

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA REFORMACIÓN DE METANO CON O₂ Y CO₂ EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS TIPO PEROVSKITA PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Bra. Becerra Z., Norymar J.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA REFORMACIÓN DE METANO CON O₂ Y CO₂ EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS TIPO PEROVSKITA PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

TUTORES ACADÉMICOS:

Prof. Luis García

Profa. Adriana García

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Bra. Becerra Z., Norymar J.
para optar al Título
de Ingeniero Químico

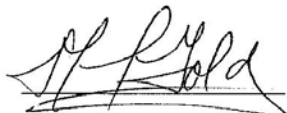
Caracas, 2008

Caracas, Octubre de 2008

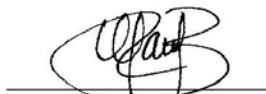
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Norymar J. Becerra Z., titulado:

**“ESTUDIO DE LA REFORMACIÓN DE METANO CON O_2 Y CO_2
EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS TIPO PEROVSKITA
PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS”**

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


Profa. Mireya de Goldwasser
Jurado


Prof. Francisco Yáñez
Jurado


Prof. Luis García
Tutor Académico


Profa. Adriana García
Tutora Académica



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“Estudio de la Reformación de Metano con O_2 y CO_2 Empleando Catalizadores Estructurados Tipo Perovskita para la Obtención de Gas de Síntesis”** realizado por la Bachillera **Norymar J. Becerra Z.**, bajo la tutoría de los Profesores Adriana L. García L. y Luis V. García B. de la Escuela de Ingeniería Química, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque el trabajo contribuye de manera significativa a la creación de conocimiento en el área de catalizadores estructurados metálicos para la reformación combinada de metano para la producción de gas de síntesis, orientados a minimizar los problemas de transferencia de calor y masa. Adicionalmente, por la excelente presentación, por la elevada calidad y nivel de su contenido.

Dado en Caracas a los diecisiete días del mes de Octubre de 2008

Profesora Mireya Rincón de Goldwasser
Jurado

Profesor Francisco E. Yáñez Gómez
Jurado

Profesora Adriana L. García L.
Tutora

Profesor Luis V. García B.
Tutor

Dedicado a

Todos aquellos que tienen:

Un espíritu emprendedor

Una sabia paciencia

Un corazón valiente

Una mente fuerte

Un alma honesta



AGRADECIMIENTOS

A Dios, simplemente por permitirme estar aquí disfrutando de este gran logro.

A mis padres, que incondicionalmente han estado allí en los buenos y malos momentos rodeándome de amor. A mi mami Nory Zerpa, que con su cariño me han enseñado a ser paciente y a entender que todo llega en el momento perfecto. A mi papi José G. Becerra, que con sus palabras llenas de juegos y valentía me han guiado para tomar decisiones acertadas.

A mi amor Carlos Orbegozo, por estar siempre allí brindándome un apoyo único, y el amor y cariño que me reconfortan el alma.

A mi hermano Julio, por estar siempre pendiente de mí, regalándome día a día un cariño impregnado de calidez.

A mis tutores, gracias infinitas por su apoyo y los conocimientos transmitidos. Luis García ejemplo de perseverancia y superación, más que un profesor un amigo con quien aprendí mucho no solo a nivel profesional sino personal. Adriana García tutora y amiga que con su espíritu fresco y emprendedor me permitió ratificar que “Querer es Poder”. GRACIAS tutores, ustedes son únicos y especiales.

A Ini y Estefanía, mis amigas y compañeras de trabajo, juntas logramos vencer barreras y encendimos luces. Formamos un buen equipo que supo llegar a la meta.

A los muchachos, Andru, Miguel, Luis Arturo, Estefan y Albert, que hicieron que los días en el laboratorio fuesen más cortos y con sus fuerzas permitieron culminar este proyecto.

Al señor Jorge Durán y el señor Armando, que nos brindaron apoyo técnico e ideas para resolver problemas.

A Glevys Sanabria, Farid y Harold, que con su colaboración permitieron la alimentación de corriente constante a nuestro sistema.

Al grupo de trabajo del laboratorio #152 de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, por prestarnos las instalaciones de su laboratorio, en especial a Maritza, Issarly, Juan y las profesoras Josefina Scott y Mireya de Goldwasser.

A la profesora Mireya de Goldwasser, excelente persona que siempre nos ofreció su ayuda incondicional.

A mis amigos que compartieron retos a mi lado durante la carrera, Carlos Orbegozo, Flavio Marín, Claudia Garbán y Carina De Sousa.

Al Centro de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la UCV que dio el financiamiento para llevar a cabo esta investigación, bajo el proyecto PG-08-00-6607-2006.

A los centros de Microscopía Electrónica del Instituto de Geología y Minas (INGEOMIN) y de la Escuela de Ingeniería Metalurgia de la UCV.

A la Comisión de Mesa del Rectorado de la Universidad Central de Venezuela, por su aporte para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Central de Venezuela, en especial a la Escuela de Ingeniería Química y sus profesores, que fueron pilares fundamentales en mi formación como Ingeniera.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron para poder terminar exitosamente esta investigación.

GRACIAS A TODOS POR TODO...

Becerra Z., Norymar J.

**ESTUDIO DE LA REFORMACIÓN DE METANO CON O₂ Y CO₂
EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS TIPO PEROVSKITA
PARA LA OBTENCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS**

**Tutores Académicos: Prof. Luis García, Profa. Adriana García. Tesis. Caracas,
UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 174 p.**

Palabras Claves: Reformación Combinada, Catalizadores Estructurados, Perovskita,
Gas de Síntesis.

Resumen. Venezuela es el octavo país en el mundo con mayores reservas de gas natural, y una de las formas de aprovechar este gas y valorizarlo, es mediante la reformación de metano para producir gas de síntesis. Se han desarrollado investigaciones para estudiar los tipos de reformación de metano y mejorar la actividad de diversos catalizadores. Entre los resultados obtenidos, la reformación combinada con CO₂ y O₂ resulta atractiva porque se logra una compensación térmica al combinar reacciones exotérmicas con reacciones endotérmicas. El propósito de este Trabajo Especial de Grado es estudiar la reformación de metano combinando O₂ y CO₂ como co-reactantes, para la obtención de gas de síntesis, empleando catalizadores a base de óxidos tipo perovskita soportados en estructuras metálicas. Para llevar a cabo el estudio, se hizo el diseño, montaje y puesta a punto de un sistema integral de flujo, donde se evaluaron los catalizadores preparados a partir de los óxidos tipo perovskita La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O₃ y La_xCa_{1-x}NiO₃ en forma de polvo y estructurados. Las pruebas se llevaron a cabo a 750°C y una relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂ igual a 4/1/2. Entre los principales resultados se obtuvo que el mejor precursor catalítico fue el óxido LaNiO₃ estructurado, con conversión de CH₄ de 88% y relación molar H₂/CO de 1,9. Durante esta investigación se evidenció la influencia positiva que tienen las estructuras metálicas como soporte de los sólidos evaluados, en la actividad catalítica de la reformación combinada de metano con CO₂ y O₂.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
INDICE DE FIGURAS.....	xvi
INTRODUCCIÓN	20
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	22
I.1.- Planteamiento del Problema.....	22
I.2.- Objetivos	24
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	25
II.1.- Gas Natural.....	25
II.1.1- Tecnología de conversión de gas a líquidos (GTL)	28
II.2.- Conversión del metano.....	29
II.2.1.- Conversión Térmica	30
II.2.2.- Conversión Directa.....	30
II.2.3.- Conversión Indirecta	30
II.3.- Procesos catalíticos utilizados para obtener gas de síntesis mediante la reformación de metano.....	31
II.3.1.-Reformación con Vapor de Agua (SRM).....	31
II.3.2.-Oxidación Parcial de Metano (POM).....	33
II.3.3.- Reformación Seca de Metano con Dióxido de Carbono	34
II.3.4.-Reformación Combinada de Metano con O ₂ y CO ₂	35
II.4.- Pervovskitas	41
II.4.1.-Estructura de las perovskitas.....	42
II.4.2.-Aspectos estequiométricos	43
II.4.3.-Propiedades de las perovskitas.....	45
II.4.4.-Métodos de síntesis de perovskitas	46
II.4.5.- Empleo de óxidos tipo perovskita en la reformación combinada de metano con O ₂ y CO ₂	48

II.5.- Soportes estructurados	50
II.5.1- Monolitos metálicos	51
II.5.2- Deposición de catalizadores sobre monolitos metálicos.....	52
II.5.3- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos	54
II.5.4- Empaques comerciales	56
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	59
III.1.- Diseño, montaje y puesta en marcha del sistema de reacción y análisis	59
III.1.1.-Diseño del sistema de reacción y análisis.....	59
III.1.2.- Montaje del sistema de reacción y análisis.....	60
III.1.3.- Calibración de equipos.....	61
III.1.4.- Validación del sistema.....	63
III.2.- Determinación de las conversiones de equilibrio	63
III.3.- Síntesis y preparación de los catalizadores estructurados	65
III.3.1.- Elaboración de estructuras metálicas	65
III.3.2.- Recubrimiento de estructuras con los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	66
III.3.3.- Síntesis de los catalizadores LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$	66
III.4.- Caracterización de los catalizadores	69
III.4.1-Espectroscopía Infrarroja (IR)	69
III.4.2- Difracción de Rayos X (DRX).....	69
III.4.3- Área Superficial	70
III.4.4- Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	71
III.4.5- Microscopía Electrónica	71
III.4.6- Microscopía Óptica.....	72
III.5.- Fase de Reacción	72
III.5.1. Pre-tratamiento de las perovskitas	72
III.5.2. Reacción de reformación combinada de metano con O_2 y CO_2	73
III.5.2.1 Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades	74
CAPITULO IV: PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	76
IV.1.- Montaje y puesta a punto del sistema de reacción y análisis.....	76

IV.1.1. Diseño del sistema de reacción y análisis	76
IV.1.2. Montaje del sistema de reacción y análisis	82
IV.1.3. Calibración de equipos.....	88
IV.1.4. Validación del sistema de reacción y análisis.....	89
IV.2.- Determinación de las conversiones de equilibrio en la reformación combinada de metano.....	90
IV.3.- Preparación y caracterización de catalizadores estructurados a base de óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	97
IV.3.1. Caracterización de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	97
IV.3.2. Preparación de los catalizadores estructurados.....	102
IV.4.-Evaluación de la actividad catalítica de los óxidos $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	107
IV.4.1. Comparación de los polvos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	108
IV.4.2. Comparación del óxido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ en forma de polvo y en estructura	112
IV.5.- Síntesis y caracterización de catalizadores a base de óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	114
IV.5.1. Caracterización de los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	114
IV.5.2. Síntesis de los catalizadores estructurados de LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	122
IV.6.- Determinación de las condiciones óptimas de reacción	126
IV.6.1. Barrido de temperatura	127
IV.6.2. Barrido de relación molar de metano- dióxido de carbono (CH_4/CO_2).	129
IV.7.- Pruebas catalíticas de los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	135
IV.7.1. Comparación de los óxidos en polvo y soportados en estructura	135
IV.7.2. Prueba de Estabilidad.....	139
IV.8. Comparación entre la reformación combinada y la reformación con CO_2 de metano	141
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	144
V.1.- Conclusiones	144

V.2.- Recomendaciones	147
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
APÉNDICES.....	156
Apéndice A. Manual de operación del simulador PROII para emplear el reactor de Gibbs.	156
Apéndice B. Números de fichas del programa JCPDS-ICDD	160
Apéndice C. Curvas de calibración de equipos.....	161
Apéndice D. Manual del Cromatógrafo de Gases Varian 3300.....	162
Apéndice E. Curvas de Validación del simulador PROII.....	173
Apéndice F. Relaciones Molares H_2/CO y H_2/CH_4 en el equilibrio.	174

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Pág.
Tabla N° 1. Composición del Gas Natural en diferentes regiones de Venezuela.....	26
Tabla N° 2. Métodos de síntesis de perovskitas	46
Tabla N° 3. Empaques estructurados metálicos.....	57
Tabla N° 4. Composición de la mezcla patrón	62
Tabla N° 5. Condiciones de operación del Cromatógrafo de Gases Varian 3300.....	62
Tabla N° 6. Técnicas fisicoquímicas para la caracterización de los catalizadores	69
Tabla N° 7. Características de los Difractómetros empleados en las pruebas de DRX.....	70
Tabla N° 8. Factores de respuesta para el cromatógrafo de gases	89
Tabla N° 9. Resultados de la Validación	90
Tabla N° 10. Comparación de resultados de PROII con estudios anteriores.....	91
Tabla N° 11. Análisis del residuo obtenido después del barrido de relación molar CH ₄ /CO ₂	96
Tabla N° 12. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos tipo perovskita La _x Sr _{1-x} Fe _y Co _{1-y} O ₃	98
Tabla N° 13. Área Superficial de los óxidos La _x Sr _{1-x} Fe _y Co _{1-y} O ₃	102
Tabla N° 14. Análisis Químico de la Malla de Acero Inoxidable 316	104
Tabla N° 15. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos sintetizados tipo perovskita	114
Tabla N° 16. Análisis Químico puntual de la superficie de la estructura de FeCrAlloy®124	
Tabla N° 17. Influencia de la temperatura en la reformación combinada de CH ₄ con CO ₂ y O ₂	129
Tabla N° 18. Influencia de la relación molar CH ₄ /CO ₂ en la reformación combinada de CH ₄ con CO ₂ y O ₂	130
Tabla N° 19. Análisis del carbón obtenido después del barrido de relación molar CH ₄ /CO ₂	131
Tabla N° 20. Reacciones en la reformación combinada de CH ₄ con CO ₂ y O ₂	132

Tabla N° 21. Posibles escenarios de reacción en la reformación combinada de CH ₄ con CO ₂ y O ₂	133
Tabla N° 22. Resultados de la comparación de los polvos de LaNiO ₃ y La _{0,8} Ca _{0,2} NiO ₃ ...	136
Tabla N° 23. Resultados de la evaluación catalítica del óxido LaNiO ₃	138
Tabla N° 24. Resultados de la comparación entre la reformación combinada y la reformación con CO ₂	142
Tabla N° 25. Ecuaciones de las curvas de calibración de los controladores de flujo másico y de retámetro de H ₂	161

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
Figura N° 1. Esquema del proceso GTL.....	29
Figura N° 2. Diagrama de bloques de la reformación de metano con vapor.....	32
Figura N° 3. Estructura ideal de la perovskita ABX_3	42
Figura N° 4. Modelo de formación de un monolito tipo espiral.....	51
Figura N° 5. Micrografía SEM de los <i>whiskers</i> de alúmina producida sobre una superficie de FeCrAlloy® por calcinación a 900°C y 22 horas.....	53
Figura N° 6. Recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio.	53
Figura N° 7. Esquema del sistema de reacción y análisis para la reformación de metano ubicado en el laboratorio #152 de la Escuela de Química de la UCV.....	60
Figura N° 8. Estructuras: (a) empaque Mellapak® de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal.....	65
Figura N° 9. Síntesis de los óxidos tipo perovskita en polvo y sobre estructura.....	68
Figura N° 10. Diagrama del sistema de reacción y análisis	77
Figura N° 11. Banco de Gases.....	82
Figura N° 12. Controladores de flujo másico	83
Figura N° 13. (a) Panel de válvulas. (b) Mezclador 1. (c) Mezclador 2.....	84
Figura N° 14. Sección de reacción. (a) Hornos. (b) Controladores de temperatura	85
Figura N° 15. Reactor	85
Figura N° 16. Sistema de enfriamiento y recolección de agua.....	86
Figura N° 17. Sistema de Análisis.....	87
Figura N° 18. Sistema de reacción y análisis. (a) Vista lateral. (b) Vista trasera.....	87
Figura N° 19. Zona isotérmica de los hornos	88
Figura N° 20. Conversión de Metano en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2	93
Figura N° 21. Conversión de Dióxido de Carbono en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2	94

Figura N° 22. Patrones de difracción de rayos X de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ frescos.....	99
Figura N° 23. Curvas de intensidad en función de la temperatura para los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	100
Figura N° 24. Disco corrugado. (a) Vista frontal. (b) Vista lateral	103
Figura N° 25. Fotografía con 10 X de aumento. a) Malla virgen. b) Malla tratada con ácido	104
Figura N° 26. Malla de acero inoxidable 316 usada para elaborar los discos a 20kV. a) Virgen 500X b) Con tratamiento ácido 500X	105
Figura N° 27. Óxido $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ a 20kV. (a) Polvo a 800X. (b) Soportado sobre la llama de acero inoxidable a 100X. (c) Aumento de (b) a 500X.....	106
Figura N° 28. Variación de la conversión de metano en función del tiempo para los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	109
Figura N° 29. Variación de la conversión de dióxido de carbono en función del tiempo para los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$	109
Figura N° 30. Patrones de difracción de rayos X de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ en estado reducido y después de reacción.	111
Figura N° 31. Comparación de las conversiones de CH_4 y CO_2 para el catalizador $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ en forma de polvo y estructura	113
Figura N° 32. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas frescas LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	116
Figura N° 33. Patrón de difracción de rayos X de la perovskita LaNiO_3 después de reducción	117
Figura N° 34. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ después de reacción	118
Figura N° 35. Curvas de intensidad en función de la temperatura para los sólidos sintetizados LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	119
Figura N° 36. Micrografía del óxido tipo perovskita LaNiO_3 a 12kV. (a) Fresca a 2000X. (b) Después de reacción a 3000X.....	120

Figura N° 37. Micrografía del óxido tipo perovskita LaNiO_3 sobre la malla de acero inoxidable a 12kV. (a) Fresca a 100X. (b) Después de reacción a 100X. (c) Aumento de (b) a 3000X. . (d) Aumento de (b) a 6000X.....	121
Figura N° 38. Superficie de la estructura de $\text{FeCrAlloy}^{\text{®}}$ a 20 kV. (a) Virgen, 500X.(b) Después del tratamiento térmico, 500X. (c) Aumento en 8000X de b. (d) Aumento en 20000X de b	123
Figura N° 39. Discos metálicos recubiertos con el óxido LaNiO_3 a 12 kV.....	125
Figura N° 40. Efecto de la temperatura sobre la conversión de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO	128
Figura N° 41. Efecto de la relación molar de alimentación CH_4/CO_2 sobre la conversión de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO	130
Figura N° 42. Conversiones de CH_4 y CO_2 para los óxido LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ en forma de polvo.....	135
Figura N° 43. Conversiones de CH_4 y CO_2 para el óxido LaNiO_3	137
Figura N° 44. Conversiones de CH_4 y CO_2 para el óxido LaNiO_3 en la prueba de estabilidad.....	139
Figura N° 45. Relación Molar H_2/CO para el óxido LaNiO_3 en la prueba de estabilidad.	140
Figura N° 46. Conversiones de CH_4 y CO_2 en la reformación combinada y la reformación con CO_2	141
Figura N° 47. Tapas del tope del cromatógrafo.....	162
Figura N° 48. Conexión de gas de arrastre en el cromatógrafo.....	162
Figura N° 49. Sistema de válvulas del cilindro de Argón	163
Figura N° 50. Salidas de los puertos de A y B del detector.....	164
Figura N° 51. (a) Perilla para fijar el flujo en la columna A. (b) Válvula micrométrica. (c) Burbujometro	164
Figura N° 52. Suiche de encendido y apagado del cromatógrafo.....	165
Figura N° 53. (a) Panel de Control del GC. (b) Ventilador del GC	166
Figura N° 54. Suiche de la temperatura límite del filamento del TCD	167
Figura N° 55. Válvula de inyección	169
Figura N° 56. Relación Molar H_2/CO en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2	174

Figura N° 57. Relación Molar CH_4/H_2 en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2	174
--	-----

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la demanda mundial de energía ha ido en aumento, producto del crecimiento económico y demográfico. Siendo la principal fuente de energía, los combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural. El uso de estos combustibles trae consigo emisiones de gases como el dióxido de carbono (CO_2), que contribuyen con la contaminación y el cambio climático. Por esta razón, se están buscando alternativas de combustibles amigables con el ambiente tales como el hidrógeno y los hidrocarburos sintéticos. Una de las alternativas propuestas es la reformación de metano para obtener gas de síntesis, el cual es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. El gas de síntesis se emplea como materia prima del proceso Fischer-Tröpsch para la producción de hidrocarburos sintéticos de alta calidad, así como para la obtención de metanol y como fuente alterna para la producción de hidrógeno.

Para reformar el metano existen diferentes vías, una de ellas es la reformación combinada con oxígeno y dióxido de carbono, la cual a pesar de que aún no se lleva a cabo a escala industrial, representa una opción viable porque implica la combinación de reacciones exotérmicas con reacciones endotérmicas con el propósito de lograr una compensación energética. Entre los precursores catalíticos empleados en la reformación de metano, se encuentran los óxidos tipo perovskita, los cuales presentan alta dispersión de partículas metálicas al ser reducidos, proporcionándole un buen desempeño catalítico.

En las Escuelas de Química e Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela se están desarrollando líneas de investigación orientadas al estudio de los diferentes tipos de reformación de metano y la síntesis de precursores catalíticos en forma de polvo y estructurados que permitan mejorar el rendimiento hacia la producción de gas de síntesis. La preparación de los precursores catalíticos estructurados consiste en la síntesis de óxidos tipo perovskita que son soportados en estructuras o monolitos metálicos, que luego son reducidos para obtener partículas metálicas dispersas, las cuales van a actuar como el catalizador. La intención de emplear los catalizadores estructurados es disminuir caídas de

presión y mejorar los procesos de transferencia de calor y masa existentes en el proceso de reformación.

El propósito de este Trabajo Especial de Grado es estudiar la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 para la producción de gas de síntesis, usando como precursores catalíticos óxidos tipo perovskita soportados en estructuras metálicas. Con ello se busca valorizar el gas natural venezolano, al obtener un producto de mayor valor agregado como lo es el gas de síntesis, y también se pretende generar resultados que contribuyan en un futuro al escalamiento a nivel industrial del proceso de reformación combinada de metano en nuestro país.

Para sustentar las bases de esta investigación se desarrolla un marco teórico, donde se despliega fundamentos referidos al gas natural, las distintas formas de reformar el metano para convertirlo en gas de síntesis, así como las características de los óxidos tipo perovskita como precursores catalíticos y las ventajas de la incorporación de monolitos metálicos en la preparación de catalizadores estructurados. Junto a estos fundamentos teóricos se citan diferentes estudios con enfoques en el área de la reformación de metano.

Una vez sentadas las bases de la investigación se elaboró la metodología experimental, en la cual se exponen los pasos seguidos para el diseño y montaje de un sistema integral de flujo, donde se llevaron a cabo las pruebas catalíticas para probar catalizadores estructurados. También se indican las técnicas empleadas para la síntesis y preparación de los óxidos $La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_3$ y $La_xCa_{1-x}NiO_3$ sobre estructuras y en forma de polvo. Además se explica cómo se determinaron las conversiones de equilibrio para la reformación combinada de metano, así como las condiciones óptimas de reacción, datos importantes para poder llevar a cabo las pruebas de comparación de los catalizadores en sus diferentes formas.

Después de desarrollar la metodología experimental, se presentan los resultados obtenidos junto a sus análisis correspondientes a cada objetivo. De igual forma se exponen las conclusiones y recomendaciones que se derivan de los resultados generados.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta la definición del problema y los objetivos que se desean alcanzar con el fin de darle solución al problema planteado.

I.1.- Planteamiento del Problema

El gas natural se presenta como una fuente de energía alternativa, que puede hacer compatible el progreso económico e industrial con la preservación del medio ambiente. Dentro de las formas de aprovechamiento del gas natural está su reformación para obtener gas de síntesis, el cual es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. El gas de síntesis se usa como materia prima del proceso Fischer-Tröpsch para la producción de hidrocarburos líquidos, así como para el proceso de obtención de metanol y como fuente alterna para la producción de hidrógeno.

Con el descubrimiento de nuevos yacimientos, Venezuela ha pasado a tener la mayor reserva de gas natural de Sudamérica y la octava del mundo (BP, 2008), motivo por el cual surge la inquietud de desarrollar investigaciones que permitan aprovechar este gas para la obtención de productos de mayor valor agregado, como lo es el gas de síntesis. Varias de esas investigaciones han tenido lugar en la Escuela de Química y recientemente en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, y han estado dirigidas hacia el estudio de la reformación de metano para obtener gas de síntesis, empleando catalizadores a base de óxidos tipo perovskita, que en algunos casos han sido soportados en estructuras metálicas de diferentes formas (Rojas J., 2003; García A., 2005), con el propósito de determinar el efecto de los catalizadores estructurados en la actividad catalítica, estabilidad y selectividad de la citada reformación.

Entre los resultados obtenidos de dichas investigaciones se tiene que los óxidos tipo perovskita utilizados como precursores catalíticos presentaron partículas metálicas altamente dispersas al ser reducidos, lo cual influyó positivamente en la actividad del catalizador. Se observó que la reformación combinada de metano con oxígeno y dióxido de carbono se presenta como una alternativa para disminuir gastos energéticos en la producción de gas síntesis, ya que el calor liberado por las reacciones exotérmicas tales como la oxidación parcial y combustión del metano, puede ser aprovechado por la reacción endotérmica entre el CH_4 y el CO_2 . El uso de catalizadores estructurados mejora el comportamiento de la actividad catalítica en la reformación del metano y la forma de la estructura influye sobre dicho comportamiento

Por otra parte, en diferentes operaciones unitarias en la industria de procesos, se emplean empaques comerciales para facilitar el contacto entre fases y mejorar así la transferencia de masa y calor, entre los empaques más reconocidos están los fabricados por la casa Sulzer (Treybal,1988), que han venido evolucionando con la intención de disminuir las caídas de presión y proporcionar el mayor contacto entre fases.

Este Trabajo Especial de Grado tiene como propósito acoplar los resultados obtenidos en los estudios mencionados con la funcionalidad de los empaques comerciales, para generar catalizadores estructurados mejorados que puedan ser usados a escala industrial en la producción de gas de síntesis. Para ello se va a elaborar soportes metálicos con forma similar a un empaque comercial recubiertos con óxidos tipo perovskita a base de La, Sr, Fe y Co y La, Ca, Ni, y serán probados en la reformación combinada de metano con oxígeno y dióxido de carbono.

I.2.- Objetivos

General: Estudio de la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 para la producción de gas de síntesis mediante el uso de catalizadores preparados a partir de óxidos tipo perovskita soportados en estructuras metálicas.

Para cumplir el objetivo general es necesario plantear los objetivos específicos, que se presentan a continuación:

1. Realizar el diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción y análisis.
2. Determinar las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 mediante el uso de un simulador comercial.
3. Preparar y caracterizar catalizadores estructurados con óxidos tipo perovskita $La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$.
4. Determinar la actividad catalítica de los óxidos tipo perovskita $La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 .
5. Sintetizar y caracterizar los óxidos tipo perovskita $LaNiO_3$ y $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$.
6. Determinar las condiciones óptimas de reacción tanto de temperatura como de relación molar CH_4/CO_2 , sabiendo que la reformación de metano a presión atmosférica se favorece a altas temperaturas (mayores a 800 °C).
7. Determinar la actividad catalítica de los catalizadores $LaNiO_3$ y $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ en polvo y estructura.
8. Comparar la actividad catalítica en la reformación combinada y la reformación seca de metano empleando catalizadores estructurados.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1.- Gas Natural

Es una mezcla homogénea en proporciones variables de hidrocarburos parafínicos (C_nH_{2n+2}) con menores cantidades de gases orgánicos, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. El gas natural, al igual que el petróleo, tiene su origen en la transformación de materia orgánica, animal y vegetal bajo condiciones de elevadas temperaturas y presiones existentes en el subsuelo, aunado a la acción de bacterias y procesos catalíticos (CEPET, 1989).

La clasificación de los depósitos naturales de gas se realiza de acuerdo a los tipos de yacimientos en los que se encuentre dicho recurso, y se presenta de la siguiente forma:

- Yacimientos de petróleo
- Yacimientos de gas/petróleo
- Yacimientos de condensado
- Yacimientos de gas

En los primeros tres yacimientos el gas se denomina gas asociado, ya que se encuentra en conjunto con hidrocarburos líquidos derivados del petróleo. Y en los últimos yacimientos el gas se cataloga como no asociado porque sus partes líquidas son insignificantes (CEPET, 1989). Los yacimientos venezolanos están distribuidos en cuatro provincias geológicas: Maracaibo-Falcón, Barinas-Apure, Oriental y Margarita.

El componente principal del gas natural es el metano, cuyo contenido varía generalmente entre un porcentaje en volumen de 60 y 90% dependiendo del yacimiento en el cual se encuentre. Contiene también etano, propano, butano y componentes más pesados en proporciones menores y decrecientes, tal como se indica en la tabla n  1, donde se muestra la composición del gas natural en las diferentes regiones de Venezuela y algunas de sus propiedades.

Tabla N   1. Composición del Gas Natural en diferentes regiones de Venezuela

(% Volumen)		Occidente	Guárico	Oriente		Costa Afuera
Componente		(Asociado)	(Libre)	(Libre)	(Asociado)	(Libre)
Metano	CH ₄	73,1	83,5	76,9	75,1	90,5
Etano	C ₂ H ₆	11	0,6	5,8	8	5
Propano	C ₃ H ₈	6	0,1	2,5	4,6	2,2
i-Butano	C ₄ H ₁₀	1,1		0,5	0,9	0,4
n-Butano	C ₄ H ₁₀	1,9	0,1	0,6	1,1	0,7
i-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,6		0,3	0,3	0,3
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,5		0,2	0,3	0,2
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,5		0,2	0,2	0,2
Heptano	C ₇ H ₁₆	0,4		0,4	0,2	0,2
Dióxido de carbono	CO ₂	4,4	15,6	12,5	9,2	0,2
Nitrógeno	N ₂					
TOTAL		~100	~100	~100	~100	~100
Gravedad Específica (API)		0,8	0,7	0,8	0,8	0,6
Poder Calorífico						
BTU/PC		1,273	0,854	1	1,126	1,136
Kcal/m ³		11,328	7,6	9,1	10,02	10,109

Fuente: *La Industria del Gas Natural en Venezuela 1997*

BTU/PC= British Therma Unit/ Pie Cúbico

Aunque las reservas de gas natural sean limitadas y que se trate de una fuente de energía no renovable, las reservas explotables son numerosas en todo el mundo, de las cuales Venezuela posee el 2,3% aproximadamente (AVPG, 2005). En los últimos años con el descubrimiento de nuevos yacimientos, Venezuela ha pasado a tener la mayor reserva de gas natural de Sudamérica y la octava del mundo (BP, 2008).

Las reservas probadas de gas natural en Venezuela son de aproximadamente 181,87 billones de pies cúbicos (BP, 2008). La capacidad de producción es 6900 millones de

pies cúbico por día y la producción promedio de gas natural en la actualidad es de 275 millones de pies cúbicos por día (PDVSA, 2006).

El gas natural es una energía versátil, que se puede emplear en diversos sectores tanto industrial como doméstico. En Venezuela los usos de este recurso se pueden clasificar en tres categorías de acuerdo al sector donde es empleado, los cuales son industria petrolera que incluye el 29% de gas consumido, mercado interno con 32% e inyección de gas donde el consumo alcanza el 39%. Cada una de estas categorías abarca diferentes usos entre los que se tiene (AVPG, 2005):

- **Industria petrolera (29%):** se consume el gas natural para producir hidrógeno que es empleado en los procesos de desulfuración de los derivados del crudo, también se usa en la extracción de líquidos del gas y como combustible para generar servicios de vapor y electricidad.
- **Mercado interno (32%):** toma en cuenta el gas que se comercializa como materia prima del sector petroquímico, en la generación de electricidad, en diferentes industrias como la siderurgia, papel, vidrio, cemento entre otros. También incluye el gas de uso doméstico, comercial y automotor.
- **Inyección de Gas (39%):** este gas se emplea con el propósito de recuperar crudo en los pozos petroleros.

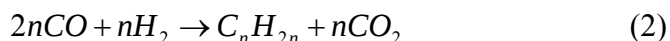
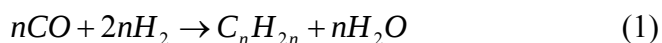
El gas natural se puede usar como materia prima para obtener gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO), y esto se logra mediante la reformación de su componente principal, que es el metano. El gas de síntesis se emplea en diferentes procesos de la industria como lo es el Fischer-Tröpsch para la obtención de combustibles sintéticos de alta calidad y el MTG donde se produce metanol que luego es convertido a gasolina (Rojas J., 2003). El procesamiento del gas de síntesis se puede hacer para obtener sólo el hidrógeno, el cual se presenta como fuente de energía alterna a los

hidrocarburos, al ser usado en celdas de combustibles para producir electricidad de forma limpia y eficaz.

Hasta hace pocos años existían dos formas de transportar el gas natural, una de ellas es través de un gasoducto y la otra forma es enfriando el gas hasta condensarlo (-162   C) y obtener gas natural licuado (GNL). Actualmente se est   poniendo en práctica, una tercera alternativa, que es la tecnología de conversión de gas a líquidos (GTL). Esta tecnología transforma químicamente el gas natural en productos líquidos de combustión limpia, que pueden ser fácilmente despachados al mercado (Stewart L., 2003).

II.1.1- Tecnología de conversión de gas a líquidos (GTL)

Esta tecnología se basa en una reacción química, en la cual se convierte el gas natural en productos de hidrocarburos líquidos, y surge en 1923 en Alemania, como producto de la búsqueda de formas de sintetizar el petróleo líquido proveniente de los abundantes recursos de carbón. Para ese año los científicos alemanes Franz Fischer y Hans Tr  psch desarrollaron una investigación basada en convertir metano, obtenido de calentar carbón, en combustible diesel de alta calidad, aceite lubricante y ceras (Stewart L., 2003), que luego fue llamada síntesis de Fischer-Tr  psch en honor a sus creadores. Las reacciones principales del mencionado proceso son:



El proceso Fischer-Tr  psch es un proceso que se da en varios pasos, con un gran consumo de energía, en el cual se separa las moléculas de gas natural, predominantemente metano, y las vuelve a juntar para dar lugar a moléculas más largas. En la figura n  1 se presenta un diagrama de bloques del proceso, donde en un primer paso, el oxígeno separado del aire es insuflado en un reactor con metano proveniente del gas natural para obtener como productos hidrógeno y monóxido de

carbono, llamado también gas de síntesis. En el segundo paso los productos pasan al reactor Fischer-Tr  psch donde los catalizadores ayudan a reformar el H_2 y el CO en moléculas de hidrocarburos de cadena larga. En el tercer paso, los hidrocarburos son cargados en una unidad de craqueo y fraccionados para producir combustibles líquidos como diesel, nafta o ceras (Stewart L., 2003).

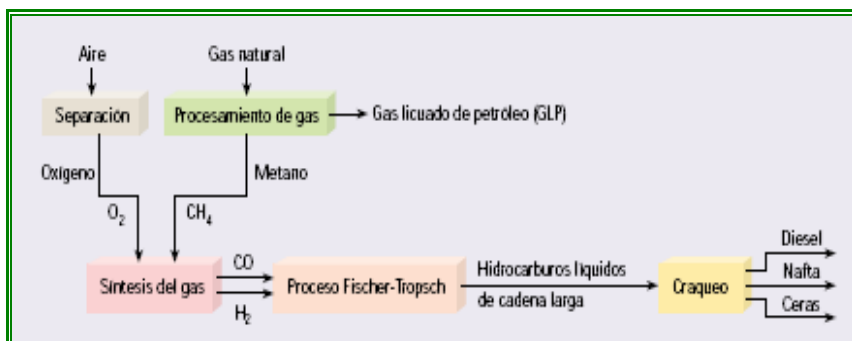


Figura N   1. Esquema del proceso GTL

El producto más conocido del proceso Fischer-Tr  psch, es el diesel s  ntico que posee un alto índice de cetano, su contenido de óxido de azufre y óxido de n  tr  geno son insignificantes y su combustión produce poca o ninguna emisión de partículas, características que le proporcionan superioridad frente al diesel obtenido de los derivados del petróleo.

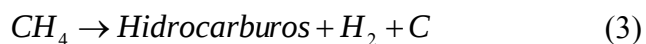
En la presente investigación, el gas natural será usado como materia prima en la producción de gas de síntesis mediante la reformación combinada del metano O_2 y CO_2 sobre catalizadores estructurados, con el propósito de generar aportes en esta área y de esta forma darle mayor valor agregado al gas natural venezolano, mediante su transformación a gas de síntesis.

II.2.- Conversión del metano

La conversión del metano puede ser de tres formas: térmica, directa e indirecta. Cada una de estas formas se explica a continuación de manera resumida (Peña y col, 1996):

II.2.1.- Conversión Térmica

Se lleva a cabo sólo por la acción del calor, sin la adición de un co-reactante que actu   como agente oxidante o reductor. Las temperaturas requeridas para que la conversión térmica del metano tenga lugar se encuentran por encima de los 1600  C y se puede representar por la siguiente ecuación:



Las altas temperaturas necesarias para este tipo de conversión y la formación de carbón, producto termodinámicamente favorecido, hacen de este proceso una vía ineficiente, y es por ello que hoy en día se encuentra en desuso.

II.2.2.- Conversión Directa

Esta ruta de conversión se da cuando los productos obtenidos a partir del metano se logran en un solo paso de reacción, formándose hidrocarburos superiores. Entre las reacciones que se pueden citar est  n: oxidación sobre óxidos metálicos utilizando N  O como co-reactante; conversión vía clorometano, utilizando catalizadores ácidos como zeolitas; conversión vía acoplamiento alcano-alqueno, mediante el uso de complejos metálicos y superácidos como catalizadores. En cada una de estas reacciones el metano se convierte directamente en combustible líquido, constituyendo en teoría, una ruta más sencilla y económicamente más eficiente. Sin embargo estas reacciones conducen a bajas conversiones y/o bajas selectividades hacia hidrocarburos superiores.

II.2.3.- Conversión Indirecta

Por esta vía el metano es convertido inicialmente en gas de síntesis, el cual es transformado posteriormente en productos deseados, bien sea a través de la síntesis de Fischer-Tr  psch donde se obtiene olefinas y parafinas, o por medio del proceso MTG (metanol a gasolina) en el cual se produce metanol para luego convertirlo en

gasolina. Este tipo de conversión también se puede emplear como fuente alterna para la producción de hidrógeno. En este tipo de aplicaciones industriales se ha estimado que aproximadamente de un 60 – 70% del costo de dichos procesos esta asociado con la producción del gas de síntesis.

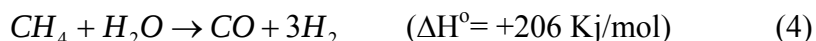
En este Trabajo Especial de Grado el tipo de conversión de metano de interés, es la indirecta ya que el propósito de este estudio, es la obtención de gas de síntesis. Es por ello que a continuación se presentan los diferentes procesos catalíticos utilizados en la actualidad para obtener gas de síntesis mediante la reformación de metano.

II.3.- Procesos catalíticos utilizados para obtener gas de síntesis mediante la reformación de metano

Para la producción de gas de síntesis se encuentran diversos procesos catalíticos partiendo del metano. Dentro estos procesos se tienen: la reformación con vapor de agua, oxidación parcial de metano, reformación con dióxido de carbono y reformación combinada con O₂ y CO₂.

II.3.1.-Reformación con Vapor de Agua (SRM)

En el año 1926 comienza el desarrollo de la reformación de metano con vapor de agua (Satterfield C.N., 1991) y al pasar de los años mejoras sustanciales han sido introducidas en su modo de operación. Esta reformación se representa con la reacción (4) y consiste en un conjunto de etapas que van desde la alimentación de los gases de entrada, precalentamiento y pre-tratamiento de los mismos, reformación a gas de síntesis, transformación de CO a H₂ y remoción del CO₂ producido (Peña y col., 1996).



