

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

REFORMACIÓN COMBINADA DE METANO SOBRE CATALIZADORES PEROVSKITICOS MICROESTRUCTURADOS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. García López, Adriana Lucía
para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

REFORMACIÓN COMBINADA DE METANO SOBRE CATALIZADORES PEROVSKITICOS MICROESTRUCTURADOS

Tutor(es):

Dra. Mireya de Goldwasser

Ing. Francisco Yáñez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. García López, Adriana Lucía
para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2005

Caracas, Octubre, 2005

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 Adriana García López, titulado:


**“REFORMACIÓN COMBINADA DE METANO SOBRE CATALIZADORES
PEROVSKITICOS MICROESTRUCTURADOS”**

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



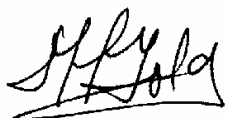
Prof. Egleé Pietri

Jurado




Prof. Samir Marzuka

Jurado



Prof. Mireya Goldwasser

Tutor Académico



Prof. Francisco Yáñez

Tutor Académico

DEDICATORIA

Principalmente a la Universidad Central de Venezuela.

Esencialmente a la Escuela de Ingeniería Química.

*Especialmente a mis padres Milena López y Luis García, a mis
abuelos Braulia, Vicenta, Pedro y Alejandro, y a mi madrina*

María Teresa Micarelli.

Necesariamente a Dios.

**La vida esta llena de piedras... pero solo tu decides si las usas
para tropezarte o para construir un futuro mejor.**

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a mi abuelita Braulia que está junto a el, aplaudiendo mis triunfos y ayudándome en mis tropiezos.

A mis Padres, ellos que realmente han sido y serán no solo mis padres, si no mis maestros, mi más grande tesoro y mi ejemplo a seguir. A ellos, que con amor, disciplina y un apoyo incondicional **siempre** están allí, dándome valor, coraje, ánimos y sobre todo las ganas de siempre dar el máximo no solo por ser reconocida, si no por la satisfacción que da ver hacia atrás y sentir que has hecho un buen trabajo. A mi mamá Carmen Milena López y a mi papá Luis García, mi más grande y sincero agradecimiento.

A Oscar Goncalves, no tengo palabras para describir lo que significas en mi vida. Espero tenerte a mi lado para poder darte las gracias cada día de mi vida, apoyándote y ayudándote como tu lo has hecho conmigo.

A mi hermana María Gabriela que me has ayudado en momentos difíciles y a mi sobrina Eliana quien con una sonrisa hace que todos los problemas encuentren solución y que el día más oscuro se transforme en el más resplandeciente.

A mi Familia (tías, tíos y primos), que siempre me ha apoyado y me ha dado la fuerza para luchar en los momentos más críticos, enseñándome que la unión de la familia es lo que en realidad hace la diferencia, en especial a mi tía Neyda López.

A mis panas Alejandro Bellorín (el sapo diablo), eres como un hermano, gracias bello formamos un equipo de trabajo arrechisimo, a Daniela (la bella) gracias amiga por todo, eres super especial y Mazaruny (nuny) muy pocas personas me entienden y me hablan tan claro como lo hacen ustedes.

===== **AGRADECIMIENTOS** =====

A mis hermanitas Maritsel, Ini y Karelys, ustedes son las mejores, gracias, gracias, gracias por todo, son incondicionales e irremplazables.

A los Profesores de la escuela de Ingeniería Química y de Ciencias especialmente a mis segundas madres Josefina y Maria Luisa, ustedes si son una inteligencia superior, las quiero mucho y toda mi formación también se las agradezco a ustedes.

Tutores Mireya Goldwasser , sinceramente me siento honrada y orgullosa de poder haber compartido y haber sido tutoriada por una profesional de tu calibre, cualquier agradecimiento se queda corto y Francisco Yáñez, muchísimas gracias no solo en esta tesis aprendi cosas de ti.

A FONACIT por el financiamiento a través del proyecto agenda petróleo N° 97003739 .

Al Centro de Microscopía de la Facultad de Ciencias.

Finalmente pido disculpas a las personas que no mencione y muchas gracias.

García, L. Adriana, L.

REFORMACIÓN COMBINADA DE METANO SOBRE CATALIZADORES PEROVSKITICOS MICROESTRUCTURADOS

Tutores Académicos: Dra. Mireya de Goldwasser, Ing. Francisco Yánez.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.

Escuela de Ingeniería Química. Año 2005, nº Pág. 157.

Palabras Claves: Reformación Combinada, Catalizadores, Perovskitas,
Estructuras, Ambiente.

Resumen:

En la actualidad 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 producción de diesel sintético a partir de gas natural (GTL). Una de las etapas más costosas de este proceso es la producción del gas de síntesis, debido a que requiere de grandes gastos energéticos. Con la finalidad de disminuir estos costos diversos investigadores han estudiado la posibilidad de emplear la reformación de metano con CO_2 y O_2 , para combinar reacciones endotérmicas y exotérmicas y así disminuir la cantidad de calor requerido y con ello los costos de producción. Los catalizadores estructurados permiten disminuir la caída de presión y al ser metálicos poseen una mayor capacidad conductora lo que permite un perfil de temperatura más homogéneo atenuando el efecto de los puntos calientes y puntos fríos que se presenta en las reacciones por separado.

