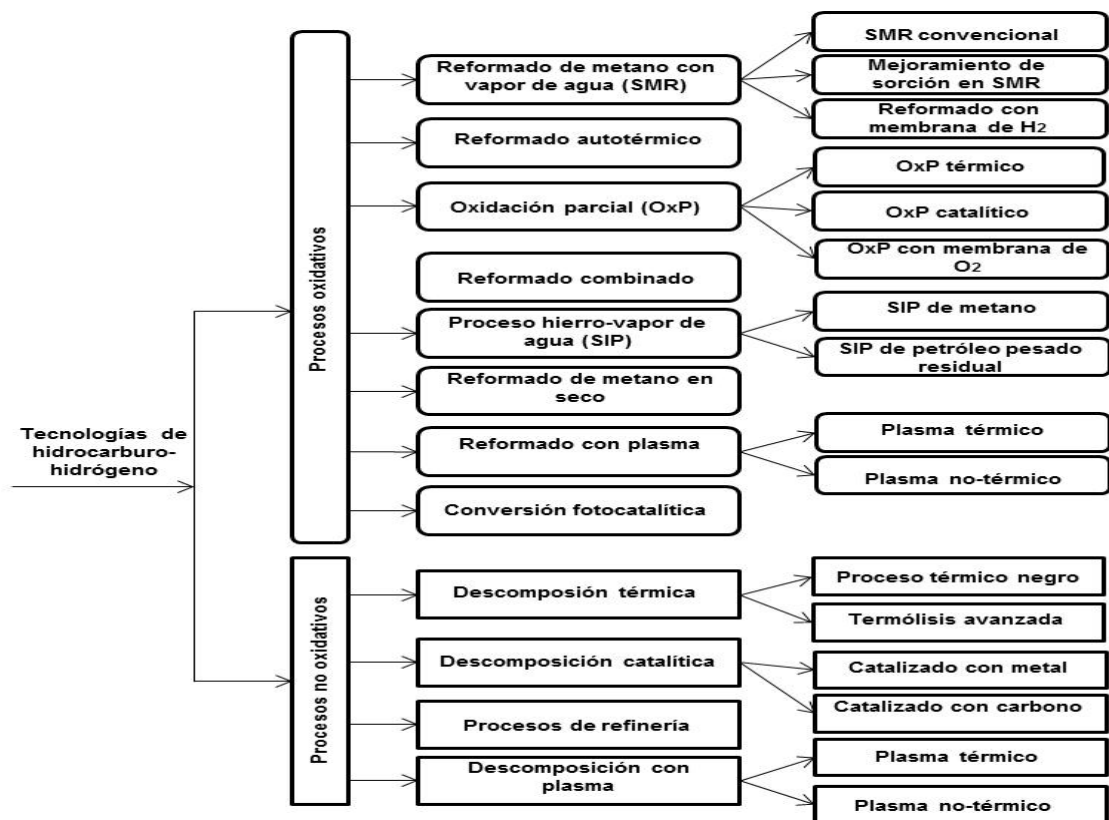


Figura 7. Clasificación general de las tecnologías de hidrocarburo-hidrógeno [14]

El desarrollo de procesos limpios, sostenibles y competitivos en coste, son clave para producir hidrógeno, son clave para una economía futura y viable basada en el H_2 como portador de energía. En tal sentido, las tecnologías de producción de hidrógeno se han clasificado en tres categorías generales [12]:

- Procesos térmicos.
- Procesos electrolíticos.
- Procesos fotolíticos.

II.2.2.1. Procesos térmicos

Algunos procesos térmicos utilizan la energía de diferentes recursos, tales como gas natural, carbón, o biomasa, para obtener hidrógeno, ya que este forma parte de la estructura molecular de estos recursos. En algunos procesos, el calor, conjuntamente con ciclos químicos cerrados, producen el hidrógeno a partir de materiales de partida tales como el agua, éstos se conocen como procesos "termoquímicos".

- Reformado de gas natural
- Gasificación de carbón
- Gasificación de biomasa
- Reformado de combustibles líquidos renovables
- Termólisis del agua a alta temperatura

II.2.2.2. Procesos electrolíticos

Los procesos electrolíticos utilizan electricidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, un proceso que ocurre en un electrolizador. El hidrógeno producido vía electrólisis puede dar lugar a emisiones de gases responsables del efecto invernadero, dependiendo de la fuente de electricidad usada. Para evaluar las ventajas de la producción de hidrógeno vía electrólisis se debe considerar la fuente de electricidad requerida, incluyendo su coste y eficacia, así como las emisiones de gases que resultan de este proceso. Los dos procesos de electrólisis de mayor interés para la producción a gran escala de hidrógeno por generar, emisiones de gases responsables del efecto invernadero cercanas a cero, son la electrólisis usando fuentes renovables de electricidad y la electrólisis de alta temperatura.

II.2.2.3. Procesos fotolíticos

Los procesos fotolíticos utilizan energía de baja intensidad para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. Actualmente, estos procesos están en sus primeras etapas de investigación, sin embargo, su interés radica en que tienen bajo impacto sobre el medio ambiente a largo plazo. Dos de los más importantes son:

- Fotólisis electroquímica del agua
- Fotólisis del agua

II.3. Procesos usados para la conversión de metano

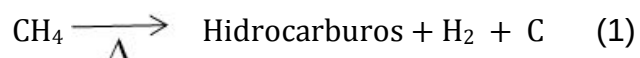
Se han desarrollado diferentes vías para convertir el metano del gas natural a productos de mayor valor agregado vía gas de síntesis. Son varias las reacciones que conducen a la obtención del gas de síntesis y este se produce en una relación H_2/CO que puede variar en un amplio rango dependiendo principalmente de los reactivos y de las condiciones de operación del proceso utilizado (tipo de catalizador, temperatura, etc.) [17].

A lo largo del siglo XX la importancia del gas de síntesis en la industria química se ha incrementado, pues esta materia prima es muy versátil y permite la obtención de combustibles sintéticos y otros productos de síntesis. Entre los procesos de transformado de dicho gas destacan la Síntesis Fischer-Tropsch (SFT) en donde se sintetizan parafinas, olefinas y alcoholes superiores y el proceso de Metanol a Gasolina (MTG) el cual consiste en la síntesis de gasolina a partir de metanol [17,18].

A continuación se presentan las vías más comunes para la conversión de gas metano a hidrocarburos superiores.

II.3.1. Conversión térmica

Este tipo de conversión se lleva a cabo sólo con calor, por lo que no requiere de otro reactivo.



Esta reacción ofrece buenas conversiones a productos de mayor valor agregado, sin embargo, actualmente se encuentra en desuso por tener un alto costo energético

(temperaturas por encima de los 1600 °C) y por la alta formación de coque, la cual se favorece termodinámicamente [19].

II.3.2. Conversión directa

Para este tipo de proceso, la conversión de los reactivos se logra en un solo paso de reacción, lo que le da ventaja frente a otros tipos de conversión. El problema es que su grado de conversión es bajo [20,21].

Los procesos de conversión directa se pueden dividir en:

- Conversión directa del metano con oxígeno (acoplamiento oxidativo).
- Conversión directa vía clorometano.
- Conversión directa de metano con N_2O como co-reactante.
- Conversión directa vía acoplamiento alcano-alqueno.
- Conversión a aromáticos sin oxidantes.

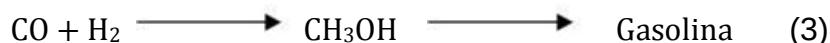
II.3.3. Conversión indirecta

La conversión indirecta es un proceso que se compone de dos pasos. El primero de ellos consiste en la obtención inicial del gas de síntesis, el cual es transformado en un segundo paso, en productos de mayor valor agregado a través de procesos específicos. Entre los más importantes tenemos [18]:

Síntesis Fischer-Tropsch (SFT): Se obtienen parafinas, olefinas y alcoholes con la ayuda de catalizadores de metales de transición del grupo VII soportados.



Proceso Metanol a Gasolina (MTG): Se obtiene metanol y posteriormente gasolina. Emplea catalizadores soportados de Cu/ZnO para la obtención del metanol y luego emplea zeolitas tipo ZSM-5 para obtener gasolina.



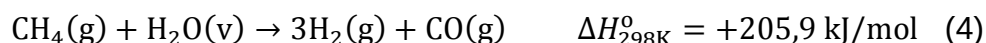
Otros procesos de conversión indirecta son:

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

Dado que en este trabajo de tesis se estudiará el reformado de metano con vapor de agua, pasaremos seguidamente a profundizar en este proceso.

II.4. Reformado de metano con vapor de agua (RMV). Conversión catalítica del gas natural

Como ya se mencionó, el metano es el principal componente del gas natural y bajo ciertas condiciones de temperatura y presión puede reaccionar con vapor de agua en presencia de un catalizador, generalmente níquel soportado sobre un óxido metálico, para producir gas de síntesis [13].



Esta reacción es conocida como reformado de metano con vapor (RMV) y hoy en día es el proceso más importante y ampliamente utilizado a nivel industrial para la producción de hidrógeno, representando cerca del 40% de la producción total mundial [14].

Como podemos observar, la reacción (4) es altamente endotérmica ($\Delta H > 0$), lo cual quiere decir que se ve favorecida a altas temperaturas, por encima de los 800°C y a bajas presiones. Sin embargo, existen plantas a nivel industrial que producen hidrógeno a presiones superiores a las 20 atm, lo cual permite ahorrar la posterior compresión del producto. Aunque la estequiometría de la reacción (4) señala que solo se requiere una molécula de agua por mol de metano, un exceso de vapor de agua es necesario para reducir la formación de carbón [15].

En el reformado de metano con vapor (RMV) el primer paso consiste en purificar el gas natural en una unidad de desulfuración. La alta presión de hidrogenación reduce los tioles a H_2S y olefinas (generalmente con la ayuda de un catalizador de Co/Mo a 290-390 °C, o con ZnO a 340-390 °C). En un segundo paso, los hidrocarburos más pesados presentes en el gas natural deben de ser convertidos en metano, óxidos de

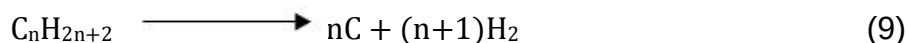
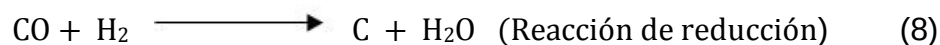
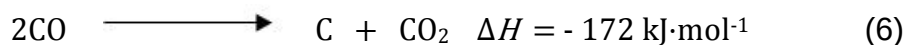
carbono, hidrógeno y vapor de agua en una unidad pre-reformadora conformada por un reactor adiabático a baja temperatura para disminuir la formación de carbón. Finalmente en las unidades de RMV, el vapor de agua se emplea para convertir la mezcla CH_4 y H_2O en gas de síntesis sobre catalizadores de Ni (~12-20%Ni como NiO) conteniendo una gran variedad de promotores, soportado sobre un material refractario como alúmina. El CO obtenido como co-producto del RMV puede formar más H_2 mediante la reacción de desplazamiento de gas de agua que se lleva a cabo en otra unidad del proceso (5). Esta reacción por ser exotérmica no requiere de altas temperaturas. Al final del proceso de RMV es posible en principio obtener H_2 con una pureza de 95-99% [15].



II.4.1. Reacciones secundarios en el reformado de metano con vapor de agua

II.4.1.1. Formación de coque durante el reformado con vapor de agua

El hecho de que el reformado de metano con vapor de agua se lleve a cabo a altas temperaturas trae consigo algunos problemas, entre los cuales, uno de los más importantes es la formación de carbón a través de varias reacciones, tales como [22]:



Estas reacciones están en equilibrio. La formación de carbón a través de las reacciones (6) y (8) se tornan menos favorecidas a medida que aumenta la temperatura de reacción. Sin embargo, la formación de carbón a través de las reacciones (7) y (9) se tornan muy importantes a altas temperaturas y, dependiendo de la naturaleza de la alimentación de (6), el catalizador se puede desactivar rápidamente y bloquear el reactor [22].

La disminución de la formación de carbón es uno de los factores más importantes a controlar para en la aplicación del reformado con vapor de agua en la industria. La termodinámica del proceso indica que las condiciones de reacción que favorecen la formación de carbón no se pueden evitar, sin embargo, se pueden escoger condiciones que permitan minimizar la formación de este. Tal vez uno de los caminos más obvio es incrementar la relación vapor de agua/hidrocarburo con el fin de favorecer la reacción inversa de (8) [22].

Aunque el reformado con vapor de agua es una reacción catalizada, las condiciones de operación son tales que reacciones homogéneas en fase gaseosa también son posibles. De esta manera, el llamado coque es una descripción colectiva de varios tipos de carbón que se pueden formar en el reactor. Rostrup-Nielsen [23] han identificado varios tipos de carbón presentes en un reformador tubular: carbón pirolítico, carbón de encapsulamiento y carbón tipo whisker.

La formación de coque generalmente se da a temperaturas mayores a 450 °C. El coque puede encapsular al catalizador y desactivarlo, puede bloquear el reactor provocando un aumento de presión, o bien puede adsorber los hidrocarburos formando una capa no reactiva, por lo que el catalizador pudiera también desactivarse por esta vía.

Dado que las principales causas de desactivación de los catalizadores metálicos en el reformado de metano con vapor de agua son la sinterización del metal y el bloqueo de los sitios activos a causa de los depósitos de carbón, para evitar este último fenómeno a nivel industrial se trabaja con exceso de vapor de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 \approx 3$ a 4), lo que implica mayores costes de operación y mayor consumo energético.

II.4.1.2. Reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS)

A través de reacción (5), las emisiones totales de CO_2 en el reformado de metano con vapor de agua suelen encontrarse en el intervalo de 0,35-0,42 m^3 de CO_2/m^3 de H_2 producido. Las condiciones de operación de las reacciones de reformado y de desplazamiento con gas de agua pueden variar ligeramente, pudiendo incluso llevarse a cabo cada una de ellas en varias etapas, en función del producto final. En el caso de la producción industrial de hidrógeno a partir de gas natural, la etapa de reformado se realiza entre 700-1000 °C mientras que la reacción de desplazamiento de gas de agua se lleva a cabo habitualmente en dos etapas, una primera a alta temperatura, entre 350-450 °C sobre un catalizador de óxido de hierro/óxido de cromo y una segunda etapa a baja temperatura, 200-250 °C, sobre un catalizador de cobre. Por último, la corriente de salida final, compuesta fundamentalmente por H_2 y CO_2 , debe ser sometida a varias etapas de purificación [16].

Teniendo en cuenta las limitaciones descritas para el reformado de metano con vapor de agua, se está investigando mejoras del propio proceso de reformado así como en el desarrollo de procesos alternativos para la producción de gas de síntesis y de hidrógeno.

II.4.2. Catalizadores empleados en el reformado de metano con vapor agua

Los catalizadores en base a níquel son los más empleados a nivel industrial para la reacción de reformado de metano con vapor de agua. Los metales nobles muestran mejor actividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero los catalizadores basados en Ni presentan la ventaja de tener una bajo coste.

Los metales activos generalmente utilizados como catalizadores en el proceso de reformado de metano con vapor, son el Co, Fe, Ni y metales nobles, como el Ru, Rh, Pd, Ir y Pt. El Ni, a pesar de no ser el más activo, es el más ampliamente utilizado debido a su bajo costo, el dinamismo de su actividad y los conocimientos acerca de su comportamiento en procesos industriales de reformado con vapor de agua. Sin embargo, el Ni y otros metales como el Fe y Co son activos hacia la formación de carbón [17].

Normalmente, el catalizador utilizado para el proceso de reformado de metano con vapor, se basa en níquel o cobalto soportado sobre alúmina o aluminato de magnesio, promovidos con metales alcalinos o alcalinotérreos y metales nobles como Rh, Ru, Pt, Pd, Re, soportados sobre alúmina o sobre óxidos de tierras raras, especialmente de cerio [17].

II.4.2.2. Sólidos tipo espinela

Los sólidos tipo espinela representan un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con la del propio mineral $MgAl_2O_4$ y cuya fórmula general es AB_2X_4 . La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. La estructura de la espinela se basa en un empaquetamiento

cúbico compacto centrado en las caras de los oxígenos, donde los huecos octaédricos y tetraédricos están parcialmente ocupados [25].

Los dos factores que determinan la posibilidad de combinación entre átomos para formar una estructura tipo espinela, son la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes. Para compuestos tipo AB_2O_4 existen ocho cargas negativas por neutralizar. Esta neutralización se puede conseguir con tres posibles combinaciones de cationes:

$A^{2+} + B^{3+}$; $A^{4+} + 2B^{2+}$; $A^{6+} + 2B^{+}$, identificándose estas estructuras como espinelas 2-3, 4-2 y 6-1 respectivamente.

Las espinelas tipo 2-3 son las más abundantes, representando el 80% aproximadamente de los casos conocidos. Los constituyentes en estos casos pueden ser la siguiente:

- Anión: O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}
- A^{2+} : Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg o Sn.
- B^{3+} : Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni o Rh.

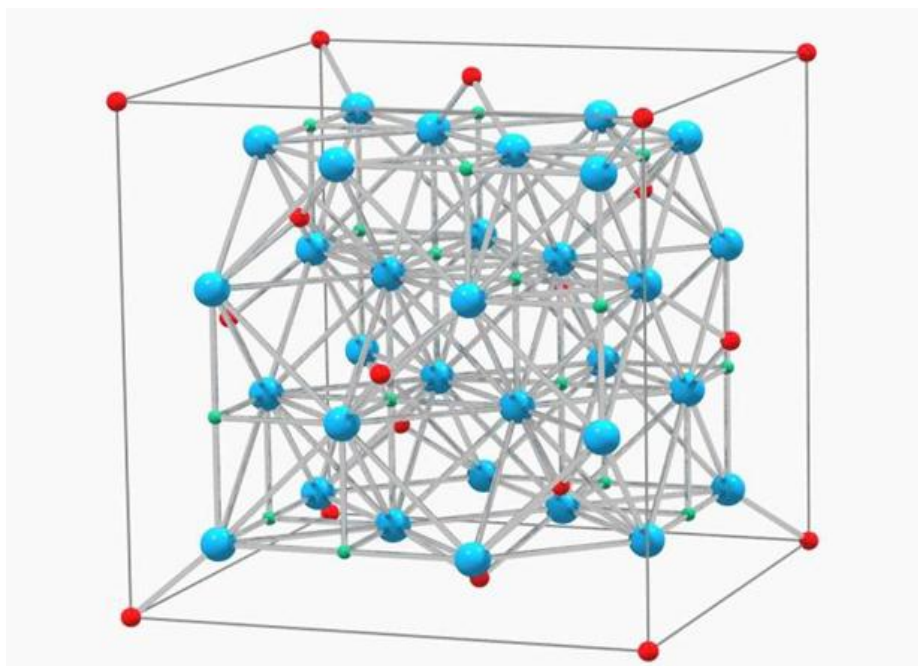


Figura 8. Celda unidad de la espinela. Azul: Anión; Rojo: A^{2+} ; Verde: B^{3+} [25].

II.4.2.2.1. Propiedades de las espinelas

Las espinelas pueden presentar propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc., dependiendo de los cationes que la formen.

En la actualidad las espinelas tipo aluminatos son empleadas en joyería, utilizándolas como alternativas para obtener gemas coloreadas. También han sido utilizadas como materiales refractarios. Tres han sido los aspectos que permitieron la gran expansión industrial de las espinelas: su bajo precio, su estructura cúbica y sus altos puntos de fusión.

II.4.2.3. Sólidos tipo hidrotalcitas

Los sólidos tipo hidrotalcita (HTs) o hidróxidos dobles laminares (LHDs) son un tipo de compuestos inorgánicos denominados arcillas aniónicas cuya fórmula general se representa por $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$, donde A representa aniones, principalmente carbonato, M^{II} y M^{III} representan metales divalentes y trivalentes respectivamente, y donde $X = 0,15-0,5$ ($M^{III}/M^{II} = 1-6$) [26].

El sólido LDH más conocido es el que contiene magnesio y aluminio con una relación molar Mg/Al cercana a 3 correspondiendo al mineral hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ [27].

II.4.2.3.1. Estructura de las hidrotalcitas

Para comprender bien la estructura de las hidrotalcitas se debe tener presente la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros están dispuestos de tal manera que comparten sus vértices formando láminas bidimensionales, que se mantienen unidas por puentes de hidrógeno. En la figura 9 se representa la brucita.

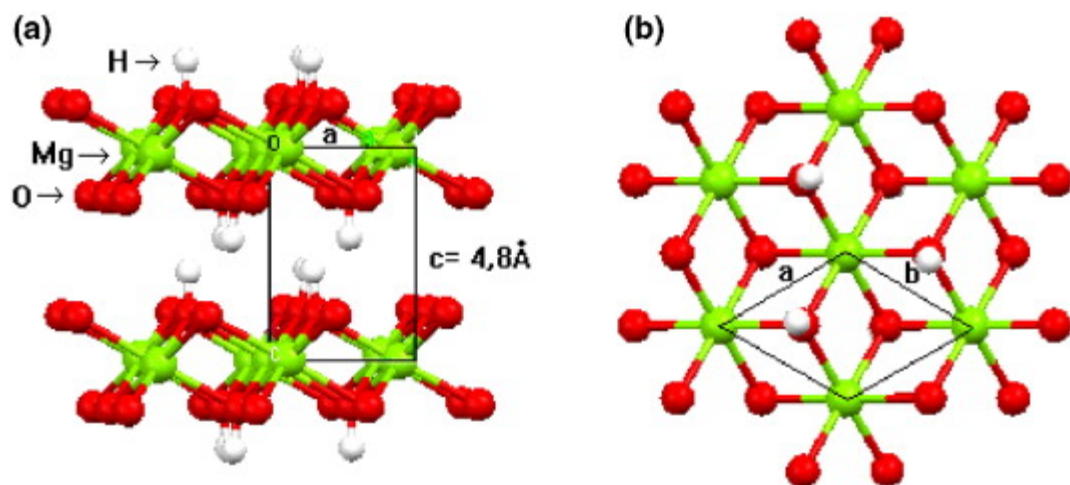


Figura 9. Representación esquemática de la estructura de la brucita. (a) Vista lateral y (b) vista por encima de la capa laminar [30]

Si algunos iones de Mg^{2+} son sustituidos isomórficamente por cationes Al^{3+} , se forma la hidrotalcita, y las capas tipo brucita quedan cargadas positivamente. A consecuencia de esta carga residual positiva, en la región interlaminar se depositan aniones que compensarán la carga y moléculas de agua que estabilizarán la estructura, como se muestra en la figura 10. El catión trivalente siempre se encontrará en menor cantidad que el divalente por lo que la carga residual, obliga a que los cationes trivalentes se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre ellos por la repulsión electrostática.

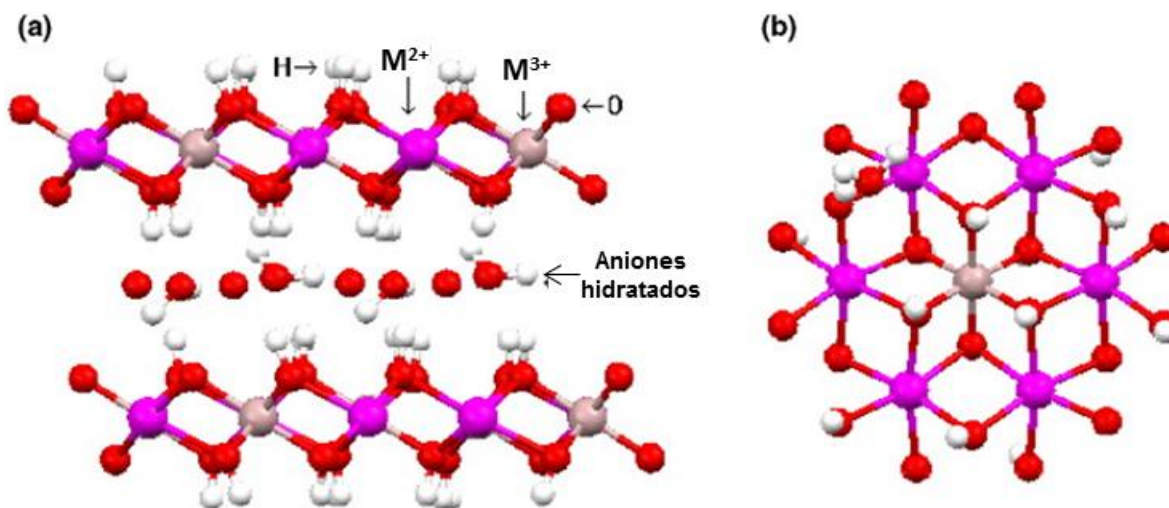


Figura 10. Representación esquemática de la estructura de una LDH genérica. (a) vista lateral y (b) vista por encima de la capa laminar [30].

Las capas de OH^- se colocarán mediante dos secuencias de apilamiento: simetría romboédrica o hexagonal. Sólo mediante el análisis por de difracción de rayos X se puede distinguir entre la existencia de una u otra forma de simetría, ya que ambas presentan las mismas propiedades físicas, al igual que los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica.

II.4.2.3.2. Composición laminar de las hidrotalcitas.

El parámetro x indica la relación molar entre los cationes:

$$X = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} \quad (11)$$

El valor que debe alcanzar X para que se obtenga un material tipo hidrotalcita totalmente puro está comprendido en el intervalo 0.2–0.33 para valores fuera de este rango pueden formarse otros compuestos. A medida que X aumenta se incrementa la carga positiva de las láminas que ha de ser compensada con los aniones situados en la

región interlaminar. Para valores mayores de 0,33 existe un incremento del número de octaedros que contienen Al, generando la presencia de Al vecinos lo que dirige la síntesis hacia la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$. De forma análoga, valores menores de X significan una elevada densidad de octaedros que contienen Mg, lo que favorece la obtención del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Existen una gran cantidad de combinaciones de iones trivalentes y divalentes que pueden formar LDH, algunos de los más importantes se muestran en la siguiente tabla [28]:

Tabla 3. Metales Divalentes y trivalentes comunes en la formación de LDH

M^{2+}	Radio iónico (nm)	M^{3+}	Radio iónico (nm)
Fe	0,081	Al	0,064
Co	0,085	Co	0,055
Ni	0,089	Fe	0,055
Mg	0,072	Mn	0,058
Cu	0,073	Ga	0,062
Zn	0,074	Rh	0,067
Mn	0,083	Ru	0,068
Pd	0,086	Cr	0,069
Ti	0,086	V	0,074
Cd	0,095	In	0,080
Ca	0,100	Y	0,000
		La	0,103

Muchos sólidos LDH comunes están constituidos por los cationes presentados en la tabla 3. Los iones grandes, como Pd, Cd, Y, Ca y La, pueden ser incorporados en la estructura tipo hidrotalcita distorsionando el apilamiento cercano hasta cierto punto o haciendo combinaciones con otros cationes como en los sistemas de Mg-Cd-Al o Mg-Al-La.

También, aunque menos frecuencia, se han utilizado cationes tetravalentes para sustituir parte de los iones trivalentes en LDH y se han realizado sistemas de cationes monovalentes como Li-Al o Li-Na-Al. Algunos de estos cationes se muestran en la tabla siguiente [28]:

Tabla 4. Radios iónicos de diferentes metales

M^{4+}	Radio iónico (nm)	M^{+}	Radio iónico (nm)
V	0,058	Li	0,076
Ti	0,061	Na	0,102
Sn	0,069		
Zr	0,072		

En líneas generales, todos los cationes que presenten un radio iónico similar al de Mg^{2+} pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita.

En cuanto a los aniones localizados en el espacio interlamilar, existe un espectro aun más amplio de posibilidades, siempre y cuando el anión no sustraiga al catión metálico de la red. Se han reportado muchas clases de aniones en la literatura, algunos de ellos son [28]:

- Aniones inorgánicos comunes: haluros, carbonato, nitrato, hidroxilo, sulfato, bifosfato, etc.
- Aniones orgánicos comunes: carboxilatos, dicarboxilatos, alquilsulfatos, alquensulfatos, arilsulfatos, oxálico, succínico, malónico, sebácico.
- Aniones poliméricos: polivinilsulfonato, poliestirensulfonato, poliacrilato.
- Aniones complejos.
- Ligantes macrocíclicos y sus complejos metálicos.
- Aniones bioquímicos.

Los únicos problemas que pueden surgir en la preparación de compuestos LDH con aniones diferentes al carbonato derivan de la dificultad de evitar cualquier contaminación por CO₂ y la inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos tipo hidrotalcitas tenga lugar.

II.4.2.3.3. Propiedades y aplicaciones de las hidrotalcitas

Entre las propiedades que poseen las hidrotalcitas, podemos mencionar:

- Las arcillas aniónicas normalmente poseen tamaños de partícula mayores que los de los minerales arcillosos, lo que se refleja en los valores del área superficial específica que, para el caso de materiales secos, son generalmente menores de 100 m²/g.

- Poseen una elevada densidad de carga que crea fuertes fuerzas electrostáticas entre las capas tipo brucita y los aniones, de manera que la posibilidad de “hincharse” es más difícil.
- Debido a su particular estructura, las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones.
- Presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de su descomposición.
- Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su composición, por ejemplo arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al.
- Las arcillas aniónicas, naturales e hidróxidos laminares mixtos sintéticos con aniones intercambiables, son menos conocidas y abundantes que las arcillas catiónicas.
- Las arcillas aniónicas basadas en los compuestos tipo hidrotalcita tienen numerosas aplicaciones prácticas.