En la figura n  2 se presenta un esquema de la reformación con vapor, donde el metano reacciona en un primer reformador con el vapor de agua sobre un catalizador de níquel soportado, para producir gas de síntesis. El gas reformado se genera a 927  C y a presiones de 15 – 30 bar. Para evitar la deposición de carbón, se emplea un exceso de vapor de agua en la entrada, con una relación de moles H_2O/CH_4 típicamente entre 2 y 5, dependiendo del uso final que se le dará al gas de síntesis. Las conversiones de metano a la salida del primer reformador son aproximadamente 90-92%. En la segunda etapa, un reformador autotérmico secundario es colocado justo a la salida del primer reformador. El metano no convertido se hace reaccionar con oxígeno y vapor de agua para producir más gas de síntesis. Las condiciones de reacción tales como catalizador empleado y temperatura, son las mismas que en el primer reformador. Para la producción de hidrógeno, el monóxido de carbono del efluente reformado es convertido en hidrógeno adicional en convertidores a altas y bajas temperaturas.

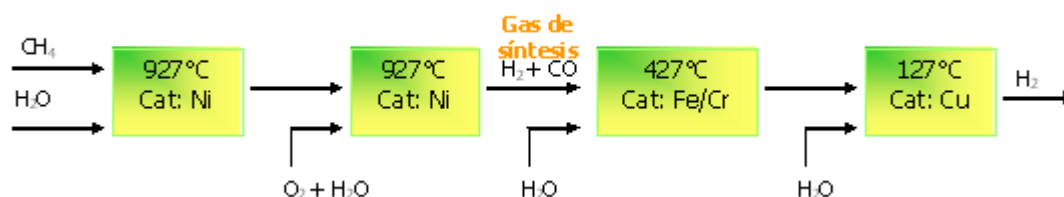
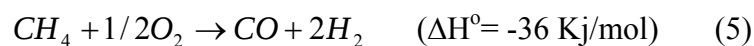


Figura N   2. Diagrama de bloques de la reformación de metano con vapor

La reformación con vapor de agua es una de las formas más utilizadas a nivel industrial para obtener gas de síntesis o hidrógeno, sin embargo se requiere de contenidos altos de energía debido a la naturaleza endotérmica de la reacción y exceso de vapor para evitar deposición de carbón, razón por la cual este proceso resulta altamente costoso.

II.3.2.-Oxidación Parcial de Metano (POM)

En la oxidación de metano se dan dos reacciones principalmente: la oxidación parcial (reacción 5) y la oxidación total (reacción 6). Ambas reacciones son de naturaleza exotérmica y se muestra a continuación:



La oxidación parcial catalítica de metano fue desarrollada por primera vez en 1946 por **Pettre y colaboradores**, quienes obtuvieron gas de síntesis. Las condiciones de reacción fueron: presión atmosférica, rango de temperatura de 727- 897  C , relación molar de CH₄/O₂ igual a 2/1 y catalizadores de níquel. En este proceso los perfiles de temperatura que se observaron a lo largo del catalizador sugieren una reacción inicial exotérmica, seguida por un paso endotérmico. El proceso exotérmico ocurre justo a la entrada del lecho catalítico, y se atribuye a la oxidación parcial y combustión total de parte del metano alimentado (reacciones 5 y 6), donde se consume el 100% de oxígeno y se producen óxidos de carbono y agua. El proceso endotérmico subsiguiente se explica sobre las bases de la reformación del remanente de metano con agua (reacción 4) y dióxido de carbono (reacción 7). El desarrollo de la etapa exotérmica seguida por el paso endotérmico fue denominado Mecanismo de Reacción de Combustión y Reformado (RCR).

Las reacciones de oxidación del metano ocurren a mayor velocidad en comparación con la reformación con vapor, debido a la exotermicidad de las mismas, lo que hace ventajoso a este proceso al reducirse el consumo de energía. Por otra parte en este proceso se obtiene una relación molar H₂/CO igual a 2, requerida para la síntesis de metanol o para la síntesis Fischer-Tr  psch. Sin embargo entre las desventajas se tiene que, la selectividad hacia CO e H₂ se ven modificadas debido a la formación de agua y dióxido de carbono, y la actividad de catalizadores se puede ver afectada por la por la formación de “hot spots” (puntos calientes) localizados. (González O., 2000).

Estos puntos calientes est  n definidos como puntos en el catalizador que presentan mayor temperatura, haciendo que el oxígeno gaseoso proveniente del alimentador se fije sobre éstos, generando especies más activas que las del metano, disminuyendo la selectividad hacia CO e H₂ y producir principalmente CO₂ y H₂O (Lugo M.L., 2002).

II.3.3.- Reformación Seca de Metano con Dióxido de Carbono



La cinética específica de esta reacción fue estudiada por **Bodrov y Apel'baun (1967)**, quienes encontraron que su comportamiento podría estar representado por la misma cinética obtenida para la reformación de metano con vapor de agua en condiciones similares. Otros estudios (Rostrupnielsen y Hansen., 1993; Peña y col., 1996) han confirmado, que el reemplazo de vapor de agua por CO₂ en la reacción de reformación, no tiene influencia significativa sobre el mecanismo, cuando se utiliza el mismo catalizador (Ni soportado).

Entre las ventajas que presenta la reformación de metano con CO₂ se tiene que, la baja relación molar obtenida H₂/CO en los productos de la reacción es la más apropiada para el proceso Fischer-Tr  psch y la síntesis de metanol o amoníaco (Kitchen y Pinto, 1991). Además el CO₂ es un reactante abundante y de bajo costo que no requiere de gastos mayores en el tratamiento para su obtención. Por otra parte esta reformación ha ganado interés desde el punto de vista ambientalista, ya al emplear el metano y CO₂ en la producción de gas de síntesis, se está contribuyendo a disminuir las emisiones de estos gases, los cuales contribuyen calentamiento global por el llamado efecto invernadero (González O., 2000).

II.3.4.-Reformación Combinada de Metano con O₂ y CO₂

En 1950 Haldor Topsoe desarrolló la reformación autotérmica del metano con el objetivo de realizar la reformación en un solo reactor, combinando la oxidación parcial no catalítica y la reformación con vapor de agua (Peña y col., 1996). Con el tiempo se ha buscado diseñar procesos que combinen de manera simultánea reacciones de naturaleza endotérmica como lo son la reformación de metano con vapor y/o CO₂ (reacciones 4 y 7 respectivamente), con la reacción de oxidación parcial (reacción 5) la cual es exotérmica. Esta combinación se ha hecho con el interés de operar de un modo más eficiente desde el punto de vista energético, con pequeños (o sin) requerimientos de energía externa, lo que implicaría beneficios económicos (Lugo M.L., 2003). Últimamente se han concentrado mayores esfuerzos en la reformación con CO₂, la oxidación parcial y la combinación de esta última con la reformación con CO₂ y/o H₂O. A continuación se presentan algunos estudios que apoyan la reformación combinada de metano con O₂ y CO₂, que es la ruta de interés para la obtención de gas de síntesis en esta investigación.

Choudhary y colaboradores. (1998), realizaron experimentos evaluando la reacción combinada de metano; donde se varió la relación CH₄/O₂ y CH₄/CO₂ durante la reacción y observaron que al incrementarse la relación CH₄/O₂ o disminuir la relación CH₄/CO₂ (manteniendo la relación CH₄/(O₂+0,5CO₂) constante), la conversión de metano decrece en una pequeña magnitud mientras que la de CO₂ aumenta apreciablemente y la selectividad hacia H₂, relación H₂/CO y calor neto producido, disminuyen marcadamente. La disminución de la selectividad de H₂ puede deberse a la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua que ocurre simultáneamente con la conversión oxidativa y reformación con CO₂.

O'Connor y Ross (1998), emplearon catalizadores de Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃, los cuales son activos para la oxidación parcial y reformación de metano con CO₂ en un rango de temperatura de 550-800  C. De los catalizadores usados, el menos propenso a la desactivación fue el de Pt/ZrO₂, el cual se usó en la reformación

combinada para producir gas de síntesis. Los resultados indicaron que para la reformación combinada se obtuvo rendimientos de gas de síntesis más altos a temperaturas menores, que los que se obtuvieron en la reformación con CO₂. Además la perdida de actividad del catalizador en el tiempo, disminuyó al aumentar la cantidad de oxígeno alimentado y se observó pequeñas cantidades de carbón depositadas en el lecho. Por otra parte al combinar las reacciones exotérmicas de la oxidación parcial con la reacción endotérmica de la reformación con CO₂, se puede disminuir significativa la formación de puntos calientes en el lecho catalítico.

Lic  n D. (2002), estudió el efecto de la adición de oxígeno en la reacción de reformación de metano con CO₂ para la producción de gas de síntesis, empleando como precursores catalíticos una serie de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ca_xB_{1-y}Ni_yO₃ (B=Ru, Co; x,y entre 0 y 1). Se observó que la adición de O₂ a la reformación de metano con CO₂ aumenta considerablemente la conversión de CH₄ y las selectividades hacia H₂ y CO, a temperaturas menores a 700   C. Sin embargo a estas temperaturas las conversiones de CO₂ fueron bajas porque se favorecieron las reacciones de combustión y oxidación parcial del metano. A medida que se disminuía la relación CH₄/O₂ aumentaba la conversión de metano, las selectividades y la relación H₂/CO. Se encontró además, que a medida que aumentaba la cantidad de O₂ en el sistema había una menor formación de carbón sobre los catalizadores. Esto posiblemente fue por la reacción de gasificación del carbón, donde el oxígeno se combina con el carbón para formar CO o CO₂.

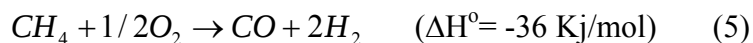
La reacción combinada de metano con O₂ y CO₂ se presenta como una alternativa interesante para la producción de gas de síntesis, ya que es un proceso eficiente desde el punto de vista energético, al combinar reacciones exotérmicas que pueden proporcionar la energía necesaria para promover las reacciones endotérmicas, lo cual a su vez reduce los puntos caliente que se forman en el lecho catalítico. Por otra parte al cambiar la composición de O₂ y CO₂ en la alimentación se puede controlar la relación molar de H₂/CO y así la selectividad hacia varios productos en la síntesis

Fischer-Tr  psch. Además la adición de oxígeno en la reformación de metano con CO₂ reduce la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador.

II.3.4.1.-Reacciones involucradas en la reformación combinada de metano

En la reformación combinada de metano con O₂ y CO₂ se da una serie de reacciones, unas de interés porque conlleva a la formación de gas de síntesis (H₂ y CO), y otras que son colaterales y pueden afectar las conversiones y selectividades de los productos. La ocurrencia de las reacciones en mayor o menor proporción depende de las condiciones de reacción tales como temperatura, presiones parciales, velocidad espacial, concentración de los reactivos y naturaleza del catalizador. Entre las reacciones que se llevan a cabo est  n:

Reacciones Principales



Reacciones Colaterales



La reacción (5) y (6) corresponde a la oxidación parcial y combustión del metano respectivamente, las cuales son exotérmicas y se favorecen a temperaturas menores a la requerida para que se d   la reformación con CO₂ (reacción 7). Las reacciones de metano con oxígeno son las primeras que ocurren y el calor que liberan es aprovechado para la reformación con CO₂, disminuyendo las necesidades de energía

externa al sistema. El   x  geno es un oxidante más fuerte que el CO_2 , y es por ello que las reacciones que lo involucran ocurren más rápido que el reformado con dióxido de carbono. Por otra parte la reacción de metano con vapor de agua (reacción 4) se promueve por la formación de agua a partir de la oxidación total. Las reacciones (7) y (4) son endotérmicas y se favorecen a altas temperaturas (Lic  n D., 2002).

La reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 8) es reversible, y dependiendo de la temperatura y del catalizador empleado, el equilibrio puede desplazarse hacia la formación de CO_2 e H_2 o vapor de agua y CO. A bajas temperaturas, alrededor de 300°C , la formación de CO_2 y H_2 se ve favorecida, mientras que a temperaturas mayores, tiene lugar la formación de agua y CO. Se cree que esta reacción es responsable de la alta selectividad hacia CO y baja relación H_2/CO en la reformación autotérmica de metano (García A., 2005).

La formación de carbón se da por la reacción de Boudouard y la descomposición de metano (reacciones 9 y 10 respectivamente). Estas reacciones pueden ser catalizadas por las superficies metálicas del catalizador, lo que puede conducir a la desactivación del mismo. La temperatura también puede influir en la formación de carbón, ya que se ha observado que a medida que aumenta la temperatura, la descomposición directa de metano es la principal ruta de producción de carbón. A bajas temperaturas tiene lugar la reacción de Boudouard (Tsang y col., 1995; Tomishige y col., 2002).

Algunos investigadores han buscado soluciones para disminuir o inhibir la formación de carbón. Entre ellos se encuentra **Zhu y colaboradores (2001)**, quienes desarrollaron catalizadores basados en óxidos de Ni y Mg, en algunos casos dopados con pequeñas cantidades de Cr^{III} y La^{III} para prevenir la formación de carbón. Ellos explican que estas últimas especies generan vacancias catiónicas en la estructura (Defecto Schottky) estabilizadas por especies de Ni^{II} . Como resultado, se generan especies de   x  geno O^{2-} libres, facilitando su reacción con las especies activas que contienen carbono, inhibiendo así la formación de carbón en la superficie del

catalizador. Por otra parte **Lobo y colaboradores (1972)**, encontraron que la velocidad de formación de carbón es mucho más baja sobre los metales nobles que sobre níquel, lo cual es atribuido a una disolución menor del carbón sobre esos metales.

Pietri y col. (2001), determinaron que empleando perovskitas tipo   xido LaMO_3 ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ni}, \text{Mn}$) se puede obtener una mayor distribución del metal sobre la estructura, lo que trae como consecuencia que los sitios metálicos se encuentren separados y por ende se produzca un decrecimiento significativo en la formación de carbón en el catalizador, lo cual constituye una ventaja para el desarrollo de procesos comerciales.

II.3.4.2.- Catalizadores empleados en la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2

Convencionalmente los catalizadores utilizados en este tipo de reacción, son catalizadores de metales soportados, usualmente preparados vía reducción del metal de los óxidos precursores. Los metales usados en la preparación de estos catalizadores son generalmente del grupo VIII de la tabla periódica ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ir}$), soportados sobre óxidos tales como: $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{NiO}$ (Osaki y col., 1994). Estudios recientes indican que si el metal es inicialmente insertado en una estructura bien definida, es más difícil reducirlo (Qiangshan y col., 2004). Estas estructuras definidas pueden ser representadas por óxidos dobles o ternarios tipo perovskita ($\text{ABO}_3, \text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$), los cuales al ser reducidos producen partículas muy pequeñas con una alta dispersión del metal (Valderrama y col., 2005), incrementando la actividad y estabilidad del catalizador, y desfavoreciendo la formación de carbón. En efecto los óxidos tipo perovskita se han usado como precursores de catalizadores para la conversión de metano a gas de síntesis vía reacción combinada.

Choudhary y colaboradores (1996), emplearon el óxido tipo perovskita LaNiO_3 en la reacción simultánea de oxidación parcial y reformación con CO_2 , para estudiar la influencia de la sustitución parcial o total de La por Sr o Ca y el Ni por Co. Obtuvieron que la perovskita LaNiO_3 mostró alta actividad y selectividad hacia la reacción simultánea. Dentro de sus conclusiones destacan que, las perovskitas con sustitución parcial del La por Sr o Ca o con sustitución parcial o total del Ni por Co, mostraron inferior desempeño en los procesos catalíticos.

Mo y colaboradores (2002), estudiaron los catalizadores $\text{Pt/CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la reacción combinada. Sus resultados indicaron que el $\text{Pt/CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ era el catalizador más efectivo y los resultados de DRX indicaron que las especies Pt estaban bien dispersadas sobre el $\text{Pt/CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. La alta dispersión, además, estaba relacionada con la presencia del CoAl_2O_4 formado durante la calcinación antes de la adición del Pt. Basados en estos resultados, los autores determinaron que aparentemente el Pt^0 con alta dispersión y el Co^0 resultante de la forma reducida del CoAl_2O_4 , son responsables de la alta actividad del catalizador $\text{Pt/CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

^aGoldwasser y colaboradores (2005), estudiaron el efecto de modificar con cobalto la serie de óxidos mixtos tipo perovskita $\text{LaFe}_{x-1}\text{Co}_x\text{O}_3$, empleada como precursor catalítico en la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 para la producción de gas de síntesis. Los resultados mostraron que los catalizadores con mayor contenido de Co promovieron las reacciones de oxidación parcial y reformación de metano con CO_2 , dando una relación molar de H_2/CO alrededor de 2. Por el contrario cuando el contenido de Fe era mayor, las conversiones de CH_4 superaban las de CO_2 , indicando que la combustión de metano se ve   favorecida. La sustitución parcial de hierro por cobalto en la posición B de la perovskita produjo un efecto promotor que aumenta la actividad catalítica de los sólidos. Por otra parte cuando los catalizadores fueron reducidos hubo una alta dispersión de las partículas del Co estabilizado por el Fe, y la formación de carbón disminuyó. También se observó una fuerte interacción

entre Fe-Co cuando $x=0,4-0,6$ lo que produjo un efecto sinérgico que mejor   la conversión de metano y la producción de H_2 .

Recientemente, **Dong y colaboradores (2007)**, han estudiado el efecto de los metales de transición (Cu, Fe y Co) en la reformación autotérmica de metano sobre catalizadores de $Ni/Ce_{0,2}Zr_{0,1}Al_{0,7}O_{\delta}$, en un rango de temperatura de reacción entre 650 y 750  C . Los resultados muestran que la adición de los metales de transición Cu y Co incrementan significativamente la actividad del catalizador a una temperatura de reacción de 650  C. El catalizador que presentó la mayor conversión de metano fue $Ni/Cu_{0,05}Ce_{0,2}Zr_{0,1}Al_{0,65}O_{\delta}$, ya que la adición de Cu mejor   la dispersión de NiO e inhibió la formación de $NiAl_2O_4$.

Otros estudios (Lic  n D., 2002; Lugo M.L., 2003; García A., 2005) indican que los catalizadores óxidos tipo perovskita son activos, selectivos y estables hacia la producción de gas de síntesis mediante la reformación de metano con O_2 y CO_2 . Es por ello que los óxidos tipo perovskita son de interés en esta investigación, para ser usados como precursores catalíticos en la reformación combinada de metano.

II.4.- Pervovskitas

Una perovskita es una estructura que contiene dos cationes diferentes y un an  n, cuya fórmula general es ABX_3 , la posición A puede estar ocupada por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que la posición B puede ser un metal de transición, X representa el an  n que puede ser   x  geno o flúor los más comunes. Las perovskitas llevan ese nombre en honor al mineralogista ruso Lev Aleksevich Von Perovski, quien asignó dicho nombre al mineral de composición $CaTiO_3$ (Rojas J., 2003).

Las perovskitas son compuestos fascinantes, ya que modificando los cationes A y B, pueden ser obtenidos materiales con propiedades físico-químicas muy diferentes.

Existen perovskitas aisladoras, ferroeléctricas, ferromagnéticas metálicas, antiferromagnéticas aisladoras, superconductoras, etc (Haberkorn N., 2005). Cuando el an  n X es oxígeno se obtienen los óxidos tipo perovskita, los cuales exhiben propiedades, que los hacen atractivos en el campo de la catálisis. Existen muchas clases de mezclas de óxidos en la familia perovskita las cuales dentro de ciertas limitaciones del radio iónico de A, B, X y el principio de neutralidad es posible que la composición pueda ser cambiada en un amplio rango y la estructura junto con el estado de oxidación del cat  n puede ser controladas de forma significativa.

II.4.1.-Estructura de las perovskitas

La estructura ideal de la perovskita es cúbica con un cat  n A en los v  rtices, un cat  n B en el centro del cubo, y los aniones ubicados en los centros de las aristas, tal como se observa en la figura n  3 (García A., 2005).

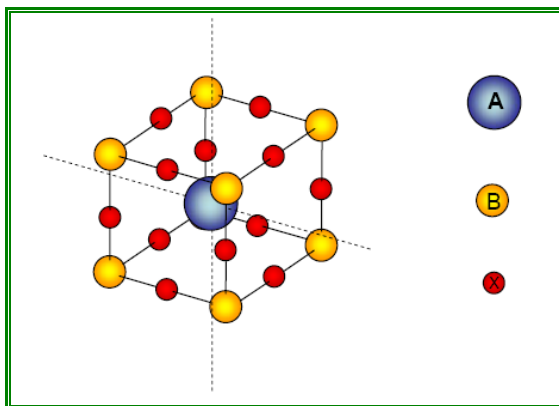


Figura N   3. Estructura ideal de la perovskita ABX_3

En la figura anterior se observan los iones que conforman a la estructura de la perovskita, donde se tiene:

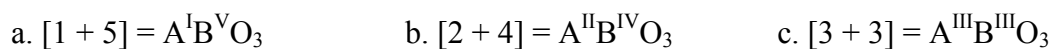
- A es el cat  n de mayor tamaño, generalmente es un metal de la serie lantánida, un metal alcalino o alcalin  terreo.
- B es el cat  n más pequeño por lo general es un metal de transición.

- X es el an  n, y puede ser oxígeno, flúor y en pocos casos cloro, bromo, yodo, azufre o hidrógeno.

II.4.2.-Aspectos estequiométricos

Las perovskitas deben cumplir con el principio de electroneutralidad, con la finalidad de satisfacer requerimientos estequiométricos. Este principio consiste en que la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos en la estructura perovsk  tica debe ser igual a la an  nica.

Para óxidos tipo perovskita (ABO_3), el principio de la electroneutralidad se puede establecer con la siguiente clasificación:



Con esta clasificación se puede cubrir un amplio rango de compuestos, aproximadamente 300. Además, un gran número de otras posibilidades surge cuando se consideran estructuras con mezclas de cationes, tales como:



De acuerdo a las estructuras anteriores, las perovskitas se pueden sintetizar con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de alguno de sus cationes por otro de radio similar. El radio iónico de los cationes A y B representa un papel muy importante en la sustitución parcial de los mismos, ya que al sustituir A por A'    B por B' en la estructura original, se requiere que el tamaño de los elementos sustituidos sea muy parecido al de los cationes originales para conferirle estabilidad a la estructura resultante (Rivas M., 2001).

La sustitución parcial de A por cationes de menor valencia origina vacancias de oxígenos y estados de valencia inusuales del cat  n B para mantener la neutralidad de las cargas. Estas vacancias también se generan por la sustitución de B por cationes de similar tamaño pero menor valencia. De esta manera, estos materiales pueden exhibir

alta conductividad iónica y electrónica debido a las altas concentraciones de vacancias de   x  genos y a las mezclas de estados de valencias, respectivamente (Valderrama y col., 2005).

La actividad catalítica que presentan los óxidos tipo perovskita, puede atribuirse fundamentalmente a la presencia de vacancias iónicas dentro de la estructura. Estas vacancias pueden ser originadas por deficiencia catiónica de los sitios A y B o por deficiencia aniónica, debido a la pérdida de átomos de   x  geno en la estructura. Respecto a la deficiencia catiónica, la actividad catalítica de una perovskita puede ser modificada por la sustitución de un i  n metálico de transición en el interior de la estructura, originando así un sólido que no cumple con los aspectos estequiométricos de las perovskitas. La sustitución parcial de un sitio A por otro catión A' para dar $A_{1-x}A'_xBO_3$, puede afectar fuertemente la actividad del sólido resultante, debido a la estabilidad de los estados de oxidación que se generan en el componente B y a la formación simultánea de defectos estructurales. Por otro lado, el defecto basado en la deficiencia aniónica, el cual es el más comúnmente encontrado en las perovskitas, se debe a que los iones B pueden perder uno o más ligandos de   x  geno. Esta pérdida puede ocasionar cambios electrónicos que conforman orbitales coordinativamente insaturados o sitios geométrica y electrónicamente disponibles para la quimisorción de reactantes en forma gaseosa y para la transferencia de cargas, generada por cambios de estados de oxidación de las especies catiónicas participantes. Esta transferencia electrónica confiere ciertas propiedades dieléctricas y conductoras a estos sólidos en cuestión (Osaki y col., 1994). El efecto que tienen los sitios A y B en las perovskitas, se ha estudiado para determinar cuál de las dos posiciones es la responsable de la actividad catalítica que poseen estos sólidos. Entre los diferentes estudios que se han hecho se pueden citar:

Misono y colaboradores (1990), concluyeron que los iones en la posición A son catalíticamente inactivos y la actividad catalítica se debe a los iones ubicados en la posición B de la estructura. Consideraron que el i  n lantánido en el sitio A de una

estructura tipo perovskita es el responsable de la resistencia térmica que poseen estos materiales. Sin embargo, en el estudio realizado por **Tsang y colaboradores (1995)** se reportó que la sustitución en el sitio A influye de manera directa e indirecta en la actividad catalítica, además, se presume que los iones ubicados en esta posición son los responsables de la selectividad.

La investigación de **Rivas M. (2001)** se basó en el estudio de la sustitución total o parcial del catión A (La) en la perovskita $\text{LaRu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ por Sr, Ca, Sm y Nd, en la reformación de metano con CO_2 . Entre sus conclusiones se destaca, que la modificación de la naturaleza y composición del catión en posición A de las perovskitas usadas como precursores catalíticos, modifica la estabilidad y selectividad de los sistemas catalíticos. En cuanto a la conversión de metano y CO_2 se mantuvo constante para los diferentes catalizadores, debido a que los metales de la posición B y su composición se mantuvieron constantes durante las pruebas catalíticas.

II.4.3.-Propiedades de las perovskitas

Los óxidos tipo perovskita presentan propiedades que los hacen atractivos para diferentes usos tecnológicos. Entre las diversas aplicaciones, se usan como materiales piezoeléctricos en el campo de las telecomunicaciones, materiales dieléctricos o capacitores, y los óxidos que poseen propiedades termoeléctricas se aplican como electrodos en celdas de combustibles. Sin embargo, la catálisis es el campo de mayor aplicación potencial para los óxidos tipo perovskita (Valderrama y col., 2005). A continuación se destacan varias de sus propiedades (Lic  n D., 2002; García A., 2005):

- Aproximadamente el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica, son estables cuando se presentan en esta estructura.

- Posibilidad de sintetizar perovskitas con más de dos componentes, mediante la sustitución parcial de uno o ambos de sus cationes por otros de radio iónico similar.
- Poseen propiedades dieléctricas de ferromagnetismo, fluorescencia y superconductividad.
- Poseen alta resistencia térmica, hidrotérmica y mecánica.
- Pueden ser calcinados a muy altas temperaturas sin perder sus propiedades químicas.
- Se utilizan como precursores para obtener catalizadores de metales soportados. Al reducir los catalizadores se puede obtener una alta dispersión del metal en posición B sobre un soporte constituido por el óxido del metal en posición A, esto influye en la actividad catalítica y podría desfavorecer la formación de carbón (^bGoldwasser y col., 2005).

II.4.4.-Métodos de síntesis de perovskitas

Las rutas de preparación de las perovskitas influyen significativamente en las propiedades físicas y químicas del producto resultante, ya que controlan la estructura final, la morfología, el tamaño de grano y el área superficial de la perovskita obtenida (González O., 2000). En la siguiente tabla se presentan las diferentes vías de síntesis de perovskitas.

Tabla N   2. Métodos de síntesis de perovskitas

Método	Características
Cerámico	Presenta inconvenientes en cuanto a la divergencia en la distribución del tamaño de grano, poca homogeneidad y se requiere de altas temperaturas para calcinar.
Co-precipitación	Método sencillo que requiere de bajas temperaturas de calcinación. Sin embargo resulta difícil proporcionar una buena distribución catiónica y presenta problemas de homogeneidad.
Complejos Orgánicos Heteronucleares	Se obtienen sólidos con grandes superficies , alta homogeneidad y buen control de la estequiometría. Se requiere de bajas temperaturas de calcinación
Precursores Amorfo	Se obtienen sólidos con grandes superficies , alta homogeneidad y buen control de la estequiometría. Se requiere de bajas temperaturas de calcinación
Acomplejamiento Sol-Gel	Los sólidos tienen alta homogeneidad y pureza, son resistentes a altas temperaturas. Se pueden obtener óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría

En esta investigación se van a sintetizar los óxidos tipo perovskita LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ mediante el método de acomplejamiento de Sol-Gel, por se uno de los métodos que permite obtener sólidos con alta homogeneidad y pureza. Además se pueden obtener óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría. A continuación explica el método Sol-Gel.

II.4.4.1.-Método de Sol-Gel

Este método se puede aplicar por la técnica de gel carboxilato investigada inicialmente por Pechini (1967). También se suele llamar vía precursores poliméricos ya que en la etapa inicial se sintetizan precursores de polímeros, los cuales están constituidos por un ácido hidroxicarboxílico, como por ejemplo el ácido cítrico y un polialcohol, como por ejemplo el etilenglicol. La formación de un poliéster entre el ácido cítrico y el etilenglicol constituyen un gel polimérico el cual forma estructuras tipo quelatos con los metales cuando se le   a  den las sales catiónicas

Esta técnica presenta la ventaja de que el material de partida puede ser muy variado, como por ejemplo:   xidos metálicos, alcóxidos metálicos, carbonatos, citratos, nitratos, etc. El tipo de complejo que se forma depende del pH, de la concentración de los cationes y de la cantidad de ligando o agente quelante, por lo que estos factores deben controlarse para formar los complejos carboxílicos con todos los cationes disponibles. Aparte de dichos factores, la precipitación de los complejos metálicos se puede deber también a la estructura del complejo y más importante aún al método de síntesis y viscosidad de la solución.

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

la precipitación de los complejos metálicos dentro del gel. Es por ello que el ácido cítrico es el ácido α -hidroxicarboxílico comúnmente utilizado en este proceso, ya que los geles formados son estables a la hidrólisis y se unen iónicamente a medida que la solución se concentra durante el periodo de formación del gel o gelación.

En el método de Pechini donde, además, se utiliza etilenglicol como solvente del ácido cítrico y de los complejos citrato-metal, es característico un α -entrecruzamiento entre los complejos. El gel que se obtiene a través de la técnica de los carboxilatos se somete a dos etapas importantes para la formación del material requerido; la termólisis o tratamiento térmico del gel y la cristalización de los óxidos. El tratamiento térmico es la etapa del proceso donde la estructura esquel  tal de baja densidad de un gel se consolida por calentamiento para formar un óxido amorfo, esta etapa se denomina termólisis. Después que el gel se cristaliza, el material seco se calienta para formar un óxido cristalino.

II.4.5.- Empleo de óxidos tipo perovskita en la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 .

A continuación se citan varias investigaciones donde se usaron como precursores catalíticos óxidos tipo perovskita en la reformación combinada de metano.

Lic  n D. (2002), empleó las perovskitas $LaRu_{0,8}Ni_{0,2}O_3$, $La_{0,8}Ca_{0,2}Ru_{0,8}Ni_{0,2}O_3$, $CaRu_{0,8}Ni_{0,2}O_3$, $LaNiO_3$, $LaCo_{0,4}Ni_{0,6}O_3$ y $LaCoO_3$, como precursores catalíticos en la reformación combinada de metano. Bajo las mejores condiciones de reacción ($T_{reacción}=700^\circ C$ y relación molar $CH_4/CO_2/O_2=2/2/1$) todos los óxidos tipo perovskita probados mostraron una alta actividad y selectividad hacia CO e H_2 , así como gran estabilidad durante la reacción. Asimismo, este estudio determinó que el catalizador originado a partir de la perovskita precursora $CaRu_{0,8}Ni_{0,2}O_3$ bajo las condiciones de reacción estudiadas, era la de menor actividad catalítica en relación a los sólidos con Lantano (La).

Lugo M.L. (2003), hizo pruebas catalíticas con dos series de perovskitas $\text{ACo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ y $\text{AFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Ce}$; $\text{B}=\text{Co}, \text{Ni}$) en la reformación combinada. Entre sus resultados se tiene que de la serie $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, el precursor catalítico $\text{LaCo}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ mostró superior actividad catalítica que el resto de los precursores, con conversiones de CH_4 y CO_2 de 83% y 50% respectivamente, y selectividad hacia CO de 80%. En esta serie y bajo las condiciones de reacción el Co actúa como dispersor del Ni metálico para evitar su sinterización y disminuir la formación de carbón. Para la serie $\text{LaFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ se encontró que el sólido $\text{LaFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ mostró alta conversión de metano alrededor de 70% y un gas de síntesis con relación molar de $\text{H}_2/\text{CO}=1,5$. Este sólido presentó mayor estabilidad frente a la reducción, y por DRX se evidenció la formación de una solución sólida de Fe-Ni . El efecto del hierro en estos sistemas es estabilizador, disminuyendo la migración reversible del Ni de la superficie de la estructura.

García A. (2005), sintetizó las perovskitas $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ por el método Sol-Gel y las usó como precursores catalíticos en la reformación de metano con oxígeno y dióxido de carbono. Los resultados indicaron que el catalizador $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ con mayor contenido de Co presentó la mejor actividad catalítica de 88%, mayor selectividad hacia H_2 y una relación molar H_2/CO igual a 1,57. Al hacer las pruebas catalíticas con $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ se observó que la incorporación parcial de Ce le proporciona mayor estabilidad al catalizador y un incremento ligero de la selectividad hacia H_2 . Los análisis por TPR e infrarrojo indicaron que la incorporación de hierro a la estructura produce una mayor interacción oxígeno-metal originando una mayor fuerza del enlace entre ambos, por lo que necesitan mayor temperatura para la reducción. Al agregar Ce a la estructura las interacciones se intensifican ocasionando un mayor incremento en la temperatura de reducción.

II.5.- Soportes estructurados

Son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de cargas y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador (Burgos y col., 2001). El gran tamaño de los poros o canales y el fino espesor de la película catalítica aseguran una mínima perdida de carga junto con una resistencia difusional despreciable a diferencia de los lechos catalíticos convencionales.

Si se comparan las propiedades de los catalizadores monolíticos con los catalizadores convencionales, se comprueba que, además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo, permite libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de atracción de los catalizadores granulares. Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades (Ávila P., 1998):

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

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

alternativa para superar estas limitaciones, se han propuesto los monolitos metálicos (Burgos y col., 2001).

II.5.1- Monolitos metálicos

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral, tal como se puede observar en la figura n   4. Los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente. También se pueden preparar bloques paralelep  dicos por apilamiento de placas lisas y corrugadas. Los materiales más usados son aleaciones ferríticas o aluminio (Burgos y col., 2001).

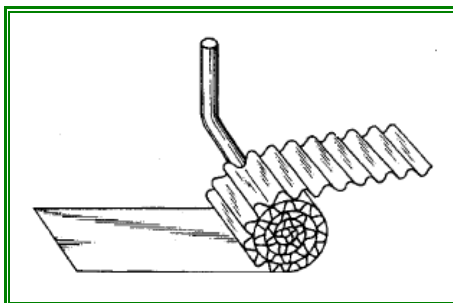


Figura N   4. Modelo de formación de un monolito tipo espiral

Entre las ventajas que presentan los monolitos metálicos se tienen (Burgos y col., 2001):

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

II.5.2- Deposición de catalizadores sobre monolitos metálicos

Los catalizadores estructurados se componen de un soporte o monolito y del material catalítico. Del soporte, que en este caso es metálico, dependen los aspectos relacionados con la forma y por tanto con el flujo, la resistencia mecánica y térmica (Burgos y col., 2001). El material catalítico es con el que se prepara una dispersión para recubrir las paredes del monolito y normalmente está compuesto por una fase activa dispersa sobre un soporte catalítico (González O., 2005).

La adherencia del material catalítico a la superficie del soporte metálico representa un punto crítico, debido a la diferencia existente entre los coeficientes de dilatación térmica de ambos materiales, y el grado de rugosidad o porosidad que presente el monolito metálico. En este sentido se han desarrollado dos grandes estrategias en función del metal utilizado como monolito (aleaciones ferríticas o aluminio) que se explicarán a continuación (Burgos y col., 2001; González O., 2005):

II.5.2.1- Aleaciones ferríticas

Las aleaciones ferríticas como FeCrAlloy^{  } (Fe, Cr, Al) se usan en convertidores catalíticos de automóviles debido a las altas temperaturas que deben resistir (cercanas a los 1000  C). El tratamiento que se le aplica a estas aleaciones es térmico, con el cual se produce la migración del aluminio a la superficie donde forma una capa de   l  mina (Al₂O₃) fuertemente adherida (Burgos y col., 2001). Dicha capa actúa como una especie de imprimación sobre la que se puede pegar la película del material catalítico. La capa de   l  mina se presenta en forma de *whiskers* (Ávila y col., 2005), que son como especies de microcristales, sobre la superficie del monolito tal como se observa en la figura n   5.

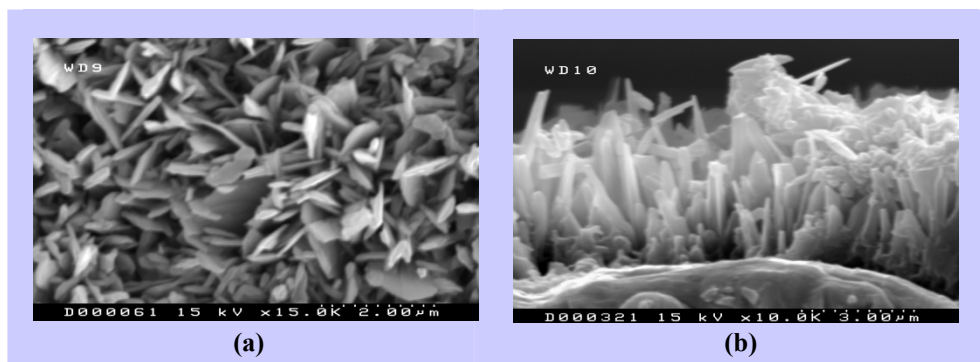


Figura N   5. Microgr  f  a SEM de los *whiskers* de   lmina producida sobre una superficie de FeCrAlloy   por calcinación a 900  C y 22 horas. (a) vista superior, (b) vista lateral.

Fuente: Tomado de la tesis doctoral de González, O. (2005)

II.5.2.2- Aluminio

Una alternativa interesante al FeCrAlloy   para aplicaciones en las que no son necesarias altas temperaturas, es la utilización de aluminio como monolito metálico. Su interés se basa en la capacidad que tiene el aluminio de oxidarse superficialmente por anodización, recubri  ndose de una capa de   lmina extremadamente adherente. La anodización consiste en someter el aluminio a un tratamiento ácido y el Al actúa como ánodo en un mecanismo de electrólisis. El proceso de anodizado puede ser adaptado para obtener   lmina que funcione como soporte catalítico (Burgos y col., 2001). En figura n   6 se muestra una microgr  f  a de   lmina producida por anodización de aluminio.

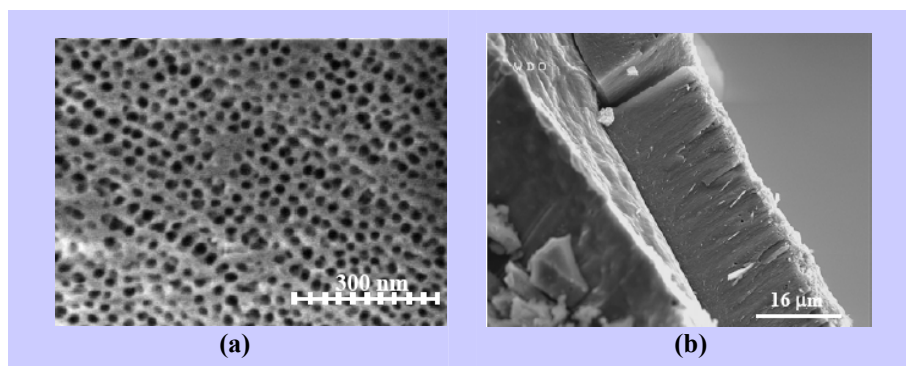


Figura N   6. Recubrimiento de   lmina producido por anodizado de aluminio. (a) vista superior, (b) vista lateral

Una vez que se ha efectuado el tratamiento del monolito metálico, en el cual se ha aumentado el grado de rugosidad o porosidad, se procede al recubrimiento de la estructura con el material catalítico. Una de las formas de hacer dicho recubrimiento es por el proceso denominado *washcoating*, que consiste en introducir el monolito metálico en un coloide del soporte, escurrir el exceso y secarlo y/o calcinarlo. La mejor adherencia se logra con coloides de   lmina por tener la misma composición que la capa formada sobre el monolito, ya sea de FeCrAlloy^{  } o aluminio, producto del tratamiento térmico o de anodización respectivamente. Los resultados del *washcoating* dependerán de las propiedades del coloide (concentración, viscosidad, tamaño de micela, carga superficial, pH etc.), del tratamiento previo del monolito y del propio proceso de *washcoating* escurrido (Burgos y col., 2001).

