

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE CO₂ EN LA REFORMACIÓN AUTOTÉRMICA DE METANO EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. López C., Estefanía.
para optar al Título
de Ingeniero Químico.

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE CO₂ EN LA REFORMACIÓN AUTOTÉRMICA DE METANO EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.

TUTORES ACADÉMICOS:

Prof. Luis García

Profa. Adriana García

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. López C., Estefanía.
para optar al Título
de Ingeniero Químico.

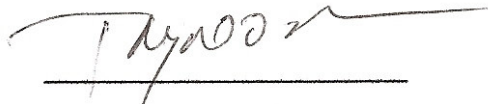
Caracas, 2008

Caracas, Noviembre de 2008

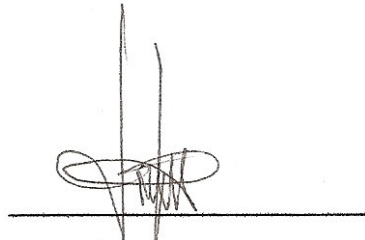
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Estefanía, López C., titulado:

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE CO₂ EN LA REFORMACIÓN AUTOTÉRMICA DE METANO EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.”

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



Prof. Trino Romero
(Jurado)



Prof. Johnny Vásquez
(Jurado)



Prof. Luis García
(Tutor Académico)



Profa. Adriana García
(Tutora Académica)

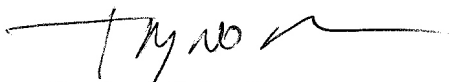


Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

MENCIÓN HONORÍFICA

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“Estudio del Efecto de la Incorporación de CO₂ en la Reformación Auto Térmica de Metano Empleando Catalizadores Estructurados”**, realizado por la Bachillera **Estefanía López Carballo**, bajo la tutoría de los Profesores Adriana L. García L. y Luis V. García B. de la Escuela de Ingeniería Química, hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque el trabajo constituye un aporte significativo a la creación de conocimiento en el área de reformación auto térmica de metano, para la valorización de gas natural, mediante la generación de gas de síntesis, empleando catalizadores estructurados metálicos, orientados a minimizar los problemas de transferencia de calor y masa. Adicionalmente, por la excelente presentación, por la elevada calidad y nivel de su contenido.


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




Profesor Trino Romero
Jurado



Profesor Johnny Vásquez
Jurado



Profesora Adriana L. García L.
Tutora



Profesor Luis V. García B.
Tutor

DEDICATORIA

A mi mama y hermano, lo más importante que tengo, gracias a ustedes soy la persona que soy actualmente. LOS AMO.

A mi Padre, aunque no estés físicamente a mi lado siempre te tengo presente; donde quiera que te encuentres, este logro es para ti.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de vivir, con todo lo que esa palabra implica.

A mi madre, por estar siempre allí apoyándome, queriéndome, dándome palabras de aliento y valiosos consejos cuando lo he necesitado, por enseñarme a luchar por lo que quiero y por guiarme en este camino, te quiero y te admiro muchísimo.

A mi hermano, por estar siempre pendiente de mi, por ser tan cariñoso y llenarme de alegrías, eres mi orgullo y mis fuerzas para seguir adelante, te adoro.

A mis tíos, primos, abuelas, toda mi familia... su apoyo y presencia ha hecho este sueño realidad.

A mis tutores, mil gracias por confiar en mi y darme esta oportunidad, por todos los conocimientos impartidos. Luís García, vivo ejemplo de lucha, humildad y superación, más que un tutor, un padre que me ayudó a crecer profesional y espiritualmente. Adriana García, tutora, compañera, amiga gracias por el apoyo incondicional que me has brindado tanto a nivel académico como personal, gracias por exigir de mi lo mejor que puedo dar; admiro tu espíritu emprendedor y calor humano que ofreces a todo aquel que te rodea.

A mis compañeras de laboratorio, Ini y Norymar, amigas, compañeras de tesis, socias... logramos superar muchas adversidades, obstáculos, miedos y llegamos a la meta, gracias por estar allí en los momentos de desesperación para darme ánimo y fuerza. Son personas con gran calidad humana y estoy segura que seguirán cosechando éxitos.

Andru, mil gracias, eternas gracias por tu apoyo incondicional, por tu paciencia. Gracias por enseñarme a ver la vida de una forma diferente, a ver más allá de lo

evidente. Gracias por estar allí siempre que necesite un amigo, por todos esos ratos de compañía fuera y dentro del laboratorio. Espero nuestra amistad perdure por mucho tiempo.

Albert, Miguel, Stefan, Luis Arturo, su compañía fue clave para culminar con éxito este proyecto. Gracias por estar siempre allí dándonos apoyo e ideas durante el desarrollo de toda la investigación; hicieron con sus chiste (malos por cierto) y sus ocurrencias, que las horas en el laboratorio fueran mucho más amenas.

Albania, compañera de estudio, compañera de deporte, compañera de rumba y bebida... amiga incondicional, juntas hemos reído y llorado, gracias por ser parte de mi vida y hacer que los años en la universidad fueran especiales.

Al Dubán, mi apoyo desde el inicio de la carrera. Gracias por estar siempre allí para darme fuerza y ayudarme a levantar en los momentos difíciles de la vida, por enseñarme que un tropiezo no es el fin, que hay que levantarse y seguir adelante, gracias por todas esas palabras de aliento y por hacer inolvidables muchos momentos que vivimos juntos.

Malena y Leo, mis padres putativos. Male, gracias por enseñarme a estudiar de forma crítica, a buscarle el por qué a las cosas, gracias por todas las veces que me escuchaste, por los consejos, por estar allí siempre que lo necesite, más que una amiga eres como mi hermana mayor. Leo, tal vez no nos la pasamos juntos todo el tiempo pero siempre me has hecho sentir que cuento con tu apoyo, gracias.

Daniela (mi daanii), gracias por siempre tratar de sacarme una sonrisa y hacer de los momentos amargos un poco más llevaderos. Espero nuestra amistad dure por mucho tiempo.

Samantha, Lorena, Marco, mis amigos de toda la vida, son como mis hermanos, crecimos juntos, hemos compartido alegrías, tristezas, despechos, logros. Aunque no compartamos todos los días son y serán siempre parte de mi.

Leudith, Iraida, Kisbeth, Luis Miguel (el cocho), Alicia, Ramón, Daniel, Ana María, Bianca, todos ustedes de una u otra forma ayudaron a que alcanzara esta meta y me ayudaron a crecer durante este tiempo, siempre los tendré presente.

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 e Issarly.

Al Centro de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela, por todo el apoyo brindado durante la realización de este Trabajo Especial de Grado.

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 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...

López C., Estefanía.

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE CO₂ EN LA
REFORMACIÓN AUTOTÉRMICA DE METANO EMPLEANDO
CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.**

**Tutores Académicos: Prof. Luis García, Profa. Adriana García. Tesis. Caracas,
UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 130 p.**

Palabras Claves: Reformación Autotérmica, Perovskitas, Catalizadores
Estructurados.

Resumen. El propósito de éste Trabajo Especial de Grado fue estudiar el efecto de la incorporación del Dióxido de Carbono (CO₂) en la reformación autotérmica de Metano, empleando catalizadores óxidos tipo perovskita soportados en estructuras metálicas. Al incorporar monolitos metálicos se busca disminuir caídas de presión y mejorar los procesos de transferencia de calor y masa en el lecho catalítico. Adicionalmente, la adición de CO₂ busca reducir las emisiones de éste al ambiente ya que es uno de los causantes del calentamiento global.

Para ésta investigación, se realizó el diseño y montaje del sistema de reacción, en el cual se llevaron a cabo pruebas catalíticas con óxidos tipo perovskita (LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ y La_{0,8}Ca_{0,2}Ru_{0,6}Ni_{0,4}O₃), sintetizados por el método de Sol-Gel y soportados sobre estructuras metálicas mediante la técnica *washcoating*.

Mediante técnicas de caracterización se comprobó la presencia de la fase perovskita en los sólidos sintetizados y la homogeneidad en el recubrimiento de la estructuras. Con las pruebas catalíticas se obtuvieron como condiciones óptimas de reacción, una temperatura de 750 °C y una relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O igual a 1/1/0,5/0,83. A estas condiciones se comparó el desempeño del catalizador LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ en polvo con el estructurado, mostrando éste último una mayor actividad catalítica, evidenciando la influencia positiva que tiene el uso de estructuras metálicas como soportes del catalizador en la reformación autotérmica de Metano.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
INTRODUCCIÓN	1
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	3
I.1.- Planteamiento del problema	3
I.2.- Objetivos	5
General:	5
Específicos:	5
MARCO TEÓRICO.....	7
II.1.- Gas Natural.....	7
II.1.1- Tratamiento del gas natural.....	12
II.1.2.- Tecnología de conversión de gas a líquidos (GTL).....	12
II.2.- Gas Reformado.....	14
II.2.1.- Hidrógeno.....	15
II.2.2.- Conversión de Metano.	17
II.3.- Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener Gas de síntesis a través de la reformación de Metano.	19
II.3.1.- Reformación de Metano con vapor de agua (RMV).....	19
II.3.2.- Reformación seca de Metano con Dióxido de Carbono.....	20
II.3.3.- Oxidación Parcial de Metano (POM).....	22
II.3.5.- Reformación autotérmica de Metano.	23
II.4.- Perovskitas.	26
II.4.1.- Aspectos estequiométricos.....	27
II.4.2.- Propiedades de los óxidos tipo perovskitas.....	29
II.4.3.- Método de síntesis de perovskitas.....	30
II.4.4.- Empleo de Óxidos tipo Perovskitas en la reformación de Metano.	35
II.5.- Soportes estructurados.	38
II.5.1.- Monolito metálico.	38

II.5.2.- Impregnación del monolito metálico con el catalizador.	40
II.5.3.- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos.	42
II.5.4.- Empaques comerciales	44
METODOLOGÍA	47
III.1.- Diseño, montaje y puesta en marcha del sistema de reacción y análisis.	47
III.1.1.- Diseño y montaje del sistema de reacción y análisis.	47
III.1.2.- Puesta a punto del sistema de análisis.	48
III.2.- Determinación de las conversiones de equilibrio.	49
III.3.- Elaboración y tratamiento de los estructurados.	49
III.4.- Síntesis y recubrimiento de los estructurados.....	51
III.5.- Reacción.....	53
III.5.1.- Pretratamiento de las perovskitas.	53
III.5.2.- Reacción de reformación autotérmica de Metano.	53
III.6.- Caracterización de los catalizadores.	57
III.6.1.-Espectroscopia infrarroja (IR).	58
III.6.2.- Difracción de rayos X (DRX).....	58
III.6.3.- Área superficial.....	58
III.6.4.- Reducción a temperatura programada (TPR).	58
III.6.5.- Microscopia Electrónica.	59
III.6.6.- Microscopia Óptica.....	59
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
IV.1.- Diseño, montaje y puesta a punto del sistema de reacción y análisis.....	60
IV.1.1.-Diseño y montaje del sistema de reacción y análisis.....	60
IV.1.2.-Puesta a punto de los equipos.	70
IV.1.3.-Validación del sistema de reacción y análisis.	72
IV.2.-Determinación de las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en la reformación autotérmica de Metano con adición de CO ₂	74
IV.3.- Síntesis del catalizador en polvo y estructurado.....	77
IV.3.1.- Elaboración y tratamiento de las estructuras.	77
IV.3.2.- Síntesis del catalizador y recubrimiento de las estructuras.	80
IV.4.-Caracterización de los catalizadores en polvo y estructurados.....	81
IV.5.- Determinación de las condiciones óptimas de operación para la reformación autotérmica de Metano con adición de CO ₂	93

IV.5.1.-Barrido de temperatura.	94
IV.5.2.- Barrido de relación molar Metano/Dióxido de Carbono en la alimentación.	97
IV.6.- Comparación de los catalizadores estructurados y en polvo.	101
IV.7.- Efecto de la sustitución parcial de La por Ca en la reacción autotérmica de Metano con adición de CO ₂	103
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	105
V.1.- Conclusiones.....	105
V.2.- Recomendaciones.	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
APÉNDICES.....	114
APENDICE A. Cálculo de la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica.	114
APENDICE B. Curvas de calibración de los contraladores de flujo másico.....	116
APENDICE C. Manual del cromatógrafo Varian 3300.....	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Composición del Gas Natural en Diferentes Áreas de Venezuela.	9
Tabla N° 2. Reservas probadas de gas natural a nivel mundial.	10
Tabla N° 3. Propiedades del Hidrógeno (Asociación Española del Hidrógeno s.f.).	15
Tabla N° 4. Técnicas del método Sol-Gel.....	32
Tabla N° 5. Empaques estructurados metálico (SULZER s.f.).....	46
Tabla N° 6. Condiciones iniciales para la operación del cromatógrafo Varian 3300.	49
Tabla N° 7. Técnicas fisicoquímicas para la caracterización de los catalizadores.	57
Tabla N° 8. Factores de respuesta.	72
Tabla N° 9. Verificación de actividad en el sistema de reacción.....	72
Tabla N° 10. Resultados de la validación del sistema.	73
Tabla N° 11. Composición química de la superficie de la lámina de FeCrAlloy®.....	79
Tabla N° 12. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos tipo perovskita sintetizados.....	82
Tabla N° 13. Áreas superficiales de los óxidos perovskíticos frescos.....	85
Tabla N° 14. Composición química de los sólidos sintetizados en estado fresco.	89
Tabla N° 15. Composición química del sólido $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción.	90
Tabla N° 16. Composición química del sólido $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ soportado en la malla de acero inoxidable después de reacción.	93
Tabla N° 17. Influencia de la temperatura en la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.	97

Tabla N° 18. Influencia de la relación molar de CH ₄ /CO ₂ de alimentación en la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.	98
Tabla N° 19. Reacciones en la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.....	99
Tabla N° 20. Posible esquema de reacción para la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.	100
Tabla N° C. 1. Condiciones de temperatura para cada unidad del GC fuera de reacción.....	129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Diagrama de Bloque del Proceso GTL.	13
Figura N° 2. Esquema de las diferentes vías de conversión de Metano.	18
Figura N° 3. Diagrama de Bloques de la Reformación de Metano con vapor.....	20
Figura N° 4. Estructura de la perovskita ideal cúbica centrada en A.....	27
Figura N° 5. Reacción de ésterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol.....	33
Figura N° 6. Micrografía SEM de los “whiskers” de alúmina producida sobre una superficie de Fecralloy® por calcinación a 900°C y 22 horas. (a) vista superior, (b) vista lateral.	40
Figura N° 7. Recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio. (a) vista superior, (b) vista lateral.	41
Figura N° 8. Conversión de Metano vs temperatura de reacción para catalizadores en polvo y estructurados.....	44
Figura N° 9. Estructuras: (a) empaque Mellapak® de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal.	50
Figura N° 10. Síntesis de los óxidos tipo perovskita (Polvo).	51
Figura N° 11. Síntesis de los óxidos tipo perovskita (Soportada en estructuras metálicas).....	52
Figura N° 12. Esquema del sistema de reacción y análisis.	61
Figura N° 13. Controladores de flujo. (a) Controladores de flujo, <i>Cole- Parmer</i> . (b) Rotámetro y válvula de diafragma.	63

Figura N° 14. Mezcladores de gases. (a) Mezclador 1 (M1). (b) Mezclador 2 (M2).	64
Figura N° 15. Sistema de saturación. (a) Saturador. (b) Baño térmico.....	65
Figura N° 16. Componentes del bloque de reacción. (a) Sistema horno-reactor. (b) Controladores de temperatura.....	67
Figura N° 17. Bloque de separación. (a) Condensador y separador flash. (b) Sistema de enfriamiento.....	68
Figura N° 18. Sistema de análisis. (a) Cromatógrafo Varian 3300. (b) Procesador.	69
Figura N° 19. Sistema de ventilación.....	70
Figura N° 20. Variación de las conversiones de equilibrio para una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1/0,5/0,83$	75
Figura N° 21. Variación de las conversiones de equilibrio para una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 3/1/1,5/2,5$	75
Figura N° 22. Variación de las conversiones de equilibrio para una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/1/2/3,33$	76
Figura N° 23. Discos corrugados. (a) Vista frontal. (b) Vista axial.....	78
Figura N° 24. Malla de acero inoxidable. (a) Sin tratamiento ácido. (b) Con tratamiento ácido.	78
Figura N° 25. Malla de Fecralloy. (a) Sin tratamiento térmico. (b) Con tratamiento térmico.....	79
Figura N° 26. Patrón de Difracción de Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	83

Figura N° 27. Patrón de Difracción de Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	83
Figura N° 28. Patrón de Difracción de Rayos X de la perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción.	84
Figura N° 29. Patrón de Difracción de Rayos X de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción.	85
Figura N° 30. Perfil del análisis de reducción a temperatura programada para los óxidos sintetizados.....	87
Figura N° 31. Óxidos tipo Perovskitas sintetizados en polvo. (a) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 400X. (b) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 1500X. (c) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 800X. (d) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 1500X.	88
Figura N° 32. Perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ en polvo después de reacción. (a) Aumento 1500X. (b) Aumento 3000X.....	89
Figura N° 33. Perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ soportada en estructuras metálicas. (a) Malla de acero inoxidable aumento 100X. (b) Malla de acero inoxidable aumento 500X. (c) Malla FeCrAlloy® aumento 100X. (d) Malla FeCrAlloy® aumento 500X.....	91
Figura N° 34. Perovskitas soportadas en malla de acero inoxidable después de reacción. (a) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 100X. (b) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 2000X. (c) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 150X.	92
Figura N° 35. Efecto de la temperatura sobre la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.	95

Figura N° 36. Efecto de la relación molar de CH ₄ /CO ₂ de alimentación sobre la reacción autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.	98
Figura N° 37. Conversiones de CH ₄ y CO ₂ sobre catalizadores en polvo y estructurados.....	102
Figura N° B. 1. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Argón....	116
Figura N° B. 2. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Metano...	116
Figura N° B. 3. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Dióxido de Carbono.	117
Figura N° B. 4. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Oxígeno.	117
Figura N° B. 5. Curva de calibración del rotámetro de Hidrógeno.	118
Figura N° C. 1 Tapas del tope del cromatógrafo.	119
Figura N° C. 2. Conexión de gas de arrastre en el cromatógrafo.	119
Figura N° C. 3. Sistema de válvulas del cilindro de Argón.	120
Figura N° C. 4. Salidas de los puertos de A y B del detector.	121
Figura N° C. 5. (a) Perilla para fijar el flujo en la columna A. (b) Válvula micrométrica. (c) Burbujometro.....	122
Figura N° C. 6. Suiche de encendido y apagado del cromatógrafo.	123
Figura N° C. 7. (a) Panel de Control del GC. (b) Ventilador del GC.	123
Figura N° C. 8. Suiche de la temperatura límite del filamento del TCD.	125
Figura N° C. 9. Válvula de inyección.	127

INTRODUCCIÓN

Las últimas tendencias en la producción de combustibles están dirigidas a obtener un buen rendimiento minimizando los daños al medio ambiente; entre las tecnologías emergentes en el campo de producción de combustibles, se encuentra la reformación de gas natural.

Venezuela se posiciona entre los diez países con mayores reservas de gas natural en el mundo, razón por la cual, se han venido desarrollando proyectos de investigación que permitan desarrollar procesos efectivos para el aprovechamiento óptimo de los productos derivados de éste gas, entre los cuales se encuentra el gas de síntesis, que es una mezcla de Hidrógeno y Monóxido de Carbono (CO), usado como materia prima en el proceso Fischer-Tröpsch para la producción de hidrocarburos de alta calidad, así como también como fuente alterna en la obtención de Hidrógeno.

La Escuela de Química de la Facultad de Ciencias conjuntamente con la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela han desarrollado investigaciones donde estudian los tipos de reformación de Metano, para incrementar la conversión de los reactivos en el proceso, la selectividad hacia el producto deseado y mejorar la actividad de diversos catalizadores. Entre los resultados de tales investigaciones, se tiene que la reformación autotérmica resulta atractiva ya que logra una compensación térmica al combinar reacciones exotérmicas con reacciones endotérmicas, minimizando así los gastos energéticos requeridos en el proceso. Además, los óxidos tipo perovskita han presentado un buen desempeño catalítico.

En éste Trabajo Especial de Grado se pretende acoplar diferentes propuestas y planteamientos de investigaciones anteriores, por lo que se tiene como objetivo principal el estudio del efecto de la adición del Dióxido de Carbono en la reformación autotérmica de Metano empleando óxidos tipo perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ soportados en una estructura similar a la de un empaque comercial.

Para llevar a cabo éste trabajo de investigación, se desarrollan cinco capítulos, primeramente se encuentra los fundamentos de la investigación, donde se plantea el problema, del cual se generan los objetivos específicos a realizar para alcanzar el

Objetivo General de la investigación. En el segundo capítulo, se desarrolla un marco teórico, donde se presentan diferentes aspectos referidos al gas natural, las distintas vías de reformación de Metano para convertirlo en gas de síntesis, características de los óxidos tipo perovskita como precursores catalíticos y las ventajas de la incorporación de monolitos metálicos como soportes del material catalítico.

Una vez sentadas las bases de la investigación se elaboró la metodología experimental, capítulo tres, que permitió llevar a cabo los objetivos planteados, en la cual se explican los pasos seguidos para el montaje del sistema de reacción, donde se llevaron a cabo las pruebas catalíticas para probar catalizadores estructurados. Así como también, se indican las técnicas empleadas para la síntesis, preparación y caracterización de los óxidos tipo perovskita sobre estructuras y en forma de polvo.

En el capítulo cuatro, se presentan los resultados obtenidos junto con el análisis correspondiente, derivándose así las conclusiones y recomendaciones de esta investigación, las cuales se presentan en el quinto capítulo.

Adicionalmente se presenta una sección de apéndices donde se encuentra información adicional generada en éste Trabajo Especial de Grado.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En éste capítulo se expone el planteamiento del problema y los objetivos que se desean alcanzar para llevar a cabo éste Trabajo Especial de Grado.

I.1.- Planteamiento del problema

Entre las tecnologías emergentes amigables al ambiente en el campo de la producción de combustibles se encuentra la reformación de Gas Natural para la producción de gas de síntesis con altas relaciones Hidrógeno/Monóxido de Carbono. Éste gas de síntesis puede ser utilizado para la obtención de alcoholes e hidrocarburos libres de azufre. Dado que Venezuela es el noveno país a nivel mundial con mayores reservas de gas natural (British Petroleum Company 2007), los temas relacionados con su explotación para generar productos de mayor valor agregado son de gran interés para nuestro país, es por ello que la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias conjuntamente con la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, han venido desarrollando investigaciones sobre catalizadores que permitan mejorar el proceso de reformación de Metano (CH_4), entre los cuales se destacan los óxidos tipo perovskita. La reformación de CH_4 con Dióxido de Carbono (CO_2) o con vapor de agua son reacciones fuertemente endotérmicas y los catalizadores estudiados a base de óxidos tipo perovskita son refractarios a la conducción de calor, por ello se ha planteado la utilización de estructuras metálicas como soporte de óxidos tipo perovskitas, con la finalidad de mejorar la transferencia de calor en el lecho catalítico y evitar de esta manera la formación de puntos fríos en el reactor ocasionados por la fuerte endotermicidad de la reacción. Entre las investigaciones realizadas se encuentra el trabajo de Rojas y Col., 2004, en el cual se impregnó una malla metálica de acero 316, con un gel de perovskita y se calcinó a 800 °C con el fin de formar el catalizador sobre la malla metálica, el conjunto malla-

catalizador constituye el catalizador estructurado. Entre los principales resultados obtenidos por Rojas se tiene una reducción de 100 °C en la temperatura de reacción al utilizar cortes al azar de la malla metálica impregnada con perovskita, en comparación con el catalizador en polvo (perovskita en polvo). Adicionalmente, se obtuvo que la forma (geometría) de la estructura afecta la actividad y selectividad en la reformación de Metano con Dióxido de Carbono.

Posteriormente, García, 2005 en su Trabajo Especial de Grado evaluó la actividad catalítica y la selectividad de la perovskita $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, soportada en un microestructurado metálico con forma similar a la de un empaque comercial sobre la reacción combinada de Metano con Oxígeno (O_2) y CO_2 . Los resultados muestran que estas estructuras disminuyen las reacciones colaterales ocasionando un incremento en la selectividad hacia Hidrógeno (H_2), un incremento en la relación molar H_2/CH_4 (convertido) y en la relación H_2/CO . En las investigaciones antes mencionadas trabajaron con catalizadores en polvo y microestructurados, por lo que se hace necesario realizar un proyecto de investigación de la ingeniería del proceso para producir catalizadores estructurados que permitan resolver problemas de transferencia de masa, transferencia de calor y caída de presión dentro del reactor, pero que además puedan ser escalables para su aplicación en procesos a nivel comercial, una vez comprobada la factibilidad técnica y económica.

Una de las reacciones que se emplean industrialmente para la obtención de Hidrógeno es la reformación de Metano con vapor, la cual genera alta relación molar H_2/CO , no obstante ésta se caracteriza por ser una reacción altamente endotérmica, lo que ocasiona altos costos por requerimientos energéticos. Este Trabajo Especial de Grado pretende contribuir con la ampliación de las propuestas de los trabajos antes mencionados para la optimización del proceso, desarrollando la reformación autotérmica de Metano, la cual consiste en una combinación entre la reformación con vapor en presencia de Oxígeno, la oxidación parcial catalítica de Metano y reformación seca de Metano con Dióxido de Carbono; la principal ventaja de este tipo de reacción consiste en llevar a cabo al mismo tiempo una reacción exotérmica (oxidación parcial de Metano) y una reacción endotérmica (reformación seca y con

vapor) optimizando así los costos energéticos, lo que llevaría a la factibilidad económica del proceso. Además el CO₂ es un reactivo 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 ambiental, ya que 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 al calentamiento global por el llamado efecto invernadero. Adicionalmente, se propone emplear catalizadores soportados en estructurados metálicos para disminuir los problemas de transferencia de calor y masa, disminuir la caída de presión, generando así catalizadores potencialmente escalables.

I.2.- Objetivos

General:

Estudio del efecto de la adición de CO₂ en la reformación autotérmica de Metano empleando óxidos tipo perovskita LaRu_{0.6}Ni_{0.4}O₃ soportados en una estructura similar a la de un empaque comercial, para mejorar el proceso de reformación en la producción de H₂.

Específicos:

1. Realizar el montaje y puesta a punto del sistema de reacción y análisis.
2. Determinar las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en la reformación autotérmica de Metano mediante el uso de un simulador comercial.
3. Sintetizar el catalizador en polvo y estructurado.
4. Caracterizar los catalizadores en polvo y los catalizadores soportados en las estructuras metálicas mediante diferentes técnicas fisicoquímicas.

5. Determinar la influencia de las variables operacionales, temperatura y flujo; en la reacción de reformación autotérmica de Metano, a fin de mejorar la conversión y selectividad hacia la producción de Hidrógeno.
6. Comparar la actividad catalítica del catalizador en polvo y el catalizador soportado en la estructura metálica, en la reformación autotérmica de Metano.
7. Determinar el efecto de la sustitución parcial en la posición A de la perovskita, de Lantano (La) por Calcio (Ca) en la reacción.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1.- Gas Natural

El gas natural es una mezcla homogénea de gases que se encuentra frecuentemente en yacimientos fósiles, solo o asociado al petróleo o a los depósitos de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se extrae, está compuesto principalmente por Metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 o 95%, y suele contener otros gases como nitrógeno, etano, CO₂, H₂S, butano, propano y trazas de hidrocarburos más pesados (Martínez 1998). Los componentes de esta mezcla gaseosa se clasifican en:

- *Combustibles:* constituidos por hidrocarburos parafínicos que confieren al gas natural una de las características más importantes, como lo es su poder calorífico de aproximadamente 1050 BTU/PCS¹ para los gases venezolanos.
- *Diluyentes:* componentes inertes que no producen combustión, por lo que reducen el poder calorífico del gas. Entre los diluyentes podemos citar al Dióxido de Carbono, el nitrógeno, el helio y el vapor de agua.
- *Contaminantes:* aquellos que por su naturaleza tienen efectos adversos sobre los equipos, el ambiente y los seres humanos. Aquí se agrupan compuestos tales como el azufre, el sulfuro de Hidrógeno y el sulfuro de carbonilo.

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*

¹ BTU: British Thermal Unit PCS: Pies cúbicos por segundo

En los primeros tres tipos de 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 (Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales 1989). Los yacimientos venezolanos están distribuidos en cinco provincias geológicas: Zulia-Falcón, Barinas-Apure, Oriental, Margarita y Región Insular.

Otro tipo de clasificación del gas natural es de acuerdo a los componentes que integran la mezcla (Martínez 1998):

- *Gas natural seco o gas residual*, constituido en más de un 90% de Metano y etano.
- *Gas natural húmedo o rico*, constituido por hidrocarburos licuables en cantidades apreciables.
- *Gas Dulce*, es el gas natural con un contenido menor a 0,25 gramos de H₂S por cada 100 pies cúbicos estándar.
- *Gas licuado de petróleo o GLP*, se llama así a las mezclas de propano y butano que se licuan a partir del gas asociado o como producto de las refinerías para ser empleado como combustible de calderas o como materia prima en la industria química.
- *Gas natural licuado o LNG*, es el producto de la licuefacción del gas natural y se emplea principalmente como materia prima de polímeros y como combustible para calderas en refinerías, plantas eléctricas y vehículos automotores.

La composición y propiedades del gas natural varían según las diferentes áreas donde esté localizado, en Venezuela el sector que posee el gas natural con mayor contenido de Metano es el de Costa afuera, a continuación se presenta una tabla con la composición y algunas propiedades del gas natural en las diferentes áreas de Venezuela.

Tabla N° 1. Composición del Gas Natural en Diferentes Áreas de Venezuela.

Componente	Occidente (Asociado)	Guárico (Libre)	Oriente (Libre)	Oriente (Asociado)	Costa Afuera (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	857	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

Debido a la importancia que ha adquirido el gas natural en los últimos años como combustible y como materia prima en muchos procesos en la industria química, es importante conocer las reservas de gas con que cuenta el país y su posición frente al resto del mundo. Las reservas explotables son numerosas en todo el mundo, de las cuales Venezuela posee el 2,4% aproximadamente (Asociación Venezolana de Procesadores de Gas s.f.). 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 novena del mundo (British Petroleum Company 2007), lo cual se muestra en la Tabla N° 2 que se presenta a continuación.

Tabla N° 2. Reservas probadas de gas natural a nivel mundial.

Posición	País	Reservas Probadas (TMC)	Porcentaje mundial (%)	Producción (BMCPD)	Porcentaje mundial (%)
1	Federación Rusa	47,65	26,3	612,1	21,3
2	Iran	28,13	15,5	105,0	3,7
3	Qatar	25,30	14,0	49,5	1,7
4	Arabia Saudita	7,07	3,9	73,7	2,6
5	Emiratos Árabes Unidos	6,06	3,3	47,4	1,6
6	Estados Unidos	5,93	3,2	524,1	18,5
7	Nigeria	5,21	2,9	28,2	1,0
8	Argelia	4,50	2,5	84,5	2,9
9	Venezuela	4,32	2,4	28,7	1,1
10	Irak	3,17	1,7	0	0
11	Kasajstán	3	1,6	23,9	0,8
12	Turkmenistán	2,86	1,5	62,2	2,2
13	Indonesia	2,63	1,4	74,0	2,6
14	Australia	2,61	1,4	38,4	1,4
15	Noruega	2,49	1,3	71,0	2,8
16	Malasia	2,48	1,3	60,2	2,1
17	China	2,45	1,3	58,6	2,0
18	Uzbekistán	1,87	1,0	55,4	1,9
19	Egipto	1,86	1,1	49,8	1,6
20	Países Bajos	1,67	0,95	56	1,9

Fuente: BP statistical review of world energy full report workbook 2006

TMC: Trillones de Metros Cúbico

BMCPD: Billones de Metros Cúbicos por Día

Hoy en día el gas natural se emplea en muchas de las actividades, sean estas comerciales, industriales o residenciales. Éste amplio uso se debe a sus ventajas frente a otras materias primas, especialmente en aplicaciones de generación de energía, ya que por su bajo poder calorífico es posible llevar la combustión del mismo

a menores temperaturas que otros combustibles fósiles, lo cual, ofrece ventajas operacionales que junto al desarrollo tecnológico colocan al gas natural como la fuente energética con mayor proyección en la primera mitad del siglo XXI. En Venezuela los usos de éste 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 (Asociación Venezolana de Procesadores de Gas s.f.):

- *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%)*: éste gas se emplea con el propósito de recuperar crudo en los pozos petroleros.