Las arcillas aniónicas basadas en los compuestos tipo hidrotalcita tienen numerosas aplicaciones prácticas. La siguiente figura resume las principales aplicaciones de las hidrotalcitas:

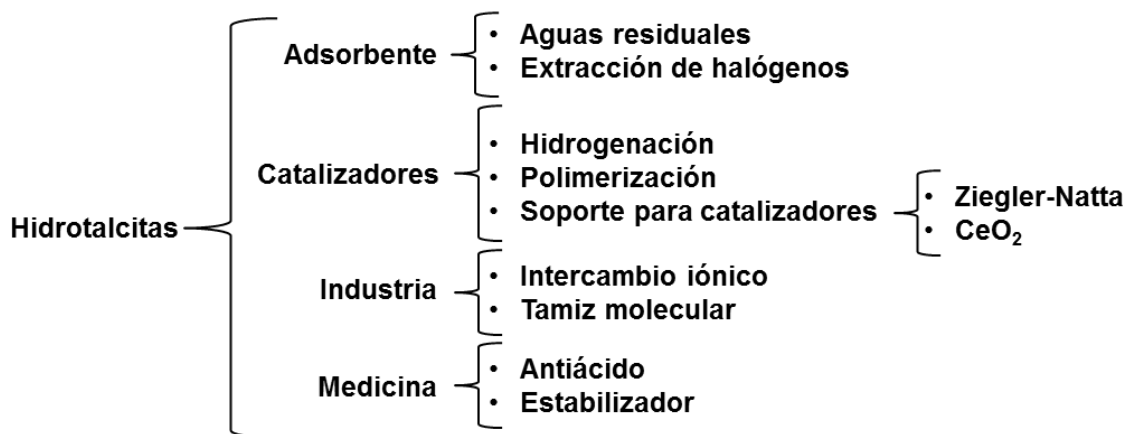


Figura 11. Aplicaciones de las hidrotalcita [12]

Los compuestos tipo hidrotalcita, pueden emplearse tanto en su estado natural, como después de calcinar. Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos por calcinación, son [28]:

- Elevada área superficial específica.
- Propiedades básicas
- Formación de mezclas homogéneas de óxidos con un tamaño de cristal muy pequeño y estables a tratamientos térmicos
- Efecto memoria, que permita la reconstrucción de la estructura original de la hidrotalcita a partir del producto calcinado en contacto con una solución acuosa que contenga los aniones correspondientes.

Los sólidos tipo hidrotalcita han tenido su mayor grado de aplicación en el campo de la catálisis, concretamente en la catálisis heterogénea o como soportes para catalizadores [28].

II.4.2.4. Sólidos tipo perovskitas

El término perovskita es usado para denotar una categoría de sólidos cristalinos inorgánicos con la fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes y X es un anión (óxidos o haluros) [31]. La primera estructura tipo perovskita identificada cristalográficamente fue una especie mineral de titanato de calcio

II.4.2.4.1. Estructura y aspectos estequiométricos de los óxidos tipo perovskitas

Con la finalidad de satisfacer ciertos requerimientos vinculados con los aspectos estequiométricos, las perovskitas deben cumplir con el principio de electroneutralidad, es decir, que dentro de la estructura perovskítica la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos debe ser igual a la sumatoria de los estados de oxidación de los aniones [17].

En la figura 12 se representa la estructura de una perovskita ideal de $SrTiO_3$. En este caso, los átomos de Sr se ubican en el sitio A coordinados dodecaédricamente, mientras que los átomos de Ti ocupan el sitio B hexacoordinados. En este tipo de estructuras, el elemento A es el catión más voluminoso y B el catión menos voluminoso. En general X representa al anión y, en caso de óxidos, representa al oxígeno.

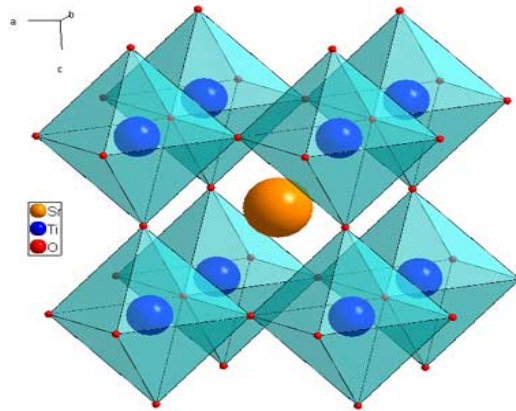


Figura 12. Estructura del SrTiO_3 . Modelo ideal de los compuestos ABO_3 [29]

Figura 12.

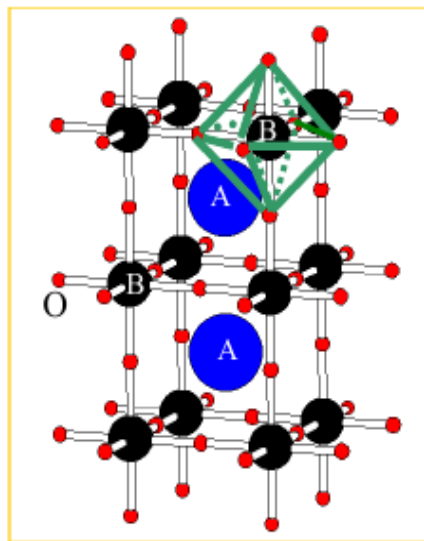


Figura 13. Perovskita tipo ABO_3 de Tierra Rara con estructura desordenada [31]

Para la formación de esta estructura, es necesario que se cumplan varios requisitos relativos a la cristaloquímica [32].

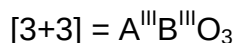
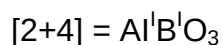
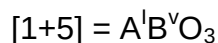
La relación de radios de los átomos A, B y X debe de satisfacer la siguiente ecuación:

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (12)$$

Donde r_A , r_B y r_X representan los radios iónicos de los elementos A, B y X respectivamente. Para la estructura cúbica ideal, t es la unidad y para estructuras distorsionadas, t se sitúa entre los valores $0,75 < t < 1$. En este caso, la estructura distorsiona a otros sistemas de menor simetría como la tetragonal o la romboédrica [32,29].

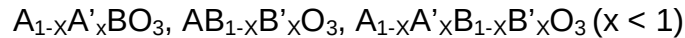
Es fundamental que el catión A sea estable bajo una coordinación dodecaédrica (o en 8+4 o 6+6) mientras que el catión B debe de ser estable en coordinación octaédrica. Es por esta razón, que en estas estructuras el catión mayor se ubica en la posición A mientras que el menor lo hace en la posición B.

Para las perovskitas tipo óxido ABO_3 puede establecerse la siguiente clasificación, basada en el cumplimiento del principio de electroneutralidad [17]:



Esta clasificación permite cubrir una gran variedad de compuestos, además de que es posible obtener un número mayor de estructuras tipo perovskitas con solo

realizar una sustitución parcial de los cationes A y/o B por otros cationes de radio similar (A^I o B^I), como puede verse en la siguiente fórmula. Las combinaciones posibles de todos los elementos de la tabla periódica son de varios miles [31]:



El radio iónico de los cationes A y B juega un papel muy importante en la sustitución de los mismos, ya que al sustituirlos por A^I o B^I se requiere que el tamaño de los elementos sustitutos sean muy similares al de los cationes originales para conferirle estabilidad a la estructura resultante. Hasta los momentos se desconocen perovskitas donde los radios $A < B$.

En las perovskitas, sobre todo en aquellas tipos óxidos, la presencia de un defecto y la no-estequiometría son muy comunes. La disponibilidad en las posiciones de A, B y X (para el caso de perovskitas tipo ABX_3) y excesos aniónicos son permitidos. El tipo de defecto más frecuente en las perovskitas, se relaciona con la posición X. Estas son de gran importancia en el comportamiento catalítico de muchos de estos sólidos.

II.4.2.4.2. Propiedades de los óxidos tipo perovskita

Los óxidos tipos perovskitas muestran diferentes propiedades que los hacen interesantes para su uso. Entre estas propiedades podemos mencionar [24]:

- Presentan propiedades dieléctricas de ferromagnetismo, semiconductividad y superconductividad.

- Cerca del 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica son estables bajo estos tipos de estructuras.
- Posee alta estabilidad química, térmica e hidrotérmica, además de una alta resistencia mecánica cuando son sometidas a elevadas temperaturas.
- Pueden presentar características y propiedades diferentes dependiendo de la metodología de síntesis.
- Se pueden usar como precursores catalíticos produciendo altas dispersiones metálicas.

II.5.1. Comportamiento de los precursores estudiados en el reformado seco y con vapor de metano.

II.5.1.1. Precursores tipo espinela en el proceso de reformado en seco.

N. Sahli y col. [33] obtuvieron por el método sol-gel una serie de óxidos mixtos con estructuras cercanas al NiAl_2O_4 a partir de acetato de níquel y nitrato de aluminio empleando ácido propiónico como solvente. La reactividad de las espinelas fue probada en un sistema de reformado de metano en seco.

Estos investigadores encontraron que si la relación Ni/Al era superior a 0,5, se forma NiO sobre la espinela y se favorece la reducción de Ni a bajas temperaturas. Si la relación Ni/Al está por debajo de 0,5, se forma Al_2O_3 y NiAl_2O_4 con una gran área superficial. Con los sólidos sintetizados, determinaron que la espinela con menor interacción Ni-Espínela (exceso de Ni en la forma de NiO) produce una rápida

desactivación del catalizador por carbón, mientras que la espinela con menor cantidad de Ni (exceso de Al en la forma de Al_2O_3) transforma solo el 0,67% del CH_4 o del CO_2 en carbón. La relación H_2/CO para las tres espinelas es < 1 ($\sim 0,90$), lo que indicó un consumo de H_2 mediante la reacción de desplazamiento con vapor de agua.

II.5.1.2. Precursores tipo espinela en el proceso de reformado con vapor de agua

N. Salhi y col.[34], hallaron que para reducir la formación de carbón durante la reacción, se deben obtener pocas partículas metálicas sobre la espinela. En este estudio, la espinela estequiométrica NiAl_2O_4 mostró un desempeño catalítico importante con alta conversión de CH_4 , con una relación H_2/CO de 3 y baja formación de carbón. Según los autores estos resultados fueron posibles gracias al crecimiento limitado de NiO sobre la espinela.

II.5.2. Precursores tipo óxido hidrotalcita

II.5.2.1. Precursores tipo hidrotalcita en el proceso de reformado seco

A. Bhattacharyya y col. [35], realizaron un estudio en el cual se enfocaron en el reformado de metano con dióxido de carbono para producir gas de síntesis usando Ni y Mg contenidos en arcillas derivadas de compuestos tipo hidrotalcitas. En este estudio se prepararon varios catalizadores de este tipo y se evaluaron y compararon con catalizadores comerciales de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ a 815°C y 300 psi de presión. Los catalizadores tipo hidrotalcita mostraron un desempeño idéntico al de los catalizadores comerciales, sin embargo, bajo condiciones más severas los catalizadores tipo hidrotalcita exhibieron una actividad y estabilidad superior.

C. Daza y col. [36] sintetizaron óxidos mixtos en base a Ni, Mg, Al y Ce por descomposición térmica de compuestos tipo hidrotalcita de láminas doble sintetizadas, mediante el método de coprecipitación (cp) a pH constante. Ellos estudiaron la actividad catalítica de los sólidos a través del reformado de metano en seco a 700 °C. Los catalizadores dieron como resultado conversiones de metano entre 50-80%, conversiones de CO₂ entre 80-90%, selectividades de CO entre 20-40% y de H₂ entre 18-30% con alta estabilidad bajo las condiciones de reacción.

I. García y col. [37] estudiaron el comportamiento catalítico y la tendencia de formación de carbón en los óxidos tipo hidrotalcita HT50 modificados con los metales nobles Ru, Rh y Pt y sintetizados por el método de co-precipitación. Entre los sólidos que sintetizaron se encuentran el NiRhMgAl, NiPtMgAl y NiRuMgAl. La tabla 5 resume los resultados del comportamiento catalítico de estos sólidos en el reformado de metano en seco.

Tabla 5. Actividad catalítica en el reformado en seco para los catalizadores HT50 modificados con metales nobles

Catalizador	% Conversión		% Selectividad		Relaciones molares			m carbón/ mcat.
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂	H ₂ O/CH ₄	CH ₄ /CO ₂	
HT50	85	89	78	80	0,94	1,56	0,95	0,36
HT50 con Ru	85	88	74	76	0,97	1,47	0,97	0,12
HT50 con Rh	85	87	80	83	0,96	1,60	0,97	0,22
HT50 con Pt	86	84	85	84	1,00	1,71	1,02	0,38

Condiciones de reacción: ($T_r = 700$ °C, $V_e = 24$ L/h.gcat, $F_t = 60$ mL/min, $t_r = 24$ h, $Peso_{catalizador} = 100$ mg y $Peso_{arena} = 100$ mg)

Estos resultados demostraron que los catalizadores modificados con metales nobles tienden a disminuir la tendencia a la formación de carbón en la hidrotalcita HT50 en un orden $Ru > Rh > Pt$.

II.5.2.2. Precursores tipo hidrotalcita en el proceso de reformado con vapor de agua

A. Fonseca y col [38], prepararon, caracterizaron y probaron catalizadores a partir de precursores tipo hidrotalcita en la reacción de reformado de metano de vapor catalizadores para producir hidrógeno. Los precursores tipo hidrotalcita se sintetizaron por diferentes vías: la tradicional de coprecipitación de nitratos de Ni, Mg y Al con carbonato; coprecipitación utilizando nitratos de Mg y Al con quelato de níquel pre-sintetizado y el intercambio aniónico de NO_3^- de la hidrotalcita con quelato de níquel. Todos los catalizadores demostraron alta conversión catalítica de metano, alta actividad en la producción de hidrógeno y una gran estabilidad durante el tiempo de reacción cuando se utilizaba en la alimentación, una relación molar $H_2O: CH_4 = 2:1$. Con este trabajo de investigación los autores demostraron que los catalizadores obtenidos a través de hidrotalcitas son activos y estables para el reformado con vapor de metano. La baja cantidad de carbono que se formó sobre la superficie de los catalizadores condujo a la conclusión de que la estructura en capas de la hidrotalcita conduce a una distribución homogénea de la fase activa.

II.5.3. Precursores tipo óxido perovskitas

II.5.3.1. Precursores tipo perovskitas en el proceso de reformado en seco

M. Goldwasser y col. [39] llevaron a cabo la síntesis de óxidos tipo perovskitas de fórmula $La_{1-x}Ca_xRu_{1-x}Ni_xO_3$ por el método sol-gel de los citratos. Estudiaron la influencia

de la sustitución parcial del Ru por Ni en el sólido LaRuO_3 y del La por Ca en el sólido $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ para el reformado seco de metano y el combinado. Todos los óxidos tipo perovskita, excepto el $\text{LaRu}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$, mostraron tener una alta actividad hacia la producción de gas de síntesis durante el reformado seco de metano. Entre los sólidos probados, el $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ mostró un gran potencial como catalizador para esta reacción, alcanzando conversiones del 89% y 72% en CH_4 y CO_2 , respectivamente, con selectividad hacia el CO cercana al 90% incluso después de 150 h de flujo.

G. Gallego y col. [40], compararon el óxido tipo perovskita LaNiO_3 con los catalizadores La_2NiO_4 y $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ en la reacción de metano con CO_2 determinando que el catalizador La_2NiO_4 sin tratamiento de reducción previa presenta una importante deposición de carbón proveniente principalmente de la descomposición del metano. El mejor rendimiento catalítico se obtuvo con el sólido La_2NiO_4 con tratamiento previo de reducción con hidrógeno a 700 °C, obteniéndose una conversión de metano y dióxido de carbono de 80 y 90% respectivamente, sin deposición aparente de carbón. Según los autores, la reducción de la especie La_2NiO_4 produce la formación de partículas de níquel con un tamaño de 7 nm, mientras que las obtenidas por reducción de la especie LaNiO_3 presentan un tamaño de 15 nm, haciendo esto la diferencia en el comportamiento catalítico observado.

J. Alvarez y col. [41], sintetizaron por el método de autocombustión una serie de óxidos mixtos tipo perovskita, basados en La, Ni y Nb de fórmula $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ y La, Sr, Ni y Nb de fórmula $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, para emplearlos como precursores catalíticos en el reformado de metano a 700 °C, a presión atmosférica y relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1. Estos autores encontraron que de los sólidos estudiados el $\text{LaNb}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ es el mejor precursor catalítico con conversión de CH_4 de 96% y CO_2 78%, permaneciendo dicha conversión durante ~ 30 h. Encontraron, además, que la cantidad de carbón formado depende del contenido de Nb presente en el catalizador, siendo de 2,6% para cuando x

= 0,5. La no desactivación de los catalizadores se atribuyó no solo a la poca cantidad de carbón formado sino al hecho de que éste se formó como nanotubos, los cuales como se sabe pueden re-dispersar las partículas de Ni dentro del catalizador.

II.5.3.2. Precursores tipo perovskitas en el proceso de reformado con vapor de agua

H. Provendier y col. [42] observaron que los catalizadores de fórmula $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ se desempeñan bien en la producción de gas de síntesis durante el reformado de metano con vapor de agua. Para valores de $0.2 \leq x \leq 0.8$ y relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 1, se obtiene el mejor rendimiento hacia H_2 y de CO, ambos con un 93%, mientras que para una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 3 se observó una baja actividad catalítica. Los investigadores explicaron esta diferencia en actividad y selectividad hacia H_2 y CO por la diferencia en el estado de oxidación que alcanza el níquel en ambos casos. Por otro lado, los autores llegan a la conclusión de que la formación de carbón en el reformado de metano con vapor sobre los óxidos $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$, se ve limitada por el pequeño tamaño de las partículas de níquel y por la fuerte interacción de las mismas con el soporte, encontrando además que este hecho permite la regeneración de la estructura inicial $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ luego de re-calcinación.

K. Urasaki y col. [43] emplearon catalizadores de níquel soportados en una variedad de perovskitas que incluyen los sólidos LaAlO_3 , LaFeO_3 , SrTiO_3 y $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ y compararon la actividad catalítica y la resistencia a la formación de carbón de estos catalizadores con los catalizadores convencionales tipo $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los investigadores realizaron los estudios a 1073 K, a presión atmosférica con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 2 con el fin de mejorar la actividad catalítica y disminuir la

formación de carbón sobre los catalizador de Ni. Encontraron que cuando se utiliza una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 1, el sólido Ni/LaAlO_3 muestra una alta conversión de metano durante 24 h, mientras que el sólido convencional $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se desactiva debido a la deposición de carbón. Como las especies de carbón inactivo observadas sobre el $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no fueron detectadas sobre el Ni/LaAlO_3 , los autores concluyeron que el LaAlO_3 previene la formación de especies inactivas de carbón.

III. Objetivos

III.1. Objetivo general

- ❖ Estudiar la actividad catalítica de precursores tipo hidrotalcitas, perovskitas y espinelas en base a níquel para la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

III.2. Objetivos específicos

- ❖ Modificación y validación del montaje para la reacción de reformado de metano con vapor de agua mediante la utilización de un catalizador comercial en condiciones similares a las determinadas previamente en nuestro laboratorio.
- ❖ Ensayo catalítico en la reacción de reformado de metano con vapor de agua de los mejores sólidos encontrados previamente para el reformado seco de metano:
 - **Perovskitas:** $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$; La_2NiO_4
 - **Hidrotalcitas** Ni Mg Al (HT=50): NiRhMgAl; NiPtMgAl; NiRuMgAl
- ❖ Síntesis y ensayo catalítico en la reacción de reformado de metano con vapor de agua de los óxidos tipo espinelas: NiAl_2O_4 ; $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$.
- ❖ Impregnación del sólido NiAl_2O_4 con una solución acuosa al 5% en Ni y probarlo como catalizador en la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

- ❖ Determinación de la temperatura óptima de reacción para cada catalizador en la reacción de reformado de metano con vapor de agua mediante un barrido de temperatura.
- ❖ Caracterización fisicoquímica de los catalizadores antes de la reacción de reformado con vapor de agua, mediante diferentes técnicas, tales como área específica BET, difracción de rayos X (DRX), ATG-CDB, de los catalizadores sintetizados,.
- ❖ Determinación de la cantidad de carbón formado en los catalizadores después de la reacción de reformado con vapor.

IV. Metodología experimental

IV.1. Síntesis de catalizadores

IV.1.1. Sólidos tipo espinela

El sólido tipo espinela NiAl_2O_4 se sintetizó usando el método de coprecipitación con urea, el cual consiste en la hidrólisis de la urea en presencia de una sal de aluminio y una sal de níquel, el lavado del gel resultante, su secado y luego la calcinación del sólido obtenido. El sólido tipo espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ se preparó de igual manera que el sólido NiAl_2O_4 pero en este caso se sustituyó parte del contenido de Ni por Ru. Adicionalmente se preparó el sólido $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ a partir del sólido NiAl_2O_4 empleando el método de impregnación incipiente.

IV.1.2. Método de síntesis por coprecipitación. Síntesis de óxidos tipo espinela

Existen dos métodos importantes para la preparación de catalizadores heterogéneos, la impregnación de soportes con una solución de los precursores de los metales activos y el método de coprecipitación, en el cual uno o más metales se precipitan juntos con el soporte o su precursor. Este último método requiere de precisión en el control de las condiciones del proceso como agitación, mezclado, la dosificación de los ingredientes, etc., para obtener resultados satisfactorios en cuanto a tamaño y forma de partícula, área superficial de la fase activa, entre otros. [44]

IV.1.2.1. Síntesis del óxido tipo espinela NiAl_2O_4

Como ya se mencionó anteriormente, la espinela del aluminato de níquel se sintetizó por el método de coprecipitación con urea y para ello se utilizó nitrato de níquel (II) y nitrato de aluminio.

El procedimiento consistió en disolver en una relación molar de 1:4:4, nitrato de níquel (II), nitrato de aluminio y urea, en una mezcla 4:1 de etilenglicol y agua. La solución resultante se colocó en un balón con sistema de reflujo y se llevó a una temperatura de 95°C, bajo agitación constante. Luego de 72 h se apagó el calentamiento y la agitación. La mezcla final se deja reposar durante 24 h. Posteriormente, la mezcla se centrifugó para separar la solución del gel resultante, al cual se le hizo lavados continuos con agua destilada hasta obtener pH neutro. Éste sólido se secó durante 12 h a 120 °C en una estufa. El material obtenido se pulverizó y se calcinó en atmósfera de aire a 900 °C durante 6 h [45].

IV.1.2.2. Síntesis del óxido tipo espinela NiAl_2O_4 con Ru

Para la preparación de éste sólido, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente para el óxido tipo espinela NiAl_2O_4 , con la única variante de que se sustituyó el 1% del contenido de Ni por Ru.

IV.1.3. Síntesis de óxido tipo espinela soportado. Método de humedad incipiente

Una vez sintetizado el sólido NiAl_2O_4 , éste se impregnó con una solución acuosa de Ni^{2+} al 5% preparada a partir de nitrato de níquel (II) a través del método de humedad incipiente. El método de humedad incipiente consiste en poner en contacto un

soporte seco (en este caso el sólido NiAl_2O_4 seco) de volumen de poro V_p , con un volumen $V=V_p$ de solución que contiene el precursor de la fase activa (Ni^{2+} en este caso); la solución llena los poros por capilaridad y no queda exceso de solución. [46]

IV.2. Caracterización de catalizadores

Los sólidos utilizados en este trabajo fueron caracterizados por las distintas técnicas descritas a continuación:

IV.2.1. Análisis químico

La cuantificación de metales presentes en los sólidos se realizó mediante la técnica de absorción atómica; que se basa en el fenómeno descrito por la ecuación de Plank:

$$A^* \leftrightarrow A^0 + h\nu_1 + h\nu_2 + \dots \quad (13)$$

donde, h es la constante de Plank y $\nu_1, \nu_2, \dots$ son las frecuencias de radiación.

De acuerdo con esta ecuación, un átomo en estado excitado (A^*) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental (A^0), emitiendo una serie de radiaciones características ($\nu_1, \nu_2, \dots$), para cada uno de los diferentes elementos. O de otra manera, que un átomo en estado elemental se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión.

Las medidas pueden ser realizadas por absorción ó emisión atómica, con el fin de determinar la composición química de los catalizadores sintetizados.

IV.2.2. Área específica (BET)

El área superficial de un sólido no es más que la capacidad que este tiene para adsorber un número determinado de moléculas de un gas. Este será proporcional al número de poros obtenidos en el sólido. La técnica de determinación de área superficial se basa en la ecuación de BET (Brunauer, Emmet y Teller). Esta viene expresada como sigue:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (14)$$

donde:

P: Presión de equilibrio de adsorción

P_o: Presión de saturación de N₂ en condiciones experimentales

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

V_m: Volumen de gas necesario para formar la monocapa

C: Constante de adsorción

A través de esta ecuación se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso para formar una monocapa de moléculas del gas sobre la superficie de la muestra.

Al graficar $P / [V_{ads}(P_o - P)]$ en función de P / P_o se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(C - 1)/(V_m \cdot C)$, y el punto de corte en las ordenadas es igual a $1/(V_m \cdot C)$. A

partir de estos valores se obtiene V_m y C , los cuales son utilizados para la determinación del área superficial específica a través de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{v_m \cdot A_m \cdot n \cdot 10^{20}}{W \cdot 22400} \quad (15)$$

donde:

S : Área superficial específica (m^2)

A_m : Superficie cubierta para una molécula adsorbida, $A_m (N_2) = 16.2 \text{ \AA}^2$

n : Número de Avogadro: $6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{mol}^{-1}$

W : Masa del catalizador ($m^2 \cdot g^{-1}$)

Las medidas correspondientes al área superficial se llevaron a cabo en un equipo marca Micromeritics TriStar 3000, por el método de un solo punto, utilizando para ello nitrógeno de alta pureza como gas absorbente a la temperatura de éste en su estado líquido. Las muestras antes del análisis se sometieron a un proceso de pre-tratamiento durante 1,5 h bajo flujo de nitrógeno a una temperatura de 150°C con el fin de eliminar el agua absorbida.

IV.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta o de alta energía, producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente $10^{-5} \text{ \AA}$ hasta $100 \text{ \AA}$. El método de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia y

recogiendo la intensidad de los rayos reflejados. El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo, sus electrones comienzan a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa de acuerdo con la teoría electromagnética.

$$n\lambda = 2D\sin\theta \quad (16)$$

donde:

n : Orden de difracción (número entero)

λ : Longitud de onda de la radiación incidente

D : Distancia interplanar entre los planos paralelos considerados

θ : Ángulo de incidencia del haz (ángulo de Bragg)

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

Esta técnica proporciona información acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino de una manera detallada y precisa. Esta técnica resulta útil en la determinación de las fases presentes en los sólidos además del grado de pureza, homogeneidad, tamaño de los cristales y su cristalinidad.

El tamaño de partícula en los sólidos puede estimarse mediante la ecuación de Scherrer [47], la cual relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (17)$$

donde:

d : Diámetro medio de las partículas del cristal

k : Constante de Scherrer ($k=0,89$)

λ : Longitud de onda de la radiación incidente

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

θ : Ángulo de incidencia del haz

IV.2.4. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (ATG-CDB)

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica experimental en la cual la masa de una muestra se mide en función de la temperatura de dicha muestra o del tiempo. La muestra puede ser calentada a una velocidad constante (medición dinámica) o manteniendo la temperatura constante (medición isotérmica); por lo que el programa de temperatura se escoge según el tipo de información que se requiera acerca de la muestra. Adicionalmente, la atmósfera usada al realizar el análisis termogravimétrico tiene un rol importante y ésta puede ser reactiva, oxidante ó inerte. También se puede hacer un cambio de atmósfera durante el análisis [48].

Los resultados de un análisis termogravimétrico usualmente se presentan como una curva ATG en la cual la masa o el porcentaje en masa es graficado contra la temperatura y/o el tiempo. Una presentación alternativa y complementaria es usar la

primera derivada de la curva ATG con respecto a la temperatura o el tiempo. Esto muestra la velocidad a la cual varía la masa y es conocida como curva térmico diferencial o curva ATD [17].

El análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) también registra el calor absorbido o desprendido por un sistema midiendo la diferencia de temperatura entre el sistema y un compuesto inerte de referencia, a medida que las temperaturas de ambos aumentan a velocidad constante. En el termograma diferencial se pueden apreciar máximos y mínimos representativos de procesos exotérmicos o endotérmicos.

La calorimetría diferencial de barrido o DSC por sus siglas en inglés, es la técnica térmica más utilizada que provee un método rápido y fácil para obtener una amplia información acerca un material específico. La técnica CDB mide los cambios que le ocurren a una muestra cuando ésta es calentada, enfriada o mantenida isotérmicamente, junto con la temperatura a la cual ocurren éstos cambios.

Los cambios de energía permiten al usuario encontrar y medir cuantitativamente los cambios que experimenta la muestra, así como la temperatura a la cual ocurren dichos cambios.

Estos análisis permiten determinar la temperatura óptima de calcinación de los sólidos precursores así como para la determinación de la cantidad de carbón formado en los sólidos después de reacción.

Los análisis de ATG-ATD se obtuvieron usando un equipo marca ATG-ATD V1.1B TA Instruments modelo 2100. Como condiciones de análisis se usó flujo de aire de 100 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

IV.2.4.1. Cuantificación de la formación de carbón mediante ATG

La determinación mediante esta técnica de la cantidad de carbón formado por el catalizador no es directa ya que si realizamos el análisis al catalizador después de reacción, no solo estaremos eliminando el carbón formado durante la reacción como CO_2 sino que también estaremos oxidando al componente activo, en este caso níquel metálico.