II.5.3- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos

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

Kolodziej A. y colaboradores (2001), realizaron experimentos para determinar coeficientes de transferencias de calor y caídas de presión en estructuras metálicas que pueden ser empleadas en la preparación de catalizadores estructurados. Los resultados obtenidos en la investigación indican que uno de los factores que influye significativamente en los parámetros estudiados, es la forma de la estructura. En la evaluación de las diferentes estructuras metálicas, se llegaron a alcanzar valores de coeficientes de transferencia de calor más altos y caídas de presión menores en comparación con los soportes cerámicos colocados al azar.

Rojas J. (2003), estudió la reformación de metano con CO₂, empleando perovskitas soportadas en estructuras metálicas de acero inoxidable. Como resultados obtuvo que, la aplicación de un tratamiento ácido a las estructuras metálicas aumentó su

rugosidad y facilitó la adherencia del material catalítico sobre su superficie. Los catalizadores estructurados disminuyen los problemas axiales y radiales de temperatura presentes en un lecho catalítico tradicional. Para el catalizador en polvo y soportado en las estructuras metálicas se registró una actividad catalítica similar, con la diferencia de que empleando las estructuras se requirió de una temperatura 100  C menor. Por otro lado al evaluar la misma reacción con dos tipos de soporte diferentes (picadillo y disco), se determinó que la forma de la estructura influye significativamente en la conversión y selectividad de la reacción.

García A. (2005), en su investigación basada en la reformación combinada de metano con O₂ y CO₂, empleó catalizadores estructurados de óxidos tipo perovskita. Los soportes metálicos fueron de acero inoxidable con forma de cono y de disco corrugado similar a un empaque comercial, y fueron sometidos a un tratamiento ácido y térmico. Entre sus resultados se tiene que la combinación del tratamiento ácido y térmico facilitó el anclaje del material catalítico sobre los monolitos, permitiendo un 5% de ganancia de masa de catalizador depositado. Al usar los discos corrugados se desfavorecen reacciones colaterales, se disminuye en 23% la conversión de CO₂ y aumenta la relación molar H₂/CO en comparación al sistema con estructuras en forma de cono. Por lo que García concluye que la forma del catalizador estructurado influye en el comportamiento catalítico.

González O. (2005) hizo un estudio basado en el proceso de recubrimiento catalítico de sustratos metálicos. En sus resultados se reporta que existen factores tales como el material de la superficie metálica y el pretratamiento que influyen en la adhesión del catalizador. Para aumentar la rugosidad de los soportes metálicos de FeCrAlloy^{  } aplicó un tratamiento térmico a 900  C por 22 horas para formar los llamados “whiskes” sobre la superficie. En el proceso de adhesión del sustrato catalítico por *washcoating* preparó un *binder*, un agente aglutinante a base de   l  mina en el que el material catalítico está disperso en una solución acuosa, y un *primer* una solución coloidal también a base de   l  mina que se coloca sobre la el monolito previamente

tratado. El *binder* y el *primer* son soluciones muy afines entre sí por lo cual se formar   una fuerte adherencia entre la estructura metálica y el catalizador.

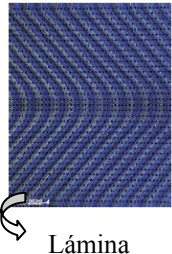
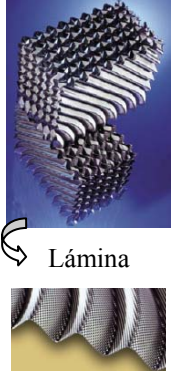
II.5.4- Empaques comerciales

Son dispositivos disponibles en diversas formas y tamaños, que se emplean en diferentes operaciones unitarias en la industria de procesos, tales como destilación, absorción, desorción entre otras. Esto se hace con la finalidad de facilitar el contacto entre fases y mejorar así la transferencia de masa y calor disminuyendo las caídas de presión (Treybal R., 1988). Dependiendo del proceso en el que va a ser usado pueden ser de plástico, metal o vidrio entre otros materiales.

Los empaques comerciales pueden ser de dos tipos: aleatorios cuando se disponen al azar en el equipo en el que van a ser usados, o estructurados que se presentan como bloques de estructuras ordenadas. Estos últimos presentan la ventaja que la caída de presión es menor en comparación a los empaques al azar. Entre las casas que fabrican los empaques comerciales se encuentran Sulzer, Koch , Montz etc., que han venido evolucionando con la intención de disminuir las caídas de presión y proporcionar mayor área de contacto entre las fases (Treybal R., 1988).

Actualmente en el mercado existen diferentes tipos de empaques estructurados metálicos usados en la industria de procesos. Ejemplos de esos empaques se presentan en la tabla n   3 (Billet R.,1995; Montz, 2003; Sulzer, 2007)

Tabla N   3. Empaques estructurados metálicos

Empaque estructurado	Fabricante	Parámetros	Descripción
Mellapak�� 250Y 	Sulzer	$a = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,960$	Son láminas metálicas con poros que se encuentran corrugadas y apiladas entre sí para formar un cilindro Este empaque es muy usado en diversas aplicaciones industriales a nivel mundial, tales como petróleo, petroquímica y gas.
MellapakPlus�� 250Y 	Sulzer	$a = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,960$	La estructura es similar al Mellapak�� 250Y pero las láminas se presentan corrugadas con un grado de curvatura. Y las caídas de presión son menores. El vapor puede fluir a través de la estructura sin cambios bruscos de dirección.
Gauze�� BX 	Sulzer	$a = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,900$	Son láminas porosas corrugadas en forma de zigzag., apiladas entre sí. Se emplea en la industria química, de perfumes entre otras.
Montz�� B1-300 	Montz	$a = 300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\epsilon = 0,930$	Son láminas porosas corrugadas con cierta inclinación que ordenadas de forma paralela forman un bloque. Al unir varios de estos bloques se pueden formar discos. Se puede emplear en diferentes columnas de la industria petrolera, petroquímica y de gas entre otras.

Los empaques presentan ciertos parámetros que los caracterizan, los más resaltantes son la superficie interfacial específica denominada (**a**) y la fracción vacía (** **) (Treybal R., 1988). El parámetro **a** representa la relación entre el área superficial del empaque y el volumen de la columna en el que estará dispuesto el mismo. La fracción vacía se define como la diferencia de los volúmenes de la columna y del empaque entre el volumen de la columna (Billet R., 1995), en otras palabras, es el espacio libre que queda entre el soporte estructurado y el canal de la columna.

A medida que el parámetro **a** sea mayor en un empaque estructurado mayor será el área de contando entre los fluidos que por él circule, y esto a su vez mejora la transferencia de masa entre las fases. Sin embargo a medida que el área de contacto aumenta la caída de presión en el empaque presenta un incremento. La fracción vacía también afecta las pérdidas de presión de los fluidos que circulan por un empaque, ya que est  s pérdidas se verán disminuidas si se aumenta el parámetro ** ** (Treybal R., 1988).

Como se ha podido observar los monolitos metálicos presentan diversas ventajas frente a los lecho catalíticos convencionales. Es por ello que en este Trabajo Especial de Grado se van usar estructuras metálicas como soporte de los catalizadores tipo perovskita. La forma de los soportes será similar a la del empaque estructurado Mellapak^{  } mostrado en la tabla n   3, debido a que presenta una forma sencilla y resultará fácil de reproducir.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología experimental que se llevo a cabo para cumplir los objetivos propuestos. La metodología se dividió en cinco etapas, la primera se refirió al diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción y análisis que se empleó. La segunda etapa se enfocó en la determinación de las conversiones de equilibrio en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 . La tercera etapa consistió en la síntesis y preparación de los catalizadores estructurados y en polvo, a base de óxidos tipo perovskita. La cuarta etapa fue la caracterización fisicoquímica de los catalizadores. Por último se explica cómo fue la fase de reacción de la reformación combinada. A continuación se explica cada etapa especificando los materiales que se emplearon y los procedimientos respectivos:

III.1.- Diseño, montaje y puesta en marcha del sistema de reacción y análisis

Esta primera etapa se dividió en cuatro partes las cuales fueron: diseño del sistema de reacción y análisis, montaje del sistema, calibración de equipos y validación.

III.1.1.-Diseño del sistema de reacción y análisis

Se realizó el diseño del sistema, acoplando la sección de reacción con la de análisis, de acuerdo a los requerimientos de los tipos de reformación de metano que se iban a evaluar en el sistema: combinada con CO_2 y O_2 , con vapor de agua y O_2 o la combinación de las dos anteriores.

El diseño del sistema se hizo tomando como referencia el sistema ubicado en el Laboratorio de Química del C₁ (#152) de la Escuela de Química de la Facultad de

Ciencias de la UCV, el cual ha sido usado para estudiar la reformación de metano con CO_2 (Rivas M., 2001; Rojas J., 2003) o combinada junto con O_2 (Licón D., 2002; García A., 2005). En la figura n° 7 se presenta un esquema del mencionado sistema.

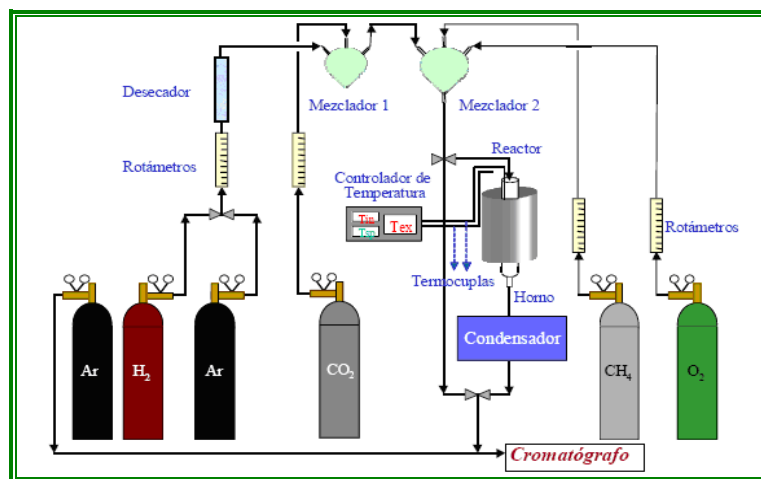


Figura N° 7. Esquema del sistema de reacción y análisis para la reformación de metano ubicado en el laboratorio #152 de la Escuela de Química de la UCV

Una vez diseñado el sistema de reacción y análisis se hizo un inventario en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica (Modulo II) de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV donde se ubicó el sistema, para ver con qué equipos y material se contaba para su montaje. Los equipos y materiales que no estaban a disposición en el laboratorio, se compraron después de un proceso de cotización y selección, con el apoyo financiero del Centro de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la UCV, bajo el Proyecto PG-08-00-6607-2006.

III.1.2.- Montaje del sistema de reacción y análisis

El montaje del sistema consistió en la integración de los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo las reacciones de reformación de metano y el análisis de la mezcla de gases antes y después de la etapa de conversión. A continuación se expone los pasos que se siguieron para instalar las partes del sistema:

- Diseño e instalación de la estructura donde se armó el sistema
- Disposición del banco de gases que incluye los de reacción (CH_4 , O_2 y CO_2), gas diluyente y de análisis (Ar) y gas de reducción (H_2).
- Instalación de cuatro controladores de flujo másico, tres para los gases de reacción y el restante para el gas diluyente.
- Colocación del panel de válvulas, el rotámetro de hidrógeno y un saturador de vapor de agua.
- Construcción e instalación de mezcladores de gases de reacción y gas diluyente.
- Instalación de dos hornos, acoplado cada uno a un controlador de temperatura multirampa.
- Diseño y montaje de una pared aislante entre los hornos y el resto del sistema, para proteger los equipos que se encontraban cerca de los hornos.
- Diseño y construcción de reactor de acero inoxidable.
- Acoplamiento del sistema de enfriamiento, formado por un condensador y un baño térmico que funciona con agua, como refrigerante.
- Instalación del sistema de análisis, integrado por una válvula de inyección, un cromatógrafo de gases Varian 3300 y un software de adquisición de datos (Varian STAR).

III.1.3.- Calibración de equipos

Durante esta fase se hicieron las curvas de calibración correspondientes a los controladores de flujo másico y del rotámetro de hidrógeno. También se realizó un perfil de temperatura y se determinó la zona isotérmica de los hornos, esto se hizo censando la temperatura con una termocupla a lo largo del eje axial de cada horno, manteniendo una temperatura fija regulada por los controladores de temperatura.

Por otra parte, se determinaron los factores de respuesta (fr) y tiempos de retención de cada gas que es detectado por el cromatógrafo. Para ello se usó una mezcla patrón de gases preparada por la casa AGA, cuya composición se presenta en la siguiente tabla.

Tabla N° 4. Composición de la mezcla patrón

Compuesto	Fracción molar [%]
Argón	80,19
Metano	4,99
Dióxido de carbono	4,98
Hidrógeno	5,13
Monóxido de carbono	4,71
TOTAL	100

La mezcla patrón no contenía oxígeno por seguridad, por lo cual se determinó el factor de respuesta correspondiente a este compuesto, inyectando una mezcla de Ar y O₂. Esta mezcla tenía una composición molar de 95% argón y 5% oxígeno.

El cromatógrafo que se empleó para hacer el análisis de la corriente gaseosa tenía al menos 10 años sin operar, por lo cual se buscó a un especialista para realizar un diagnóstico y hacerle mantenimiento. De acuerdo a las recomendaciones del especialista se elaboró un manual de funcionamiento del cromatógrafo de gases. Las condiciones de operación del cromatógrafo que se fijaron para hacer el análisis de la mezcla de gases antes y después de la fase de reacción, se tomaron como referencia del trabajo de García A. (2005), quien realizó un estudio similar al planteado en esta investigación y también usó un cromatógrafo marca Varian. Las condiciones de operación se presentan en la tabla n° 5.

Tabla N° 5. Condiciones de operación del Cromatógrafo de Gases Varian 3300

Condición	Valor
Sensibilidad	4
Atenuación	8
Temperatura del detector [°C]	200
Temperatura del puerto de inyección [°C]	150
Temperatura de la columna [°C]	150
Flujo de gas de arrastre (Ar) [ml/min]	30
Corriente del filamento [mA]	58

III.1.4.- Validación del sistema

Antes de realizar la validación del sistema se realizaron corridas en blanco, lo que implicó alimentar al reactor los gases de reacción en ausencia del precursor catalítico. Se realizaron blancos del reactor vacío y de las estructuras metálicas sin recubrir, con el fin de descartar que la actividad catalítica reportada fuese atribuida al reactor de acero inoxidable, reactor de cuarzo o las estructuras de acero inoxidable.

Posteriormente se llevó a cabo la validación del sistema de reacción. Para ello se hicieron corridas con uno de los catalizadores probados por García A. (2005) en su trabajo especial de grado, donde se estudio la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 . El catalizador probado fue $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, a 850°C con una relación molar de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ igual a 2/1/1.

III.2.- Determinación de las conversiones de equilibrio

En esta etapa se determinaron las conversiones de equilibrio de metano, oxígeno y dióxido de carbono en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 . Para cumplir este objetivo se empleo el simulador comercial PROII versión 6.0 de la casa SIMSCI. El propósito fue obtener las conversiones de equilibrio para un perfil de temperatura, y tener estos valores como referencia para llevar a cabo las pruebas catalíticas en condiciones que arrojen resultados alejados del equilibrio, porque de ser así no se podría comparar la actividad de cada catalizador.

A continuación se presentan los pasos que se siguieron para llevar a cabo las corridas en el simulador PROII:

- Se definieron todos los compuestos (Ar , CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 , CO , H_2O , C) ya fuesen reactivos o productos principales y colaterales.

- Se seleccionó como método termodinámico: *Soave Redlich Kwong*, por ser el método más recomendado para sistema de hidrocarburos livianos que contienen hidrogeno (Smith y Van Ness, 2001).
- Se dibujó el diagrama utilizando los componentes de la paleta PDF. Seleccionando la unidad correspondiente al *Reactor de Gibbs* y dos corrientes, una de salida y otra de entrada.
- Se definieron las condiciones de la corriente de entrada: temperatura igual a la de reacción, presión igual a 1 atm y los flujos volumétricos de los reactivos y del Ar dependiendo de la relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ que se iba a evaluar.
- Se definió la temperatura en el reactor como la temperatura de reacción.
- Se definió un caso de estudio para evaluar los moles finales de CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 y CO a la salida del reactor en función de un rango de temperatura. Estos datos se usaron para determinar las conversiones de equilibrio a partir de los moles iniciales.
- Una vez definidos todos los parámetros requeridos por el simulador, se llevó a cabo la corrida.

En el apéndice A se presenta de forma más detallada cómo seguir los pasos anteriores dentro del simulador. Con los datos obtenidos de las simulaciones se construyeron curvas de las conversiones de equilibrio para un rango de temperatura de 650-950°C y las diferentes relaciones molares de alimentación de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ a evaluar en esta investigación: 5/1/2,5 ; 4/1/2; 2/1/1 y 1/1/0,5.

III.3.- Síntesis y preparación de los catalizadores estructurados

En esta etapa se llevó a cabo la elaboración de las estructuras metálicas, la síntesis de los catalizadores y el recubrimiento de las estructuras. A continuación se presentan cada una de estas fases.

III.3.1.- Elaboración de estructuras metálicas

Se hicieron las estructuras o monolitos metálicos a partir de una malla de acero inoxidable 316 de 100 mesh. La forma de las estructuras fue similar al empaque comercial Mellapak[®] de la casa Sulzer (Figura n° 8(a)), sugerida por García (2005), quien al estudiar la reformación combinada de metano con O₂ y CO₂, observó que usando una estructura similar a dicho empaque, se obtienen altas conversiones de metano y dióxido de carbono, al mismo tiempo que se desfavorecen reacciones colaterales. A continuación se presentan los pasos seguidos para elaborar las estructuras:

1. Cortar tiras de 0,5 cm. de ancho y 80 cm. de largo a partir de la malla metálica.
2. Doblar las tiras metálicas en forma de zigzag recto y enrollarlo hasta formar un disco corrugado como se puede apreciar en la figura n° 8 (b,c).
3. Someter a un tratamiento ácido a las estructuras, usando una solución de ácido clorhídrico 1M por un periodo de 24 horas. Esto se hizo para obtener una superficie con mayor rugosidad sobre las estructuras y favorecer la adherencia del catalizador sobre las mismas.

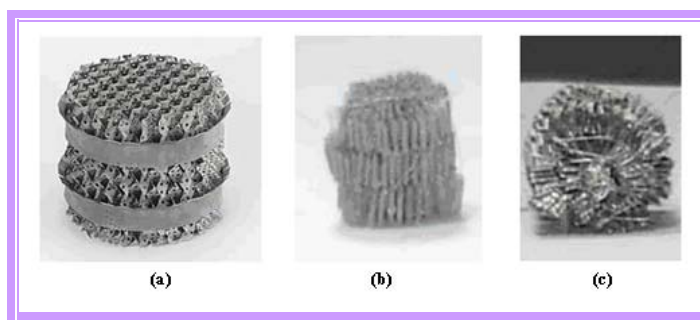


Figura N° 8. Estructuras: (a) empaque Mellapak[®] de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal.

III.3.2.- Recubrimiento de estructuras con los óxidos $La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_3$

Los óxidos $La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_3$ y $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ ya estaban sintetizados y con cada uno de ellos se preparó un gel para hacer el recubrimiento de estructuras de acero inoxidable, mediante el proceso de *washcoating*. Este procedimiento de adherencia del precursor catalítico sobre los monolitos consistió en:

1. Pesar las estructuras para cuantificar su masa después del tratamiento ácido.
2. Preparar un gel con etilenglicol /ácido cítrico/ óxido tipo perovskita, con una proporción molar de 5/5/1. En primer lugar se mezcla el etilenglicol y el ácido cítrico y se calienta a una temperatura 60-80°C junto con agitación magnética hasta observar la formación de un gel. Luego se agrega el óxido tipo perovskita en polvo al gel formado y se mezclan.
3. Sumergir en el gel preparado las estructuras o monolitos previamente tratados y dejar escurrir.
4. Aplicar tratamiento térmico aumentando la temperatura hasta 900°C con una tasa de 1°C/minuto, y permanecer a 900°C por 8 horas en presencia de aire. El propósito de este tratamiento es eliminar por evaporación los residuos orgánicos del gel, de tal forma que sólo quede el óxido tipo perovskita sobre la superficie del monolito.
5. Pesar las estructuras después de la adherencia del óxido tipo perovskita para cuantificar la masa de óxido ganada, mediante la comparación de la estructura sin recubrimiento.

III.3.3.- Síntesis de los catalizadores $LaNiO_3$ y $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$

Los precursores tipo perovskita sintetizados fueron los óxidos $LaNiO_3$ y $La_{0,8}Ca_{0,2}NiO_3$ mediante el método Sol-Gel. Se decidió sintetizar estos óxidos, porque el catalizador que se emplea a escala industrial en la reformación de metano suele ser a base de níquel. Estos dos óxidos se sintetizaron en forma de polvo y sobre

estructuras de acero inoxidable y estructuras de FeCrAlloy[®], la cual es una aleación de hierro, cromo aluminio y silicio.

Antes de recubrir los discos de acero inoxidable se sometieron a un tratamiento ácido como fue descrito en el punto III.3.1 de este capítulo. Los monolitos de FeCrAlloy[®] se elaboraron también con forma de disco corrugado, pero fueron sometidos a un tratamiento térmico antes de ser recubiertos. Este tratamiento consistió en colocar las estructuras de FeCrAlloy[®] en un horno tipo mufla y elevar la temperatura hasta 900°C a una tasa de 3°C/minuto y mantener esa temperatura por 22 horas en una atmósfera oxidante (González O. 2005), con la finalidad formar una capa rugosa de óxido de alúmina para facilitar la adherencia del catalizador.

Con las estructuras metálicas previamente tratadas se procedió a la síntesis de los óxidos tipo perovskita en polvo y sobre estructuras, tal como se muestra en el siguiente esquema.

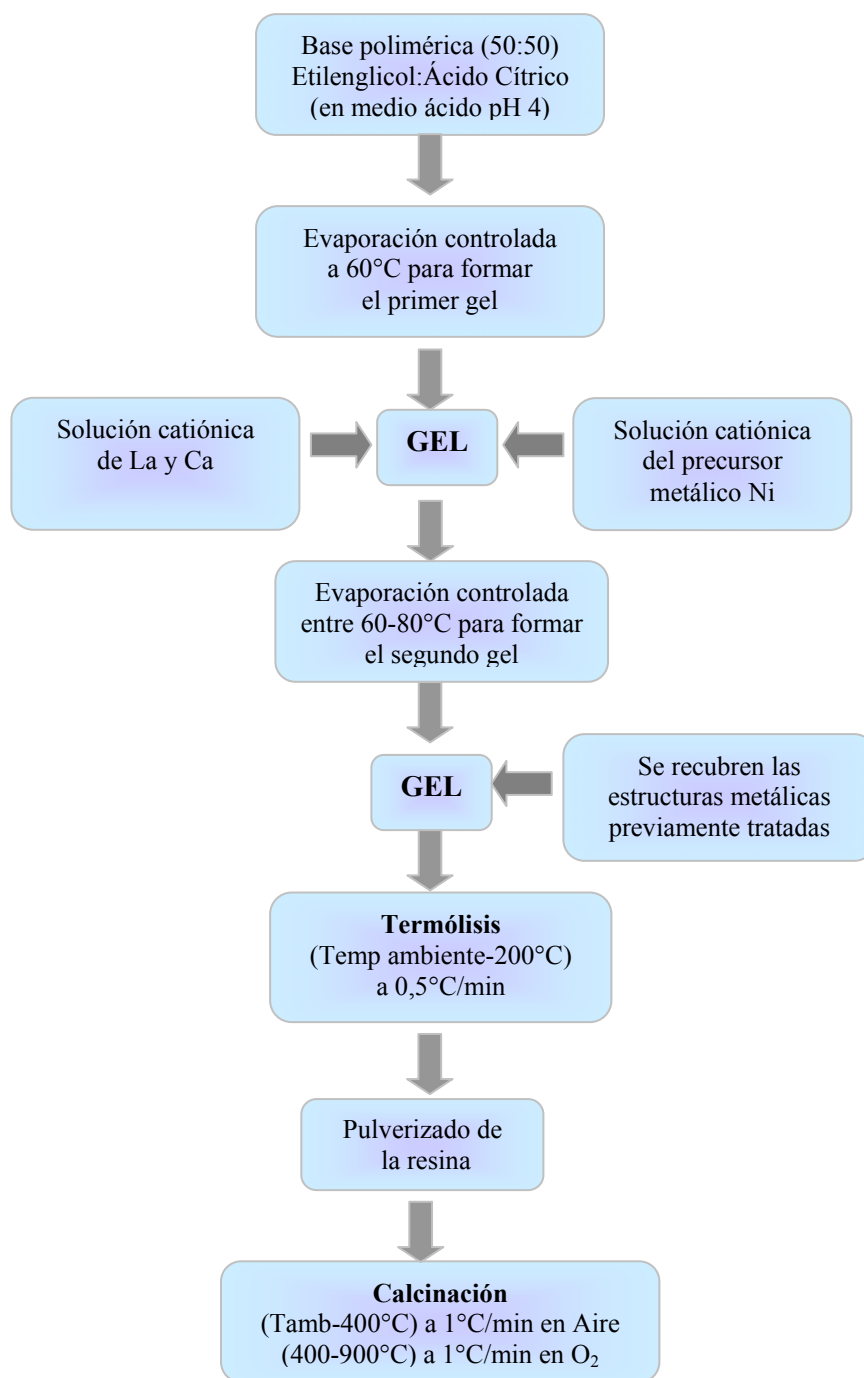


Figura N° 9. Síntesis de los óxidos tipo perovskita en polvo y sobre estructura.

Cuando se sintetizó el óxido en polvo se obvió el paso de recubrir las estructuras. Al sintetizar el catalizador estructurado se sumergieron las estructuras en el segundo gel formado durante la síntesis y luego se siguió con la termólisis.

III.4.- Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores en polvo y soportados en los monolitos metálicos se sometieron a diferentes técnicas fisicoquímicas para llevar cabo su caracterización. En la tabla n° 6 se enumeran las técnicas que se aplicaron a los catalizadores

Tabla N° 6. Técnicas fisicoquímicas para la caracterización de los catalizadores

Polvo	Soportados en los monolitos
Espectroscopía Infrarroja	Microscopía Electrónica
Difracción de Rayos X	Microscopía Óptica
Área Superficial	
Reducción a Temperatura Programada	
Microscopía Electrónica	

III.4.1-Espectroscopía Infrarroja (IR)

Este análisis permitió corroborar si los catalizadores utilizados, poseían la estructura tipo perovskita, mediante la presencia de dos bandas características, una en la región de los 600-800 cm^{-1} , y la otra banda entre los 400-500 cm^{-1} . Los análisis de IR se llevaron a cabo en un espectrómetro Thermo Nicolet modelo Nexus FT-IR 470 doble haz, con un barrido de longitudes de onda desde los 4000 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} , usando pastillas de KBr con una relación muestra-KBr 1:3.

III.4.2- Difracción de Rayos X (DRX)

Este método está basado en la interacción del vector electromagnético de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, dando lugar a una dispersión. Si la interacción se produce con el entorno ordenado de un cristal tiene lugar interferencias entre los rayos dispersados dando como resultado la difracción (García A. 2005).

Con esta técnica se pudo deducir la fase cristalina se los óxidos tipo perovskita en fase fresca, reducida y después de la reacción. La identificación se hizo por el método de polvo cristalino, asumiendo que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. De esta forma se encuentra igualdad entre los DRX de las muestras y de los patrones, para dar por sentada su identidad química.

Los equipos utilizados para aplicar la técnica de DRX fueron dos difractómetros, cuyas características se citan a continuación:

Tabla N° 7. Características de los Difractómetros empleados en las pruebas de DRX

Marca/Modelo	Bruker AXS/D8	Phillips/Xpert Pro
Tipo de lámpara	Cobre (Cu) de 1,54056 Å	Cobalto (Co) de 1,78897 Å
Rango de barrido para el estudio (2 θ)	20-80	5-90
Ubicación	Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT)- UCV	Instituto Nacional de Geología y Minas (INGEOMIN)

Para determinar las fases presentes en cada sólido se utilizó el programa JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1997). En el apéndice B se listan los números de las fichas patrones utilizadas para identificar las fases.

III.4.3- Área Superficial

El área superficial de un sólido corresponde a la capacidad que éste tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas. Esta capacidad será mayor a medida que sea mayor el número de poros contenidos en el sólido. Para hacer este análisis se usó un equipo marca Micromeritics, modelo ASAP-2010, empleando el método de un solo punto, utilizando para ello nitrógeno de alta pureza como gas adsorbente.

III.4.4- Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Para la determinación de las temperaturas de reducción de los sólidos empleados se realizaron ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR), los cuales proporcionaron información acerca de la reducibilidad o cambio del estado de oxidación de los metales contenidos en los óxidos tipo perovskita. Esto permitió escoger las condiciones de reducción de los catalizadores. El análisis para todas las muestras se llevó a cabo en un equipo marca ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100, con un barrido desde temperatura ambiente hasta 1000°C a 10° / min, usando 10% H₂/Ar con flujo de 20 mL/min.

III.4.5- Microscopía Electrónica (ME)

Esta técnica es una herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra y en sus resultados se pueden observar átomos. En esta técnica también se puede estudiar los cambios morfológicos o elementales producto de un tratamiento físico, químico o después de una reacción. Existen dos grandes familias de microscopios electrónicos: los de transmisión y los de barrido. El microscopio electrónico de barrido (MEB), permite observar la topografía de una muestra.

Hay diferentes espectroscopias que pueden acoplarse a un microscopio electrónico para realizar análisis químico. La Microscopía Electrónica de Barrido con análisis químico acoplado permite obtener información como: tamaño y forma de cristales, porosidad, distribución de los elementos que componen una muestra y la relación entre ellos., también pueden estudiarse los cambios morfológicos o elementales producto de un tratamiento físico, químico o luego de una reacción.

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI, modelo S-2400 y el análisis químico EDX en un equipo marca Thermo Electron Corporation.

III.4.6- Microscopía Óptica

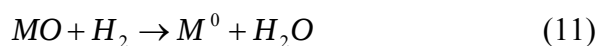
Con este tipo de microscopía se pudo obtener imágenes detalladas de las estructuras metálicas hechas a partir de la malla de acero inoxidable antes y después de la adherencia de las perovskitas. Para ello se usó un microscopio óptico Nikon eclipse me600 y una cámara de tecnología CCD.

III.5.- Fase de Reacción

La etapa de reacción se dividió en dos fases, la primera consistió en el pre-tratamiento de las perovskitas con un flujo de hidrógeno y la segunda en la reacción combinada del metano con O₂ y CO₂ a presión atmosférica. Cada una de estas fases se explica a continuación:

III.5.1. Pre-tratamiento de las perovskitas

Este paso fue de gran importancia para llevar a cabo la reformación combinada de metano con O₂ y CO₂, puesto que era necesaria la presencia de especies metálicas activas sobre la superficie de los catalizadores. Esto se logró mediante la reducción *in situ* de los óxidos tipo perovskita, previamente a la reformación combinada, y así se obtuvo un catalizador tipo M⁰/óxido. Para ello se hizo pasar un flujo continuo de hidrógeno sobre la perovskita, de 50ml/min durante un periodo de 8 horas a la temperatura previamente determinada por la técnica de reducción a temperatura programada (La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O₃ a 850°C, LaNiO₃ a 750°C y La_{0,8}Ca_{0,2}NiO₃ a 800°C). Al hacer este pre-tratamiento se obtuvieron especies metálicas altamente dispersas sobre la superficie del óxido del metal en posición “A” de la perovskita. La reacción de reducción se puede describir a través de la siguiente ecuación (Lugo M.L., 2003):



Luego de la reducción de los catalizadores, se pasó un flujo de argón de 50ml/min, por 30 minutos, esto para purgar el sistema del hidrógeno empleado en la reducción. Seguido se llevó a cabo la reformación combinada de metano.

III.5.2. Reacción de reformación combinada de metano con O_2 y CO_2

Los estudios catalíticos se realizaron a presión atmosférica en el sistema integral de flujo continuo que se montó durante esta investigación. Las condiciones de reacción se listan a continuación:

- La masa de catalizador empleada para cada prueba fue de 300 miligramos, tanto en polvo como en estructuras.
- La velocidad espacial (V.E.) fue de 24 l/h.g_{catalizador}, ya que en estudios previos se determinó que este valor está dentro del rango óptimo (Rojas J., 2003).
- El factor de dilución de argón fue de 0,6, para operar fuera del límite de explosividad de la mezcla de reactivos.
- La relación molar metano-oxígeno (CH_4/O_2) empleada fue igual a 2, esta relación es la más recomendada por la bibliografía consultada, para la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 (O'Connor A., y col. 1998; García A. 2005; Choudhary V., y col. 2006; Nor Aishah, y col. 2007).
- La temperatura de reacción se determinó dentro del rango de 650-850°C, por ser un intervalo recomendado por la bibliografía.
- La relación molar CH_4/CO_2 se determinó dentro de un rango de 1-5, el cual se tomó del trabajo de García A. (2005), quien evaluó un rango similar en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 .

Una vez obtenidos los valores óptimos de reacción de temperatura relación molar CH_4/CO_2 , se llevó a cabo la reacción de reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 con los diferentes catalizadores en forma de polvo e impregnados en los monolitos metálicos, para compararlos entre sí.

El análisis de la mezcla de gases antes y después de la fase de reacción se hizo con el cromatógrafo Varian 3300. Este equipo está conectado al sistema de adquisición y procesamiento de datos Varian STAR. Con este sistema se obtuvo la información necesaria para determinar las conversiones de los reactivos y selectividades de los productos. A continuación se presentan las ecuaciones empleadas para determinar los parámetros de comparación de la actividad catalítica y la selectividad de los diferentes catalizadores en estudio.

III.5.2.1 Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades

Moles de reactantes y productos

Se calcularon a partir de las áreas reportadas en los cromatogramas obtenidos con el cromatógrafo de gases.

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

Donde:

n_i : Moles del compuesto i (mol)

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

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

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

Porcentaje de conversión del compuesto i

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

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

Donde:

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

n_j^0 : Moles iniciales del compuesto j

n_j^f : Moles finales del compuesto j

j : CH₄, O₂ o CO₂

Porcentajes de selectividad

La selectividad es una medida de cómo se distribuyen los productos de una o varias reacciones. El porcentaje de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono se calcularon con las siguientes ecuaciones:

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

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

Donde:

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

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

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

$n_{CO_2}^c$: Moles de monóxido de carbono consumidos (mol)

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

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

Moles consumidos

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

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

Donde:

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

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

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

CAPITULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental, con sus respectivos análisis. Los resultados se presentan de acuerdo al cumplimiento de los objetivos específicos planteados para este Trabajo Especial de Grado, tal como se muestra a continuación:

IV.1.- Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción y análisis

Para poder realizar las pruebas catalíticas de los diferentes óxidos tipo perovskita en forma de polvo y soportados en estructuras metálicas, se hizo el montaje del sistema de reacción y análisis. A continuación se presentan las etapas llevadas a cabo para el diseño, montaje y arranque del sistema:

IV.1.1. Diseño del sistema de reacción y análisis

Se diseñó el sistema de reacción y análisis, en el cual se pueden hacer pruebas para diferentes tipos de reformación de metano como: combinada con CO_2 y O_2 , con vapor de agua y O_2 o la combinación de las dos anteriores. Para llevar a cabo el diseño se tomó como referencia el sistema ubicado en el Laboratorio de Química del C₁ (#152) de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. En la figura n° 7 de la metodología experimental se presenta un esquema del sistema del laboratorio #152. Durante el diseño del sistema se hicieron modificaciones y se agregaron equipos en comparación con el sistema de referencia, esto se hizo con el propósito de optimizar su funcionamiento. En la figura n° 10 se presenta el diagrama de flujo del sistema diseñado.

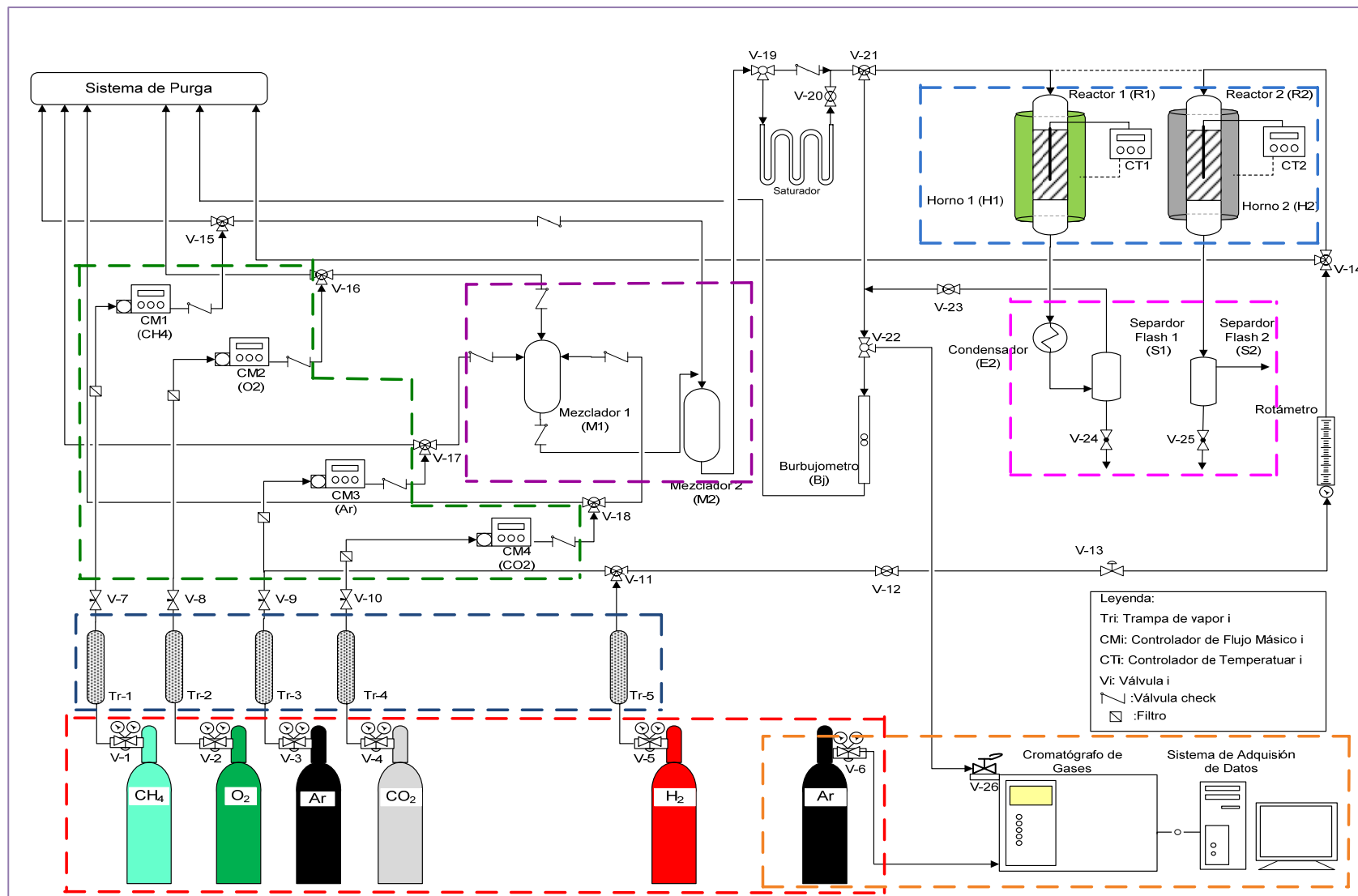


Figura N° 10. Diagrama del sistema de reacción y análisis

A continuación se explica cada uno de las secciones del sistema:

- ✓ Banco de gases (recuadro - - - en la figura nº10): abarca todas las bombonas de gas, entre las que se encuentran los gases de reacción, Metano, Oxígeno y Dióxido de Carbono, así como Argón que es el gas de dilución y de arrastre, e Hidrógeno que se usa para la reducción del precursor catalítico. Cada bombona de gas cuenta con un sistema de manómetros para el control de la presión interna del cilindro y para regular la presión de salida.
- ✓ Trampas de Vapor (Tri) (recuadro - - - en la figura nº10): seguido del sistema de manómetros a la salida de cada cilindro de gas, hay un desecador para eliminar humedad.
- ✓ Controladores de flujo másico (CMi) (recuadro - - - en la figura nº10): se usan para controlar el flujo másico de los gases de reacción (CH_4 , CO_2 y O_2) y el gas de dilución (Ar); estos dispositivos permiten controlar el flujo y tienen incorporado una pantalla con un panel de control que permite introducir algunas variables de proceso, como por ejemplo el set point. Se optó por escoger controladores para optimizar el tiempo de regulación de flujos antes de la fase de reacción, y para garantizar las relaciones molares de entrada de los reactivos. A continuación de cada controlador hay una válvula de bola de tres vías (V_{15} para CH_4 , V_{16} para O_2 , V_{17} para Ar y V_{18} para CO_2), con la cual se puede decidir si el gas correspondiente pasa a los mezcladores o va al sistema de purga.
- ✓ Sistema de purga: tanto los gases de reacción como el gas de dilución y gas de reducción, cuentan con una purga independiente, para desalojar la tubería que va desde cada cilindro de gas hasta la salida del controlador, en caso de que se generen sobrepresiones en el sistema, de igual manera este sistema permite, mediante el uso de un burbujómetro, verificar el flujo de cada uno de los gases por separado.
- ✓ Mezcladores (Mi) (recuadro - - - en la figura nº10): son dos, M_1 en el cual se mezcla el O_2 , el CO_2 y el Argón, para luego pasar en conjunto hacia el segundo mezclador M_2 , donde se unen con el CH_4 . A las entradas y salidas de

estos dispositivos se tienen válvulas check, para garantizar que el gas se desplace en una sola dirección y evitar su retorno a través de la tubería, de esta forma disminuye el tiempo muerto necesario para la estabilización del sistema. El criterio empleado para la configuración del mezclador fue, hacer que los gases entraran por el tope del mezclador, para favorecer la mezcla; el empleo de algún relleno fue descartado debido a que pruebas experimentales, demostraron que se generaba una excesiva caída de presión haciendo que el flujo de los gases a la salida del mezclador fuese casi nulo. Adicionalmente se procuró que el volumen de los mezcladores fuese lo más pequeño posible, puesto que los flujos empleados eran muy pequeños, y el propósito fue eliminar el volumen muerto para disminuir el tiempo de estabilización del sistema.