En el presente trabajo, se sintetizaron sólidos tipo perovskita de La, Fe, Co en proporciones estequiométricas $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ por el método Sol-gel, posteriormente estos sólidos se depositaron sobre la superficie de una estructura metálica en forma de cono, para

finalmente probar tanto el catalizador en forma de polvo como el catalizador soportado sobre la estructura en la reacción de reformación combinada de metano con dióxido de carbono y oxígeno. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas tales como difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), área superficial y reducción a temperatura programada (TPR). Para todos los sólidos sintetizados se comprobó la formación de la fase perovskita mediante las técnicas de DRX e IR, con área superficial específica mayores de 2 m²/g. Se realizaron pruebas preliminares para determinar las condiciones óptimas de reacción con mayor conversión y mayor relación molar H₂/CO. Al comparar los catalizadores sintetizados se observa que el sólido LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃ con mayor contenido de Co y presentó la mayor actividad catalítica alcanzando una conversión de 88% y una relación molar H₂/CO de 1,57. Los sólidos estructurados presentaron un comportamiento catalítico similar a las perovskitas másicas. La incorporación de cerio no presenta un efecto marcado en el comportamiento catalítico del sólido. Ensayos sobre una estructura con morfología similar a la utilizada comercialmente, indican una mayor estabilidad del sólido LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃ en la reacción de reformación combinada de metano al igual que un incremento en la relación molar H₂/CO.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Introducción	17
Objetivos	19
Revisión Bibliográfica	20
1. Gas Natural	21
1.1. Proceso de producción de Diessel a partir de Gas natural (GTL).	26
2. Conversión de Metano	26
3. Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener gas de síntesis a través de la reformación de metano	27
Reformación con vapor de agua (RMV)	27
Oxidación parcial (OPM)	29
Reformación seca de metano con dióxido de carbono	30
Reformación combinada de metano con dióxido de carbono y oxígeno	32
4. Perovskitas	42
Estructura de la perovskita	43
Aspectos estequiométricos	44
Propiedades	47
Métodos de síntesis de las perovskitas	47
Método Sol- Gel	50
Clasificación	50
Técnica de gel carboxilato	51
Empleo de óxido de perovskita en la reformación combinada de metano	54
5. Soportes estructurados	59
Catalizadores sobre monolitos metálicos	60
Monolitos metálicos	62
Impregnación del sustrato metálico con el catalizador	62
Aleaciones ferríticas	63

Aluminio	63
Procedimiento Experimental	64
Fase I: Elaboración y tratamiento de los microestructurados	65
Fase II: Síntesis y recubrimiento	67
Fase III: Reacción	71
Pretratamiento de la perovskita	72
Reacción combinada de metano con dióxido de carbono y oxígeno	73
Método de análisis	74
Caracterización fisicoquímica de los sólidos preparados	74
Estudios catalíticos	79
Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades	80
Presentación y Discusión de resultados	86
1. Síntesis de los sólidos	87
2. Caracterización fisicoquímica	89
2.1. Infrarrojo	89
2.2. Difracción de rayos X	91
2.3. Área superficial	97
2.4. Reducción a temperatura programada	98
2.5. Microscopía óptica	103
2.6. Microscopía electrónica	106
3. Pruebas catalíticas	117
3.1. Pruebas preliminares	117
<i>Barrido de temperatura</i>	118
<i>Barrido de relación molar de metano y dióxido de carbono</i>	120
3.2. Evaluación de los catalizadores sintetizados en la reformación combinada de metano	126
3.3. Sustitución parcial con Ce	136
3.4. Estabilidad	140
3.5. Empleo de una estructura similar a un empaque comercial	142

3.6. Disminución del calor requerido	147
Conclusiones y Recomendaciones	149
Referencias Bibliográficas	153

LISTA DE TABLAS

Tabla N°1. Composición del Gas Natural en Diferentes Áreas de Venezuela	22
Tabla N° 2. Métodos de síntesis de perovskitas	49
Tabla N°3. Técnicas y métodos SOL-GEL	51
Tabla N°4. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos sintetizados.	90
Tabla N°5. Área superficial de los sólidos caracterizados	98
Tabla N°6. Temperaturas de reducción de las perovskitas de la serie La-Fe-Co y La-Ce-Fe-Co.	103
Tabla N°7. Efecto de la Temperatura	120
Tabla N°8. Relación molar metano dióxido de carbono en la alimentación	120
Tabla N°9. Comparación de los resultados experimentales con el esquema de reacción propuesto	124
Tabla N°10. Condiciones de reacción	126
Tabla N°11. Comparación deL catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ en polvo y sobre la estructura, a una temperatura de 800° C	133
Tabla N°12. Comparación de los catalizadores $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ en polvo y soportado sobre la estructura metálica.	135
Tabla N°13. Efecto de la sustitución parcial de cerio en el catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$.	138
Tabla N°14. Efecto de la sustitución parcial de cerio en el catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ a 800° C.	139
Tabla N°15. Comparación de los catalizadores en polvo, estructurado en forma de cono y con la estructura similar a un empaque comercial	146

LISTA DE FIGURAS

Figura N°1. Diagrama de bloque del proceso GTL	25
Figura N°2. Diagrama de flujo de un proceso típico de reformación de metano con vapor de agua.	28
Figura N°3. Efecto de la temperatura en la cantidad de carbón depositado.	38
Figura N°4. Estructura de la perovskita ideal cúbica ABO_3	43
Figura N°5. A) Unidad básica estructural. B) Coordinación del átomo "B". C) Conjunto de octaedros que rodean a "A". D) Grupo de unidades estructurales.	45
Figura N°6. Reacción de esterificación entre el ácido cítrico, etilenglicol y sales precursoras	52
Figura N°7. Estructura del cono.	66
Figura N°8. Microscopio Nikon Eclipse ME600 (EPI) con Cámara CCD.	67
Figura N°9. (a)Horno y sistema de reacción. (b) Cromatógrafo Perkin Elmer.	71
Figura N°10. Esquema de la unidad de reacción.	72
Figura N°11. Técnicas de caracterización a emplear en cada caso.	75
Figura N°12. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas frescas.	92
Figura N°13. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas $LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ fresca, reducida y después de reacción	94
Figura N°14. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas $LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ fresca reducida y después de reacción.	95
Figura N°15. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas $La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ fresca y reducida	96