Por esta razón, la cantidad de carbón depositada en el catalizador se calculará acoplando dos mediciones de ATG. Para ambas mediciones se asume que los valores obtenidos por la pérdida de carbón y la ganancia por oxidación de la fase activa son iguales.

En la primera medida de variación de peso neta observada será la combinación de la pérdida de peso debida a la eliminación del carbón como CO_2 y la ganancia de peso debida a la oxidación del níquel.

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

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

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

donde:

$$R = \frac{\text{Peso.cat.red.final}}{\text{Peso.cat.red.inicial}} \qquad DR = \frac{\text{Peso.cat.reac.final}}{\text{Peso.cat.reac.inicial}}$$

siendo:

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

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

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

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

IV.3. Pruebas catalíticas

IV.3.1. Unidad de reacción para el reformado con vapor de agua

A cada sólido sintetizado se le realizaron pruebas catalíticas en el reformado de metano con vapor de agua, utilizando para un sistema de flujo continuo a presión atmosférica, cuyo esquema se muestra en la figura 14.

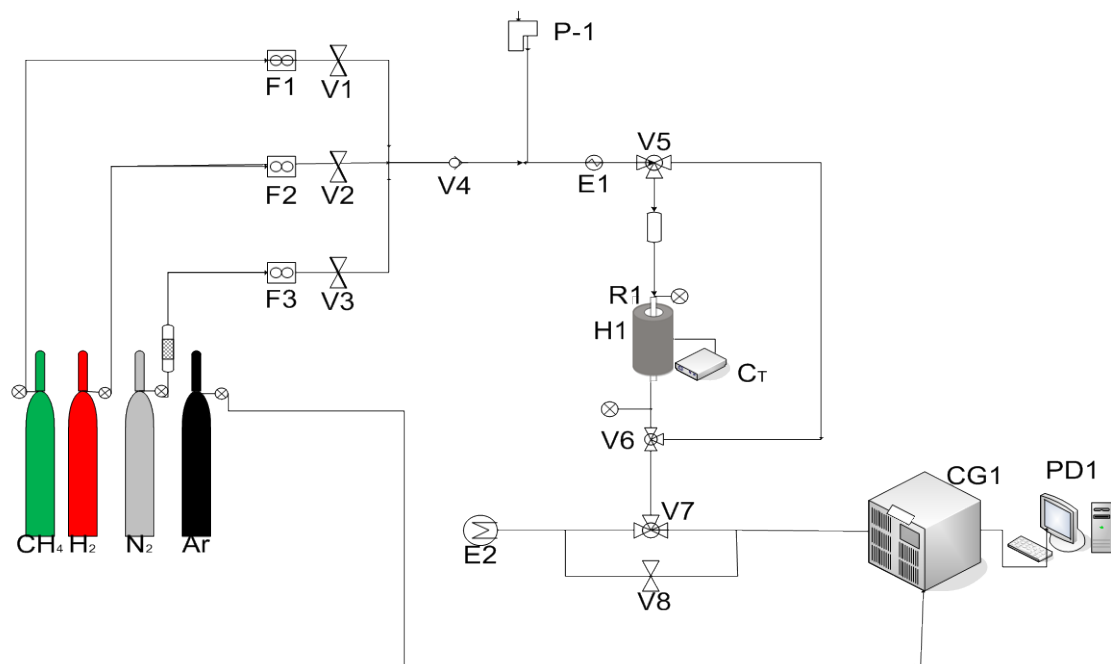


Figura 14. Unidad de reformado de metano con vapor de agua

Tabla 6. Leyenda de la figura 14

Nomenclatura	Equipo/Accesorio
C _T	Controlador de temperatura
CG1	Cromatógrafo de gases
E1, E2	Intercambiador de calor
F1, F2, F3	Flujómetro de masa
H1	Horno
P-1	Bomba para HPLC
PD1	Procesador de datos
V1, V2, V3, V8	Válvulas de paso
V5, V6, V7	Válvulas de tres vías
V4	Válvula sin retorno

En este sistema se utilizó un reactor de acero inoxidable, relleno con carburo de silicio al cual se le colocó en el fondo y a la mitad del reactor lana de cuarzo sobre la cual se coloca el catalizador. El reactor se introduce dentro de un horno conectado a un controlador de temperatura provisto de una termocupla Ni-Cr insertada en un termopozo ubicado en la parte superior del reactor, el cual llega hasta el nivel del lecho catalítico y registra la temperatura de este. El sistema se alimenta con una mezcla de los gases metano y nitrógeno, cuyo flujo se controla mediante controladores de flujo máscicos antes de combinarse con el agua, la cual se suministra mediante una bomba HPLC.

El agua se vaporiza mediante el calentamiento de la línea que la conduce hacia el reactor, utilizando para ello mantas de calentamiento a una temperatura de 150 °C. Con el fin de no saturar de agua la columna del cromatógrafo, a la salida del reactor se colocó un condensador que permitió la condensación y almacenamiento del agua sin reaccionar, permitiendo así que sólo los gases tengan paso hacia el cromatógrafo para su posterior medidas y análisis.

IV.3.2. Método de análisis

La corriente de gases proveniente del reactor se analizó mediante un cromatógrafo marca PerkinElmer, modelo Clarus 500, con argón como gas portador, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) y una columna Carboxen, con la cual se cuantificó el hidrógeno, metano, nitrógeno, dióxido y monóxido de carbono. Los datos se registraron en una computadora provista con el software TotalChrom Navigator versión 6.3.1.0504. Las condiciones del cromatógrafo que se usaron para analizar la corriente de gases de entrada y salida se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones del cromatógrafo para la reacción de RMV.

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

IV.3.3. Condiciones de reacción

En trabajos anteriores dentro de nuestro laboratorio se realizó el montaje de la unidad de reacción para reformado de metano con vapor de agua, obteniéndose las condiciones iniciales de operación que se utilizaron en este trabajo [17].

Tabla 8. Condiciones de reacción para el reformado de metano con vapor de agua

Temperatura de reacción	700 °C
Tiempo de reacción	8 h
Velocidad espacial	260 L·(g·h) ⁻¹
Flujo de metano	138,5 mL·min ⁻¹
Flujo de nitrógeno	36,8 mL·min ⁻¹
Flujo de agua líquida	6,1 mL·min ⁻¹
Flujo de vapor	150,7 mL·min ⁻¹
Flujo total	326 mL·min ⁻¹

IV.3.4. Activación de los catalizadores

Antes de la realización de cada una de las pruebas catalíticas, los catalizadores se sometieron a un proceso de reducción in situ empleando hidrógeno como reductor para generar los centros activos de estos. Las condiciones de reducción para cada catalizador se determinaron en función de los resultados obtenidos en los análisis de RTP.

IV.3.5. Arranque del sistema

Una vez terminado el proceso de reducción in situ del catalizador, se inicia la prueba catalítica. Para ello se baja la temperatura del horno hasta la temperatura de reacción deseada y simultáneamente, se hace pasar un flujo de nitrógeno por todo el sistema para garantizar que no existan trazas de agua o del hidrógeno utilizado para la reducción del catalizador. Una vez garantizado que no existe agua o hidrógeno dentro del sistema, se abre el paso hacia el bypass y se comienza a pasar metano junto con el nitrógeno hacia el cromatógrafo con la finalidad de determinar los moles iniciales de metano en la reacción. Una vez medidos los moles iniciales de metano, se abre el paso hacia el reactor para que circulen los gases de alimentación.

Alcanzada la temperatura de reacción, se da inicio al paso de agua a través de la línea de reacción, siendo este momento el tiempo tomado como el comienzo de la prueba catalítica. Las inyecciones de gas proveniente del reactor hacia el cromatógrafo se realizaron después de una hora de reacción para garantizar que exista una composición constante de la mezcla de alimentación.

IV.3.6. Parada del sistema

Después de la última inyección hacia el cromatógrafo, se detienen los flujos de alimentación de metano y agua y se aumenta el flujo de nitrógeno al máximo manteniendo las mantas de calentamiento encendidas. Transcurrida una hora se programa el controlador de temperatura del horno para bajar la temperatura del reactor desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente, manteniendo el paso de flujo de nitrógeno. Finalmente el catalizador se colecta para su posterior análisis.

V. Resultados y discusión

V.1. Caracterización de los precursores catalíticos

A continuación se presentan y discuten los resultados de las distintas caracterizaciones fisicoquímicas de los sólidos estudiados en este trabajo. Hay que destacar que algunas de las caracterizaciones de las series de hidrotalcitas y perovskitas ya habían sido realizadas en trabajos previos en nuestro laboratorio de investigación.

V.1.1. Análisis químico

El contenido metálico en los distintos tipos de precursores catalíticos utilizados se resume en la tabla 9. Para la serie de hidrotalcitas y la espinela NiAl_2O_4 , se puede observar que los valores de las relaciones nominales concuerdan bastante bien con los obtenidos a través del análisis químico. Para la serie de las perovskitas se observan fuertes diferencias entre los valores teóricos y los valores experimentales, especialmente en el caso del sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$, los cuales pudieran deberse a errores asociados al método que se empleó en la síntesis de éstos sólidos o a errores humanos durante la pesada de los diferentes reactivos químicos empleados.

Tabla 9. Composición metálica de los precursores catalíticos estudiados.

Precursor	Contenido metálico nominal (%m/m)								Contenido metálico real (%m/m)							
	Ni	Mg	Al	Rh	Ru	Pt	La	Nb	Ni	Mg	Al	Rh	Ru	Pt	La	Nb
HT50	38,0	38,0	25,0						37,0	38,0	25,0					
HT50 con Rh	37,0	38,0	25,0	0,4					35,0	38,0	22,0	0,4				
HT50 con Ru	37,0	38,0	25,0		0,4				35,0	38,0	22,0		0,4			
HT50 con Pt	37,0	38,0	22,0			0,4			37,0	38,0	25,0			0,4		
NiAl ₂ O ₄	52,1		47,9						51,9		48,1					
La ₂ NiO ₄	17,4						82,6		14,1						85,9	
La ₃ NbNiO ₇	10,3						73,3	16,3	50,2						41,8	8,0

V.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

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

V.1.2.1. Difractogramas de la serie de los óxidos tipo hidrotalcita

Los sólidos tipo hidrotalcita presentan difractogramas característicos con picos de difracción intensos y agudos para valores bajos de 2θ , mientras que para ángulos mayores, los picos de difracción tienden ser menos intensos y generalmente asimétricos [49].

El difractograma del óxido tipo hidrotalcita HT50 calcinado a 450 °C, figura 15, presenta una serie de picos intensos que son característicos de la estructura de MgNiO_2 , sin embargo, no descartamos la existencia de los óxidos NiO y MgO ya que éstos tienen señales en ángulos de difracción 2θ muy cercanos a los de la estructura MgNiO_2 . La tabla 10 resume los ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT50 calcinado y de los patrones de las fases presentes en su difractograma.

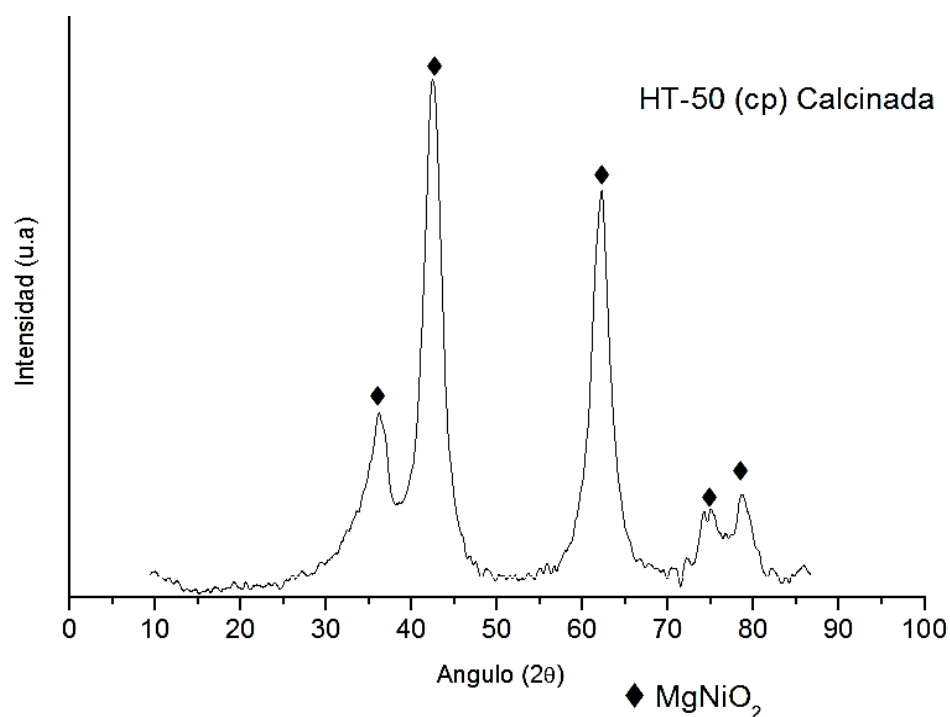


Figura 15. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT50 calcinado a 450 °C. JCPDS-ICDD utilizado PDF-240712

Tabla 10. Ángulos característicos del precursor tipo hidrotalcita HT50 calcinado y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos				
*HT50	MgNiO ₂	36.2	42.3	62.2	74.9	78.7
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF-240712	MgNiO ₂	37.1	43.1	62.6	75.1	79.0
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216	NiO	37.3	43.3	62.7	75.4	79.9
MgO JCPDS-ICDD PDF-011235	MgO	37.1	43.0	62.3	74.7	79.1

* T_{calcinación} = 450 °C

La baja cristalinidad de éstos sólidos observada inmediatamente después de la destrucción laminar del precursor, conduce al ancho de banda observado en las bandas de difracción correspondientes a la mezcla de óxidos. El ancho de banda también se le atribuye a la presencia de iones Al^{3+} que pudieran estar disueltos en la estructura [50]. En concordancia con lo reportado por Olsbye y col.[51], quienes explican que el ancho de las bandas se debe a la disminución del tamaño del cristal del MgO en presencia de iones Al^{3+} disueltos en ella que inhiben el crecimiento de dicha estructura. La figura 16 presenta el difractograma del sólido HT50 modificado con Rh.

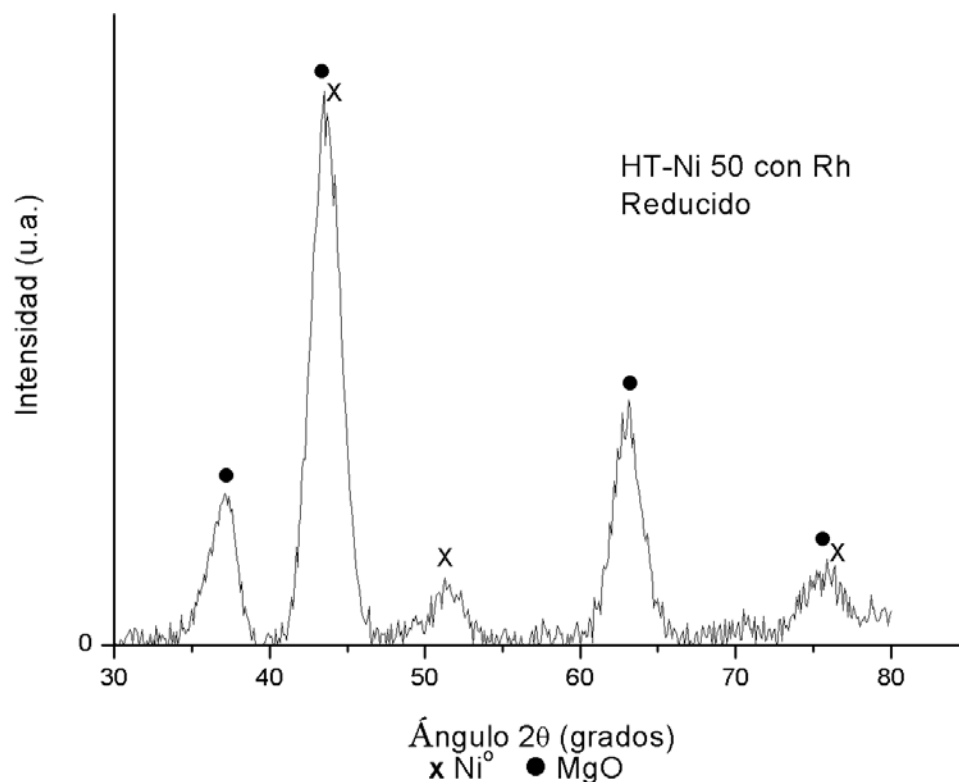


Figura 16. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita modificada con rodio (HT50 con Rh) reducido a 700 °C. JCPDS-ICDD utilizados PDF-040850, PDF-751525.

Se observa que el pretratamiento de reducción con hidrógeno produce cambios importantes en la estructura de la hidrotalcita original (HT50) mostrando ahora dos fases principales Ni y MgO. La tabla 11 resume los ángulos característicos de la serie de hidrotalcitas HT50 reducida en atmósfera de hidrógeno a 700 °C.

Tabla 11. Ángulos característicos de la serie de hidrotalcitas reducidas y de los patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos			
HT50 reducido	Ni ⁰	44,0	51,7	76,5	-
	MgO	36,5	44,0	62,9	75,6
HT50 con Rh reducido	Ni ⁰	43,8	51,3	76,4	-
	MgO	37,1	43,5	62,7	75,9
HT50 con Ru reducido	Ni ⁰	44,0	51,8	76,2	-
	MgO	36,6	43,4	63,3	76,2
HT50 con Pt reducido	Ni ⁰	43,8	51,7	76,4	-
	MgO	37,5	43,1	62,7	75,4
Ni ⁰ JCPDS-ICDD PDF-040850	Ni ⁰	44.6	51.3	76.1	-
MgO JCPDS-ICDD PDF-751525	MgO	37.1	43.1	62.7	75.1

Es importante destacar que aun cuando el Al₂O₃ esta presente, sus picos principales quedan enmascarados debido al ancho de los picos de difracción del MgO, dificultando así su identificación. Por otra parte, debido al carácter higroscópico de la hidrotalcita y al hecho de que el difractómetro no está en línea con el sistema de reducción, tiempo que transcurre desde la reducción hasta que se realiza el análisis de

DRX, la adsorción de moléculas de agua, hace que la línea base de estos difractogramas sea irregular.

Cabe resaltar que no se detectaron picos de difracción correspondientes a los metales nobles Rh, Ru y Pt. Factores tales como la poca cantidad de estos metales (1%) dentro de los sólidos, el ancho de los picos de difracción del MgO y a lo irregular de la línea base, pueden influir en la no detección de los picos.

V.1.2.2. Difractogramas de la serie de los óxidos tipo espinela

La figura 17 presenta el difractograma del sólido obtenido en la síntesis de la espinela sin calcinar, es decir, previo a la formación de la espinela NiAl_2O_4 . En este difractograma no fue posible determinar las fases presentes debido a la superposición de señales no identificadas y por lo tanto, no es evidente la formación de la fase cristalina del aluminato de níquel. Sin embargo, no se descarta la forma amorfa de dicho aluminato [45]. La formación cristalina de aluminato de níquel sólo se evidencia cuando éste es calcinado a altas temperaturas como se muestra en la figura 18, ya que la reacción de formación en estado sólido se ve favorecida por el efecto térmico.

En la figura 18 se observan fases bien definidas y cristalinas de NiAl_2O_4 y NiO . La tabla 12 resume los ángulos 2θ característicos del precursor tipo espinela NiAl_2O_4 calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y de los patrones de las fases presentes.

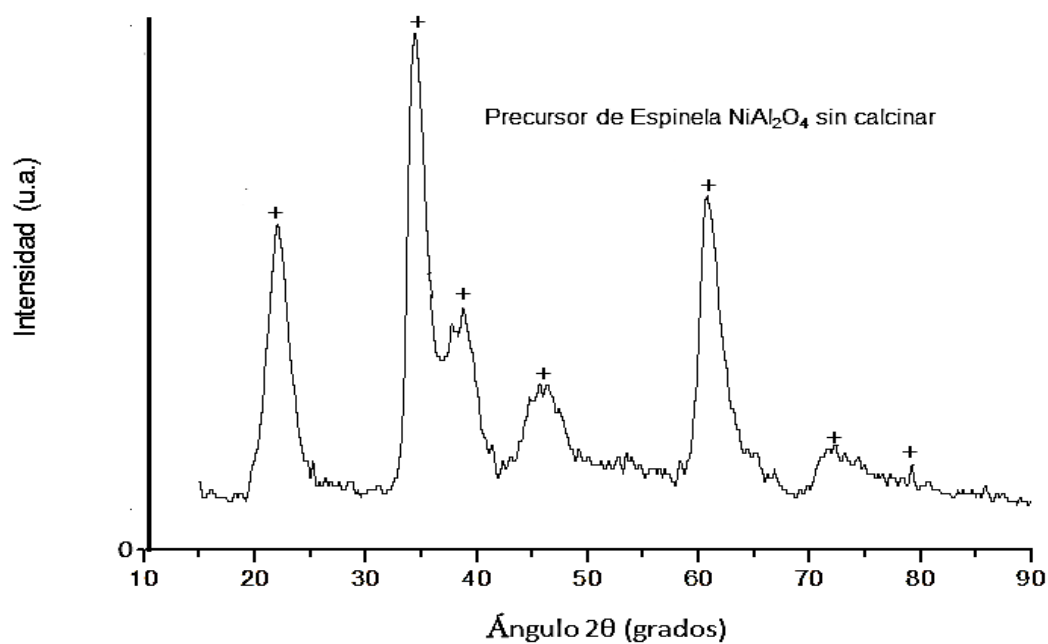


Figura 17. Difractograma de precursor del sólido tipo espinela, NiAl_2O_4 .

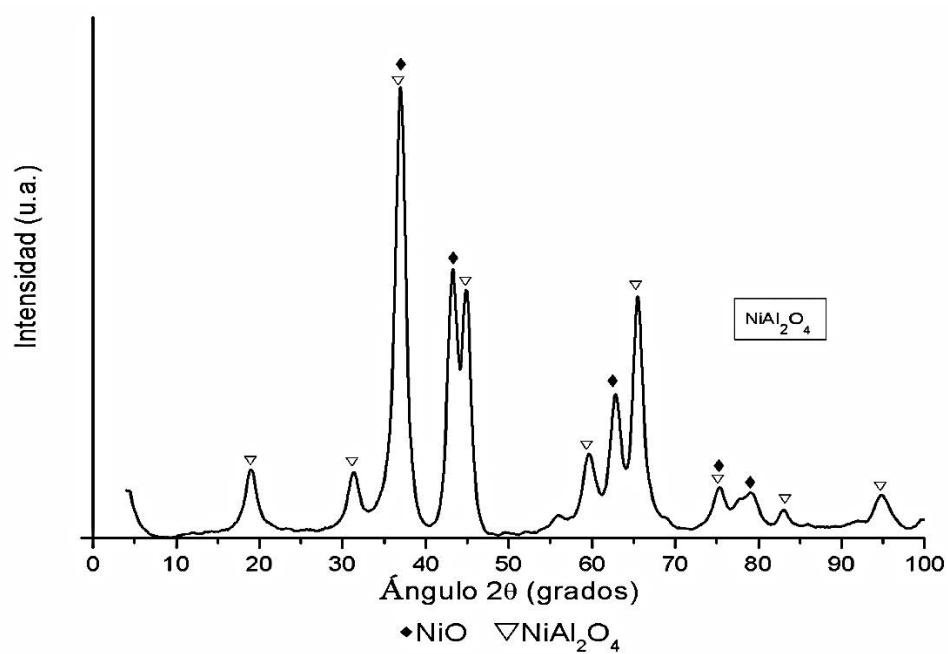


Figura 18. Difractograma del sólido NiAl_2O_4 calcinado a 900°C .

JCPDS-ICDD: PDF-10-0339, PDF-78-0643

Tabla 12. Fases presentes en el sólido tipo espinela NiAl_2O_4 calcinada, ángulos característicos y patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulo 2θ más intensos							
Patrón NiO JCPDS-ICDD PDF-78-0643	NiO	37,3	43,3	62,9	75,4	79,4			
Patrón NiAl_2O_4 JCPDS-ICDD PDF-10-0339	NiAl_2O_4	19,1	31,4	37,0	45,0	59,7	65,5	74,4	83,1 94,7
NiAl_2O_4	NiO	37,0	43,3	62,8	75,4	79,0			
	NiAl_2O_4	18,9	31,3	37,0	44,8	59,6	65,5	75,4	83,1 94,8

Es evidente que la temperatura de calcinación promueve una mayor formación del aluminato de níquel cristalino. El sólido tipo espinela sintetizado en este trabajo corresponde a una matriz de NiAl_2O_4 adornada con residuos de NiO. El hecho de que se observe la fase NiO en la estructura se debe a que en el procesos de síntesis no todo el níquel reaccionó para formar NiAl_2O_4 , quedando como exceso sobre la estructura. Al aumentar la cantidad de aluminio en la síntesis, el NiO debería de disminuir significativamente.

Los difractogramas de las otras dos espinelas calcinadas: NiAl_2O_4 impregnado con 5% de níquel y $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ se muestran en la figura 19. Como en el caso anterior, para estos sólidos se observan las fases NiO y la estructura tipo espinela NiAl_2O_4 . En el sólido impregnado con 5% de Ni se observa un aumento en la intensidad de las bandas correspondientes a la fase NiO en relación a la estructura NiAl_2O_4 original, lo cual es de esperarse. Para el sólido donde se realizó la sustitución de un 1% de Ni por Ru no se observa ninguna diferencia de su difractograma con respecto al difractograma obtenido para el sólido NiAl_2O_4 , lo cual se podría adjudicar a una satisfactoria sustitución de los

iones Ni por Ru dentro de la estructura o a un tamaño de partícula del RuO_2 muy pequeño.

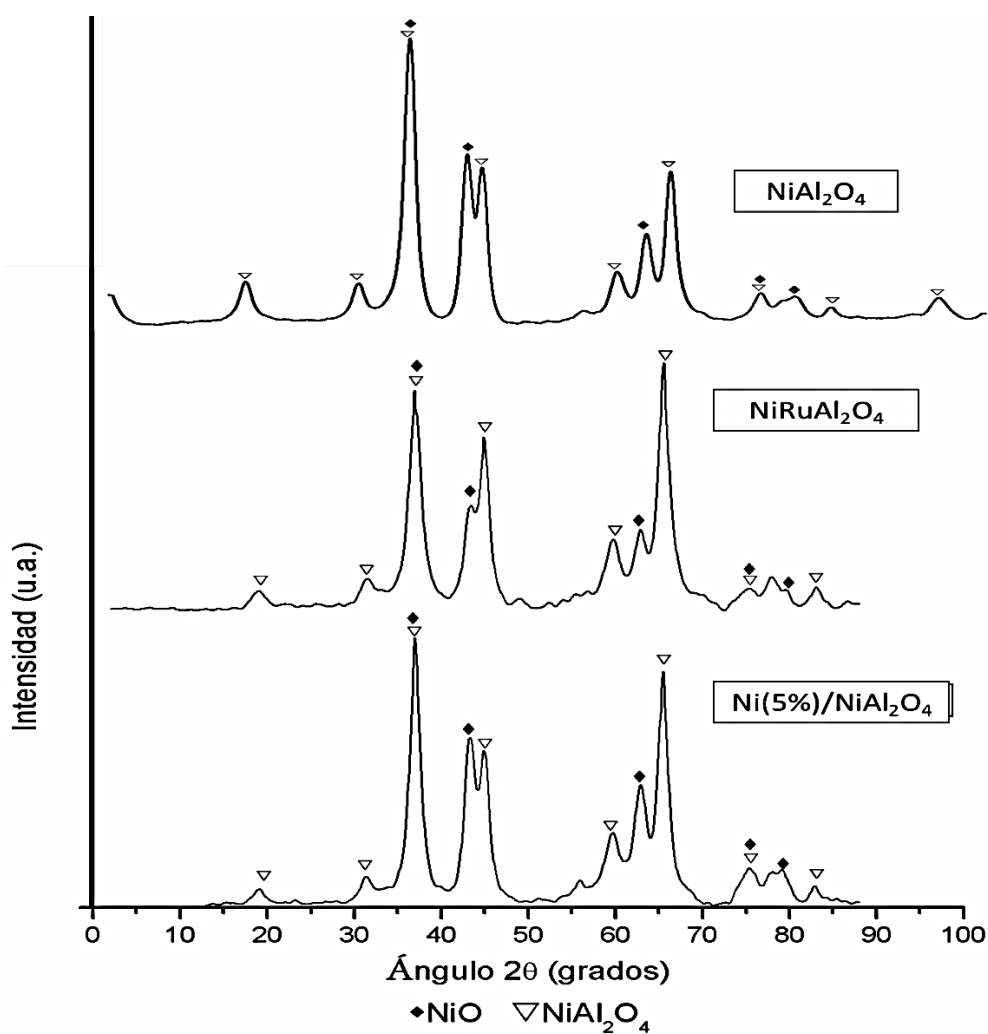


Figura 19. Difractogramas de la serie de espinelas calcinadas a 900 °C.

JCPDS-ICDD: PDF-10-0339, PDF-78-0643

En la tabla 13 se muestran los ángulos de difracción para los sólidos sintetizados y calcinados.