- ✓ Sistema de válvulas (Vi): después que los gases salen del mezclador M_2 , pasan por la válvula V_{19} . Esta válvula tiene dos salidas, una que dirige la mezcla de gases hacia el saturador y la otra salida permite que la mezcla pase a la válvula V_{21} , con la cual se decide si la mezcla de gases continua hacia el reactor o sigue hasta la válvula V_{22} , allí la mezcla de gases puede ser enviada al burbujometro B_j o hacia el cromatógrafo de gases para su análisis. Si la mezcla va al saturador, allí se pone en contacto con agua y se satura, al salir pasa por la válvula V_{20} , con la que se permite el paso de los gases saturados hacia el sistema de reacción. . La razón por la cual se diseñó esta configuración de válvulas, es para hacer que el sistema de reacción fuese versátil, y permitiera trabajar con reformación seca, reformación con vapor, oxidación parcial y combinaciones de estas reacciones; así mismo se diseñó un sistema de bypass para poder chequear flujos o relaciones molares, sin necesidad de que la corriente de gases pase por el reactor.
- ✓ Saturador: es un dispositivo que contiene agua destilada y está diseñado, de tal forma que al pasar la mezcla de gases a través de él, ésta pueda saturarse. Este equipo consta de tres cilindros que contienen una tubería con un bulbo perforado, esto permite que el gas pase a través de la tubería y burbujee en el

agua contenida en el cilindro. El saturador se encuentra sumergido en un baño de glicerina, que permite mantener y regular la temperatura del saturador, para así controlar la fracción de agua que pasa a la corriente gaseosa.

- ✓ Burbujometro (Bj): se usa para medir el flujo de gases que va a pasar por el reactor y los flujos individuales de los gases CH₄, CO₂, O₂, H₂ y Ar. Esto se hizo midiendo el tiempo que tarda una burbuja en recorrer un volumen conocido.
- ✓ Reactores (Ri) (recuadro  en la figura nº10): se diseñaron dos reactores de acero inoxidable 316, formado cada uno por dos piezas, una es el cuerpo del reactor con forma cilíndrica, y la segunda pieza es una tapa que se enrosca, a la cual está acoplada un termopozo de acero inoxidable y un diámetro externo de 1/8". Las dimensiones de cada reactor es 32 cm. de largo y 2,5 cm de diámetro interno. El sistema se diseño con dos reactores para que sean operados de forma paralela, y así optimizar el tiempo de evaluación de los catalizadores, ya que para cada corrida se requieren 8 horas de reducción y 24 horas de reacción. También se cuenta con un reactor de cuarzo de 7cm de largo y con un diámetro interno 2 cm, que posee una placa porosa de cuarzo. Este último reactor se empleo para hacer las corridas con el catalizador en polvo.
- ✓ Hornos (Hi) (recuadro  en la figura nº10): cada reactor cuenta con un horno, para poder mantener la condición térmica de la reacción y/o de la reducción del catalizador.
- ✓ Controladores de temperatura (CTi) (recuadro  en la figura nº10): la condición térmica en cada horno se mantiene con un controlador de temperatura PID de multirampas programables. La temperatura es censada por termocuplas tipo K de Ni-Cr, que están ubicadas dentro de los termopozos de cada reactor.
- ✓ Condensador (E₂) (recuadro  en la figura nº10): a la salida del reactor R₁ hay un condesandor (E₂), el cual enfría la mezcla de reacción para garantizar la condensación del agua. Este condensador usa como refrigerante agua, la

cual es proporcionada por un baño térmico que mantiene el refrigerante a temperatura ambiente.

- ✓ Separador Flash (S_i) (recuadro  en la figura nº10): después que la mezcla de reacción pasa por el condensador va a un flash donde es separada el agua de los gases. Para desalojar el agua líquida del separador se usa la válvula V_{24} . Después de la salida de gases de S_1 , se encuentra la válvula de bola V_{23} que permite el paso de los gases a la válvula V_{22} , donde se puede enviar la mezcla al burbujometro B_j o al sistema de análisis.
- ✓ Sistema de análisis (recuadro  en la figura nº10): está conformado por un cromatógrafo de gases (GC) que posee una válvula de inyección (V_{26}), la cual permite inyectar una cantidad fija de muestra. El GC tiene una columna empacada Carbosieve SII, un detector de conductividad térmica (TCD) y usa como gas de arrastre Argón de ultra alta pureza. Una vez que se analiza la muestra la información es procesada por el sistema de adquisición de datos Varian STAR.
- ✓ Sistema de reducción: para poder reducir el catalizador (óxidos tipo perovskita) se cuenta con cilindro de hidrógeno, un rotámetro y una válvula de diafragma (V_{13}), que permite regular el flujo de este gas. Una vez que se regula el flujo de H_2 en el rotámetro se pasa a la válvula V_{14} , donde se escoge si va al burbujómetro para medir el flujo o va directo al reactor. A este sistema también se puede alimentar Argón por medio de la válvula V_{11} , con el propósito de desalojar el Hidrógeno que queda en las tuberías y el reactor una vez finalizada la reducción. Esta sección se diseñó con una línea de tubería independiente, de manera de poder reducir al mismo tiempo que se está corriendo una reacción.
- ✓ Sistema de recolección de gases: todos los gases que salgan del sistema ya sea por el burbujómetro, del GC o del sistema de purga, van a un ducto de extracción, el cual tiene su descarga en el sistema central de las campanas del laboratorio.

Una vez diseñado el sistema de reacción y análisis y contando con todos los equipos y materiales necesarios, se procedió hacer el montaje del sistema, tal como explica en la siguiente sección.

IV.1.2. Montaje del sistema de reacción y análisis

Para montar el sistema se contó con una mesa rodante sobre la cual se adaptó una estructura metálica y láminas de PVC (cloruro de polivinilo) para poder fijar los equipos, válvulas y tuberías. Al lado de la mesa se hizo la disposición del banco de gases, donde se encuentran los cilindros de gas, cada uno con un sistema de manómetros, en la figura n° 11 se presenta esta sección del montaje.



Figura N° 11. Banco de Gases

Cada cilindro de gas se conecta al sistema mediante tuberías de cobre de 1/8" de diámetro nominal. Antes de entrar al sistema, cada gas pasa por una trampa de vapor para eliminar la humedad que pueda contener.

Se hicieron conexiones de tuberías de teflón-PFA (este material no es permeable a ninguno de los gases con los que se trabajó) y cobre de 1/8" de diámetro nominal, para llevar los gases de reacción (CH_4 , CO_2 y O_2) y el gas diluyente (Ar) desde los desecadores hasta los controladores de flujo másico (marca Cole-Parmer, serie 16) los cuales se colocaron sobre una lámina de PVC. A cada controlador se le colocó a su

entrada un filtro 7 micrones por requerimientos del fabricante y a la salida una válvula check para evitar retorno del flujo. En la figura n° 12 se muestra el sistema de controladores de flujo.

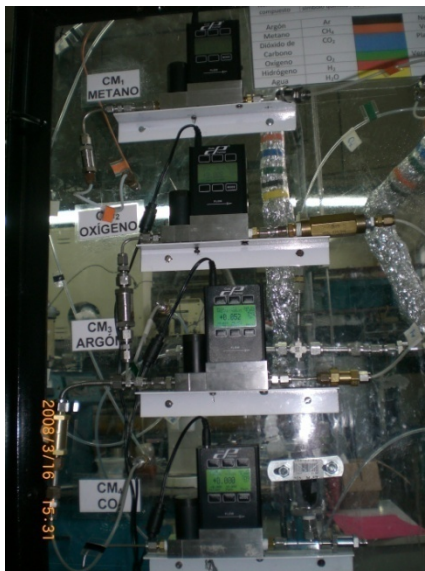


Figura N° 12. Controladores de flujo másico

Después de conectar los controladores de flujo, se instaló el panel de mezcladores y válvulas que permiten regular el paso de los gases de reacción. Las tuberías que se usaron en esta sección fueron de 1/8" de diámetro nominal de teflón-PFA, que es un material impermeable a los gases que se usaron. En la figura n° 13 se observa el panel de válvulas (están resaltadas en círculos rojos) y los mezcladores ubicados en un lámina de PVC (resaltados en círculos azules).

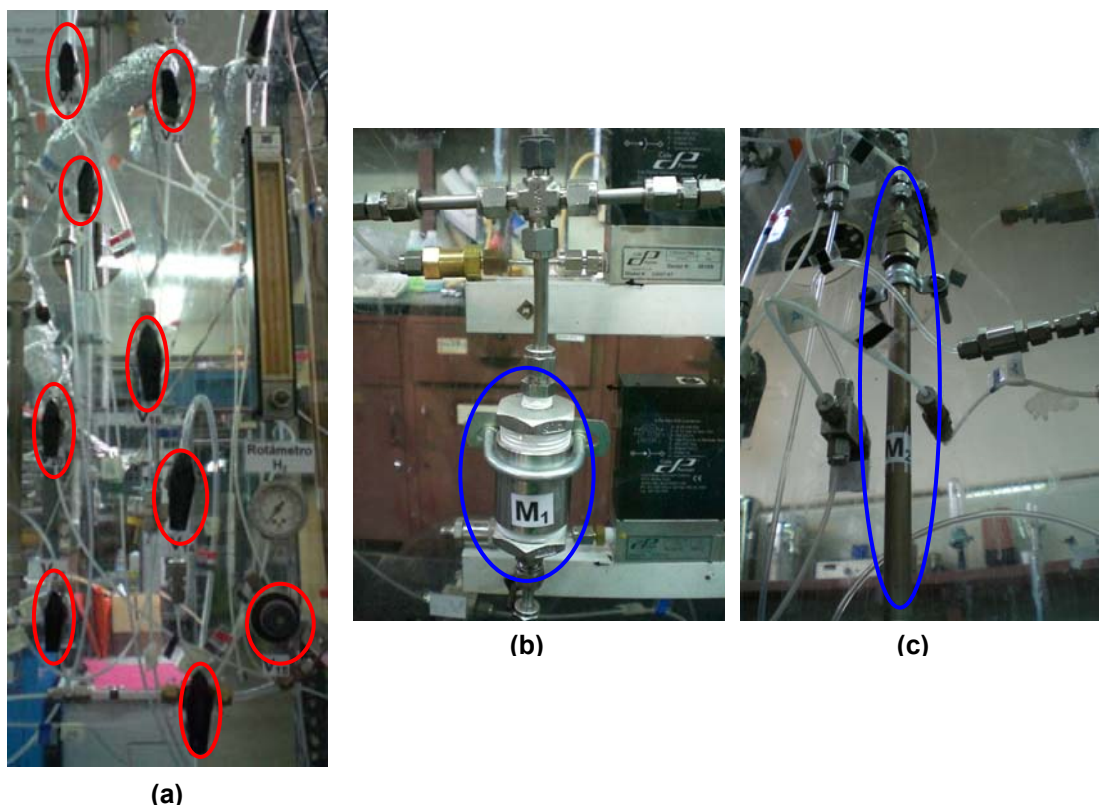


Figura N° 13. (a) Panel de válvulas. (b) Mezclador 1. (c) Mezclador 2.

Posteriormente, se instaló el saturador, que es de vidrio y contiene agua destilada, es de hacer notar que este dispositivo no fue empleado en esta investigación, ya que no se requiere vapor de agua como reactivo. Sin embargo se hizo la instalación del saturador para evaluar la reformación autotérmica de metano en otros trabajos especiales de grado. Las tuberías que están después del saturador son de acero inoxidable y están aisladas porque son calentadas con cintas térmicas, para mantener el agua evaporada dentro de las líneas.

Después de instalar el sistema de válvulas, los mezcladores y el saturador, se continuó con la sección de reacción, donde se encuentran los dos hornos, cada uno es regulado por un controlador de temperatura multirampa PID, el montaje de esta sección se presenta en la figura n° 14. Dentro de cada horno se acopló un reactor.



Figura N° 14. Sección de reacción. (a) Hornos. (b) Controladores de temperatura

La instalación de esta sección se hizo de tal forma que en cualquiera de los dos reactores se pueda llevar a cabo la fase reducción del catalizador y de reacción. En figura n° 15 se muestra el modelo de los reactores. El lecho catalítico es ubicado dentro del reactor en la zona isotérmica, aproximadamente en la parte central del mismo.



Figura N° 15. Reactor

A la salida de los reactores se colocó el sistema de enfriamiento y recolección de agua, el cual se presenta en la figura n° 16, para ello se empleó un condensador, en el cual la mezcla de gases pasa en contracorriente, y se usa como refrigerante agua que es bombeada por un baño térmico. El agua condensada se separa en el flash, esto se

hace para evitar que el agua pase al sistema de análisis, el cual fue diseñado solo para la caracterización de gases y vapores.

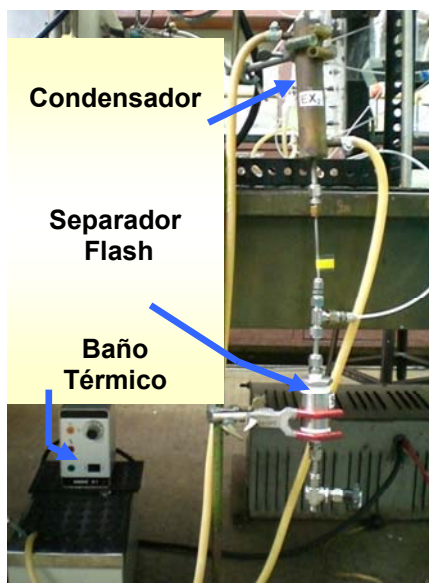


Figura N° 16. Sistema de enfriamiento y recolección de agua.

Para hacer la reducción del precursor catalítico se conectó un cilindro de hidrógeno a un rotámetro, mediante una tubería que puede ser conectada a cualquiera de los dos reactores. También se incorporó una válvula que permite pasar hidrógeno o argón por el reactor donde se lleve a cabo la reducción.

Todas las conexiones (tuercas, conos y férulas) que se emplearon en las tuberías son de acero inoxidable y diseñadas para trabajar a alta presión, lo cual le proporciona una mayor estabilidad al sistema. Además todas las líneas de las tuberías se identificaron con un código de colores, que indica qué gases están circulando por la línea

Por último se acopló el sistema de análisis, el cual se presenta en la figura n° 17. Este sistema está formado por el cromatógrafo de gases Varian modelo 3300 y el sistema de adquisición de datos STAR también marca Varian. Al cromatógrafo se le adaptó una columna empacada Carbosieve SII, para poder llevar a cabo la separación de los compuestos de la mezcla de reactivos y de reactivos. Para inyectar las muestras de

análisis al GC se usa una válvula de inyección manual de seis puertos, a la cual se le adaptó un *loop* con las respectivas conexiones al cromatógrafo y al sistema de reacción.



Figura N° 17. Sistema de Análisis

Adicionalmente se instaló un sistema de ventilación formado por un extractor y un ducto de plástico, donde se descargan todos los gases que provienen del sistema de purga, y así evitar la concentración de productos de reacción en el ambiente de trabajo. También se colocaron dos rectificadores de corriente, uno de 110V y el otro de 220V, para mantener el voltaje constante y de esta manera garantizar el buen funcionamiento de los equipos, así como el tiempo de vida útil de los mismos.

En la siguiente figura se muestran imágenes del sistema completo de reacción y análisis montado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica (Modulo II) de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV.



Figura N° 18. Sistema de reacción y análisis. (a) Vista lateral. (b) Vista trasera

IV.1.3. Calibración de equipos

Una vez que se instaló por completo el sistema de reacción y análisis, se procedió a la calibración de los controladores de flujo másico y del rotámetro de hidrógeno, a la determinación de la zona isotérmica de los hornos, y la determinación de los factores de respuesta del cromatógrafo de gases.

Las curvas de calibración de los controladores de flujo másico (Ar, CH₄, CO₂, O₂) se ajustaron a funciones lineales y la del rotámetro de hidrógeno se ajustó a una función cuadrática. Los resultados de estas curvas se reportan en el apéndice C.

El perfil de temperatura de los hornos fue determinado, así como la zona isotérmica, la cual se presenta en la siguiente figura.

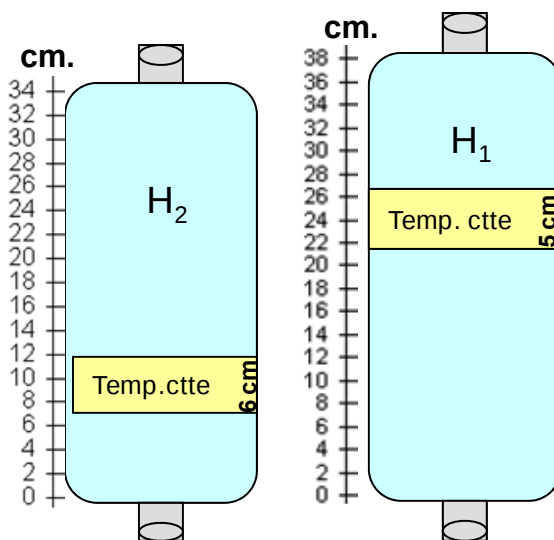


Figura N° 19. Zona isotérmica de los hornos

De acuerdo a la figura anterior y tomando el cero de referencia en la parte baja de los hornos, se tiene que para el horno 1 (H₁) su zona isotérmica se ubica a una altura entre 21 y 26 cm. en su eje axial. Para el horno 2 (H₂) la región de temperatura constante es a una altura entre 5 y 11 cm.

Para el cromatógrafo de gases se determinaron los factores de respuestas para cada compuesto que podía estar presente en la mezcla antes y después de la reacción, sin incluir al argón porque es el gas de arrastre. En la tabla n° 8 se reportan los valores obtenidos para los factores de respuesta.

Tabla N° 8. Factores de respuesta para el cromatógrafo de gases

Compuesto	Tiempo de retención (tr) [min]	Factor de respuesta (fr) [a j dimensional]
Hidrógeno	1,56	$2,1828 \times 10^{-12}$
Oxígeno	2,59	$2,3230 \times 10^{-11}$
Monóxido de Carbono	3,06	$2,3224 \times 10^{-11}$
Metano	5,00	$7,6119 \times 10^{-12}$
Monóxido de Carbono	8,76	$2,4244 \times 10^{-11}$

Por otra parte, se elaboró un manual de operación del cromatógrafo de gases, el cual se encuentra en el apéndice D.

IV.1.4. Validación del sistema de reacción y análisis.

Las pruebas en blanco se hicieron con el reactor de cuarzo y el de acero inoxidable vacío, así como con el reactor de acero con el relleno que sirve de soporte de las estructuras. Este relleno consiste en malla de acero inoxidable, perlas de porcelana, malla de acero y estructuras sin recubrir rodeadas de lana mineral. Para todas las pruebas del blanco se obtuvieron conversiones de metano alrededor de 28% y las conversiones de CO₂ fueron negativas, evidenciando que la reacción que dominaba era la combustión total de metano, puesto que se observó producción de agua, y el gas de síntesis formado fue prácticamente nulo, además esta reacción se encuentra favorecida termodinámicamente y cinéticamente. Por los resultados obtenidos de las pruebas en blanco, se puede concluir que los reactores de cuarzo, acero inoxidable y las estructuras metálicas no tienen ningún aporte en la actividad catalítica.

En las pruebas de validación del sistema de reacción se hicieron pruebas con uno de los catalizadores probados por García A. (2005), quien estudió la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 . El catalizador probado fue $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, a 850°C con una relación molar de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ igual a 2/1/1. En la tabla n° 9 se presentan los resultados obtenidos por García (2005) y los de la validación del sistema.

Tabla N° 9. Resultados de la Validación

Parámetro	Resultados reportados por García (2005)	Resultados de validación	Porcentaje de desviación [%]
Conversión de metano (X_{CH_4}) [%]	76,2	72,1	5,69
Conversión de CO_2 (X_{CO_2}) [%]	64	63,4	0,95
Selectividad hacia H_2 (S_{H_2}) [%]	73,2	85,5	14,39
Selectividad hacia CO (S_{CO_2}) [%]	89,9	83,3	7,92
Relación Molar H_2/CO	1,2	1,4	14,29

De acuerdo a la tabla anterior los resultados obtenidos en la validación son similares a los reportados por García (2005) cuando se prueba el catalizador $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, a las mismas condiciones de reacción. Esto se puede afirmar porque el porcentaje de desviación se encuentra en un rango aceptable menor al 15%. Por lo tanto en el sistema de reacción y análisis se pueden obtener datos reproducibles, con lo cual se da por validado el sistema.

IV.2.- Determinación de las conversiones de equilibrio en la reformación combinada de metano

Para poder comparar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores a evaluar, fue importante conocer las conversiones de los reactivos (CH_4 , CO_2 y O_2) en el estado

de equilibrio para la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 . Para ello se usó el simulador comercial de procesos PROII versión 6.0, de la casa SIMSCI.

Para obtener las conversiones en el equilibrio se hizo la simulación usando un Reactor de Gibbs del simulador PROII. En la sección de la metodología referente a la determinación de las conversiones de equilibrio se explica cómo emplear el simulador para tal fin.

La forma en que el simulador genera los resultados para el Reactor de Gibbs es mediante un balance de masa y de energía, que se basa en minimizar la energía libre de Gibbs para los compuestos presentes en las reacciones. Para validar los resultados que se obtuvieron con PROII, se definieron datos de entrada en el simulador, para los cuales se conocían las conversiones de equilibrio. Estos datos se tomaron del estudio realizado por Nor Aishah y colaboradores (2007), donde se hace un análisis del equilibrio termodinámico de la combinación de la reformación con CO_2 y oxidación parcial de metano, para ello mantienen fija la relación molar de alimentación CH_4/CO_2 en 1 y varían la relación CH_4/O_2 para un rango de temperatura de 628-1028°C. Para comparar los resultados de este estudio con los generados en PROII bajo las mismas condiciones, se tomó como ejemplo una de las relaciones evaluadas, $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/0,5$, la cual se presenta en la tabla n° 10.

Tabla N° 10. Comparación de resultados de PROII con estudios anteriores

Temperatura (T) [°C]	Conversión de CH_4 (X_{CH_4})[%]			Conversión de CO_2 (X_{CO_2})[%]		
	Nor Aishah	PROII	% Desviación	Nor Aishah	PROII	% Desviación
<i>Relación Molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2 = 1/1/0,5$</i>						
628	80,00	89,31	11,63	22,00	28,52	29,65
728	98,00	99,28	1,30	41,00	43,93	7,14
828	99,00	99,95	0,96	48,00	51,32	6,92
928	100,00	99,99	0,01	53,00	56,96	7,47
1028	100,00	100,00	0,00	60,00	61,47	2,45

En la tabla anterior se comparan las conversiones en el equilibrio de CH_4 y CO_2 obtenidas por el estudio de Nor Aishah y colaboradores. (2007) con las generadas en PROII. Se puede observar en general que para el rango de temperatura comprendido

entre 628-1028 °C la diferencia entre los valores de PROII y el estudio previo es inferior al 12%. Por lo que para este rango de temperatura se puede considerar validado el método del simulador PROII, para determinar las condiciones de equilibrio en la reformación combinada de metano con CO₂ y O₂. Además en el apéndice E, se puede observar la similitud que existe entre las curvas generadas para la validación en el simulador con las curvas que reportaron Nor Aishah y colaboradores.

Una vez validado el método empleado por el programa de PROII, se realizó la simulación para determinar las conversiones en el equilibrio de CH₄ y de CO₂ con las diferentes relaciones molares de alimentación CH₄/CO₂ evaluadas en este Trabajo Especial de Grado, manteniendo constante la relación CH₄/O₂ en 2. Los resultados generados mostraron un consumo total de O₂ para los casos estudiados en el estado de equilibrio, este puede ser atribuido a que el O₂ es un compuesto que reacciona más fácilmente con CH₄ en comparación al CO₂ cuando se trata del sistema (CH₄+CO₂+O₂), esto condujo a obtener conversiones de 100% para el oxígeno (Nor Aishah y col. 2007). En cuanto a las conversiones de equilibrio de CH₄ y CO₂, pueden ser observadas en las figuras n° 20 y 21.

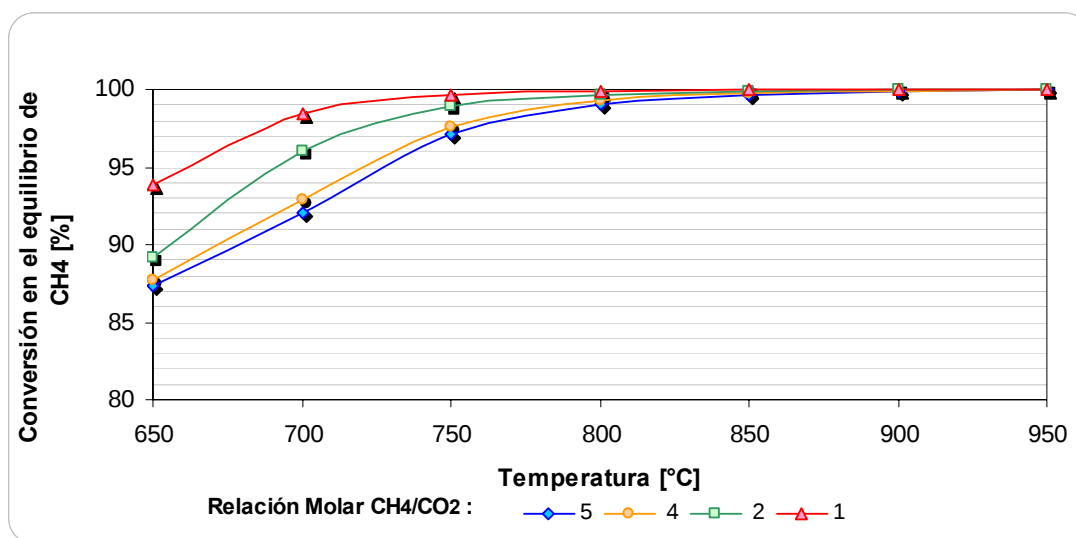


Figura N° 20. Conversión de Metano en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH₄ con CO₂ y O₂

Las curvas de equilibrio para la conversión de metano reflejadas en la figura anterior, presentan una tendencia creciente a medida que aumenta la temperatura. Este comportamiento es el esperado porque a medida que aumenta la temperatura, la reacción endotérmica de reformación con CO₂ es favorecida, contribuyendo con el incremento de la conversión de CH₄. Otro aspecto que también puede ser observado, es que cuando la relación CH₄/CO₂ disminuye (la cantidad de CO₂ en el sistema es mayor), las conversiones de metano se incrementan siendo esta tendencia más notoria a temperaturas menores a los 800°C. Sin embargo cuando la temperatura es superior a 800°C las conversiones de equilibrio de CH₄ tienden al 100% y la influencia de la relación molar de alimentación CH₄/CO₂ no es significativa.

Las conversiones de equilibrio del CO₂ también presentan un comportamiento creciente en función del incremento de la temperatura, tal como se observa en la figura n° 21. Este resultado podría atribuirse porque la reformación de metano con CO₂ se favorece a altas temperaturas, en cambio a bajas temperaturas las conversiones de CO₂ son bajas porque la combustión total de metano está favorecida y se produce CO₂ y H₂O.

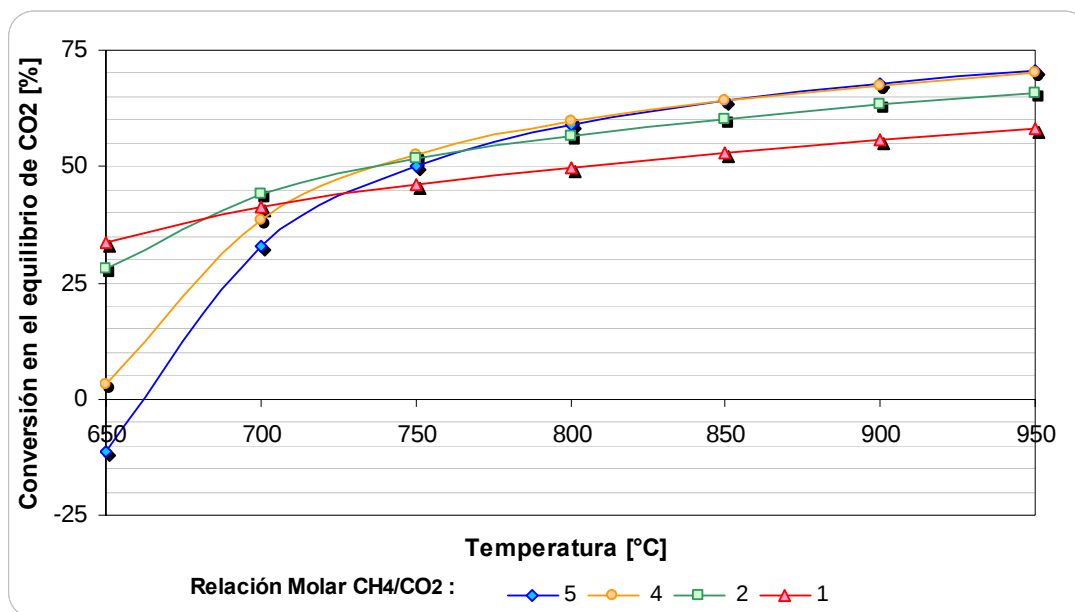


Figura N° 21. Conversión de Dióxido de Carbono en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH₄ con CO₂ y O₂

Se hace notar que existe un compromiso entre la temperatura de reacción y la relación molar de alimentación CH₄/CO₂ de acuerdo a la figura n° 21, ya que para temperaturas menores a los 750°C la conversión en el equilibrio de CO₂ aumenta a medida que la relación CH₄/CO₂ disminuye, es decir la cantidad de CO₂ alimentado es mayor. En cambio es evidente que por encima de los 750°C la tendencia se invierte ya que con el incremento de la relación CH₄/CO₂ la conversión de CO₂ también se incrementa.

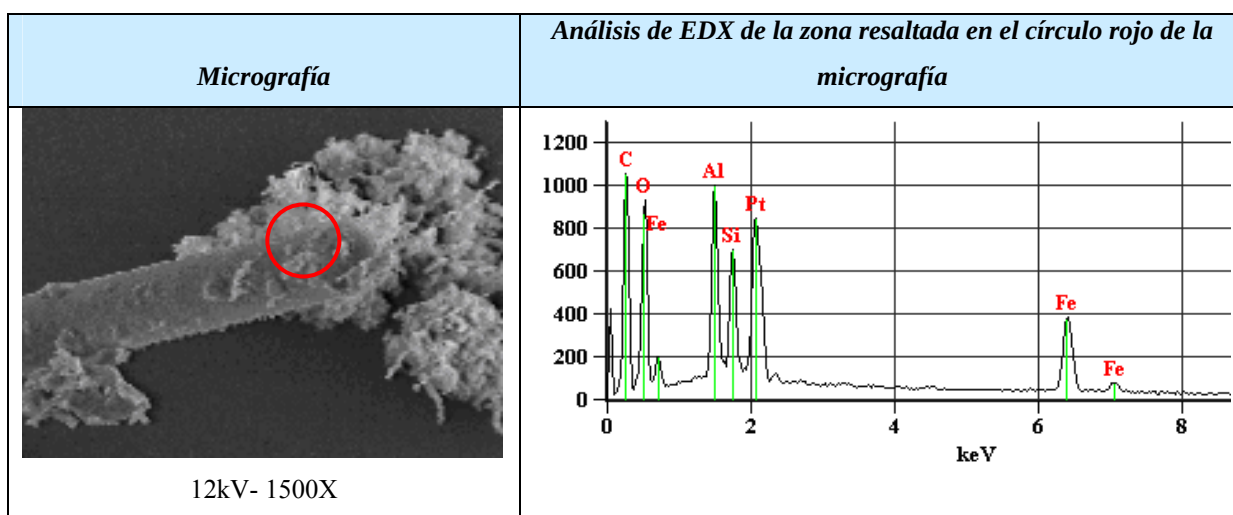
Para las relaciones molares H₂/CO y H₂/CH₄ en el equilibrio, se obtuvo una influencia marcada con la relación molar de alimentación CH₄/CO₂. A medida que la relación CH₄/CO₂ se incrementa, es decir, la cantidad de CO₂ alimentada al sistema es menor, las relaciones H₂/CO y H₂/CH₄ aumentan. Este comportamiento se puede observar en las figuras presentadas en el apéndice F, donde también se visualiza una tendencia ligeramente decreciente en las relaciones H₂/CO y H₂/CH₄ a medida que aumenta la temperatura de reacción.

Con el simulador de procesos PROII se pudieron generar las conversiones de equilibrio de CH_4 y CO_2 para la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , a las diferentes condiciones de reacción que se evaluaron en esta investigación. Con los resultados obtenidos se observó que las conversiones de equilibrio generadas son dependientes tanto de la temperatura de reacción como de la relación molar de alimentación CH_4/CO_2 .

Es importante destacar que cuando se realizaron las pruebas para evaluar los diferentes catalizadores, cuyos resultados se presentan mas adelante en este capítulo, se obtuvieron conversiones de metano por debajo de las obtenidas en el estado de equilibrio. Sin embargo, en algunas pruebas la conversión del CO_2 a temperaturas mayores a 750°C , son superiores a los valores encontrados en el equilibrio. Al comparar resultados de conversiones de CO_2 reportadas por otros autores en la reformación combinada de metano (Tomishige y col. (2003); Goldwasser y col. (2005); García A. (2005); Choudhary y col. (2006)), con los valores generados en esta investigación para el equilibrio y los reportados por Nor Aishah y colaboradores (2007), se encontró que fueron superiores al estado de equilibrio. Esto puede ser atribuido a la ocurrencia de reacciones colaterales con el CO_2 , que no son consideradas por el simulador PROII o por el modelo matemático empleado por Nor Aishah y colaboradores. Ya que para el simulador empleado no se definen reacciones, sino reactivos y productos como datos de entrada, y de acuerdo a esos compuestos definidos y a la termodinámica, el programa hace las posibles combinaciones de las reacciones presentes en la reformación combinada de metano. Algunas de las reacciones que no toma en cuenta el simulador, pueden ser reacciones por parte del CO_2 con el medio donde ocurre la reformación, como puede ser el reactor que en este caso es de acero inoxidable. El dióxido de carbono podría estar actuando como oxidante a altas temperaturas y formando óxidos con el hierro de la aleación que está formado el reactor, y es por ello que las conversiones del CO_2 fueron mayores a las del equilibrio. En efecto, la formación de óxidos de hierro se corroboró durante las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido al realizarle análisis químico (EDX) a

una muestra de residuo, tomada después de la corrida de barrido de relación molar CH_4/CO_2 . Los resultados cualitativos de dicho análisis se presentan en la siguiente tabla.

Tabla N° 11. Análisis del residuo obtenido después del barrido de relación molar CH_4/CO_2



La gráfica presentada en la tabla n°11, indica la presencia de carbón, hierro y oxígeno que correspondería a los óxidos de hierro formados dentro del reactor, silicio y aluminio que son parte de los elementos que conforman a las perlas de porcelana que se usaron como soporte de los catalizadores estructurados, y también se reporta platino que es un aditivo que se le coloca a la muestra antes del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido. Los óxidos de hierro formados presentaron la característica de ser magnéticos, ya que al manipular con pinzas de acero el residuo formado después del barrido de relación molar, parte del mismo se adhería a las puntas de la pinza. Por esta razón es posible que el óxido de hierro formado sea la magnetita (Fe_3O_4), a partir del CO_2 que sería el agente oxidante del hierro contenido en la aleación con la cual está fabricado el reactor de acero inoxidable empleado.

IV.3.- Preparación y caracterización de catalizadores estructurados a base de óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$

Para preparar los catalizadores estructurados a base de óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$, primero se le aplicó diferentes técnicas de caracterización a los óxidos en polvo, y así verificar que se tenían sólidos, con estructura tipo perovskita. Y en segundo lugar se procedió al recubrimiento de las estructuras metálicas con estos óxidos.

IV.3.1. Caracterización de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$

Para hacer los catalizadores estructurados de los óxidos a $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$, se contaba con los polvos ya sintetizados. Los óxidos utilizados fueron los siguientes:

- $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$
- $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

Cada uno de estos sólidos fue sometido a diferentes técnicas para su caracterización, entre las que se tiene:

IV.3.1.1. Espectroscopia Infrarroja

Los sólidos con estructura tipo perovskita suelen presentar dos bandas características entre 600-800 y 400-500 cm^{-1} . En la estructura de una perovskita tipo ABO_3 , tomando en cuenta una sola celda unitaria, se presentan nueve modos de vibración de los cuales tres corresponden al enlace B-O, y de los otros seis modos restantes, se tienen dos modos de vibración activos. Uno de ellos corresponde al alargamiento del enlace entre el átomo central y los átomos de oxígeno ubicados en la parte inferior y superior del octaedro, el cual genera la primera de las bandas (ν_1) observada en el infrarrojo. El segundo modo de vibración es concerniente a la deformación producida por el cambio de ángulo de enlace entre los oxígenos del vértice superior e inferior, produce la segunda banda característica (ν_2) (Licón D., 2002).

Cuando la molécula vibra y el enlace se estira, los átomos se separan y se acercan de forma periódica, esto produce una fuerza que actúa en sentido contrario, de tal forma de restaurar el equilibrio, lo mismo ocurre cuando el enlace se encoge. La elongación es proporcional a la magnitud de la frecuencia, por lo tanto, la magnitud de la frecuencia está relacionada con la fuerza del enlace (Morcillo J. 1981).

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos para los dos óxidos en estudio y se puede corroborar la existencia de estructuras de tipo perovskita, ya que las bandas resultantes se encuentran dentro del rango reportado en la bibliografía.

Tabla N° 12. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos tipo perovskita $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$

Sólido	ν_1	ν_2
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$	595	420
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	607	417

A medida que el enlace es más fuerte su ruptura se dificulta, por esta razón, es que la fuerza del enlace se puede relacionar con la estabilidad del sólido y a su vez con la facilidad de reducción, en el caso de los óxidos tipo perovskita. En función de los resultados obtenidos para los óxidos $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$, es de esperarse que las temperaturas de reducción de los sólidos correspondan a la magnitud de las bandas, por lo que la temperatura de reducción de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ debería ser menor a la temperatura del $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$.