El gas natural también es empleado como materia prima para la producción de gas síntesis a partir de la reformación de su componente principal como lo es el Metano, así como también en la producción de amoníaco. 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. 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.

Uno de los pasos críticos en el aprovechamiento del gas natural es el transporte del mismo, hasta hace pocos años existían solo dos formas de transportar gas natural: hacerlo circular a través de un gasoducto en estado gaseoso o enfriarlo y transportarlo como gas natural licuado (GNL). Actualmente se plantean nuevas alternativas, entre

las cuales se encuentran: hidratos de Carbono en pelex, generación distribuida, conversión de gas a líquidos o GTL por sus siglas en inglés “Gas To Liquid”, en esta última se transforma químicamente el gas natural en productos líquidos de combustión limpia, que pueden ser fácilmente despachados al mercado.

II.1.1- Tratamiento del gas natural.

El gas natural al salir de los yacimientos es llevado a una planta de tratamiento con el fin de eliminar sustancias nocivas mediante procesos como deshidratación, purificación y endulzamiento. Además de eliminar componentes, en algunos casos se le añade una sustancia de aroma fuerte como medida de seguridad en el momento de una fuga de gas.

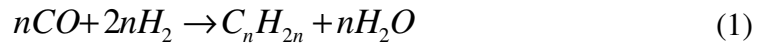
En el tratamiento endulzamiento o purificación, el gas es tratado para eliminar las impurezas de sulfuro de Hidrógeno y Dióxido de Carbono mediante el uso de sistemas de absorción-agotamiento. Éste paso es necesario por las características corrosivas de los componentes antes mencionados; el gas que entra a éste paso se conoce como “gas agrio” y el que sale como “gas dulce”. A continuación de esto el gas es llevado a la sección de deshidratación, como su nombre lo dice se busca eliminar el agua presente en el gas por los problemas de corrosión que esta ocasiona a tuberías y equipos; éste proceso se lleva a cabo sometiendo el gas a contacto con un polialcohol, por tener una alta capacidad higroscópica.

Una vez que el gas ha sido purificado entra a la planta de extracción para ser sometido a un proceso criogénico, en el cual se le extraen los componentes más pesados como los hidrocarburos de 2 o más Carbonos, posteriormente denominados líquidos del gas natural LGN. El gas que no puede ser licuado es conocido como gas Metano debido al alto contenido de éste componente en dicho gas.

II.1.2.- 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, denominada “síntesis de Fischer- Tröpsch” en honor a sus creadores Franz Fischer y Hans Tröpsch. En esta publicación se describen las condiciones para producir predominantemente hidrocarburos superiores. Las síntesis se realizaba a presión atmosférica y a una temperatura menor a la de formación del Metano. Las reacciones principales del mencionado proceso son:



El proceso Fischer-Tröpsch 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. Como primer paso, el Oxígeno separado del aire es inyectado en un reactor con Metano para obtener como productos Hidrógeno y Monóxido de Carbono (gas de síntesis). En un segundo paso los productos pasan al reactor Fischer-Tröpsch donde los catalizadores ayudan a reformar el H₂ y el CO en moléculas de hidrocarburos de cadena larga. Estos hidrocarburos son cargados en una unidad de craqueo y fraccionados para producir combustibles líquidos como diesel, nafta o ceras (Thackeray 2003), tal como se muestra en la Figura N° 1.

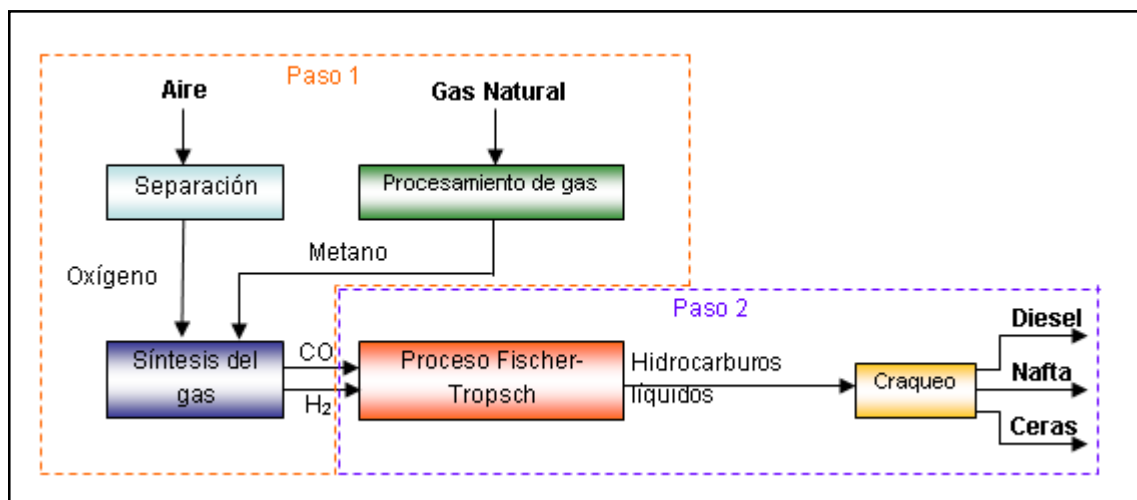


Figura N° 1. Diagrama de Bloque del Proceso GTL.

El producto más conocido de éste proceso es el diesel sintético y entre las ventajas que lo diferencian del diesel obtenido a partir de la destilación del crudo, se destaca el hecho de no nitrogenados y un contenido de aromáticos prácticamente nulo. Su combustión produce poca o ninguna emisión de partículas y posee un alto índice de cetano, con un valor aproximado de 75 en comparación a los otros diesel obtenidos a partir de petróleo destilado cuyo valor oscila entre 42 y 51.

Como se mencionó anteriormente, éste proceso emplea un gran consumo de energía por lo que aunque es una alternativa más rentable, no la hace económica. Y estudios económicos del proceso revelan que el primer paso es decir, la producción de gas de síntesis a partir de gas natural representa aproximadamente el 60 % del costo total del proceso (Thackeray 2003). Es por ello que una reducción en los costos en esta área serán muy significativos para la rentabilidad del proceso, esto aunado a que según estudios de LNG Center (Thackeray 2003). Venezuela se encuentra entre el listado de países con plantas comerciales existentes o potenciales, en operación para el año 2010, son motivos contundentes para desarrollar procesos y catalizadores que permitan la disminución de costos.

II.2.- Gas Reformado

La reformación significa generalmente el cambio por medio de un tratamiento, de un hidrocarburo de gran potencia calorífica en una mezcla gaseosa de bajo poder calorífico, con la intención de ser utilizado en las necesidades sociales y de consumo humano.

La industria química ha utilizado procedimientos de reformación tanto térmicos como catalíticos para la producción de Hidrógeno, usando como materia prima gas natural, gas de refinería de petróleo y otros hidrocarburos ligeros. Generalmente, se reforma gran parte del gas natural y una pequeña parte se mezcla con aire y se añade al gas reformado con el objetivo de controlar su densidad y los caracteres de combustión de la mezcla.

La flexibilidad de estos procedimientos de reformación es tal, que la mezcla resultante de gases puede controlarse para obtener mezclas que tienen características

de combustión satisfactorias para demandas estacionales muy variables. Éste uso del gas natural da como resultado una mayor capacidad en los equipos y el descenso en los costos de funcionamiento.

El uso de la reformación catalítica en la industria del gas es un acontecimiento más reciente. Generalmente, los hidrocarburos mezclados con vapor de agua y aire se hacen pasar por tubos de aleación llenos de un catalizador, los cuales se calientan en un horno mediante la combustión de petróleo o de gas.

II.2.1.- Hidrógeno.

Primer elemento de la tabla periódica. En condiciones normales es un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto de moléculas diatómicas, H₂. El átomo de Hidrógeno, símbolo H, consta de un núcleo de unidad de carga positiva y un solo electrón. Tiene número atómico 1 y peso atómico de 1,00797 (Lenntech s.f.). En la Tabla N° 3 se resumen las propiedades de éste elemento.

Tabla N° 3. Propiedades del Hidrógeno (Asociación Española del Hidrógeno s.f.).

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

II.2.1.1- Usos del Hidrógeno.

- **Como combustible:** cuando se usa en un motor de combustión interna, el Hidrógeno se quema más eficientemente que la gasolina, y no crea polución del aire, posee una mayor velocidad de llama, más amplios límites de combustibilidad, mayor temperatura de detonación, y necesita menor energía para la ignición que la gasolina. Esto significa que el Hidrógeno se quema más rápidamente, pero presenta el peligro de la preignición y el retroceso de la llama o flash back. Éste gas tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible conocido, lo que lo hace, en principio, un transportador de energía ideal, pero debido a su extremadamente bajo punto de ebullición, su almacenamiento es difícil, a menos que sea en la forma de gas comprimido (Asociación Venezolana de Procesadores de Gas s.f.).

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

- **Tratamiento con Hidrógeno:** éste es un proceso para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias primas o en los productos haciéndolos reaccionar con Hidrógeno. La estabilización implica la conversión de los hidrocarburos insaturados tales como olefinas, diolefinas inestables formadoras de goma, a materias saturadas tales como parafinas. Los elementos insaturados eliminados mediante tratamiento con Hidrógeno incluyen al azufre, el nitrógeno, el Oxígeno los haluros, y las trazas de metales. El tratamiento con Hidrógeno se aplica a un amplio sector de materias primas que abarca desde la nafta al crudo reducido. Cuando el proceso que se emplea es específicamente para la eliminación del azufre, se denomina normalmente desulfuración con Hidrógeno (siglas en inglés HDS) (Gary 1980).

- **Craqueo catalítico con Hidrógeno:** el craqueo catalítico es una tecnología reciente y surge por diferentes factores, entre los cuales resaltan: (1) la demanda de los productos del petróleo se ha acrecentado por parte de la gasolina a costa del empleo de destilados medios, y (2) en los últimos años se dispone de Hidrógeno como subproducto de bajo costo y en grandes cantidades, de las operaciones de reformado catalítico (Gary 1980).

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

II.2.2.- Conversión de Metano.

La conversión de hidrocarburos, por ejemplo la del Metano, componente principal del gas natural y de bajo costo, se puede llevar a cabo por diferentes procesos, los cuales van a depender del producto que se quiera obtener y el uso que se le vaya a dar. Estos procesos son: *conversión térmica*, *conversión directa* y *conversión indirecta*.

En la Figura N° 2 se muestran las diferentes rutas para la conversión de Metano y los productos obtenidos a través de cada una de ellas.

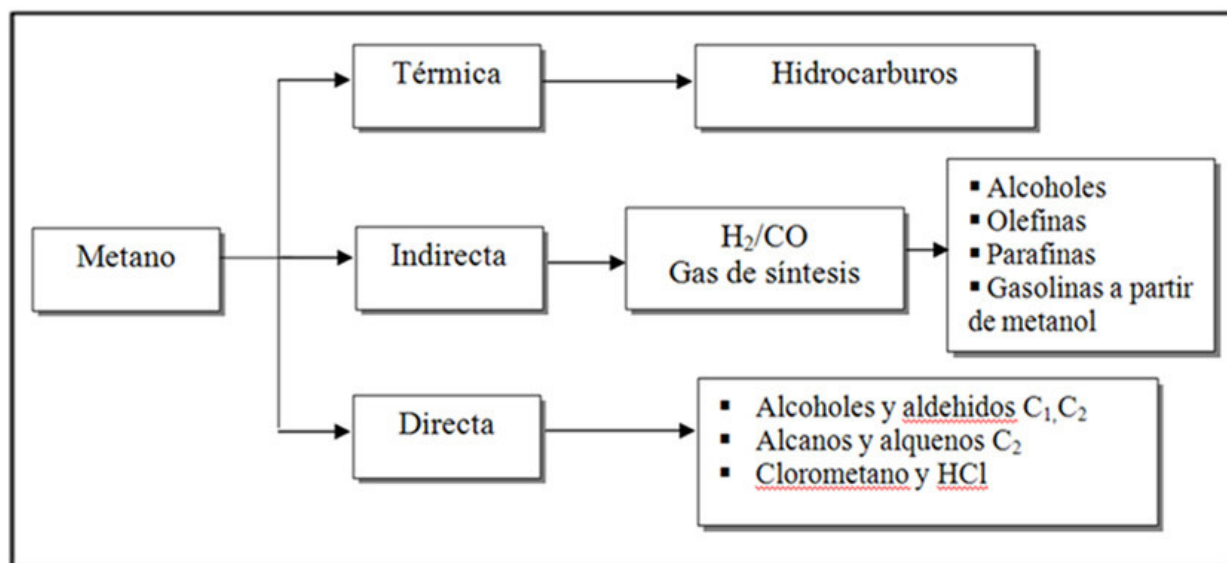


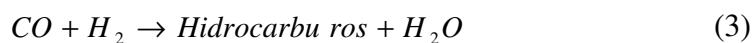
Figura N° 2. Esquema de las diferentes vías de conversión de Metano.

Fuente: Tomada del Trabajo Especial de Grado de García, A. (2005), pp 23

La vía de conversión de Metano de interés para la presente investigación es la conversión indirecta. En general este tipo de conversión se basa en la reformación de Metano mediante catalizadores para la obtención de gas de síntesis, el cual puede ser transformado posteriormente a través de otros procesos en productos de mayor valor agregado.

Los procesos más usados para la conversión de gas de síntesis a otros productos de mayor valor agregado son:

- El proceso de Fischer Tröpsch mediante el cual se obtienen olefinas, parafinas y alcoholes:



- El proceso metanol a gasolina (MTG) mediante el cual se obtiene metanol y posteriormente gasolina:



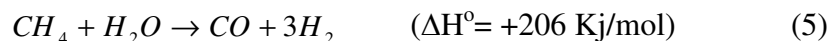
II.3.- Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener Gas de síntesis a través de la reformación de Metano.

La cualidad del Metano de ser una molécula altamente estable hace que el procesamiento de esta sea bajo condiciones severas de reacción. Ahora bien, a pesar de que la conversión de Metano a gas de síntesis se pueda conducir a temperaturas por debajo de los 430 °C, se requieren temperaturas más elevadas (700 °C aproximadamente) para obtener mejores rendimientos (Rojas, y otros 2004).

Entre las principales reacciones de reformación de Metano a gas de síntesis se encuentran la reformación de Metano con vapor de agua, reformación seca de Metano con Dióxido de Carbono y mediante la oxidación parcial catalítica de Metano. Otras posibilidades surgen de la combinación de las reacciones anteriores para suministrar el calor requerido por las reacciones endotérmicas a partir de las exotérmicas; a estas reacciones se les conoce como reformación combinada de Metano y reformación autotérmica de Metano (ATR por sus siglas en inglés).

II.3.1.- Reformación de Metano con vapor de agua (RMV).

La reformación con vapor de agua es uno de los procesos más estudiados y uno de los pocos aplicados a nivel industrial. El proceso consiste en un conjunto de etapas que van desde la alimentación de los gases de entrada, precalentamiento y pretratamiento de los mismos, reformación a gas de síntesis, transformación de CO a H₂ y remoción del CO₂ producido (Peña, Gómez y Fierro 1996). Esta reformación se representa por la reacción:



En la Figura N° 3 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 comprendidas entre 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 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 auto térmico 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, permitiendo obtener Hidrógeno con una pureza del 95-98 %, siendo la impureza predominante el CH_4 .

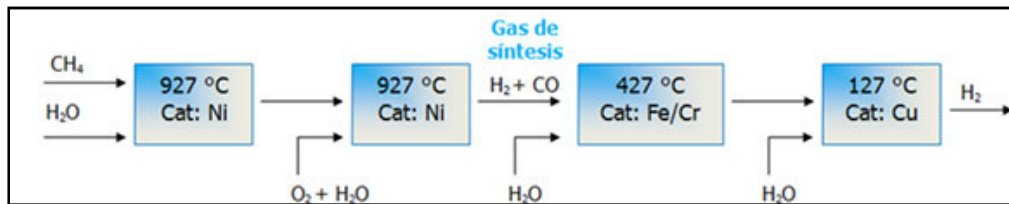
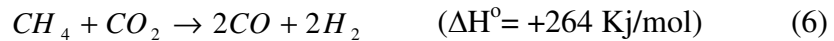


Figura N° 3. Diagrama de Bloques de la Reformación de Metano con vapor.
Fuente: García, A. (2005), pp 37.

A pesar de que la reacción de RMV, ha sido bien establecida en la industria para transformar gas natural a Hidrógeno o a gas de síntesis, los altos contenidos de energía debido a la alta endotermicidad de la reacción (5) y al exceso de vapor que debe introducirse para evitar la formación de carbón se hace bastante costosa.

II.3.2.- Reformación seca de Metano con Dióxido de Carbono.

La cinética específica de esta reacción fue estudiada por Bodrov y Apel'baum en 1967 quienes encontraron que el comportamiento de esta reacción se representaba por la misma expresión cinética obtenida para la reformación de Metano con vapor de agua en condiciones similares (Bodrov y Apel'baum 1967). Éste proceso se puede describir mediante la siguiente ecuación:

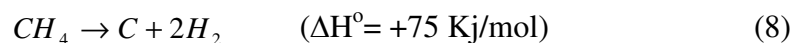
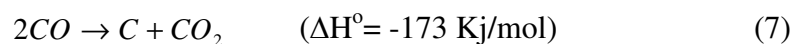


Otros estudios, Peña y col., Roshup-Nielsen y Hansen en 1993, han confirmado que el reemplazo de vapor de agua por CO₂ en la reacción de reformación, no tiene influencia significativa sobre el mecanismo, cuando se utiliza el mismo catalizador (Ni soportado) (Peña, Gómez y Fierro 1996), (Roshup-Nielsen y Bak Hansen 1993).

Entre las ventajas que presenta la reformación de Metano con Dióxido de Carbono se tienen:

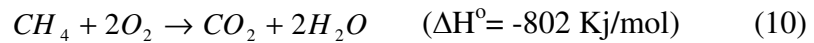
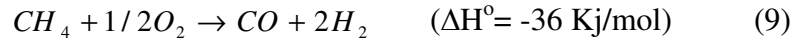
- Se obtienen bajas relaciones de H₂/CO, lo que es requerido por la síntesis de Fischer Tröpsch ya que esto permite el crecimiento de las cadenas carbonadas e inhibe la metanación, y en los procesos de metanol a gasolina se favorece la producción de aromáticos, los cuales son utilizados para mejorar la calidad de la gasolina.
- Como materia prima para la reformación de Metano, el Dióxido de Carbono constituye una fuente más económica que el vapor de agua, ya que requiere menos tratamientos y consumo energético.
- Desde el punto de vista ambiental, representa una oportunidad para reducir las emisiones de Dióxido de Carbono, contribuyendo a la desaceleración del efecto invernadero.

Por otro lado se tiene que el mayor problema de éste tipo de reformación es la desactivación y destrucción del catalizador causada por la deposición de carbón vía desproporción del CO (7) y descomposición del Metano (8) (Lugo 2002).



II.3.3.- Oxidación Parcial de Metano (POM).

En éste proceso ocurren simultáneamente las reacciones 9 y 10:



Estas reacciones ocurren con mayor velocidad en comparación con la reformación con vapor de agua y la reformación seca debido a la exotermicidad de las mismas, lo que hace ventajoso a éste proceso, puesto que reduce el consumo de energía implicado en el mismo.

En éste proceso los perfiles de temperatura que se observan a lo largo del lecho catalítico sugieren una reacción inicial exotérmica, seguida por un paso endotérmico. El proceso exotérmico ocurre justo a la entrada del lecho del catalizador, y se atribuye a la oxidación parcial (9) y la combustión total (10) de parte del Metano, donde se consume el 100 % del 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 (5) y Dióxido de Carbono (6). El desarrollo de la etapa exotérmica seguida por el paso endotérmico fue denominado Mecanismo de Reacción de Combustión y Reformado (RCR).

En éste proceso se obtiene una relación molar H₂/CO igual a 2, requerida para la síntesis de metanol o para la síntesis Fischer Tröpsch. Sin embargo, entre las desventajas se tiene que, la selectividad hacía el H₂ y el CO 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 2000). Estos puntos calientes están 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 el H₂ y el CO y producir principalmente CO₂ y H₂O (Lugo 2002).

El uso de catalizadores que superen el problema de la deposición de carbón sin añadir vapor en la alimentación, ha renovado el interés por el proceso de oxidación parcial de Metano. Es bien conocido que metales nobles son eficientes para esta reacción desde el punto de vista de su alta actividad y selectividad así como su gran resistencia a la formación de carbón. Sin embargo, debido al alto costo y disponibilidad de los metales nobles, es deseable desde el punto de vista industrial, el desarrollo de catalizadores alternativos.

II.3.5.- Reformación autotérmica de Metano.

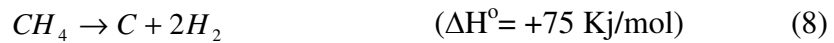
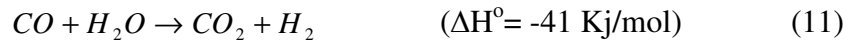
Con el tiempo se ha buscado diseñar procesos que combinen de manera simultánea reacciones de naturaleza endotérmica como lo son la reformación de Metano con vapor y/o CO₂ (reacciones 5 y 6 respectivamente), con la reacción de oxidación parcial (reacción 9) la cual es exotérmica. Esta combinación se ha 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. En este Trabajo Especial de Grado se estudiará la combinación de la reformación con CO₂, la oxidación parcial y reformación con H₂O. Las reacciones que se presentan a continuación permiten describir el proceso:

Reacciones principales:



Reacciones colaterales:





La reacción (9) y (10) 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 dé la reformación con vapor de agua y con CO_2 (reacción 5 y 6 respectivamente). Las reacciones de Metano con Oxígeno son las primeras que ocurren y el calor que liberan es aprovechado para la reformación con CO_2 y H_2O , disminuyendo las necesidades de energía externa al sistema. El Oxígeno 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 5) se promueve por la formación de agua a partir de la oxidación total. Las reacciones (5) y (6) son endotérmicas y se favorecen a altas temperaturas.

La reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 11) es reversible, y dependiendo de la temperatura y del catalizador empleado, el equilibrio puede desplazarse hacia un lado u otro; a bajas temperaturas, alrededor de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 2005).

La deposición de carbón tiene lugar por medio de la reacción de Boudouard (reacción 7) y por el craqueo de Metano según (reacción 8):

La formación de carbón puede ser catalizada por las superficies metálicas y ésta puede conducir a la descomposición del catalizador. En consecuencia, la actividad del catalizador disminuye al pasar el tiempo.

Estudios realizados muestran que la cantidad de carbón depositado depende de la temperatura de operación. Se ha observado que a medida que aumenta la temperatura, la descomposición directa del Metano es la ruta principal de formación de carbón, ya

que a pesar de que la molécula de Metano es muy estable, sufre craqueo en fase homogénea y ésta acción se acentúa a altas temperaturas. Por otro lado, la reacción de Boudouard, es favorecida sólo a bajas temperaturas.

Así mismo, algunos investigadores han estudiado éste problema en busca de alternativas para disminuir la formación de carbón a altas temperaturas. En tal sentido, **Zhu y Col., 2001**, 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 Oxígeno O²⁻ libres, facilitando su reacción con las especies activas que contienen Carbono, inhibiendo así la formación de carbón en la superficie del catalizador (Zhu, Zhang y King 2001).

Pietri y Col., 2001 determinaron que empleando perovskitas tipo óxido LaMO₃ (M= Ru, Ni, Mn) se puede obtener una mayor distribución del metal sobre la estructura, lo que trae como consecuencia que los sitios metálicos se encuentren separados y por ende se produzca un decrecimiento significativo en la formación de carbón en el catalizador, lo cual constituye una ventaja para el desarrollo de procesos comerciales (Pietri, y otros 2001).

Lobo y Col., 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 (Lobo, Tim y Figueredo 1972).

Entre los catalizadores más empleados en la actualidad para la reformación autotérmica de Metano se encuentran las hidrotalcitas y las perovskitas, en éste Trabajo Especial de Grado se utilizarán perovskitas.

II.4.- Perovskitas.

Las perovskitas son una familia de compuestos que poseen dos cationes diferentes y un anión, cuya fórmula general viene dada por ABX_3 , donde **A** catión de mayor tamaño, puede estar ocupada por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que la posición **B** correspondiente al catión más pequeño, puede ser un metal de transición, **X** representa el anión que pueden ser Oxígeno o flúor entre los más comunes. Las perovskitas deben su nombre al mineralogista ruso Conde Lev Aleksevich Perovski quien descubrió el mineral de $CaTiO_3$, cuya estructura comparte esta familia de compuestos(Bhavsar, y otros 2008).

Las perovskitas poseen la particularidad de 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 2005). Cuando el anión X es Oxígeno se obtienen los óxidos tipo perovskitas, los cuales exhiben propiedades, que los hacen atractivos en el campo de la catálisis. Existen muchas clases de mezclas de óxidos en la familia perovskitas las cuales dentro de ciertas limitaciones del radio iónico de A, B, X y el principio de neutralidad, es posible que la composición pueda ser cambiada en un amplio rango y la estructura junto con el estado de oxidación del catión pueden ser controladas de forma significativa.

La estructura ideal de la perovskita es cúbica centrada en el cuerpo, donde el centro lo ocupa el catión **A** con un número de coordinación 12 y geometría dodecaédrica. Los vértices están ocupados por el catión **B** con número de coordinación 6 y geometría octaédrica y en las aristas se ubican los aniones.

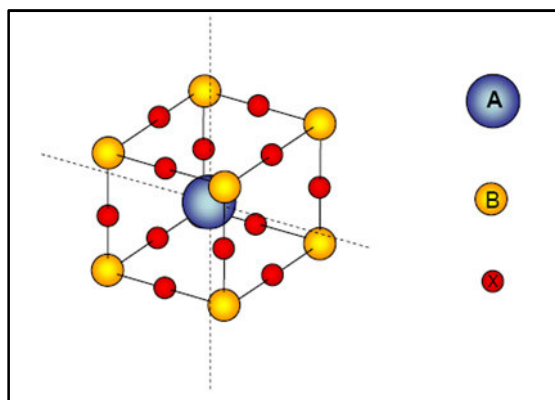


Figura N° 4. Estructura de la perovskita ideal cúbica centrada en A.

Fuente: Tomada de la Trabajo Especial de Grado de García, A (2005), pp. 26.

II.4.1.- Aspectos estequiométricos.

Las perovskitas deben cumplir con el principio de electroneutralidad, para esto, se debe cumplir que la sumatoria de los estados de oxidación de los cationes metálicos dentro de la estructura perovskita debe ser igual a la aniónica. Para sistemas de óxidos $A^{+a}B^{+b}O_3$ y cumpliendo éste principio se pueden tener tres grupos principales:

$$[1 + 5] = A^I B^V O_3 \quad (12)$$

$$[2 + 4] = A^{II} B^{IV} O_3 \quad (13)$$

$$[3 + 3] = A^{III} B^{III} O_3 \quad (14)$$

Los compuestos estables que se conocen se obtienen con $a > b$; pero es posible preparar una variedad mucho mayor de compuestos a través de la sustitución parcial de uno o ambos cationes, si se consideran estructuras con la siguiente fórmula:

$$A_{1-x} A'_x B_{1-y} B'_y O_3 \quad y < 1, x < 1 \quad (15)$$

La posibilidad de sustituir los cationes permite preparar sólidos tipo perovskita con defectos estructurales específicos que afectan la actividad catalítica, estos efectos se atribuyen a vacancias iónicas y pueden originarse por deficiencias catiónicas y aniónicas. Respecto a la deficiencia catiónica, la actividad catalítica de una perovskita

puede ser modificada por la sustitución de un ión metálico de transición en el interior de la estructura, originando así un sólido que no cumple con los aspectos estequiométricos de las perovskitas. La sustitución parcial de un sitio A por otro catión A' para dar $A_{1-x}A'_xB O_3$, puede afectar fuertemente la actividad del sólido resultante, debido a la estabilidad de los estados de oxidación que se generan en el componente B y a la formación simultánea de defectos estructurales. Por otro lado, el defecto 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 Oxígeno, esta pérdida puede ocasionar cambios electrónicos que conforman orbitales coordinativamente insaturados o sitios geométrica y electrónicamente disponibles para la quimisorción de reactivos 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, Masuda y Morit 1994).

El radio iónico de los cationes A y B representa un papel muy importante en la sustitución parcial de los mismos, ya que al sustituir A por A' ó B por B' en la estructura original, se requiere que el tamaño de los elementos sustituidos sea muy parecido al de los cationes originales para conferirle estabilidad a la estructura resultante(Rivas 2001).

El efecto de los sitios A y B en las perovskitas ha sido estudiados para determinar cual de las dos posiciones es la responsable de la actividad catalítica. Entre los diferentes trabajos que se han realizado tenemos:

Misono y col., 1990 aseguran que los iones en posición A son catalíticamente inactivos y la actividad está influenciada únicamente por los iones ubicados en la posición B. Estos autores consideran que los iones en la posición A solo son responsables de la resistencia térmica de la estructura tipo perovskita (Misono y Lombardo 1990).

Goldwasser y col., 2003, al estudiar perovskitas del tipo $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, donde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$; en la reformación de CO_2 del Metano, reportaron que la sustitución en el sitio A de la estructura causa fuertes cambios en la estabilidad y la selectividad del catalizador, mientras que la sustitución parcial en la posición B de la misma afecta las conversiones de Metano y Dióxido de Carbono (M. Goldwasser, M. E. Rivas, y otros 2003).

II.4.2.- Propiedades de los óxidos tipo perovskitas.

Los óxidos tipo perovskita presentan propiedades que los hacen atractivos para diferentes usos tecnológicos: en el campo de las telecomunicaciones, se usan como materiales piezoeléctricos, 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 perovskitas (Valderrama, y otros 2005). A continuación se destacan varias de sus propiedades (García 2005), (Licón 2002):

- 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(M. Goldwasser, M. E. Rivas, y otros, Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization 2005).

II.4.3.- Método de síntesis de perovskitas.