Tabla 13. Fases presentes en cada sólido calcinado, ángulos característicos y patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulo 2θ más intensos							
Patrón NiO JCPDS-ICDD PDF-78-0643									
	NiO	37,3	43,3	62,9	75,4	79,4			
Patrón NiAl₂O₄ JCPDS-ICDD PDF-10-0339									
	NiAl₂O₄	19,1	31,4	37,0	45,0	59,7	65,5	74,4	83,1 94,7
Ni(5%)/NiAl₂O₄	NiO	37,0	43,3	62,9	75,3	79,1			
	NiAl₂O₄	19,1	31,3	37	44,9	59,7	65,5	75,3	82,9
NiRuAl₂O₄	NiO	37,0	43,4	62,9	75,4	79,4			
	NiAl₂O₄	19,1	31,5	37,0	44,9	59,7	65,6	75,4	83,1
NiAl₂O₄	NiO	37,0	43,3	62,8	75,4				
	NiAl₂O₄	18,9	31,3	37,0	44,8	59,6	65,5	75,4	83,1 94,8

El análisis de rayos X de la espinela NiRuAl₂O₄ se presenta en la figura 20. Se observa que la fase de aluminato de níquel se mantiene con respecto al difractograma del mismo sólido calcinado, mientras que la fase NiO ya no se observa debido a la reducción del Ni²⁺ a Ni⁰. Nuevamente, no se observan los picos característicos del metal noble no se observan.

En la tabla 14 se resumen los ángulos 2θ observados en el difractograma del catalizador NiRuAl₂O₄ reducido y de los patrones utilizados para su elucidación.

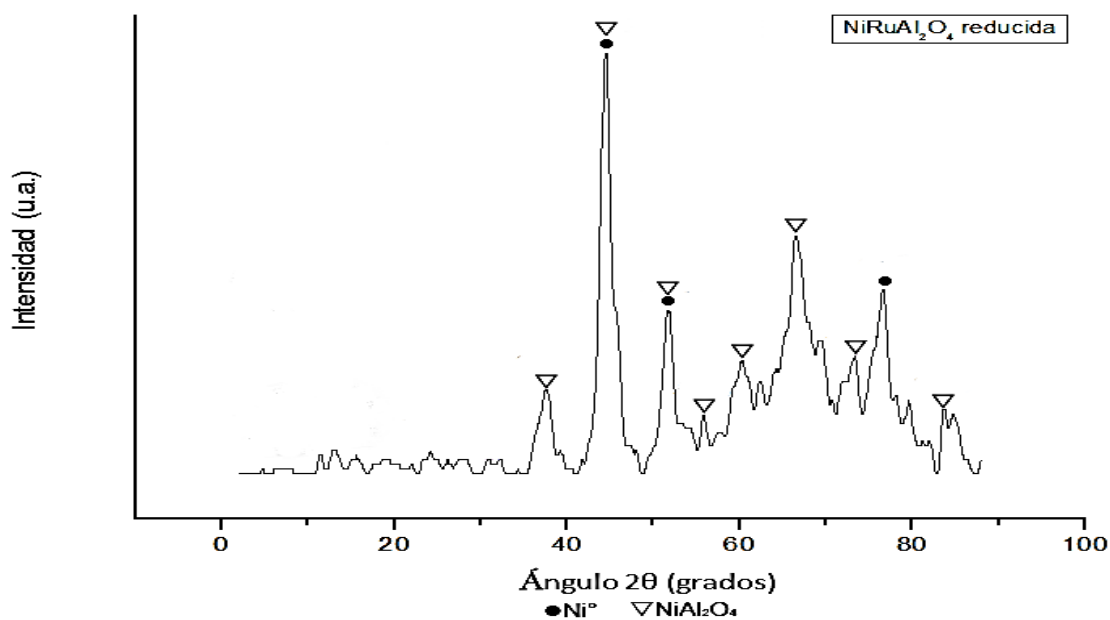


Figura 20. Difractograma del sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ reducido a 700 °C.

JCPDS-ICDD: PDF-10-0339, PDF-78-0643

Tabla 14. Ángulos 2θ característicos del catalizador tipo espínela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ reducido y sus patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulo 2θ más intensos								
Patrón NiAl_2O_4 JCPDS-ICDD PDF-10-0339	NiAl_2O_4	19,1	31,4	37,0	45,0	59,7	65,5	74,4	83,1	94,7
Patrón Ni JCPDS-ICDD PDF-04-0850	Ni°	44,5	51,8	76,4	92,9					
Patrón Al JCPDS-ICDD PDF-01-1179	Al°	38,6	44,6	65,2	79,1	82,4	99,4			
Patrón Ru JCPDS-ICDD PDF-06-0663	Ru°	38,4	42,2	44,0	58,3	69,4	78,4	82,2	84,7	
$\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$	NiAl_2O_4	19,1	31,5	37,0	44,9	59,7	65,6	75,4	83,1	
	Ni°	44,5	51,7	76,6						

V.1.2.3. Difractogramas de la serie de los óxidos tipo perovskita

Los análisis de DRX de los precursores calcinados de la serie de perovskitas se muestran en la figura 21. Se observa que la única fase presente en el sistema La-Ni-O es La_2NiO_4 , mientras que para los sistemas La-Nb-Ni-O las fases principales son LaNiO_3 y LaNbO_4 .

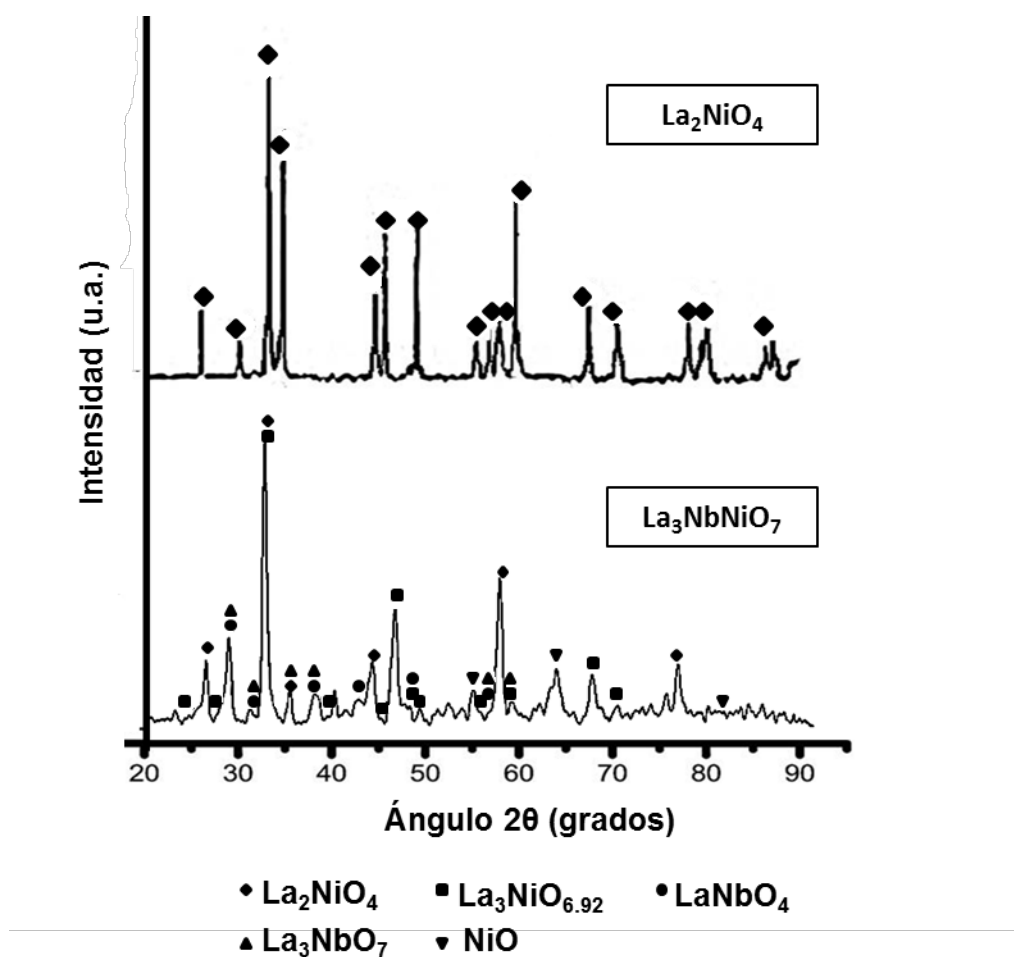


Figura 21. Difractogramas de los sólidos calcinados tipo perovskita.

JCPDS-ICDD: PDF-801910.

V.1.2.4. Estimación del diámetro de partícula promedio de los precursores en condición de calcinados y reducidos

En la tabla 15 se muestran las principales fases presentes en los difractogramas de los distintos precursores en su formas calcinadas y el tamaño de partícula promedio asociado a dichas fases. El tamaño de partícula se determinó mediante el uso de la ecuación de Scherrer (ecuación 17) utilizando la banda de difracción de mayor intensidad en cada difractograma. Cabe destacar que la ecuación de Scherrer proporciona un valor aproximado de tamaño de partícula y no representa el valor real del mismo. Además, el valor obtenido debe ser corregido con un factor que depende del equipo utilizado, sin embargo, en términos relativos nos permite comparar los tamaños obtenidos entre sólidos analizados con el mismo equipo.

Tabla 15. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores calcinados.

Precursor Catalítico	Fases Principales	Dp Calcinados (nm)
HT50	MgNiO ₂	3
La ₂ NiO ₄	LaNbO ₄ , La ₂ NiO ₄ , LaNiO ₃ , NiO	30
La ₃ NiNbO ₇	La ₃ Ni ₂ O _{6.92} , LaNbO ₄ , La ₃ NbO ₇ , NiO	21
NiAl ₂ O ₄	NiO	6
Ni(5%)/NiAl ₂ O ₄	NiO	5
NiRuAl ₂ O ₄	NiO	5

De la serie de espinelas podemos observar que tanto en el sólido NiAl₂O₄ impregnado con 5 % de Ni como el sólido NiRuAl₂O₄, muestran el mismo tamaño de partícula que el calculado para el sólido NiAl₂O₄, mientras que la espinela impregnada con Ni mostró un menor tamaño. Dada la mayor presencia de NiO en la superficie de la espinela impregnada, se esperaría que ésta tuviese un mayor tamaño. Este resultado pudiera explicarse si tomamos en cuenta que el etilenglicol utilizado para la síntesis, impide parcialmente el crecimiento de las partículas ya que fija la posición de estas en la matriz del catalizador mediante una fuerte adsorción sobre el catión metálico

formando complejos catión-etilenglicol. Esta adsorción previene el acercamiento entre los cationes metálicos durante el proceso de calcinación generando así partículas de menor tamaño al que pudieran tener en caso de no estar presente dicha sustancia. [52, 53].

Por otra parte, el resultado obtenido para la espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ era de esperarse, ya que el porcentaje de Ru intercambiado es pequeño, por lo tanto, no debería afectar de manera significativa el valor del tamaño de partícula estimado.

Para aquellos catalizadores que mostraron un mejor comportamiento catalítico, se les determinó el diámetro de partícula mediante la ecuación de Scherrer. La tabla 16 muestra el diámetro de partícula para estos catalizadores junto con sus fases principales, en condición de reducidos.

Tabla 16. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores reducidos.

Catalizador	Fases Principales	Dp Reducidos (nm)
HT50	Ni° , MgO	3
HT50 con Rh	Ni° , MgO	3
HT50 con Ru	Ni° , MgO	3
HT50 con Pt	Ni° , MgO	3
$\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$	Ni° , NiAl_2O_4	7

Los valores de tamaño de partícula determinados para los sólidos reducidos HT50 y $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ son similares a los valores de estos sólidos en estado calcinados. Como puede apreciarse en la tabla 16, los valores de diámetro de partícula para la serie de hidrotalcitas con metales nobles son similares al valor determinado para el catalizador HT50. Esto pudiera deberse a la poca cantidad de metal noble que se utilizó (1%) para la preparación de estos sólidos, por lo tanto, como se mencionó

anteriormente en el caso de las espinelas calcinadas, el intercambio de metal noble no afectó el tamaño de partícula encontrado para esta serie de catalizadores.

Cabe resaltar que el tamaño de partícula reportado en la tabla 16 para cada sólido corresponde al catalizador como un todo y no a las partículas metálicas de Ni°, debido a que las líneas de difracción del MgO se solapan con las líneas de difracción más importantes del Ni° y a pesar de que se realizaron varios intentos moviendo las ventanas del equipo de DRX y realizando el análisis con un paso mucho más lento en el rango 2θ de interés, no se logró solucionar el solapamiento de las líneas de difracción entre estas dos fases.

V.1.3. Área específica BET

La tabla 17 muestra las áreas BET obtenidas para los catalizadores sintetizados una vez calcinados. Para la serie de sólidos tipo hidrotalcitas HT50 se observan áreas específicas entre 100- 300 m²/g, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Vaccari y col. para este tipo de sólidos [54]. Se observa que el sólido HT50 con Pt presentó la mayor área específica de la serie, siendo los sólidos HT50 y HT50 con Rh los de menor área específica.

En la serie de las espinelas podemos observar que las áreas específicas de los sólidos NiAl₂O₄ y NiRuAl₂O₄ son similares, por lo tanto, la sustitución del 1% de Ni por Ru no alteró significativamente el área específica del sólido respecto al aluminato de níquel sintetizado, en concordancia con lo reportado por Almanza y col. [52] quienes observaron áreas específicas de hasta de 96 m²/g para estos sólidos [45]. La espinela impregnada con NiO podemos observar una disminución del área específica en comparación a la original. Este resultado es de esperarse ya que el NiO en exceso en el

sólido puede bloquear parcialmente los poros del mismo, disminuyendo el área específica del sólido.

Tabla 17. Áreas específicas de los catalizadores después de calcinados.

Tipo de sólido	Área específica BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
HT50	176
HT50 con Rh	177
HT50 con Ru	184
HT50 con Pt	198
La_2NiO_4	4
$\text{La}_3\text{NbNiO}_7$	5
NiAl_2O_4	93
$\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	77
$\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$	96

V.1.4. Isotermas de Adsorción-Desorción de los sólidos sintetizados

Las series de sólidos tipo hidrotalcitas y espinelas presentaron isotermas de adsorción-desorción similares a las obtenidas para los sólidos HT50 y NiAl_2O_4 , como se muestra en las figuras 22 Y 23 respectivamente. La forma de la curva de adsorción corresponde a una isoterma tipo IV, característica de sólidos con mesoporos ($2 \text{ nm} < \text{tamaño de poro} < 50 \text{ nm}$). En la isoterma se puede ver un anillo de histéresis tipo H1 asociado con sólidos de aglomerados que provocan una distribución estrecha de tamaños de poro [55].

En estas figuras se puede apreciar la distribución de tamaño de poro para los sólidos de referencia de la serie de sólidos tipo hidrotalcitas y tipo espinela. La curva de

distribución de poros Barret-Joyner-Hallenda (BJH) del sólido tipo espinela NiAl_2O_4 muestra una distribución de diámetros de poro alrededor de los 5 nm, mientras que para el caso del sólido HT50 se muestra una distribución alrededor de los 12 nm, aunque la presencia de poros de menor tamaño es evidente.

En el apéndice se muestran las isothermas y las curvas de distribución de poros BJH para el resto de los sólidos.

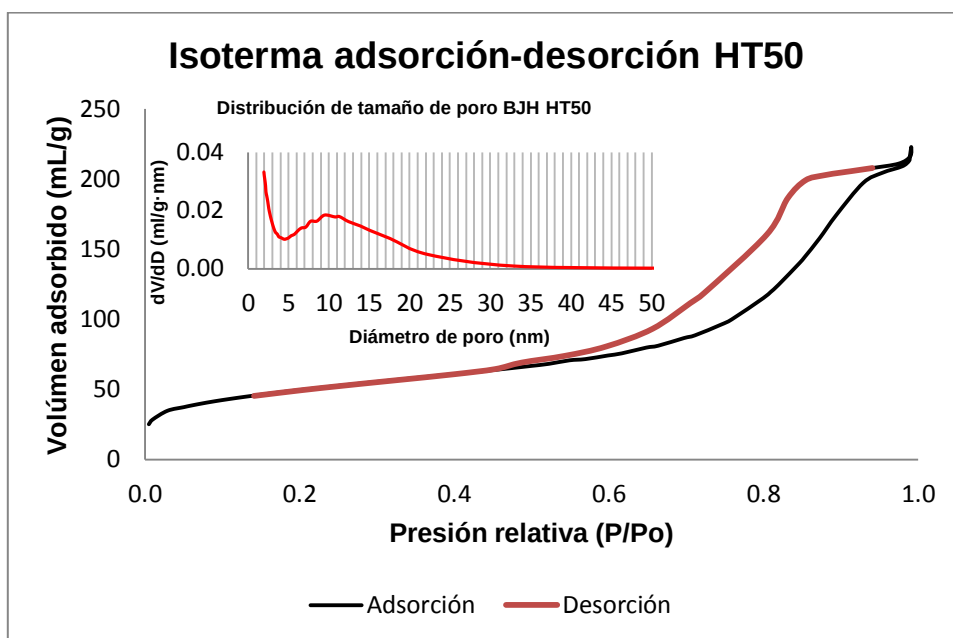


Figura 22. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro BJH del sólido HT50 calcinado.

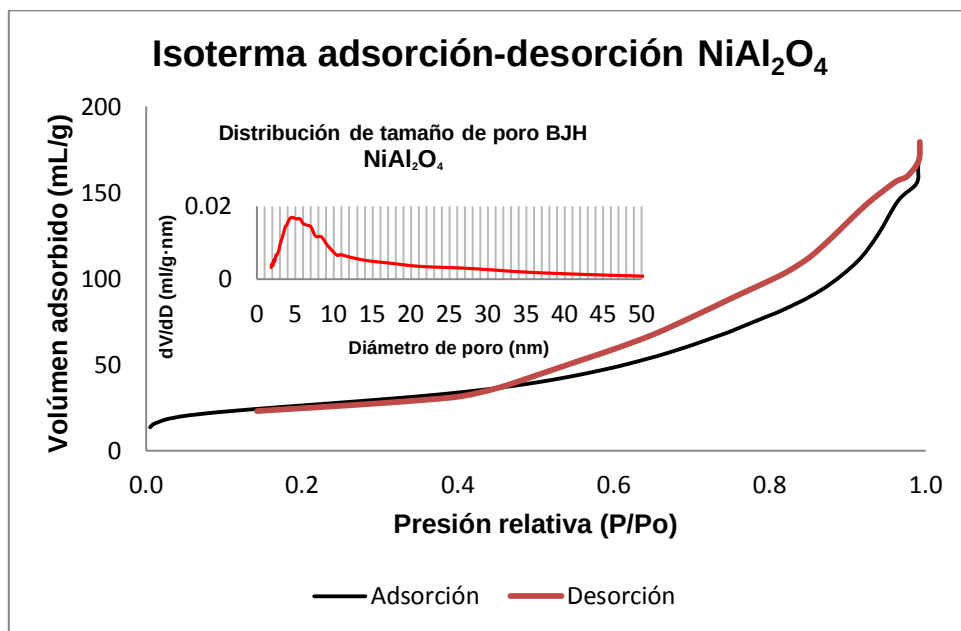


Figura 23. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro BJH del sólido NiAl_2O_4 calcinado.

V.1.5. Análisis termogravimétrico (ATG) de los sólidos sintetizados.

El ATG de los sólidos frescos bajo una atmósfera de aire nos permite, entre otras cosas, determinar la temperatura a la cual estos sólidos deben de ser calcinados.

La figura 24 nos muestra el análisis ATG de la hidrotalcita HT50. Hay una primera pérdida de masa entre 50 y 200 °C, debido a la remoción de agua de la intercapa de la estructura laminar de la hidrotalcita formada, y una segunda pérdida importante de masa que ocurre entre 200 y 400 °C, atribuida a la deshidroxilación y a la descomposición de los carbonatos para formar CO_2 .

El ATG de la solución sólida precursora del óxido HT50 reveló que la temperatura de calcinación para la serie de hidrotalcitas esta aproximadamente a 450

°C, ya que a esa temperatura no se observa un cambio significativo de peso en la muestra.

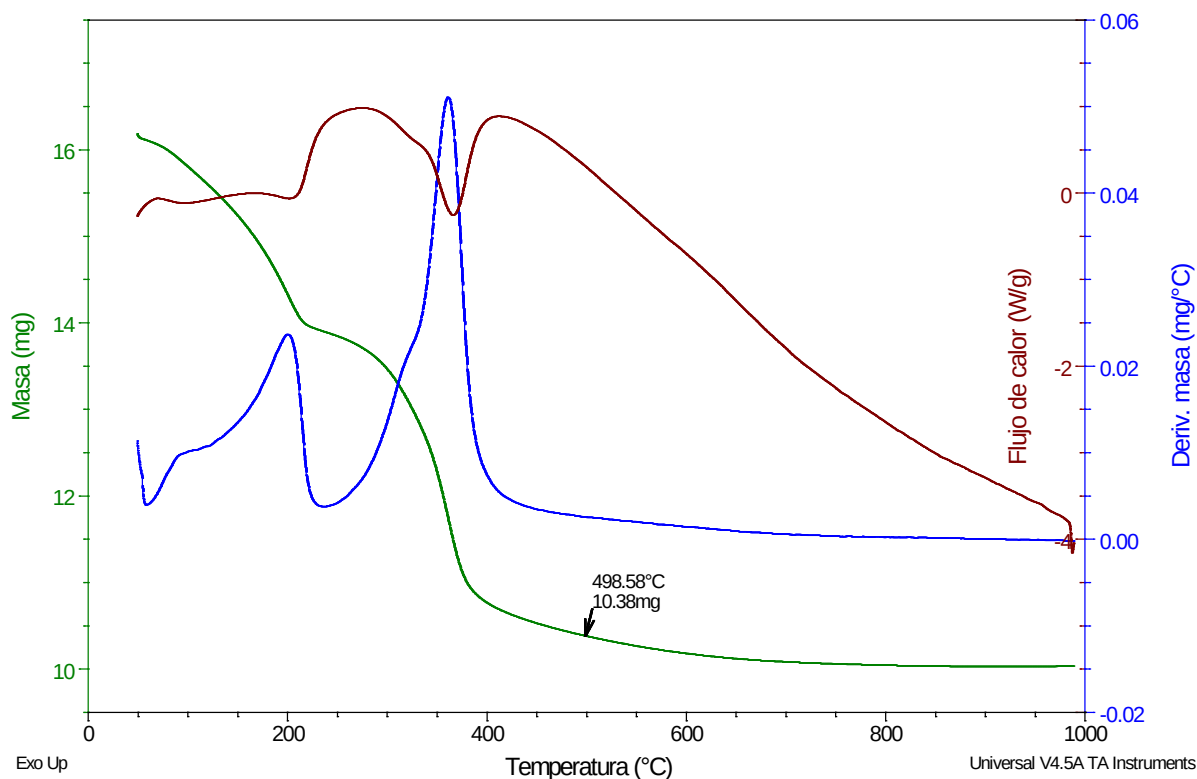


Figura 24. CDB-ATG del precursor del sólido tipo hidrotalcita HT50.

La figura 25 muestra el termograma del precursor de la espinela NiAl_2O_4 analizado bajo un flujo de aire. En este termograma podemos ver dos pérdidas de masa importantes. La primera pérdida se observa entre 50 y 170 °C y se atribuye a la pérdida total del agua fisisorbida, a la descomposición parcial de la sal de níquel y posiblemente también, a la descomposición de restos de urea que no se haya hidrolizado durante la síntesis de la solución sólida. La segunda pérdida de masa se observa entre 170-400 °C y se atribuye a la descomposición total de la sal de níquel.

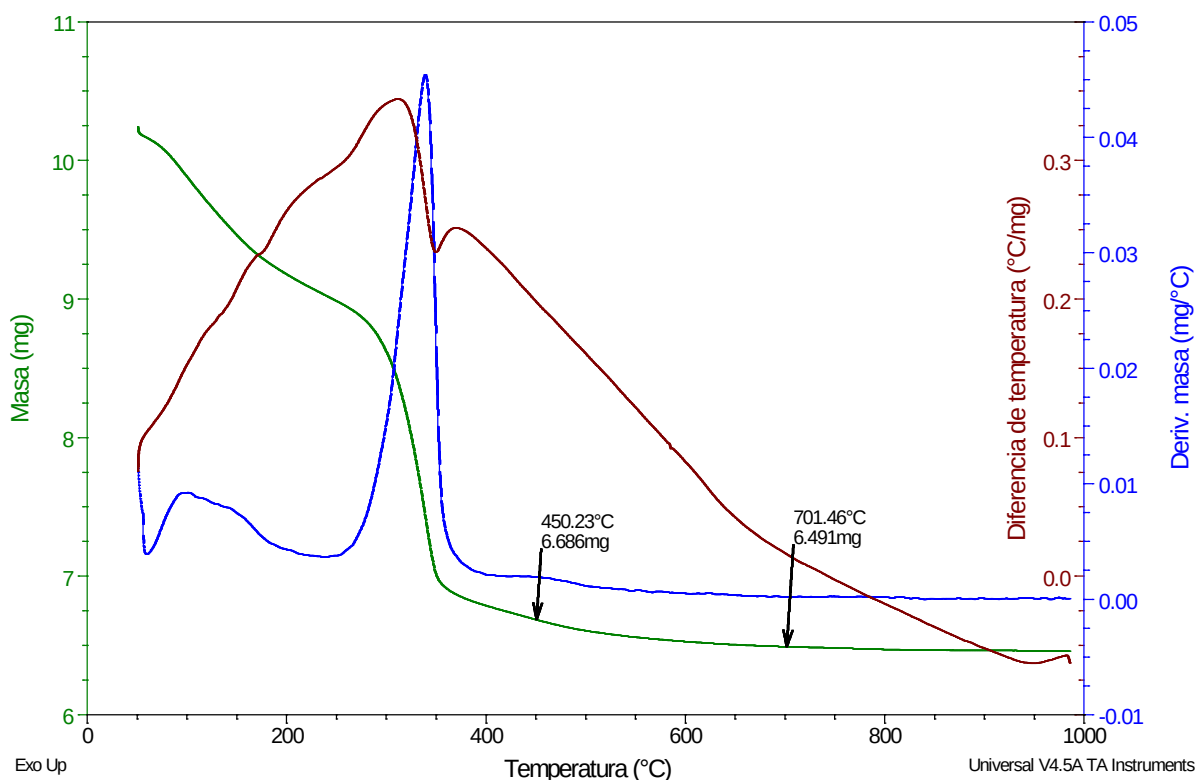


Figura 25. ATD-ATG del precursor del sólido tipo espinela NiAl_2O_4 .

Aunque del termograma anterior podemos observar que una temperatura de calcinación de 450°C es suficiente, se escogió una temperatura de 700°C ya que a esa temperatura se forma en su totalidad el aluminato de níquel, lo cual pudimos corroborar a través de los resultados obtenidos por DRX (ver figura 18, pg. 72).

Para el caso de la serie de perovskitas, estas fueron calcinadas de acuerdo con Alvarez y col. [41] en nuestro laboratorio. El sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ fue preparado calcinando su precursor a 800°C, mientras que el sólido La_2NiO_4 fue calcinado a 1100°C.

V.1.6. Reducibilidad de precursores catalíticos. Análisis de ATG en flujo de hidrógeno

Se realizó un análisis termogravimétrico en flujo de hidrógeno para poder estudiar de forma indirecta el perfil de reducción de los óxidos tipo espinela a través de las pérdidas de oxígeno dentro del mismo.

La figura 26 corresponde al termograma del sólido tipo espinela NiAl_2O_4 bajo flujo de hidrógeno. En el mismo podemos observar 3 pérdidas de peso en oxígenos importantes la primera de 4,2 % la cual se atribuye a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas luego del calcinado del sólido. La segunda la cual se encuentra en el rango de temperatura entre 400-600°C se puede atribuir a la reducción de las especies de Ni^{2+} ya que esta es la única especie reducible en este sólido, inicialmente formando un óxido de níquel libre con un máximo cercano a 415°C para luego su total reducción de Ni^{2+} a Ni^0 . La tercera pérdida la cual se observa a partir de aproximadamente 650°C se atribuye a la destrucción total de la estructura del sólido, cabe destacar que el NiAl_2O_4 no se reduce ya que necesita temperaturas mayores para su reducción. A partir de este análisis se pudo determinar que 700°C era una temperatura adecuada para alcanzar la total reducción de este catalizador.