IV.3.1.2. Difracción de Rayos X

En la figura n° 22 se presentan los difractogramas de los dos óxidos en estado fresco, y se puede observar que la estructura de mayor dominio en los sólidos es la de una perovskita tipo ABO_3 . También se observan otras especies en menor proporción, correspondientes a los óxidos de los precursores, tales como óxido de hierro, lantano y cobalto.

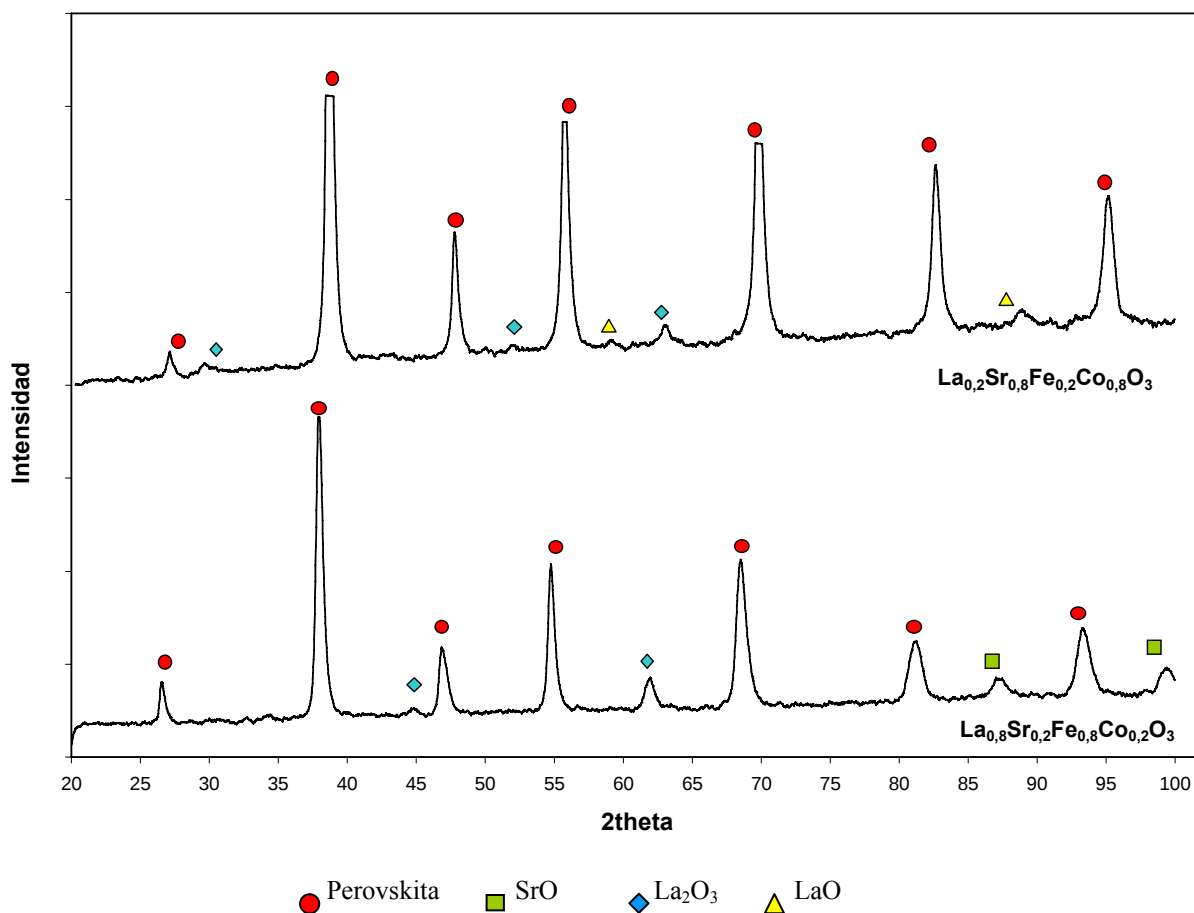


Figura N° 22. Patrones de difracción de rayos X de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ frescos

Es probable que la presencia de los óxidos de hierro, lantano y cobalto en menor proporción, sea producto de mezclas no exactamente estequiométricas (García A., 2005). Esto implica que parte de los metales contenidos en las sales precursoras, posiblemente no se incorporaron a la estructura del óxido tipo perovskita, cuando éste fue sintetizado.

IV.3.1.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Con la finalidad de determinar la temperatura óptima de reducción de los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$, se realizó el análisis de TPR para cada óxido. Los resultados

obtenidos fueron curvas de intensidad en función de la temperatura, las cuales se presentan en la figura n° 23.

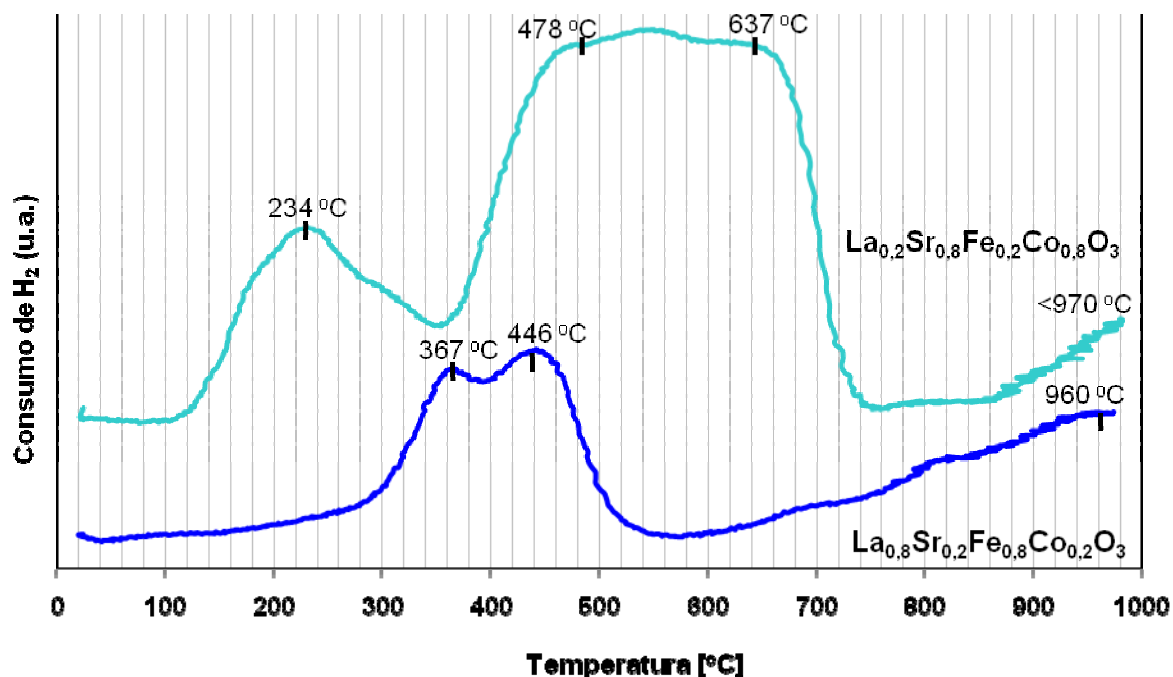


Figura N° 23. Curvas de intensidad en función de la temperatura para los sólidos La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O₃

Para el sólido La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃, se puede observar en la figura anterior que, se presentan dos picos de reducción para el cobalto, uno a 367°C y otro a 446°C. El primero corresponde a la reducción de Co³⁺ a Co²⁺ y el segundo pico a la reducción completa del cobalto a fase metálica Co⁰. Esta tendencia coincide con el análisis de TPR para la perovskita de cobalto LaCoO₃ (Goldwasser y col., 2005) donde se presentan también dos picos de reducción uno a 380°C y el otro a 580°C. En el caso del óxido La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ se observa que las temperaturas de reducción del cobalto son menores en comparación a las de la perovskita LaCoO₃ esto puede ser atribuido a la alta proporción en la que se encuentra el hierro en la posición “B”, generando un sólido menos estable.

Para el caso del sólido $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ se muestran dos zonas de reducción para el cobalto, según la figura n° 23, la primera representada por un pico a 234°C y la otra por una meseta entre 470°C y 657°C . Probablemente el primer pico corresponda a la reducción del cobalto de Co^{4+} a Co^{3+} , a pesar que el estado de oxidación 4^+ no es común para el cobalto. La presencia de este estado de oxidación inusual del cobalto, puede ser explicado porque cuando se sustituye parcialmente La^{3+} por Sr^{2+} en la posición “A” de la estructura ABO_3 , se pueden crear vacancias de oxígenos que producen cambios electrónicos y variación en los estados de oxidación de los cationes en la posición “B” (Osaki y col., 1994), y estas vacancias se acentúan en este sólido porque la proporción de estroncio es mayor. La zona de reducción, con forma de meseta, puede ser debido a un solapamiento de dos picos de reducción uno para pasar de Co^{3+} a Co^{2+} alrededor de 478°C , y el otro para la reducción completa a Co^0 cercano a los 637°C .

Para ambos sólidos se observa que el hierro se reduce a temperaturas mayores a 900°C , esto coincide con el perfil de reducción de la perovskita LaFeO_3 (Goldwasser y col., 2005). No se pudo observar el punto máximo de reducción del Hierro, porque el equipo con el cual se llevo a cabo el análisis de TPR operaba con una temperatura límite de 1000°C , sin embargo se podría decir que, si se desea obtener especies metálicas de hierro se debe llevar a cabo la reducción a temperaturas mayores a 970°C para el sólido $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ y mayores a 960°C para el de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$.

Comparando los dos sólidos se tiene que, dependiendo de las proporciones en que se encuentre el estroncio en la posición “A”, el perfil de reducción de la perovskita varía, siendo superior para $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$, la cual posee una mayor cantidad de estroncio en comparación con $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$. Por lo tanto se puede concluir que a mayores cantidades de estroncio en estos sólidos, se produce un aumento de las temperaturas de reducción de los metales en la posición “B” de la perovskita.

IV.3.1.4. Área Superficial

Los óxidos tipo perovskita presentan áreas superficiales bajas, y esto se pudo verificar con los resultados obtenidos para los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ presentados en la tabla n° 13.

Tabla N° 13. Área Superficial de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$

<i>Perovskita</i>	<i>Área Superficial Específica ($As \pm 0,1$)(m^2/g)</i>
$\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$	3,6
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	8,3

En estudios anteriores se reportan valores de áreas superficiales en un rango de 2 a 8 m^2/g , para perovskitas a base de lantano con y sin cerio en la posición “A”, e hierro y cobalto en la posición “B” en distintas proporciones estequiométricas (^aGoldwasser y col., 2005; García A. 2005). Las áreas resultantes para los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ están en el mismo rango que los reportados en los estudios citados anteriormente, lo que permite confirmar valores bajos para las áreas superficiales de estos óxidos.

IV.3.2. Preparación de los catalizadores estructurados

Para elaborar estos catalizadores estructurados se usó una malla de 100 mesh de acero inoxidable 316. Siguiendo el procedimiento planteado en la sección de metodología se obtuvieron las estructuras en forma de discos corrugados, que se presentan en la figura n° 24. Estas estructuras se recubrieron con los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ mediante el método de *washcoating*, el cual consiste en introducir la estructura metálica un coloide del precursor catalítico, escurrir el exceso y secarlo y/o calcinarlo.

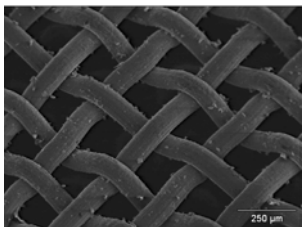


Figura N° 24. Disco corrugado. (a) Vista frontal. (b) Vista lateral

Los discos corrugados se hicieron con una forma similar a un empaque comercial (Mellapak[®]), partiendo del hecho de que estos dispositivos se usan a nivel industrial para facilitar el contacto entre fases y optimizar la transferencia de masa y calor en las fases involucradas (Treybal R., 1998). Esto podría permitir que el área de contacto entre los reactivos y el catalizador sea mayor, y que el proceso de catálisis se vea favorecido al mejorarse los procesos de transferencia de masa y calor en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , si se emplean estructuras metálicas como soporte de los precursores catalíticos a base de óxidos tipo perovskita.

La malla usada para hacer los discos corrugados fue de acero inoxidable 316 y en la tabla n° 14 se presenta una micrografía y el análisis químico realizado a una sección de malla a través de Microscopía Electrónica de Barrido. En esta tabla se puede observar que los componentes en mayor proporción son el hierro y el cromo.

Tabla N° 14. Análisis Químico de la Malla de Acero Inoxidable 316

Micrografía  100X	Elemento constituyente	Porcentaje másico (%)
	<i>Al</i>	2,68 +/- 0,04
	<i>Si</i>	3,03 +/- 0,04
	<i>Cr</i>	18,71 +/- 0,12
	<i>Mn</i>	1,58 +/- 0,08
	<i>Fe</i>	67,76 +/- 0,28
	<i>Ni</i>	6,25 +/- 0,12
	Total	100,00

Para mejorar la adherencia de los óxidos tipo perovskita sobre las estructuras, se les aplicó a las mismas un tratamiento con ácido clorhídrico 1M por 24 horas (Rojas J., 2003). Con este tratamiento se logró aumentar la rugosidad en la superficie de la malla, tal efecto se puede evidenciar en las fotografías obtenidas por medio de Microscopía Óptica presentadas en la figura n° 25, donde se muestra la malla antes y después del tratamiento ácido. Para la malla tratada con ácido se observa cierto grado de erosión sobre su superficie en comparación con la malla en estado virgen. Al enfocar la mirada sobre el círculo azul en las fotografías se puede visualizar betas más oscuras en la figura (b) a diferencia de la (a).

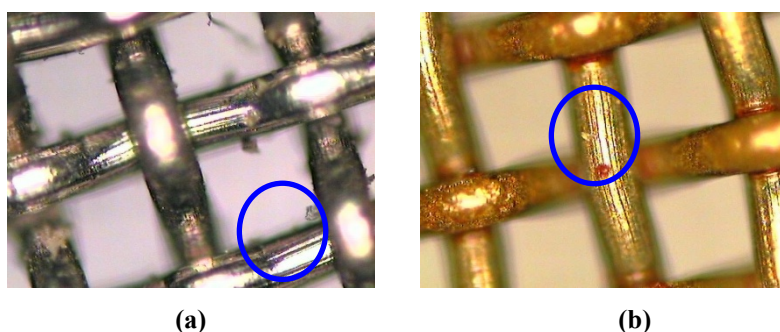


Figura N° 25. Fotografía con 10 X de aumento. a) Malla virgen, b) Malla tratada con ácido.

Para apreciar mejor la superficie de la malla tratada con ácido, se tomó dos muestras de malla, una virgen y otra tratada con ácido, y se les hizo Microscopía Electrónica de Barrido. En la figura n° 26, se puede observar la imagen de dos hilos entrecruzados de la malla de acero inoxidable. Para la malla virgen los hilos

presentan una superficie lisa, mientras que la tratada con ácido clorhídrico, presenta en la superficie un grado de porosidad producto del efecto del ácido. Esta superficie porosa permitió promover el anclaje del óxido tipo perovskita.

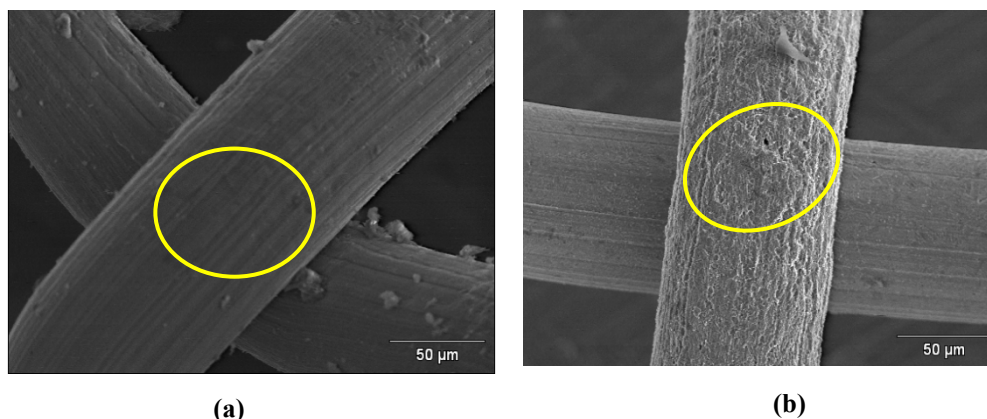
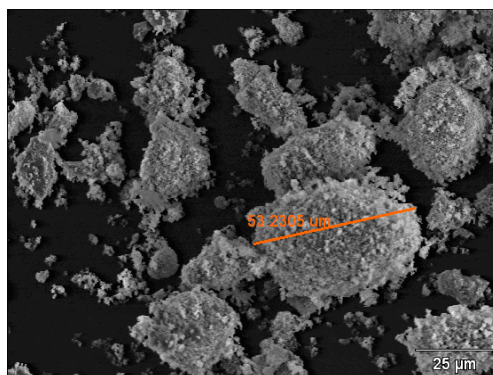
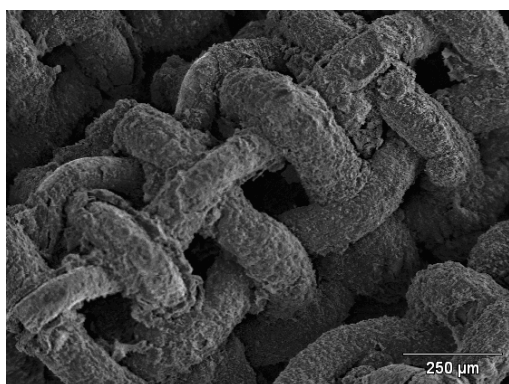


Figura N° 26. Malla de acero inoxidable 316 usada para elaborar los discos a 20kV. a) Virgen 500X
b) Con tratamiento ácido 500X

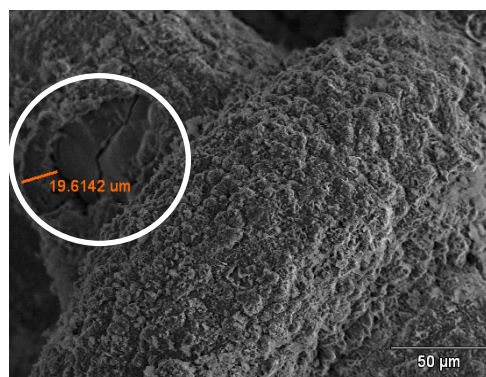
Una vez que se les hizo el tratamiento ácido a los discos corrugados se procedió al proceso de impregnación del polvo óxido tipo perovskita sobre la estructura mediante la técnica *washcoating*.. Para ilustrar el recubrimiento de la estructura de acero inoxidable se hizo el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido a una estructura impregnada con el polvo de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$. Los resultados de este análisis se muestran en la figura n° 27.



(a)



(b)



(c)

Figura N° 27. Óxido $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ a 20kV. (a) Polvo a 800X. (b) Soportado sobre la llama de acero inoxidable a 100X. (c) Aumento de (b) a 500X

En la figura anterior se muestra el óxido $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ en polvo (a) y soportado sobre la malla de acero inoxidable (b) y (c). Se puede observar que la morfología del polvo de este óxido se presenta como gránulos amorfos de diferentes tamaños, siendo el diámetro de uno de los gránulos de mayor tamaño de 53,2 micrometros (μm). En la figura 27 (b) se visualizan los hilos de la malla de acero inoxidable recubiertos con una capa densa del óxido. Sin embargo, hay zonas que presentan descascarillado tal como se observa en la imagen (c) (círculo blanco), en esa zona se pudo hacer una medición estimada del grosor de la capa de perovskita, resultando en 19,6 μm .

El descascarillado observado en algunas zonas de la malla puede atribuirse a que posiblemente, el nivel de rugosidad de la misma no fue suficiente para que el anclaje de la perovskita fuese permanente y las capas más externas se desprendieran con facilidad de la estructura metálica. Por otra parte, probablemente el proceso de impregnación empleado con etilenglicol y ácido cítrico presenta deficiencias, también pudo haber sido que, el material de la estructura y el óxido tipo perovskita presentan poca afinidad.

Una de las formas de mejorar la afinidad entre el soporte metálico y el material catalítico sería empleando un *primer* y un *binder*, ambos son agentes aglutinantes que presentan afinidad química entre sí. El *primer* debe tener una naturaleza química similar a la de la superficie de la estructura metálica, ya que va actuar como una interfase de enlazamiento entre la superficie del monolito y la capa del catalizador. El *binder* se emplea para preparar una solución coloidal con el catalizador (Gonzalez O., 2005). El propósito de emplear el *binder* y el *primer* durante el proceso de recubrimiento de los monolitos con el catalizador, es aumentar la afinidad entre sí y mejorar el grado de adherencia.

Con el proceso empleado para el recubrimiento del catalizador se obtuvieron 12 discos corrugados, 6 recubiertos con la perovskita $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ y los otros 6 con $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$. La masa de catalizador ganada por cada estructura estuvo comprendida entre 150 y 200 miligramos dependiendo del tamaño de la estructura sin recubrir.

IV.4.-Evaluación de la actividad catalítica de los óxidos $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$

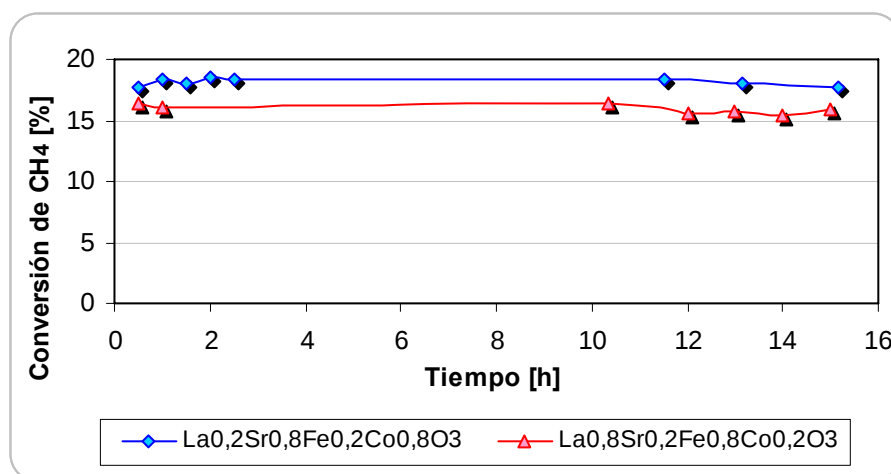
Una vez caracterizados los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$, se llevaron a cabo las pruebas necesarias para evaluar su actividad catalítica, en el sistema integral de flujo del

Laboratorio de Química del C₁ (#152) de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. Para realizar estas pruebas se tomaron como condiciones de reacción, las condiciones óptimas determinadas por García A. (2005), quien también estudio la reformación combinada de metano con CO₂ y O₂ sobre catalizadores estructurados a base de LaFe_yCo_{1-y}O₃. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de 850°C, relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂ igual a 6/1/3 y velocidad espacial de 24l/h.g_{catalizador}, en cuanto a las condiciones de reducción se citan en la sección III.4.1 de la metodología experimental.

Los resultados obtenidos en la evaluación de los óxidos La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O₃ se presentan en dos secciones, la primera donde se comparan los catalizadores en forma de polvo. En la segunda sección se discute el efecto de una estructura metálica como soporte del catalizador.

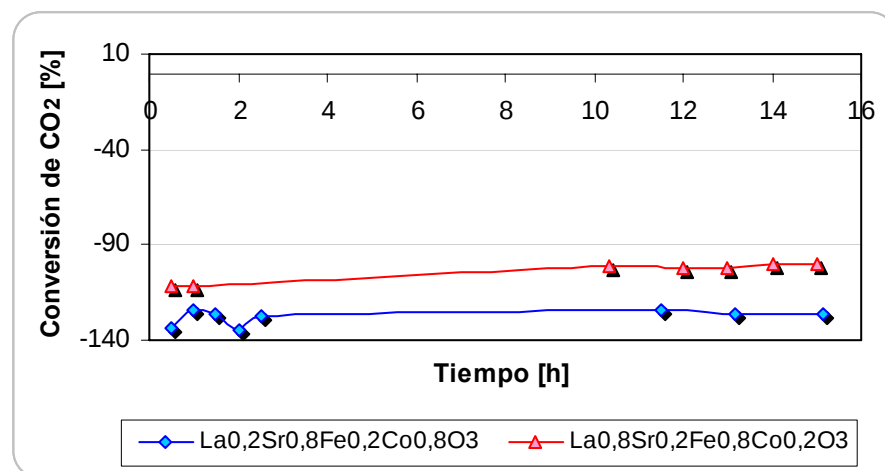
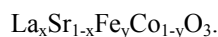
IV.4.1. Comparación de los polvos La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O₃

Se hicieron corridas por 15 horas para los óxidos en forma de polvo La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O₃ y La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O₃, y se obtuvieron conversiones bajas de metano y de dióxido de carbono, tal como se puede apreciar en las figuras n° 28 y 29.



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $CH_4/CO_2/O_2=6/1/3$. $T_{reacción}=850^{\circ}C$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 28. Variación de la conversión de metano en función del tiempo para los óxidos



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $CH_4/CO_2/O_2=6/1/3$. $T_{reacción}=850^{\circ}C$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 29. Variación de la conversión de dióxido de carbono en función del tiempo para los óxidos



De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que las conversiones de metano para los dos sólidos en estudio son menores al 20% y las curvas de conversión de CO_2 presentan valores negativos, lo que sugiere que la combustión total de metano para producir CO_2 y H_2O , predomina sobre las reacciones de reformación de metano con O_2 y CO_2 . Además las selectividades hacia la producción de H_2 y CO estuvieron alrededor del 2% y 1% respectivamente para ambos sólidos, lo que indica que la

reformación de metano para producir gas de síntesis no se promovió. Por lo que se concluye que los óxidos $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ en forma de polvo no resultan atractivos para la reformación combinada de metano con O_2 y CO_2 bajo las condiciones de reacción empleadas, 850°C y una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ igual a 6/1/3.

Para entender por qué estos sólidos presentan baja actividad catalítica se realizaron pruebas de Difracción de Rayos X (DRX) una vez reducidos y después de reacción, cuyos difractogramas se presentan en la figura n° 30. Para los polvos reducidos se observan partículas metálicas de cobalto (Co^0), así como óxidos de lantano y estroncio, lo que evidencia que las condiciones de reducción fueron adecuadas, a pesar de que el hierro se presenta en su forma oxidada Fe_2O_3 , probablemente por la facilidad que tiene este metal de estar combinado con el oxígeno. En el caso particular del sólido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ también se aprecia el óxido de cobalto (Co_2O_3).

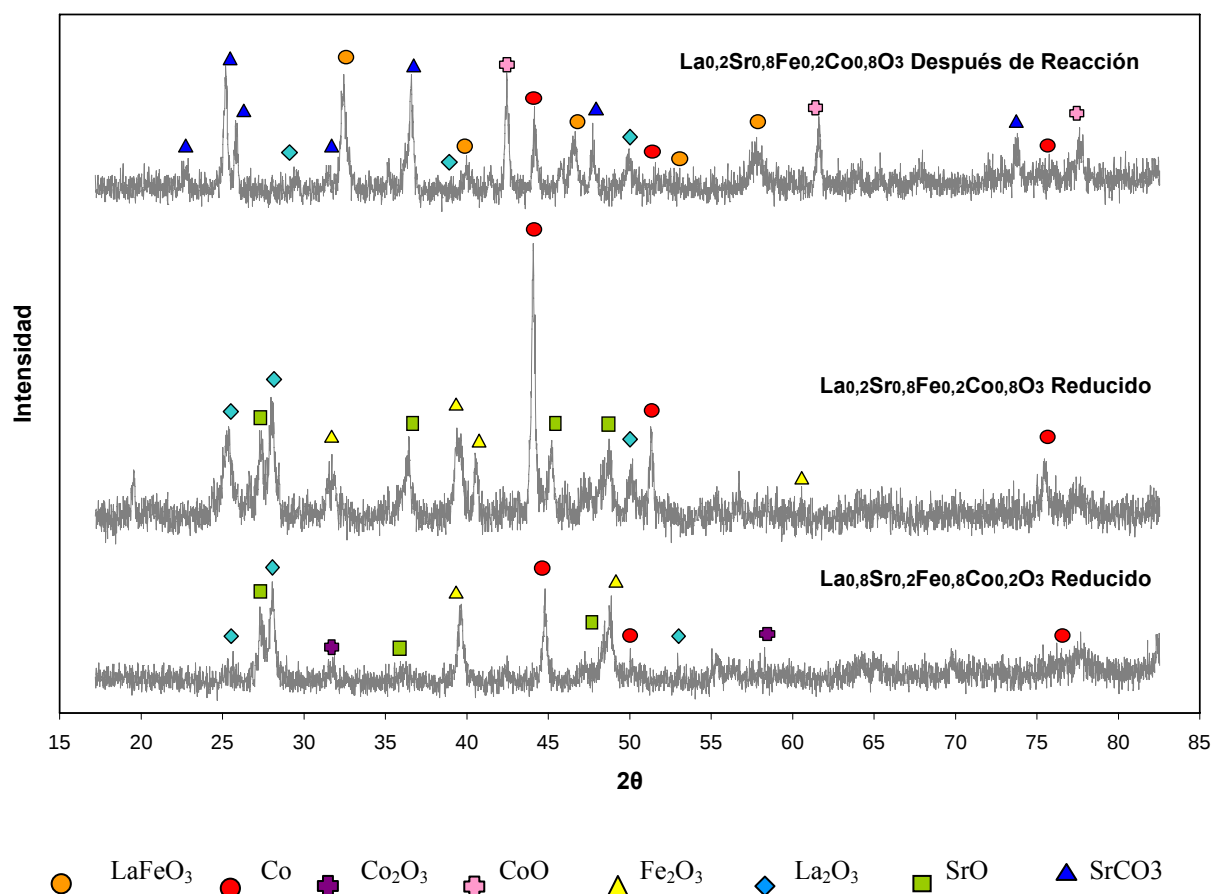


Figura N° 30. Patrones de difracción de rayos X de los óxidos La_xSr_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O₃ en estado reducido y después de reacción.

De acuerdo a los difractogramas de los sólidos reducidos, se formó la fase activa que es el cobalto metálico sobre los óxidos de La y de Sr, lo cual le proporciona actividad al catalizador. Sin embargo, al observar el patrón de difracción de uno de los polvos (La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,2}Co_{0,8}O₃) después de reacción se puede apreciar la formación de nuevos compuestos como la perovskita de hierro (LaFeO₃), el óxido de cobalto (CoO) y el carbonato de estroncio (SrCO₃), este último compuesto se puede formar a partir del óxido de estroncio producido en la reducción y el CO₂ alimentado durante la reacción.

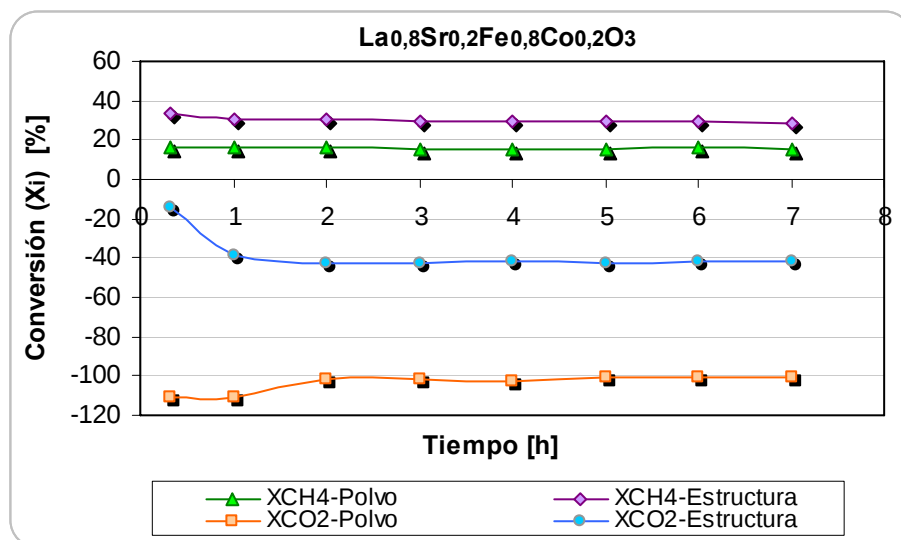
El SrCO_3 probablemente fue el responsable de la baja actividad catalítica del sólido $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$, ya que por su tamaño pudo recubrir las partículas metálicas de Co, disminuyendo la cantidad de partículas expuestas a los reactivos durante la reacción, lo que condujo a la desactivación del catalizador. Este fenómeno fue reportado por Rynkowski y colaboradores (2004), cuando probaban precursores catalíticos a base de óxidos $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0,5$) en la reformación de metano con CO_2 , quienes atribuyeron la baja actividad catalítica a la presencia de SrCO_3 .

A pesar que no se le realizó DRX al sólido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ después de reacción, se infiere que el patrón puede ser similar al obtenido para el polvo de $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_3$, ya que los resultados referentes a la actividad catalítica son similares para los dos sólidos probados.

Para evaluar el efecto de una estructura metálica como soporte de los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$, se decidió probar un disco de acero inoxidable recubierto con el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ y los resultados se presentan a continuación.

IV.4.2. Comparación del óxido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ en forma de polvo y en estructura

Las pruebas se realizaron por 7 horas y se observó una influencia positiva sobre la actividad del catalizador cuando se incorpora como soporte una estructura metálica, ya que la conversión de metano se duplicó cuando se probó la estructura en comparación al polvo, tal como se puede apreciar en la figura nº 31. La conversión de CO_2 aumentó significativamente en presencia del catalizador estructurado, a pesar de que sigue siendo negativa, lo que indica que la combustión de metano sigue prevaleciendo.



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $CH_4/CO_2/O_2=6/1/3$. $T_{reacción}=850^{\circ}C$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 31. Comparación de las conversiones de CH_4 y CO_2 para el catalizador $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$ en forma de polvo y estructura

En la prueba donde se empleó el óxido soportado en la estructura se formó gas de síntesis con una relación molar H_2/CO igual a 2,5, lo cual no ocurrió cuando se probó el óxido en polvo. Con la estructura se obtuvieron selectividades similares de H_2 y CO alrededor del 40%, mientras que en el polvo las selectividades no superaron el 2%.

Es evidente que la incorporación de una estructura metálica como soporte del precursor catalítico $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_3$, mejora su actividad catalítica en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , probablemente porque el área de contacto entre el catalizador y los reactivos es mayor en comparación al polvo. Sin embargo no se descarta la formación del compuesto $SrCO_3$ durante la reacción, con lo cual se podría justificar las bajas conversiones de metano y dióxido de carbono.

IV.5.- Síntesis y caracterización de catalizadores a base de óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$

La síntesis de los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ se hizo mediante el método Sol-Gel expuesto en la metodología experimental. Se sintetizaron los sólidos en polvo y soportados sobre discos de acero inoxidable y discos de FeCrAlloy[®]. A continuación se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de los polvos sintetizados y del recubrimiento de las estructuras metálicas con los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ para preparar los catalizadores estructurados.

IV.5.1. Caracterización de los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$

Se aplicaron diferentes técnicas de caracterización de los sólidos sintetizados, las cuales fueron:

IV.5.1.2 Espectroscopia Infrarroja

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla n° 15, se puede afirmar que los sólidos sintetizados presentan la estructura cristalina típica de un óxido tipo perovskita ABO_3 . Esto se explica porque las bandas de infrarrojo obtenidas se encuentran dentro del rango característico de las perovskitas, uno entre 600-800 y otro entre 400-500 cm^{-1} (Licón, 2002).

Tabla N° 15. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos sintetizados tipo perovskita

Sólido	ν_1	ν_2
LaNiO_3	523	420
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	519	420

A medida que el enlace B-O es más fuerte su ruptura se dificulta, por esta razón, es que la fuerza del enlace se puede relacionar con la estabilidad del sólido y a su vez con la facilidad de reducción. En función de los resultados obtenidos para los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$, es de esperarse que las temperaturas de reducción de los

sólidos correspondan a la magnitud de las bandas, por lo que la temperatura de reducción de LaNiO_3 debería ser mayor a la temperatura del $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$.

IV.5.1.2. Difracción de Rayos X

Los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ fueron estudiados por Difracción de Rayos X en fase fresca, reducida y después de reacción, para determinar las especies presentes. En las siguientes tres figuras se presentan los difractogramas para cada fase.

En la figura n° 32 se presentan los dos óxidos en estado fresco, donde se puede apreciar que el difractograma correspondiente al sólido LaNiO_3 representa el patrón de una estructura tipo perovskita ABO_3 . Para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ se puede observar que además de formarse la perovskita también se formaron otros compuestos, el óxido de níquel (NiO) y la fase espinélica La_2NiO_4 . El patrón DRX de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ coincide con los patrones obtenidos por Lima y colaboradores (2006), cuando caracterizaron y evaluaron la reactividad de los sólidos $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ en la reformación de metano con CO_2 , estos autores encontraron que a medida que incorporaban calcio a la perovskita LaNiO_3 , también se favorecía la formación de las especies NiO y La_2NiO_4 , en especial cuando x era mayor o igual a 0,1.

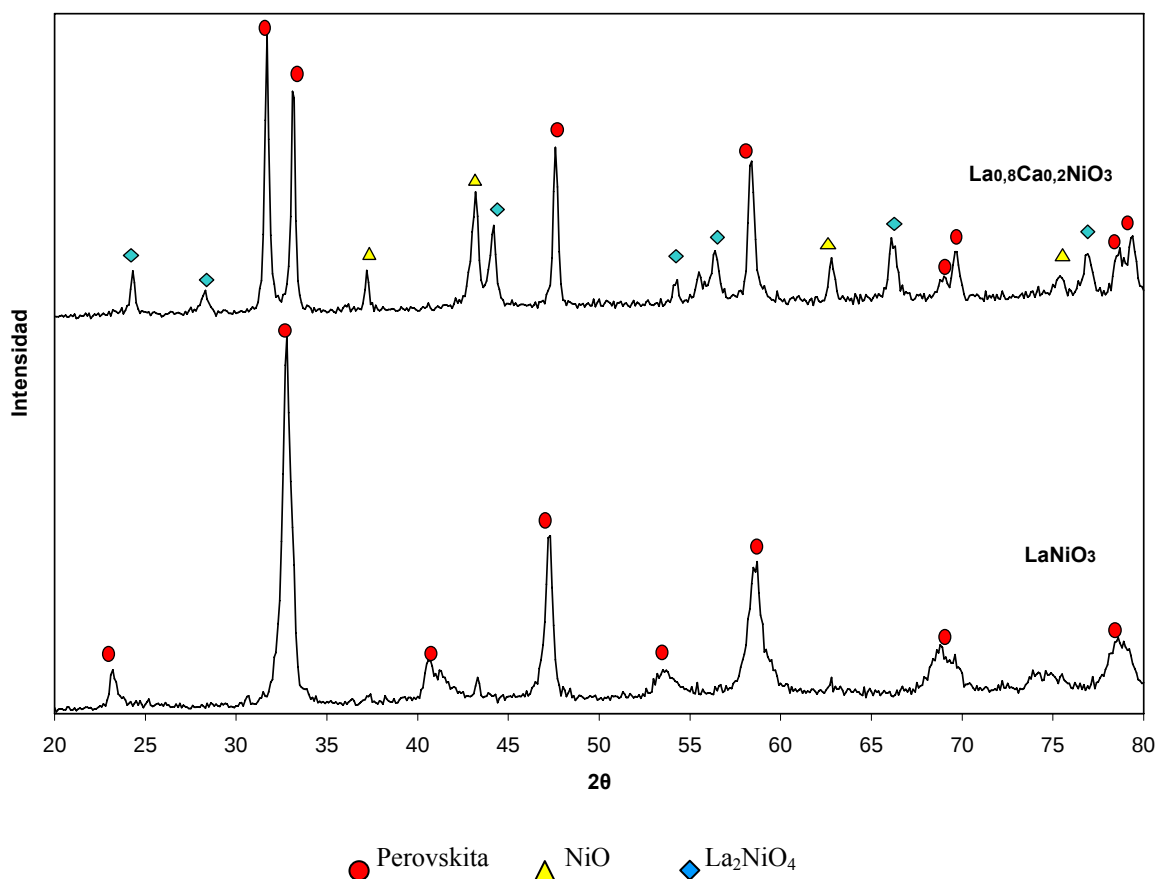


Figura N° 32. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas frescas LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$

El análisis de DRX de los óxidos en estado reducido, solo se le pudo realizar al sólido de LaNiO_3 , cuyo difractograma se presenta en la figura n° 33. Allí se observa un cambio importante a nivel estructural respecto al sólido en estado fresco, ya que se evidencia la fase metálica del níquel (Ni), producto de la ruptura de la perovskita LaNiO_3 durante el tratamiento de reducción con hidrógeno. Con ello, se cumplió el propósito de la reducción, que fue obtener partículas metálicas de níquel soportadas sobre el óxido de lantano (La_2O_3). Además en el difractogramas se observa la formación de otra especie, como lo es el hidróxido de lantano ($\text{La}(\text{OH})_3$).