Las propiedades físicas y químicas de las perovskitas están íntimamente relacionadas con las rutas de preparación de las mismas, ya que estas controlan la estructura final, la morfología, el tamaño de grano y el área superficial de la perovskita obtenida. Entre los métodos más empleados en la preparación de perovskitas se encuentran(García 2005):

- *Método Cerámico:* éste método se basa en mezclar en un mortero los reactivos con los precursores metálicos, hasta obtener un polvo fino y homogéneo El polvo se compacta formando pastillas que se someterán a un tratamiento térmico. Los pasos de pulverización, compactación y calentamiento se repiten tres veces con la finalidad de una mezcla homogénea. Éste método presenta inconvenientes en cuanto a la divergencia en la distribución del tamaño de grano, poca homogeneidad y la necesidad de emplear altas temperaturas para la calcinación.
- *Método de Co-Precipitación:* la preparación de la perovskita se basa en el precipitado de la mezcla de soluciones acuosas de nitratos de los precursores metálicos con una solución de carbonato de sodio, dicho precipitado se lava con agua, se filtra y posteriormente se hace el tratamiento térmico de calcinación. Esta es una de las metodologías más sencillas y requiere las menores temperaturas de calcinación. Sin embargo, resulta difícil proporcionar una buena distribución catiónica y presenta problemas de homogeneidad del grano.
- *Método de Complejos Orgánicos Heteronucleares:* en éste caso se prepara una solución acuosa del precursor metálico A y una solución acomplejante, a esto se le agrega el precursor B en forma sólida y se añaden gotas de acetona

para precipitar el complejo. Éste se lava, se seca con aire y se somete a calcinación obteniendo de esta manera perovskitas con grandes áreas superficiales, alta homogeneidad y buen control estequiométrico, sin necesidad de altas temperaturas de calcinación.

- *Método de Precursores amorfos*: el método consiste en congelar el precursor líquido con nitrógeno, se seca en un equipo que opera a bajas presiones llamado freezy-dryer hasta obtener un polvo muy fino, el cual será sometido a un tratamiento de calcinación. De esta forma se obtienen perovskitas con alta homogeneidad y buena geometría a bajas temperaturas de calcinación.
- *Método de Acoplamiento Sol-Gel*: en éste proceso, se prepara un material coloidal con los precursores metálicos y mediante agitación continua se forma el gel que luego será sometido a tratamiento térmico obteniendo así una perovskita de gran homogeneidad y pureza, resistente a altas temperaturas, área superficial ligeramente mayor a las obtenidas por otros métodos y con una efectividad para sintetizar óxidos multicomponentes con buena estequiometría.

Por medio de diversos estudios se ha encontrado que mediante el método Sol-Gel se obtienen sólidos con mejores propiedades, razón por la cual es el método utilizado en éste Trabajo Especial de Grado(González 2000), (Kirk y Othmer 1963), (Vivas 2001).

El proceso Sol-Gel se podría definir como aquel método en el cual a partir de un material coloidal denominado sol, se puede formar un material polimérico o gel, que da lugar a materiales perovskíticos(Bunker y Scherer 1990).

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

Dependiendo de la naturaleza del material de partida utilizado, existen dos técnicas principales para la preparación de materiales cerámicos dentro del método Sol-Gel,

estas son: la técnica de los alcóxidos y la técnica del gel-carboxilato. Sin embargo según las necesidades que se presentan, se le han realizado diversos cambios a las técnicas originales dando lugar a diversos métodos a los que se le dan diferentes nombres, lo que complica su clasificación.

A continuación en la Tabla N° 4 se presenta un resumen las diferentes técnicas utilizadas:

Tabla N° 4. Técnicas del método Sol-Gel.

Técnica	Material de partida	Proceso
Alcóxidos	Alcóxido metálico, de la forma $M-(OR)_x$.	Hidrólisis del alcóxido, parcial o total. $Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO-Si-(OR)_3 + ROH$ $Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow Si-(OH)_4 + 4ROH$. Formación del gel por: Oxolación (se elimina el H_2O) Alcoxilación (se elimina el alcohol) Olación (Forma puente OH)
Gel carboxilato	Gel carboxilato	Los cationes metálicos reaccionan con los ligandos carboxilato para formar los complejos carboxilato, dependiendo de la naturaleza del ligando se clasifica en los siguientes métodos: Glicina (forma complejo u actúa como combustible para la reacción de combustión). Acido propionico (actúa como ligando y solvente) Acido hidroxicarboxilico (Acido cítrico y etilenglicol, éste también es llamado autocombustión, Citratos o precursores poliméricos)

En esta investigación se empleó el método de ácido hidroxicarboxilico ya que se obtiene un sólido de mayor pureza y mayor estabilidad.

- **Técnica de gel carboxilato**

Esta técnica fue investigada inicialmente por Pechini (Pechini 1967) y se llama 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 (AC) y el etilenglicol (EG) constituyen un gel polimérico el cual forma estructuras tipo quelatos con los metales cuando se le añaden las sales catiónicas. Una representación de la reacción es mostrada en la Figura N° 5.

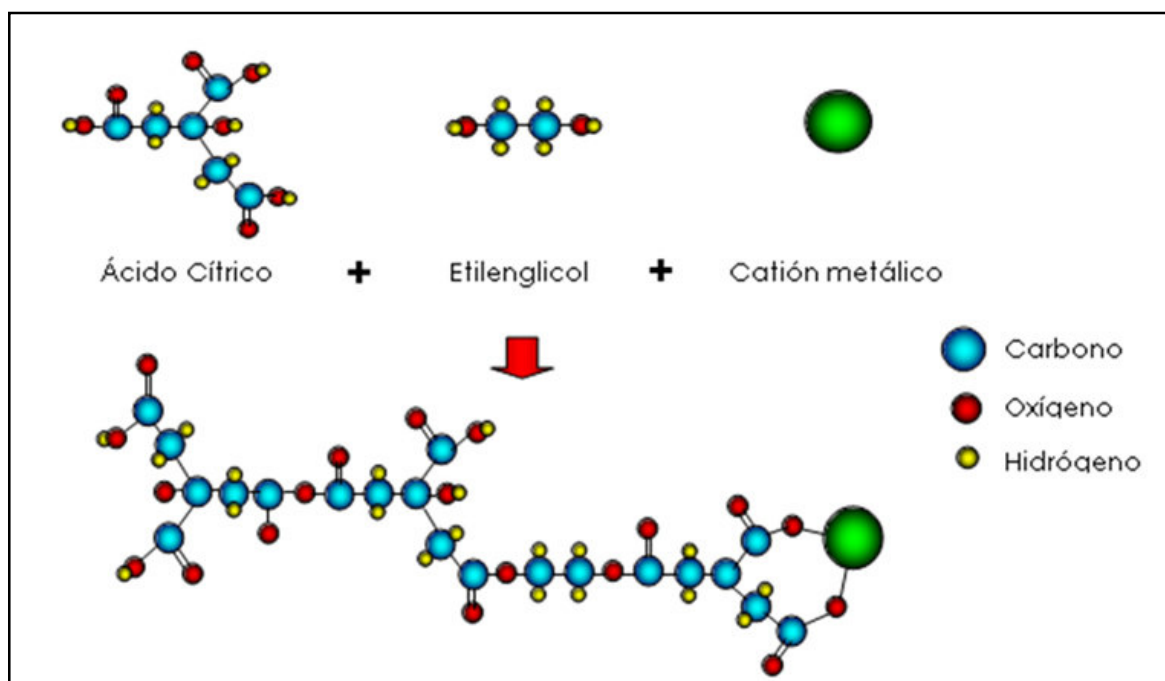


Figura N° 5. Reacción de esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol.

Fuente: García, A. (2005), pp 35.

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

Debido a que 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, estos factores deben controlarse para formar los complejos carboxílicos con todos los cationes disponibles.

Si la gelación de los cationes es incompleta, esto podría llevar a la precipitación de los mismos, generalmente como una sal de catión. Aparte de estos factores, la precipitación de los complejos metálicos se puede dar por 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 éste proceso, ya que los geles formados son estables a la hidrólisis y se unen iónicamente a medida que la solución se concentra durante el periodo de formación del gel o gelación.

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

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

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

Cristalización de los óxidos. La cristalización directa de un óxido a partir de un gel está determinada por la homogeneidad catiónica del precursor y por las velocidades de nucleación de los óxidos intermediarios que se forman. Existen varios factores que pueden interferir en la cristalización del gel para formar el óxido cristalino, entre ellas tenemos: las impurezas disueltas en el gel, el área superficial del gel y la presencia en menor proporción de fases secundarias. La presencia de impurezas disueltas en el gel, especialmente los grupos OH, alteran la trayectoria normal de cristalización, bajando la viscosidad del gel y aumentando la velocidad de cristalización. La presencia de pequeñas fases secundarias en el gel afectan drásticamente la cristalización de éste, creando áreas interfaciales entre las fases las cuales pueden incluso cambiar la simetría final del producto.

II.4.4.- Empleo de Óxidos tipo Perovskitas en la reformación de Metano.

A continuación se citan varias investigaciones donde se utilizaron como precursores catalíticos óxidos tipo perovskita en la reformación de Metano:

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

energía dando lugar así a un aprovechamiento de la misma(Choudhary, Uphade y Belhekar 1996).

Licón D. y Col., emplearon en el 2002 las perovskitas $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{CaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, LaNiO_3 , $\text{LaCo}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$ y LaCoO_3 , como precursores catalíticos en la reformación combinada de Metano. Bajo las mejores condiciones de reacción ($T_{\text{reacción}}=700^\circ\text{C}$ y relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=2/2/1$) 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, éste estudio determinó que el catalizador originado a partir de la perovskita precursora $\text{CaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ bajo las condiciones de reacción estudiadas, era la de menor actividad catalítica en relación a los sólidos con Lantano (La)(Licón 2002).

En investigaciones más recientes, **Goldwasser M. y Col.**, en el 2004 publicaron los resultados obtenidos al evaluar la sustitución parcial del cobalto por hierro en la reformación combinada; obteniendo los mejores resultados con la perovskita $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ la cual reportó una conversión de Metano de un 81% y una relación H_2/CO cercana a 2 lo que les permitió inferir que se llevó a cabo la oxidación parcial y la reformación con Dióxido de Carbono. Por lo tanto una de las conclusiones principales del trabajo fue que, la sustitución parcial del cobalto por hierro en la posición B de la Perovskita, exhibe un significativo efecto promotor catalítico en los sólidos, disminuye la sinterización del metal y la formación de carbón en la superficie del catalizador. Los ensayos catalíticos mostraron que la reacción combinada procede inicialmente mediante la combustión de Metano seguida por la reacción de reformado con CO_2 y con H_2O la cual es producida en la reacción y el calor liberado por la combustión de Metano favorece la posterior reacción de reformación(M. Goldwasser, M. E. Rivas y M. L. Lugo, y otros 2004).

V.R. Choudhary y Col., en el año 2006 estudiaron la reformación de Metano con CO_2 en presencia de la reformación con vapor o la oxidación parcial de Metano para la producción de gas de síntesis utilizando como precursor catalítico la perovskita

NdCoO₃. Los resultados obtenidos muestran que la relación H₂/CO obtenida en la reformación de Dióxido de Carbono con vapor de agua puede ser controlada manipulando la relación CO₂/H₂O en la alimentación, sin embargo, en la reformación simultánea de Dióxido de Carbono con la oxidación parcial de Metano, la relación de H₂/CO en los productos, así como la exotermicidad o endotermicidad del proceso puede ser controlada por la manipulación de las condiciones del proceso, particularmente la temperatura de reacción y/o la concentración relativa de O₂ en la alimentación (Choudhary y Mondal 2006).

Lima y Col., 2006 publicaron los resultados obtenidos al evaluar óxidos tipo perovskitas del tipo La_{1-x}Ca_xNiO₃ (x = 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 y 0,8) en la reformación de Metano con Dióxido de Carbono. La sustitución parcial de La por Ca fue desarrollada con la finalidad de estabilizar las partículas de níquel y disminuir la formación de carbón. Entre los principales resultados obtenidos se encuentra que los análisis con DRX muestran que para rangos entre 0 ≤ X ≤ 0,05 los óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ca_xNiO₃ son el único componente identificado, sin embargo, cuando X ≥ 0,1 otros componentes como La₂NiO₄, NiO y CaO son observados junto con los óxidos tipo perovskita; por otro lado se obtiene que la sustitución parcial de La por Ca favorece la actividad catalítica y la resistencia a la formación de carbón, esta disminución del coque depositado, se debe al aumento de la basicidad de la superficie catalítica, favoreciendo a la quimisorción del CO₂ (Lima, y otros 2006).

Carneiro, G. y Col., 2006 estudiaron la reformación seca de Metano utilizando como catalizadores los óxidos tipo perovskitas LaNi_{1-x}Co_xO₃ y LaNi_{1-x}Ru_xO₃ (0,0 < X < 1,0) con el fin de observar cual favorecía la disminución de la formación de coque. Los resultados obtenidos muestran que todos los catalizadores presentan una elevada actividad catalítica en la reformación seca, esta propiedad fue asociada a la reducción de éste sólido por el Hidrógeno antes y durante la reacción, para dar origen al níquel metálico. El catalizador que mostró mejores resultados fue el LaNi_{0,8}Ru_{0,2}O₃, ya que a pesar de presentar una ligera menor actividad catalítica que el LaNiO₃, mostró mayor resistencia a la deposición de carbón (Carneiro, y otros 2006).

II.5.- Soportes estructurados.

Estos soportes son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador. El gran tamaño de los poros o canales y el delgado espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga junto con una resistencia difusional despreciable, tanto externa como interna(Burgos, Paulis y Montes 2001).

Los catalizadores estructurados se conforman por un soporte que se encuentra recubierto por una capa delgada de catalizador en polvo, éste último es el principal responsable de la actividad catalítica del sistema.

En el diseño de catalizadores estructurados se debe considerar el material del cual está hecho, la distribución del material catalítico, la geometría y dimensiones externas del soporte y de la sección transversal de la celda, ya que estos parámetros influyen en la actividad del sistema catalítico(P. Ávila 1998).

Los catalizadores estructurados utilizados actualmente son los que se denominan estructuras monolíticas o monolitos, formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. Los monolitos pueden ser cerámicos o metálicos; 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, Paulis y Montes 2001).

II.5.1.- Monolito metálico.

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral, los

canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente. También se pueden preparar bloques paralelepípedicos por apilamiento de placas lisas y corrugadas. Los materiales más usados son aleaciones ferríticas o aluminio (Burgos, Paulis y Montes 2001). Estas estructuras ofrecen ventajas en ciertas aplicaciones gracias a sus propiedades conductoras, de resistencia térmica y mecánica.

Entre las ventajas que presentan los monolitos metálicos se encuentran (P. Ávila 1998):

- La posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas y disminuir la sección transversal de estas, lo cual proporciona 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 monolitos cerámicos, por lo que el calentamiento es mucho más rápido y eficaz, mejorando así la transferencia de calor.

En los catalizadores sobre monolitos se encuentra el material estructural o un sustrato metálico, recubierto por el catalizador propiamente dicho, que normalmente está compuesto de una fase activa dispersa sobre un soporte catalítico. Las propiedades que presentan los catalizadores monolíticos son las siguientes (Dávila 2007):

- 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.
- Poseen 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.

pII.5.2.- Impregnación del monolito metálico con el catalizador.

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 éste sentido se han desarrollado dos grandes estrategias en función del metal utilizado como monolito, las aleaciones ferríticas y/o aluminio(González 2000), (Burgos, Paulis y Montes 2001).

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 (cerca de 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 alúmina (Al_2O_3) fuertemente adherida(Burgos, Paulis y Montes 2001). Dicha capa actúa como una especie de imprimación sobre la que se puede pegar la película del material catalítico. La capa de alúmina se presenta en forma de “whiskers”(Ávila, Montes y Miró 2005), que son como especies de microcristales, sobre la superficie del monolito tal como se observa en la Figura N° 6.

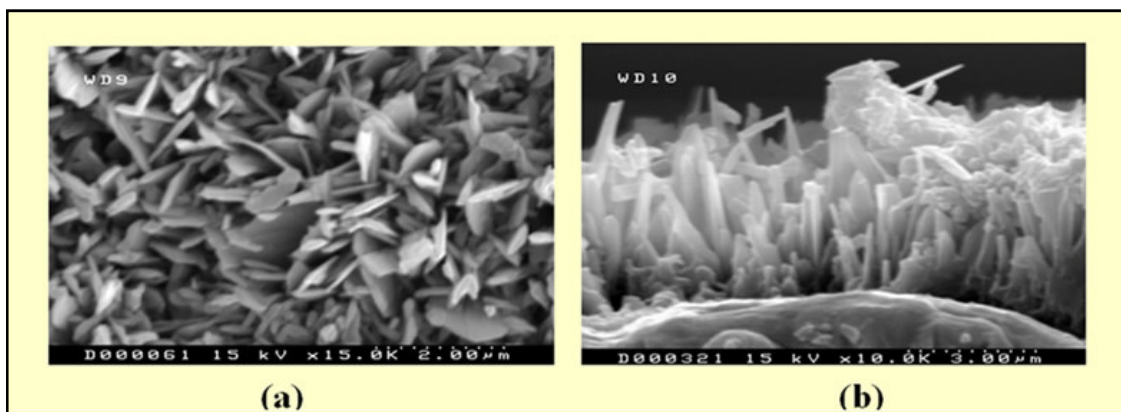


Figura N° 6. Micrografía SEM de los “whiskers” de alúmina producida sobre una superficie de Fecralloy® por calcinación a 900°C y 22 horas. (a) vista superior, (b) vista lateral.

Fuente: Tomado de la Tesis Doctoral de González, O. (2005), pp 169

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, recubriéndose de una capa de alúmina extremadamente adherente. La anodización consiste en someter el aluminio a un tratamiento ácido actuando éste como ánodo en un mecanismo de electrólisis. El proceso de anodizado puede ser adaptado para obtener alúmina que funcione como soporte catalítico (Burgos, Paulis y Montes 2001). La Figura N° 7 muestra una micrografía de alúmina producida por anodización de aluminio.

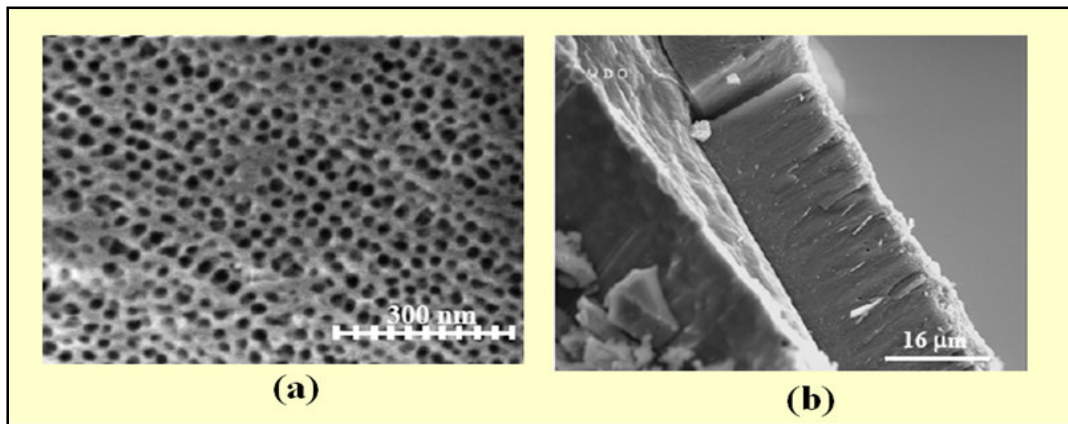


Figura N° 7. Recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio. (a) vista superior, (b) vista lateral.

Fuente: Tomado de la Tesis Doctoral de González, O. (2005)

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 alúmina 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” y escurrido(Burgos, Paulis y Montes 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:

Rojas J. y colaboradores, en el 2003 estudiaron la reformación de Metano con CO₂, empleando perovskitas soportadas en estructuras metálicas de acero inoxidable. Como resultado obtuvo que, la aplicación de un tratamiento ácido a las estructuras metálicas aumentaron 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(Rojas, y otros 2004).

García A. y col., 2005, en su investigación basada en la reformación combinada de Metano con O₂ y CO₂, emplearon 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 CO_2 y aumenta la relación molar H_2/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(García 2005).

Posteriormente, **González O. y col.**, en el año 2005 realizaron 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 “whiskers sobre la superficie. En el proceso de adhesión del sustrato catalítico por “washcoating” preparó un “binder”, un agente aglutinante a base de alúmina en el que el material catalítico está disperso en una solución acuosa, y un “primer” una solución coloidal también a base de alúmina que se coloca sobre la el monolito previamente tratado. El “binder” y el “primer” son soluciones muy afines entre sí por lo cual se formará una fuerte adherencia entre las estructura metálica y el catalizador(González 2005).

Jung, H., y col, en el año 2006 realizaron un estudio enfocado en resolver el problema de la baja conductividad térmica presente en los catalizadores en polvo en la reformación de Metano con vapor. En dicho trabajo desarrollaron una tecnología mediante la cual recubren un monolito metálico con un catalizador a base de níquel y lo evalúan mediante la reformación de Metano con vapor de agua, en un reactor tubular tipo intercambiador de calor. En los resultados observaron que para una misma velocidad espacial los catalizadores soportados en los monolitos metálicos, presentaron una mayor conversión de Metano con una menor temperatura de reacción, esto se puede observar mejor en la Figura N° 8, donde reportan la conversión de Metano en función de la temperatura. En esta figura se puede observar que el catalizador estructurado tiene una conversión del 100% a 600°C mientras que el catalizador en pelets alcanza la misma conversión a 850°C aproximadamente.

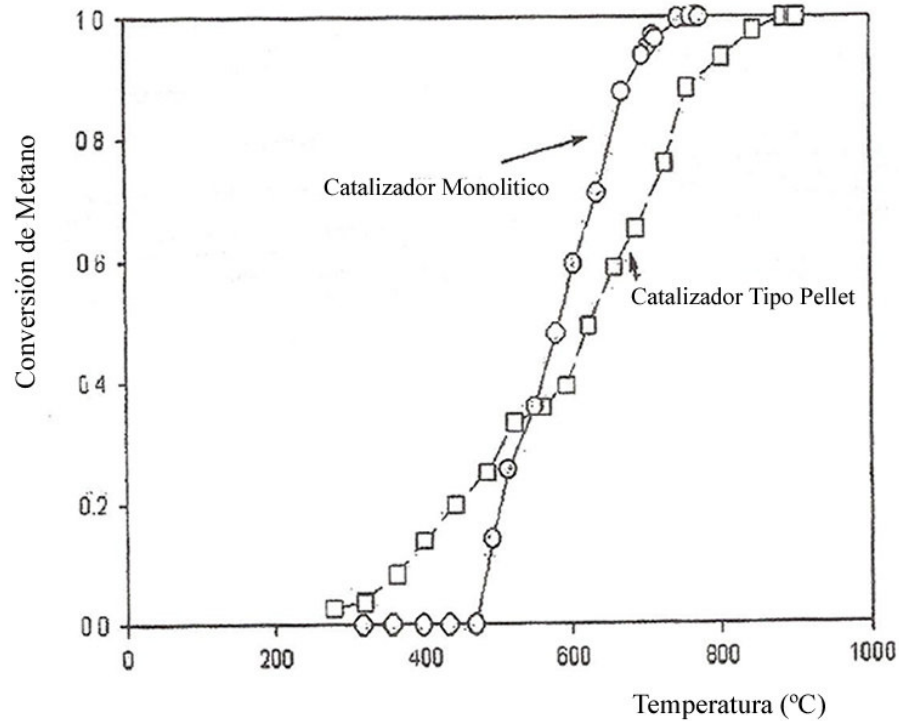


Figura N° 8. Conversión de Metano vs temperatura de reacción para catalizadores en polvo y estructurados.

Fuente: Jung, Heon, y otros. Compact Steam Reformer With Metal Monolith Catalyst And Method of Producing Hydrogen Using the Same. US 2006/0171880 A1 United States.

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 1998). 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 1998).

Actualmente, en el mercado existen diferentes tipos de empaques estructurados metálicos usados en la industria de procesos. Ejemplos de esos empaques se presentan en la Tabla N° 5 (Billet 1995), (SULZER s.f.).

Los empaques presentan ciertos parámetros que los caracterizan, los más resaltantes son la superficie interfacial específica denominada (a) y la fracción vacía (ϵ) (Treybal 1998). 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; a medida que éste parámetro 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 se define como la diferencia de los volúmenes de la columna y del empaque entre el volumen de la columna(Billet 1995), en otras palabras, es el espacio libre que queda entre el soporte estructurado y el canal de la columna. La fracción vacía también afecta las pérdidas de presión de los fluidos que circulan por un empaque, ya que éstas pérdidas se verán disminuidas si se aumenta el parámetro ϵ (Treybal 1998).

Tabla N° 5. Empaques estructurados metálico(SULZER s.f.).

Empaque estructurado	Fabricante	Parámetros	Descripción
<p>Mellapak® 250Y</p> 	Sulzer	$a = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\varepsilon = 0,960$	<p>Son láminas metálicas con poros que se encuentran corrugadas y apiladas entre sí para formar un cilindro</p> <p>Éste empaque es muy usado en diversas aplicaciones industriales a nivel mundial, tales como petróleo, petroquímica y gas.</p>
<p>MellapakPlus® 250Y</p>  <p>Lámina</p>	Sulzer	$a = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\varepsilon = 0,960$	<p>La estructura es similar al Mellapak® 250Y pero las láminas se presentan corrugadas con un grado de curvatura. Y las caídas de presión son menores. El vapor puede fluir a través de la estructura sin cambios bruscos de dirección.</p>
<p>Gauze® BX</p> 	Sulzer	$a = 500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ $\varepsilon = 0,900$	<p>Son láminas porosas corrugadas en forma de zigzag., apiladas entre sí.</p> <p>Se emplea en la industria química, de perfumes entre otras.</p>

Los monolitos metálicos presentan diversas ventajas frente a los lecho catalíticos convencionales. Es por ello que en éste Trabajo Especial de Grado se van usar estructuras metálicas como soporte de los catalizadores tipo perovskitas. La forma de los soportes será similar a la del empaque estructurado Mellapak® mostrado en la Tabla N° 5, debido a que presenta una forma sencilla y resultaría fácil de reproducir.

CAPITULO III

METODOLOGÍA

En éste capítulo se presenta la metodología experimental seguida para cumplir los objetivos planteados en éste Trabajo Especial de Grado.

La metodología se divide en cinco etapas, a continuación se dará una explicación detallada de cada una de estas.

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

Esta primera etapa se dividió en tres partes las cuales fueron: diseño y montaje del sistema de reacción y análisis, puesta a punto del sistema de análisis y la determinación de las conversiones de equilibrio de las reacciones presentes en la reformación autotérmica de Metano.

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

El montaje del sistema se realizó en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química UCV. Consistió en la integración de los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo las reacciones de reformación del Metano y el análisis de la mezcla de gases antes y después de la etapa de conversión, el cual esta conformado por:

- **Gases de reacción:** Metano (CH_4), Oxígeno (O_2), Dióxido de Carbono (CO_2) y vapor de agua.
- **Gas reductor:** Hidrógeno (H_2), utilizado para reducir los catalizadores y obtener las especies metálicas activas.
- **Gas de arrastre:** Argón (Ar), usado como gas portador en el cromatógrafo y gas diluyente en la mezcla de reacción.
- **Horno:** éste proporcionó el calor necesario para llevar a cabo las reacciones químicas.

- **Reactor:** construido en acero inoxidable para que soporte las altas temperaturas de reacción, y se ubicó dentro del horno.
- **Termocuplas:** utilizadas para censar la temperatura en el horno y en el reactor.
- **Controlador de temperatura:** fue utilizado para mantener un rango de temperatura en el sistema de reacción.
- **Condensador:** fue usado para condensar el vapor de agua y evitar que pase al sistema de análisis.
- **Cromatógrafo de gases:** modelo Varian 3300 con columna empacada de Carbosieve SII 80/100, mediante éste equipo, se realizó análisis de la mezcla de gases antes y después de la etapa de reacción.
- **Mezcladores:** permitieron el mezclado de gases de reacción y gas de arrastre antes de entrar al reactor.
- **Válvulas y rotámetros:** fueron utilizados para regular los flujos de los gases.

III.1.2.- Puesta a punto del sistema de análisis.

Durante esta fase se realizaron pruebas de verificación de actividad en el reactor de acero inoxidable, así como también se realizaron pruebas catalíticas que permitieron ver que el sistema de reacción y análisis diseñado arrojaba datos acertados y reproducibles, dichas pruebas se realizaron empleando un catalizador tipo perovskita utilizado por García, en su Trabajo Especial de Grado, con el fin de comparar los resultados reportados en dicha investigación con los obtenidos con el sistema diseñado.

Adicionalmente en esta etapa se calibró el cromatógrafo y se establecieron las condiciones óptimas de operación del mismo, para garantizar así, su buen funcionamiento y la obtención de resultados reproducibles. Como condiciones iniciales se tomaron como referencia las condiciones presentadas en la Tabla N° 6, las cuales fueron usadas por García durante un estudio similar al planteado en esta investigación.

Tabla N° 6. Condiciones iniciales para la operación del cromatógrafo Varian 3300.

Condición	Valor
Sensibilidad	4
Atenuación	8
Temperatura del detector [°C]	200
Temperatura del puerto de inyección [°C]	150
Temperatura de la columna [°C]	150
Flujo de gas de arrastre (Ar) [ml/min]	25
Corriente del filamento [mA]	76

Para validar la operación del cromatógrafo se utilizó una mezcla patrón compuesta por Metano, Dióxido de Carbono, Hidrógeno y Monóxido de Carbono. A partir de los resultados obtenidos mediante el análisis de la mencionada mezcla, se determinaron los factores de respuesta de cada uno de sus componentes.

III.2.- Determinación de las conversiones de equilibrio.

Se determinaron las conversiones de equilibrio de las reacciones presentes en la reformación autotérmica de Metano, mediante el uso del simulador comercial PROII® versión 7.0. Esto con el propósito de obtener conversiones de equilibrio a diferentes temperaturas, y tener estos valores como referencia para llevar a cabo las pruebas catalíticas en condiciones alejadas de aquellas donde se alcanza el equilibrio o valores muy cercanos, porque de ser así no se podría comparar la actividad, selectividad y estabilidad de los diferentes catalizadores a evaluar.

III.3.- Elaboración y tratamiento de los estructurados.

En esta etapa se elaboraron los soportes o monolitos metálicos a partir de una malla de acero inoxidable 316 de 100 mesh y Fecralloy®. Las estructuras se construyeron de una forma similar al empaque comercial Mellapak® de la casa Sulzer, ver Figura N° 9 a, sugerida por García que observó que usando una estructura similar al empaque Mellapak®, se obtienen altas conversiones de Metano y Dióxido de

Carbono, al mismo tiempo que se desfavorecen reacciones colaterales. A continuación se presentan los pasos que se siguieron en la elaboración de las estructuras:

1. Se cortaron tiras de 0,5 cm. de ancho y 80 cm. de largo a partir de la malla metálica.
2. Se doblaron las tiras metálicas en forma de zigzag y enrollarlo hasta formar un disco corrugado como se puede apreciar en la Figura N° 9 (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, basado en los resultados reportados por Rojas en su trabajo.
4. Después del tratamiento ácido, se le aplicó un tratamiento térmico a las estructuras, donde se aumenta la temperatura ambiente de forma gradual hasta 400 °C.

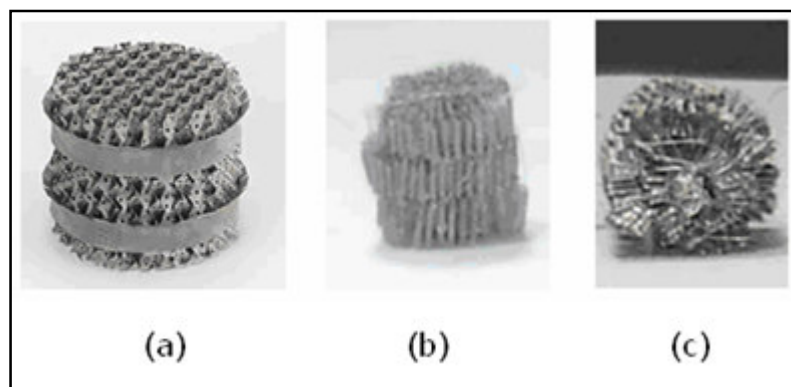


Figura N° 9. Estructuras: (a) empaque Mellapak® de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal.