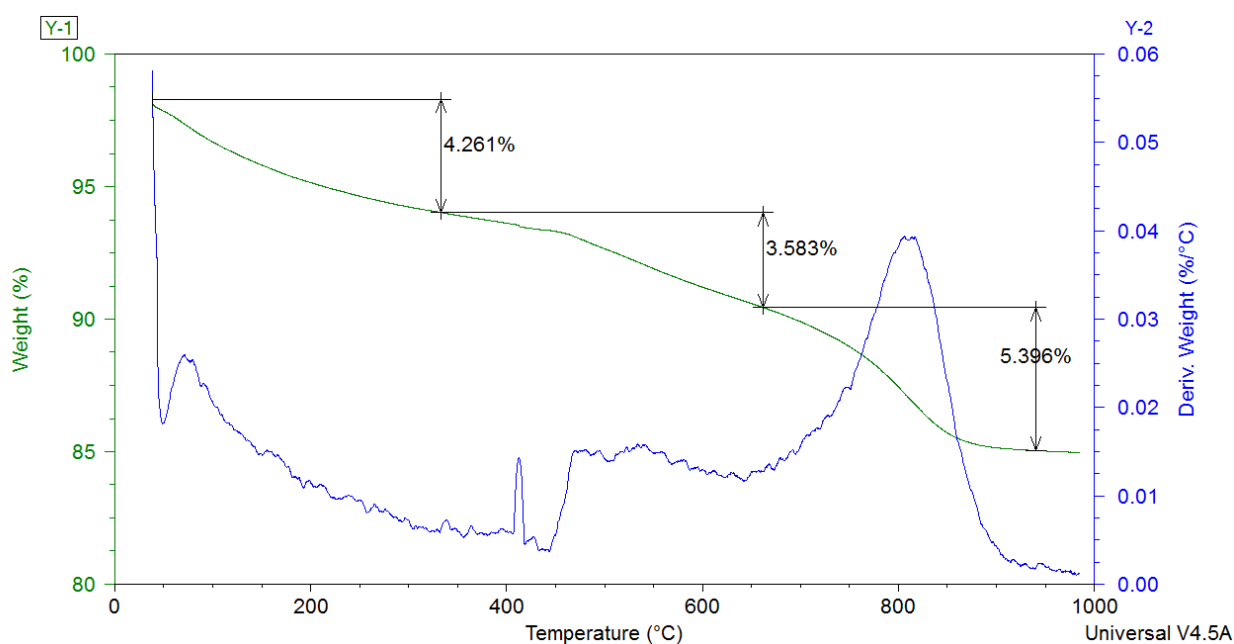


Figura 26. Termograma del sólido tipo espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ bajo flujo de hidrógeno.

Los óxidos tipo hidrotalcita se redujeron a una temperatura de 700°C, ya que ésta resultó ser la temperatura óptima de reducción para estos sólidos de acuerdo a los análisis de RTP realizados por García y col. [37] quienes emplearon esta misma serie de sólidos.

Alvarez J. y col. [41] redujeron la misma serie de perovskitas empleadas en este trabajo a 700°C; sin embargo, a pesar de que éstos sólidos mostraron alta actividad catalítica en el reformado de metano con CO_2 , señalaron que para que se lleve a cabo la reducción completa de estos sólidos era necesario alcanzar temperaturas entre los 790-850°C bajo flujo de hidrógeno debido a la gran estabilidad de estos sólidos. En este trabajo los sólidos tipo perovskitas se redujeron a 700°C ya que no se disponía de hornos que soportaran temperaturas superiores a ésta.

V.2. Pruebas catalíticas

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas con cada una de las series de sólidos, se utilizó el sistema de reformado de metano con vapor de agua descrito en la metodología experimental. Al equipo de reformado de metano con vapor de agua que originalmente estaba instalado en el laboratorio, se le hicieron una serie de modificaciones para actualizarlo y corregir algunas fallas existentes. Dentro de las modificaciones estuvo la instalación de una nueva bomba HPLC la cual sería utilizada para alimentar el agua en el sistema. Una vez instalada dicha bomba, se realizó su calibración al igual que se determinaron los factores de respuesta del cromatógrafo para cada uno de los gases de alimentación y gases productos de la reacción de reformado, tomando al metano como patrón. La curva de calibración de la bomba HPLC se muestra en el apéndice.

El hierro presente en la superficie del reactor tubular de acero inoxidable bajo ciertas condiciones de reacción podría funcionar como un catalizador y convertir un pequeño porcentaje del metano alimentado. Por ello se realizó una prueba en blanco, es decir, en ausencia de catalizador, siguiendo el procedimiento descrito en la metodología experimental para antes y después de la reacción de reformado, de tal manera de determinar el porcentaje de metano que se convierte en la reacción de reformado de metano con vapor de agua bajo nuestras condiciones de reacción. La siguiente tabla muestra el resultado del blanco.

Tabla 18. Blanco de la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

Blanco	$x_{CH_4}(\%)$
I	1.3
II	1.1

Condiciones de reacción: $T_R = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 8\text{ h}$, $u_e = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

El resultado del blanco mostrado en la tabla 18 representa el promedio de las conversiones obtenidas para cada prueba y puede asumirse que son despreciables frente a los errores típicos que se comenten en esta reacción.

V.2.1 Optimización de las condiciones de reacción

Con el objetivo de poner a prueba el sistema y optimizar las condiciones de reacción, se utilizó un catalizador comercial usado para reformado de metano con vapor de agua. El catalizador comercial se activó sometiéndolo a un flujo de hidrógeno de 60 mL·min⁻¹ a 450°C, condiciones que fueron determinadas para este catalizador en trabajos anteriores [17]. Los resultados de esta prueba se muestra en la figura 27.

Se observa que el catalizador comercial no sufrió desactivación durante las 15 h que duró la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

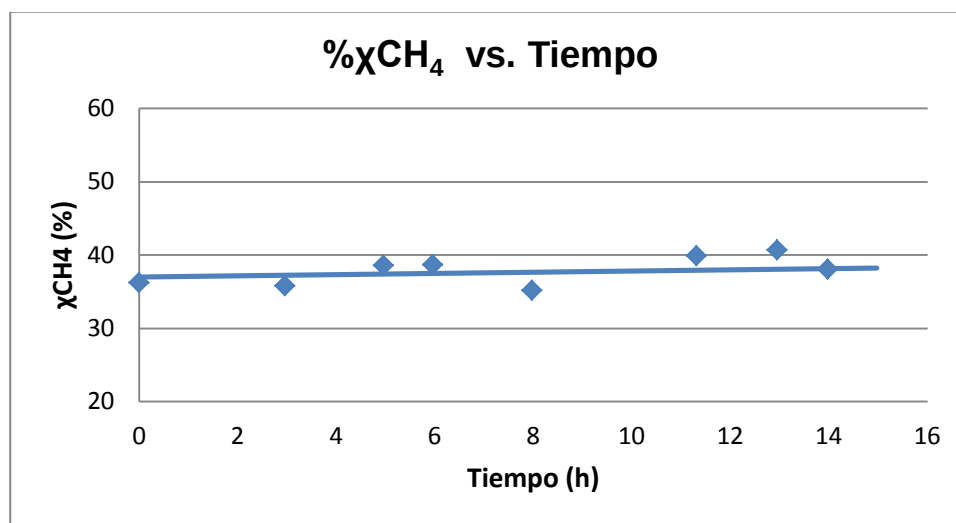


Figura 27. Desempeño catalítico del catalizador comercial en la reacción de RMV.

$T_R = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 14\text{ h}$, $VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

La siguiente tabla resume el comportamiento catalítico de este sólido y se compara con el resultado reportado en un trabajo de estudio anterior [17].

Tabla 19. Comportamiento catalítico del catalizador comercial.

Sólido	χCH_4 (%) ^a	$(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4)_c$	H_2/CH_4_c	H_2/CO	$\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$
Comercial ^a	37	1,9	3,9	5,3	3,2
Comercial ^b	37	1,9	3,9	4,9	3,3

^aResultados de este trabajo, ^bResultados de Córdova A. y col. [17]

Condiciones de reacción: $T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 5\text{ h}$, $VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Los resultados catalíticos obtenidos para el catalizador comercial en nuestro experimento, son muy similares a los obtenidos por Córdova A. y col. [17] y las pequeñas diferencias observadas dentro del error experimental de la técnica de análisis. Cabe destacar que los resultados de la tabla 19 sólo comparan las primeras 5 horas de reacción.

Por otra parte, las relaciones molares obtenidas para el catalizador comercial probado, difieren de los valores de las relaciones estequiométricas teóricas esperadas para la RMV. Estas relaciones estequiométricas se presentan en la tabla 20 y se deducen a partir de la ecuación (4).



Tabla 20. Comparación de relaciones estequiométricas teóricas con las obtenidas experimentalmente para el catalizador comercial en la reacción de RMV.

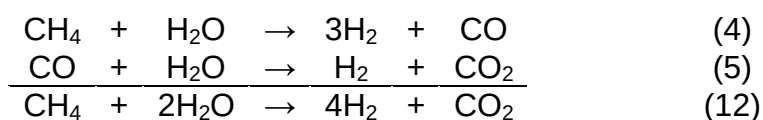
RMV	$(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4)_c$	H_2/CH_4_c	H_2/CO
Teórico	1	3	3
Experimental	1,9	3,9	5,3

Esta diferencia nos indica que la reacción de reformado de metano con vapor de agua no es la única reacción que se lleva a cabo dentro del sistema pues experimentalmente se producen cantidades adicionales de hidrógeno, de acuerdo con las relaciones H_2/CH_4_c y H_2/CO observadas. Además, la aparición de CO_2 , el cual no forma parte de la ecuación (4) evidencia este hecho.

Una reacción secundaria que generalmente ocurre en el proceso de RMV y que da lugar a la producción de H_2 y CO_2 , es la Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua o en inglés Water Gas Shift (WGS), que se representa con la ecuación (5).



Combinando las ecuaciones 4 y 5 se obtiene la ecuación 12.



Las relaciones estequiométricas teóricas obtenidas para las reacciones simples y la reacción producto de esta combinación presentados en la tabla 21, señalan que los valores obtenidos experimentalmente son el resultado de ambas reacciones.

Tabla 21. Relaciones estequiométricas para la reacción RMV y combinación RMV con WGS.

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

Dado los resultados presentados en la tabla 20 se llegó a la conclusión de que el sistema de reformado de metano con vapor de agua se encontraba en condiciones adecuadas para llevar a cabo las pruebas catalíticas.

V.2.2. Pruebas catalíticas de la serie de óxidos tipo hidrotalcita

Con la finalidad de determinar la temperatura óptima de reacción, a cada sólido estudiado se le realizó un barrido de temperatura que consistió en llevar a cabo la reacción RMV bajo las condiciones planteadas en la metodología experimental diferentes temperaturas. Cuando la reacción alcanza una temperatura deseada, se toma una muestra de los gases a la salida del reactor y se analiza en el cromatógrafo.

Los resultados de los barridos de temperatura para la serie de hidrotalcitas se presentan en la figura 28. Se observa que a mayor temperatura de reacción, mayor es la conversión de metano, es decir, la actividad de cada catalizador aumenta con la temperatura, como es de esperar de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. Para esta serie se decidió usar 700 °C como la temperatura óptima de reacción, pues se obtuvo

buena conversión de metano y la reacción se mantiene alejada del equilibrio termodinámico para cada sólido.

En la figura 29 se muestran las conversiones de metano en función del tiempo de reacción para la serie de hidrotalcitas y en la tabla 22 se resume los resultados obtenidos. Se puede observar que todos los catalizadores sufren desactivación con el tiempo de reacción y solo el sólido HT50 muestra señales de estabilidad alrededor de las 8 h, tornándose constante conversión de metano. Los sólidos intercambiados con metales nobles presentaron mayor conversión de metano que el sólido HT50 y el catalizador comercial, siendo los de Rh y Ru los que presentaron mayor actividad.

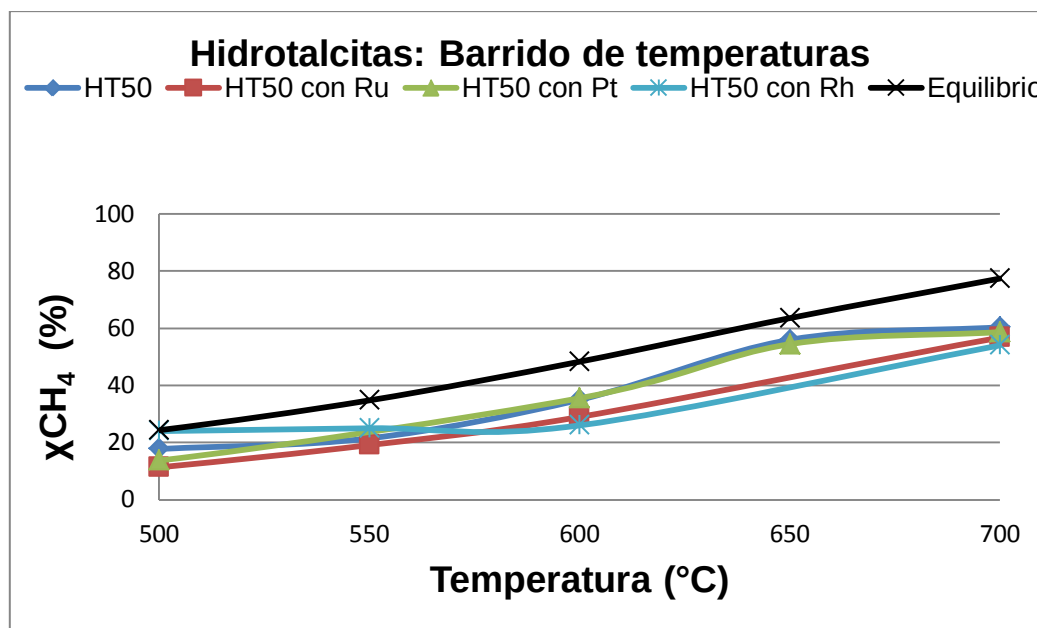


Figura 28. Barrido de temperatura de serie de los sólidos tipo hidrotalcita.

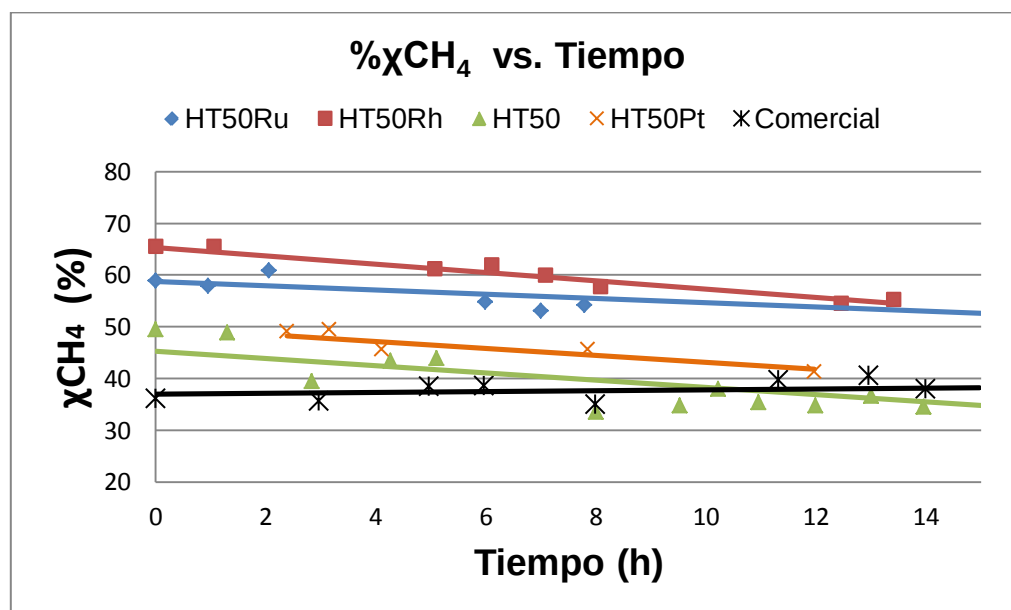


Figura 29. Desempeño catalítico de los catalizadores tipo hidrotalcita.

$T_R = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 14\text{ h}$, $VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabla 22. Resultados de las pruebas catalíticas en el sistema RMV para la serie de hidrotalcitas.

Sólido	XCH ₄ (%)	nH ₂ Oc/nCH ₄ c	nH ₂ p/nCH ₄ c	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+CO ₂)
Valores teóricos	-	1-2	3-4	3-∞	3-4
Comercial	37	1,8	3,8	5,2	2,9
HT50	41	1,6	3,6	5,2	4,2
HT50 con Rh	62	1,0	3,0	4,9	4,0
HT50 con Ru	55	1,4	3,4	4,4	3,6
HT50 con Pt	46	2,0	4,0	4,8	4,1

Condiciones de reacción: $T_R = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 14\text{ h}$, $VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

V.2.2. Pruebas catalíticas de la serie de óxidos tipo espinela

Los resultados del barrido de temperatura para la serie de espinelas se muestran en la figura 30. Se observa que a 700 °C todos los sólidos muestran buena conversión de metano y sus curvas a esta temperatura están lejos del equilibrio termodinámico, por lo que se decidió realizar las pruebas catalíticas a dicha temperatura.

En la figura 31 se muestran las conversiones de metano en función del tiempo para la serie de espinelas. Como se puede ver, los sólidos NiAl_2O_4 y $\text{Ni(5\%)/NiAl}_2\text{O}_4$ presentaron desactivación durante las primeras 19h de reacción, mientras que el sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ mostró tendencia a aumentar la conversión de metano en el mismo período de tiempo. Hay que destacar que el sólido $\text{Ni(5\%)/NiAl}_2\text{O}_4$ parece desactivarse más rápidamente que el sólido NiAl_2O_4 , a pesar de que éste último generó un poco más de carbón respecto al resto de la serie de espinelas. Este hecho pudiera explicarse por la diferencia de área superficial que presentan estos dos catalizadores.

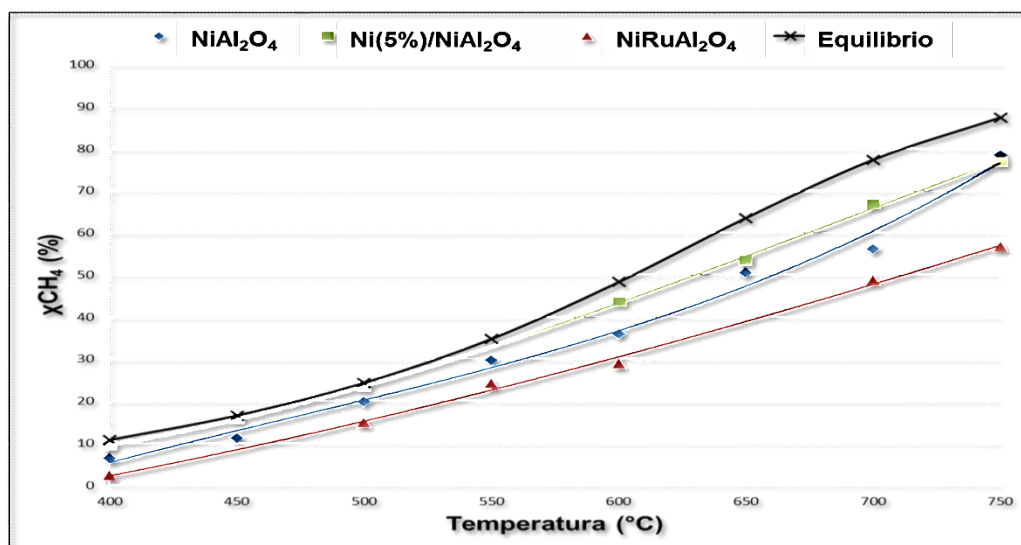


Figura 30. Barrido de temperatura de serie de sólidos tipo hidrotalcitas para la reacción RMV.

Los sólidos sin metal noble mostraron mayor actividad, con conversiones promedio del 57% para NiAl_2O_4 y 56% para $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$, mientras que para $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ ésta fue de 49% en promedio, resultando ser el sólido menos activo de la serie. La tabla 23 resume la actividad catalítica de esta serie de sólidos.

Como muestra la tabla 23, los dos sólidos que presentaron la mayor actividad en esta serie, el NiAl_2O_4 y el $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$, parecieran no catalizar la reacción WGS. Sin embargo, para el sólido $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ se encuentra una relación H_2/CO similar a la obtenida con el sólido comercial, por lo que éste sólido pudiera ser prometedor en la síntesis de hidrógeno.

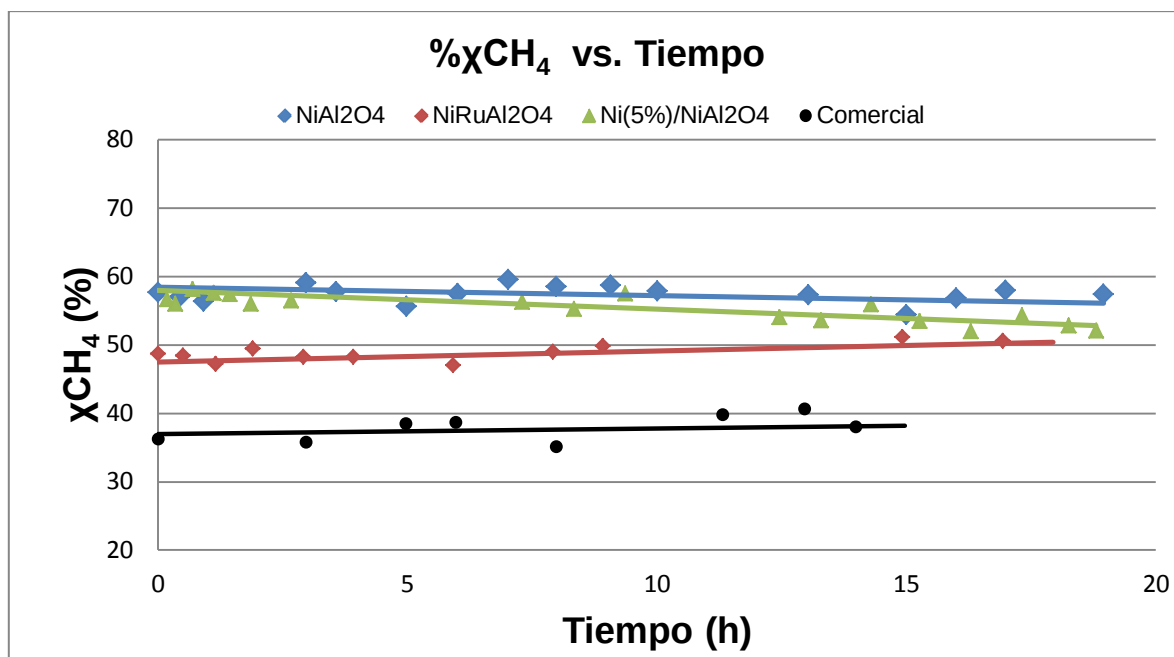


Figura 31. Desempeño catalítico de los catalizadores tipo espinela.

$$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}, t_R = 18\text{ h}, VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}, F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

El sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ mostró resultados con valores asociados a la combinación de las reacciones RMV y WGS, aun cuando la conversión de metano está por debajo de los otros dos sólidos de la serie. La relación H_2/CO es similar a la obtenida con el sólido comercial y en la figura 31 pudimos observar que el catalizador se mantuvo estable durante el tiempo de reacción por la poca cantidad de carbón formada de acuerdo con el análisis termogravimétrico. La tabla 23 resume los resultados obtenidos para la serie de espinelas.

Tabla 23. Resultados de las pruebas catalíticas en el sistema RMV para la serie de espinelas.

Sólido	XCH_4 (%)	$\text{nH}_2\text{Oc/nCH}_4\text{c}$	$\text{nH}_2\text{p/nCH}_4\text{c}$	H_2/CO	$\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$
Valores teóricos	-	1-2	3-4	$3-\infty$	3-4
Comercial	37	1,8	3,8	5,2	2,9
NiAl_2O_4	57	1,0	3,0	4,3	3,0
$\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	56	1,0	3,0	4,9	3,3
$\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$	49	1,5	3,5	4,9	3,2

Condiciones de reacción: $T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 18\text{ h}$, $VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Debemos recordar que el sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ fue sintetizado por el método de coprecipitación sustituyendo 1% de Ni por Ru y quizás la baja actividad respecto al resto de la serie de espinelas que se observa, podría deberse no solo a que este catalizador posee un 1% menos Ni metálico que los otros catalizadores, sino que parte de este Ru podría estar formando parte de la estructura de la espinela con fuertes interacciones con el Ni y la alúmina. El papel que juega el Ru dentro de este tipo de catalizador es el de reducir más fácilmente a los iones Ni^{2+} mediante el efecto spillover

y de mantener los centros activos Ni^0 libres de carbón, lo cual parece ser el caso dado los resultados de carbón encontrados para este catalizador.

V.2.3. Pruebas catalíticas de la serie de óxidos tipo perovskita

La figura 32 representa los resultados del barrido de temperatura para la serie de perovskitas. En ella se observa muy baja conversión de metano, incluso a 700 °C, sin embargo, las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a ésta temperatura.

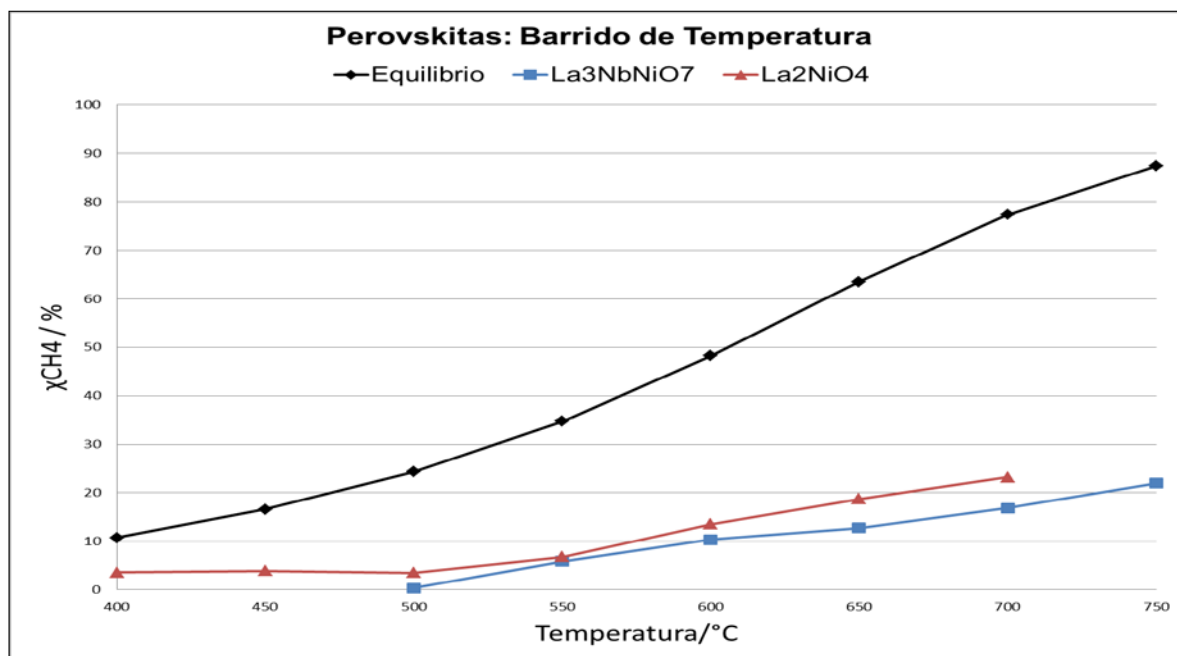


Figura 32. Barrido de temperatura de serie de sólidos tipo perovskita para la reacción RMV.

La figura 33 muestra la tendencia de la conversión de metano en la reacción de RMV para la serie de sólidos tipo perovskita. Los catalizadores La_2NiO_4 y $\text{La}_2\text{NbNiO}_7$

presentaron bajas conversiones de CH_4 con una ligera tendencia a aumentar durante las primeras 18 h.

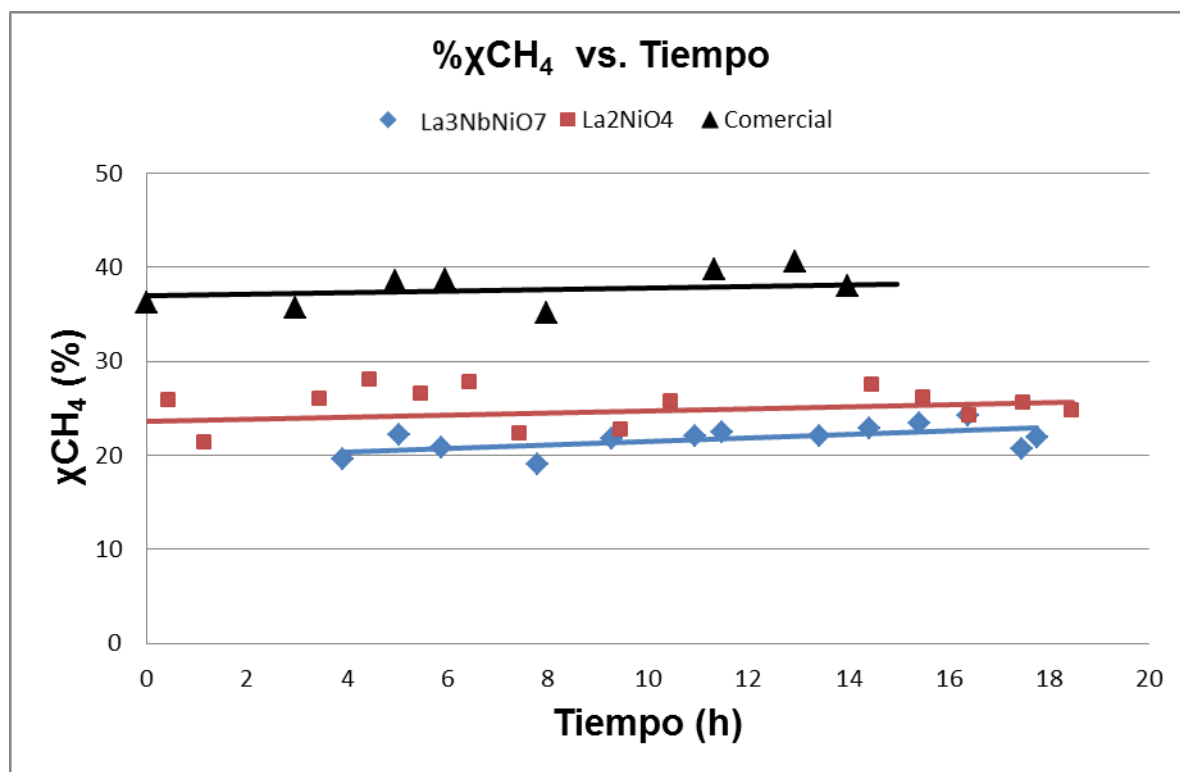


Figura 33. Desempeño catalítico de los catalizadores tipo perovskita.

$$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}, t_R = 18\text{ h}, VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}, F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

En la tabla 24 se comparan los resultados de las pruebas catalíticas de la serie de perovskitas con los resultados obtenidos con el catalizador comercial. Se observa que las perovskitas tuvieron poca actividad catalítica bajo las condiciones de reacción utilizadas. Esto pudiera deberse a que el Ni estuviera formando parte de la estructura de los sólidos aún después de la reducción a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por a la gran estabilidad de dichos sólidos. No se descarta la sinterización del Ni pues, de haberlo, esto pudiera haber

afectado la actividad de los catalizadores tipo perovskitas de manera significativa (ver discusión del apéndice 5).