Figura N°16. Curvas de intensidad vs temperatura, para diferentes sólidos, en el análisis de TPR	100
Figura N°16'. Curvas de intensidad vs temperatura, (a) perovskita de Co (b) perovskita de Fe.	101
Figura N°17. Fotografía con 10 X de aumento. a) Malla virgen, b) Malla tratada con ácido.	104
Figura N°18. Fotografías malla recubierta con perovskita $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. (a) y (b) Perovskita fresca o después de calcinación, (c) y (d) Perovskita reducción, (e) y (f) Perovskita después de reacción.	105
Figura N°19. Malla de acero inoxidable 316 empleada para elaborar los conos. (a) Malla virgen 200X, (b) Malla con tratamiento ácido 700X, (c) Malla con tratamiento ácido y tratamiento térmico 650X, (d) Aumento de (c) 3500X.	107
Figura N°20. Malla recubierta con sólido tipo perovskita. (a) Malla previamente tratada con ácido, (b) Malla previamente tratada con ácido y temperatura.	109
Figura N°21. Perovskita fresca. 2000X	110
Figura N°22. Perovskita reducida. (a) 700X, (b) 500X, (c) 2500X, (d) aumento de (c).	111
Figura N°23. Perovskita después de reacción. (a) 1500X (b) aumento de (a), (c) 400X, (d) 1500X	112
Figura N°24. Perovskita fresca soportada sobre la malla. (a) 500X, (b)3000X, (c)500X , (d)500X.	114
Figura N°25. Perovskita reducida soportada sobre la malla. (a)300X, (b)3000X, (c)3000X , (d)6000X	115
Figura N°26. Perovskita después de reacción soportada sobre la malla	116
Figura N°27. Variación de la conversión de metano con la temperatura de reacción.	118
Figura N°28. Variación de la conversión de metano, dióxido de carbono y relación molar hidrógeno-monóxido de carbono, con la variación de la relación molar metano dióxido de carbono	121

Figura N°29. Variación de la selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono, con la variación de la relación molar metano dióxido de carbono.	121
Figura N°30. Variación de la conversión de metano con el tiempo	127
Figura N°31. Variación de la conversión de dióxido de carbono con el tiempo	127
Figura N°32. Variación de la selectividad con el tiempo, (a) hacia hidrógeno, (b) hacia monóxido de carbono	129
Figura N°33. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono con el tiempo	130
Figura N°34. Variación de la selectividad hacia hidrógeno y monóxido con el tiempo.	131
Figura N°35. Variación de la conversión de metano y selectividad hacia H ₂ y CO, del catalizador en polvo y el estructurado; con el tiempo.	134
Figura N°36. Variación de la selectividad hacia hidrógeno y monóxido con el tiempo.	134
Figura N°37. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono y la relación molar H ₂ /CO; con el tiempo a 850° C.	136
Figura N°38. Variación de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono; con el tiempo a 850° C.	137
Figura N°39. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono y la relación molar H ₂ /CH ₄ ; con el tiempo a 850° C.	141
Figura N°40. Variación de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono; con el tiempo a 850° C.	141
Figura N°41. Estructuras en forma de cilindros corrugados. (a) Cilindro recto (b) Cilindro recto vista transversal, (c) cilindro inclinado.	
Figura N°42. Estructura en forma de discos corrugados (a) disco (b) vista transversal del disco.	143
Figura N°43. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono; con el tiempo a 850° C.	144

Figura N°44. Variación de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono; con el tiempo a 850° C. **145**

INTRODUCCIÓN

Dada la evolución de los procesos industriales, entre los requisitos indispensables para ser exitoso, trabajar bajo doctrinas de calidad y mejoramiento continuo, se encuentra el desarrollo de tecnologías que sean amigables al ambiente. Por esto 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 encuentra entre los diez países con mayores reservas de gas natural en el mundo, razón por la cual, se ha visto en la necesidad de promover proyectos de investigación que permitan desarrollar procesos efectivos para el aprovechamiento óptimo de los productos derivados de este gas, entre los cuales se encuentra el gas de síntesis. 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 el proceso de reformación de metano, empleando catalizadores a base de óxidos de Perovskitas. Gracias a las investigaciones realizadas se han podido desarrollar catalizadores que aumentan la actividad catalítica de la reformación de gas natural, desarrollar estructuras metálicas para emplearla como soportes de dichos catalizadores y evaluar las diferentes vías de reformación de gas natural para la obtención de gas de síntesis. Obteniéndose así diferentes propuestas para incrementar la conversión, la selectividad hacia el producto deseado y disminuir costos tanto en la síntesis del catalizador como gastos energéticos requeridos por la reacción.

Este trabajo especial pretende acoplar las diferentes propuestas y planteamientos de las investigaciones anteriormente mencionadas y tiene como objetivo principal la evaluación de la actividad catalítica y la selectividad de las perovskitas $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_y\text{Ce}_{1-y}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$. Tanto en forma de polvo

como soportado en un microestructurado metálico con forma de cono para llevar a cabo la reacción combinada de metano con O_2 y CO_2 , con la finalidad de plantear un proceso mejorado para la producción de gas de síntesis.