III.4.- Síntesis y recubrimiento de los estructurados.

El catalizador fue sintetizado en la Universidad Central de Venezuela, Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias. Los óxidos tipo perovskita que se prepararon fueron $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, utilizando el método Sol-Gel.

Las Figura N° 10 y Figura N° 11 muestran los procedimientos seguidos para la elaboración de los catalizadores en polvo y soportados, basados en la modificación de Pechini (García 2005).

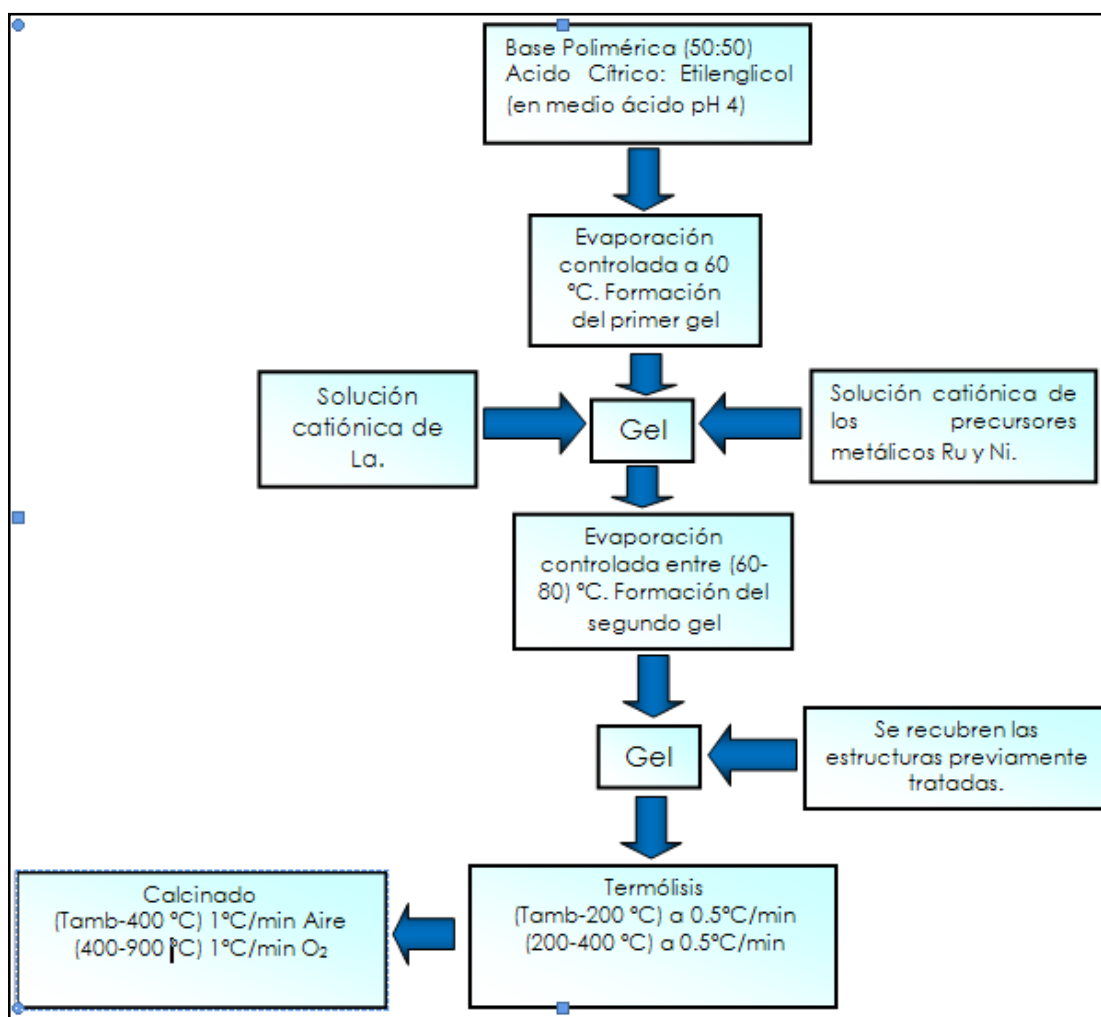


Figura N° 10. Síntesis de los óxidos tipo perovskita (Polvo).

Es de hacer notar, que la deposición del catalizador sobre la estructura metálica representa uno de los puntos críticos de todo el proceso. Para añadir la película de catalizador al soporte, se aprovechan la serie de coloides que permiten por su viscosidad, la adherencia deseada a los distintos monolitos metálicos. Éste proceso denominado “washcoating” (humedecer o remojar) se fundamenta en depositar una película del precursor catalítico sobre la superficie de las estructuras previamente tratadas con HCl, en una de las fases de la síntesis del catalizador, en éste caso, las estructuras se introducirán en la fase de gelación, en la cual se comienza a formar el gel de síntesis, como se puede apreciar en el Figura N° 11.

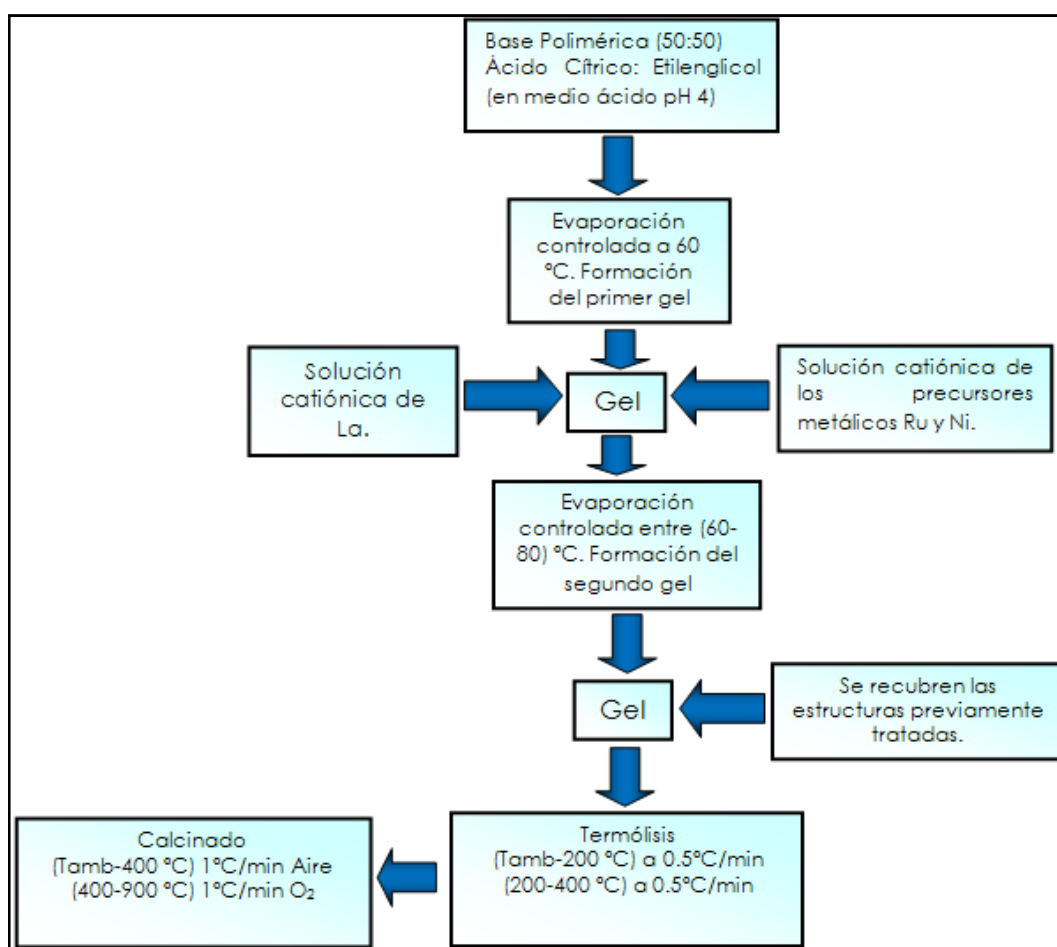


Figura N° 11. Síntesis de los óxidos tipo perovskita (Soportada en estructuras metálicas).

III.5.- Reacción.

La etapa de reacción se dividió en dos fases, la primera consistió en el pretratamiento de las perovskitas con un flujo de Hidrógeno y la segunda en la reformación autotérmica de Metano. Cada una de estas fases se explica a continuación:

III.5.1.- Pretratamiento de las perovskitas.

Antes de la reacción y con el propósito de poder contar con las especies activas en la superficie del catalizador, se realizó la reducción de los catalizadores *in situ*, obteniendo un catalizador de la forma M^0 /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 (García 2005). Después de la reducción se paró el flujo de Hidrógeno y se hizo pasar un flujo de 50ml/min de Argón durante 20 min para desalojar el Hidrógeno del sistema. Al hacer éste pretratamiento 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 2002):



Luego de la reducción de los catalizadores, se ajustó la temperatura del horno a la condición de reacción.

III.5.2.- Reacción de reformación autotérmica de Metano.

Los estudios catalíticos se llevaron a cabo a presión atmosférica en el sistema integral de flujo continuo. De acuerdo a investigaciones previas en el área de reformación combinada de Metano con O_2 y CO_2 (García 2005), (M. Goldwasser, M. Rivas, y otros 2005), (Lugo 2002), la velocidad espacial óptima se encuentra alrededor de $24 \text{ L/h.g}_{\text{catalizador}}$, por lo cual se tomó este valor para el presente estudio.

Para determinar la temperatura óptima de reacción se realizó un barrido, tomando en cuenta, que de acuerdo a la revisión de la bibliografía el rango óptimo para la reformación combinada de Metano con O₂, CO₂ y vapor de agua se encuentra entre 700 y 900 °C.

La relación molar óptima de alimentación de CH₄/CO₂, se determinó mediante un barrido de relaciones molares de los reactivos, haciendo el estudio en un rango comprendido entre 1 y 4. Las relaciones molares de alimentación de CH₄/O₂ y CH₄/H₂O, se tomaron de trabajos de investigación realizados anteriormente.

Para la determinación de las condiciones óptimas de trabajo, se tomó en cuenta que el límite de explosividad de la mezcla Metano y Dióxido de Carbono es de 0,6, y se define como la suma de las presiones parciales de Metano y Dióxido de Carbono dividida entre la presión total (García 2005).

Una vez obtenidas la temperatura de reacción óptima y las relaciones molares óptimas de los reactivos, se llevó a cabo la reacción de reformación autotérmica de Metano.

El análisis de la mezcla de gases antes y después de la fase de reacción se realizó con el cromatógrafo Varian 3300. Éste equipo está conectado al sistema de adquisición y procesamiento de datos cromatográficos *Varian Star*. Con éste sistema se obtuvo la información necesaria para determinar las conversiones de los reactivos y selectividades de los productos. A continuación se presentan las ecuaciones que se utilizaron para determinar los parámetros de la actividad catalítica y la selectividad del catalizador.

III.5.2.1.- Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades.

Moles de reactivos y productos

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

$$n_i = \frac{A_i * f_i}{PM_i} \quad (17)$$

Donde:

n_i : Moles del compuesto i (mol)

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

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

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

Porcentaje de conversión del compuesto i

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

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

(18)

Donde:

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

n_j^0 : Moles iniciales del compuesto j

n_j^f : Moles finales del compuesto j

j : CH_4 , O_2 , CO_2 o H_2O

Porcentajes de selectividad

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

$$\%S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4}^c + n_{CO_2}^c} * 100 \quad (19)$$

$$\%S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2 * n_{CH_4}^c} * 100 \quad (20)$$

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 determinó mediante la siguiente ecuación:

$$n_j^c = n_j^0 - n_j^{nc} \quad (21)$$

Donde:

- n_j^c : Moles consumidos del reactivo j (mol)
 n_j^0 : Moles iniciales del reactivo j (mol)
 n_j^{nc} : Moles no consumidos del reactivo j (mol)

Porcentaje de rendimiento

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

$$\%R_{CO} = (\%X_{CH_4} / 100) * \%S_{CO} \quad (22)$$

Donde:

- $\%R_{CO}$: Rendimiento hacia Monóxido de Carbono (%)
 $\%X_{CH_4}$: Porcentaje de conversión del Metano (%)

Actividad del catalizador

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

$$a_c = \frac{(\% X_{CH_4} / 100) * F_{CH_4}^e}{W_c} * 1000 \quad (23)$$

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

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

W_c : Masa del catalizador (g)

III.6.- Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores en polvo y soportados en los monolitos metálicos se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. En la tabla N° 5 se enumeran las técnicas que se aplicaron a los catalizadores en polvo y soportados sobre la estructura metálica.

Tabla N° 7. Técnicas fisicoquímicas para la caracterización de los catalizadores.

Perovskitas en polvo	Perovskitas soportadas en los monolitos
Espectroscopia infrarroja	Microscopia electrónica
Difracción de rayos X	Microscopia óptica
Área superficial	
Reducción a temperatura programada	
Microscopia electrónica	

III.6.1.-Espectroscopia infrarroja (IR).

Éste análisis permitió corroborar si los catalizadores que se utilizaron, poseen 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.

III.6.2.- Difracción de rayos X (DRX).

Mediante éste método se puede determinar la estructura de las perovskitas. Esta técnica resultó útil en la determinación de la pureza y homogeneidad del catalizador preparado. Se le realizó DRX a los óxidos tipo perovskitas en fase fresca, reducida y después de la reacción. El equipo utilizado para el análisis fue un difractómetro, marca BRUKER, AXS modelo D-8 con una lámpara de cobre.

III.6.3.- 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, éste será mayor cuanto mayor sea el número de poros contenidos en el sólido. Para hacer éste análisis se utilizó un equipo marca Micromeritics, modelo ASAP-2010.

III.6.4.- 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 (RTP), los cuales proporcionaron información acerca de la reducibilidad o cambio del estado de oxidación de los metales contenidos en los óxidos tipo perovskitas que se emplearon en el proceso de reformación de Metano. Esto permitió fijar las condiciones óptimas 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.

III.6.5.- Microscopia Electrónica.

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. Mediante esta técnica también se pueden 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 espectroscopías que pueden acoplarse a un microscopio electrónico para realizar análisis químico. La microscopia 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.

III.6.6.- Microscopia Óptica.

Con éste tipo de microscopia se pueden obtener imágenes detalladas de las estructuras metálicas hechas a partir de la malla de acero inoxidable y de Fecralloy antes y después de la adherencia de las perovskitas. Para ello se utilizó un microscopio óptico Nikon eclipse me600 y una cámara de tecnología CCD.

CAPITULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en éste Trabajo Especial de Grado así como también la discusión de los mismos.

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

A continuación se presentan las etapas llevadas a cabo para el montaje y arranque del sistema:

IV.1.1.-Diseño y montaje del sistema de reacción y análisis.

Para realizar el diseño del sistema se tomó como referencia el equipo en el Laboratorio de Química C1 de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, realizándole algunas modificaciones en cuanto a configuración y equipos utilizados, con la finalidad de optimizar el proceso y poder llevar a cabo la reformación de Metano en presencia de vapor de agua, Oxígeno y Dióxido de Carbono. El montaje del sistema se realizó en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Para ello se dispuso de una mesa rectangular a la cual se le adaptaron placas metálicas que sirvieron de soporte tanto para algunos equipos como para una lamina de PVC donde se fijaron las válvulas, tuberías y controladores de flujo que permiten el paso de los gases por todo el sistema. En la Figura N° 12 se presenta el esquema del sistema de reacción y análisis diseñado.

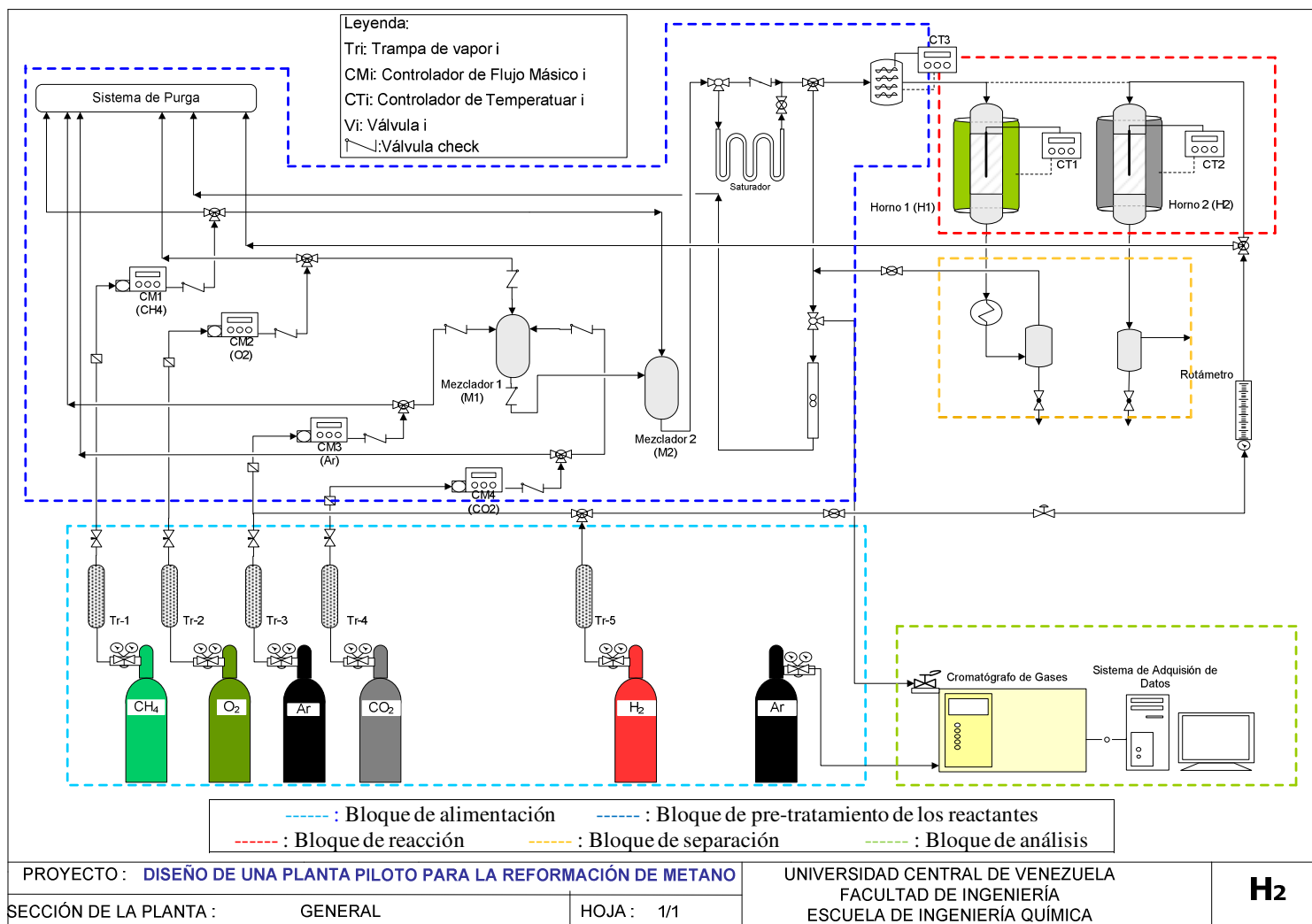


Figura N° 12. Esquema del sistema de reacción y análisis.

A continuación se explica cada uno de los equipos y/o secciones del sistema:

IV.1.1.1.- Bloque de alimentación.

En esta sección del sistema se encuentra *el sistema de gases*, el cual está compuesto por las bombonas tanto de gases de reacción, como lo son: Metano, Oxígeno y Dióxido de Carbono, como las de gases de servicio, como lo son el Argón (gas diluyente y fase móvil en el cromatógrafo) y el Hidrógeno, utilizado como gas reductor del precursor catalítico. Cada bombona de gas cuenta con un sistema de manómetros, uno para la lectura de la presión interna del cilindro de gas (manómetro de alta) y otro para el control de la presión de salida del mismo (manómetro de baja). Cada cilindro de gas se conecta al sistema mediante tuberías de cobre de 1/8" de diámetro nominal, pasando primeramente por una trampa donde se elimina principalmente humedad y/o impurezas que puedan traer los gases en cuestión, para luego ser llevados a los controladores de flujo másico. El bloque de alimentación se puede observar en la Figura N° 12 delimitado por la línea segmentada de color azul claro.

IV.1.1.2.- Bloque de pretratamiento de los reactivos.

Para garantizar que los reactivos alcancen las condiciones óptimas de operación, se emplean una serie de equipos, dentro de los cuales se encuentran los *controladores de flujo, marca Cole-Parmer serie 16*, los cuales son utilizados para controlar de forma rápida y precisa el flujo másico de los gases de reacción antes de entrar al reactor, lo que es necesario para fijar las relaciones molares de los reactivos. A la entrada de cada uno de estos controladores se colocaron filtros de 7 micrones para garantizar que no entrara ninguna impureza al equipo, y a la salida válvulas check, esto para evitar el flujo reverso. Se dispuso de 4 controladores de flujo másico, los cuales se utilizaron para el Argón, Metano, Oxígeno y Dióxido de Carbono. Para regular el flujo de Hidrógeno se utilizó un rotámetro con una válvula de diafragma, aquí es de destacar, que el Hidrógeno posee una línea de alimentación independiente, que permite realizar reacción y reducción del catalizador simultáneamente. Por esta línea independiente,

circula tanto Hidrógeno para reducir, como Argón para desalojar el Hidrógeno una vez finalizada la reducción. En la Figura N° 13 se muestran los dispositivos de control de flujo.

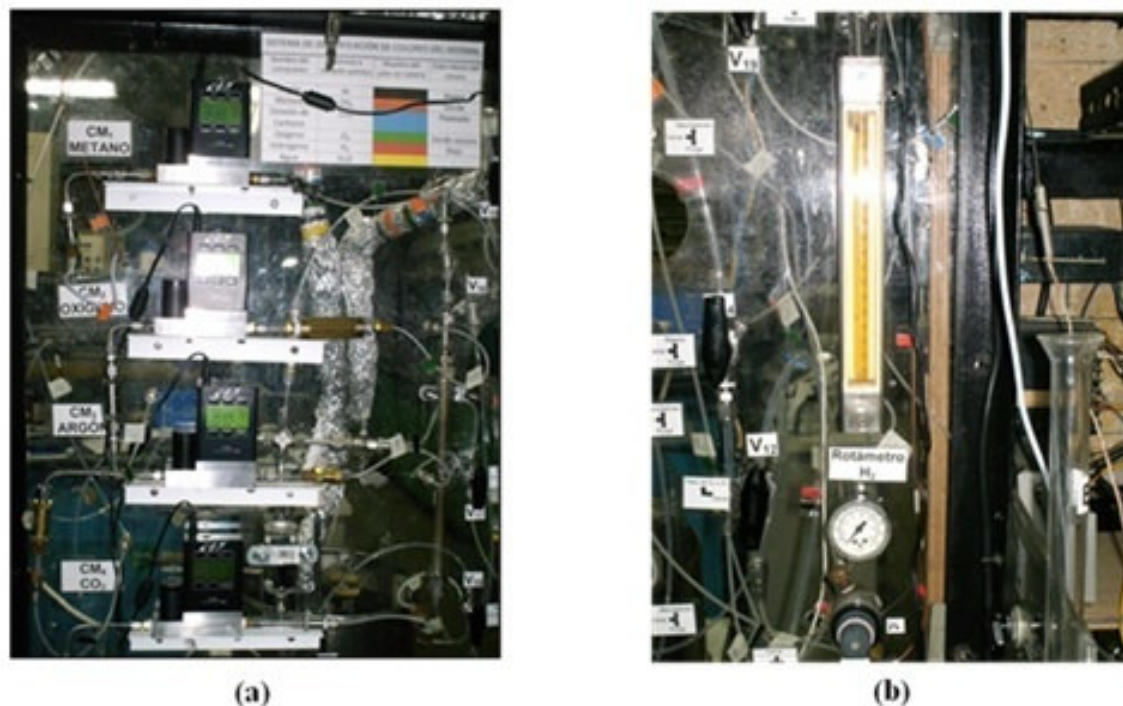


Figura N° 13. Controladores de flujo. (a) Controladores de flujo, *Cole-Parmer*. (b) Rotámetro y válvula de diafragma.

Después de conectar los controladores de flujo se instaló el sistema de válvulas que permitió el paso de los gases de reacción al resto del sistema, en esta parte se utilizaron tuberías de teflón PFA de 1/8" de diámetro y conexiones Swagelok. Se colocaron válvulas de tres vías (V15-18 en el esquema del sistema de reacción) las cuales permitieron llevar los gases a la purga, donde mediante un burbujometro se pudo medir el flujo individual de cada gas y verificar el flujo fijado en el controlador. Para el proceso de mezclado, los flujos que salen de los controladores de Argón, Oxígeno y Dióxido de Carbono son llevados a un primer mezclador, diseñado de acero inoxidable, con tres entradas y una salida, esta mezcla de gases fue llevada a un segundo mezclador, del mismo material, donde se pone en contacto con el Metano, a

la salida de cada uno de los mezcladores se encuentran válvulas check para evitar que la mezcla gaseosa se devuelva, esto puede observarse en las Figura N° 14.

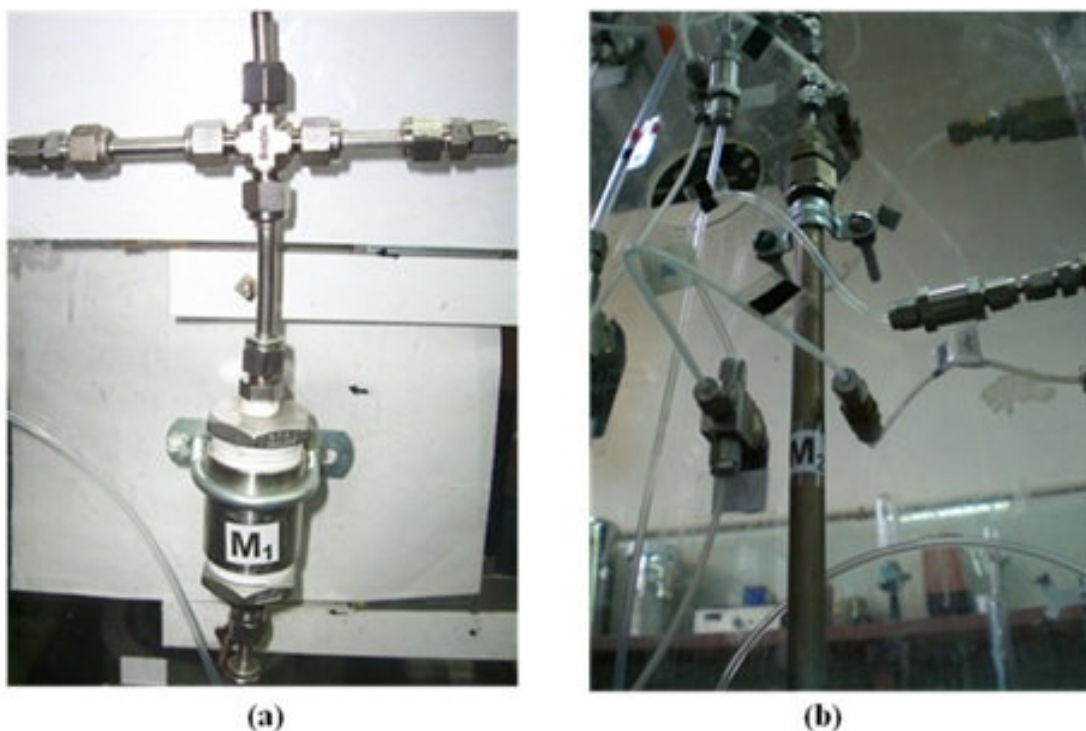


Figura N° 14. Mezcladores de gases. (a) Mezclador 1 (M1). (b) Mezclador 2 (M2).

Aquí es necesario destacar, que los gases son alimentados por el tope de los mezcladores, esto para favorecer el mezclado. Se descartó el empleo de un relleno que facilitara el contacto entre los gases, ya que al ser los flujos tan pequeños, la caída de presión que generaba el relleno impedía el flujo de los gases.

Luego del sistema de mezclado se encuentra la válvula V-19 de tres vías donde se tiene la opción de hacer la reformación con o sin presencia de agua, por una vía se alimenta la mezcla gaseosa al reactor, y por otra vía se hace pasar por el saturador. *El saturador*, Figura N° 15 (a), es un dispositivo que contiene agua destilada y está diseñado de tal forma que la mezcla gaseosa burbujee hasta saturarse con vapor de agua al pasar por cada uno de los bulbos. Éste equipo está dentro de un baño térmico de glicerina, Figura N° 15 (b), el cual permitió calentar el agua a una temperatura tal que permita garantizar una fracción de vapor de agua en la mezcla gaseosa. Los

cálculos que permiten conocer la temperatura a la cual se debe calentar la mezcla para garantizar la fracción de vapor de agua, se muestran en el Apéndice A.

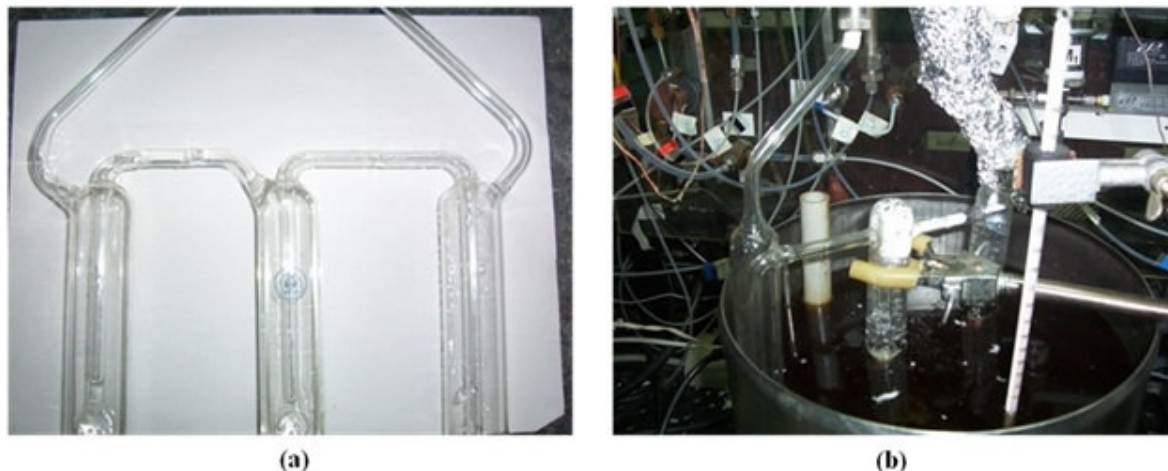


Figura N° 15. Sistema de saturación. (a) Saturador. (b) Baño térmico.

A la salida del saturador las tuberías utilizadas son de 1/8" de diámetro, de acero inoxidable 316, las cuales se recubrieron con una resistencia eléctrica para mantener la mezcla gaseosa por encima del punto de ebullición del agua y evitar que el vapor condense. Dichas resistencias se elaboraron con alambre especial para calentamiento, recubriendo dicho alambre con perlas de cerámica para evitar el contacto directo con la tubería de acero inoxidable, el alambre se conectó a un reóstato que le proporcionó la alimentación eléctrica para su calentamiento, originando así la resistencia eléctrica. El sistema tubería-resistencia eléctrica se acopló utilizando cable de asbesto por toda la superficie, y se recubrió con lana mineral y papel de aluminio para mantenerlo aislado, a este sistema descrito, se le colocaron termocuplas para censar la temperatura. Luego del saturador se encuentra la válvula V-20 a través de la cual los gases pueden ir al reactor o al bypass, a través de éste último, los gases llegan a una válvula que permite llevar los gases al burbujometro a medir flujo o al cromatógrafo para hacer análisis de las condiciones iniciales.