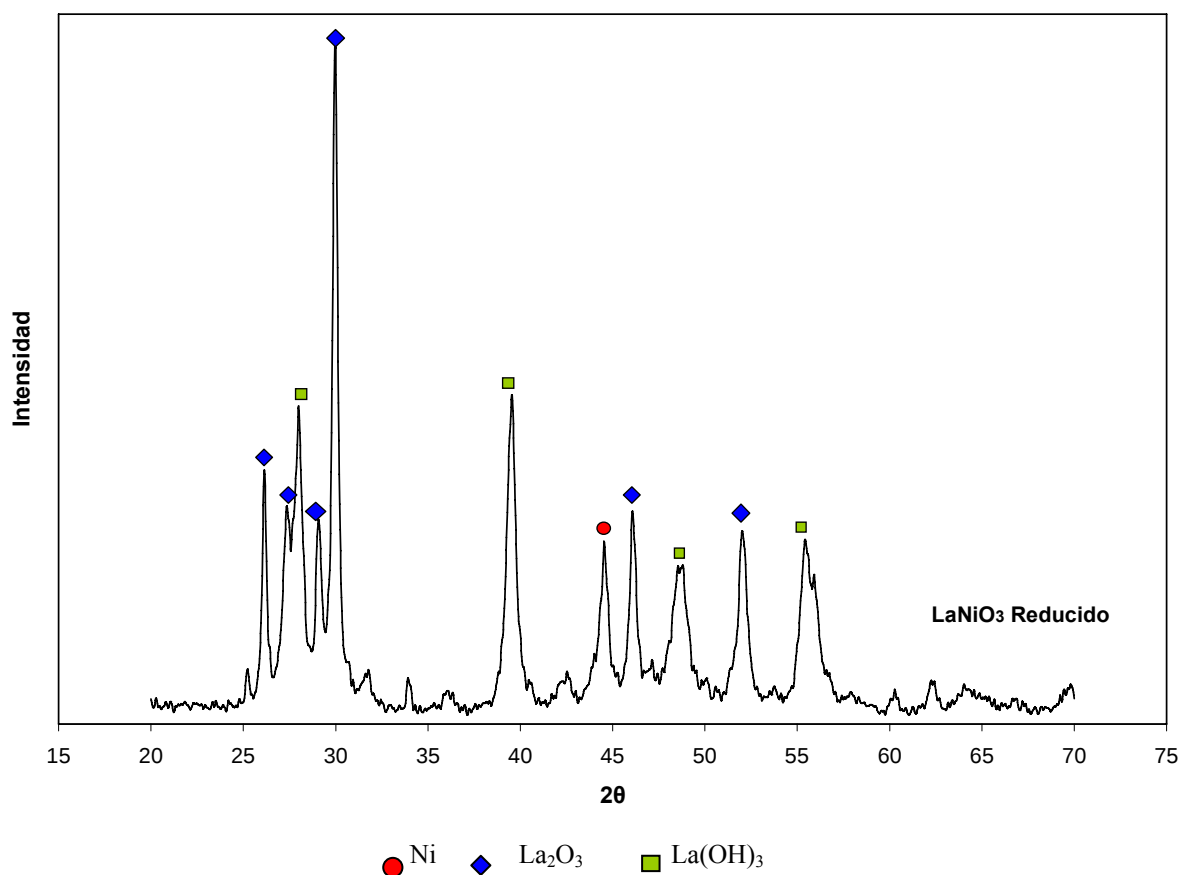


Figura N° 33. Patrón de difracción de rayos X de la perovskita LaNiO_3 después de reducción

Los patrones de difracción de los sólidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$ después de la reacción presentan un patrón similar, tal como se aprecia en la figura n° 34. Donde se observa que los picos correspondientes al níquel metálico formados durante la reducción se conservan. En ambos sólidos, también se presenta la formación del dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), el cual se pudo formar durante la reacción, al combinarse el óxido de lantano formando durante la reducción, con el CO_2 que es uno de los reactivos alimentados. Este carbonato, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, ha sido reportado por otros autores, como el responsable de que el catalizador no se desactive por formación de carbón, durante la reacción (Slagtern y col. 1997, Gonzáles O., 2000). En los difractogramas se presentan otros compuestos como lo son, La(OH)_3 en el caso del sólido LaNiO_3 , y el óxido de calcio (CaO) para la perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$.

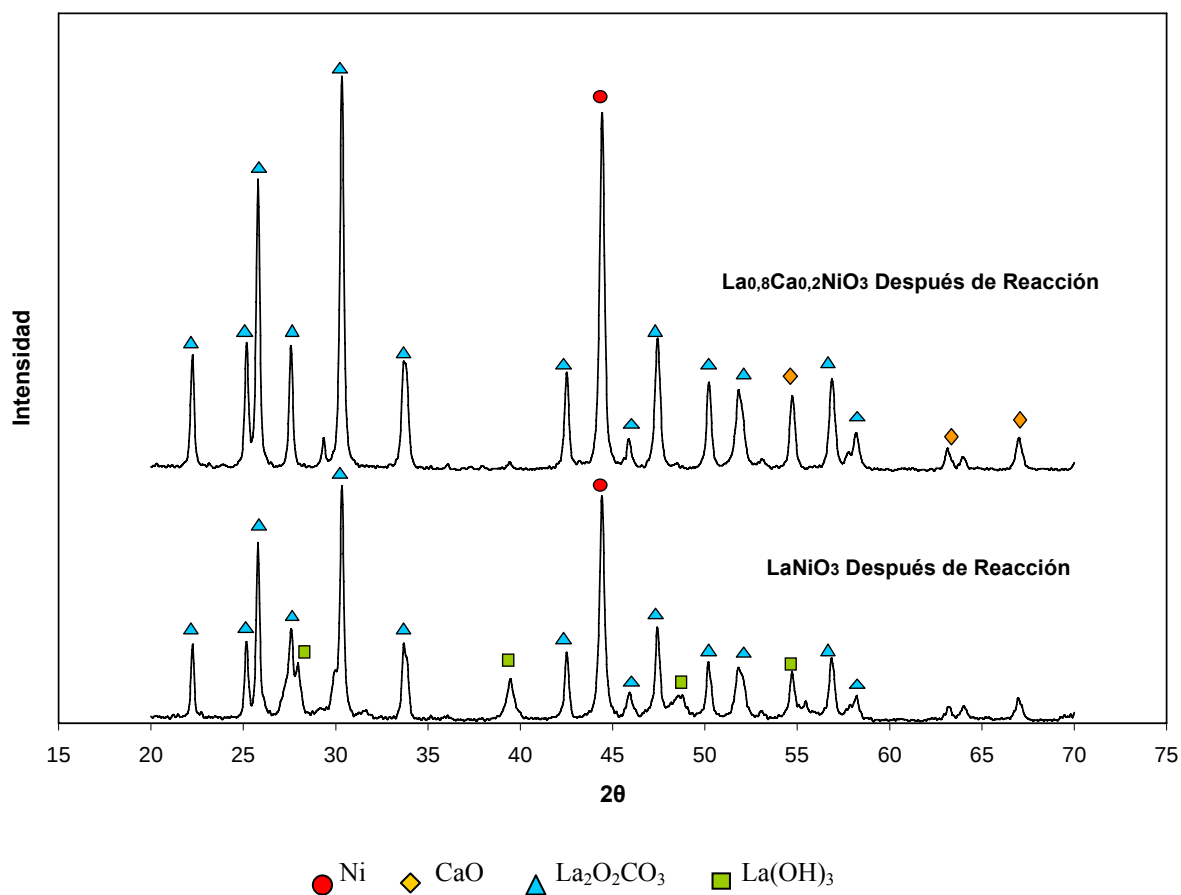


Figura N° 34. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$ después de reacción

IV.5.1.3. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Para determinar la temperatura de reducción de los óxidos sintetizados, se realizó un TPR, y se obtuvieron los perfiles presentados en la figura n° 35.

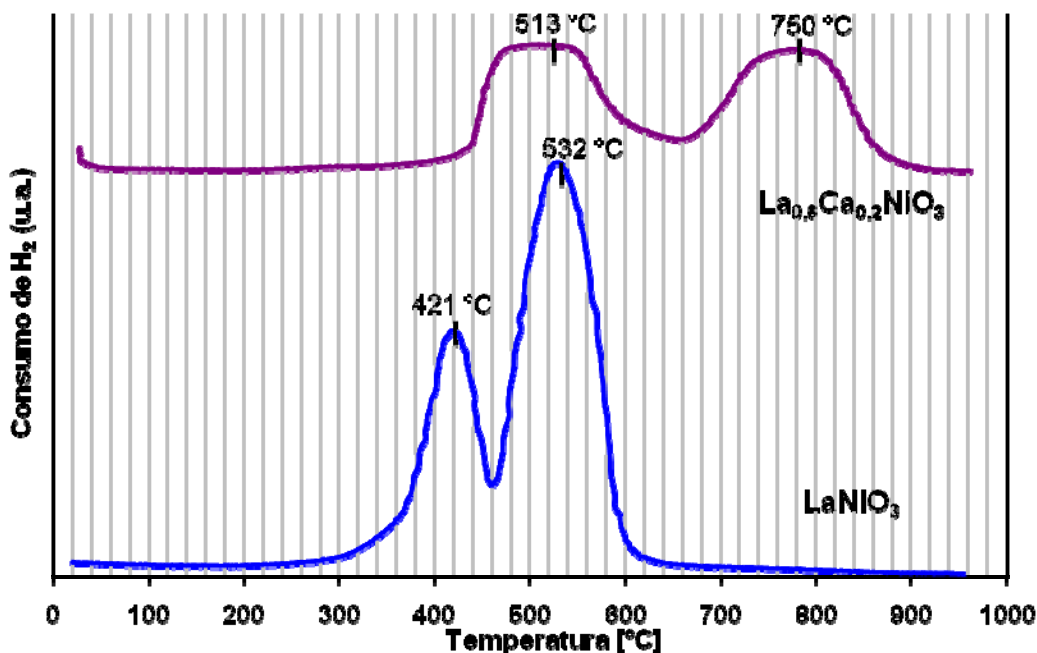


Figura N° 35. Curvas de intensidad en función de la temperatura para los sólidos sintetizados LaNiO₃ y La_{0.8}Ca_{0.2}NiO₃

En la figura n° 35 se observa que la perovskita LaNiO₃ exhibe un perfil de temperatura con dos picos definidos, uno en 421°C donde se sugiere que el Ni³⁺ pasa al estado Ni²⁺. El otro pico se da en 532°C donde se completa la reducción del Níquel a fase metálica Ni⁰ quedando soportado sobre el óxido de lantano (Lima y col. 2006).

La curva correspondiente a la perovskita La_{0.8}Ca_{0.2}NiO₃ está formada por dos mesetas. La primera de ellas, que está alrededor de 513°C, puede tener su origen en el solapamiento de dos picos, los cuales corresponde a la reducción del níquel a su fase metálica tanto de la perovskita La_{0.8}Ca_{0.2}NiO₃ como del óxido NiO, ambos compuestos observados en el difractograma del sólido fresco junto con el compuesto La₂NiO₄ (figura n° 32). La segunda meseta en 750°C, podría representar la reducción del níquel de Ni²⁺ a Ni⁰ en la fase espinélica La₂NiO₄, esto coincide con el análisis de

TPR realizado por Rynkowski y colaboradores (2004) a la estructura La_2NiO_4 , quienes encontraron que el níquel se reducía alrededor de 730°C .

IV.5.1.4. Microscopía Electrónica

Se seleccionó uno de los óxidos sintetizados, el LaNiO_3 estructurado, y se le aplicó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para observar su morfología antes y después de la reacción. Las micrografías obtenidas durante la aplicación de esta técnica se presentan en la figura n°36. En la imagen 36(a) se aprecia que el óxido LaNiO_3 formado sobre los hilos de la malla de acero inoxidable presentan forma de hojuelas acanaladas, que agrupadas entre sí lucen como estructuras coralinas. Esta morfología es similar a la reportada por García A. (2005), quien también preparó catalizadores estructurados a partir de óxidos tipo perovskita. En la micrografía 36(b) se visualiza que el óxido LaNiO_3 después de reacción, conserva la misma forma de hojuelas acanaladas presente en el sólido en estado fresco.

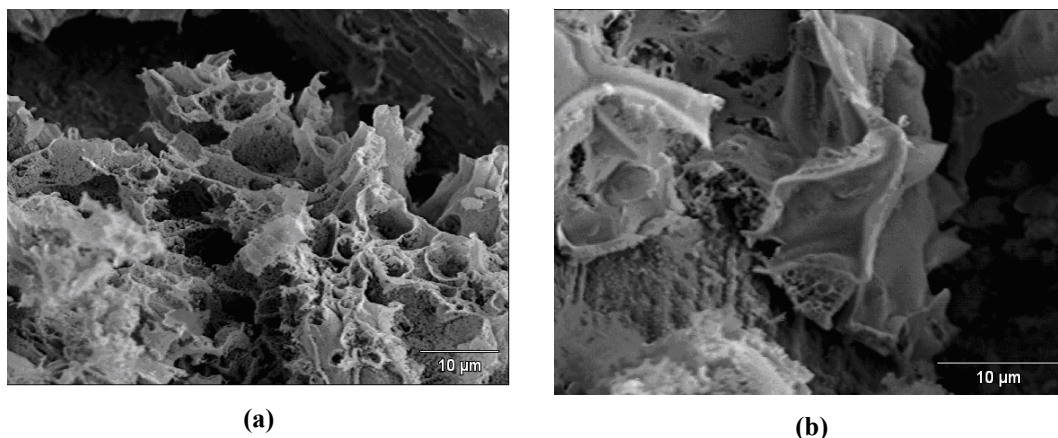


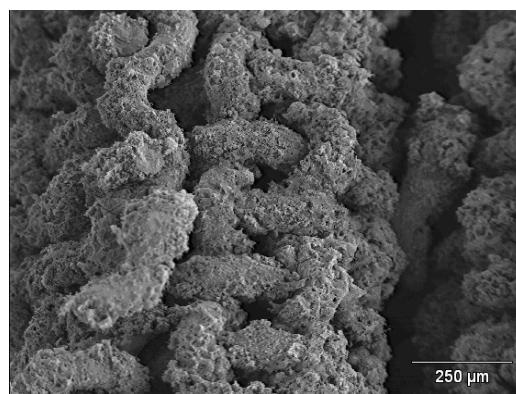
Figura N° 36. Micrografía del óxido tipo perovskita LaNiO_3 a 12kV. (a) Fresca a 2000X. (b) Después de reacción a 3000X

En la figura n°37 se observan imágenes correspondientes a la malla de acero inoxidable recubierta, antes y después de la reacción. Entre las imágenes 37(a) y 37(b) se aprecia la diferencia en la superficie del recubrimiento, ya que la malla después de reacción se presenta opaca en comparación a la malla sin reacción. Esto

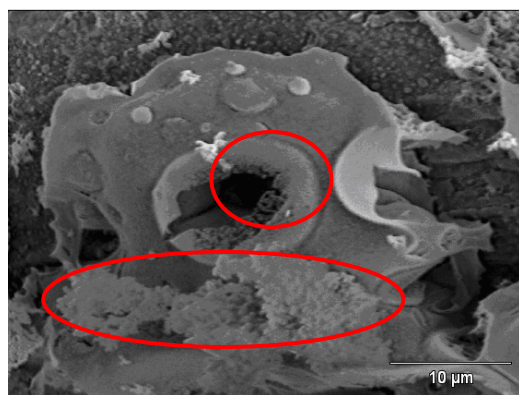
se puede atribuir a la formación de dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) durante la reacción, compuesto que fue identificado en el difractograma del sólido LaNiO_3 después de reacción. Según otros autores este compuesto se presenta como un velo de color blanco que recubre al catalizador durante la reacción, el cual se forma al combinarse el CO_2 con el óxido de lantano (Slagtern y col. 1997, González O., 2000). Este velo se identifica en las imágenes 37(c) y 37(d) (círculos rojos), el cual se presenta como una fina capa de color blanco sobre la superficie del catalizador.



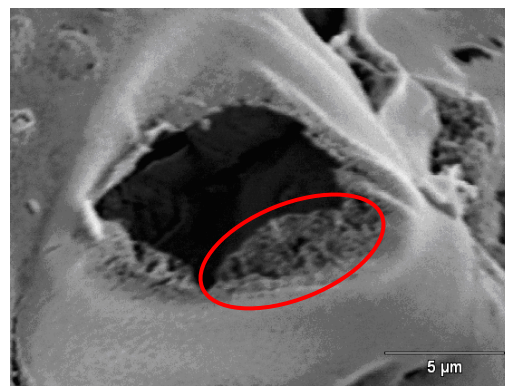
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura N° 37. Micrografía del óxido tipo perovskita LaNiO_3 sobre la malla de acero inoxidable a 12kV. (a) Fresca a 100X. (b) Después de reacción a 100X. (c) Aumento de (b) a 3000X. . (d) Aumento de (b) a 6000X.

IV.5.2. Síntesis de los catalizadores estructurados de LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$

Para hacer la síntesis de los catalizadores estructurados de LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ se elaboraron discos corrugados a partir de dos materiales, uno fue la malla de acero inoxidable 316 y el otro una lámina de FeCrAlloy[®], esto con el fin de comparar el recubrimiento que se obtiene para cada material.

Los discos corrugados de cada material fueron previamente tratados para aumentar el grado de rugosidad de su superficie, y luego se recubrieron durante el proceso de síntesis de cada sólido LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$. El recubrimiento se llevó a cabo mediante la técnica de *washcoating* descrita en la metodología experimental.

Los discos corrugados de acero inoxidable se sometieron a un tratamiento ácido previo, de igual forma que los discos usados para preparar los catalizadores de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ presentados en el punto IV.3. Los discos de FeCrAlloy[®] se sometieron a un tratamiento térmico para promover rugosidad en la superficie de las estructuras.

El FeCrAlloy[®] es una aleación a base de hierro y cromo principalmente y proporciones menores de aluminio y silicio. Para facilitar la adherencia de los óxidos tipo perovskita sobre las estructuras de esta aleación, se aplicó un tratamiento térmico a 900°C por 22 horas en presencia de una atmósfera oxidante, similar al que empleó Gonzalez O.(2005) en su tesis doctoral. Con este tratamiento térmico se buscó favorecer la migración del aluminio presente en la lámina de FeCrAlloy[®], hacia la superficie para formar una capa de óxido de alúmina en forma de *whiskers* (microcristales). En las micrografías de la figura n° 38 se muestra la lámina de FeCrAlloy[®] antes y después del tratamiento térmico.

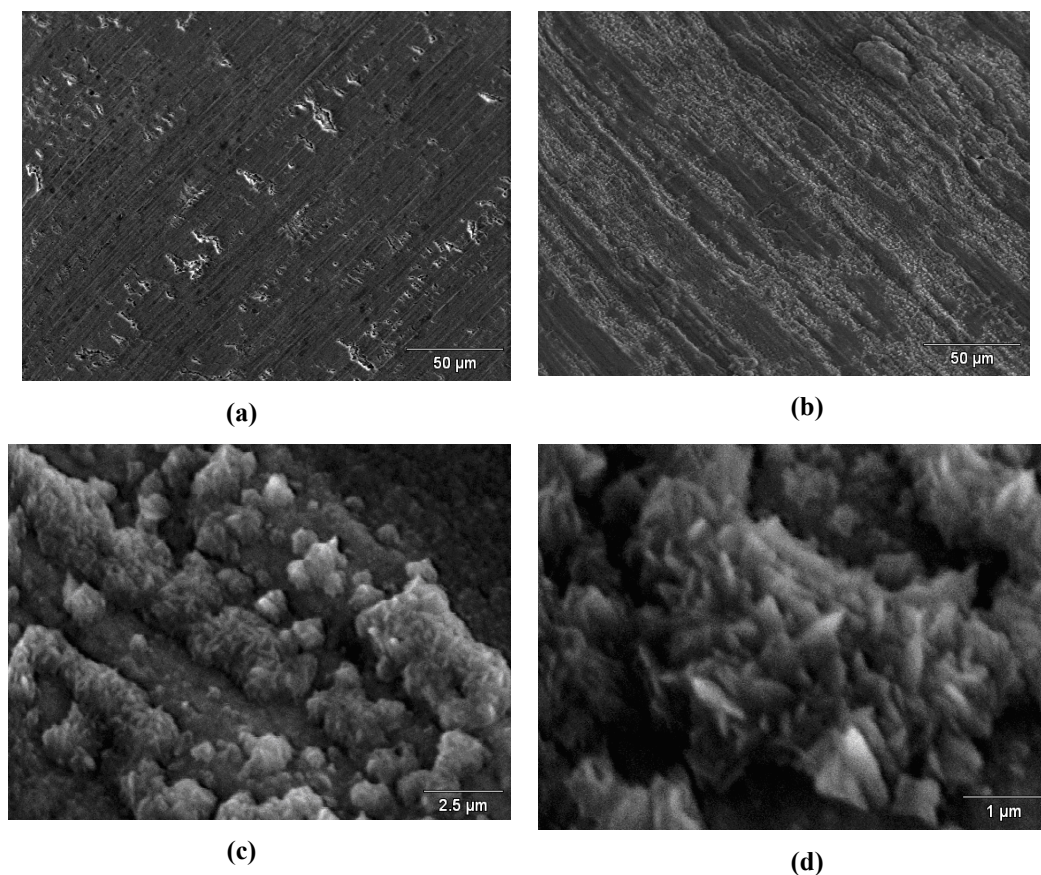


Figura N° 38. Superficie de la estructura de FeCrAlloy® a 20 kV. (a) Virgen, 500X. (b) Después del tratamiento térmico, 500X. (c) Aumento en 8000X de b. (d) Aumento en 20000X de b

Las imágenes de la figura n° 38 muestran las micrografías de la superficie de FeCrAlloy® en estado virgen (a) y después del tratamiento térmico (b). Se puede observar que después del tratamiento térmico hubo un cambio superficial, ya que en la imagen 38(b) se presentan trazas opacas en comparación a la superficie de FeCrAlloy® virgen. Esas trazas representan la formación de óxido de alumina en forma de *wishkers* sobre la superficie producto de la migración del aluminio (Gonzalez O., 2005), lo cual se puede evidenciar con las imágenes 38(c) y 38(d), donde se visualizan los microcristales.

En la imagen (b) de la figura n° 38 se puede observar que la capa de alúmina formada no es uniforme, a pesar de que recubre en gran parte la superficie de la

estructura. Esta diferencia en la formación los *wishkers*, puede ser atribuida a que probablemente el flujo de aire no fue uniforme en toda la superficie de la estructura expuesta durante el tratamiento térmico, por lo que las condiciones de exposición de las estructuras a la atmósfera oxidante afectan la formación de los *wishkers* (Gonzalez O., 2005).

Durante las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido se hizo un análisis químico puntual de la superficie de la estructura de FeCrAlloy® para comparar la composición elemental antes y después del tratamiento térmico, dando como resultados los reportados en la siguiente tabla:

Tabla N° 16. Análisis Químico puntual de la superficie de la estructura de FeCrAlloy®

Elemento	Virgen	Con tratamiento térmico
	Porcentaje másico ($\pm 0,03$)%	Porcentaje másico ($\pm 0,03$) %
Hierro (Fe)	70,57	24,82
Cromo (Cr)	20,53	16,19
Aluminio (Al)	6,88	58,93
Silicio (Si)	1,17	0
Itrio (Y)	0,52	0

Con el análisis químico de la estructura virgen se pudo corroborar que los elementos en la superficie en mayor proporción son el hierro y el cromo y en menores cantidades el aluminio, silicio e itrio. En comparación la estructura después del tratamiento térmico presenta mayor proporción de aluminio en la superficie lo que sugiere que si se dio la formación de una capa de óxido de alúmina, que posteriormente puede favorecer el anclaje de los óxidos tipo perovskita sintetizados.

El recubrimiento de los discos se hizo *in situ* en una de las etapas de la síntesis de los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$. Para comparar cómo fue el recubrimiento del óxido tipo perovskita sobre los discos de acero inoxidable y de FeCrAlloy®, se les hizo

Microscopía Electrónica de Barrido, y las micrografías obtenidas se presentan en la figura n° 39.

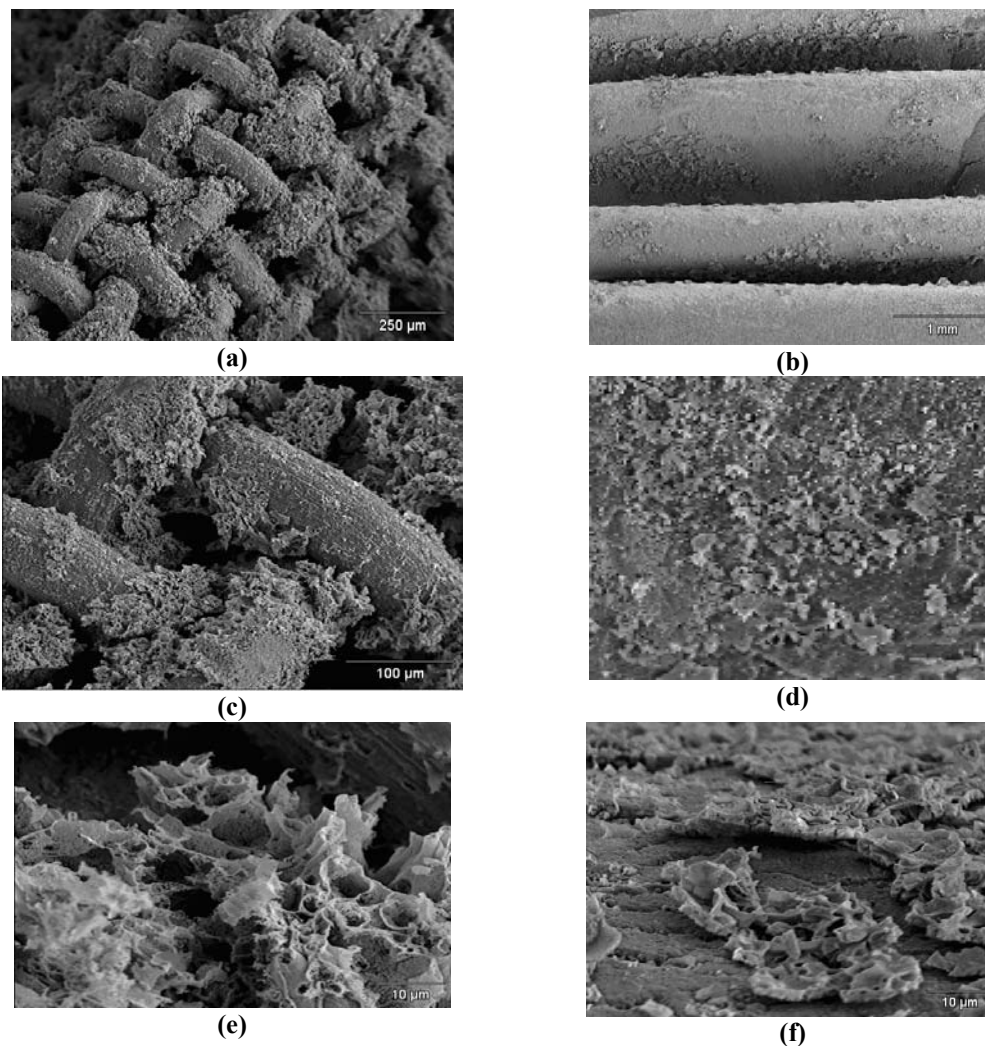


Figura N° 39. Discos metálicos recubiertos con el óxido LaNiO₃ a 12 kV. (a) Disco de malla de acero inoxidable a 100X. (b) Discos de FeCrAlloy® a 30X. (c) Aumento de (a) a 300X. (d) Aumento de (b) a 500X. (e) Aumento de (a) a 2000X. (f) Aumento de (b) a 2000X.

Después de realizar el recubrimiento de las estructuras con los óxidos tipo perovskita, se observó que para aquellas hechas a partir de la malla de acero inoxidable el recubrimiento se dio de una forma más uniforme y fuerte en comparación a las estructuras de FeCrAlloy®, en las cuales el óxido se adhirió en forma de gránulos que

se desprendía fácilmente. De hecho esto se puede evidenciar con las micrografías de la figura n°39, donde la 39(a) muestra los hilos de la malla recubiertos de manera uniforme por el óxido LaNiO_3 , siendo más frondoso el recubrimiento en los cruces de los hilos como se aprecia en la micrografía 39(c), y al hacer un mayor acercamiento 39(e) se aprecia que el óxido presenta una forma similar a un coral marino, tal como lo reportó García A. (2005) en su trabajo especial de grado.

Para el caso de las estructuras de $\text{FeCrAlloy}^{\text{®}}$, en la micrografía 39(b) se muestra la lámina doblada en zigzag y recubierta por el óxido, siendo el recubrimiento más denso en las zonas menos expuestas de la lámina. Al tomar una imagen de mayor aumento 39(d), se observan dos zonas una de color negro que es lámina sin óxido y otra de color gris opaco con cierto relieve, la cual representa al sólido adherido. Estas dos zonas se exhiben con mayor aumento en la imagen 39(f), donde se aprecia con claridad la superficie de la placa de $\text{FeCrAlloy}^{\text{®}}$ con partes cubiertas por el óxido de LaNiO_3 y otras desnudas. El óxido se presenta como hojuelas desprendidas que están sobre la superficie de óxido de alúmina del $\text{FeCrAlloy}^{\text{®}}$, con lo cual se evidencia la débil adherencia del óxido tipo perovskita en este tipo de aleación. La poca adherencia puede ser explicada por una baja afinidad entre la perovskita y el óxido de alúmina formado sobre la superficie de la lámina de $\text{FeCrAlloy}^{\text{®}}$.

IV.6.- Determinación de las condiciones óptimas de reacción

Las condiciones óptimas de reacción que se determinaron fueron la temperatura y la relación molar de alimentación metano- dióxido de carbono (CH_4/CO_2). Para llevar acabo las pruebas que permitieron determinar dichas condiciones, se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- Se empleo como catalizador el óxido tipo perovskita LaNiO_3 soportado en discos de acero inoxidable. La masa de catalizador que se usó en las pruebas fue de 300 mg aproximadamente soportada en dos discos de acero inoxidable.

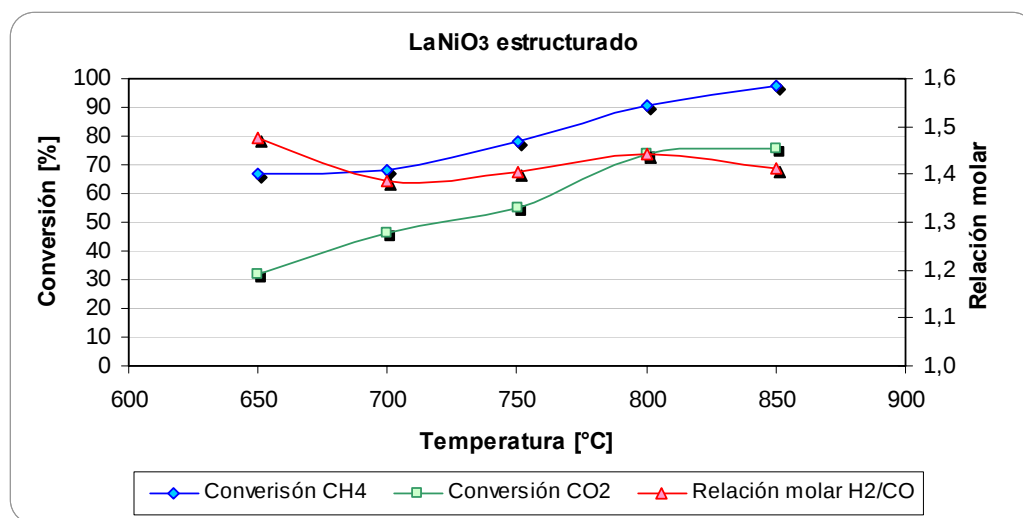
- Se escogió como velocidad espacial $24 \text{ l/h.g}_{\text{catalizador}}$, ya que en estudios previos se determinó que este valor está dentro del rango óptimo (Rojas J., 2003).
- La relación molar metano-oxígeno (CH_4/O_2) empleada fue igual a 2, esta relación es la más recomendada por la bibliografía consultada, para la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 (O'Connor A., y col. 1998; Choudhary V., y col. 2006; Nor Aishah, y col. 2007). Para relaciones CH_4/O_2 menores a 2, la cantidad de oxígeno aumenta en el sistema y la cantidad de CO_2 producida por combustión total es mayor, causando un descenso de la conversión del CO_2 . Cuando la relación es mayor a 2, el oxígeno alimentado es menor y la cantidad de calor liberado por combustión total disminuye, provocando un descenso en la temperatura del lecho catalítico y una disminución de la conversión de metano (Simeone M., y col. 2008).
- Para poder realizar el barrido de temperatura y de relación molar, primero se activó el catalizador reducido, el cual presentó un tiempo de inducción de 10 a 13 horas. Este tiempo de inducción puede ser atribuido a la alta afinidad que presenta el Níquel y el Oxígeno (Simeone M., y col. 2008), que en este caso es uno de los reactivos, es probable que al comienzo de la reacción parte del oxígeno oxidó al Níquel metálico, que luego fue reducido progresivamente por parte del hidrógeno producido en la reformación de metano.

A continuación se presentan los resultados obtenidos referentes al barrido de temperatura y de relación molar de alimentación de CH_4/CO_2 .

IV.6.1. Barrido de temperatura

El rango de temperatura evaluado fue desde 650°C hasta 850°C , variando en intervalos de 50°C . Para hacer este barrido se mantuvo fija la relación molar de alimentación metano-dióxido de carbono-oxígeno ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$) en valores de 2/1/1.

Durante el barrido de temperatura se observó una conversión del 100% para el oxígeno y una tendencia creciente en la conversión de metano y dióxido de carbono a medida que se incrementaba la temperatura, tal como se presenta en la figura n° 40. En cuanto a la relación molar de los productos de interés H_2/CO , se puede observar que al pasar de 650°C a 700°C hubo una disminución de la relación molar, y a partir de esa temperatura se mantuvo oscilando alrededor de 1,4, con lo cual se puede inferir que este parámetro no se ve influenciado drásticamente con el aumento de la temperatura de reacción en el rango de estudio.



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $CH_4/CO_2/O_2=2/1/1$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 40. Efecto de la temperatura sobre la conversión de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO

Liu y colaboradores (2000), emplearon catalizadores a base de Níquel, y atribuyen conversiones positivas de CO_2 en un rango de temperatura de 700 a 850 °C, al hecho de que las reacciones de oxidación parcial y reformación con CO_2 ocurren de forma simultánea a esas condiciones, y al incrementarse la temperatura la reformación seca se hace más evidente, ya que se ve favorecida termodinámicamente por su naturaleza endotérmica.

En la tabla n° 17 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en el barrido de temperatura, donde se evidencia que la selectividad del H_2 , CO y la relación

$H_2/CH_{4\text{convertido}}$ experimentaron un ligero cambio respecto al aumento de la temperatura. Durante las corridas se observó formación de agua solo entre 650 y 750°C, fenómeno que puede ser atribuido como producto de la combustión total del metano, esta agua no se pudo contabilizar por limitaciones del sistema, sólo se pudo apreciar de forma cualitativa

Tabla N° 17. Influencia de la temperatura en la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2

Temperatura (T) [°C]	Conversión (X) [%]		Selectividad (S) [%]		Relación Molar	
	X_{CH_4}	X_{CO_2}	S_{H_2}	S_{CO}	H_2/CO	$H_2/CH_{4\text{convertido}}$
650	66,78	31,90	68,60	74,66	1,48	1,37
700	68,12	46,05	71,19	74,65	1,39	1,42
750	78,09	55,01	72,13	76,18	1,40	1,44
800	90,53	73,50	74,13	71,30	1,44	1,48
850	97,43	75,80	73,46	72,87	1,41	1,47

V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $CH_4/CO_2/O_2=2/1/1$. Masa catalizador=300 mg

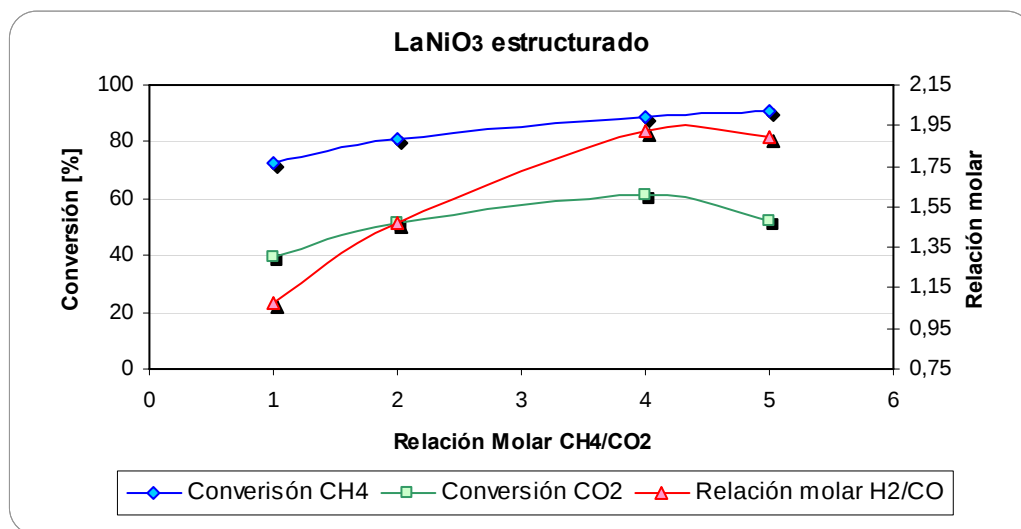
A partir de los resultados obtenidos se decide seleccionar como temperatura óptima de operación 750°C, ya que las conversiones de metano y dióxido de carbono son altas y se encuentran relativamente alejadas de sus valores de equilibrio, los cuales se presentaron en las figuras n° 20 y 21. Para una temperatura mayor o igual a 800°C las conversiones obtenidas están cercas del equilibrio, es por ello que al operar a esta condición térmica se dificultaría la comparación de los diferentes catalizadores en estudio. Esto se puede explicar porque, al estar en el equilibrio o muy cerca de éste, se obtienen las conversiones máximas de CH_4 y CO_2 , y es probable que los resultados que se obtengan sean similares para los diferentes catalizadores, con lo cual no se podría hacer una comparación certera.

IV.6.2. Barrido de relación molar de metano- dióxido de carbono (CH_4/CO_2)

La evaluación de la relación molar CH_4/CO_2 se llevó a cabo a 750°C en un rango de 1 a 5, este rango se tomo como referencia del trabajo especial de grado de García A. (2005), quien hizo un barrido de 1 a 8 a 850°C. En esta investigación no se evaluaron relaciones molares de CH_4/CO_2 mayores a 5, por limitación del controlador de flujo

másico del CO_2 del sistema, ya que para relaciones por encima de 5, a la velocidad espacial y la masa de catalizador empleada, se requerían de flujos muy pequeños de CO_2 que están fuera del rango de operación del controlador (CM_4).

Los resultados obtenidos indican que a medida que la relación molar de alimentación CH_4/CO_2 se incrementa, tanto la conversión de CH_4 y CO_2 como la relación molar H_2/CO aumentan, tal como se puede ver reflejado en la figura n° 41 y la tabla n° 18, sin embargo para una relación CH_4/CO_2 igual a 5 se observa un decremento en la conversión de CO_2 .