OBJETIVOS

General:

Evaluación de la perovskita de Lantano, Hierro y Cobalto, soportada en un microestructurado en forma de cono, en la reacción de reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 para la producción de gas de síntesis.

Específicos:

-Comparar la actividad catalítica del catalizador en polvo y el catalizador soportado en la estructura, en la reformación combinada de metano.

-Determinar la relación molar óptima $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ para disminuir la cantidad de calor requerida por la reacción.

-Determinar el efecto de la sustitución parcial en la posición A de la perovskita, de Lantano (La) por Cerio (Ce), en la reacción.

Revisión Bibliográfica

1. Gas Natural^[1]

Es una mezcla gaseosa de hidrocarburos parafínicos con pequeñas cantidades de gases inorgánicos. En la naturaleza se encuentra ubicado en yacimientos, estos pueden ser de cuatro tipos: yacimientos de petróleo, en donde el gas natural se encuentra disuelto en cantidades que dependen de las condiciones del mismo; yacimientos de gas petróleo que tienen las mismas características del anterior sin embargo este gas generalmente se emplea para conservar la producción de crudo; yacimientos de condensado, en donde los hidrocarburos se encuentran en estado gaseoso pero muy cerca de la presión de rocío por lo que pueden existir pequeñas cantidades de líquido y yacimientos de gas donde los hidrocarburos se encuentran en su fase gaseosa. El gas producido en las tres primeras categorías se denomina *gas asociado* por su afiliación con hidrocarburos líquidos, y el gas de la cuarta categoría se identifica como *gas no asociado o gas libre*, sus partes líquidas son insignificantes.

Venezuela está catalogada como el país líder en reservas gasíferas en Latinoamérica y octava en el mundo. Siendo Rusia la primera potencia, seguida de Qatar, Irán, Estados Unidos, Corea, Arabia Saudita y Argelia. Los yacimientos venezolanos están distribuidos en cuatro provincias geológicas: Maracaibo-Falcón, Barinas-Apure, Oriental y Margarita.^[2]

La composición y propiedades del gas natural varían según las diferentes áreas donde esté localizado, siendo el metano componente principal. 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

(%VOLUMEN)		Occidente	Guárico	Oriente	Oriente	Costa Afuera
Componente		(Asociado)	(Libre)	(Libre)	(Asociado)	(Libre)
CH ₄	Metano	73,1	83,5	76,9	75,1	90,5
C ₂ H ₆	Etano	11	0,6	5,8	8	5
C ₃ H ₈	Propano	6	0,1	2,5	4,6	2,2
C ₄ H ₁₀	i-Butano	1,1		0,5	0,9	0,4
C ₄ H ₁₀	n-Butano	1,9	0,1	0,6	1,1	0,7
C ₅ H ₁₂	i-Pentano	0,6		0,3	0,3	0,3
C ₅ H ₁₂	n-Pentano	0,5		0,2	0,3	0,2
C ₆ H ₁₄	Hexano	0,5		0,2	0,2	0,2
C ₇ H ₁₆	Heptano	0,4		0,4	0,2	0,2
CO ₂	Dióxido de					
	Carbono	4,4	15,6	12,5	9,2	0,2
N ₂	Nitrógeno					
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

La mayor relación hidrógeno / carbono en la composición del gas natural, en comparación con la de otros combustibles fósiles, hace que en su combustión se emita menos CO₂ por unidad de energía producida. La combustión del gas natural, compuesto principalmente por metano (CH₄), produce un 25% menos de CO₂ que los productos petrolíferos y un 40% menos de CO₂ que la combustión del carbón por unidad de energía producida. Se atribuye al CO₂ el 65% de la influencia de la actividad humana en el efecto invernadero, y al CH₄ el 19% de dicha influencia.^[3]

Actualmente la capacidad de producción de gas natural en Venezuela es de 6 millardos 53 millones de pies cúbicos diarios y una producción promedio de 274 millones de pie cúbicos diarios. De esta producción 25% es destinado a la inyección de gas en pozos petroleros para la recuperación de crudos, 19% se

utiliza para generar el H₂ empleado en el proceso de desulfuración para mejorar la calidad de los derivados del petróleo y también como combustible en la generación de vapor y electricidad; 11% se utiliza en la extracción de líquidos del gas natural para utilizarlos como combustibles y materia prima en la obtención de etileno y propileno; el 45% restante se comercializa en el mercado interno como gas metano, el cual es utilizado para generar la electricidad empleada en la fabricación de diversos productos como el hierro, aluminio, cemento, papel, cartón, etc^[2].

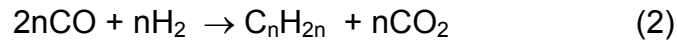
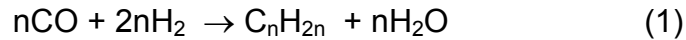
El gas natural también es aprovechado como combustible de uso doméstico, comercial, automotor y para efectos del presente Trabajo Especial de Grado como la materia prima para lograr la producción de gas de síntesis a partir de la reformación combinada del metano con dióxido de carbono y oxígeno, lo que permite la obtención de productos de mayor valor agregado tales como diesel, alcoholes, olefinas, etc.

Uno de los pasos críticos en el aprovechamiento del gas natural es el transporte del mismo, hasta hace poco habían solo dos formas prácticas de transportar gas natural: hacerlo circular a través de un gasoducto en estado gaseoso o enfriarlo y transportarlo como gas natural licuado (GNL); es por ello que se plantea una nueva alternativa, donde se transforma químicamente el gas natural en productos líquidos de combustión limpia, que pueden ser fácilmente despachados al mercado, esta se denomina conversión de gas a líquidos o GTL por sus siglas en inglés "Gas To Liquid".