Tabla 24. Resultados de las pruebas catalíticas en el sistema RMV para la serie de perovskitas.

Sólido	XCH ₄ (%)	nH ₂ Oc/nCH ₄ c	nH ₂ p/nCH ₄ c	H ₂ /CO	H ₂ /(CO+CO ₂)
Valores teóricos	-	1-2	3-4	3-∞	3-4
Comercial	37	1,8	3,8	5,2	2,9
La ₂ NiO ₄	25	1,4	3,4	7,0	3,3
La ₃ NbNiO ₇	22	1,4	3,4	5,7	3,3

Condiciones de reacción: $T_R = 700\text{ °C}$, $t_R = 8\text{ h}$, $VE = 260\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, $F_t = 326\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Aunque esta serie mostró poca actividad, los catalizadores permitieron una elevada selectividad hacia hidrógeno, lo que los hace prometedores para la producción de hidrógeno.

De acuerdo con los resultados obtenidos, con los catalizadores La₃NiNbO₇ y La₂NiO₄ se llevó a cabo la reacción combinada de RMV y WGS

V.3. Determinación de la cantidad de cantidad de carbón formado mediante ATG

El análisis de la cantidad de carbón formado se llevó a cabo mediante la técnica ATG en flujo de aire sobre los catalizadores después de reacción.

En la figura 34 se muestra el termograma correspondiente al catalizador comercial después de la reacción de RMV.

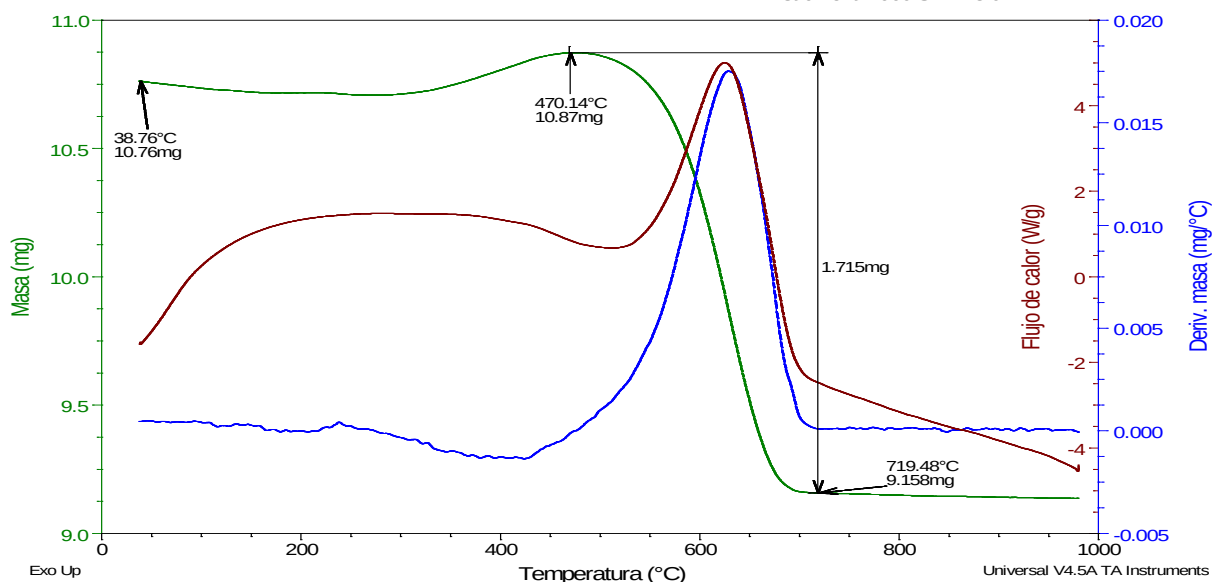


Figura 34. CDB-ATG del sólido comercial después de reacción.

Se observan tres cambios de masa pronunciados. El primer cambio es una disminución del peso de la muestra entre los 50 y los 200 °C que se debe a la pérdida del agua fisisorbida en la superficie del catalizador luego de la reacción de metano con vapor de agua. El segundo cambio entre 250-470 °C es un aumento de la masa del mismo, que se adjudica a la desactivación por la oxidación de la fase activa del catalizador. El tercer cambio de peso entre 470-730 °C se atribuye a la oxidación del carbón generado durante la reacción el cual es un proceso exotérmico tal y como se puede ver en la curva CDB (curva de flujo de calor en función de la temperatura).

El termograma de ATG después de reacción para el sólido HT50 con Rh se muestra en la figura 35, en la cual se observa una pérdida de masa desde los 50 °C hasta los 150 °C aproximadamente que se debe a la evaporación del agua fisisorbida. La pérdida de masa entre los 150-400 °C se debe a la pérdida del agua interlaminar del sólido. A partir de ésta última temperatura, comienza una pérdida de masa hasta 720 °C aproximadamente, lo cual se debe a la oxidación del carbón a CO_2 . Aunque el sólido

HT50 con Rh tuvo una buena selectividad hacia hidrógeno, éste permitió la formación de grandes cantidades de carbón lo que hace a este sólido poco atractivo para su uso en la reacción RMV bajo las condiciones empleadas. En general, la serie de hidrotalcitas produjo grandes cantidades de carbón bajo las condiciones de reacción utilizadas. El resto de los termogramas para la serie de hidrotalcitas se presentan en el apéndice.

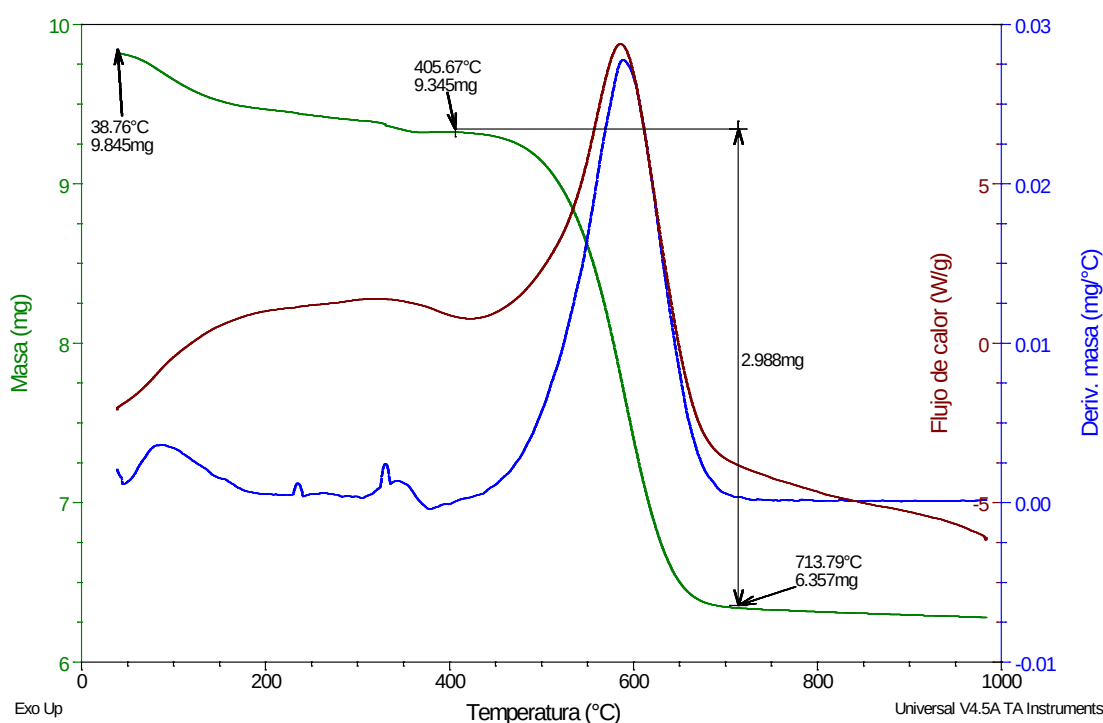


Figura 35. CDB-ATG del sólido HT50 con Rh después de reacción.

El termograma para el sólido tipo espinela, $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$, después de reacción se muestra en la figura 35. Se observa una primera pérdida de masa entre los 50-250 °C asociada a la evaporación del agua fisisorbida. Luego se aprecia un incremento de la masa entre los 250-430 °C que se atribuye a la oxidación del Ni^0 que se encuentra en la superficie de la espinela. La tercera pérdida de masa se produce en el intervalo 430-700 °C debido a la combustión del carbón formado durante la reacción. Los

termogramas correspondientes a las otras espinelas después de reacción se presentan en el apéndice.

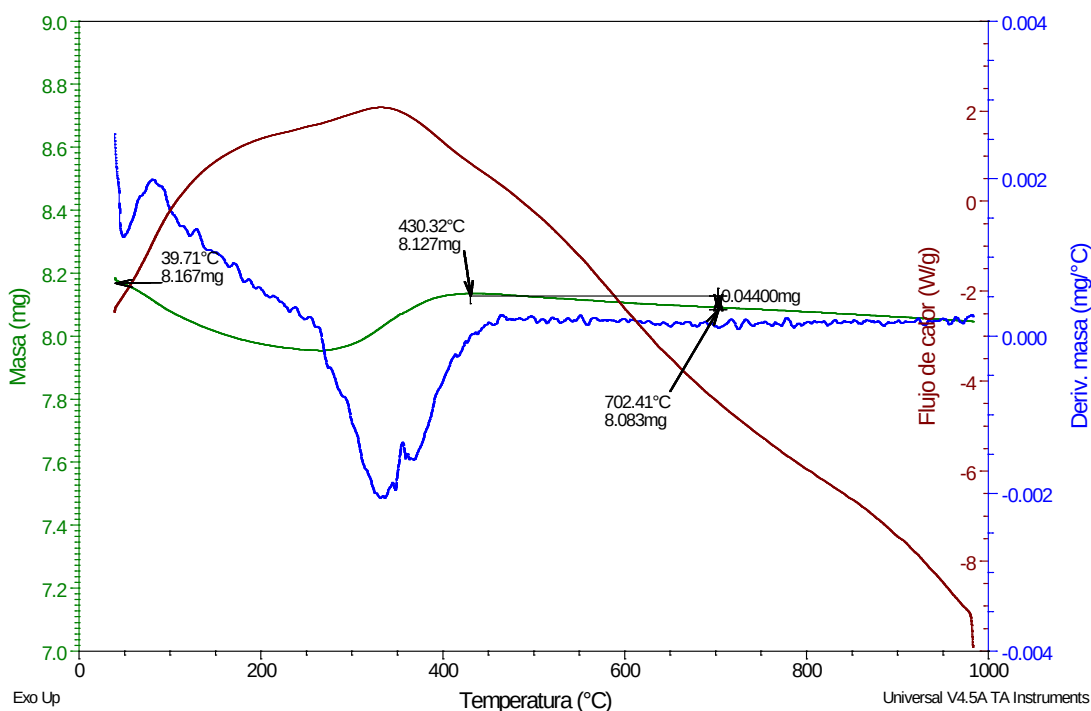


Figura 36. CDB-ATG del sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ después de reacción.

La figura 37 corresponde al termograma de la perovskita La_2NiO_4 después de reacción. A partir de los 40°C se empieza a notar pérdida de masa de manera continua hasta alcanzar los 350°C . La pérdida de masa en este primer intervalo de temperaturas se atribuye a la evaporación del agua. Entre los 350 - 450°C hay una ganancia de materia que se debe a la oxidación de la fase activa. El último paso que se puede apreciar se encuentra en el intervalo 450 - 820°C y se atribuye a la combustión del carbón formado durante la reacción.

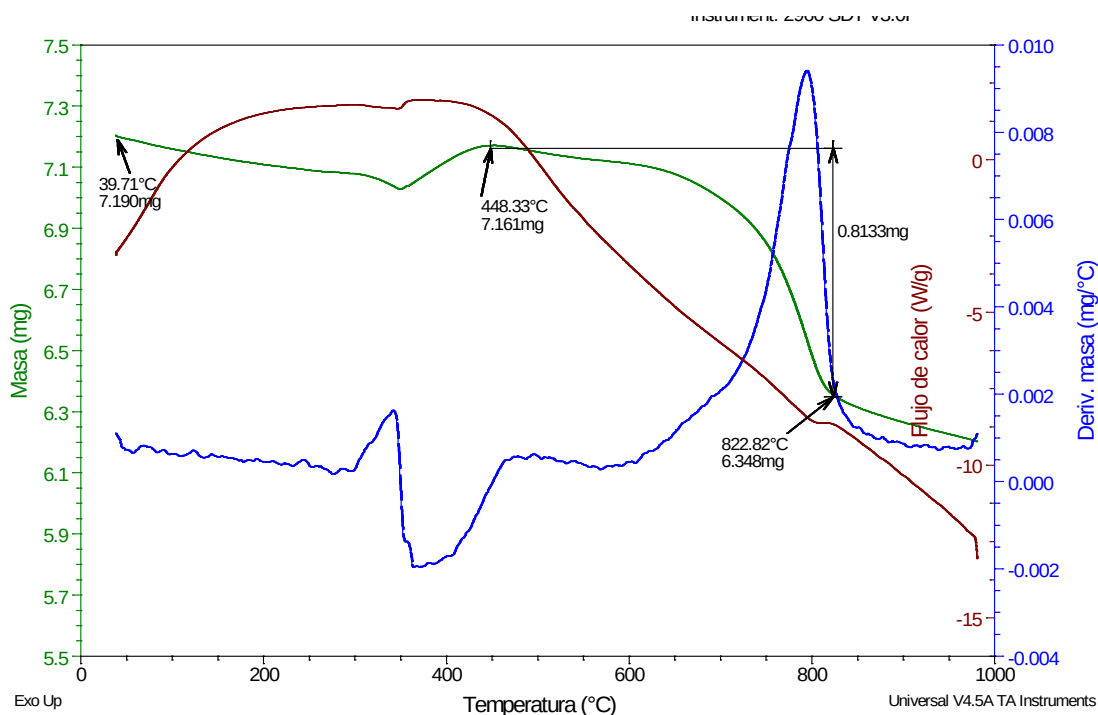


Figura 37. CDB-ATG del sólido La_2NiO_4 después de reacción.

La tabla 25 resume los resultados correspondientes a la cantidad de carbón formado durante la reacción para cada uno de los sólidos utilizados.

Tabla 24. Cantidad de carbón generado en catalizadores después de reacción.

Precursor catalítico	Cantidad de carbón ($\text{g}_{\text{carbón}}/\text{g}_{\text{cat.}}$)
Comercial	0,187
HT50	0,158
HT50 con Pt	0,773
HT50 con Rh	0,320
HT50 con Ru	0,671
La_2NiO_4	0,113
$\text{La}_3\text{NbNiO}_7$	*N.D.
NiAl_2O_4	0,013
$\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,005
$\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$	0,005

***N.D.= No detectado por ATG**

VI. Conclusiones

Dados los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se llegó a las siguientes conclusiones:

- ❖ Se logró la modificación y validación del montaje de un sistema de flujo continuo a presión atmosférica para llevar a cabo la reacción de reformado de metano con vapor sobre óxidos mixtos tipo perovskitas, hidrotalcitas y espinelas.
- ❖ La síntesis de los sólidos tipo espinela por el método de coprecipitación con urea produjo una mezcla de óxidos mixtos que, al ser calcinados a 900 °C, originan sólidos mesoporosos con elevada cristalinidad y elevada área específica.
- ❖ La formación cristalina de los sólidos tipo espinela solo se logra cuando el precursor se calcina a elevadas temperaturas, lo que demuestra que su formación depende de la termodinámica.
- ❖ Los sólidos tipo espinela resultaron ser altamente selectivos hacia la formación de hidrógeno y estables en las condiciones de reacción utilizadas, generando poca formación de carbón. La menor formación de carbón se observó en los sólidos $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ y $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$.
- ❖ Durante la reacción de reformado de metano con vapor de agua los catalizadores tipo hidrotalcita tienden a desactivarse por la formación de carbón.
- ❖ Los catalizadores tipo perovskita presentaron baja actividad catalítica en la reacción de reformado de metano con vapor de agua por factores como la

termodinámica, la baja reducibilidad de estos sólidos a 700 °C y a la oxidación de la fase activa durante la reacción.

❖ Los resultados catalíticos obtenidos con las espinelas sintetizadas y la poca tendencia a generar carbón bajo las condiciones de reacción utilizadas, hacen a éstos sólidos atractivos para la producción de hidrógeno.

VII. Recomendaciones

- ❖ Realizar análisis de reducción a temperatura programada a los sólidos para determinar las especies reducibles después de reacción.
- ❖ Hacer análisis de oxidación a temperatura programada a los catalizadores después de reacción para determinar el tipo y la cantidad de carbón generado.
- ❖ Analizar por microscopía electrónica los catalizadores después de reacción para observar el tipo de carbón generado por los catalizadores.
- ❖ Realizar análisis de microscopía electrónica de transmisión a los sólidos después de reacción para determinar si hubo desactivación en los catalizadores por sinterización.
- ❖ Utilizar un sistema de entrada de vapor de agua que permita realizar pruebas catalíticas de mayor duración, con la finalidad de estudiar la estabilidad de los catalizadores.
- ❖ Sintetizar espinelas empleando Ga en lugar de Al para estudiar el efecto e influencia de la basicidad de los sólidos en la actividad, estabilidad y formación de carbón de los catalizadores.

VIII. Referencias bibliográficas

- [1] E. Barberii. (1998). *El pozo Ilustrado* (4^{ta} ed.). Caracas, Venezuela: Ediciones FONCIED. pp. 48, 215, 216.
- [2] R. Caro, D. González, N. Hernández, P. Machado. (2009). *La Industria del Gas Natural en Venezuela* (3^{ra} ed.). Caracas, Venezuela: Academia Nacional de la Ingeniería y el Hábitat. pp. 14,15.
- [3] Natural Gas Supply Association. (n.d.). *History of Natural Gas*. <http://www.naturalgas.org/overview/history.asp>. Consultado el 12/04/2012.
- [4] A. Kidnay, W. Parrish. (2006). *Fundamentals of Natural Gas Processing* (1^{ra} ed). EE.UU: CRC Taylor & Francis Group. p. 1.
- [5] P. Potočnik. (2010). *Natural Gas* (1^{ra} ed.). Croacia: Sciyo. pp. 2, 3.
- [6] PDVSA. (2001). *Gas Natural: Aspectos Básicos*. Caracas, Venezuela: Ediciones Divulgativas.
- [7] R. Pérez, M. Martínez. (1995). *Ingeniería de Gas Natural: Características y Comportamiento de los Hidrocarburos*. Maracaibo, Venezuela: Ingenieros Consultores, SRL. pp. 3-4.
- [8] Empresa de Servicios de Ingeniería en Gas. (2011). *Soluciones Energéticas Ecológicas: 50 Razones para Usar Gas Natural*. <http://www.esigas.com.ar/es/50-razones-para-usar-gas-natural>. Consultado el 16/03/2012.
- [9] *BP Statistical Review of World Energy*. (2013). <http://www.bp.com/statisticalreview>. Consultado el 02/07/2013.

- [10] U.S. Department of Energy (2011). *International Energy Outlook 2011*. EE.UU: U.S. Energy Information Administration.
- [11] C. Pearson. (2011). *Economics and the Challenge of the Global Warming* (1^{ra}ed.). EE.UU: Cambridge University Press. p. 11.
- [12] N. Morlanés. (n.d.). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química. Valencia, España.
- [13] C. Song.(2010). *Introduction to Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. En K. Liu, C. Song, V. Subramani (Eds.), *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. Canadá: John Wiley & Sons. Inc. pp. 5, 6.
- [14] K. Pant, R. Gupta. (2009). *Fundamentals and Use of Hydrogen as a Fuel*. En R. Gupta (Ed.), *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. EE.UU: CRC Press. pp. 4, 5, 37-44.
- [15] M. Garcés. (2002). TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- [16] B. Fidalgo. (2010). Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, Departamento de Química. Oviedo, España.
- [17] A. Córdova. (2008). TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- [18] A. Barrios. (1996). TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- [19] A. Koh, L. Chen, W. Leong, B. Johnson, T. Khimyak, J. Lin. *International Journal of Hydrogen Energy*. 32 (2007) 725-730.
- [20] J. Lunsford. *Catalysis Today*. 63 (2000) 165-174.

- [21] G. Olah, B. Grupta, M. Farima, J. Felberg, A. Hussain, R. Karpeles, et al. Journal of the American Chemical Society, 107 (1985) 70-97.
- [22] D. Trimm. Catalysis Today, 49 (1999) 3-10.
- [23] J. Rostrup-Nielsen, P. Tottrup. Proceedings of the Symposium in Science of Catalysis and its Applications in Industry. 39 (1979) 22-24.
- [24] J. Caraballo. (2010). TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- [25] I. Nebot. (2001). Tesis Doctoral. Universidad Jaume I Castellón, Escuela superior de tecnología y ciencias experimentales. Castellón, España.
- [26] M. Landau. (2009). *Sol-Gel Processing*. En K. de Jong (Ed.), Synthesis of Solid Catalysts. Alemania: Wiley-VCH GmbH & Co. p. 96.
- [27] M. Ocaña. (2005). Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas. Madrid, España.
- [28] H. Nambo Salgado. (2011). Tesis de Postgrado. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química. Michoacán, México.
- [29] R. Cava. (n.d.). *Perovskite Structure and Derivatives*. <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites>. Consultado el 27/04/2012.
- [30] G. Guadalupe, C. Arizaga, K. Gundappa, F. Wypych. Solid State Ionics, 178 (2007) 1143-1162.
- [31] A. Verma, V. Jindal. (2010). *ABX₃-Type Oxides and Halides: Their Structure and Physical Properties*. En M. Borowski (Ed.), Perovskites: Structure, Properties and Uses. Nueva York, EE.UU: Nova Science Publishers, Inc. pp. 463-479.

- [32] J. Álvarez. (2008). TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Escuela de QuímicaCaracas, Venezuela.
- [33] N. Sahli, C. Petit, A. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M. Bettahar. *Catalysis Today*, 113 (2006) 187-193.
- [34] N. Sahli, A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann, C. Rabia. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 433- 439.
- [35] A. Battacharyya, V. Chang, D. Schumacher. *Applied Clay Science*. 13 (1998) 317-328.
- [36] A. Daza, J. Gallego, J. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina. *Catalysis Today*, 133-155 (2008) 357-366.
- [37] I. García. (2001). TEG. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Caracas, Venezuela.
- [38] A. Fonseca, E. Assaf. *Journal of Power Sources*, 142 (2005) 154-159.
- [39] M. Goldwasser, M. Rivas, E. Pietri, M. Pérez-Zurita, M. Cubeiro, A. Griobal-Constant, G. Leclercq. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228 (2005) 325-331.
- [40] G. Gallego, F. Mondragón, J. Barrault, J. Tatibouët, C. Dupeyrat. *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 164-171.
- [41] J. Alvarez, G. Valderrama, E. Pietri, M. Pérez-Zurita, C. Urbina, E. Falabella, M. Goldwasser. *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 170-178.
- [42] H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC – Chemistry*, 4 (2001) 57-66.
- [43] K. Urasaki, Y. Sekine, S. Kawabe, E. Kikuichi, M. Matsukata. *Applied Catalysis A: General*. 286 (2005) 23-29.

- [44] M. Lok. (2009). *Coprecipitation*. En K. de Jong (Ed.), *Synthesis of Solid Catalysts*. Alemania: Wiley-VCH GmbH & Co. pp. 135-141.
- [45] A. Almanza, J. Valencia. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 43 (2004) 613-619.
- [46] E. Marceau, X. Carrier, M. Che. (2009). *Impregnation and Drying*. En K. de Jong (Ed.), *Synthesis of Solid Catalysts*. Alemania: Wiley-VCH GmbH & Co. pp. 59-64.
- [47] C. Oprea, V. Ciupina, G. Prodan. *Investigation of Nanocrystals Using TEM Micrographs and Electron Diffraction Technique*. Romanian Journal of Physics. Bucharest. 53 (2008) 223–230.
- [48] *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing. P. Gabbott (Ed.). (2008) 2-50; 87-118.
- [49] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari. *Applied Catalysis*. 11 (1991) 173-301.
- [50] M.J. Holgado. V. Rives. M.S. San Román. *Catalysis Today* 214 (2001) 219-228.
- [51] U. Olsbye, D. Akporiaye, E. Rytter, M. Ronnekleiv, E. Tangstad. *Applied Catalysis A: General*. 224 (2002) 39-49.
- [52] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.P. Besse. *Journal of Materials chemistry*. 13 (2003) 1988-1993.
- [53] N. Ribeiro, R. Neto, S. Moya, M. Souza, M. Schmal. *International Journal of Hydrogen Energy*. 35 (2010) 11725-11732.
- [54] A. Vaccari, *Catalysis Today*. 41 (1998) 53-71.

- [55] D. Uzio. (2003). *Textural Characterization of Catalysts*. En J. Lynch (Ed.) *Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts: A Practical Guide to Characterization*. Institut Français du Pétrole Publications.

Apéndice

A.1. Método de análisis para el reformado con vapor de agua

Los cálculos se basan en la determinación de conversiones, selectividades y productividad, los cuales se determinan a partir de las áreas cromatográficas, tal como se muestra a continuación:

a. Conversiones (%X):

- Conversión de metano:

$$\%X_i = \left[1 - \frac{(A_{CH_4} / A_{N_2})_s}{(A_{CH_4} / A_{N_2})_e} \right] \cdot 100 \quad (19)$$

- Conversión de agua:

$$\%X_{H_2O} = \left[\frac{(n_{H_2s} / n_{CH_4E}) - (2X_{CH_4})}{\gamma(H_2O / CH_4)_e} \right] \cdot 100 \quad (20)$$

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

b. Selectividades (%S):

- Balance de hidrogeno:

$$\%S_{H_2}^H = \left[\frac{2(n_{H_2s} / n_{CH_4})}{2(\%X_{H_2O}) \cdot \gamma(H_2O / CH_4)_e + 4(\%X_{CH_4})} \right] \cdot 100 \quad (21)$$

- Balance en carbón:

$$\%S_{CO}^C = \left(\frac{n_{COs}}{n_{CH4e}} \cdot \frac{100}{\%X_{CH4}} \right) \cdot 100 \quad (22)$$

$$\%S_{CO2}^C = \left(\frac{n_{CO2s}}{n_{CH4e}} \cdot \frac{100}{\%X_{CH4}} \right) \cdot 100 \quad (23)$$

$$\%S_C^C = 100 - \%S_{CO}^C - \%S_{CO2}^C \quad (24)$$

c. Relaciones molares

- Relación de consumo de H₂O/CH₄:

$$\left(\frac{n_{H2O}}{n_{CH4}} \right)_c = \left(\frac{\%X_{H2O}}{\%X_{CH4}} \right) \cdot \gamma(H_2O/CH_4)_e \quad (25)$$

- Relación de producción de hidrogeno:

- Relación H₂/CH₄:

$$\left(\frac{n_{H2OS}}{n_{CH4C}} \right) - \left(\frac{A_{H2}}{A_{CH4}} \right)_S * f \left(\frac{H_2}{CH_4} \right)_e * \left(\frac{P_{MCH4}}{P_{MH2}} \right) * \left(\frac{100 - \%X_{CH4}}{\%X_{CH4}} \right) \quad (26)$$

- Relación H₂/CO:

$$\left(\frac{n_{H2}}{n_{CO}} \right)_S - \left(\frac{n_{H2S}/n_{CH4C}}{n_{CO}/n_{CH4e}} \right) \quad (27)$$

- Relación H₂/(CO+ CO₂):

$$\left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO}+n_{CO_2}} \right)_S = \frac{(n_{H_2S}/n_{CH_4e})}{(n_{COS}/n_{CH_4e})+(n_{CO_2S}/n_{CH_4e})} \quad (28)$$

Donde:

A_i : área del componente i

$n_{i\ c}$: moles de la especie i en el cromatograma del gas de salida de la reacción.

n_{CH_4e} : moles de metano introducidos al sistema.

$Y\ (H_2O/CH_4)_e$: Relación en la cual son introducidos los reactivos al sistema.