En esta sección se diseñó adicionalmente un *sistema de purga* el cual permite purgar el sistema de reacción en caso de que se genere alguna sobrepresión y a la vez

permite verificar si existe alguna fuga en las tuberías mediante la medición del flujo que sale por la purga.

Este bloque de pretratamiento de reactivos explicado, puede observarse en la Figura N° 12 en el recuadro enmarcado por las líneas segmentadas de color azul oscuro.

IV.1.1.3.-Bloque de reacción.

Luego de que se han alcanzando las condiciones de reacción, los reactivos se pasan al reactor, el cual se encontraba dentro de un horno regulado por un controlador de temperatura multirampa PID. Se diseñaron dos tipos de reactores de acero inoxidable de forma tubular, con dimensiones de 30 cm de largo y 2,5 cm de diámetro interno aproximadamente, que permitieron trabajar a altas temperaturas. El primer reactor diseñado, posee una tapa enroscable que permite abrirlo para preparar el lecho catalítico, a dicha pieza se le acopló un termopozo que sirvió de soporte para la termocupla que registra la temperatura a la cual se lleva la reacción, las termocuplas utilizadas fueron del tipo K de Ni-Cr.

Éste modelo de reactor presentó fugas luego de que se llevaron a cabo más de dos reacciones, debido a que las altas temperaturas de reacción deformaban y/o desgataban la rosca de la tapa, lo que ocasionó que ésta no sellara bien y los gases escaparan. Éste problema de fuga llevó a que se diseñara otro reactor con *flange*, hecho con el mismo material y las mismas medidas, diferenciándose de que la tapa se hizo compuesta de dos partes: la parte superior, consistió en un disco macizo, al que se le abrieron cuatro orificios de ¼” de diámetro en la periferia del mismo, adicionalmente se le acopló el termopozo que sirvió de soporte para la termocupla; la parte inferior, consistió de igual manera en un disco macizo, al cual se le abrió un orificio concéntrico de diámetro igual al tubo del cuerpo del reactor y cuatro orificios de ¼” de diámetro cuadrados de tal forma que coincidan con la parte superior de la tapa; el orificio central permitió soldarlo al cuerpo del reactor; los orificios periféricos permitieron el ajuste de unos tornillos que la unieron a la parte superior de la tapa. Éste diseño permitió solventar el problema de la rosca del primer modelo de reactor utilizado y solventar las fugas ocurridas.

Se contó con dos hornos metálicos, cilíndricos, rellenos de material refractario, con el fin de trabajar simultáneamente con dos reactores y así optimizar tiempo pudiendo realizar reducción y reacción, ya que se pudo trabajar en paralelo garantizando la condición térmica de la reacción y de la reducción del catalizador.

Esta sección del sistema puede ser observada en el esquema que se mostró en la Figura N° 12 en el recuadro enmarcado por las líneas segmentados de color rojo.

Los componentes del bloque de reacción se pueden observar en la Figura N° 16 que se presenta a continuación.

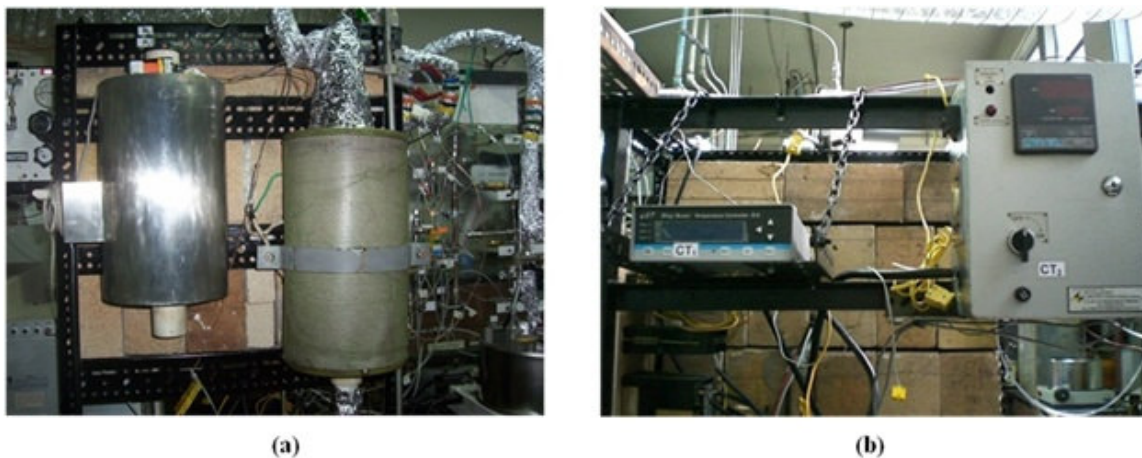


Figura N° 16. Componentes del bloque de reacción. (a) Sistema horno-reactor. (b) Controladores de temperatura.

IV.1.1.4.-Bloque de separación.

En la reformación autotérmica de Metano, el agua, se tiene tanto de reactivo como de producto, es por ello que se vio la necesidad de diseñar un *sistema de enfriamiento*, el cual esta compuesto por un condensador, un separador flash y un baño térmico los cuales fueron colocados a la salida del reactor permitiendo así condensar y extraer la mayor cantidad de agua presente en la mezcla gaseosa evitando de esta manera que dicho compuesto pase al cromatógrafo. El condensador trabajó a contracorriente para optimizar el proceso de intercambio de calor y utilizó como refrigerante agua, la cual fue enfriada en un baño térmico y transportada mediante mangueras de goma de 1/4”

de diámetro. Luego que la mezcla es enfriada en el condensador pasa al separador flash donde finalmente se separa el agua de la mezcla gaseosa. En la Figura N° 17 se puede observar el sistema de separación descrito anteriormente.

A la salida del separador flash se encuentra la válvula de tres vías V-22 que permite llevar la mezcla resultante de la reacción al burbujometro o la válvula de inyección del sistema de análisis.

Éste bloque separación explicado, puede observarse en la Figura N° 12 , en el recuadro enmarcado por las líneas segmentadas de color amarillo.

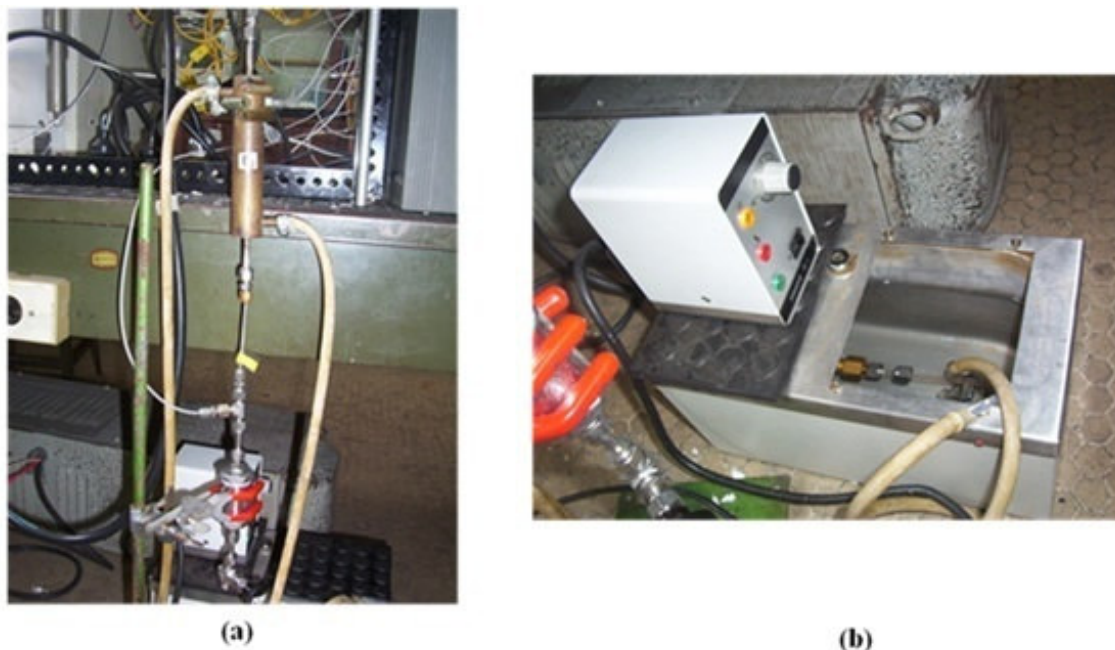


Figura N° 17. Bloque de separación. (a) Condensador y separador flash. (b) Sistema de enfriamiento.

IV.1.1.5.-Bloque de análisis.

El sistema de análisis fue ubicado en una de las esquinas de la mesa, del lado opuesto a los hornos de reacción, aislado del calor de irradiación de los mismos mediante bloques refractarios, está conformado por un cromatógrafo de gases que posee una válvula de inyección, la cual permitió inyectar una cantidad fija de muestra. Dicho cromatógrafo posee una columna empacada Carbosieve SII, de $\frac{1}{4}$ de pulgada de

diámetro y una longitud de 6 pies, un detector de conductividad térmica (TCD) y utilizó como gas de arrastre Argón de ultra alta pureza. Una vez analizada la muestra, la información fue procesada por un sistema de adquisición de datos a través de un CPU. En la Figura N° 18 se muestra el sistema de análisis.



Figura N° 18. Sistema de análisis. (a) Cromatógrafo Varian 3300. (b) Procesador.

Adicionalmente a las secciones anteriormente descritas se diseñó un sistema de ventilación, esto debido a que en el proceso de reformación autotérmica de Metano se genera Monóxido de Carbono, gas que es letal en concentraciones elevadas. Adicional a esto, el sistema de reacción se encuentra en un espacio cerrado y se debe garantizar las concentraciones permitidas según las normas COVENIN. Éste sistema de ventilación consta de un extractor plástico que succiona los gases de la zona de trabajo y los lleva al sistema de extracción principal a través de un ducto de plástico de 8" de diámetro, en la Figura N° 19 se puede observar una fotografía del mismo.



Figura N° 19. Sistema de ventilación.

IV.1.2.-Puesta a punto de los equipos.

Para la optimización del tiempo al momento de cambiar las condiciones de operación y/o de trabajo se realizó la calibración de diferentes equipos del sistema, dentro de estos se encuentran:

IV.1.2.1.- Calibración de los controladores de flujo y el rotámetro.

Cada uno de los controladores fue calibrado fijando diferentes set point en ellos y midiendo el flujo real que pasa a través del sistema utilizando para ello un burbujometro, tomando el tiempo que tarda una burbuja en recorrer cierto volumen previamente establecido; obteniendo así las curvas de calibración para cada controlador, (ver Apéndice B). Por otra parte para el rotámetro se utilizó una metodología similar a la de los controladores de flujo másico, variando en que para éste equipo la variación del flujo se realizó variando la altura del émbolo dentro del rotámetro mediante la variación de la abertura de una válvula de diafragma, por lo que para cada altura del embolo se midió el flujo real que pasaba por el sistema obteniendo de esta manera la curva de calibración para el rotámetro de Hidrógeno, (ver Apéndice B). Estas curvas de calibración se realizaron manteniendo constante la presión de salida de la bombona correspondiente a cada gas.

IV.1.2.2.- Calibración de los reóstatos.

Para saber la capacidad de calentamiento de los reóstatos se conectaron a las diferentes resistencias y se fijaron diferentes valores de potencia en el, censando con termocuplas la temperatura alcanzada en las resistencias, encontrando así la capacidad de calentamiento de cada uno de los reóstatos y la potencia que se debe fijar para alcanzar cierta temperatura.

IV.1.2.3.- Calibración de los hornos.

Se realizó la calibración de los hornos de reacción con la finalidad de conocer su capacidad de calentamiento y verificar que se alcanzaran las temperaturas requeridas para llevar a cabo las reacciones. En esta fase se ubicó la zona isotérmica del horno mediante un perfil de temperatura censando la temperatura con una termocupla a lo largo de su eje axial, manteniendo una temperatura fija regulada por un controlador, esto con la finalidad de ubicar el material catalítico en dicha zona al momento de realizar el proceso de reformación de Metano.

IV.1.2.4.- Calibración del cromatógrafo.

Para realizar estas pruebas se hizo previamente un manual de uso del cromatógrafo, esto con la finalidad de trabajar el equipo en forma sistemática, conocer a fondo todas sus funciones y dejar una guía detallada para próximos usuarios, para mayor detalle ver el Apéndice C.

El cromatógrafo Varian 3300 fue calibrado tomando como parámetros iniciales los reportados por García A., en su investigación realizada en la reformación combinada de Metano, estos fueron mostrados en la Tabla N° 6 de la metodología. Utilizando estos parámetros se determinaron los factores de respuesta para cada uno de los compuestos que podían estar presentes en la mezcla gaseosa antes y después de reacción, mediante la inyección de una mezcla patrón. En Tabla N° 8 se reportan los valores obtenidos para los factores de respuesta.

Tabla N° 8. Factores de respuesta.

Compuesto	Tiempo de retención (tr, min)	Factor de respuesta (fr, adim.)
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	$2,4244 \times 10^{-11}$

IV.1.3.-Validación del sistema de reacción y análisis.

Para determinar si el tubo de acero inoxidable empleado como reactor presentaba actividad, se realizó una prueba con las estructuras de acero inoxidable sin el recubrimiento del catalizador a 850 °C, presión atmosférica y una relación molar de CH₄/CO₂/O₂/H₂O igual a 2/1/1/1,2 obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla N° 9.

Tabla N° 9. Verificación de actividad en el sistema de reacción.

Parámetro	Resultados promedios de validación
Conversión de Metano (X_{CH_4} , %)	30,74
Conversión de CO ₂ (X_{CO_2} , %)	-38,85

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede afirmar que los materiales que se utilizaron para el montaje del sistema y para la construcción del reactor no presentan actividad con la mezcla de reactivos reactante a las condiciones de operación, ya que los valores de conversión obtenidos son bajos.

Seguidamente, para validar el sistema, se hizo una prueba con uno de los catalizadores evaluados por García. El catalizador probado fue LaCo_{0,6}Fe_{0,4}O₃, a

850°C con una relación molar de CH₄/CO₂/O₂ igual a 2/1/1. En la Tabla N° 10 se presentan los resultados obtenidos por García y los de la validación del sistema.

Tabla N° 10. Resultados de la validación del sistema.

Parámetro	Resultados de García (2005)	Resultados de validación	Porcentaje de desviación (%)
Conversión de CH ₄ (X _{CH₄} , %)	76,2	72,1	5,69
Conversión de CO ₂ (X _{CO₂} , %)	64	63,4	0,95
Selectividad hacia H ₂ (S _{H₂} , %)	73,2	85,5	14,39
Selectividad hacia CO (S _{CO₂} , %)	89,9	83,3	7,92
Relación Molar H ₂ /CO (adim)	1,2	1,4	14,29

Según los resultados expuestos anteriormente, los valores obtenidos en la validación del sistema son similares a los reportados por García, cuando se prueba el catalizador LaCo_{0,6}Fe_{0,4}O₃, a las mismas condiciones de reacción. Esto se puede afirmar ya que los porcentajes de desviación obtenidos se encuentran en un rango aceptable, menor al 15%, por lo tanto el sistema de reacción y análisis diseñado reprodujo los datos obtenidos por García con una desviación inferior al 15 %, por lo tanto se pudo dar por validado el sistema.

IV.2.-Determinación de las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en la reformación autotérmica de Metano con adición de CO₂.

Para conocer las conversiones de equilibrio de los reactivos (CH₄, CO₂, O₂ y H₂O) en la reformación autotérmica de Metano, se utilizó como herramienta el simulador comercial PROII, versión 7.0.

Para simular los diferentes casos de estudio, se utilizó el Reactor de Gibbs del simulador PROII, para lo cual se necesitó definir a través de la interfaz del simulador los compuestos que intervienen en la reformación autotérmica de Metano, tanto reactivos como productos, así como también definir el modelo termodinámico para llevar a cabo el estudio. Por la naturaleza de la mezcla gaseosa de la reacción, se eligió la ecuación de estado de *Soave-Redlich-Kwong* (Smith, Van Ness y Abott 1997). Como condiciones de entrada al reactor se definieron: presión de 1 atm, flujos volumétricos de los reactivos y una temperatura igual a la de reacción. En el reactor de Gibbs se fijó la temperatura de reacción.

Luego de haber establecido las condiciones a las cuales se llevó a cabo la simulación, se procedió a definir el caso en estudio, éste consistió en variar la temperatura de reacción en el reactor, obteniendo los moles de cada compuesto luego de la reacción, para así junto con los moles iniciales, obtener las conversiones en el equilibrio y observar su comportamiento con respecto a la variación de la temperatura de reacción. Habiendo definido el caso de estudio se corre la simulación, la cual arrojó los resultados que se muestran en las Figura N° 20, Figura N° 21 y Figura N° 22.

Los resultados que genera el simulador a través del Reactor de Gibbs son obtenidos 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.

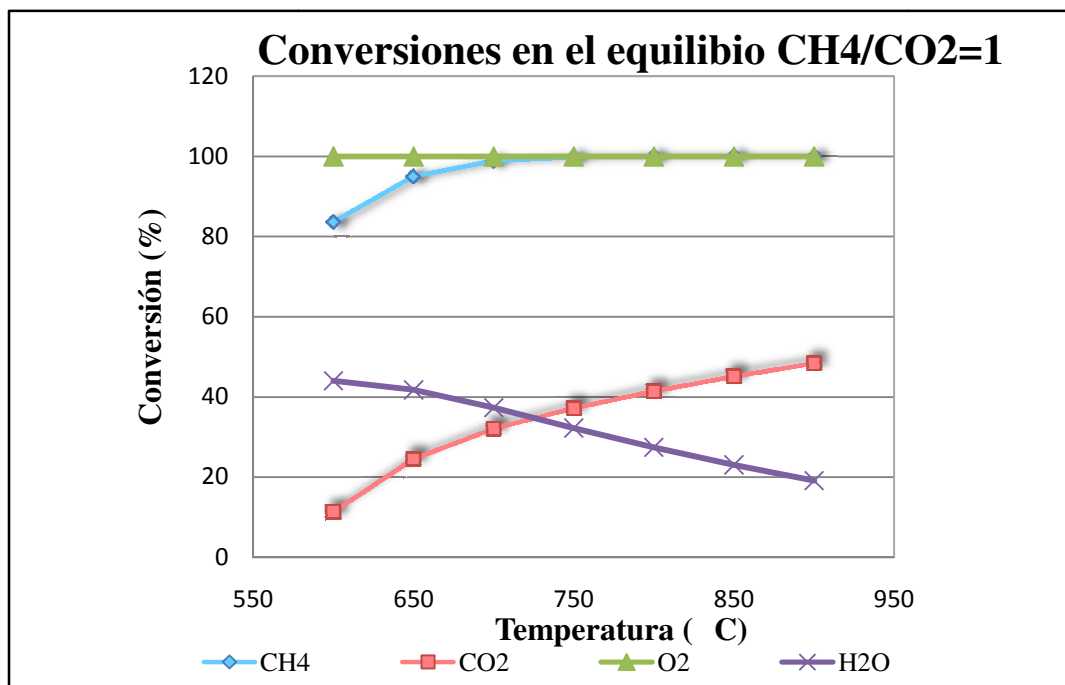


Figura N° 20. Variación de las conversiones de equilibrio para una relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 1/1/0,5/0,83.

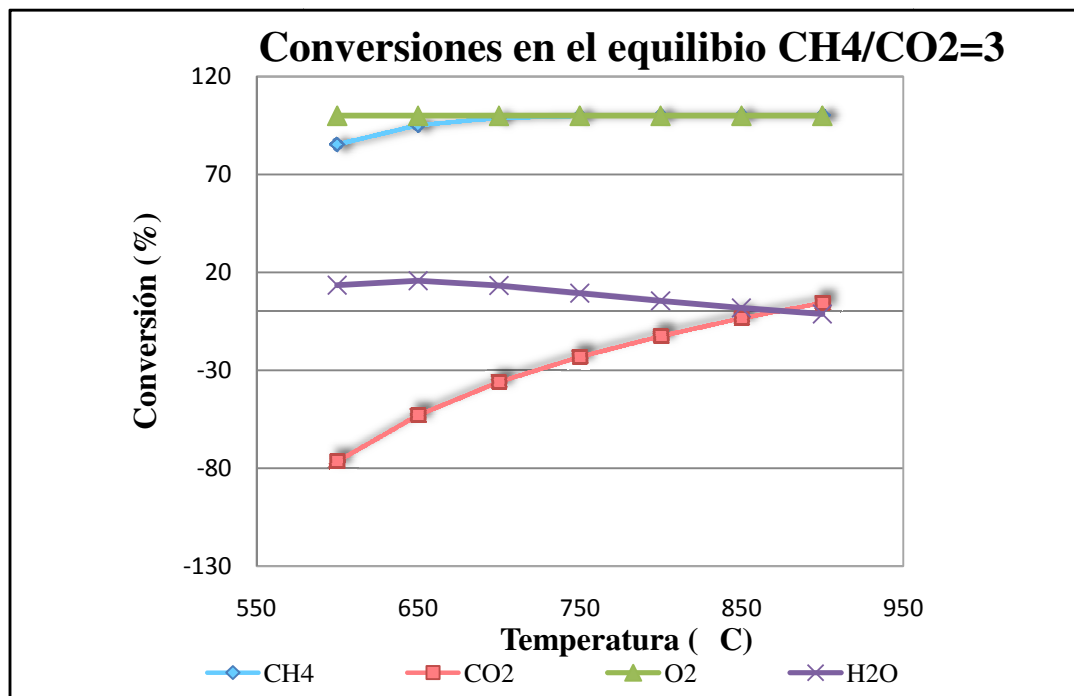


Figura N° 21. Variación de las conversiones de equilibrio para una relación molar de alimentación CH₄/CO₂/O₂/H₂O = 3/1/1,5/2,5.

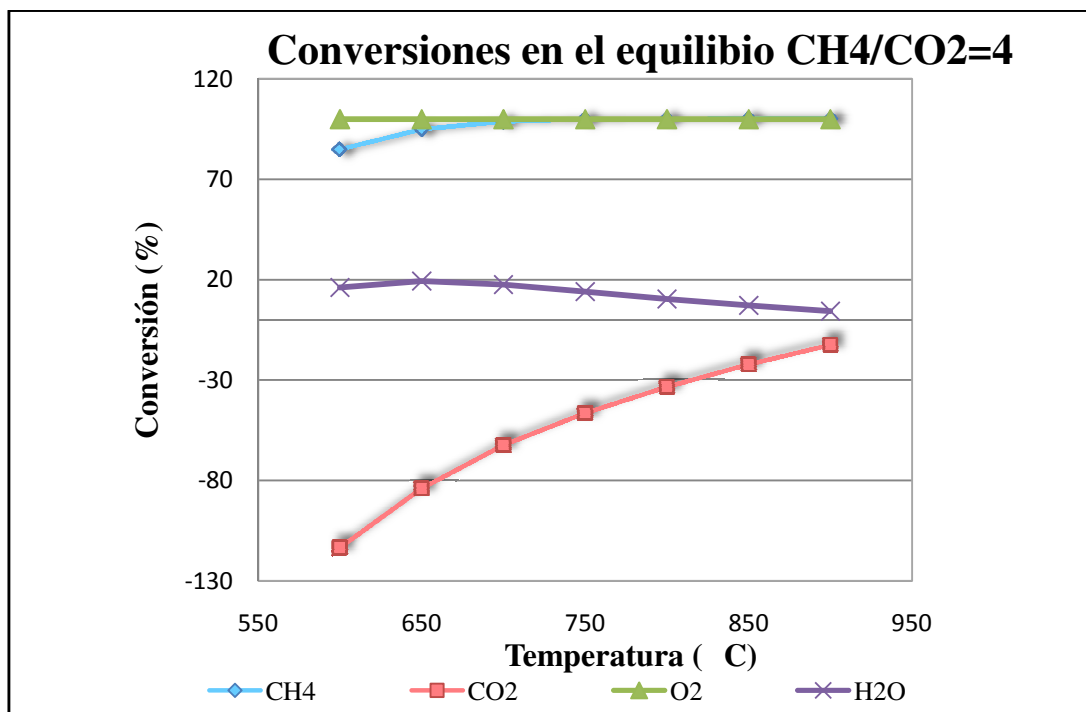


Figura N° 22. Variación de las conversiones de equilibrio para una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/1/2/3,33$.

Los resultados generados mostraron un consumo total de O_2 para los casos evaluados, esto puede deberse a que las reacciones de Metano con dicho reactivo, principalmente la oxidación total, está favorecida termodinámicamente.

En cuanto a las conversiones de equilibrio del CH_4 y del CO_2 , se puede observar que presentan una tendencia creciente a medida que aumenta la temperatura, comportamiento que es el esperado, ya que a medida que aumenta la temperatura, las reacciones endotérmicas tanto de reformación de Metano con CO_2 como con H_2O se ven favorecidas.

Otro aspecto que también pudo ser observado, es que cuando la relación CH_4/CO_2 de alimentación aumenta, la conversión de CO_2 disminuye considerablemente hasta el punto en que llega a ser negativa, lo que indica que éste reactivo no se está consumiendo sino produciendo. Esto se debe a que la presión parcial del Dióxido de Carbono disminuye en el sistema, por lo que la reacción de metano con dicho reactivo se ve desfavorecida, mientras que la combustión total, que es una de las reacciones

que produce Dióxido de Carbono, no se ve afectada, generando éste efecto de mayor producción que consumo del reactivo en cuestión. La conversión de metano no presenta cambio apreciable dentro del rango de relaciones molares CH_4/CO_2 de alimentación estudiadas.

Las Figura N° 20, Figura N° 21 y Figura N° 22 muestran que en el simulador comercial PROII se pueden generar las conversiones de equilibrio para la reformación autotérmica de Metano con adición de CO_2 , a diferentes condiciones de reacción. En las Figuras citadas se puede observar que las conversiones de equilibrio generadas son dependientes tanto de la temperatura de reacción como de la relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

IV.3.- Síntesis del catalizador en polvo y estructurado.

En esta etapa se presenta todo lo referente a la obtención de los catalizadores tanto en polvo como soportado en las estructuras.

IV.3.1.- Elaboración y tratamiento de las estructuras.

Éste trabajo de investigación dio continuidad a estudios realizados en el ámbito del diseño de soportes catalíticos para la optimización del proceso de reformación de Metano, es por ello que los estructurados realizados son en forma de discos corrugados como los reportados por García, A., adicionalmente dispositivos de esta forma se utilizan a nivel industrial para facilitar el contacto entre fases y optimizar la transferencia de masa y calor en las fases involucradas.

Para la elaboración de los soportes catalíticos se utilizaron tiras de malla de acero inoxidable 316 de 100 mesh y de FeCrAlloy[®], de 80 cm de largo y 0,5 cm de ancho, estas se doblaron en zig zag y luego se enrollaron formando discos corrugados de aproximadamente 2 cm de diámetro. En la Figura N° 23 se muestran los discos corrugados obtenidos.

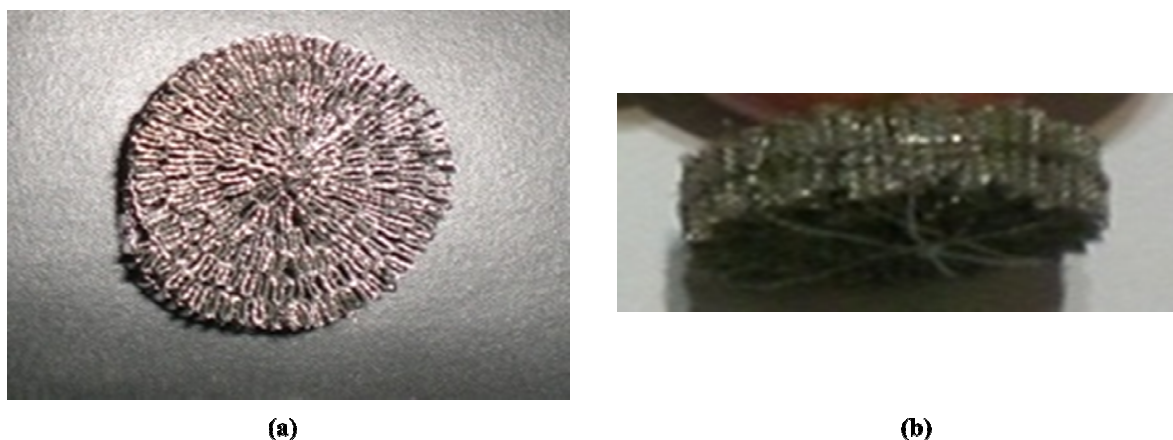


Figura N° 23. Discos corrugados. (a) Vista frontal. (b) Vista axial.

Luego de obtenidos los discos, estos fueron sometidos a diferentes tratamientos, las estructuras construidas con la malla de acero inoxidable 316 de 100 mesh fueron sometidas a un tratamiento ácido sumergiéndolas en una solución 1M de ácido clorhídrico durante un periodo de 24 horas (Rojas, y otros 2004), transcurrido éste tiempo fueron lavadas con agua destilada para retirar el ácido y secadas en una estufa, todo esto con la finalidad de obtener una mayor rugosidad en la superficie de la estructura facilitando así la adhesión del óxido tipo perovskita a la misma. En la Figura N° 24 se muestran imágenes de la malla de acero inoxidable 316 mesh antes y después del tratamiento ácido, obtenidas a través de la Microscopia Electrónica realizada en la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela.

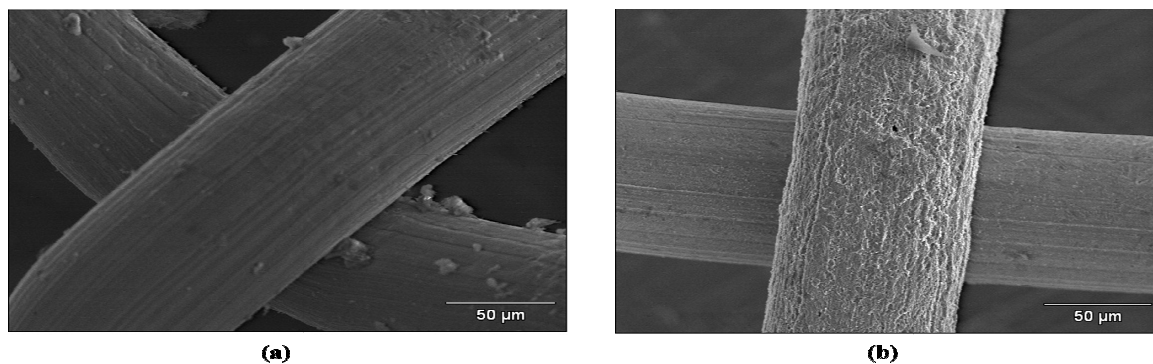


Figura N° 24. Malla de acero inoxidable. (a) Sin tratamiento ácido. (b) Con tratamiento ácido.

En la figura anterior, se observa como a partir del tratamiento ácido se logra aumentar su rugosidad, lo que permite que el material catalítico se adhiera mejor a la estructura. Para facilitar la adherencia de los óxidos tipo perovskita sobre las estructuras de FeCrAlloy[®], se aplicó un tratamiento térmico a 900 °C por 22 horas en presencia de una atmósfera oxidante, similar al que empleó Gonzalez O. en su Tesis Doctoral. Con éste tratamiento térmico se busca favorecer la migración del aluminio presente en la lámina hacia la superficie para formar una capa de óxido de alumina en forma de *whiskers* (microcristales) los cuales sirven de anclaje para la capa de catalizador(González 2005), éste efecto se puede observar en la Figura N° 25 donde se observa la rugosidad adquirida después del tratamiento térmico.