1.1. Proceso de producción de Diesel a partir de Gas natural (GTL).

El proceso GTL, en el que una reacción química convierte gas natural en productos de hidrocarburos no es nada nuevo. Los primeros reportes acerca de esta reacción fueron realizados por los franceses Sabatier y Senderens en el año

1902, sin embargo esta tecnología no fue aplicada hasta el año 1923 donde, debido a sanciones económicas impuestas a Alemania después de la primera guerra mundial, se desarrolla un proceso para sintetizar petróleo líquido proveniente de los abundantes recursos de carbón en el país, denominado “síntesis Fischer-Tröpsch” en honor a sus creadores Franz Fischer y Hans Tröpsch. En esta publicación se describían las condiciones para producir predominantemente hidrocarburos superiores. La síntesis se realizaba a presión atmosférica y a una temperatura menor a la de formación del metano solo. Las reacciones fueron análogas a las observadas por Sabatier^[3]:



La transformación de gas en líquidos utilizando el método Fischer-Tröpsch es un proceso de pasos múltiples, con gran consumo de energía, que separa las moléculas de gas natural, predominantemente metano y las vuelve a juntar para dar lugar a moléculas más larga. Como primer paso el oxígeno separado del aire es inyectado al reactor con metano para dar origen al gas de síntesis compuesto por hidrógeno y monóxido de carbono. En un segundo paso estos gases pasan a un reactor Fischer-Tröpsch donde los catalizadores ayudan a reformar los gases en moléculas de hidrocarburos de cadena larga. Estos son cargados a una unidad de craqueo y fraccionados para producir diesel u otros combustibles líquidos como naftas o ceras, tal como se muestra en la figura N°1 .

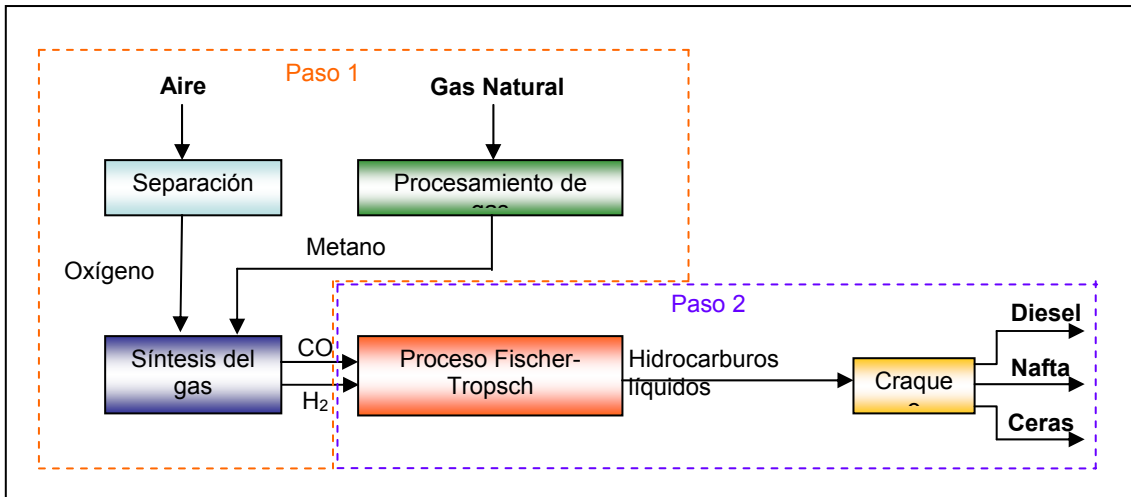


Figura N° 1 . Diagrama de bloque del proceso GTL.

El proceso de craqueo emplea calor y presión para descomponer los hidrocarburos de cadena larga y producir hidrocarburos más livianos. El diesel obtenido por este método es comúnmente denominado diesel sintético y entre las ventajas que lo diferencian del diesel obtenido a partir de la destilación del crudo, se destaca el hecho de poseer un contenido de óxido de azufre, óxido de nitrógeno y 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.

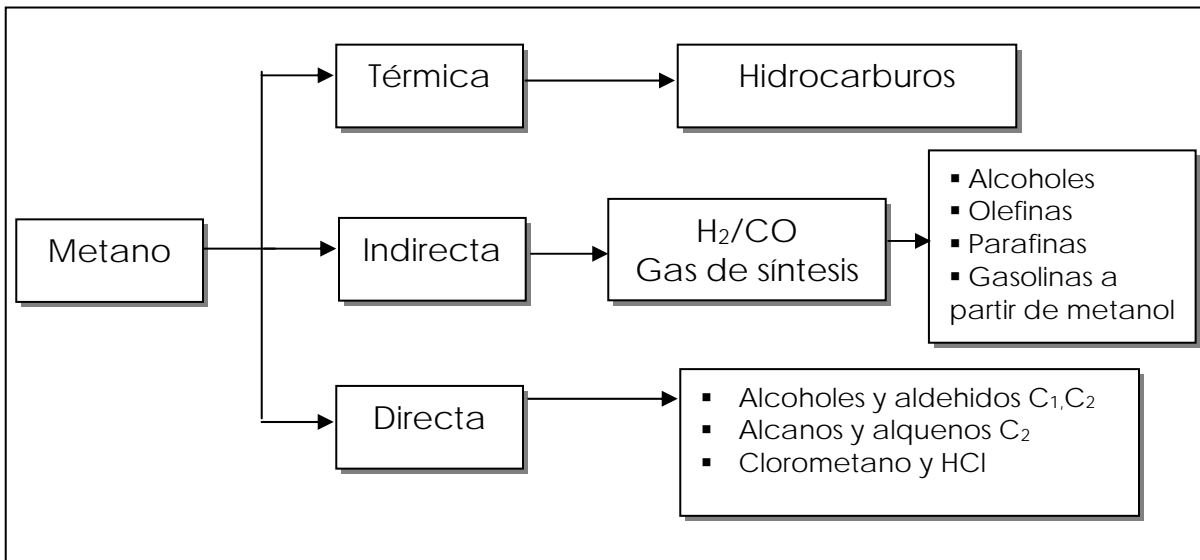
Como se mencionó anteriormente este proceso emplea un gran consumo de energía por lo que aunque es una alternativa más rentable, no la hace económica. Y estudios económicos del proceso revelan que el primer paso es decir, la producción de gas de síntesis a partir de gas natural representa aproximadamente el 60 % del costo total del proceso^[4]. Es por ello que una reducción en los costos en esta área será muy significativo para la rentabilidad del proceso, esto aunado a que según estudios de LNG Center^[4], 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.