$f\ (i/CH_4)$: factor de respuesta del componente i respecto al metano.

subíndices:

e: entrada

s: salida

A.2. Análisis Termogravimétrico ATG-CDB

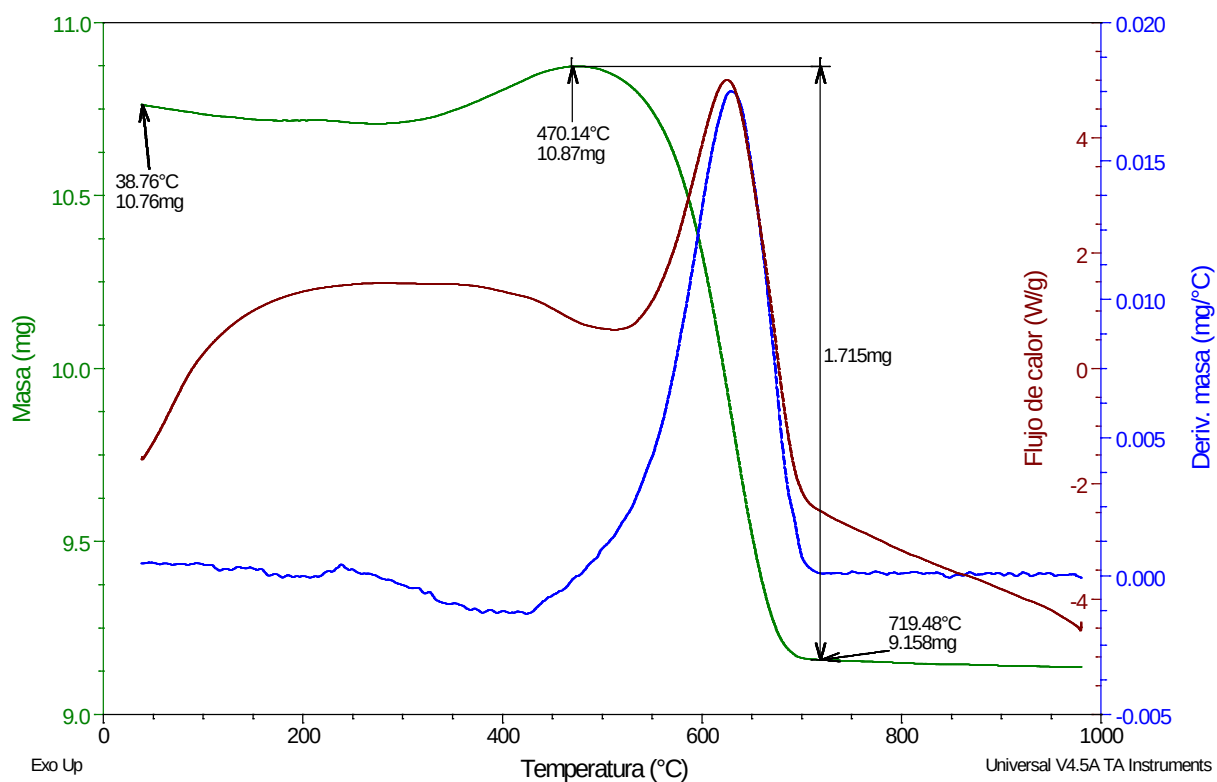


Figura 38. CDB-ATG del sólido comercial después de reacción en flujo de aire.

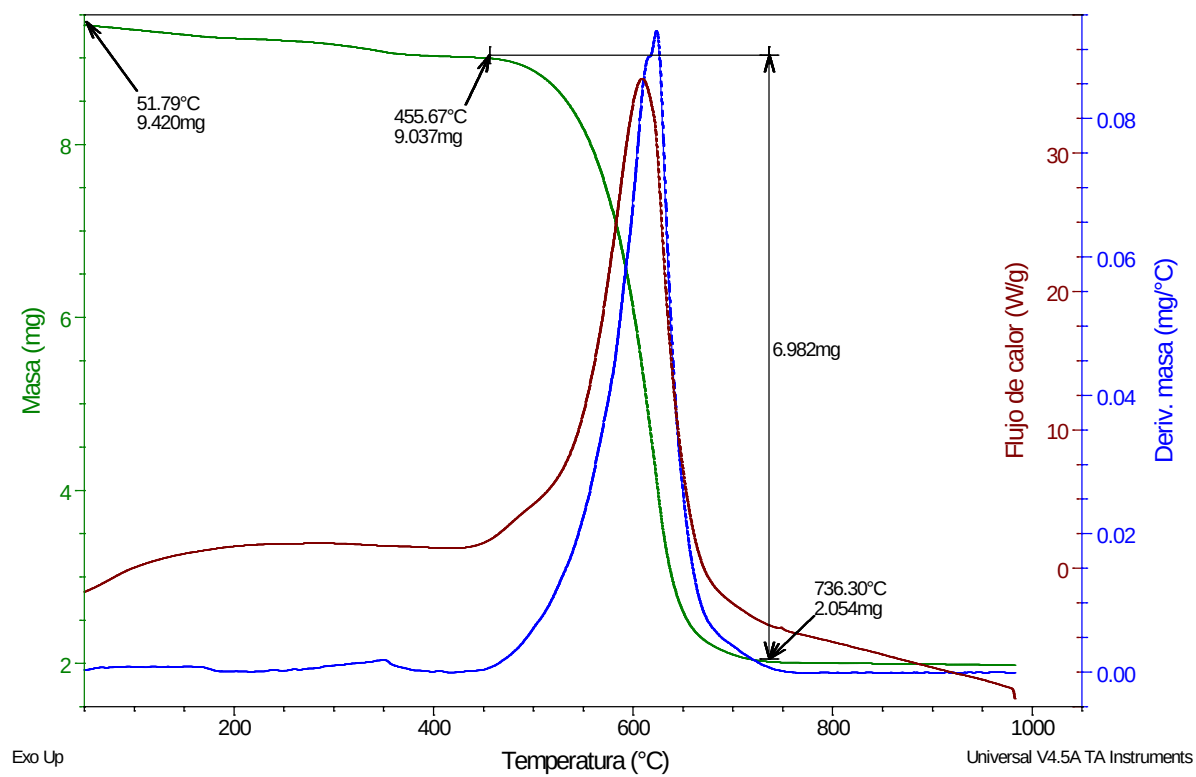


Figura 39. CDB-ATG del sólido HT50 con Pt después de reacción en flujo de aire.

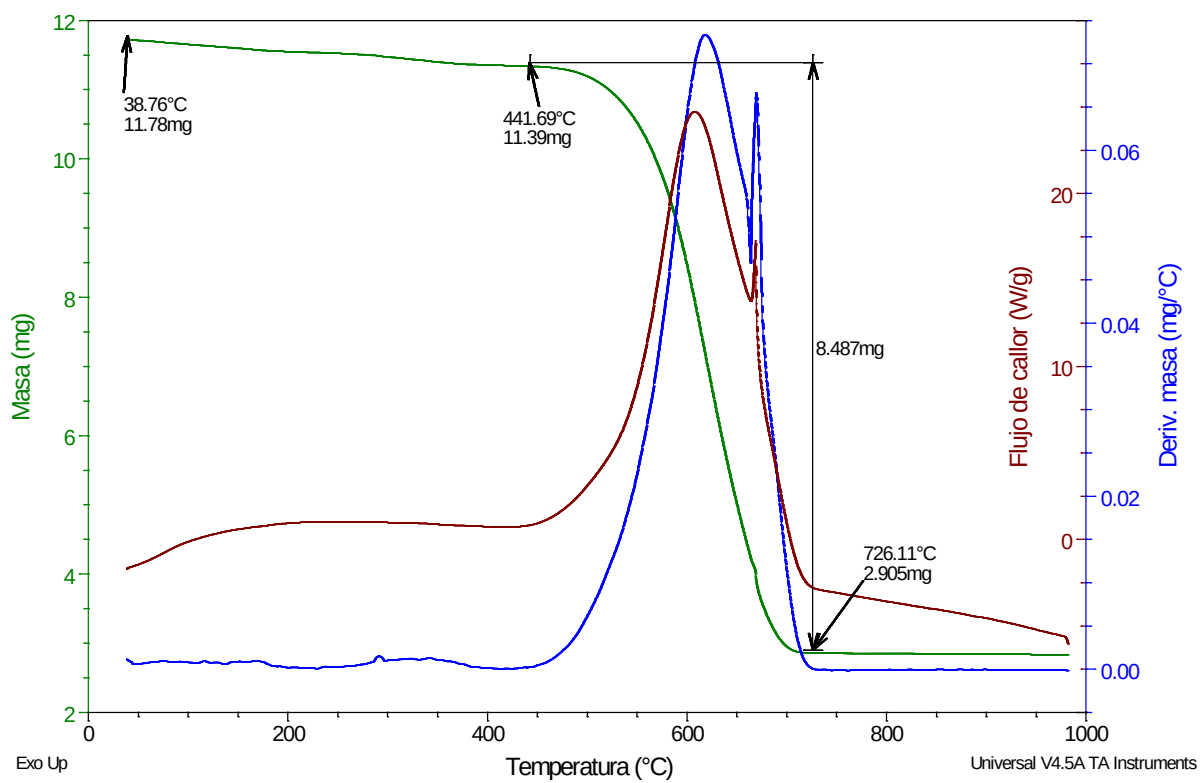


Figura 40. CDB-ATG del sólido HT50 después de reacción en flujo de aire.

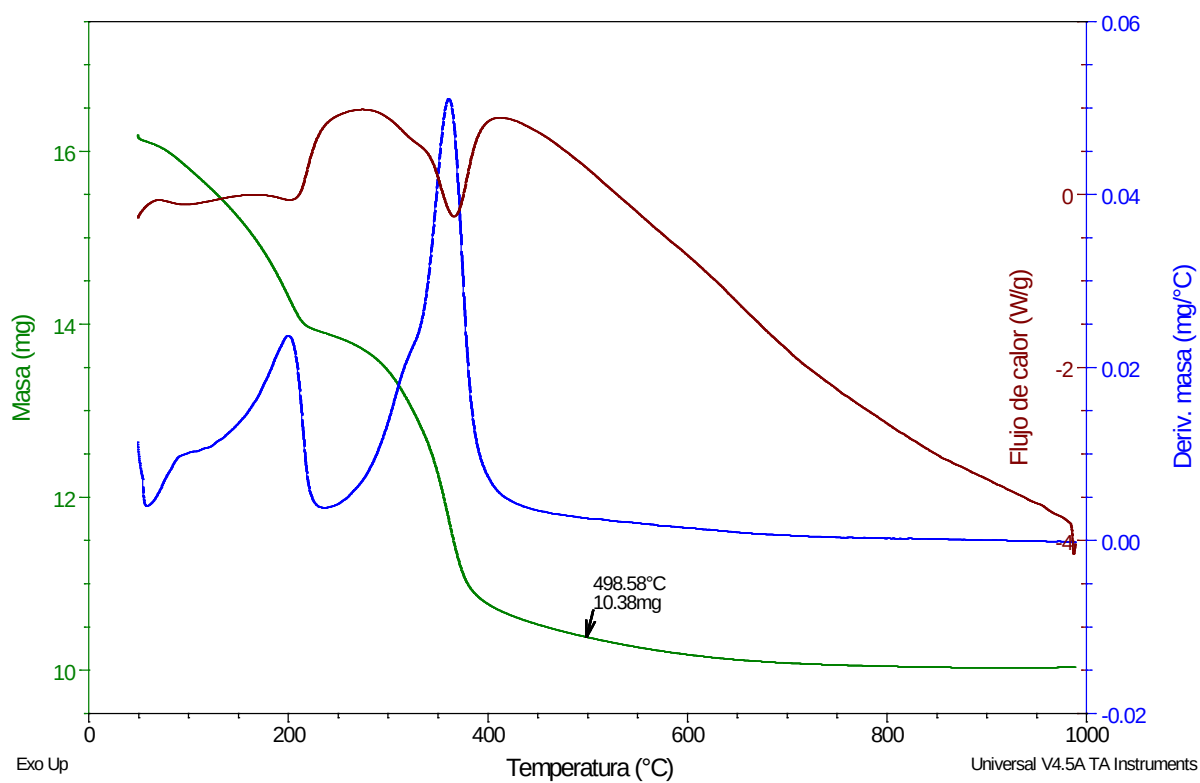


Figura 41. CDB-ATG del sólido HT50 sin calcinar en flujo de aire.

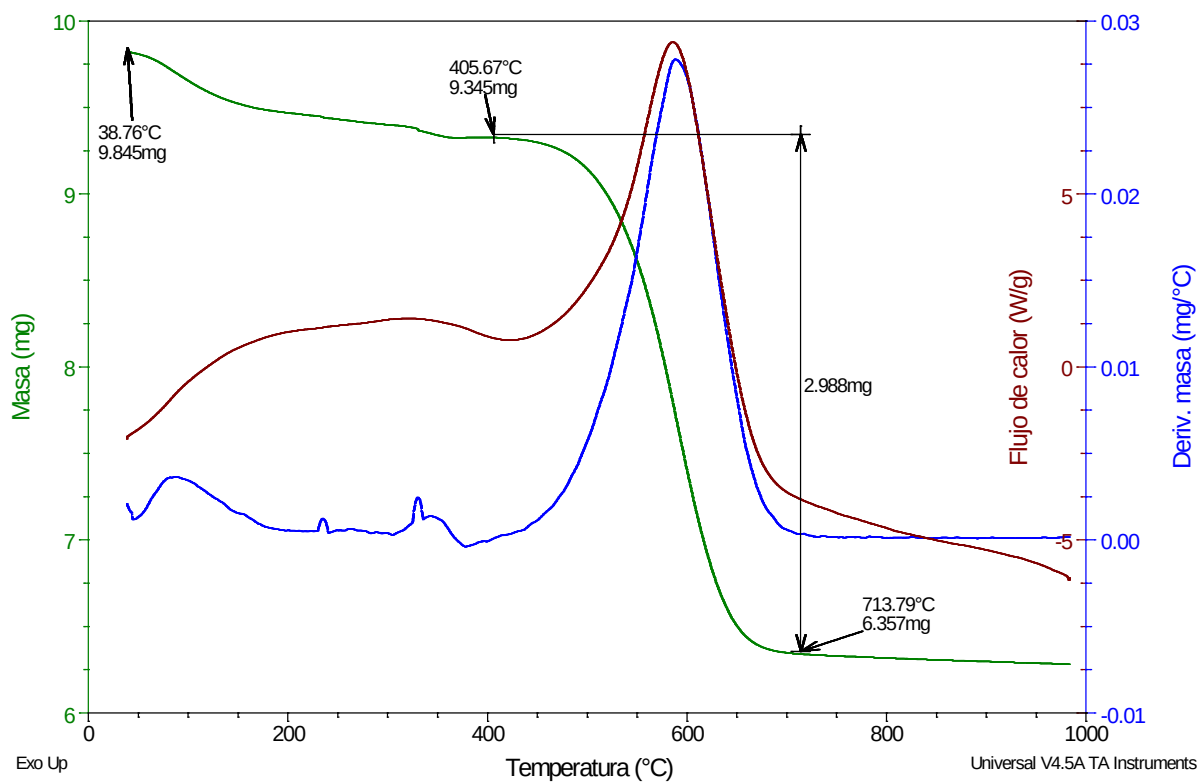


Figura 42. CDB-ATG del sólido HT50 con Rh después de reacción en flujo de aire.

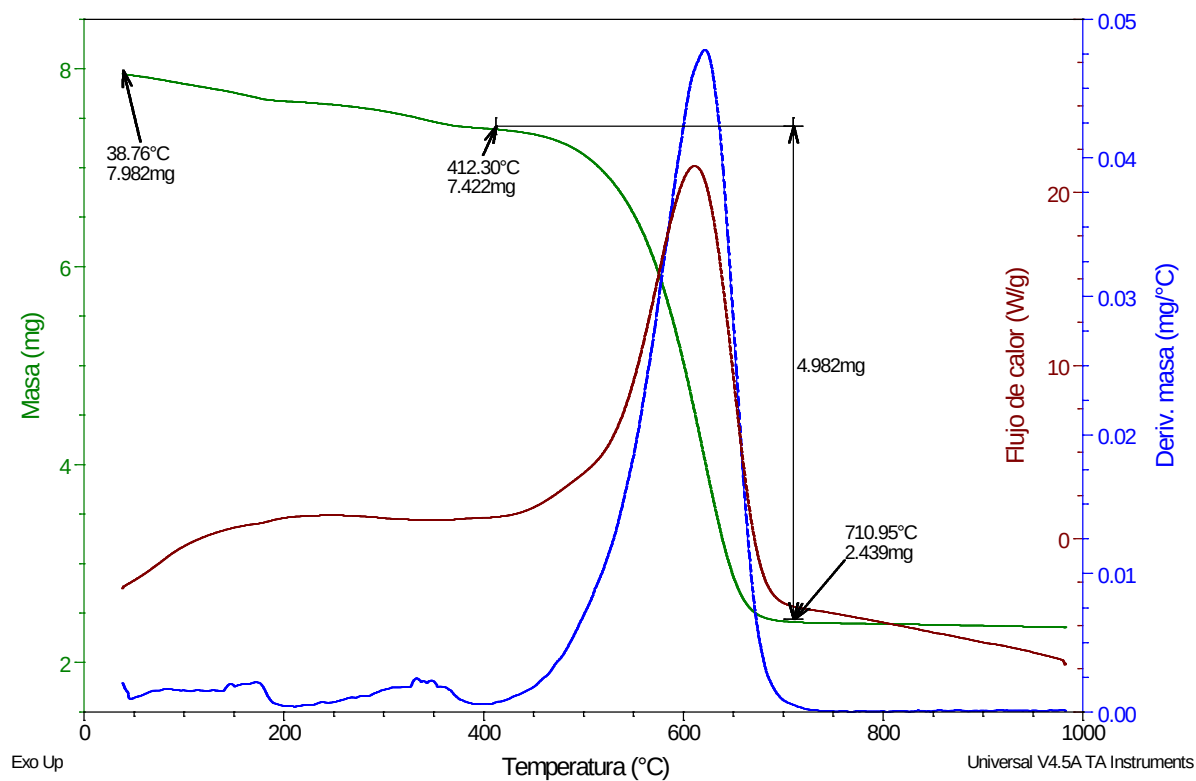


Figura 43. CDB-ATG del sólido HT50 con Ru después de reacción en flujo de aire.

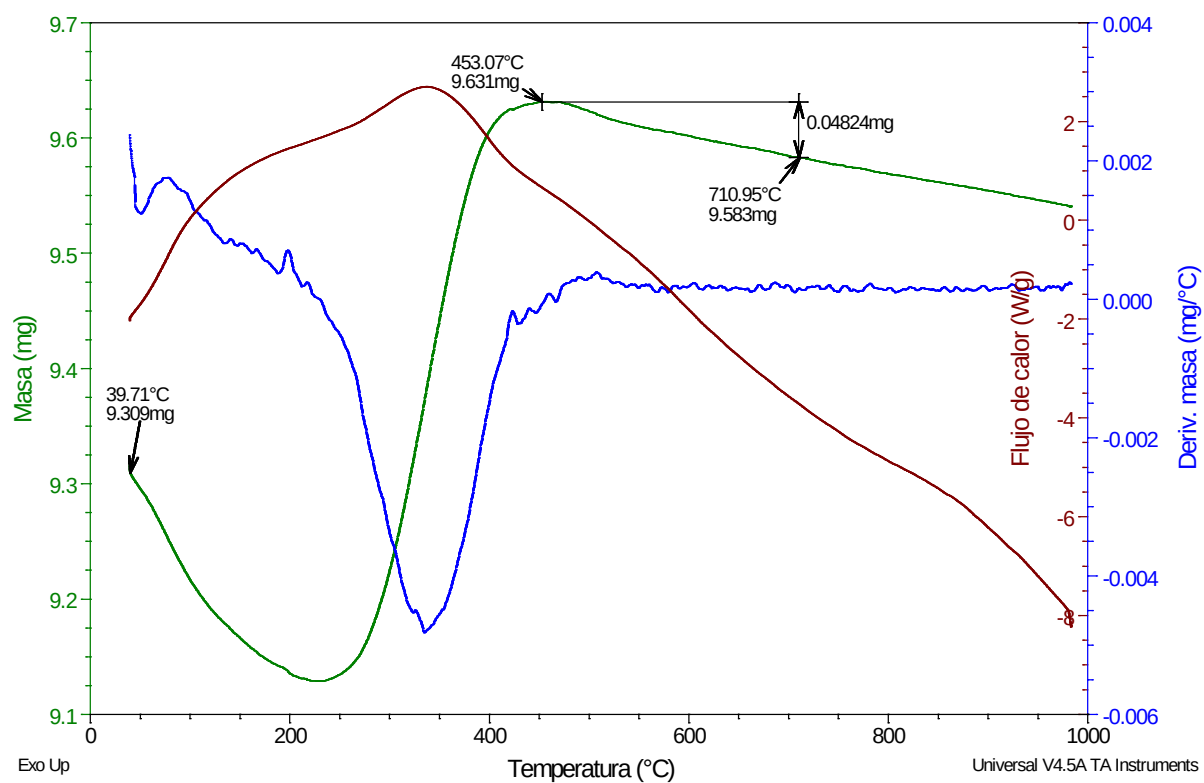


Figura 44. CDB-ATG del sólido $\text{Ni}(5\%)/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ después de reacción en flujo de aire.

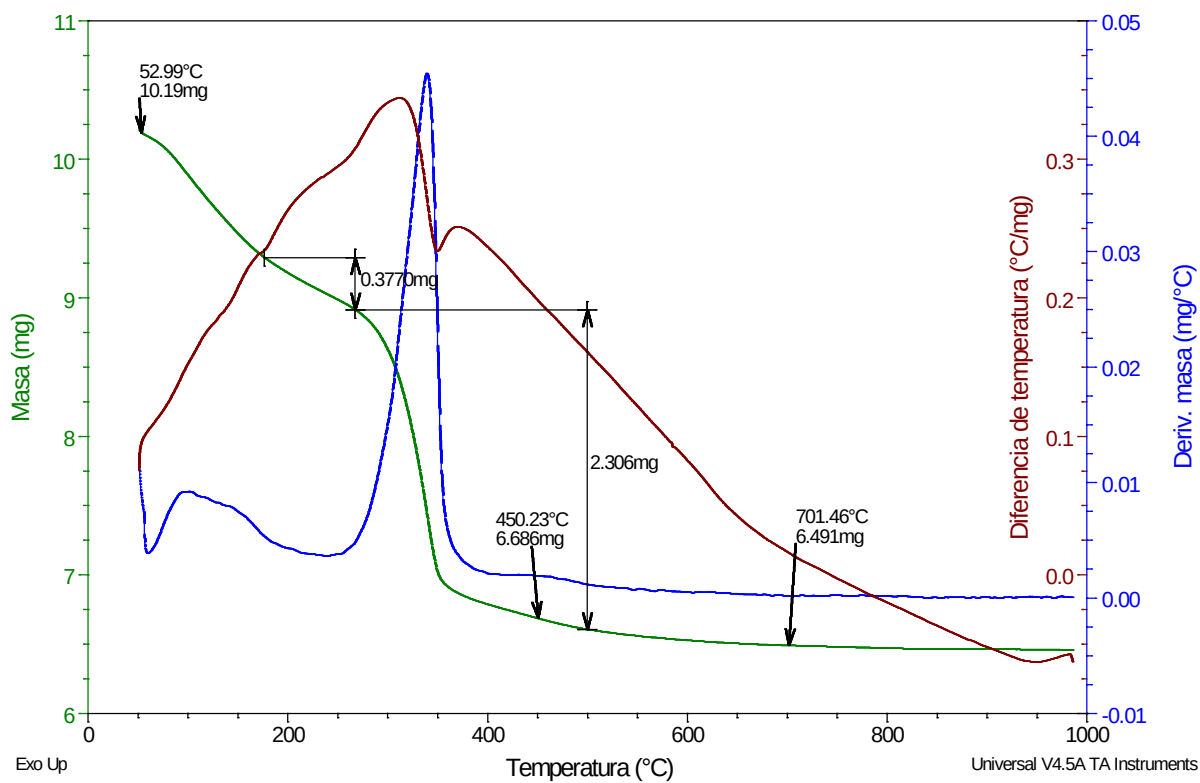


Figura 45. CDB-ATG del precursor de la espinela NiAl_2O_4 bajo flujo de aire.

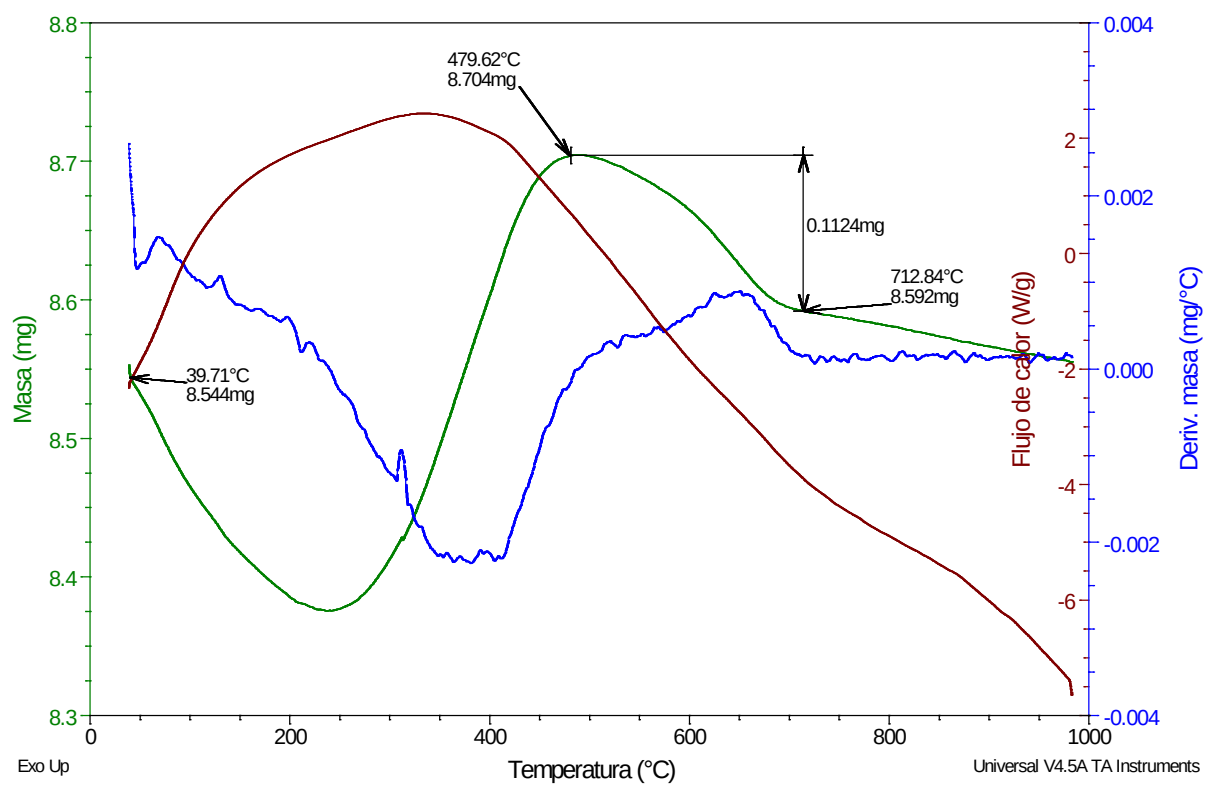


Figura 46. CDB-ATG del sólido NiAl_2O_4 después de reacción bajo flujo de aire.

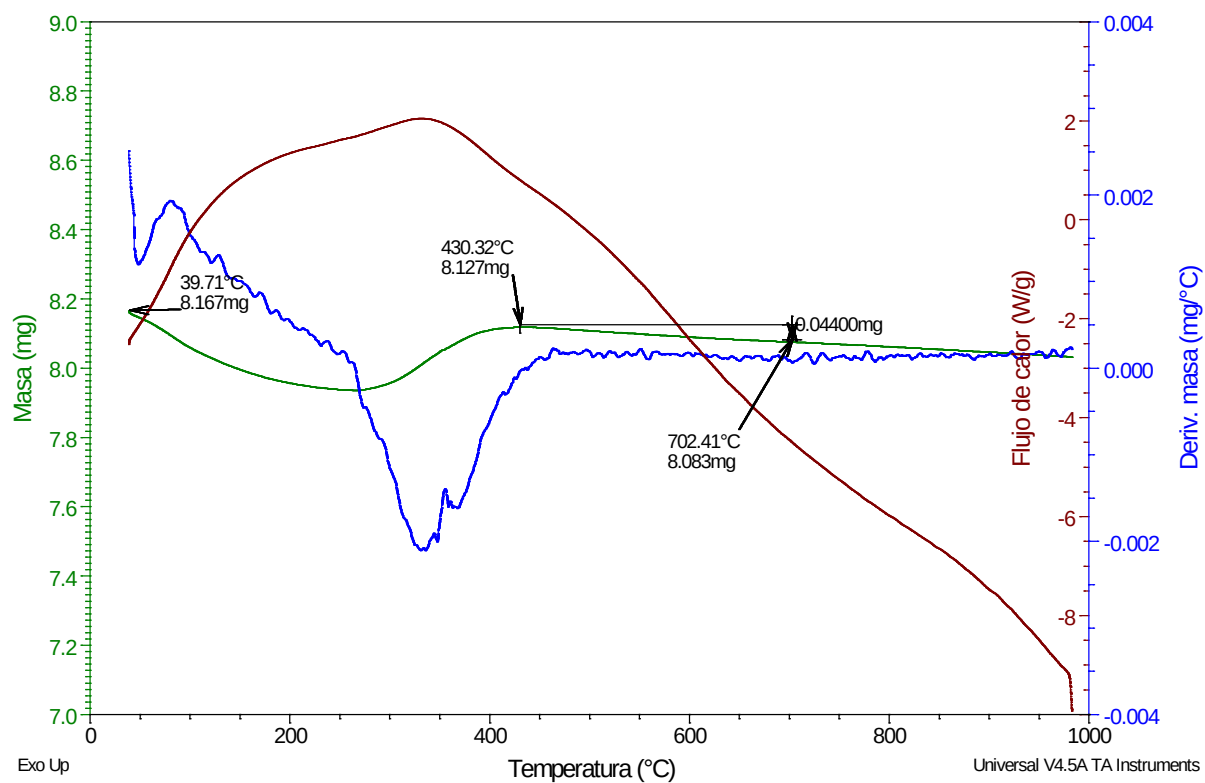


Figura 47. CDB-ATG del sólido $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$ después de reacción bajo flujo de aire.