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 41. Efecto de la relación molar de alimentación CH_4/CO_2 sobre la conversión de CH_4 y CO_2 y la relación molar H_2/CO

Tabla N° 18. Influencia de la relación molar CH_4/CO_2 en la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2

Relación CH_4/CO_2	Conversión (X) [%]		Selectividad (S) [%]		Relación Molar	
	X_{CH_4}	X_{CO_2}	S_{H_2}	S_{CO}	H_2/CO	H_2/CH_4 convertido
1	72,21	39,48	65,61	83,50	1,08	1,31
2	81,02	51,74	68,60	73,67	1,47	1,37
4	88,64	61,30	73,86	66,14	1,92	1,48
5	91,07	51,83	73,48	69,32	1,89	1,47

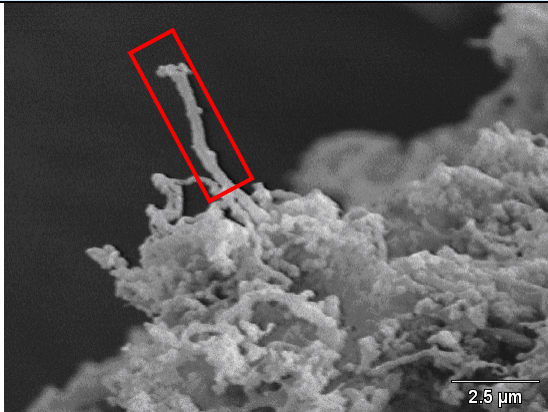
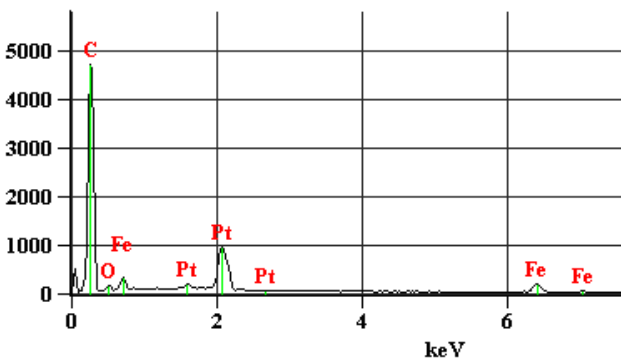
V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

La selectividad hacia el hidrógeno también se incrementó con el aumento de la relación CH_4/CO_2 , a diferencia de la selectividad de CO que presentó una tendencia decreciente. Durante el barrido de relación molar se observó la formación de carbón producto del craqueo térmico del metano, sin embargo no hubo pérdida de la actividad catalítica.

Probablemente la formación de carbón se acentuó cuando la relación disminuía CH_4/CO_2 , ya que el flujo de oxígeno en el sistema se tenía que disminuir para poder mantener la velocidad espacial y la relación CH_4/O_2 constantes. En un estudio previo se analizó el efecto del oxígeno en la reformación de metano con CO_2 y se encontró que a medida que aumentaba la cantidad de O_2 en el sistema la formación de carbón disminuía y el tiempo de vida del catalizador era mayor (O'Connor A. y col., 1998).

El carbón formado durante el barrido de relación molar CH_4/CO_2 se sometió a Microscopía Electrónica de Barrido para observar su morfología y análisis químico EDX. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla n° 19.

Tabla N° 19. Análisis del carbón obtenido después del barrido de relación molar CH_4/CO_2

<i>Micrografía</i>	<i>Análisis de EDX de la zona resaltada en el rectángulo rojo de la micrografía</i>
 12kV-8000X	

La micrografía de la tabla n°19 muestra filamentos alargados, los cuales están compuesto por carbono según el análisis químico EDX realizado, donde también se observa platino que es el compuesto empleado para realizar la prueba de Microscopía Electrónica de Barrido. La morfología del carbón formado es similar a la reportada por Rynkowski y colaboradores (2004), quienes obtuvieron filamentos de carbono al probar catalizadores a base de níquel en la reformación de metano con CO₂. A pesar del carbón obtenido, estos autores indicaron que la caída de la actividad catalítica durante 24 horas fue ligera, y reportaron que los filamentos se asemejaban a nanotubos de carbono.

Los filamentos de carbono formados durante esta investigación podrían ser nanotubos, y es por ello, que la actividad catalítica durante las corridas no experimentó disminución. Por lo cual se está obteniendo un subproducto de alto valor agregado para la industria y el campo de la nanotecnología, como lo son los nanotubos de carbono.

En la reformación combinada de metano con CO₂ y O₂ se presenta un sistema complejo de reacciones, donde la ocurrencia de una reacción u otra va a depender de diferentes parámetros como el catalizador, temperatura y concentración de los reactivos entre otros. Las reacciones que podrían presentarse durante la reformación combinada se listan en la siguiente tabla, junto con el ΔH de reacción estándar y la constante de equilibrio a 750°C

Tabla N° 20. Reacciones en la reformación combinada de CH₄ con CO₂ y O₂

ΔH de reacción estándar [ΔH°] (Kj/mol)	Constante de equilibrio [K _{eq}] A 750°C	Reacciones
-802	$8,4 \times 10^{40}$	$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ (5)
-36	$3,0 \times 10^{11}$	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (6)
264	$3,7 \times 10^1$	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ (7)
206	$5,2 \times 10^1$	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (4)
41	$1,25 \times 10^1$	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ (8)
-172	$1,5 \times 10^{-1}$	$2CO \rightarrow C + CO_2$ (9)
75	$2,1 \times 10^0$	$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (10)

Para explicar los resultados obtenidos durante el barrido de relación molar CH_4/CO_2 se plantean escenarios para las relaciones evaluadas, los cuales se presentan en la tabla n° 21, donde se indica las posibles reacciones, la reacción total y las relaciones molares H_2/CO y $\text{H}_2/\text{CH}_{4\text{convertido}}$ teóricas y experimentales. Para todos los escenarios se sugiere que en el sistema ($\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{O}_2$) ocurre la combustión total (6), ya que esta reacción está favorecida desde el punto de vista termodinámico con una constante de equilibrio del orden 10^{40} . Durante la reacción de combustión se libera un alto contenido de calor por su naturaleza exotérmica, incrementando así la temperatura en el lecho catalítico y favoreciendo la ocurrencia de reacciones endotérmicas, tales como la reformación con CO_2 (7) y la inversa de desplazamiento de agua (8).

Tabla N° 21. Posibles escenarios de reacciones en la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2

Relación Molar CH_4/CO_2	Posibles Reacciones	Reacción Total	Relación Molar			
			H_2/CO		$\text{H}_2/\text{CH}_{4\text{conv.}}$	
			Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
1	(5)+(6) + (7)+(8)+(10)	$4\text{CH}_4 + 5/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 5\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}$ (17)	1,25	1,08	1,25	1,31
2	(4)+(6) + (7)+(8)+(10)	$4\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$ (18)	1,50	1,47	1,50	1,37
4	(4)+(5)+(6) + (7)	$4\text{CH}_4 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 7\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (19)	1,75	1,92	1,75	1,48
5			1,75	1,89	1,75	1,47

Para cada relación molar CH_4/CO_2 se plantea un posible escenario, tal como se plantea a continuación:

- *Relación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$:* en el sistema la cantidad de CO_2 alimentado es mayor respecto al O_2 , sin embargo se dan las reacciones que consumen O_2 , la combustión total (6) y la oxidación parcial de metano (5), porque están favorecidas termodinámicamente. A estas condiciones de reacción también se promueve la reformación seca (7) debido a la alta presión parcial de CO_2 , así como la reacción inversa de desplazamiento de agua (8), donde se consume dióxido de carbono e hidrógeno para producir CO y H_2O , provocando un

decremento en la selectividad de H_2 y de la relación H_2/CO . Como el oxígeno alimentado fue poco, la formación de carbón por craqueo térmico de metano (10) fue mayor en comparación a las otras condiciones evaluadas de CH_4/CO_2 , pero no se reportó disminución en la actividad catalítica.

- *Relación $CH_4/CO_2 = 2$* : la cantidad de CO_2 y O_2 en el sistema es igual y para este escenario, se propuso que además de ocurrir la combustión total del metano (6), también se promueven la reformación con CO_2 (7) y con vapor de agua (4), así como la inversa de desplazamiento de agua (8) y el craqueo térmico del metano (10).
- *Relaciones CH_4/CO_2 4 y 5*: para estas condiciones de reacción la cantidad de O_2 que se alimenta al sistema, es mayor respecto al CO_2 , favoreciéndose las reacciones de combustión total (6) y oxidación parcial de metano (5). Con la formación de H_2O y CO_2 por combustión se promueven la reformación con vapor (4) y la reformación seca (7), contribuyendo estas reacciones con el incremento de las conversiones de CH_4 y CO_2 y de la selectividad de H_2 . En comparación a los otros dos escenarios, para este caso es probable que la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua se desfavoreció, y es por ello que se evidenció un incremento en la selectividad de H_2 y un decremento en la selectividad de CO . Para estos valores de relación molar de alimentación CH_4/CO_2 se produce un gas de síntesis rico en H_2 con una relación H_2/CO igual a 2.

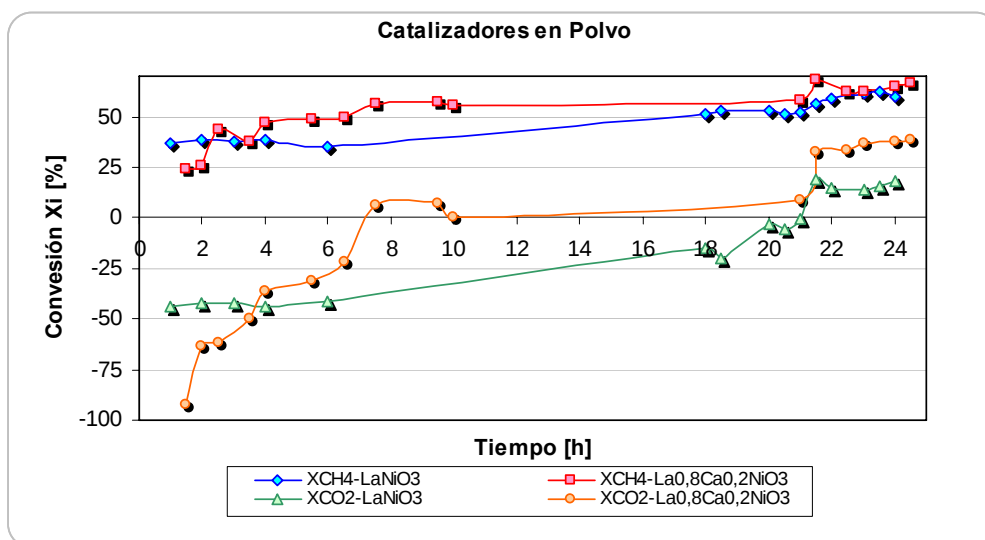
La relación molar CH_4/CO_2 , que presentó los resultados más favorables fue la de 4, por lo cual se selecciona como la condición óptima, ya que las conversiones de CH_4 y CO_2 son altas y se produce un gas de síntesis con mayor proporción de H_2 .

IV.7.- Pruebas catalíticas de los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$

Después de determinar como condiciones óptimas de reacción, una temperatura de 750°C y una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ igual a $4/1/2$, se continuaron con las pruebas catalíticas de los óxidos sintetizados LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$. Estos sólidos se probaron como precursores catalíticos en forma de polvo y estructurados en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 . También se escogió uno de los óxidos y se probó en la reformación con CO_2 . Los resultados de las corridas se presentan a continuación:

IV.7.1.Comparación de los óxidos en polvo y soportados en estructura

Se realizaron corridas por 24 horas para evaluar los óxidos LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ en forma de polvo. Los resultados de esta evaluación se presentan a continuación en la figura n° 42 y la tabla n° 22.



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=4/1/2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 42. Conversiones de CH_4 y CO_2 para los óxido LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ en forma de polvo

En la figura n° 42 se observa la conversión de CH_4 y de CO_2 para los dos polvos evaluados, los cuales presentaron tiempos de inducción mayores a 18 horas. Como ya

se ha mencionado anteriormente, el tiempo de inducción puede ser atribuido a la alta afinidad que presenta el Níquel y el Oxígeno (Simeone M., y col. 2008), siendo este gas uno de los reactivos. Probablemente en las primeras horas de la reacción, parte del oxígeno se combinó con las partículas de Níquel metálico y lo oxidó, que luego fue reducido progresivamente por parte del hidrógeno producido en la reformación de metano. Una vez superado el tiempo de inducción el catalizador se estabilizó y los resultados se presentan en la tabla n° 22.

Tabla N° 22. Resultados de la comparación de los polvos de LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$

Polvo	Conversión (X) [%]		Selectividad (S) [%]		Relación Molar	
	X_{CH_4}	X_{CO_2}	S_{H_2}	S_{CO}	H_2/CO	$\text{H}_2/\text{CH}_4_{\text{conv}}$
LaNiO_3	59,78	16,49	43,74	52,99	1,63	0,87
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$	64,37	33,54	77,96	73,19	1,89	1,56

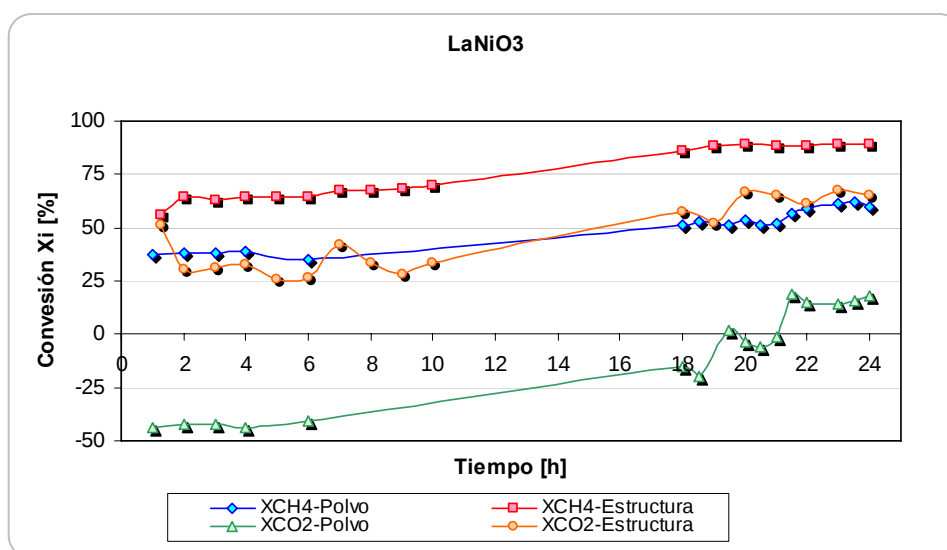
V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=4/1/2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

Al hacer la comparación de la actividad catalítica de los polvos de LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ como precursores catalíticos de la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , se obtiene que el polvo del óxido sustituido con calcio presenta mayor actividad. De acuerdo a los resultados, la conversión de CO_2 para el sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ se duplico y la conversión del CH_4 experimento un ligero aumento, en comparación a la del LaNiO_3 . La selectividad hacia el H_2 fue mayor que la del CO para el sólido sustituido con calcio, lo que produjo un gas de síntesis con un relación H_2/CO de 1,89. Por el contrario para el óxido LaNiO_3 la selectividad hacia CO fue mayor que hacia el H_2 , por lo que la relación molar H_2/CO disminuyó.

El incremento de la actividad catalítica del sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ respecto al sólido LaNiO_3 , se atribuye al hecho de que la presencia de calcio aumenta la basicidad en la superficie del catalizador aumentado así la facilidad de quimisorber el CO_2 . De esta forma la cantidad de CO_2 expuesto para reaccionar con el metano es mayor, lo cual se ve reflejado en el incremento de las conversiones de ambos reactivos. Por otra parte, pequeñas cantidades de calcio en el catalizador pueden cambiar su naturaleza

geométrica, dividiendo las partículas de níquel en pequeños grupos menos propensos a la formación de coque (Rynkowski y col. 2004; Lima y col. 2006).

Para evaluar el desempeño catalítico de catalizadores estructurados, se soportó sobre estructuras metálicas de acero inoxidable en forma de disco corrugado, uno de los polvos evaluados anteriormente. Los resultados del catalizador estructurado de LaNiO_3 se presentan en la figura n° 43 y la tabla n° 23.



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=4/1/2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 43. Conversiones de CH_4 y CO_2 para el óxido LaNiO_3

En la figura n° 43 se pueden apreciar las conversiones para el sólido LaNiO_3 en forma de polvo y estructurado. Donde se observa que el tiempo de inducción disminuyó en el catalizador estructurado. Además, las conversiones tanto de CH_4 como de CO_2 presentaron un incremento respecto a los valores reportados para el catalizador en forma de polvo. En la tabla n° 23 se muestran tales resultados.

Tabla N° 23. Resultados de la evaluación catalítica del óxido LaNiO₃

Forma del Catalizador	Conversión (X) [%]		Selectividad (S) [%]		Relación Molar	
	X _{CH₄}	X _{CO₂}	S _{H₂}	S _{CO}	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄ conv
Polvo	59,78	16,49	38,23	43,72	1,64	0,76
Estructurado	88,59	62,31	74,38	65,91	1,94	1,49

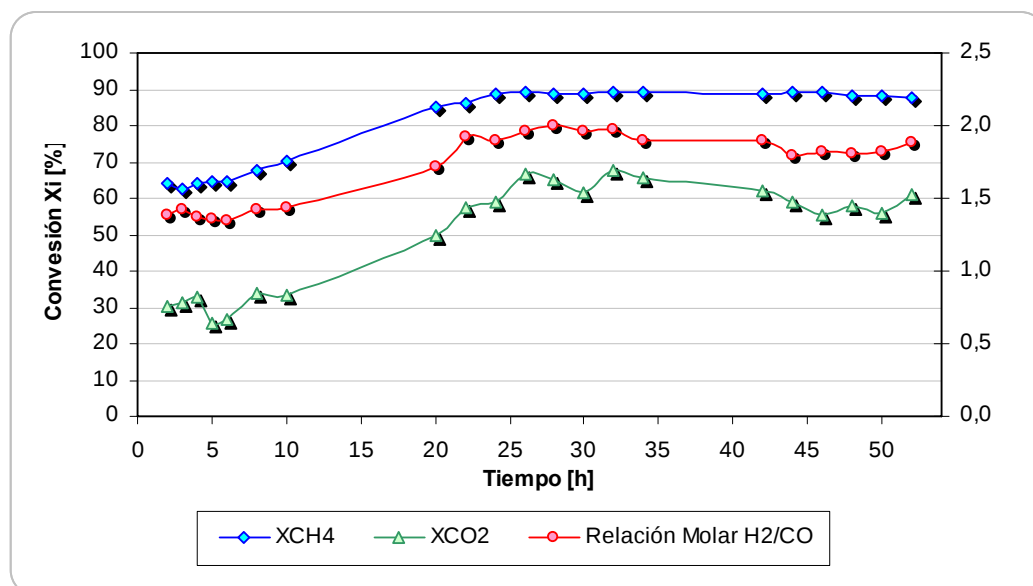
V.E.=24 l/h.g. Relación Molar CH₄/CO₂/O₂=4/1/2. T_{reacción}=750°C. Masa catalizador=300 mg

Se observa una influencia positiva en la actividad catalítica del óxido LaNiO₃ cuando se incorpora una estructura metálica, como soporte del polvo, para formar un catalizador estructurado. Esto se evidencia en la tabla n° 23 donde se reporta un incremento significativo en las conversiones de CH₄ y CO₂, las selectividades hacia los productos de interés H₂ y CO, así como las relaciones molares H₂/CO y H₂/CH₄convertido, en comparación a los resultados obtenidos para el polvo. Estos resultados permiten inferir que, con la incorporación de la estructura se han favorecido las reacciones de oxidación parcial de metano y la reformación con CO₂, para producir gas de síntesis.

El propósito de incluir una estructura metálica como soporte catalítico, similar a un empaque comercial, fue aprovechar las ventajas que este tipo de dispositivo tiene en la mejora de procesos de transferencia de calor y masa entre diferentes fases a nivel industrial. Por lo tanto, el incremento de la actividad catalítica en el catalizador estructurado puede ser atribuido, a una propagación mas uniforme a través del lecho catalítico del calor que es liberado por las reacciones exotérmicas que luego es aprovechado por reacciones endotérmicas. De esta forma se disminuye la formación de puntos calientes y puntos fríos y el requerimiento energético para que se lleve acabo la reformación de metano. Por otra parte la forma de la estructura permite una mayor área de contacto entre el catalizador y los reactivos, disminuyendo problemas de difusión de masa que se pueden generar cuando se emplea el catalizador en forma de polvo.

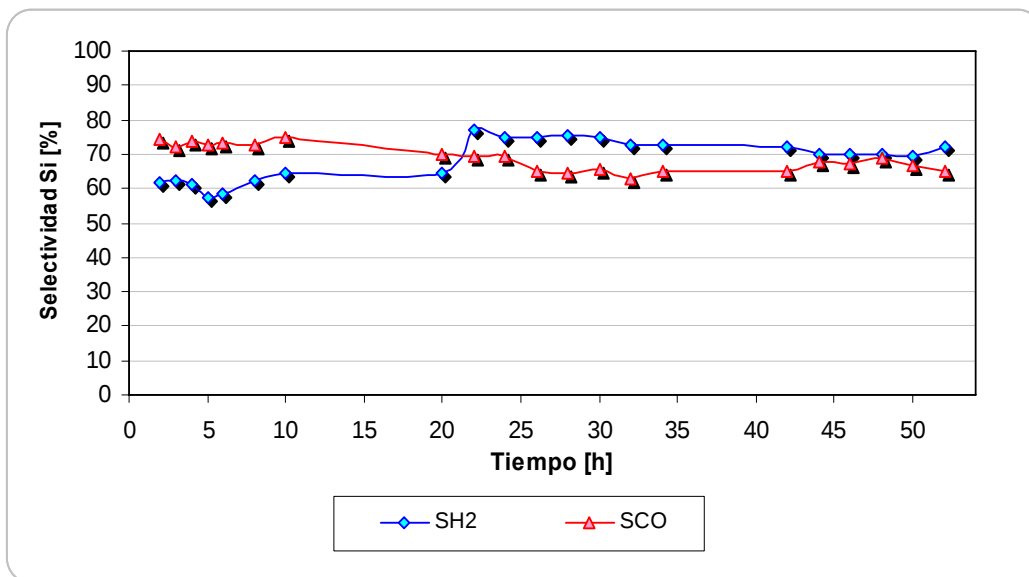
IV.7.2. Prueba de Estabilidad

Con la finalidad de evaluar la estabilidad del catalizador estructurado de LaNiO_3 se llevó a cabo una corrida por 52 horas. La conversión de metano, de dióxido de carbono, relación molar H_2/CO y las selectividades de esta corrida se presentan en las figuras n° 44 y n° 45.



V.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=4/1/2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 44. Conversiones de CH_4 y CO_2 para el óxido LaNiO_3 en la prueba de estabilidad



.E.=24 l/h.g. Relación Molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=4/1/2$. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

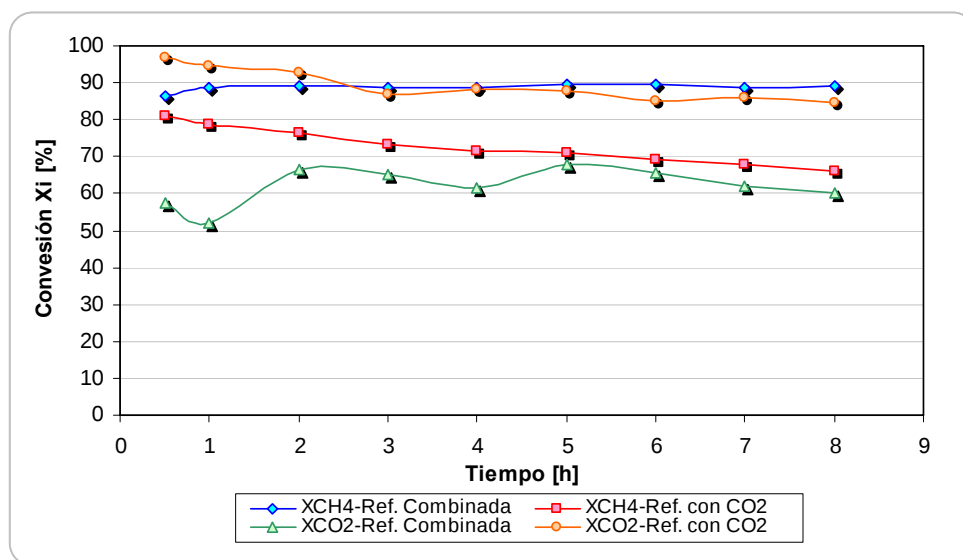
Figura N° 45. Relación Molar H_2/CO para el óxido LaNiO_3 en la prueba de estabilidad

Los resultados de la prueba de estabilidad muestran que una vez superado el tiempo de inducción, las conversiones se mantuvieron constantes en el tiempo al igual que la relación molar de los productos de interés. Las selectividades también fueron estables, siendo la selectividad hacia el H_2 ligeramente mayor a la del CO después de las 20 horas de la reacción.

Al culminar la reacción se observó poco carbón sobre los catalizadores, sin embargo de acuerdo a los resultados de la prueba de estabilidad, no se presenta desactivación del catalizador. Esto puede ser atribuido a la formación del dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) durante la reacción, lo cual se pudo corroborar con el patrón de difracción de rayos X de LaNiO_3 después de la reacción (figura n° 34). Este compuesto puede ser el responsable de impedir la desactivación por formación de carbón de los sitios activos que promueven la reformación de metano (Slagtern y col. 1997).

IV.8. Comparación entre la reformación combinada y la reformación con CO₂ de metano

Con la finalidad de comparar la actividad catalítica de la reformación combinada y la reformación con CO₂ de metano empleando catalizadores estructurados, se escogió como precursor catalítico el óxido LaNiO₃ soportado en discos corrugados de acero inoxidable. Se emplearon como condiciones de reacción, los valores que se determinaron como óptimos en la sección IV.6 de este capítulo, solo que para la reformación seca la relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂ fue 4/1/0. En la figura n° 46 y la tabla n° 24 se presentan las conversiones de CH₄ y CO₂ para ambas reformaciones.



V.E.=24 l/h.g. T_{reacción}=750°C. Masa catalizador=300 mg

Figura N° 46. Conversiones de CH₄ y CO₂ en la reformación combinada y la reformación con CO₂

Los resultados graficados en la figura n° 46 se tomaron una vez que el catalizador había superado el tiempo de inducción y se había estabilizado. La evaluación se hizo por un periodo de 8 horas, donde se aprecia que la conversión de metano para la reformación combinada es superior que para la reformación seca en un 17%. Por el contrario la conversión de CO₂ es mayor en la reformación seca en un 27%. Este

comportamiento coincide con lo reportado por otros autores, que observaron que a medida que se disminuía el oxígeno alimentado en la reformación combinada con CO_2 y O_2 , la conversión de CH_4 también disminuía pero la de CO_2 aumentaba, ya que el dióxido de carbono formado por combustión total disminuía (Nor Aishah y col. 2007).

En la gráfica de la figura anterior también se puede observar que las conversiones tanto de CH_4 como de CO_2 en la reformación con dióxido de carbono, experimentan un comportamiento levemente decreciente, lo cual se atribuye a la formación de carbón el cual se pudo apreciar sobre las estructuras de forma abundante, una vez que culminó la reacción. El carbón formado probablemente provino del craqueo térmico del metano (10), donde también se produce hidrógeno.

El promedio de los resultados obtenidos en las dos reformaciones se reportan en la tabla n° 24. Donde se puede apreciar que en la reformación combinada de metano la selectividad hacia el hidrógeno es ligeramente superior a la del CO , dando un gas de síntesis con una relación molar H_2/CO cercana a 2. Para la reformación con CO_2 se presenta una selectividad de H_2 alta en comparación a la selectividad del monóxido de carbono, por lo que se presume que la cantidad de hidrógeno generado se produjo a partir de la reacción de reformación seca (7) y por el craqueo del metano (10) a consecuencia de las altas temperaturas. Esto condujo a un gas de síntesis rico en hidrógeno con una relación molar H_2/CO de 3,4.

Tabla N° 24. Resultados de la comparación entre la reformación combinada y la reformación con CO_2

Reformación de CH_4	Conversión (X) [%]		Selectividad (S) [%]		Relación Molar	
	X_{CH_4}	X_{CO_2}	S_{H_2}	S_{CO}	H_2/CO	$\text{H}_2/\text{CH}_4_{\text{conv}}$
Combinada con CO_2 y O_2	88,64	62,05	73,86	66,14	1,94	1,49
Con CO_2	71,35	89,21	77,74	34,46	3,43	1,55

V.E.=24 l/h.g. $T_{\text{reacción}}=750^\circ\text{C}$. Masa catalizador=300 mg

En un estudio anterior, Rojas J.(2003) evaluó la reformación con CO_2 y empleo como precursor catalítico el óxido LaNiO_3 soportado en malla metálica en forma de picadillo y obtuvo conversiones CH_4 y CO_2 de 40% y 55% respectivamente, y una relación molar H_2/CO igual a 0,6. Al comparar con los resultados obtenidos para esta investigación y la de Rojas, se evidencia que la forma de la estructura como soporte catalítico tiene una influencia sobre la actividad del catalizador, ya que se favorecen diferentes reacciones.

La comparación de la reformación combinada y la reformación con CO_2 permitió evaluar la influencia que tiene la alimentación de oxígeno al sistema, provocando un aumento en la conversión de CH_4 y la disminución significativa en la formación de carbón. Además con el oxígeno se promueven reacciones exotérmicas como la combustión total y oxidación parcial de metano, lo que permite una compensación térmica, porque el calor generado en estas reacciones es aprovechado en la reformación seca.

Por otra parte se evidenció el efecto de la estructura metálica como soporte catalítico en ambas reformaciones, ya que para la combinada se favorecen un conjunto de reacciones que conducen a un gas de síntesis con una relación molar de 1,94, valor que está cercano a una relación igual 2, la cual es requerida a nivel industrial en los procesos de producción de metanol y en la síntesis de Fischer-Tröpsch. En cambio para la reformación seca el gas formado es rico en H_2 a expensas de la producción de gran cantidad de carbón, el cual desactiva ligeramente el catalizador y podría provocar problemas operacionales, como por ejemplo la obstrucción de tuberías.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Sobre la base de los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

V.1.- Conclusiones

- El montaje del sistema integral de flujo realizado, permitió llevar a cabo pruebas catalíticas para generar datos reproducibles en la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 .
- Con el simulador comercial de procesos, PROII, se pudo determinar las conversiones de equilibrio para el metano, dióxido de carbono y oxígeno en la reformación combinada, evidenciándose su dependencia respecto a la temperatura de reacción y la relación molar de alimentación CH_4/CO_2 .
- El método de síntesis Sol-Gel permitió obtener óxidos tipo perovskita LaNiO_3 y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$, con alta homogeneidad, pureza y cristalinidad. Esto se evidenció por los resultados obtenidos a través de los análisis de Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja, los cuales arrojaron patrones característicos de dichos óxidos.
- La técnica de Difracción de Rayos X permitió identificar los compuestos formados para los sólidos en estado fresco, reducido y después de reacción. En los difractogramas de los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ y $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{NiO}_3$ en estado fresco, se presentaron picos característicos de la perovskita, sin embargo cabe destacar que para el sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_3$ también se formó la espinela La_2NiO_4 . Se pudo evidenciar, una vez reducidos los óxidos, la

presencia de las partículas metálicas del elemento en la posición “B” de la perovskita. Después de reacción, los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ conservaron las partículas metálicas de cobalto y se observó la formación de óxidos de Co, Fe, La y Sr así como los compuestos LaFeO_3 y SrCO_3 ; y para la serie $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{NiO}_3$ la fase que resaltó fue el níquel metálico y el dioxomonocarbonato de lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

- Los análisis de Reducción a Temperatura Programada permitieron observar que para los óxidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ con mayor cantidad de estroncio, se requiere de temperaturas más altas para su reducción. La incorporación de calcio en los sólidos $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{NiO}_3$ demandó mayor requerimiento energético para su reducción, debido a la presencia de la espinela La_2NiO_4 .
- El tratamiento ácido realizado a las estructuras de acero inoxidable fue efectivo para aumentar la rugosidad de la superficie, y permitir el anclaje de forma uniforme de los óxidos tipo perovskita.
- El tratamiento térmico aplicado a las estructuras de FeCrAlloy[®] favoreció la formación una capa de óxido de alúmina con forma de *wishkers*, sin embargo el recubrimiento con los sólidos no fue uniforme ni resistente.
- Las micrografías obtenidas por Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido, permitieron observar el cambio sobre la superficie de las estructuras metálicas después del tratamiento ácido o térmico, y el tipo de recubrimiento.
- Los sólidos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ en polvo no presentaron actividad catalítica hacia la reformación combinada de metano. Sin embargo para el óxido $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ soportado en estructuras de acero inoxidable, se evidenció actividad con bajas conversiones de CH_4 y CO_2 y formación de gas de síntesis con una relación H_2/CO de 2,5.

- Se determinaron como condiciones óptimas de reacción, una temperatura de 750°C y una relación molar de alimentación metano-dióxido de carbono igual a 4.
- En las pruebas para determinar las condiciones óptimas de reacción, se observó la formación de filamentos de carbón que no afectó la actividad catalítica y presentaron morfología similar a nanotubos de carbono.
- El sólido sustituido parcialmente con calcio presentó mayor actividad catalítica respecto al sólido de LaNiO_3 , aumentando ligeramente la conversión de CH_4 y duplicándose la de CO_2 , también reportó un incremento en la relación molar H_2/CO .
- La incorporación de estructuras de acero inoxidable, como soportes del sólido LaNiO_3 , tuvo una influencia positiva en su actividad catalítica. Esto se evidenció porque hubo una disminución en el tiempo de inducción y un incremento en la conversión de CH_4 , CO_2 y la relación molar H_2/CO respecto al catalizador en polvo.
- La alimentación de oxígeno como co-reactante en la reformación de metano con CO_2 , en presencia de catalizadores estructurados, favoreció el incremento de la conversión de CH_4 y una disminución significativa en la formación de carbón.

V.2.- Recomendaciones

- Automatizar la válvula de inyección del cromatógrafo de gases, con el fin de poder realizar un monitoreo continuo de la reacción, en intervalos cortos de tiempo durante toda una prueba catalítica.
- Para las pruebas catalíticas, emplear un reactor de cuarzo con una tapa esmerilada, termopozo, y placa porosa, que permita probar tanto los catalizadores en forma de polvo como estructurados. Esto se sugiere porque los reactores de acero utilizados, presentaron fugas en la rosca de las tapas, después de realizar varias pruebas.
- Incorporar un medidor de corriente en línea, que esté ubicado entre el controlador de temperatura y el horno, para poder cuantificar la corriente enviada y establecer una relación con la temperatura del lecho catalítico, y de esta forma estudiar el efecto de compensación térmica en la reformación combinada de metano.
- Evaluar la posibilidad de emplear un *primer* y un *binder* en el proceso de adherencia de los óxidos tipo perovskita sobre las estructuras de FeCrAlloy[®]. También se puede estudiar la posibilidad de usar una aleación que tenga afinidad con los óxidos de lantano formados una vez reducidas las perovskitas usadas como precursores catalíticos. Esto con el propósito de mejorar la adherencia del sólido sobre la superficie de la estructura
- Realizar pruebas catalíticas con sólidos soportados sobre estructuras de FeCrAlloy[®], para evaluar si la forma de adherencia del sólido influye sobre su actividad catalítica.

- Evaluar catalizadores estructurados de otros sólidos, soportados sobre discos corrugados de acero inoxidable, en los diferentes tipos de reformación de metano.
- De ser posible utilizar como estructuras, empaques comerciales de tamaño laboratorio, como soportes de los sólidos, y ver su influencia en la actividad catalítica en la reformación de metano.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ávila, P. (1998). *Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental*. Recuperado el 08 de Julio de 2007 en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A5-173.pdf>
- Avila, P., Montes, M., Miró E. (2005). *Chemical Engineering Journal*, 109, 11.
- AVPG, Asociación Venezolana de Procesadores de Gas (2005). *Industria del Gas Natural en Venezuela, "Perspectivas de Desarrollo"*. Recuperado el 25 de Mayo de 2007 en: <http://www.venezuelagas.net/tito.pdf>.
- Billet, R. (1995). *Packed Towers in Processing and Enviromental Techonology*. Estados Unidos: Publicaciones VCH.
- Bodrov , I.M. y Apel'baum, L.O. (1967). *Kinetic. Catal.*, 8, 379.
- BP, British Petroleum Company. (2008). *Statistical Review of World Energy June*. Recuperado el día 18 de Agosto de 2008 en: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_review_2008.pdf
- Burgos,N., Paulis, M., Montes, M. (2001). *Dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos*. Recuperado el 08 de Julio de 2007 en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-189.pdf>

- CEPET, Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales (1989). *La industria venezolana de los hidrocarburos*. Tomo I. Venezuela :Ediciones CEPET.
- Choudhary,V., Uphade, B. y Belhekar, A.(1996). *Journal of Catalysis*, 163, 312.
- Choudhary, V., Uphade, B. y Mamman, A. (1998). *Applied Catalysis A: General*, 168, 33.
- Choudhary, V., Mondal, K. y Choudhary, T. (2006). *Applied Catalysis A: General*, 45, 50.
- Choudhary, V., Mondal, K. (2006). *Applied Energy*, 83, 1024.
- Dong X., Cai X., Song Y. y Lin W. (2007). *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16, 31.
- García, A., (2005). *Reformación combinada de metano sobre catalizadores perovskiticos microestructurados*. T.E.G. UCV, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Caracas – Venezuela.
- ^aGoldwasser, M., Rivas, M., Lugo, M., E, Pietri., Pérez-Zurita, J., Cubeiro, M., Grivobal-Constant, A., Leclerq, G. (2005). *Catalysis Today*, 107, 106.
- ^bGoldwasser, M., Rivas, M. E., Pietro, E., Pérez-Zurita, M. J., Cubeiro, Grivobal-Constant, A, Leclerq, G. (2005). *Journal of Molecular Catalysis A: General*, 228, 325.

- González, O. (2000). *Preparación de óxidos tipo perovskita ABO_3 (A=tierra rara, B=Ru, Ni, solos o en asociación) por el método de Sol-Gel a través de la técnica de autocombustión para la reformación de metano con CO_2* . T.E.G., UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas – Venezuela
- González, O. (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores de oxidación en forma de polvos y estructurados a base de Co-Ni soportados sobre una sílice mesoporosa*. Tesis Doctoral. UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química Caracas – Venezuela
- Haberkorn, N. (2005). *Relación entre estructura y propiedades en superredes de perovskita*. Tesis Doctoral en Química, Universidad Nacional del Sur. Argentina.
- Kitchen, D. y Pinto, A. (1991). *Ammonia Plant Safety*, 31, pp. 219
- Kolodziej, A., Krajewski, W., Dubis, A. (2001). *Catalysis Today*, 69,115.
- Licón, D. (2002). *Reformación autotérmica de metano sobre catalizadores tipo perovskita $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$* . T.E.G. UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela.
- Lima, S.M., Peña, M.A., Fierro, J.L. y Assaf, J.M. (2006). *Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Brazil.
- Liu, S., Xiong, G., Dong, H. y Yang, W. (2000). *Applied Catalysis A: Chemical*, 141, 146.
- Lobo, L.S., Tim, L. y Figueredo, J.L. (1972). *Proceedings of the 5th International Congress on Catálisis*, Palm Beach, 2, 1125.