En la actualidad existen plantas que emplean este proceso, ubicadas en Sudáfrica la cual es líder mundial en producción de combustibles a partir de carbon y gas natural y Malasia a partir de gas natural; y plantas de demostración ubicadas en Estados unidos^[4].

2. Conversión de Metano^[5]

Existen tres rutas convencionales para la conversión de metano, como se pueden apreciar en el siguiente esquema

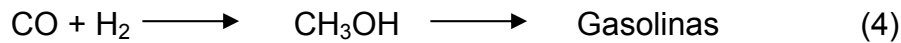


Esquema N°1. Esquema de las diferentes vías de conversión de metano

La vía de conversión de metano de interés para la presente investigación es la Conversión indirecta, que incluye los procesos catalíticos para la obtención de gas de síntesis, Sin embargo otras vías han sido estudiadas^{[6][7]}.

En general los procesos de conversión indirecta de metano, lo conforman aquellos que obtienen inicialmente gas de síntesis. El gas de síntesis es transformado

luego en productos de mayor valor agregado a través de procesos específicos como: la síntesis de Fischer Tröpsch (ecuación 3), la cual es utilizada para la obtención de alcoholes, olefinas y parafinas y el proceso Metanol a Gasolinas (ecuación 4), en el cual a partir de gas de síntesis se obtiene metanol utilizando catalizadores soportados de Cu/ZnO y posteriormente gasolinas utilizando zeolitas ZSM – 5^[8]. Se ha estimado que aproximadamente, en estos procesos industriales, de un 60 – 70% del costo de dichos procesos esta asociado con la producción del gas de síntesis. Sin embargo, la reducción de estos costos puede tener una gran influencia en su rentabilidad.

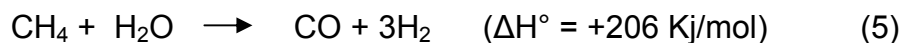


3. Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener gas de síntesis a través de la reformación de metano

Las principales reacciones que involucra la producción de gas de síntesis a partir del gas natural son:

➤ **Reformación con Vapor de Agua (RMV)^[9]**

La reformación con vapor de agua es uno de los procesos más estudiados y uno de los pocos aplicado a nivel industrial. Su primer desarrollo fue en 1926^[10] y su reacción principal es la que se presenta a continuación:



El tradicional proceso de reformación con vapor de agua consiste en un conjunto de etapas que van desde la alimentación de los gases de entrada, precalentamiento y pre tratamiento de los mismos, reformación a gas de síntesis y remoción del CO₂ producido. Un diagrama de flujo de este proceso es mostrado en la figura 2. El gas natural reacciona en un primer reformador con el vapor sobre un catalizador de níquel soportado, para producir gas de síntesis según la reacción

(5). El gas reformado se genera a 927°C y a presiones de 15 – 30 bar. Para evitar la deposición de carbón, se emplea un exceso de vapor de agua en la entrada, con una relación de moles H₂O/CH₄ 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. Aquí, la mezcla es equilibrada sobre un catalizador de níquel localizado por debajo de la zona de oxidación. Para la producción de hidrógeno para la síntesis de amoníaco (H₂/N₂), el monóxido de carbono del efluente reformado es convertido en hidrógeno adicional en convertidores a altas y bajas temperaturas. Dependiendo del uso, en un reactor de desplazamiento de gas de agua se ajusta la relación H₂/CO de acuerdo a la siguiente ecuación:

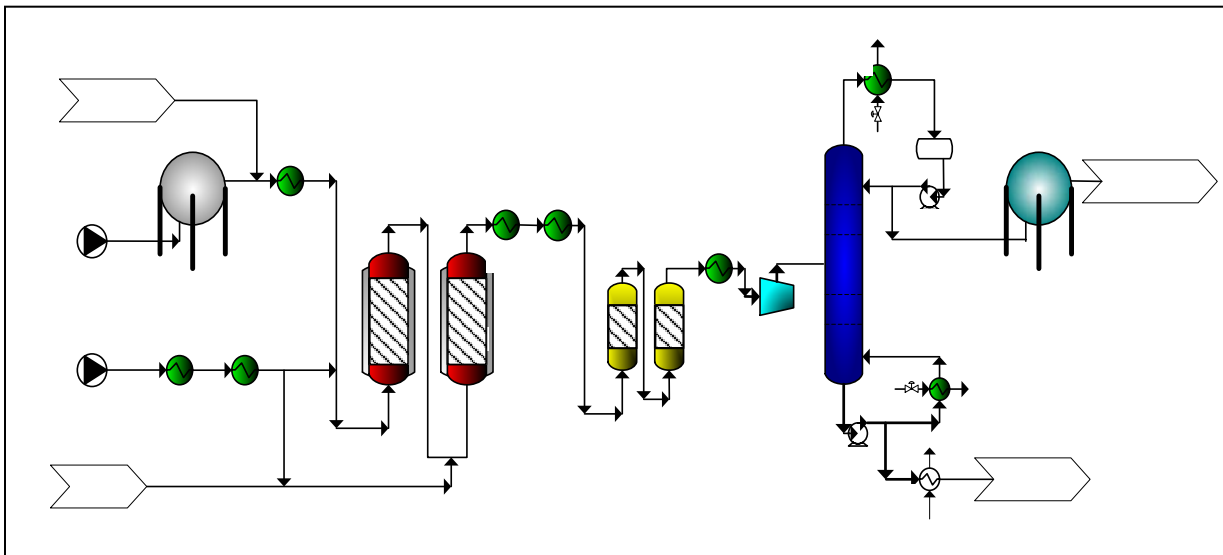
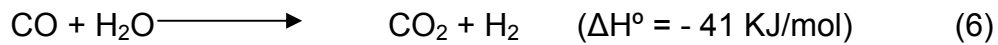


Figura N°2 .Diagrama de flujo de un proceso típico de Reformación de Metano con Vapor de Agua^[7].

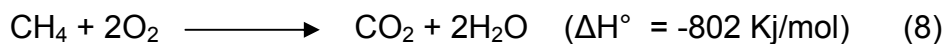
La reformación de metano con vapor permite obtener hidrógeno con una pureza del 95-98%, siendo la impureza predominante el CH₄.

A pesar de que la reacción de RMV, ha sido bien establecido 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 costoso.

➤ **Oxidación parcial (OPM)^[9]**



En los recientes años la producción de hidrógeno y gas de síntesis se ha movido desde la RMV hacia la oxidación parcial de CH₄. De acuerdo con la ecuación (7), este proceso da una relación molar H₂/CO igual a 2, requerida para la síntesis de metanol o para la síntesis Fischer-Tröpsch. Sin embargo, la selectividad hacia CO e H₂ se ven modificadas debido a la formación de agua y dióxido de carbono, producto de la combustión completa del metano, la cual es mucho más exotérmica que la ecuación (7).



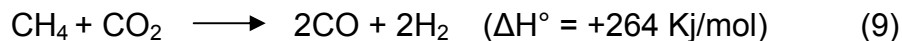
Puesto que la reacción de OPM es exotérmica, un proceso basado en ésta podría ser mucho más eficiente en energía que el RMV. Además, la reacción de OPM es también mucho más rápida que la reacción de reformación, sugiriendo un proceso en una sola etapa para la producción de gas de síntesis, utilizándose un reactor de menor tamaño y aumentando la productividad. Esta podría ser, entonces, una alternativa más atractiva que el RMV.

La reacción de oxidación directa no se ha desarrollado a escala industrial y esto dificulta los estudios debido a que involucra co-alimentación de mezclas de CH_4 y O_2 que deben estar por debajo de los límites de inflamabilidad e incluso de las condiciones explosivas. Además, “hot spots” o puntos calientes localizados se forman usualmente, pudiendo dañar irreversiblemente la actividad del catalizador. 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 CO e H_2 y producir principalmente CO_2 y H_2O . Por otro lado, la reacción en fase gaseosa en una atmósfera altamente reducida puede promover la deposición del carbón sobre la superficie del catalizador. No obstante soluciones diferentes tienen que ser aplicadas en las patentes OPM; incluyendo co-alimentación de pequeñas cantidades de agua y diseños de reactores o catalizadores.

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.

➤ **Reformación seca de metano con dióxido de Carbono**

La cinética específica de esta reacción fue estudiada por Bodrov y Apel'baun^[11] 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. Este proceso se puede describir mediante la siguiente ecuación:



Esta reacción se hace interesante debido a la relación $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ en el producto gaseoso. La reformación del gas natural con CO_2 no sólo es importante en la industria para la producción de CO e H_2 , sino por el atractivo interés del consumo de CO_2 . Además, el dióxido de carbono como co-reactante en la Reformación de Metano, constituye una fuente abundante y de bajo costo que no requiere, para su obtención, grandes inversiones económicas. Por otro lado, estudios más recientes^{[8][12]} han confirmado, que el reemplazo de vapor de agua por CO_2 en la reacción de reformación, no tiene influencia significativa sobre el mecanismo, cuando se utiliza el mismo catalizador, por ejemplo Níquel soportado.

La reformación de metano con CO_2 ha sido intensamente estudiada, ya que este proceso presenta varias ventajas sobre la reformación de metano con vapor de agua. El reemplazo del agua por el dióxido de carbono resulta en una disminución de la relación H_2/CO , como ya se dijo, haciéndola más atractiva para el proceso Fischer-Tröpsch y la síntesis de metanol o amoníaco.

Recientemente, este proceso ha llamado la atención desde el punto de vista ambientalista, ya que la emisión de metano y dióxido de carbono a la atmósfera causa un calentamiento global por el llamado efecto invernadero y estos gases dañinos pueden simultáneamente ser convertidos en el útil gas de síntesis.