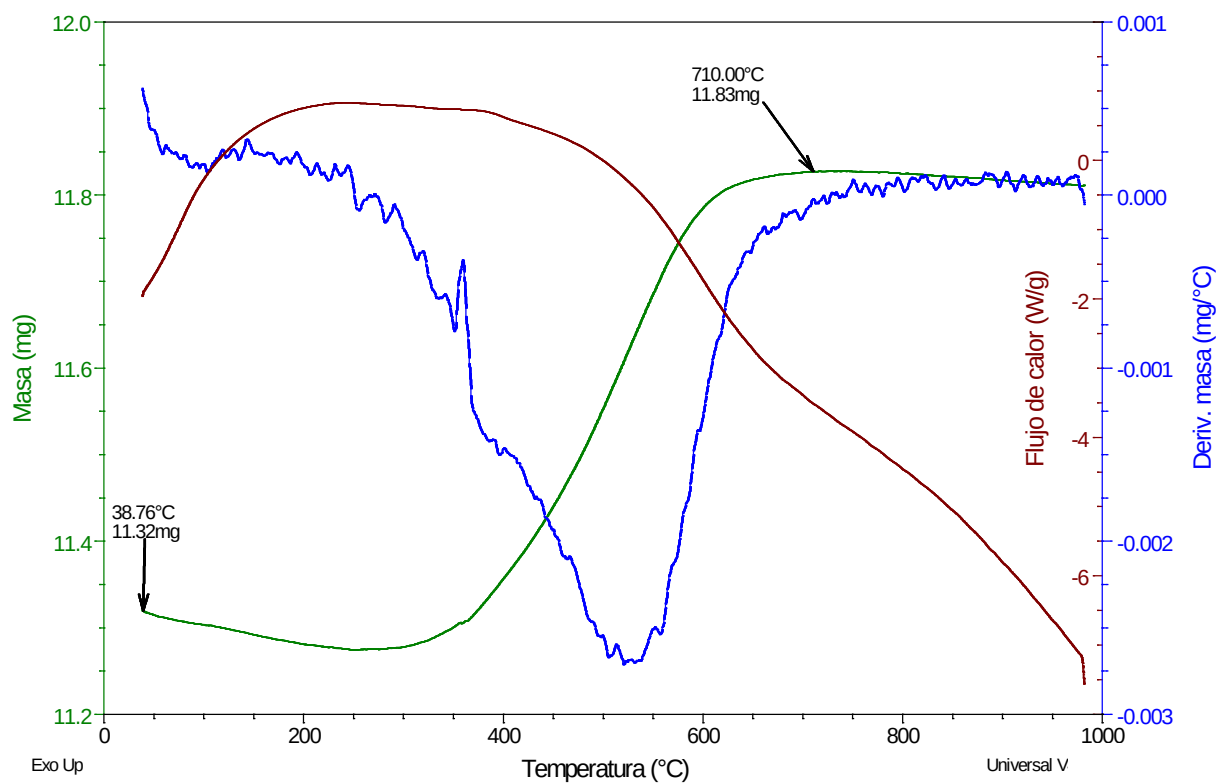


Figura 48. CDB-ATG del sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ después de reacción bajo flujo de aire.

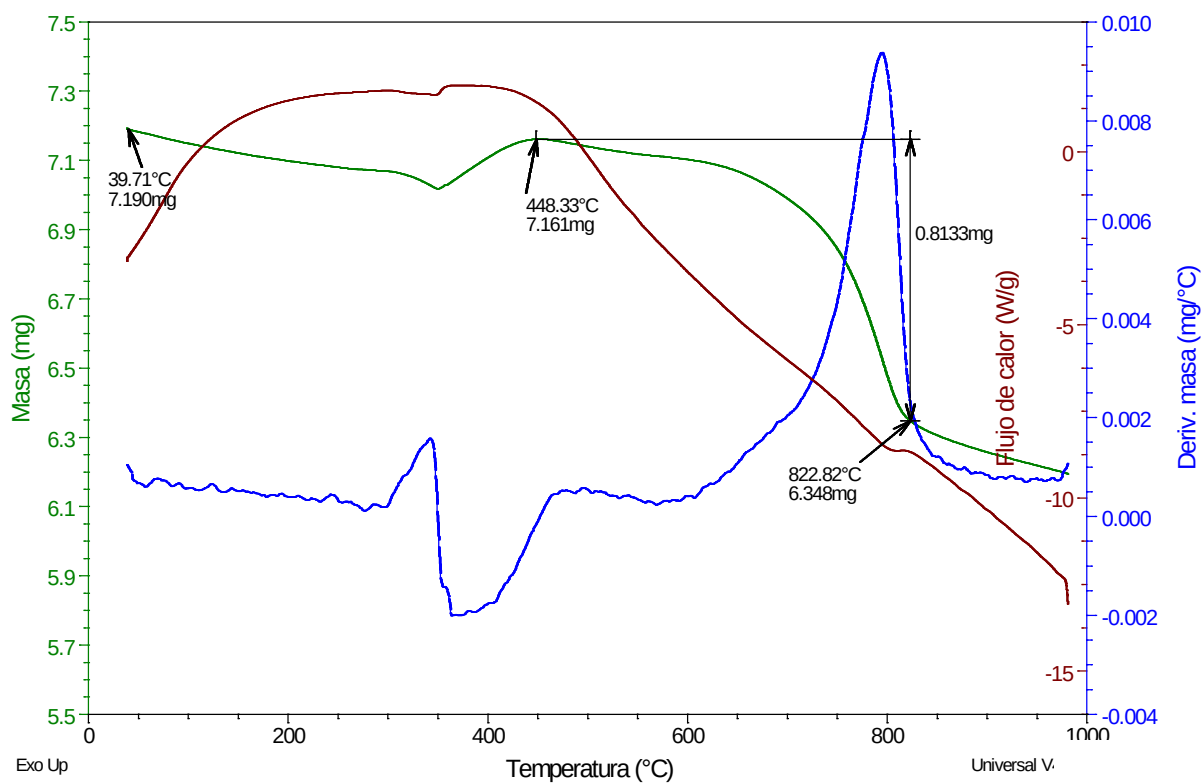


Figura 49. CDB-ATG del sólido La_2NiO_4 después de reacción bajo flujo de aire.

A.3. Isotermas de adsorción-desorción y distribución de tamaños de poro BJH

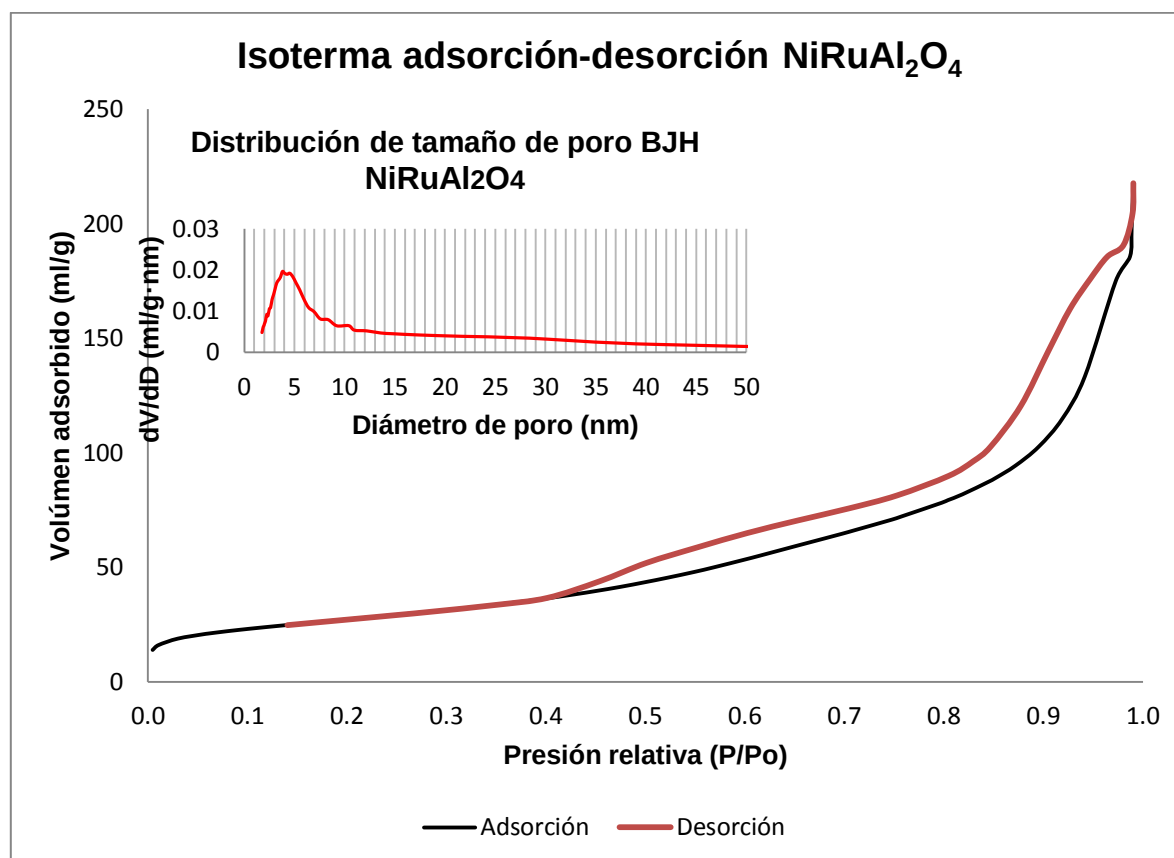


Figura 50. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo espinela $\text{NiRuAl}_2\text{O}_4$.

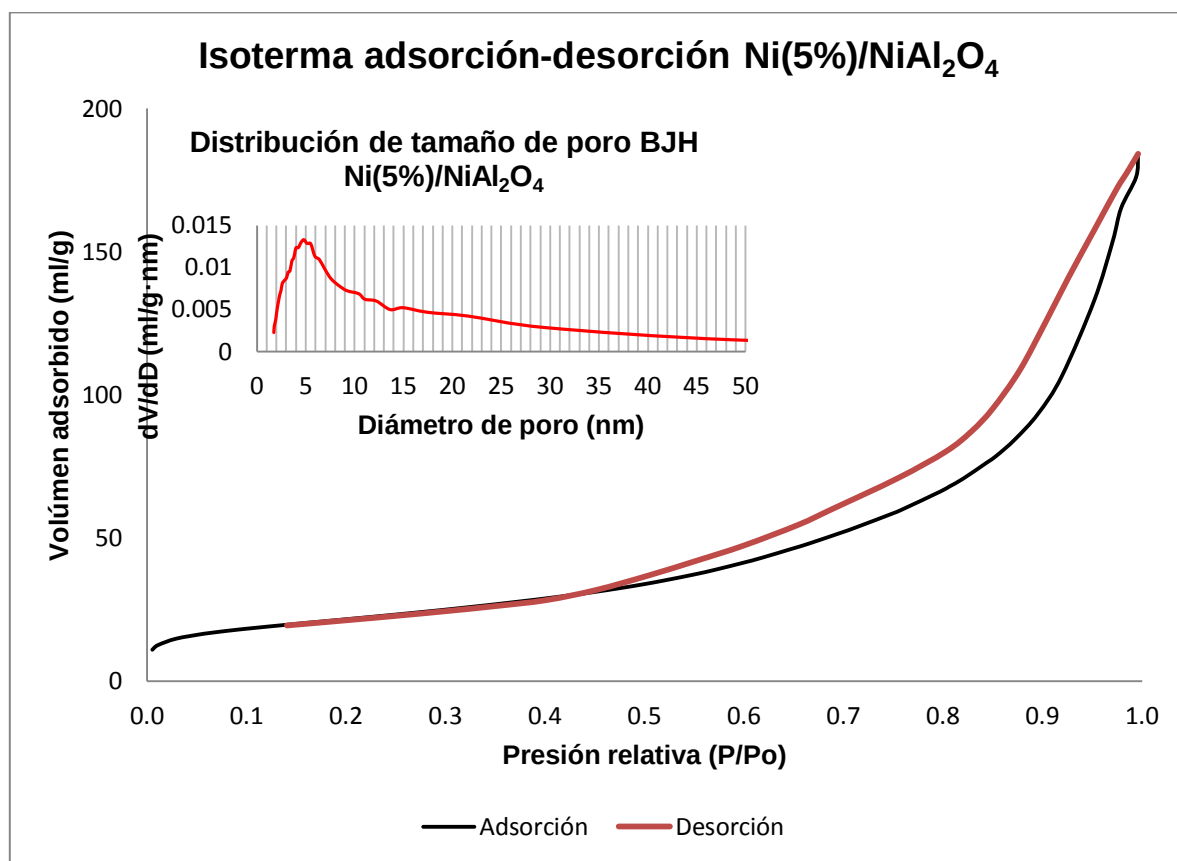


Figura 51. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo espinela Ni(5%)/NiAl₂O₄.

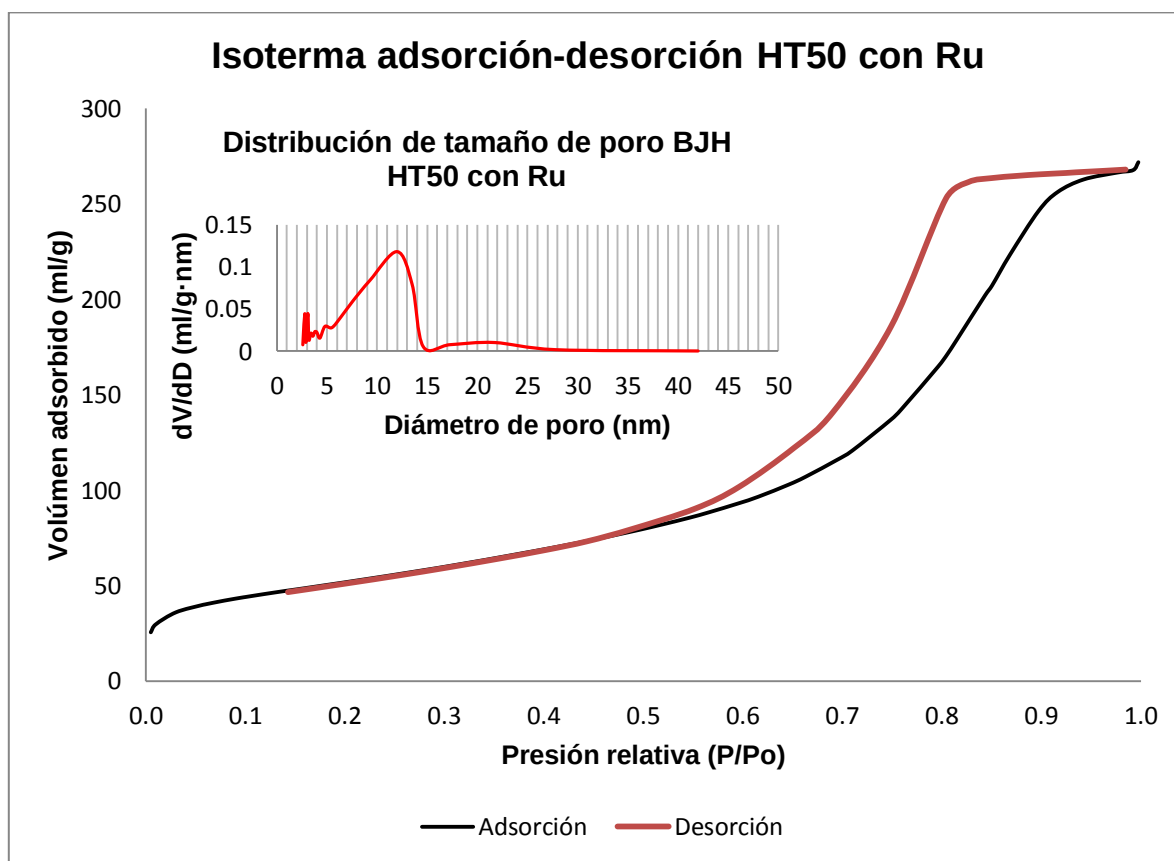


Figura 52. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo hidrotalcita HT50 con Ru.

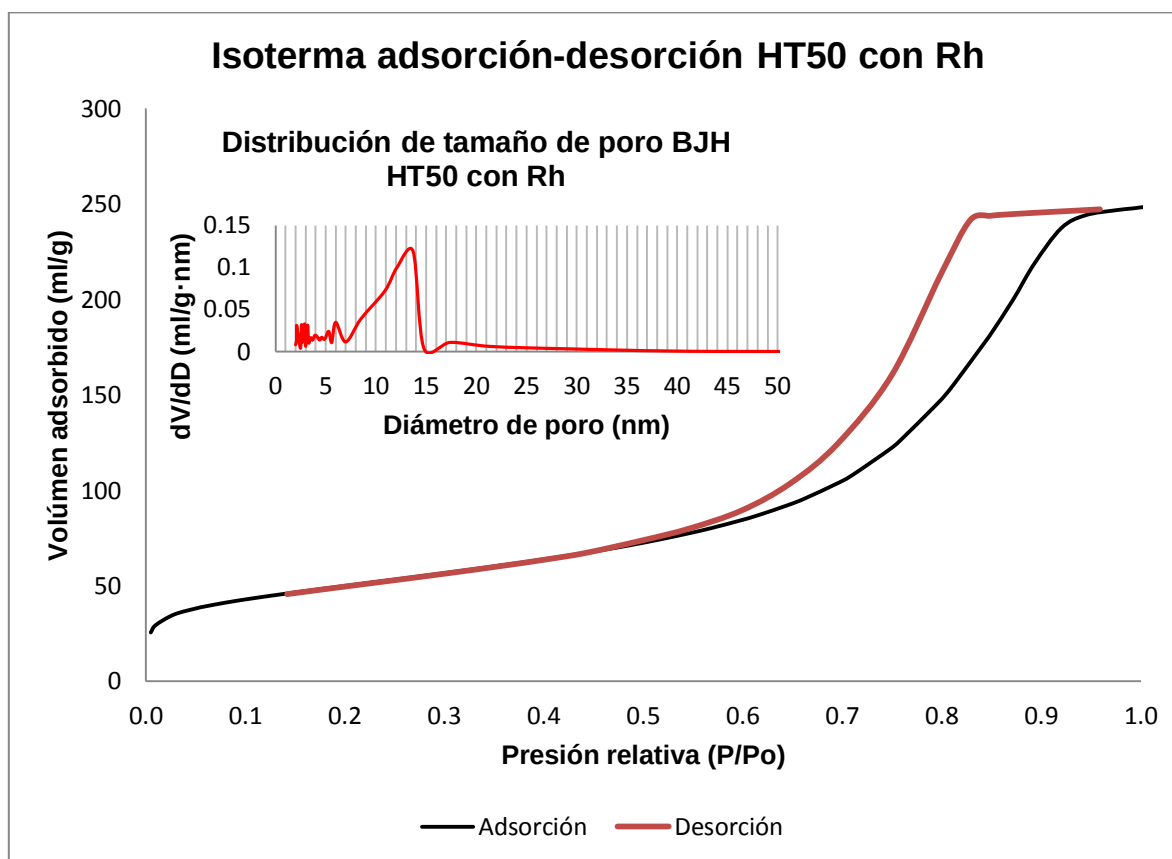


Figura 53. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo hidrotalcita HT50 con Rh

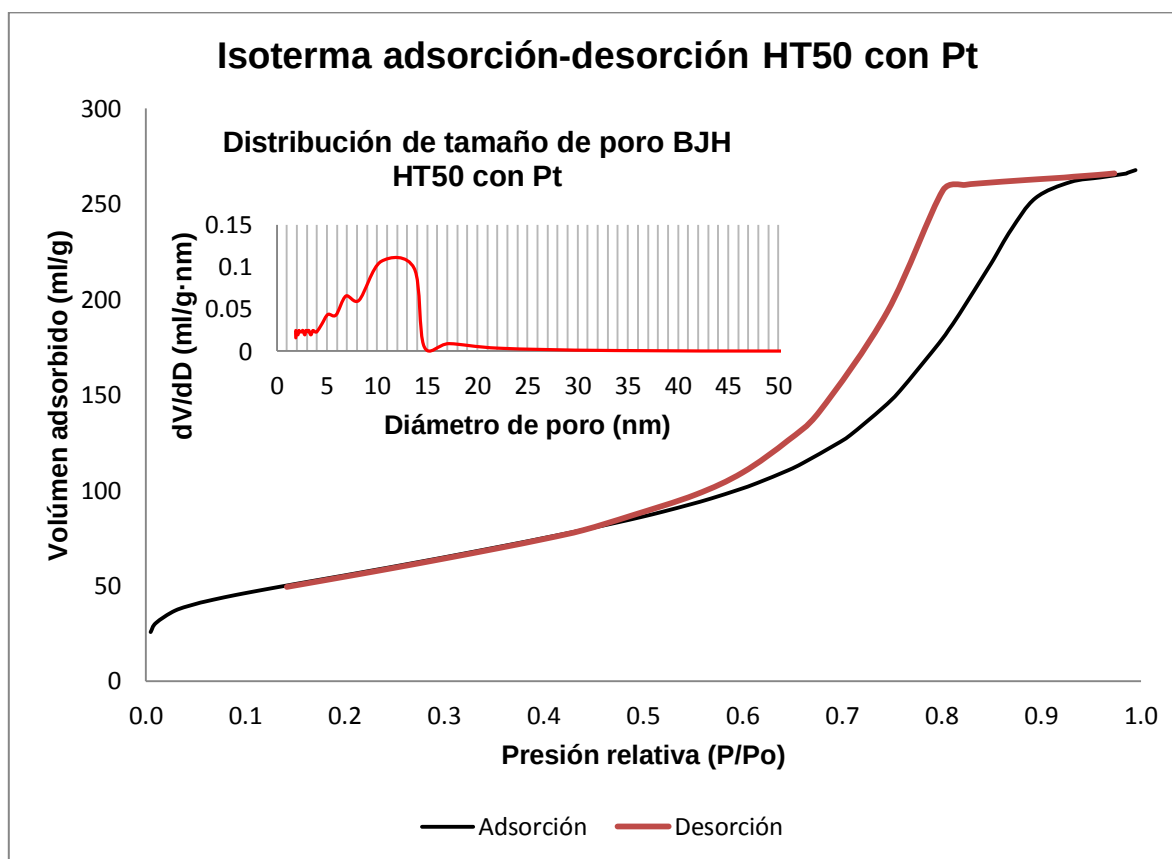


Figura 54. Isoterma de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro del sólido tipo hidrotalcita HT50 con Rh

A.4. Curva de calibración de la bomba HPLC

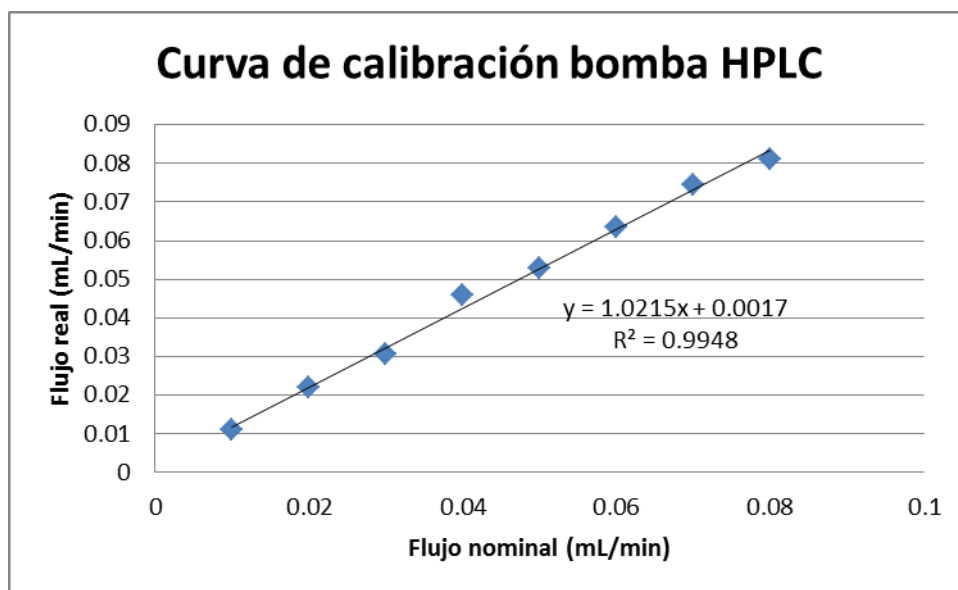


Figura 55. Curva de calibración de la bomba HPLC para un flujo de agua a 23°C

$$\rho_{\text{agua}, 23^\circ\text{C}} = 0,997538 \text{ g/mL}$$

A.5. Difractograma del sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ después de reacción

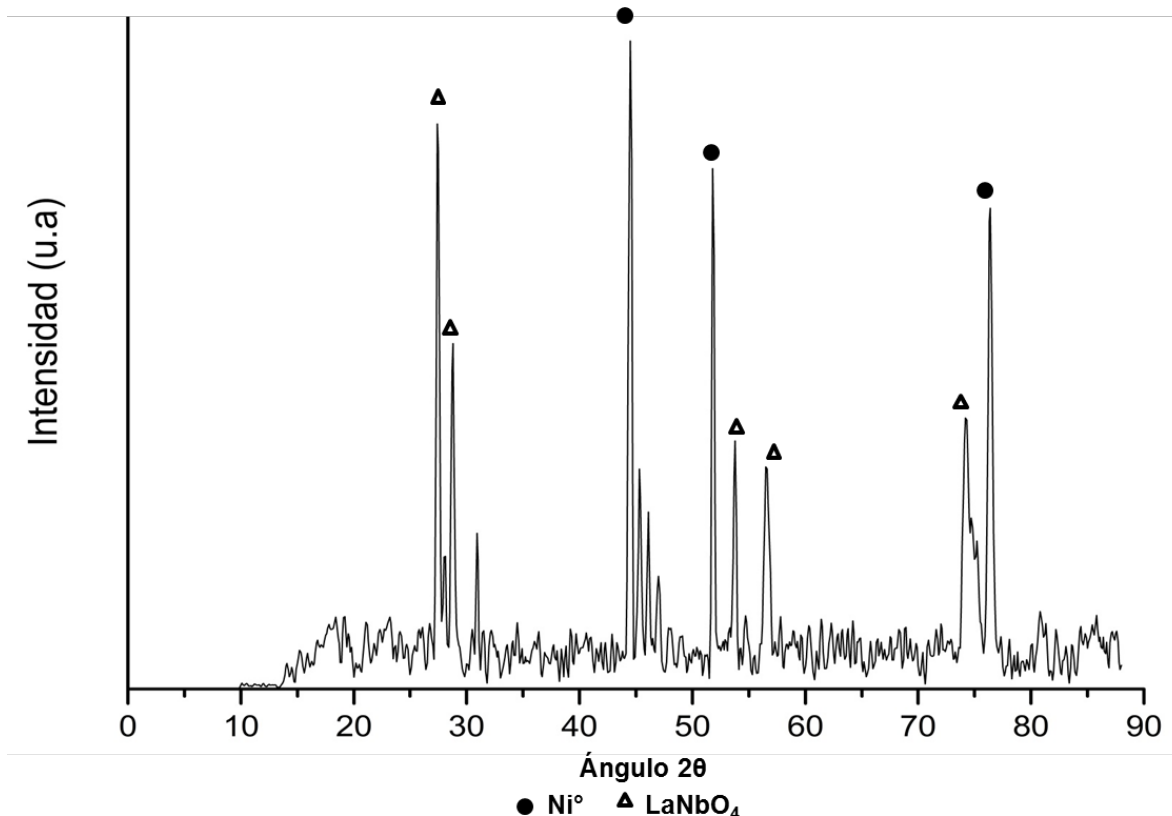


Figura 56. Difractograma del sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ después de reacción bajo flujo de hidrógeno.

Después de utilizar el sólido $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ en la reacción de reformado con vapor de agua, se realizó un análisis de DRX para determinar si hubo cambios estructurales en dicho sólido, luego del tratamiento de reducción para activar el catalizador. Los resultados del análisis se muestran en la figura 56. Si comparamos éste difractograma con el difractograma obtenido para el sólido calcinado correspondiente (Figura 21), se pone en evidencia la diferencia de las fases presentes entre ambos. Mientras que en el difractograma del sólido calcinado se observa una mezcla de distintas fases, para el caso del sólido después de reacción las fases principales son LaNbO_4 y Ni^0 . La

intensidad de los picos en los ángulos de difracción 2θ característicos de la fase Ni° en el difractograma, nos permite descartar la hipótesis de que el bajo desempeño catalítico del catalizador $\text{La}_3\text{NbNiO}_7$ se deba a que la estructura de éste sólido no se había sido destruida por completo después de su activación con hidrógeno a 700°C y que no se había liberado suficiente Ni ; por lo que es necesario realizar un análisis de microscopía electrónica de transmisión para determinar si hubo sinterización del Ni .