- Lugo, M.L.,(2003). *Catalizadores tipo perovskita $ACo_{1-x}Ni_xO_3$ y $AFe_{1-x}B_xO_3$ ($A=La, Ca$ $B= Co, Ni$) para la reformación de metano con CO_2 y O_2* . T.E.G. UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Caracas – Venezuela.
- Misono, M., Lombardo, E.A. (1990). *Catalysis Today*, 8, 5
- Mo, L., Zheng, X., Huang, C. y Fei, J.(2002). *Catalysis Letters*, 80, 165.
- MONTZ. (2003). *Standard Packings*. Recuperado el 01 de Agosto de 2007 en: <http://www.montz.de/sites/products/pack.fr.html>
- Morcillo, J. M.(1981). *Espectroscopia Infrarroja*, Serie de química, Monografía n°12, Departamento de Asuntos Científicos y Tecnológicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D.C.
- Nor Aishah Saidina Amin y Tung Shun Yaw. (2007). *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1789-1798.
- O'Connor, A y Ross, J. (1998). *Catalysis Today*, 46, 203.
- Osaki, T., Masuda, H. y Morit. (1994). *Catalysis Letters*, 29, 33.
- Pechini M. (1967)., United States Patents Office, 3, 330, 697
- PDVSA. (2006). *Contacto con la Nueva PDVSA. Boletín informativo*. N° 8. 18-19. Caracas-Venezuela. Recuperado el 20 de Mayo del 2007 en: <http://www.pdvsa.com/interface.sp/database/fichero/publicacion/1573/66.PD>

- Peña, M.A., Gómez, J.P., Fierro, J. L. G. (1996). *Applied Catálisis: A General*, 144, 7.
- Pietri E, Barrios A, Gonzalex O, Goldwasser M, Pérez-Zurita M,J, Cubeiro M, Goldwasser J, Leclercq G, Gingembre L.(2001). *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. 381
- Prettre, M., Eichner, C., y Perrin, M. (1946). *Transactions of the Faraday Society*, 43, 79.
- Qiangshan, J., Hui, L., Liuye, M., Jinhua, F., Xiaoming, Z. (2004). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212, 211.
- Rivas, M.E. (2001). *Influencia de la sustitución parcial o total del catón A dentro de una perovskita tipo ABO_3 para la reacción de reformación de metano con CO_2* . T.E.G., UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química Caracas – Venezuela
- Rojas, J. (2003). *Estudio preliminar de la preparación de catalizadores estructurados para la reformación de metano con CO_2* . T.E.G. UCV, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas – Venezuela.
- Rostrupnielsen, J.R. y Hansen, J.H. (1993). *Journal of Catalysis*, 144, 38.
- Rynkowski, J., Samulkiewicz, P., Ladavos, A.K. y Pomonis, P.J. (2004). *Applied Catalysis A: General*, 263, 1-9.
- Satterfield, C.N. (1991). *Heterogeneous Catálisis in Industrial Practice*. New York: McGraw-Hill.

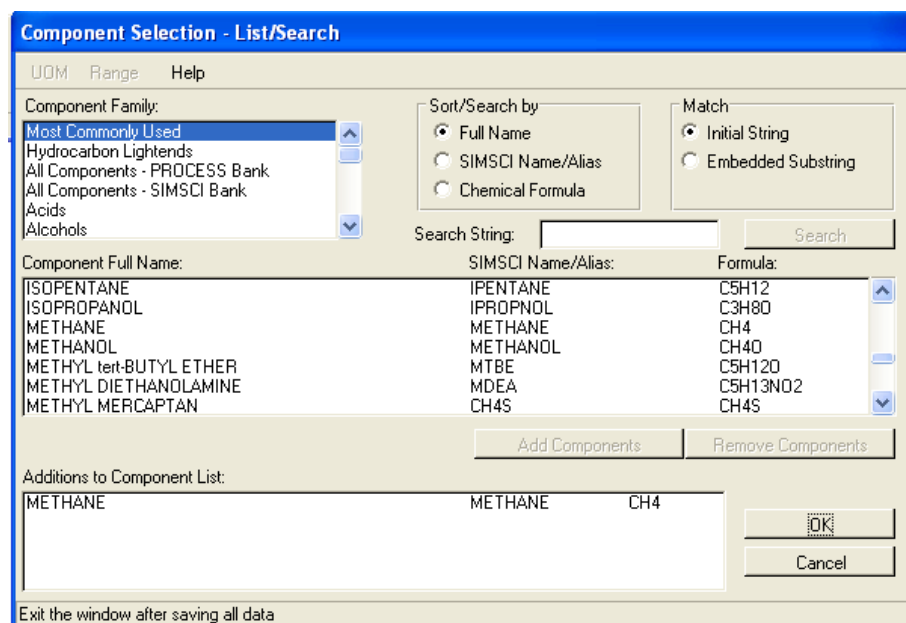
- Simeone, M., Salamme, L., Scognamiglio, D., Allouis, C., y Volpicelli, G. (2008). *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1252-1261.
- Slagten, A., Schuurman, Y., Lederdq, C. (1997). *Journal of Catalysis*, 172,118.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C.y Abbott, M.H. (2001). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. 6ta ed. México: Mac Graw Hill.
- Stewart, L. (2003). Oilfield Review in Spanish, 15, 34. Recuperado el 2 de Julio de 2007 en: <http://www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/spanish03/win03/p34-41pdf>.
- SULZER (2007). *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*. Recuperado el 31 de Julio de 2007 en: http://www.sulzerchemtech.com/Portaldata/11/Resources/Brochures/MTC/Structured_Packings.pdf
- Tomishige, K., Kanazawa, S., Suzuki, K., Asadullah, M., Sato, M., Ikuhima, K. y Kunimori, K. (2002). *Applied Catalysis A General*, 233, 35.
- Tomishige, K., Kanazawa, S., Ito, S., y Kunimori, K. (2003). *Applied Catalysis A General*, 244, 71..
- Treybal, R. (1998). *Operaciones de transferencia de masa*. 2da ed. México: Mac Graw Hill.
- Tsang, S.C., Claridge, J.B., Green M. (1995). *Catalysis Today*, 23, 3.

- Valderrama, G., Goldwasser, M., Pietro, E., Pérez, M., Cubeiro, M., Urbina, C., (2005).. *Interciencia*, 30, 332.
- Zhu, J., Zhang, D., King, K.D. (2001). *Fuel*, 80, 899.

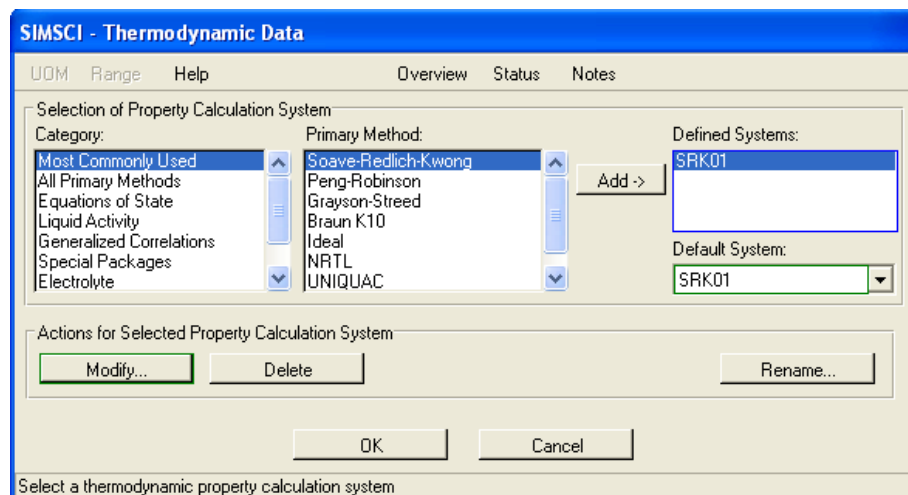
APÉNDICES

Apéndice A. Manual de operación del simulador PROII para emplear el reactor de Gibbs.

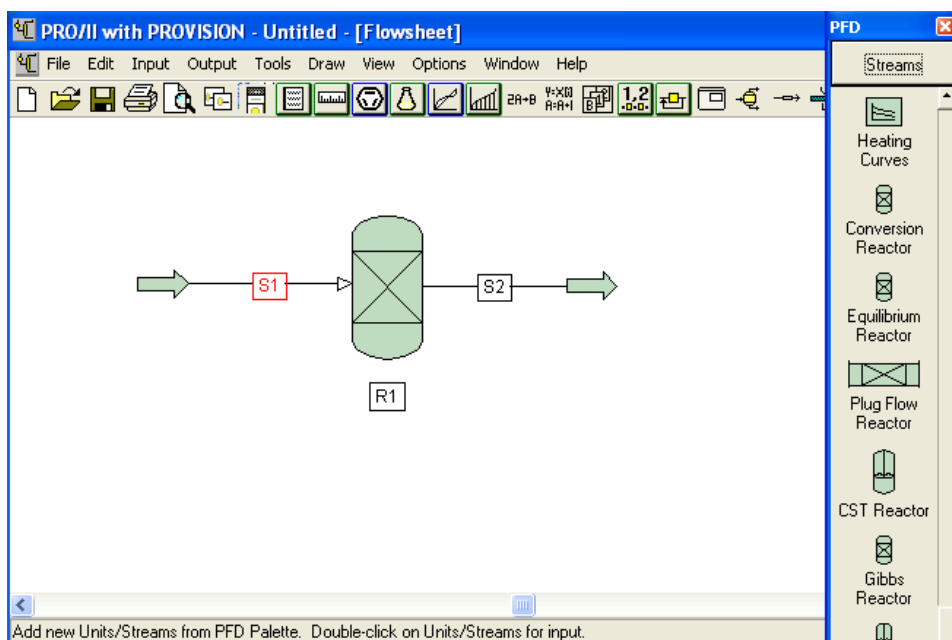
- Definir todos los compuestos tanto reactivos o productos secundarios y colaterales. Para ello seguir los siguientes pasos: pulsar *Input* de la barra principal de herramientas $\longrightarrow$ *Component Selection* $\longrightarrow$ pulsar el botón *Select from List* $\longrightarrow$ se despliega la siguiente ventana, allí se escogen los componentes $\longrightarrow$ pulsar *OK*



- Seleccionar el método termodinámico. Pulsar *Input* de la barra principal de herramientas $\longrightarrow$ *Thermodynamic Data* $\longrightarrow$ se despliega la siguiente ventana, allí se escogen el método $\longrightarrow$ pulsar *OK*



3. Dibujar el diagrama utilizando los componentes de la paleta PFD. Pulsar *View* de la barra principal de herramientas $\longrightarrow$ *Palettes* $\longrightarrow$ *PFD* $\longrightarrow$ se despliega la paleta de unidades, escoger la unidad correspondiente al *Gibbs Rector* y dos *Stream* (corrientes) una que entre y la otra que salga del reactor. El diagrama debe quedar así:



4. Definir las condiciones de la corriente de entrada. Dar doble click sobre la corriente $\longrightarrow$ Fijar temperatura $\longrightarrow$ Fijar presión $\longrightarrow$ Fijar flujos en el

botón *Flowrate and Composition* → pulsar *OK*. La ventana que se despliega para fijar dichas condiciones es la siguiente:

PRO/II - Stream Data

UOM Range Help Tag Overview Status Notes

Stream: S1 Description:

To Unit: R1

Stream Type

- Composition Defined
- Petroleum Assay
- Referenced to Stream
- Solids Only Stream

Flowrate and Composition...

Stream Solids Data...

Stream Polymer Data...

Thermal Condition

First Specification:

Temperature 750.00 C

Second Specification:

Pressure 14 psia

Thermodynamic System: Determined From Connectivity

OK Cancel

Enter stream pressure

- Definir la temperatura en el reactor. Dar doble click sobre el reactor → Fijar temperatura → pulsar *OK*. La ventana es la siguiente:

PRO/II - Gibbs Reactor

UOM Define Range Help Overview Status Notes

Unit: R1 Description:

Reactor Type: Gibbs

Reaction Set Name: None

Thermal Specification

☐ Combined Feed Temperature

☒ Fixed Temperature: 750 C

☐ Fixed Duty: 0.00000 x 10⁶ BTU/hr

Thermodynamic System: Default (SRK01)

OK Cancel

Enter the fixed reactor temperature

Unit Reaction Definitions...

Reactor Data...

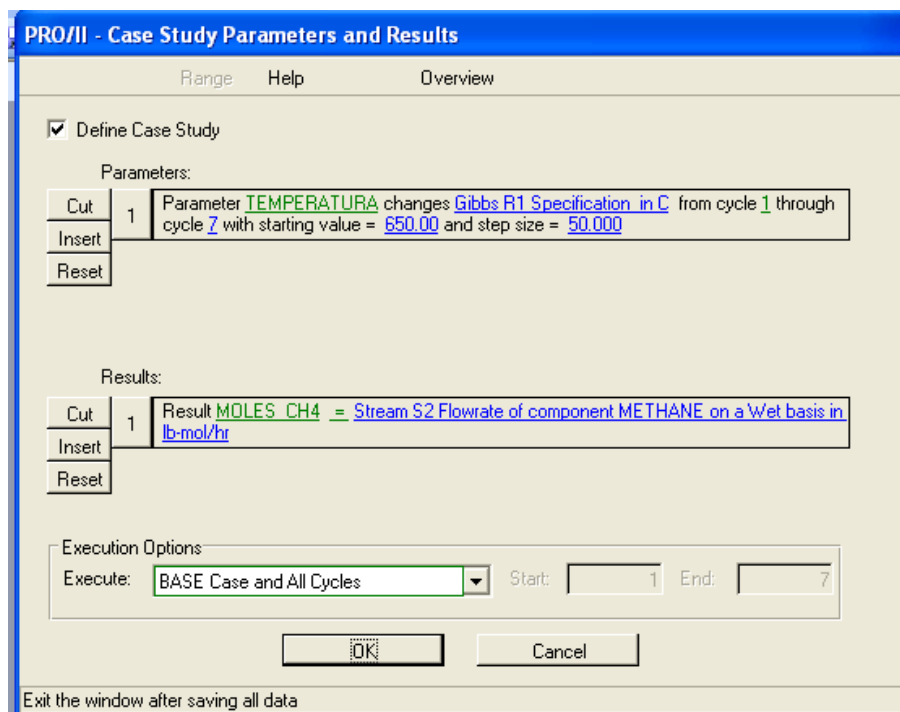
Extent of Reaction...

Pressure...

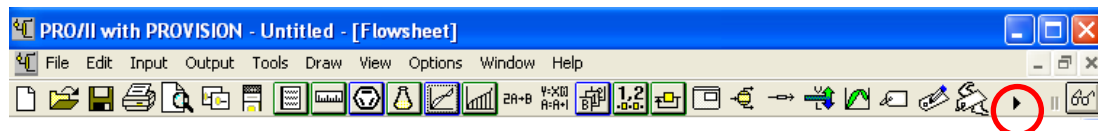
Product Phases...

Print Options...

6. De forma opcional se puede definir un caso. Con esta opción se puede obtener una variable en función de un parámetro, por ejemplo se pueden obtener los valores de moles finales de diferentes compuestos de interés en función de la temperatura en el reactor. Pulsar *Input* de la barra principal de herramientas → *Casestudy Data* → definir el caso estudio → pulsar OK



7. Una vez definidos todos los parámetros requeridos por el simulador, se pulsa el botón de *play* para llevar a cabo la corrida. Este botón está ubicado en la barra principal de herramientas.



Apéndice B. Números de fichas del programa JCPDS-ICDD

Nº de Ficha	Compuesto
89-1269	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$
15-0806	Co
43-1004	CoO
02-0770	Co_2O_3
15-0148	LaFeO_3
47-1409 / 401139	Fe_2O_3
06-0520	SrO
43-1031	SrO_2
02-0397 / 05-0418	SrCO_3
33-0716	LaO
24-0554 / 40-1279 /22-0641	La_2O_3
36-1481	La(OH)_3
37-0804	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
34-1181	LaNiO_3
33-0712	La_2NiO_4
45-1027	Ni
44-1159	NiO
03-1123	CaO

Fuente: JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1997).

Apéndice C. Curvas de calibración de equipos

Tabla N° 25. Ecuaciones de las curvas de calibración de los controladores de flujo másico y de rotámetro de H₂

Curva de Calibración	Ecuación	R ²
Rotámetro de Hidrógeno	Y=-0,0026X ² +1,0698X+8,9956 Y: Altura en el rotámetro X:Flujo de H ₂	1,00
Controlador de Metano	Y=0,8588X-0,6633 Y: Altura en el rotámetro X:Flujo de CH ₄ (ml/min)	1,00
Controlador Oxígeno	Y=0,9007X-0,7208 Y: Set Point en masa X:Flujo de O ₂ (ml/min)	1,00
Controlador Dióxido de Carbono	Y=0,9175X+3,1627 Y: Set Point en masa X: Flujo de CO ₂ (ml/min)	1,00
Controlador Argón	Y=0,8677X+9,6795 Y: Set Point en masa X: Flujo de Ar (ml/min)	1,00

Apéndice D. Manual del Cromatógrafo de Gases Varian 3300**Antes de encender el cromatógrafo de gases:**

1. Si el cromatógrafo de gases (GC) está lleno de polvo, limpiar su carcasa externa con un paño húmedo (no usar detergente, ni sustancias corrosivas fuera y dentro del GC). Para remover el polvo de la parte interna del GC, quitar las tapas del tope (figura n° 47) y usar una manguera con aire.



Figura N° 47. Tapas del tope del cromatógrafo

2. Conectar o verificar que esté conectado el cilindro de gas de arrastre (Ar) al cromatógrafo. Esa conexión se hace en la parte de atrás del GC como se indica en la figura n° 48.



Figura N° 48. Conexión de gas de arrastre en el cromatógrafo

3. Abrir o verificar que esté abierta la válvula V_1 (figura n° 49) del cilindro de Argón.

4. Verificar la presión interna del cilindro de Argón en el manómetro de alta M_1 (figura n° 49)
5. Fijar la presión de salida del gas de arrastre en 60 psig usando la válvula V_2 (figura n° 49) y el manómetro de baja M_2 . Esta presión debería coincidir con la presión marcada en los manómetros del GC ubicados en la parte frontal del mismo.
6. La válvula V_3 (figura n° 49) debe estar completamente abierta para pueda pasar el gas de arrastre hacia el GC.

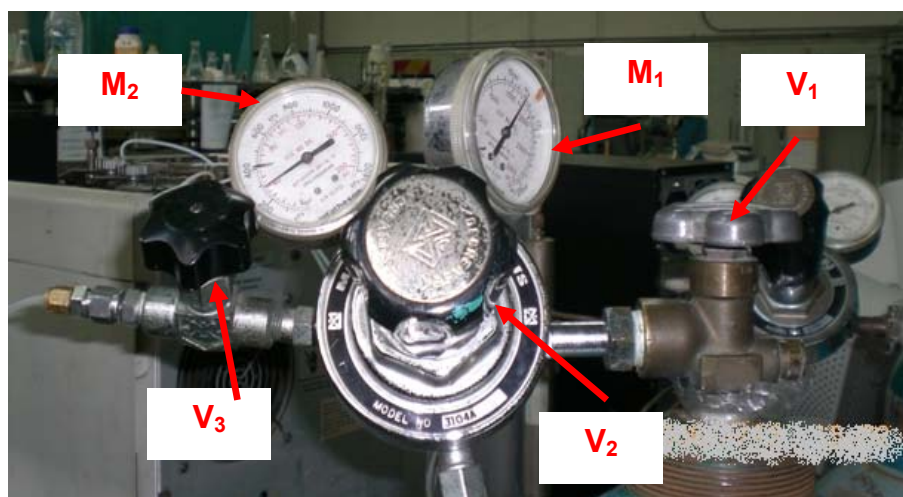


Figura N° 49. Sistema de válvulas del cilindro de Argón

7. Verificar que no haya fuga de gas de arrastre en el sistema. Para ello se usa la cantidad mínima necesaria de espuma con cuidado de no mojar las partes eléctricas del GC, esta espuma se coloca en las conexiones siguiendo el recorrido que hace el gas desde la salida del cilindro hasta los puertos de inyección. También se coloca en las conexiones de las columnas. Otra forma de verificar fugas de gas es percibiendo el sonido de escape de gas en las conexiones y puertos de inyección.
8. Verificar que las salidas de los puertos A y B del detector (figura n° 50) no estén obstruidas.

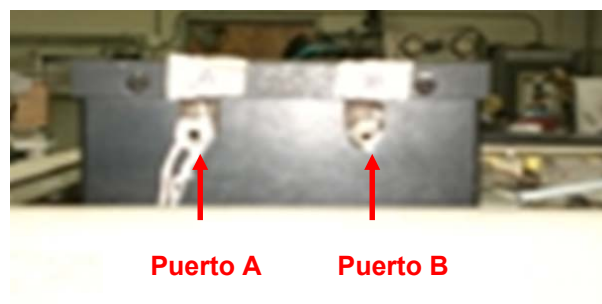


Figura N° 50. Salidas de los puertos de A y B del detector

9. Fijar el flujo en 30 ml/min en las columnas A y B del cromatógrafo. Para fijar el flujo en la columna A se usa la perilla correspondiente a esta columna (figura n° 51 (a)), ubicada debajo de los manómetros del GC que están atrás del panel de control. El flujo de B se controla con una válvula micrométrica ubicada debajo de la tapa del tope del GC (figura n° 51 (b)), esta válvula cierra al disminuir la secuencia de números, y se debe manipular con cuidado sin apretar fuerte porque su aguja interna se puede doblar o partir. Para medir el flujo en cada una de las columnas se debe conectar el burbujómetro (figura n° 51(c)) a la salida A o B del detector y contar el tiempo que tarda una burbuja en recorrer la rayas entre 0 y 10 ml. Para el caso de 30ml/min el tiempo de recorrido debe ser de 20 seg, y de 10ml/min es de 60 seg.

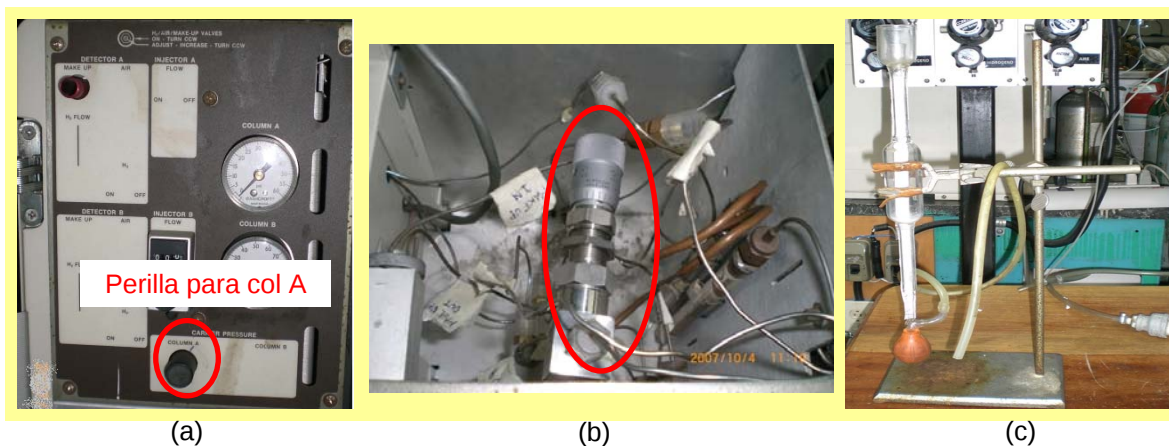


Figura N° 51. (a) Perilla para fijar el flujo en la columna A. (b) Válvula micrométrica. (c) Burbujómetro

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

Encendido del cromatógrafo de gases

12. Conectar el GC a una fuente de poder.
13. Encender el cromatógrafo usando el suiche ubicado en la parte de atrás del GC que dice **MAIN POWER ON/OFF** (figura n° 52), para ello fijarlo en **ON**



Figura N° 52. Suiche de encendido y apagado del cromatógrafo

14. Verificar que encienda la pantalla del panel de control (figura n° 53 (a)) y que el ventilador del horno del GC funcione, abriendo la puerta del panel de control y del horno en el GC (figura n° 53 (b)).

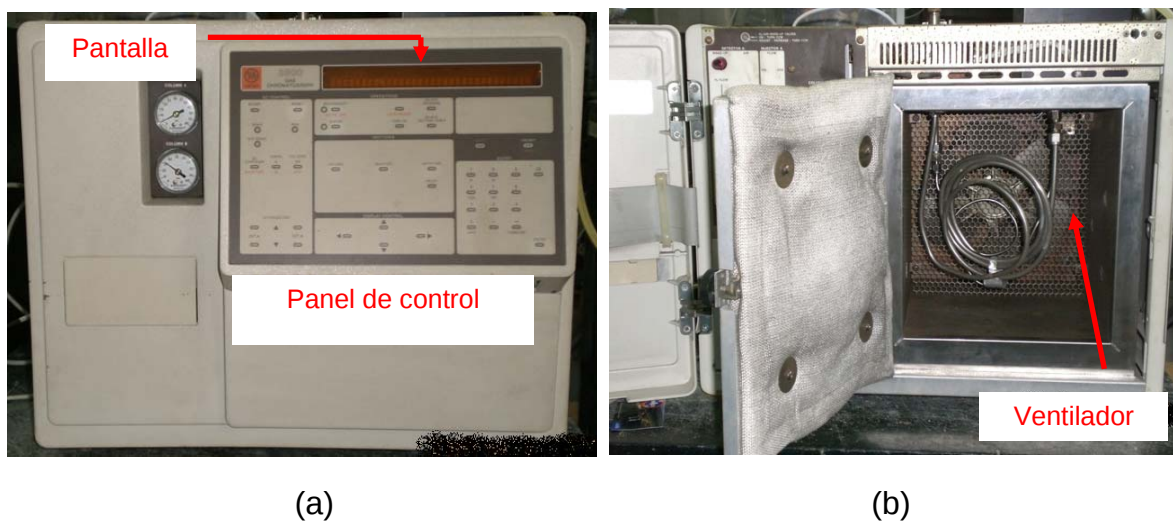


Figura N° 53. (a) Panel de Control del GC. (b) Ventilador del GC

15. Al encender el GC es probable que aparezca en la pantalla un error como **FAULT #**, buscar en el manual en la sección de **Diagnostics/Troubleshooting** a que se refiere ese error.
16. Para ir a la pantalla principal **COL # INJ # DET #** pulsar varias veces el botón **RESET** ubicado en el panel de control. Esta pantalla indica la temperatura a la que está la columna, el puerto de inyección y el detector.

Fijar condiciones de operación

17. Para fijar las condiciones en la columna, pulsar el botón **BUILD/MODIFY** seguido del botón **COLUMN**, en la pantalla va aparecer opciones de programación las cuales son:
 - 17.1. **INITIAL COLUMN TEMP #**, colocarla en **150°C** usando la sección numérica del panel de control y pulsar la tecla **ENTER**
 - 17.2 **INITIAL COL HOLD TIME #**, aquí se coloca el tiempo de duración, por lo general se coloca **15 minutos**, pulsar **ENTER**
 - 17.3. **TEMP PROGRAM COLUM? NO** pulsar **ENTER**
18. Para fijar las condiciones en el inyector, pulsar el botón **BUILD/MODIFY** seguido del botón **INJECTOR**, en la pantalla va aparecer la siguiente opción:

18.1. **INJECTOR TEMPERATURE #**, colocarla en **150°C** y pulsar la tecla ENTER

19. Verificar o fijar la temperatura límite de filamento en **490°C** por seguridad del detector TCD, usando el **suiche 390°C/490°C** ubicado en una de las tarjetas electrónicas que están debajo de la tapa del GC (figura n° 54).

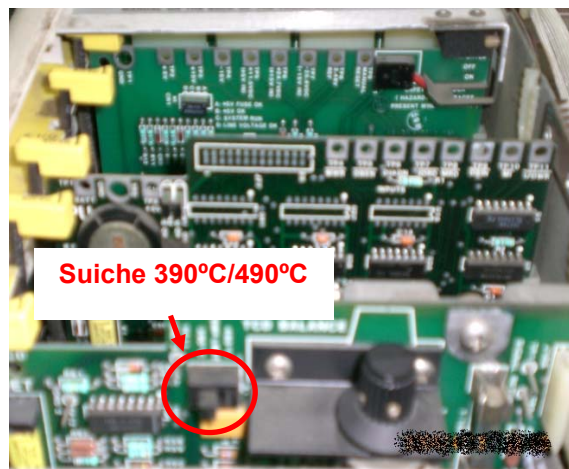


Figura N° 54. Suiche de la temperatura límite del filamento del TCD

20. Para fijar las condiciones en el detector previamente se tiene que verificar que el flujo de gas de arrastre sea igual a 30ml/min en las salidas A y B, y que el burbujometro no quede conectado a cualquiera de estas salidas. Luego pulsar el botón **BUILD/MODIFY** seguido del botón **DETECTOR**, en la pantalla va aparecer opciones de programación las cuales son:

20.1. **DETECTOR TEMPERATURE #**, fijarla en **200°C** y pulsar la tecla ENTER.

20.2. **TCD A INITIAL ATTEN 8**, pulsar ENTER

20.3 **TCD A INITIAL RANGE 0,5**, pulsar ENTER

20.4. **TCD A AUTOZERO ON? YES** , pulsar ENTER

20.5. **TCD A FILAMENT TEMP OFF** . En esta se mantiene en **OFF** hasta que las condiciones de operación sean alcanzadas por el GC.

20.6. **TCD A POLARITY POSITIVE? YES**, pulsar ENTER

20.7. **TIME PROGRAM TCD A? NO** , pulsar ENTER

- 20.8. **INITIAL RELAYS -1** , pulsar ENTER
- 20.9. **PRGM 1 RELAYS TIME IN MIN TUNE**, pulsar ENTER.
- 20.10.- **PRGM 1 RELAYS -1**, pulsar ENTER.
- 20.11 **ADD NEXT RELAY PRGM ? NO**, pulsar ENTER.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Inyección de muestra

25. Verificar que el cromatógrafo haya alcanzado las condiciones de operación y que el filamento este encendido.
26. Colocar la válvula de inyección en línea (figura n° 55) en posición para cargar el loop (hacia la derecha) , en esta posición se deja pasar gas de reacción por el loop.



Figura N° 55. Válvula de inyección

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

Enfriamiento del Cromatógrafo

30. Una vez que ha finalizado la inyección de la muestra y su corrida, se deberá mover la válvula de inyección para la posición de **CARGAR**.
31. .Apagar el filamento ingresando en el menú como se explica a continuación:
 31. Presione **BUILD/ MODIFY**
 - 31.2. Presione **DETECTOR**
 - 30.3. Luego ir ala opción **TCD A FILAMENT TEMP #** y pulsar el botón **OFF**, seguido de **ENTER** con lo cual se escuchará un sonido similar a un “**click**”
32. Disminuir la temperatura de la columna, inyector y detector según los siguientes pasos:
 - 32.1. Presione **BUILD/ MODIFY**
 - 32.2.-Presione **COLUMN, INJECTOR O DETECTOR** según sea el caso.
 - 32.3. Con el teclado numérico ubicado en la esquina inferior derecha colocar la temperatura recomendada de acuerdo a la siguiente tabla:

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

32.4. Presione entry

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

33.1. Presione **STATUS**

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

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

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

NOTAS IMPORTANTES PARA EL CROMATÓGRAFO

- Siempre que se desee determinar los flujos en cada puerto se debe apagar el filamento.
- Prohibido rozar o tocar con elementos metálicos el equipo cuando se este trabajando en el mismo.
- No debe utilizarse H₂S, ni agua en la columnas del cromatógrafo de hacerlo se deberá limpiar muy bien el equipo.
- Las columnas se deben sellar con fibra de vidrio en ambas puntas a fin de evitar el sangrado.
- Mientras más caliente se encuentre el filamento más favorecida se verá la

separación.

- Cuando la temperatura del detector excede los 450 °C se presentan problemas con el argón como gas de arrastre.
- Cuando se cambia la sensibilidad del detector siempre hay que llevar el auto cero a un valor positivo cercano a cero con sumo cuidado al manejar la válvula negra ubicada cerca de las tarjetas en la parte interna del cromatógrafo.
- Nunca encienda el filamento sin verificar que este circulando el gas de arrastre en ambos canales A y B.
- El aviso de bloqueo SIEMPRE debe estar en NO: **SET LOCK CODE NO**
- Cuando se use como gas de arrastre, un gas diferente al Helio, se debe colocar como temperatura límite del filamento la correspondiente a 490°C. De lo contrario cuando se este llevando a cabo una corrida en el GC, es posible que la corrida se detenga y no culmine.

AUTORAS:

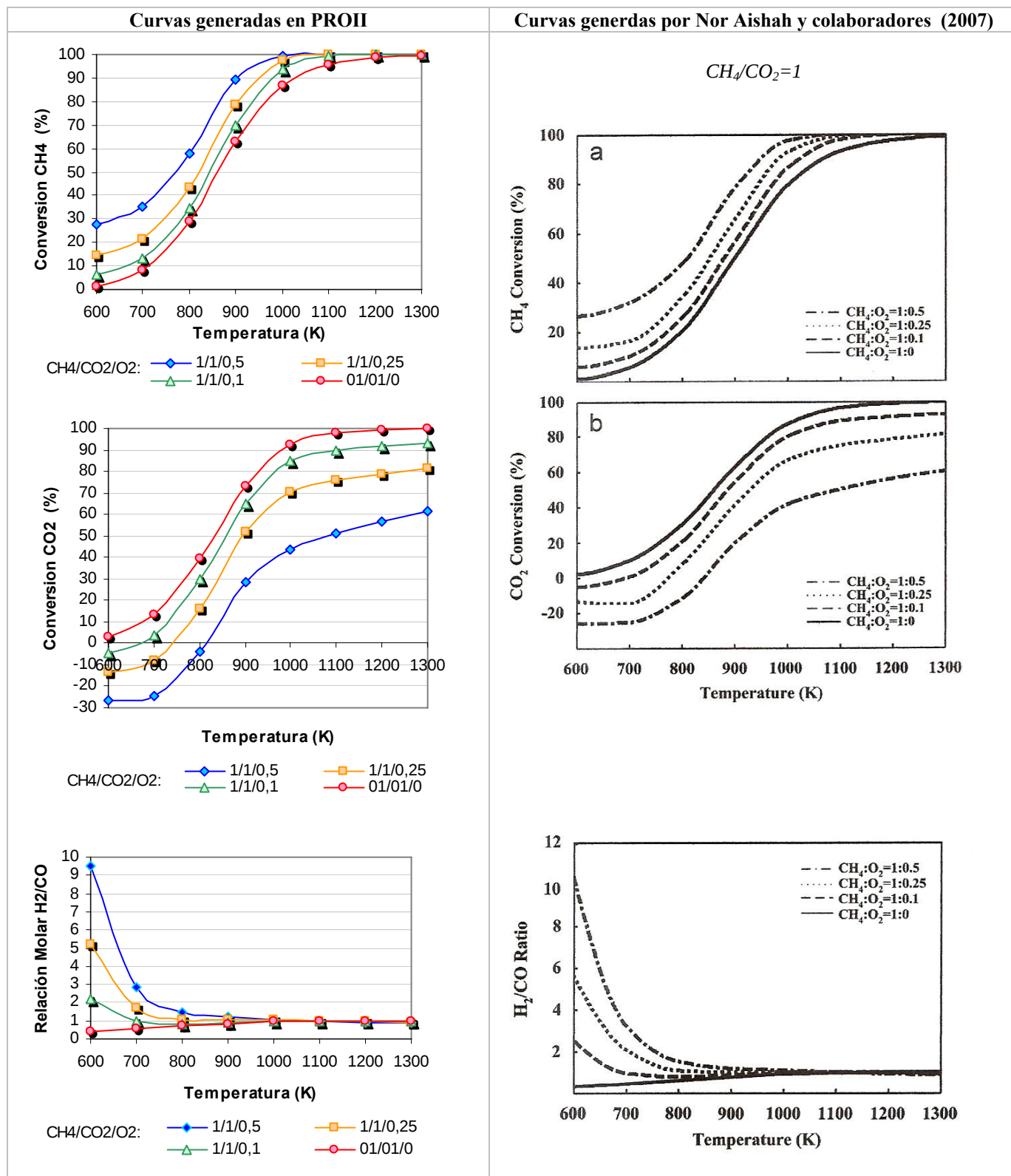
Adriana García

Estefanía López

Ini Ojeda

Norymar Becerra

Ápndice E. Curvas de Validación del simulador PROII



Apéndice F. Relaciones Molares H_2/CO y H_2/CH_4 en el equilibrio.

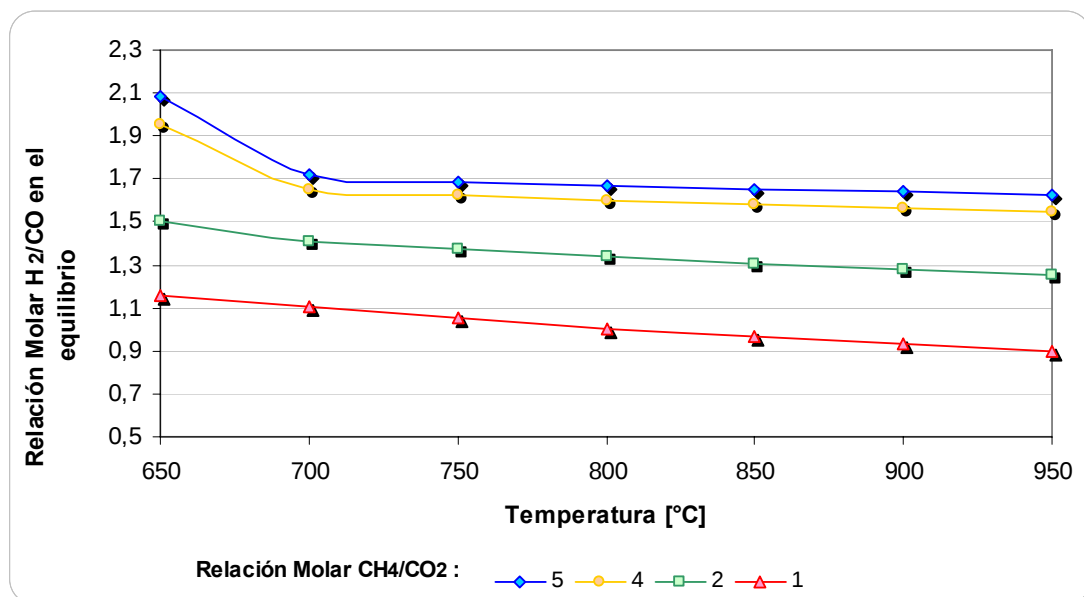


Figura N° 56. Relación Molar H_2/CO en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2

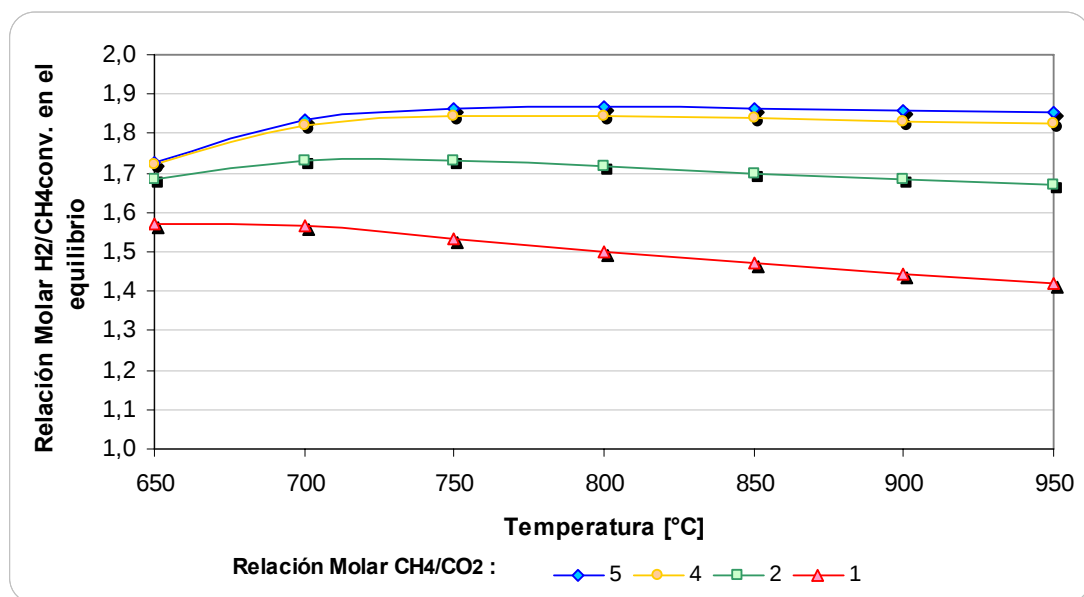


Figura N° 57. Relación Molar CH_4/H_2 en el equilibrio en función de la temperatura para la reformación combinada de CH_4 con CO_2 y O_2