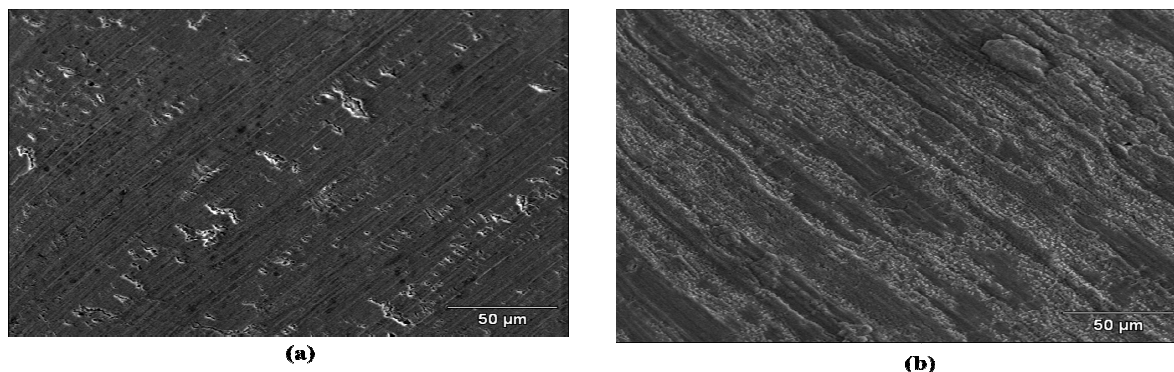


Figura N° 25. Malla de Fecralloy. (a) Sin tratamiento térmico. (b) Con tratamiento térmico.

Para corroborar el efecto que tiene el tratamiento térmico en la malla de FeCrAlloy[®], se realizó un análisis químico a la superficie de la lámina antes y después de dicho tratamiento, con el fin de observar si se da o no la migración de aluminio. En la Tabla N° 11 se muestran los resultados obtenidos con éste estudio.

Tabla N° 11. Composición química de la superficie de la lámina de FeCrAlloy[®].

Estado	Al (% p/p)	Cr (% p/p)	Fe (% p/p)
Sin tratamiento térmico	6.52	21.28	71.81
Con tratamiento térmico	68.64	11.87	19.50

En la tabla expuesta se puede observar como después del tratamiento térmico el porcentaje de aluminio presente en la superficie de la lámina es mucho mayor que en la malla virgen, esto evidencia la formación de la capa de óxido de alúmina esperada(González 2005).

IV.3.2.- Síntesis del catalizador y recubrimiento de las estructuras.

La síntesis de los precursores catalíticos se realizó en el Laboratorio de Química del C1 de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela aplicando la técnica Sol-Gel mediante el método de los citratos, se prepararon los siguientes sólidos tipo perovskita:

- $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$
- $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$.

El método utilizado para el recubrimiento de las estructuras fue el washcoating, el cual consistió en sumergir el monolito metálico en el gel obtenido durante la síntesis de los precursores catalíticos, obteniendo de esta manera óxidos tipo perovskita tanto en polvo como soportadas en estructuras metálicas.

Con el proceso empleado para el recubrimiento del catalizador se obtuvieron estructuras con una masa depositada de precursor catalítico comprendida entre 200 y 300 miligramos respecto a la estructura sin recubrimiento, cuando se utilizó como material acero inoxidable 316 de 100 mesh, mientras que cuando se utilizó FeCrAlloy[®] las ganancias fueron mucho menores. Esto pudo deberse a la poca afinidad existente entre la capa de alúmina formada sobre la superficie del FeCrAlloy[®], luego del tratamiento térmico, y los metales presentes en el óxido tipo perovskita sintetizado.

Con la finalidad de constatar la formación del óxido tipo perovskita, así como también la morfología y la composición química, se caracterizaron los sólidos sintetizados.

IV.4.-Caracterización de los catalizadores en polvo y estructurados.

Luego de la síntesis de los catalizadores en polvo y estructurados se procedió a la caracterización de los mismos para verificar la existencia de estructuras tipo perovskítica y en el caso de los estructurados que el recubrimiento haya sido uniforme. Para ello se utilizaron diferentes técnicas fisicoquímicas, las cuales se presentan a continuación.

- *Espectroscopia infrarroja (IR):*

Los sólidos con estructura tipo perovskita suelen presentar dos bandas características, la primera ν_1 entre 600-800 cm^{-1} correspondiente al alargamiento del enlace entre el átomo central y los átomos de Oxígeno ubicados en la parte inferior y superior del octaedro, y otra banda ν_2 ubicada entre 400-500 cm^{-1} que corresponde a la deformación producida por el cambio de ángulo de enlace entre los Oxígenos del vértice superior e inferior (García 2005), (González 2005). Existe una tercera banda en 200 cm^{-1} aproximadamente pero para el análisis realizado, esta última banda no se encuentra dentro del rango de operación del equipo empleado.

Al vibrar la molécula los átomos se separan y se acercan periódicamente, cuando se estira o encoge el enlace, lo que origina una fuerza que actúa en sentido contrario, es decir tiende a restaurar el equilibrio. La elongación es proporcional a la magnitud de la frecuencia, por ende, según lo explicado anteriormente, la magnitud de la frecuencia está relacionada con la fuerza del enlace, y esta relación es descrita por la Ley de Hooke (Rojas, y otros 2004). A medida que el enlace es más fuerte se hace más difícil de romper, es por ello, que la fuerza del enlace se puede relacionar con la estabilidad del sólido y éste con la facilidad de reducción de la perovskita.

En la Tabla N° 12 se presentan los valores de ν_1 y ν_2 encontrados experimentalmente para cada uno de los óxidos preparados.

Tabla N° 12. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos tipo perovskita sintetizados.

Perovskita	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)
LaRu _{0,6} Ni _{0,4} O ₃	607	446
La _{0,8} Ca _{0,2} Ru _{0,6} Ni _{0,4} O ₃	600	415

En la tabla anterior se observa la presencia de las dos bandas características centradas en la región del espectro IR ubicado entre 600-620 cm⁻¹ y en los 400-420 cm⁻¹ razón por la cual se ratificó la formación de especies perovskíticas a través del método de síntesis utilizado.

De acuerdo a las magnitudes presentadas, la fuerza del enlace catión-Oxígeno es la siguiente, LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ > La_{0,8}Ca_{0,2}Ru_{0,6}Ni_{0,4}O₃.

- *Difracción de rayos X (DRX):*

Los óxidos LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ y La_{0,8}Ca_{0,2} Ru_{0,6}Ni_{0,4}O₃ fueron estudiados por difracción de rayos X en fase fresca y después de reacción, para determinar las especies presentes. En las siguientes figuras se presentan los difractogramas para cada fase.

En la Figura N° 26 y Figura N° 27 se presentan los dos óxidos sintetizados en estado fresco, donde se puede apreciar que los difractogramas muestran como fase principal un patrón típico de una estructura tipo perovskita ABO₃, esto se ve evidenciado con la aparición de picos característicos de la estructura, los cuales coinciden con la ficha N° 17-0256 donde se representa un sólido tipo perovskita similar a los sintetizados en este Trabajo Especial de Grado. Adicional a esto, se puede observar que además de formarse la perovskita también se formaron otros compuestos, el Óxido de Níquel (NiO) y el Óxido de Rutenio (RuO). El patrón DRX de la perovskita LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ coincide con los patrones obtenidos por Carneiro de Araujo y col. (2006), cuando caracterizaron y evaluaron la reactividad de lo sólidos LaNi_{1-x}Ru_xO₃ en la reformación seca de metano. Esto

corroborar que la técnica de SOL-GEL a través de la modificación del método de los citratos de Pechini, proporciona sólidos homogéneos (Carneiro, y otros 2006).

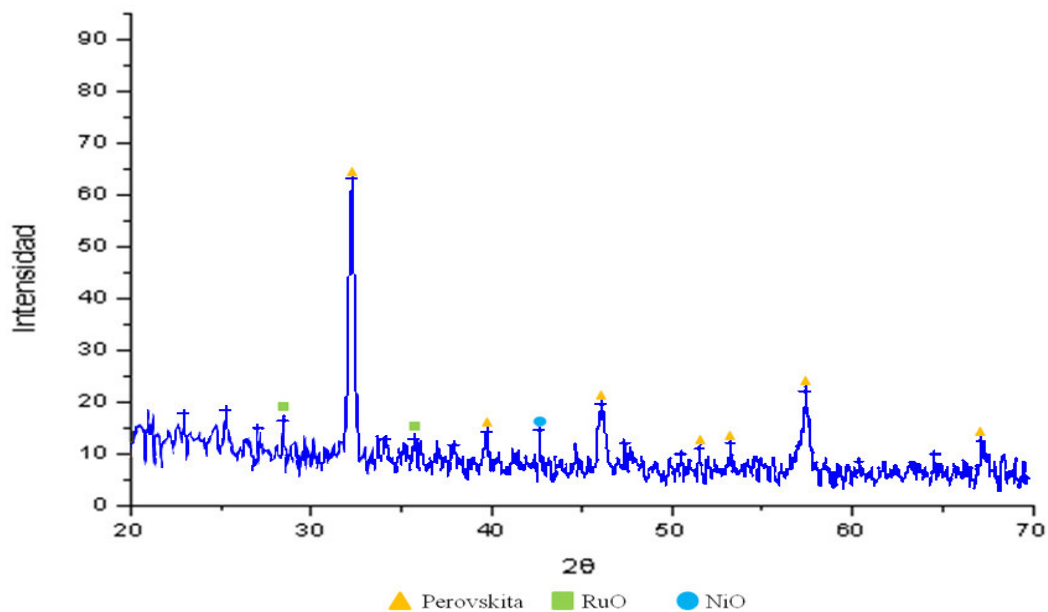


Figura N° 26. Patrón de Disfracción de Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$.

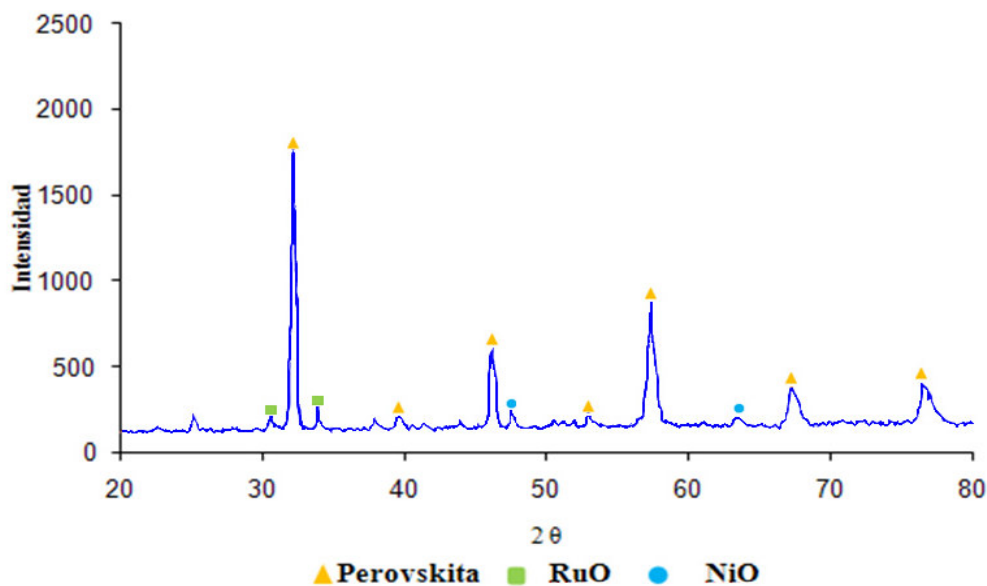


Figura N° 27. Patrón de Disfracción de Rayos X del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$.

El análisis de DRX de los sólidos $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción se presentan en las Figura N° 28 y Figura N° 29. 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) y del Rutenio (Ru), producto de la ruptura de las perovskitas $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ durante el tratamiento de reducción con Hidrógeno. Con ello, se cumplió el propósito de la reducción, que fue obtener partículas metálicas de Níquel y Rutenio soportadas sobre el óxido de Lantano (La_2O_3).

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 formado durante la reducción, con el Dióxido de Carbono que es uno de los reactivos alimentados. Éste 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 (Slagten, Schuuman y Lederdq 1997). En el difractograma de la provskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción, Figura N° 29, se presenta adicional a los compuestos descritos anteriormente, el Óxido de Calcio (CaO).

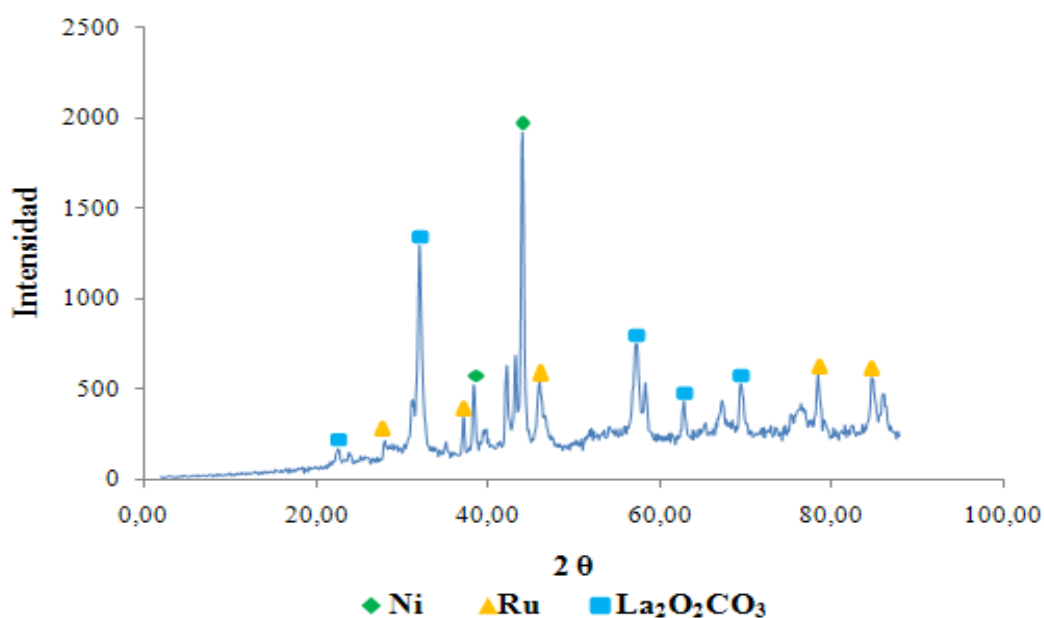


Figura N° 28. Patrón de Disfracción de Rayos X de la perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción.

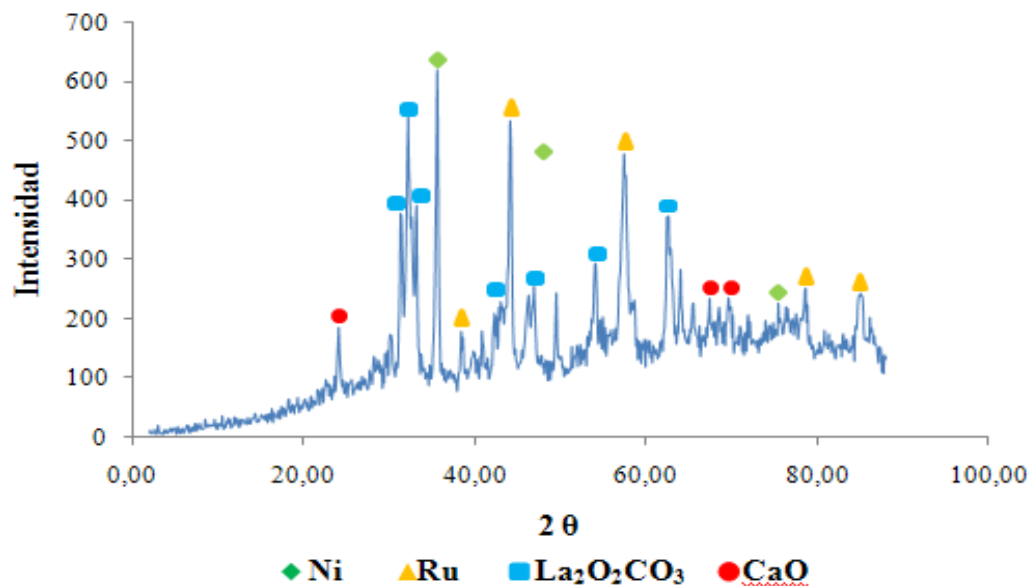


Figura N° 29. Patrón de Disfracción de Rayos X de la perovskita $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción.

- *Área Superficial:*

Los óxidos tipo perovskita presentan áreas superficiales bajas (García 2005), (M. Goldwasser, M. E. Rivas, y otros, Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization 2005), (González 2005) y esto se pudo verificar con los resultados obtenidos para los sólidos en estudio presentados en la Tabla N° 13.

Tabla N° 13. Áreas superficiales de los óxidos perovskíticos frescos.

Perovskita	Área Superficial Específica A_s (m^2/g)
$\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	15
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	8

Se puede observar que los valores se encuentran en un rango típico de valores de área para perovskitas (M. Goldwasser, M. E. Rivas, y otros 2005), ya que estos se caracterizan por ser sólidos que presentan áreas superficiales baja.

Al sustituir parcialmente el Lantano por el Calcio, se puede observar una disminución en el área, éste resultado fue igualmente observado en la investigación realizada por Goldwasser, M. y col., quienes reportaron que el área disminuye a medida que se sustituye Calcio en la estructura (M. Goldwasser, M. E. Rivas, y otros 2005).

- *Reducción a temperatura programada (TPR):*

La Figura N° 30 muestra los perfiles de reducción de los sólidos sintetizados. Se observa que el sólido con mayor contenido de Lantano presenta su pico desplazado hacia la derecha, generando una mayor temperatura de reducción. Se observa que la perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ exhibe un perfil de temperatura con dos máximos sobresalientes, uno aproximadamente en $400\text{ }^\circ\text{C}$ donde se sugiere la reducción de los Óxidos de Níquel y Óxidos de Rutenio presentes en la estructura (Goldwasser y col. 2003), y el otro se da cercano a los $900\text{ }^\circ\text{C}$ donde se da la reducción del Níquel y del Rutenio a fase metálica (Ni^0 y Ru^0) quedando soportado sobre el Óxido de Lantano (Lima, y otros 2006). Para el $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ estos dos picos se solapan, lo cual se nota en la zona marcada por las líneas punteadas de color naranja. La diferencia observada en la reducibilidad de los diferentes sólidos puede ser atribuida a diferentes causas entre las cuales cabe destacar la sustitución de Lantano por Calcio, donde se está sustituyendo un catión trivalente por uno divalente, lo que origina vacancias de Oxígeno para compensar las deficiencias de cargas, esto genera sólidos de menor estabilidad disminuyendo de esta manera su temperatura de reducción.

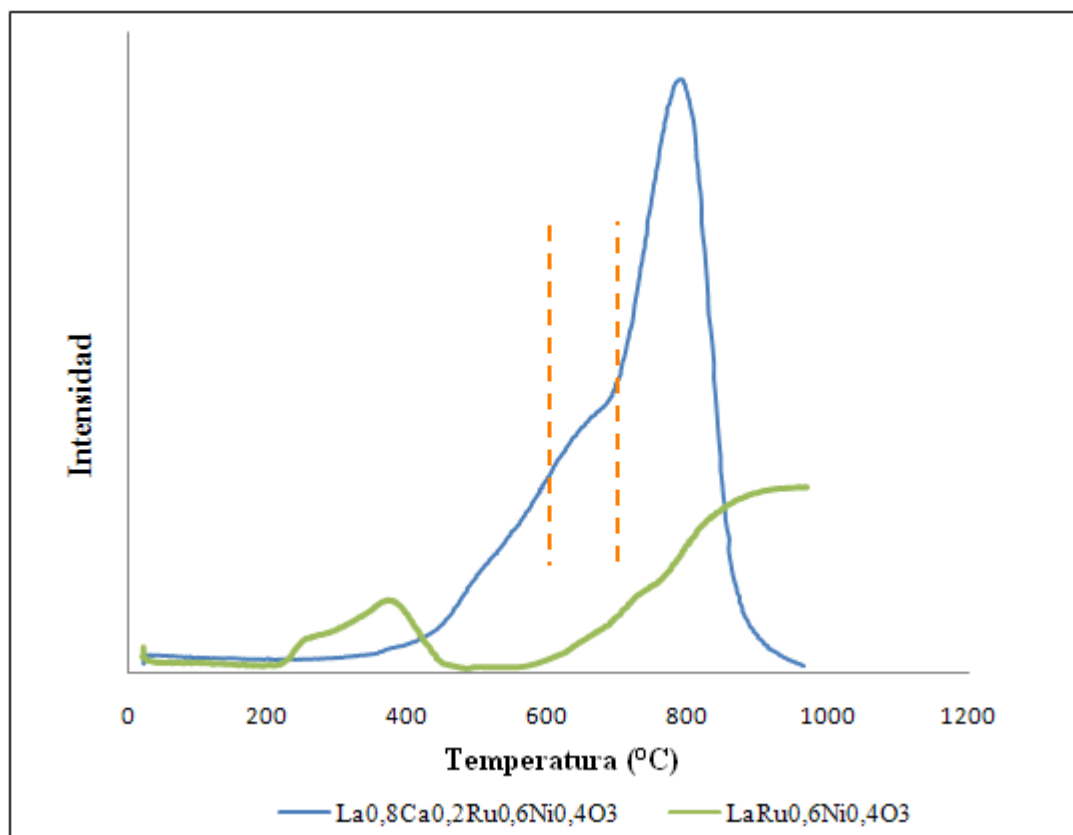


Figura N° 30. Perfil del análisis de reducción a temperatura programada para los óxidos sintetizados.

- *Microscopía electrónica:*

Con la finalidad de tener una noción acerca de la morfología del catalizador sintetizado, tanto en polvo como estructurado; se aplicó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido.

En la Figura N° 31 que se presenta a continuación se muestra la forma de los sólidos sintetizados, $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$, en polvo.

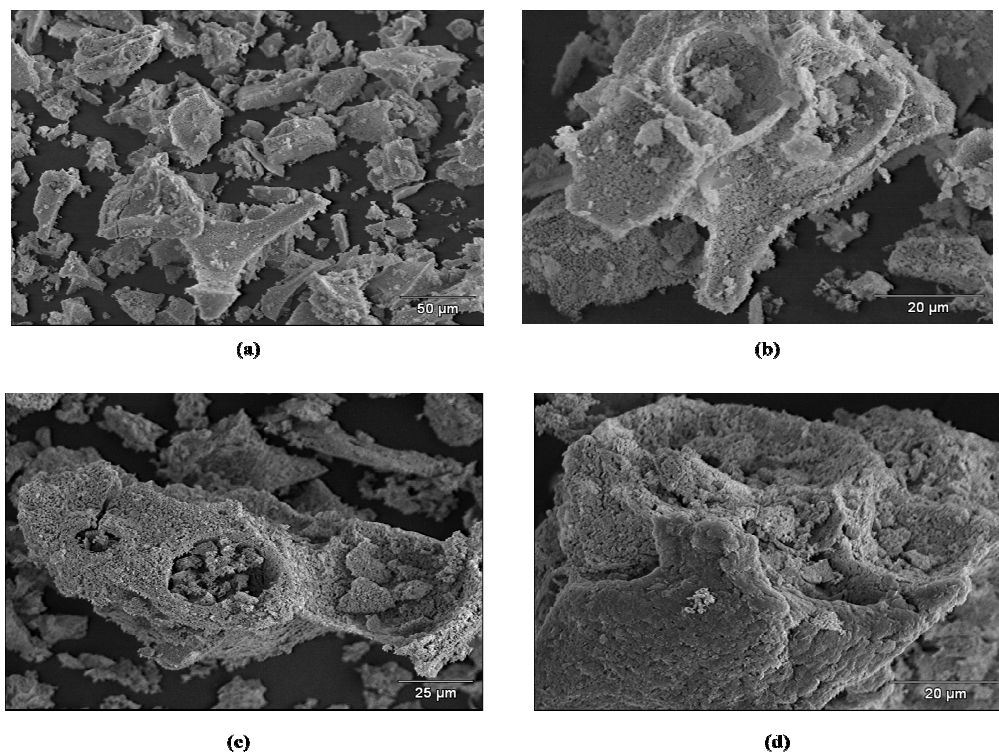


Figura N° 31. Óxidos tipo Perovskitas sintetizados en polvo. (a) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 400X. (b) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 1500X. (c) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 800X. (d) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 1500X.

En las Figura N° 31 (a) y (c), se puede observar como se forman especies hojuelas de catalizador características de los óxidos tipo perovskita (García 2005), y al realizar un aumento de estas se pueden apreciar la presencia de formaciones no específicas sobre dichas hojuelas y a su alrededor, mostrando una superficie no uniforme y porosa, Figura N° 31 (b) y (d).

Durante la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido se hizo un análisis químico puntual para asegurar que los metales que estuvieran presentes en la estructura perovskítica, fueran los utilizados para su síntesis, esto se puede observar en la Tabla N° 14 que se presenta a continuación.

Tabla N° 14. Composición química de los sólidos sintetizados en estado fresco.

Perovskita	La (% p/p)	Ca (% p/p)	Ru (% p/p)	Ni (% p/p)
$\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	69,58	-	22,23	8,19
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	64,98	3,33	18,40	13,28

En la Tabla N° 14 expuesta, se corrobora que los metales presentes en la estructura perovskítica corresponden a los utilizados para la síntesis de cada uno de los sólidos. Para estudiar el cambio morfológico que sufren los catalizadores luego de reacción se observó la perovskita en polvo $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$, esto se muestra en la Figura N° 32.

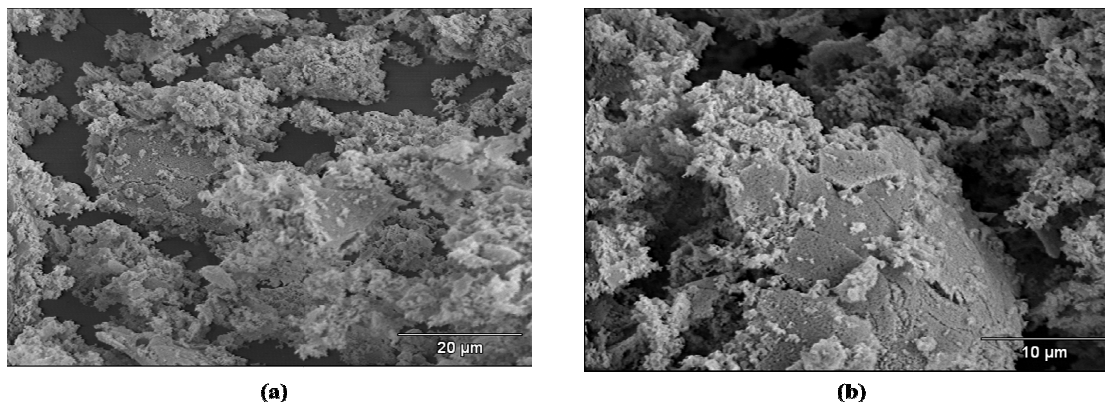


Figura N° 32. Perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ en polvo después de reacción. (a) Aumento 1500X. (b) Aumento 3000X.

Se observa la aparición de cúmulos acanalados y hojuelas mucho más densas que las observadas en el precursor catalítico, Figura N° 32 (a) y (b), dando la impresión de ser una superficie coralina. Para apreciar de una forma más clara lo expuesto anteriormente, se hizo un aumento de la micrografía, obteniendo así la Figura N° 32 (b), donde se observa las canales dichas anteriormente y una zona laminosa.

El sólido en polvo no presentó actividad catalítica a la hora de realizar la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono, esto puede ser atribuido al efecto de sinterización, ya que éste polvo había sido sometido a una reacción previa, sin embargo al realizar un análisis químico de la muestra en cuestión, Tabla

N° 15, no se observó acumulación de metales, en su defecto se encontraron trazas de azufre.

Tabla N° 15. Composición química del sólido $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ después de reacción.

Perovskita	La (% p/p)	Ru (% p/p)	Ni (% p/p)	S (% p/p)
$\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$	64,56	18,46	16,24	0,74

La presencia de estas trazas de azufre en el catalizador pudo deberse a alguna contaminación por efluentes de reactivos presentes en el laboratorio. La presencia de azufre en la estructura perovskítica puede ser la razón, de la poca actividad presentada por el sólido en la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono, debido a que dicho contaminante es adsorbido por el catalizador, formando sulfuros con los metales presentes en la estructura catalítica reduciendo de esta manera las zonas activas del catalizador (Bitsch-Larsen, Degenstein y Schmidt 2007), (Ferrandon, Mawdsley y Krause 2008).

Ahora bien para observar como se adhirió el catalizador al soporte metálico, se le realizó pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido a los catalizadores estructurados, esto se puede observar en la Figura N° 33 que se muestra a continuación.

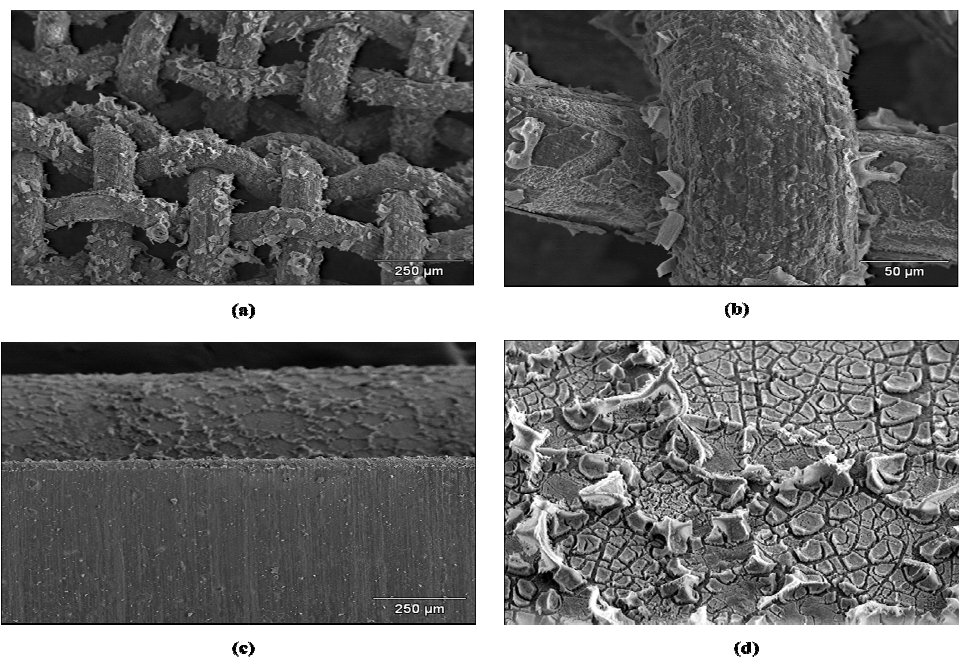


Figura N° 33. Perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ soportada en estructuras metálicas. (a) Malla de acero inoxidable aumento 100X. (b) Malla de acero inoxidable aumento 500X. (c) Malla FeCrAlloy® aumento 100X. (d) Malla FeCrAlloy® aumento 500X.

Al observar con el microscopio las mallas de acero inoxidable recubiertas, se notó un recubrimiento uniforme, donde se hicieron mucho más evidentes las hojuelas ya mencionadas Figura N° 33 (a) y (b). Por otra parte las estructuras construidas con el FeCrAlloy® y recubiertas con $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$, no mostraron uniformidad en el recubrimiento quedando zonas totalmente descubiertas como se observa en la Figura N° 33 (c), a la cual se le realizó un acercamiento en la parte que mostro presencia de catalizador, resultando la Figura N° 33 (d), en la cual el recubrimiento se presentó como una capa cuarteada del precursor catalítico.

La Figura N° 34 que se muestra a continuación exhibe los catalizadores soportados sobre la malla de acero inoxidable después de reacción

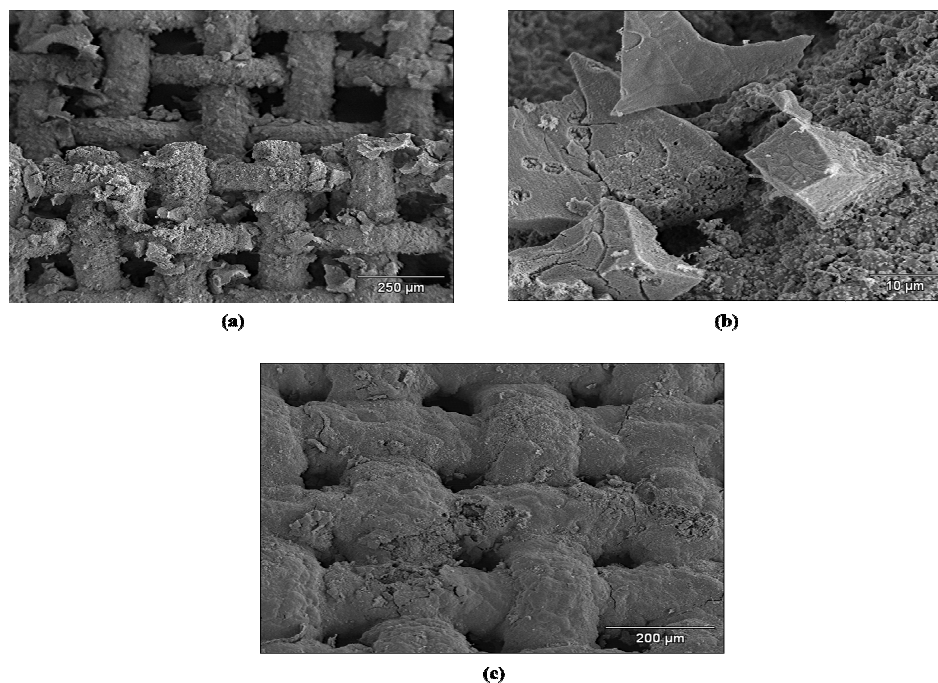


Figura N° 34. Perovskitas soportadas en malla de acero inoxidable después de reacción. (a) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 100X. (b) $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 2000X. (c) $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ aumento 150X.

Las estructuras mostradas se notan bastante compactas y con un recubrimiento homogéneo. En la Figura N° 34 (a) se puede observar como la mayoría de las hojuelas de catalizador se presentan alrededor de los nodos de la malla como se vio en el caso de las estructuras antes de reacción, sin embargo al hacer un acercamiento, Figura N° 34 (b), se nota la presencia de estructuras con diferentes morfologías, notándose también que poseen diferente porosidad, lo que llevo a realizar un análisis químico en diferentes zonas de la estructura para observar de que estaban compuestas dichas formaciones, los resultados se muestran en la Tabla N° 16.

Tabla N° 16. Composición química del sólido LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ soportado en la malla de acero inoxidable después de reacción.

Punto	Al (% p/p)	Si (% p/p)	Cr (% p/p)	Fe (% p/p)	Ni (% p/p)	Ru (% p/p)	La (% p/p)
1	0,03			86,92	1,63	1,72	9,71
2		1,97	1,98	17,94	7,28	11,29	59,54
3	0,63	1,21		32,22	5,91	8,41	51,63
4			1,70	96,88	1,42		
5			0,99	97,36	1,65		
6		1,28	1,29	25,24	5,11	8,58	58,50

Al realizar el análisis químico, se encuentra que las formas que parecen hojuelas están constituidas por los componentes del catalizador, sin embargo, existen zonas donde se observan como esponjas que son óxidos de la malla de acero inoxidable, esto se evidencia en la Tabla N° 16 con la presencia de hierro y cromo, lo que lleva a sugerir que existen zonas en la estructura que no están cubiertas de catalizador. Éste mismo comportamiento se observó al analizar la malla de acero inoxidable cubierta con el sólido La_{0,8}Ca_{0,2}Ru_{0,6}Ni_{0,4}O₃.

IV.5.- Determinación de las condiciones óptimas de operación para la reformación autotérmica de Metano con adición de CO₂.

Las condiciones de reacción que se estudiaron fueron: temperatura de reacción y relación molar de alimentación Metano/Dióxido de Carbono (CH₄/CO₂). Las pruebas catalíticas que permitieron determinar los valores óptimos de estas variables se llevaron a cabo con una velocidad espacial de 24 l/h.g_{catalizador}, ya que estudios previos determinaron que éste valor está dentro del rango óptimo (Rojas, y otros 2004), (García 2005), (Lugo 2002); empleando como catalizador el óxido tipo perovskita LaRu_{0,6}Ni_{0,4}O₃ soportado en discos corrugados de acero inoxidable 316 de

100 mesh. La masa de catalizador que se utilizó en las pruebas catalíticas fue de 500 mg aproximadamente soportada en dos discos.

Otro de los parámetros considerados a la hora de realizar las pruebas fueron las relaciones molares de alimentación Metano/Oxígeno (CH_4/O_2) y Metano/agua ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$) empleadas, las cuales fueron fijadas en 2 y 0,83 respectivamente, ya que son las que permiten alcanzar mayores valores de conversión y selectividad (García 2005), (Choudhary y Mondal 2006), (Simeone, y otros 2008).

Es importante destacar que antes de iniciar la reacción de reformación autotérmica de Metano es necesario someter al catalizador a un proceso de reducción *in situ*, esto para generar las especies metálicas activas sobre la superficie del catalizador, necesarias para llevar a cabo la reacción. El proceso consistió en someter a la perovskita a un flujo de Hidrógeno de 50 ml/min a una temperatura de 750 °C durante 8 horas, luego de realizada la reducción se hizo circular Argón con un flujo de 50 ml/min durante 30 min para purgar el sistema.

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

IV.5.1.-Barrido de temperatura.

El rango de temperatura evaluada estuvo entre 600°C y 800°C, variando en intervalos de 50°C y manteniendo fija la relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ en valores de 1/1/0,5/0,83.

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° 35. En cuanto a la relación molar de los productos de interés H_2/CO , se puede observar que al pasar de 600 °C a 700 °C hubo una disminución considerable de la relación molar, y a partir de esa temperatura se mantuvo alrededor de 1,6; con lo que se puede inferir que éste parámetro a partir de los 700 °C no se ve influenciado drásticamente con el aumento de la temperatura de reacción en el rango de estudio.

En la Figura N° 35 también se puede observar que los resultados obtenidos durante las pruebas catalíticas presentan un comportamiento similar los obtenidos durante las corridas con el simulador comercial PRO II, así como también se puede notar que durante las pruebas catalíticas se trabajó siempre por debajo del equilibrio, lo que nos permite analizar la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador empleado.

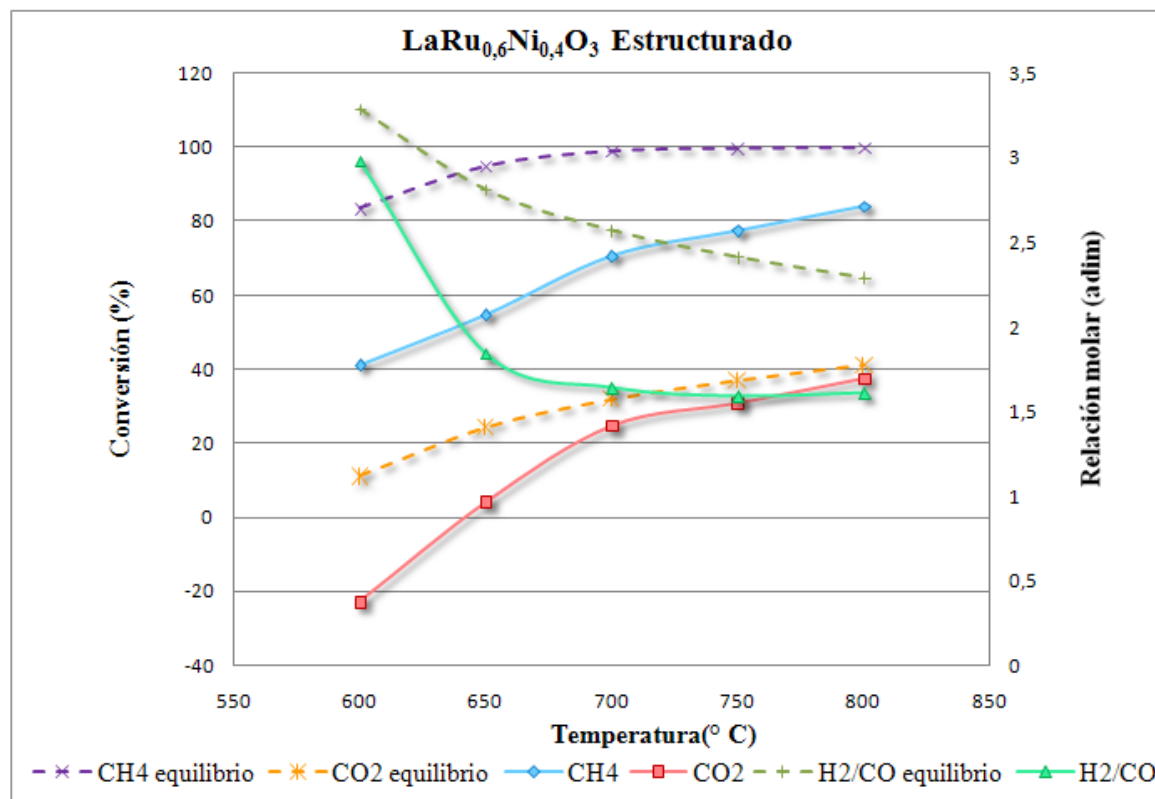


Figura N° 35. Efecto de la temperatura sobre la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.

Los metales del catalizador que son responsables de la actividad catalítica son los de la posición B de la perovskita, en éste caso serían el Rutenio (Ru) y el Níquel (Ni). Estudios realizados por Carneiro y col. evidencian que el Níquel es más activo y selectivo al Hidrógeno que el Rutenio, pero éste último a su vez mejora la estabilidad de los catalizadores disminuyendo la formación de coque. Esto implica que probablemente el Rutenio tenga poca participación en la reformación y que el Níquel sea el responsable mayoritario de la actividad, lo que explica la baja relación H₂/CO

obtenida, ya que el óxido tipo perovskita en estudio ($\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$) tiene menor porcentaje de Níquel presente en la estructura. La disminución de la relación H_2/CO con el aumento de la temperatura puede atribuirse a que a medida que aumenta la temperatura la reacción de oxidación parcial se ve desfavorecida por su naturaleza exotérmica, disminuyendo de esta forma la producción de Hidrógeno y en consecuencia la relación molar H_2/CO (Carneiro de Araujo, y otros 2008).

En la Figura N° 35 se observa que se empiezan a obtener conversiones positivas de Dióxido de Carbono luego de superar los 650 °C, quienes utilizaron catalizadores a base de Níquel atribuyen estos resultados, al hecho de que las reacciones de combustión total 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 (Liu, y otros 2000).

A continuación se presenta la Tabla N° 17 donde se resumen de los resultados obtenidos en el barrido de temperatura. En esta tabla se puede observar como la selectividad hacia el H_2 , CO y la relación $\text{H}_2/\text{CH}_{4\text{convertido}}$ van aumentando junto con el incremento de la temperatura, hasta llegar a 800 °C donde se observa una ligera disminución de estos valores. Durante las corridas se observó formación de un líquido amarillento y olor fuerte entre las temperaturas 600 y 650 °C, en el caso del rango entre 700 °C y 800 °C en el separador flash se colectó agua, esta puede ser atribuida a parte de la alimentación que no reaccionó o 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 autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.

Temperatura (T, °C)	Conversión (X, %)		Selectividad (S, %)		Relación Molar (Adim.)	
	X _{CH4}	X _{CO2}	S _{H2}	S _{CO}	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄ conver
600	41,12	-22,73	21,31	25,01	2,98	0,43
650	54,67	4,12	44,44	43,12	1,84	0,89
700	70,56	24,75	66,40	59,61	1,64	1,34
750	77,38	30,87	66,83	63,32	1,59	1,35
800	84,01	37,53	61,35	59,20	1,61	1,23

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 permite obtener una buena relación H₂/CO.

IV.5.2.- Barrido de relación molar Metano/Dióxido de Carbono en la alimentación.

El barrido de relación molar CH₄/CO₂ de alimentación se llevó a cabo a 750°C y se tomo como rango de estudio de 1 a 4, tomado de referencia del Trabajo Especial de Grado de García. En esta investigación no se evaluaron relaciones molares de CH₄/CO₂ mayores a 4 por limitación del controlador de flujo másico del sistema, ya que para relaciones por encima de 4, se requerían de flujos de CO₂ que estaban por debajo del rango de operación del controlador.

Los resultados obtenidos indican que la influencia de la adición del Dióxido de Carbono tanto en la conversión de Metano como de Dióxido de Carbono es positiva, mientras que la relación molar H₂/CO muestra una disminución, esto se puede observar en la Figura N° 36.

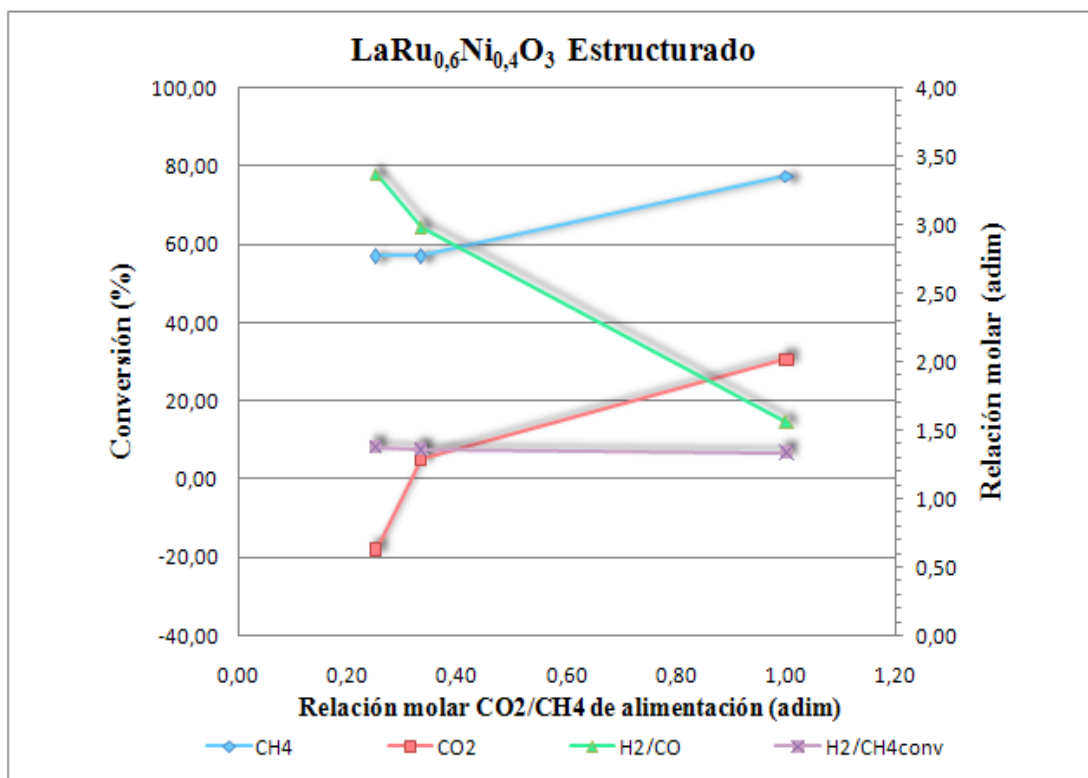


Figura N° 36. Efecto de la relación molar de CH₄/CO₂ de alimentación sobre la reacción autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.

A continuación se presenta la Tabla N° 18 donde se resumen los resultados de las pruebas catalíticas realizadas para el barrido de relación molar. En esta se puede observar como la selectividad hacia Hidrógeno presenta un máximo en la relación molar CH₄/CO₂ = 3, mientras que la selectividad hacia el Monóxido de Carbono presente un continuo descenso a medida que aumenta la relación molar.

Tabla N° 18. Influencia de la relación molar de CH₄/CO₂ de alimentación en la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.

Relación molar CH ₄ /CO ₂	Conversión (X, %)		Selectividad (S, %)		Relación Molar (adim)	
	X _{CH₄}	X _{CO₂}	S _{H₂}	S _{CO}	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄ conver.
1	77,38	30,52	66,83	63,32	1,56	1,34
3	57,15	5,20	77,84	50,67	2,99	1,36
4	57,12	-18,08	68,82	45,17	3,37	1,38

Para explicar los resultados obtenidos en esta parte de la investigación es necesario plantearse varios escenarios posibles, ya que la reformación autotérmica de Metano presenta un sistema complejo de reacciones, donde dependiendo de diferentes parámetros, como temperatura y/o concentración de los reactivos, se dan unas u otras reacciones.

En la Tabla N° 19 se presentan las reacciones que pueden presentarse en el proceso, junto con el ΔH de reacción y la constante de equilibrio a 750 °C.

Tabla N° 19. Reacciones en la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.

Reacciones	ΔH de reacción estándar (ΔH^0 , KJ/mol)	Constante de equilibrio (K_{eq}) A 750°C
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (10)	-802	$8,4 \times 10^{40}$
$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ (9)	-36	$3,0 \times 10^{11}$
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (5)	206	$5,2 \times 10^1$
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O$ (24)	175	
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ (6)	264	$3,7 \times 10^1$
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ (11)	41	$1,25 \times 10^1$
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (7)	172	$2,1 \times 10^0$
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ (8)	75	$1,5 \times 10^1$

A partir de la combinación de las reacciones expuestas en la tabla anterior se puede obtener un esquema que pueda predecir los resultados experimentales, tal como se detalla en la Tabla N° 20 que se presenta a continuación. Para explicar el esquema de reacción se partirá del caso en donde se alimenta el Metano y el Dióxido en una misma proporción, una vez desarrollado el esquema se planteará como se ve afectado con el aumento de la relación CH_4/CO_2 de alimentación.

Tabla N° 20. Posible esquema de reacción para la reformación autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono.

Relación Molar CH ₄ /CO ₂	Posibles Reacciones	Reacción Total	Relación Molar			
			H ₂ /CO		H ₂ /CH ₄ _{conv.}	
			Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
1	(5)+ (6)+ (9) + (10)+ (11)	$4CH_4 + \frac{5}{2}O_2 + CO_2 \longrightarrow 5CO + 6H_2 + 2H_2O$	1,2	1,56	1,5	1,34

Comparando los valores teóricos con los obtenidos experimentalmente se puede decir que el esquema propuesto se ajusta a las experiencias realizadas en esta investigación. Basado en el hecho de que las reacciones de oxidación total (10) y parcial (9) están favorecidas cinética y termodinámicamente, ya que poseen constantes de equilibrio a 750 °C en el orden de 10⁴⁰ y 10¹¹ respectivamente, se asume que dichas reacciones se dan antes de llegar al lecho catalítico. Esto se ve apoyado por el hecho de que al hacer las pruebas de actividad al reactor, donde se pasaron los gases de reacción sin presencia de catalizador, se obtuvieron conversiones de Metano del 30,74 %, de Oxígeno del 100 % y de CO₂ de -38,85 %, éste último valor evidencia un aumento considerable de CO₂ respecto al alimentado, lo cual ocurre porque se lleva a cabo la reacción de combustión total.

Lo expuesto anteriormente permite afirmar que al momento en que los gases llegan a la superficie del catalizador, la cantidad de Oxígeno se ha consumido en su totalidad y se ha producido Dióxido de Carbono y agua. Adicionalmente, aumenta la temperatura debido al calor liberado por la oxidación total (10).

Para el caso de la relación CH₄/CO₂ =1 la cantidad de CO₂ alimentado es mayor que la O₂ y H₂O, por lo que la presión parcial de éste reactivo será mayor en el sistema, esto hace que se promuevan las reacciones (6) y (11). Por su parte la reformación con vapor (5) y la seca (6), por su endotermicidad, se ven favorecidas por la temperatura y por la presencia del catalizador que promueve la reformación de Metano.

Ahora bien para las relaciones CH₄/CO₂ mayores a 1 la cantidad de CO₂ introducida al sistema disminuye, manteniéndose constante el CO₂ producido por combustión

total ya que la relación CH_4/O_2 de alimentación se mantiene constante. El efecto neto es que la presión parcial de Dióxido de Carbono disminuye desfavoreciendo algunas de las reacciones que se daban en el caso planteado anteriormente, tales como (6), (11). Al desfavorecer la reformación seca (6) se está disminuyendo la conversión de Metano y Dióxido de Carbono, que es la tendencia observada en la Tabla N° 18 a medida que se aumenta la relación CH_4/CO_2 de alimentación.

En cuanto a la relación H_2/CO obtenida durante el barrido de relaciones molares, se pudo observar que a medida que aumentaba la cantidad de Dióxido de Carbono alimentada dicha relación disminuye, esto es debido a que a mayor cantidad de dicho reactivo presente en el sistema, la reformación seca (6) se favorece y esta en comparación con la reformación con vapor (5) produce una relación de gas de síntesis menor; a su vez también se ve favorecida la reacción (11) que es la inversa del desplazamiento de agua, donde se consume Hidrógeno. Éste comportamiento también fue observado por Choudhary y Col en el 2006, quienes estudiaron el efecto de la relación $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ de alimentación en la reformación simultanea de Metano con vapor de agua y Dióxido de Carbono(Choudhary y Mondal 2006).

La relación molar CH_4/CO_2 , que presentó los resultados mas favorables fue la de 1, por lo cual se selecciona como la condición óptima dentro del rango estudiado, ya que las conversiones de Metano y Dióxido de Carbono son altas y se produce un gas de síntesis con buena proporción de Hidrógeno.

IV.6.- Comparación de los catalizadores estructurados y en polvo.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación, temperatura de reacción $750\text{ }^\circ\text{C}$ y relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ igual a $1/1/0,5/0,83$, se realizaron pruebas de estabilidad con el óxido tipo perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ en polvo y soportado en estructuras metálicas de acero inoxidable 316 de 100 mesh durante 24 horas, para luego compararlos entre si. Los resultados de estas experiencias se presentan a continuación en la Figura N° 37.

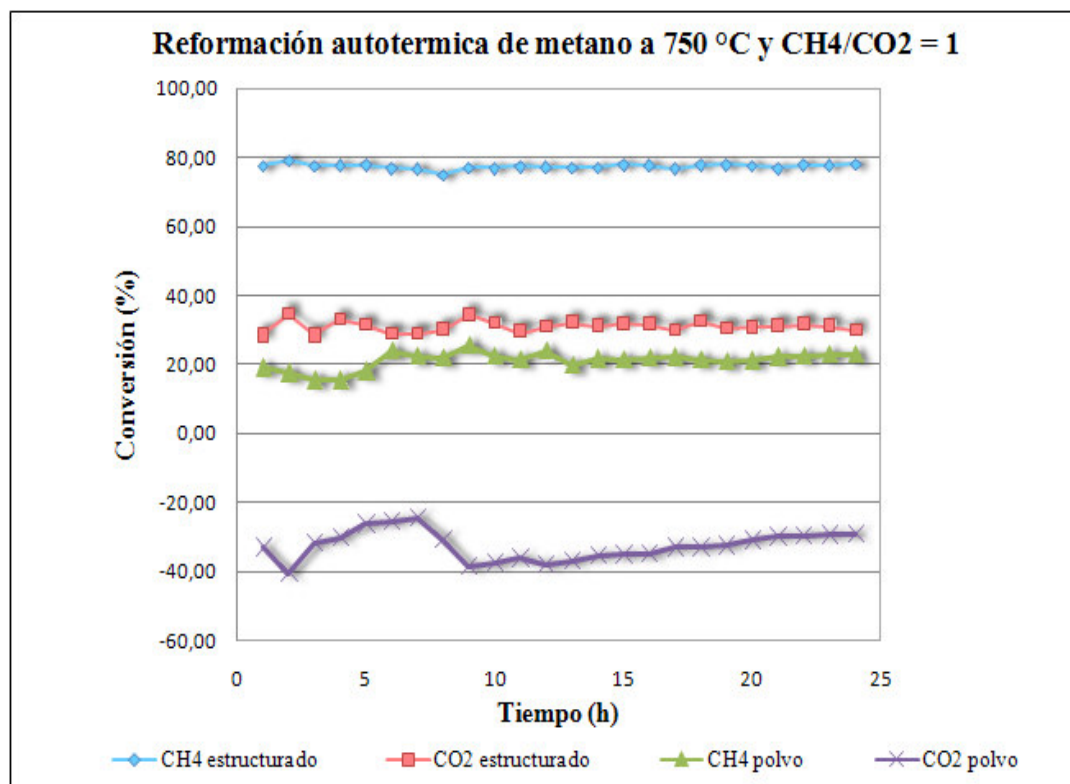


Figura N° 37. Conversiones de CH₄ y CO₂ sobre catalizadores en polvo y estructurados.

En la Figura N° 37 se puede observar que el catalizador soportado sobre la estructura metálica, presenta una gran estabilidad, ya que las conversiones tanto de CH₄ como de CO₂ se mantienen prácticamente constantes en el tiempo. Al finalizar la reacción se observaron pequeñas cantidades de carbón sobre las estructuras, sin embargo como se puede notar en la figura expuesta anteriormente, los catalizadores estructurados no presentaron síntomas de desactivación a lo largo de la reacción.

El propósito de incluir estructuras metálicas, similares a las de un empaque comercial, como soporte catalítico, fue el aprovechar sus propiedades de transferencia de calor y masa entre distintas fases. 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, disminuyendo así la formación de puntos fríos y calientes sobre la superficie del catalizador. Por otra parte la forma de

la estructura permite una mayor área de contacto entre el catalizador y los reactivos, disminuyendo problemas de transferencia de masa que se pueden generar cuando se emplea el catalizador en forma de polvo.

Para el catalizador en polvo los resultados obtenidos durante las corridas no son igual de satisfactorios que los obtenidos con el catalizador estructurado, ya que estos a pesar de mostrar buena estabilidad con el transcurso del tiempo, muestran muy poca actividad, arrojando conversiones de CH_4 de alrededor de 20% y negativas para el CO_2 , lo que permite pensar que solo se están llevando a cabo las reacciones de oxidación total y parcial (10) y (11) respectivamente, por estas estar favorecidas cinética y termodinámicamente. El hecho de que se éste llevando a cabo la reacción (10) incrementa la cantidad de CO_2 en el sistema, lo que lleva a obtener conversiones negativas de éste reactante ya que éste se esta produciendo y no consumiendo. Ahora bien éste comportamiento pudo deberse a que el sólido empleado para llevar a cabo esta reacción había sido utilizado en otras experiencias lo que pudo llevar a la sinterización del mismo, evitando de esta manera que presentara actividad a la hora de llevar a cabo la Reformación Autotérmica de Metano con adición de Dióxido de Carbono. Sin embargo, al realizar análisis químico a una muestra de éste polvo, como se mostró en la sección de caracterización, Microscopía Electrónica de Barrido, se observó la presencia de azufre en la estructura perovskítica, por lo que se piensa que esto pudo haber sido la razón de la poca actividad presentada por el sólido en el proceso de reformación Metano, debido a que dicho contaminante es adsorbido por el catalizador, formando sulfuros con los metales presentes en la estructura catalítica reduciendo de esta manera las zonas activas del catalizador (Bitsch-Larsen, Degenstein y Schmidt 2007), (Ferrandon, Mawdsley y Krause 2008).

IV.7.- Efecto de la sustitución parcial de La por Ca en la reacción autotérmica de Metano con adición de CO_2 .

El estudio de la sustitución parcial de calcio fue realizado ya que investigaciones anteriores muestran que dicho elemento incrementa la basicidad del catalizador, lo

que inhibe la formación de coque durante las pruebas catalíticas de reformación de Metano (M. Goldwasser, M. E. Rivas, y otros 2005).

Las pruebas para éste estudio se realizaron con el sólido $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ru}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ soportado sobre estructuras de acero inoxidable 316 de 100 mesh a las condiciones de temperatura y relación molar de alimentación óptimas encontradas en éste trabajo de investigación. Se obtuvieron conversiones de CH_4 alrededor de 30 % y conversiones negativas de CO_2 , lo que lleva a pensar que solo se están llevando a cabo las reacciones de oxidación total (10) y parcial (11) tal y como se explicó anteriormente para las corridas del catalizador $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ en polvo. Sin embargo durante las corridas de estas pruebas se observaron errores en los cromatogramas arrojados por el sistema de análisis, lo que llevo a pensar que el gas que se inyectaba en el cromatógrafo llevaba trazas de agua, lo que pudo haber ocasionado descalibración en el sistema de análisis, arrojando resultados dudosos, por lo que no se pudo determinar el efecto de la sustitución parcial del Lantano por el Calcio.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se generan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

V.1.- Conclusiones.

- El sistema de reacción diseñado y construido, permite llevar a cabo pruebas catalíticas arrojando datos reproducibles, para la reformación autotérmica de Metano con adición de CO₂.
- Mediante la utilización del simulador comercial PROII versión 7.0, se determinaron las conversiones de equilibrio para los reactivos de la reformación autotérmica de Metano con adición de CO₂, evidenciando la influencia de la temperatura de reacción y relación molar de alimentación CH₄/CO₂ sobre la variable en estudio.
- El tratamiento ácido aplicado a las estructuras de acero inoxidable 316 de 100 mesh, fue efectivo para aumentar la rugosidad en la superficie de la estructura, permitiendo así una mejor y uniforme adherencia del material catalítico.
- El tratamiento térmico empleado sobre las estructuras de FeCrAlloy[®] permitió la migración del aluminio hacia la superficie de la misma, formando de esta manera la capa de óxido de alúmina, que sirve de anclaje para la capa del catalizador.
- El método de síntesis empleado, SOL – GEL, permitió obtener óxidos tipo Perovskitas de diversas composiciones metálicas, con un alto grado de homogeneidad, cristalinidad y pureza. Esto se evidenció en los resultados obtenidos mediante los análisis de difracción de rayos X, infrarrojo y área

superficial, para las cuales se obtuvieron los patrones característicos de estos sólidos.

- La técnica de rayos X, permitió observar cambios estructurales en los sólidos sintetizados en estado fresco y después de reacción, observándose los picos característicos de los óxidos tipo perovskita en estado fresco, y luego de reacción, las partículas metálicas de Rutenio (Ru) y Níquel (Ni), así como también sus óxidos correspondientes. Después de reacción también se observó la formación Dioxomonocarbonato de Lantano ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).
- Los análisis por TPR e infrarrojo indicaron que la incorporación de Calcio (Ca) a la estructura perovskítica, produce una menor interacción Oxígeno-metal originando una menor fuerza del enlace entre ambos, por lo que necesitan menor temperatura para la reducción.
- Los análisis con Microscopía Electrónica de Barrido, permitieron observar los cambios ocurridos sobre las superficies de las estructuras después de los tratamientos ácido y térmico, así como también luego de su recubrimiento catalítico, permitiendo corroborar la eficiencia del método washcoating para la impregnación de los estructurados. Mediante esta técnica también se observó la morfología de los polvos sintetizados, los cuales no presentaron una forma geométrica definida, en varios sólidos se observó la presencia de formaciones tipo hojuelas, y en las estructuras se hacen más evidentes formas parecidas a superficies coralinas.
- Las condiciones óptimas de operación determinadas fueron, una temperatura de reacción de 750 °C y una relación molar de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ igual a 1/1/0,5/0,83.

- El uso de estructuras de acero inoxidable 316 de 100 mesh, como soportes del sólido $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$, tuvo una influencia positiva en su actividad catalítica, incrementando tanto la conversión de Metano como la de Dióxido de Carbono, en la reformación autotérmica de Metano con adición de CO_2 , con respecto a esta misma reacción pero con el catalizador en polvo.
- En función del barrido de relaciones molares realizado, se observó una influencia positiva de la adición de dióxido de carbono en la reformación autotérmica de Metano, ya que la conversión de Metano y Dióxido de Carbono se hacía mayor a medida que se incrementaba la cantidad de dióxido en la corriente de alimentación. Adicionalmente se observó una disminución en la selectividad hacia el Monóxido de Carbono, sin embargo, no se apreció una influencia clara en la selectividad hacia del Hidrógeno.

V.2.- Recomendaciones.

- Diseñar y construir reactores de cuarzo que permitan el uso de catalizadores estructurados para la realización de las pruebas catalíticas, ya que los reactores de acero inoxidable, tienden a presentar fugas por deformaciones causadas por las altas temperaturas de reacción.
- Diseñar y montar un dispositivo relleno de un soporte adsorbente a la entrada del reactor, que permita cuantificar la cantidad de agua que se está inyectando, con el objeto de verificar los moles iniciales de éste reactivo. Así mismo colocar otro dispositivo a la salida del reactor con el fin de realizar el balance de agua.
- Automatizar el sistema de reacción y análisis, con el fin de monitorear continuamente las reacciones catalíticas, durante largos tiempos de corridas.
- Estudiar el uso de un *primer* y un *binder* en el proceso de adherencia de los óxidos tipo perovskita $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ sobre las estructuras de FeCrAlloy[®], con el objeto de mejorar la adherencia del catalizador sobre la superficie de la estructura, o cambiar la aleación utilizada en la construcción de los soportes por alguna que sea más a fin con los metales del óxido tipo perovskita en estudio.
- Evaluar el proceso de reformación de Metano, utilizando como soporte para el sólido $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ en empaques comerciales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Asociación Española del Hidrógeno. Los Números del Hidrógeno. [Sitio Web] Disponible: <http://aeth2.org/org/datos2.htm> [Consulta: 20 de Enero de 2007].

Asociación Venezolana de Procesadores de Gas. Industria del Gas Natural en Venezuela, "Perspectivas de Desarrollo". [Sitio Web] <http://www.venezuelagas.net/tito.pdf>. [Consulta: 07 de Noviembre de 2007].

Ávila, Pedro, Mario Montes, y Eduardo Miró. (2005). Monolithic Reactors for Enviromental Applications. A Review on Preparative Technologies. *Chemical Engineering Journal* , 11-36.

Ávila, Pedro. (1998). Utilización de Catalizadores Monolíticos en Procesos de Descontaminación Ambiental. [Documento en Línea] <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A5-173.pdf> [Consulta: 08 de Noviembre de 1998].

Bhavsar, Rosalny; Vaidya, Nitin, Genaquly, Pathas; Humphreys, Alan. (2008). Inteligencia en materiales innovadores. [Documento en Línea] http://www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/spanish08/sum08/inteligencia_en_materiales.pdf [Consulta: 21 de Agosto de 2008].

Billet, R. (1995). *Packed Towers in Processing and Enviromental Technology*. Publicaciones VCH.

Bitsch-Larsen, A, N J Degenstein, y L D Schmidt. (2007). Effect of sulfur in catalytic partial oxidation of methane over Rh-Ce coated foam monoliths. *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 78: 364-370.

Bodrov, I M, y L O Apel'baum. (1967). Reaction Kinetics of Methane and Carbon Dioxide on a Nickel Surface. *Kinet Catal*.

British Petroleum Company. (2007). Statistical Rewiew of World Energy June. [Documento en Línea] http://www.bp.com/liveassets/bp_internetglobalbp/STAGING/global_assets/downloads/S/statistical_review_of_world_energy_full_report_2007.pdf [Consulta: 30 de Julio de 2007].

Bunker, L J, y G W Scherer. (1990). *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Procesing*. Academic Press inc.

Burgos, N., M. Paulis, y M. Montes. (2001). Dispositivos Catalíticos Sobre Monolitos Metálicos. 2001. [Documento en Línea] <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/monografias2001/A5-189.pdf> [Consulta: 08 de Noviembre de 2007].

- Carneiro de Araujo, G, Sania Maria de Lima, Jose´ Mansur Assaf, Miguel Antonio Peña, José Luis García Fierro, y María do Carmo Range. (2008). Catalytic evaluation of perovskite-type oxide $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ in methane dry reforming. *Catalysis Today*: 129-135.
- Carneiro, Genira, Sania María Lima, María Carmo, José Mansur, Miguel A Peña, y José Luis García. (2006). Avaliação Catalítica de Óxido Tipo Perovskita $\text{LaNi}_{1-xx}3$ na reforma seca de metano. *XX Congresso Ibero-Americano de Catalisis*. Rio Grande do Sul, Gramado, Brasil.
- Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales. (1989). La industria venezolana de los hidrocarburos. Vol. Tomo I. Ediciones CEPET.
- Choudhary, V, B Uphade, y A Belhekar. (1996). Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO_3 Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO_2 Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni . *Journal of Catalysis*: 312 - 318.
- Choudhary, Vasant R, y Kartick C Mondal. (2006). CO_2 Reforming of Methane Combined With Steam Reforming or Partial Oxidation of Methane to Syngas Over NdCoO_3 Perovskite-type Mixed Metal-oxido Catalyst. *Applied Energy*: 1024-1032.
- Dávila, I. UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2007.
- Felder, Richard, y Ronald Rousseau. (2004). Principios Elementales de los Procesos Químicos. 3era Edición. México: Limusa.
- Ferrandon, M, J Mawdsley, y T Krause. (2008). Effect of temperature, steam-to-carbon ratio, and alkali metal additives on improving the sulfur tolerance of a Rh/La- Al_2O_3 catalyst reforming gasoline for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, nº 342: 69-77.
- García, A. (2005). Reformación combinada de Metano sobre catalizadores Perovskíticos microestructurados. UCV: Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
- Gary, J H. (1980). Refino del Petróleo. Tecnología y Economía. Barcelona: Editorial Reverté.
- Goldwasser, M y otros. (2004). —. *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Yucatán.
- Goldwasser, M, y otros. (2005). Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. *Journal of Molecular Catalysis*, 228: 325-331.

- Goldwasser, M, y otros. (2003). *Applied Catalysis*: 45.
- Goldwasser, M, y otros. (2005). Combined methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors. *Catalysis Today*: 106.
- González, O. (2000). Preparación de óxidos tipo Perovskitas ABO₃ (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 CO₂. Caracas, Venezuela.: Trabajo Especial de Grado. UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
- 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, 2005.
- Haberkorn, N. (2005). Relación entre estructura y propiedades en superredes de perovskita. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Sur, Argentina.
- Jung, Heon, Wang-Lai Yoon, Ho-Tae Lee, Jong-soo Park, Jung-II Yang, y Jae-Hong Ryu. Compact Steam Reformer With Metal Monolith Catalyst And Method of Producing Hydrogen Using the Same. United States Patente US 2006/0171880 A1. 3 de Enero de 2006.
- Kirk, Raymond, y Donald Othmer. (1963). Enciclopedia de Tecnología Química. Vol. V y XIII. México: Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana.
- Lenntech. Propiedades Químicas del Hidrógeno. [Documento en Línea] <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/H.htm> [Consulta: 20 de Enero de 2007].
- Licón, D. (2002). Reformación autotérmica de metano sobre catalizadores tipo perovskita A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV, Caracas, Venezuela.
- Lima, Sania María, Miguel Antonio Peña, José Luis García, y José Mansur. (2006) Caracterização e Reatividade de Perovskitas La_{1-x}CaxNiO₃ na Reforma do Metano com CO₂. *XX Congreso Ibero-Americano de Catálisis*. Rio Grande do Sul, Gramado, Brasil.
- Liu, S, G Xiong, H Dong, y W Yang. (2000). *Applied Catalysis A: Chemical*. 141-146.
- Lobo, L S, L Tim, y J L Figueredo. (2002). *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis. 5th International Congress on Catalysis*. Palm Beach, 1972. 1125.

- Lugo, M. (2002). Catalizadores tipo perovskita $\text{ACo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ y $\text{AFe}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (A= La, Ca B= Co, Ni) para la reformación de metano con CO y O_2 . Trabajo Especial de Grado, UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas- Venezuela.
- Martínez, M. (1998). *Ingeniería de gas, principios y aplicaciones. Deshidratación del gas natural*. Maracaibo, Venezuela: Ingenieros consultores, SRL.
- Misono, M, y E. Lombardo. (1990). *Catalysis Today*.
- Osaki, T, H Masuda, y Morit. (1994). *Catalysis Letters*: 29-33.
- Pechini, Maggio. (1967). Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. United States Patente 3.330.697. 07 de Noviembre de 1967.
- Peña, M, J Gómez, y J Fierro. (1996). *Applied Catalysis*.
- Pietri, E., y otros. (2001). *Studies in surface science and catalysis*. 381.
- Rivas, M. E. (2001). Influencia de la sustitución parcial o total del catión A dentro de una perovskita tipo ABO_3 para la reacción de reformación de Metano con CO_2 Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV, Caracas, Venezuela.
- Rojas, J. D., L. García, M. L. Cubeiro, M. R. Goldwasser, y M. J. Pérez Zurita (2004). Estudio Preliminar de la Preparación de Catalizadores estructurados para la reformación de Metano con Dióxido de Carbono. *Actas del Simposio XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. 3246 - 3253.
- Roshup-Nielsen, J R, y J H Bak Hansen. (1993) CO_2 -Reforming of Methane over Transition Metals.» *Journal of Catalysis 144*: 38-49.
- Simeone, M, L Salammac, D Scognamiglia, C Allouis, y G Volpicelli. (2008). Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:1252-1261.
- Slagten, A, Y Schuuman, y C Lederdq. (1997). *Journal of Catalysis*: 118-172.
- Smith, J M, H C Van Ness, y M M Abott. (1997) *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. 5ta Edición. México: McGraw-Hill.
- SULZER. *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*. [Documento en Línea] http://www.sulzerchemtech.com/PORTALdata/11/Resources/Brouchures/MTC/Structured_Packings.pdf [Consulta: 31 de Julio de 2007].

Thackeray, F. (2003). Gas To Liquids Prospect: GTL in 2007. *Petroleum Review*: 8-19.

Treybal, R. (1998). *Operaciones de Transferencia de Masa*. 2da. México: Mac Graw Hill.

Valderrama, G, M Goldwasser, E Pietro, M Pérez, M Cubeiro, y C Urbina. (2005) *Interciencia*: 332.

Vivas, M. (2001). Trabajo Especial de Grado, UCV. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela.

Zhu, J, D Zhang, y K D King. (2001). Reforming of CH₄ by Partial Oxidation: Thermodynamics Kinetic Analyses. *Fuel*, nº 80: 899.

APÉNDICES

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

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

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

$$P_v = Y_v \times P = P_v^*(T) \quad (25)$$

Donde:

P_v = Presión de vapor del condensable

P = Presión de operación

Y_v = Fracción molar del condensable

T = Temperatura de operación

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

$$\log_{10} P_v(H_2O) = A - \frac{B}{T + C} \quad (26)$$

$$A = 7,96681$$

$$B = 1668,21$$

$$C = 228,0$$

Donde:

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

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

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

APENDICE B. Curvas de calibración de los controladores de flujo másico.

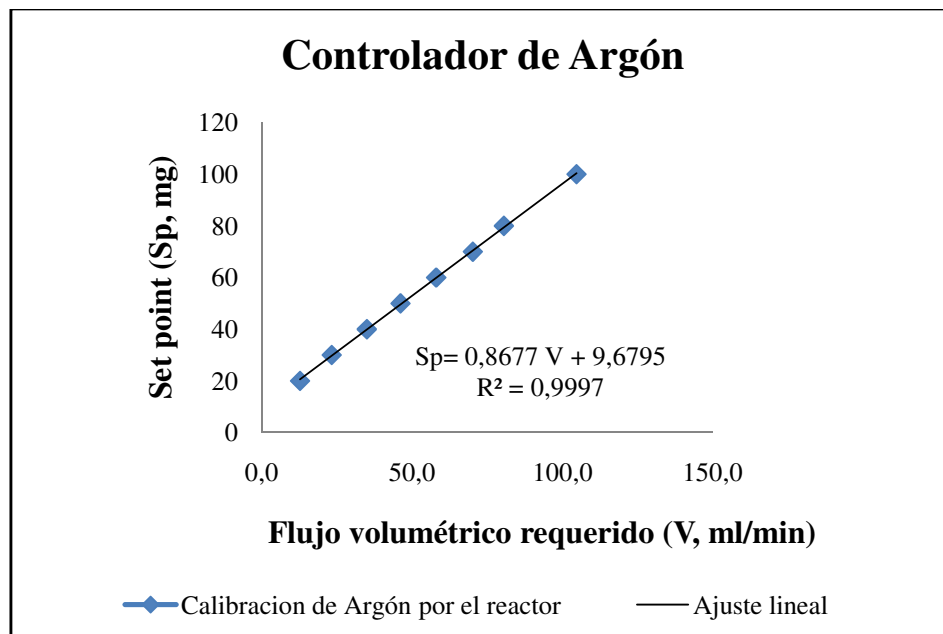


Figura N° B. 1. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Argón.

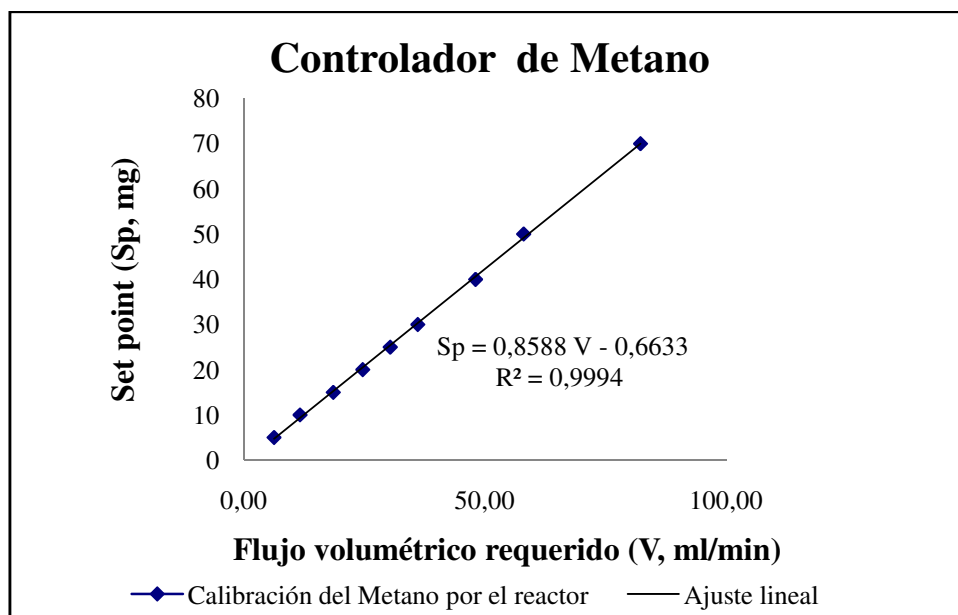


Figura N° B. 2. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Metano.

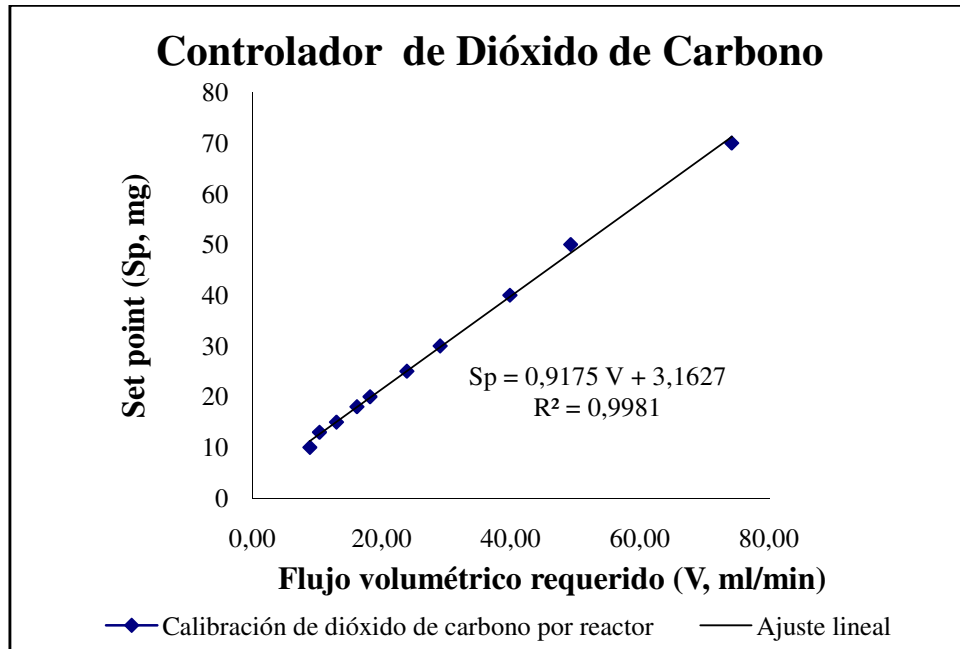


Figura N° B. 3. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Dióxido de Carbono.

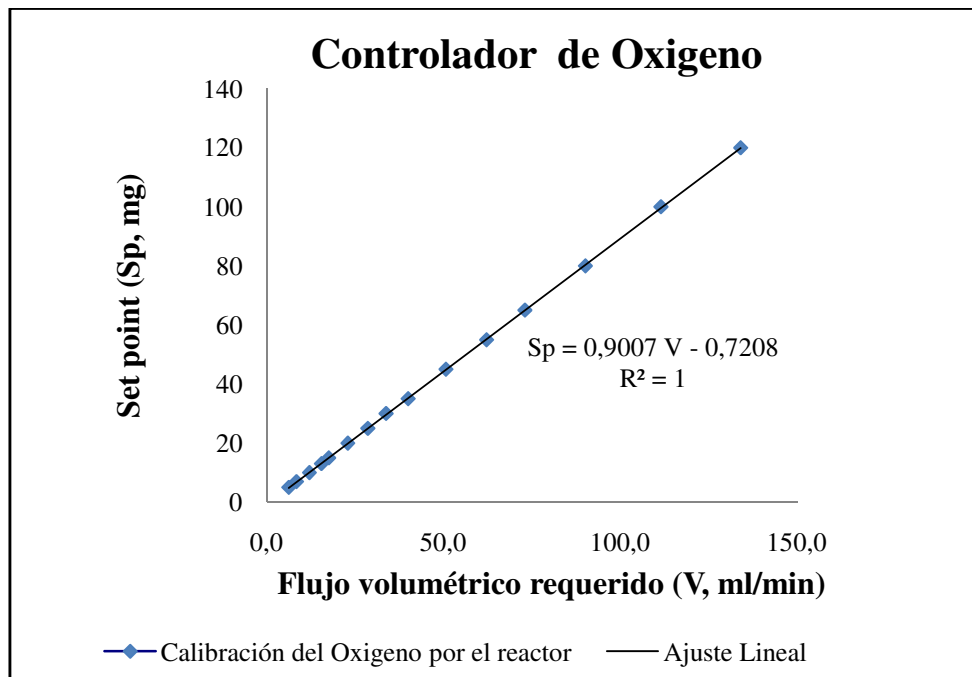


Figura N° B. 4. Curva de calibración del controlador de flujo másico de Oxígeno.

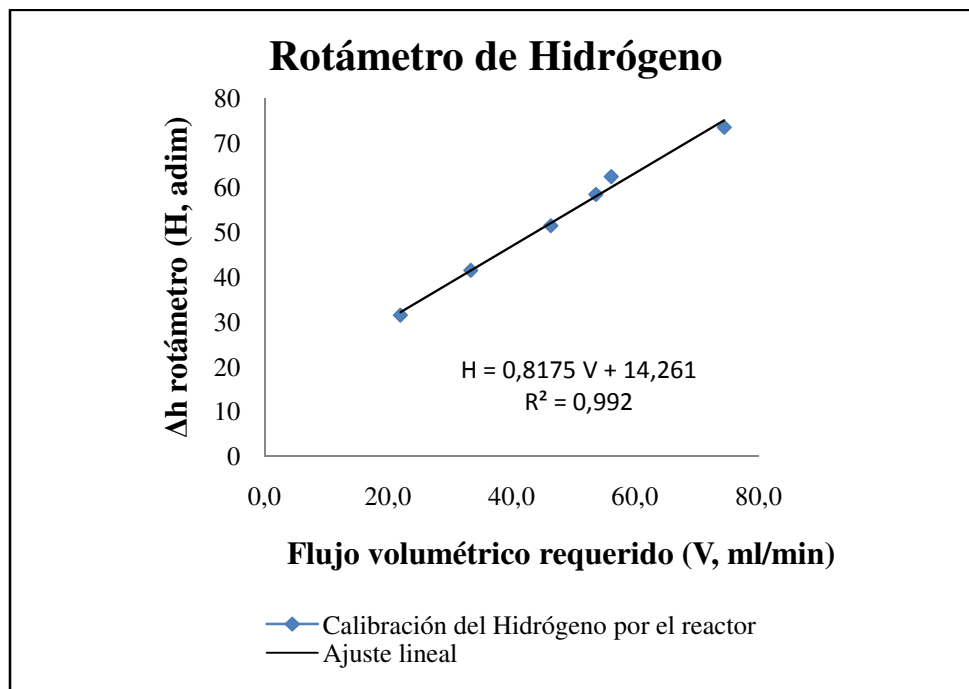


Figura N° B. 5. Curva de calibración del rotámetro de Hidrógeno.

APENDICE C. Manual del cromatógrafo 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° C. 1 y usar una manguera con aire.



Figura N° C. 1 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° C. 2.

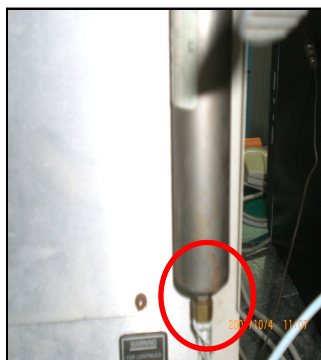


Figura N° C. 2. Conexión de gas de arrastre en el cromatógrafo.

3. Abrir o verificar que esté abierta la válvula V₁, Figura N° C. 3, del cilindro de Argón.

4. Verificar la presión interna del cilindro de Argón en el manómetro de alta M_1 Figura N° C. 3.
5. Fijar la presión de salida del gas de arrastre en 60 psig usando la válvula V_2 , Figura N° C. 3, 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° C. 3, debe estar completamente abierta para pueda pasar el gas de arrastre hacia el GC.

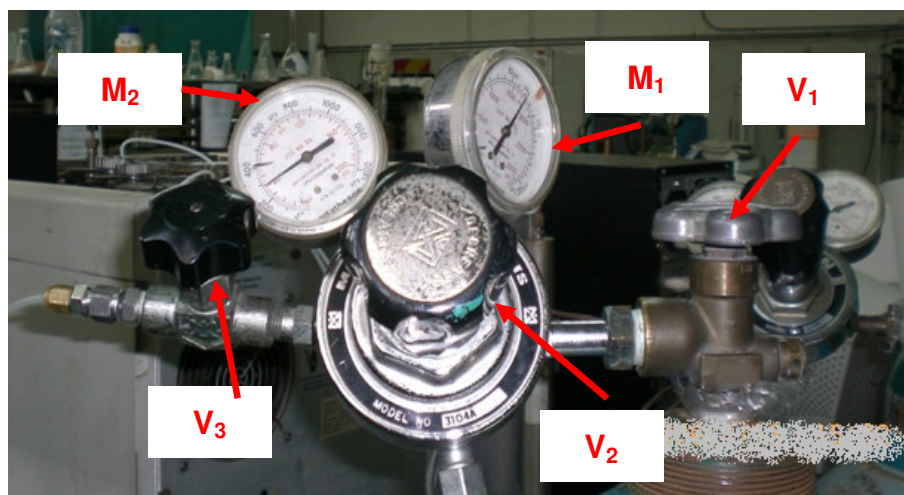


Figura N° C. 3. Sistema de válvulas del cilindro de Argón.

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° C. 4, no estén obstruidas.

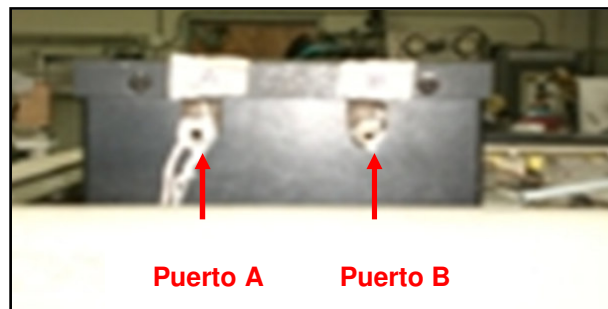


Figura N° C. 4. Salidas de los puertos de A y B del detector.

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° C. 5 (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° C. 5 (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° C. 5 (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.

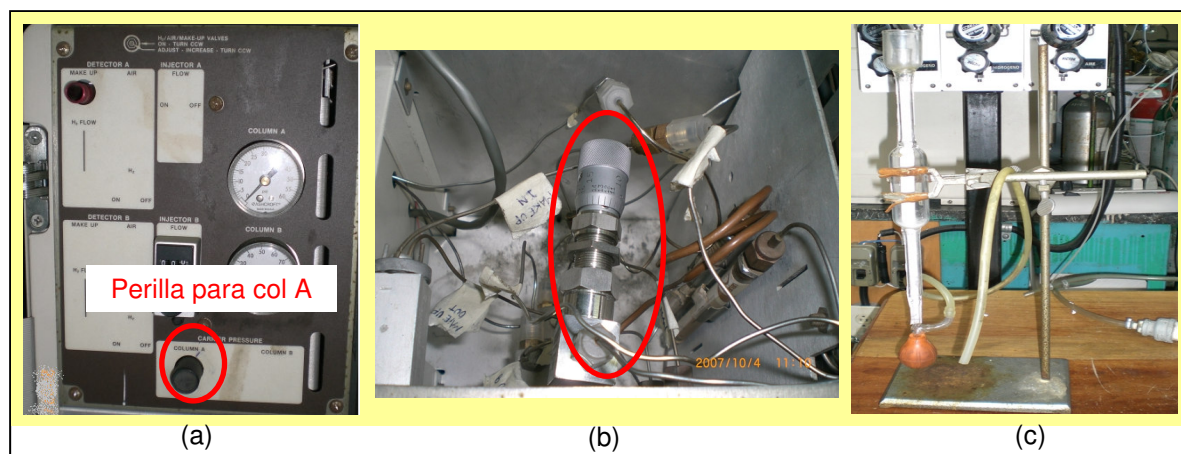


Figura N° C. 5. (a) Perilla para fijar el flujo en la columna A. (b) Válvula micrométrica. (c) Burbujómetro.

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 éste 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° C. 6, para ello fijarlo en **ON**.

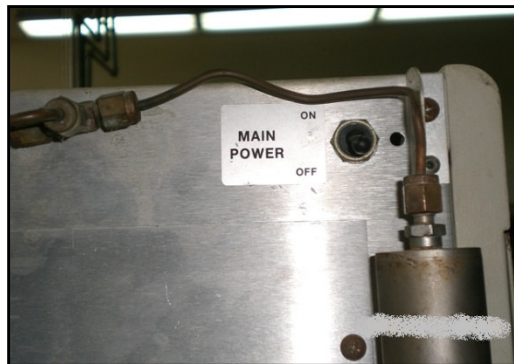


Figura N° C. 6. Suiche de encendido y apagado del cromatógrafo.

14. Verificar que encienda la pantalla del panel de control, Figura N° C. 7 (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° C. 7 (b).

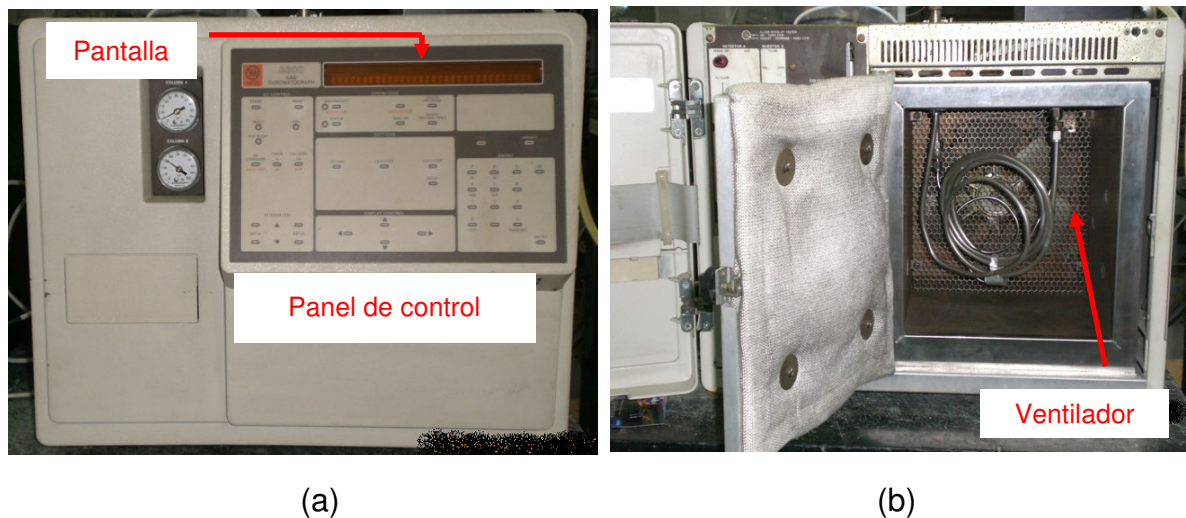


Figura N° C. 7. (a) Panel de Control del GC. (b) Ventilador del GC.

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 de la corrida, 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° C. 8.

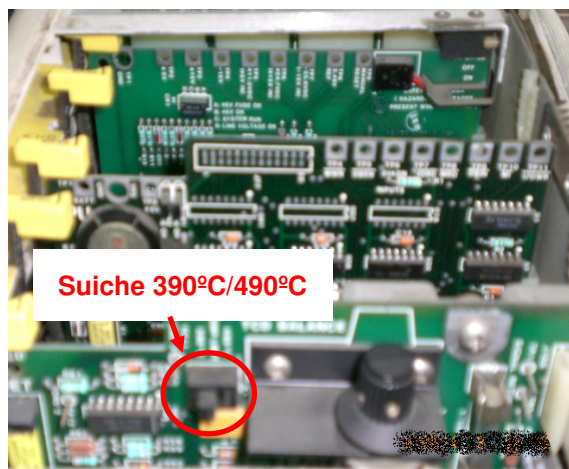


Figura N° C. 8. Suiche de la temperatura límite del filamento del TCD.

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**, éste 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 éste encendido.

26. Colocar la válvula de inyección en línea, Figura N° C. 9, en posición para cargar el loop (hacia la derecha) , en esta posición se deja pasar gas de reacción por el loop.



Figura N° C. 9. 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:
- 31.1. Presione **BUILD/ MODIFY**
 - 31.2. Presione **DETECTOR**
 - 31.3. 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:

Tabla N° C. 1. Condiciones de temperatura para cada unidad del GC fuera de reacción.

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 descrito en el paso 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 éste 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 éste 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 éste 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