Níquel o metales nobles son reportados para ser activos como catalizadores para esta reacción. Sin embargo esta reacción es frecuentemente acompañada por la formación de carbón, especialmente sobre catalizadores de níquel, causando la desactivación de los mismos^[9]. La adición de un metal alcalino o alcalinotérreo dopando al níquel, el uso de soportes con ciertas características o el desarrollo de catalizadores de níquel altamente dispersados, tienen que ser considerados como mejores metodologías para la minimización de la deposición de carbón sobre el catalizador^[13].

Es bien conocido que catalizadores bimetálicos pueden muchas veces exhibir actividad superior, mejor selectividad y mayor resistencia a la desactivación que el correspondiente monometálico. En recientes investigaciones^[13] se ha reportado que la adición de Ru o Pd a Ni/SiO₂ tiene una fuerte influencia sobre la actuación catalítica hacia la reformación de metano con CO₂.

Existen a su vez procesos que combinan las reacciones (5), (7) y (9) con el fin de disminuir o eliminar la cantidad de calor que hay que suplir durante la reacción, tales como:

- **Reformación combinada con CO₂ y O₂ (Combina las reacciones (7) y (9)).**

En principio se conocía como reformación auto térmica de metano a la combinación de la oxidación parcial no catalítica (proceso térmico) con la reformación con vapor, desarrollada por Haldor Topsoe a finales de 1950 con el objetivo de realizar la reformación en un solo reactor^[8]. Sin embargo, con el tiempo se han tratado de diseñar procesos que combinen de manera simultánea la reacción de reformación con vapor y/o CO₂ (reacciones 5 y 9, respectivamente,) las cuales son endotérmicas, con la reacción de oxidación parcial (ecuación 7) la cual es exotérmica, con el interés de operar de una manera más eficiente desde el punto de vista energético, con pequeños (o sin) requerimientos de energía externa.

Recientemente mayores esfuerzos se han concentrado en la reformación con CO₂, la oxidación parcial y la oxidación parcial combinada con la reformación con CO₂ y/o H₂O.

La reacción combinada posee numerosas ventajas^[14]:

Primero, por acoplamiento de la reacción exotérmica de oxidación parcial con la reacción endotérmica de reformación, la conversión de metano a gas de síntesis puede ser operada de una manera más segura que la oxidación parcial y con mayor eficiencia en energía que el proceso de reformación.^[15]

Segundo, cambiando la composición de la alimentación se puede controlar la relación de productos H₂/CO y así la selectividad a varios productos en la síntesis Fischer-Tröpsch.

Finalmente, se puede convenientemente usar aquellas reservas de gas natural que contienen substanciales cantidades de CO₂.

Los catalizadores utilizados en este tipo de reacción, son convencionalmente catalizadores de metales soportados usualmente preparados vía reducción del metal de los óxidos precursores. En contraste, en un número de recientes contribuciones^[15], el metal es inicialmente insertado en una estructura bien definida, la cual es más difícil de reducir que el óxido del metal. Pirocloros de rutenio como LnRuO₇ (Ln=Pr, Sm, Eu, Gd, etc); perovskitas como LaMO₃^{[7][16][17]} (M=Ni, Co, Ru, Rh), LaFe_xCo_{1-x}O₃^[18] y soluciones sólidas como NiO-MgO^[19] y CoO-MgO^[20] constituyen este tipo de estructuras y han sido usadas como precursores de catalizadores para la conversión de metano a gas de síntesis vía reacción combinada. A continuación se presenta un breve resumen de investigaciones que han trabajado con la reformación combinada de metano.

Ruckenstein y col^[20] emplearon catalizadores de óxido de Níquel y magnesio para la reformación combinada, comparándolos con los óxidos soportados en sílice y alumina; Obteniendo una mayor actividad y estabilidad para los primeros. De igual forma evaluaron diferentes rangos de relaciones de flujo de CH₄/O₂ y CH₄/CO₂, en donde se concluyó que a medida que la relación O₂/CO₂ se incrementa aumenta la conversión de metano y la conversión de CO₂ alcanza un

máximo. Por ende la adición de CO_2 a la oxidación parcial puede controlar el comportamiento térmico de la reacción.

Choudhary y col.^[21] realizaron experimentos evaluando la reacción combinada de metano; donde se varió la relación CH_4/O_2 y CH_4/CO_2 durante la reacción y observaron que al incrementarse la relación CH_4/O_2 o disminuir la relación CH_4/CO_2 (manteniendo la relación $\text{CH}_4/(\text{O}_2+0,5\text{CO}_2)$ constante), la conversión de metano decrece en una pequeña magnitud mientras que la de CO_2 aumenta apreciablemente y la selectividad hacia H_2 , relación H_2/CO y calor neto producido, disminuyen marcadamente. La disminución de la selectividad de H_2 puede deberse a la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua que ocurre simultáneamente con la conversión oxidativa y reformación con CO_2 .

J Qiangshan y col^[15], estudiaron la conversión y selectividad de la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , empleando catalizadores de Ni/BaO-SiO en reactores de lecho fluidizado. Estos evaluaron parámetros tales como la adición de BaO a Ni/SiO₂ temperatura de reducción, velocidad espacial, temperatura de la reacción y la relación de gas, entre las conclusiones principales del trabajo se encuentran las siguientes: el catalizador que dio los mejores resultados fue el que contenía mayor cantidad de BaO ya que promueve la estabilidad térmica y la resistencia a la deposición de carbón. A partir de la reacción evaluada se puede obtener gas de síntesis con una relación H_2/CO entre 1 y 2, la cual incrementa con el aumento de la proporción O_2/CO_2 . En cuanto a la temperatura de reacción se determinó que temperaturas más altas favorecen la producción de H_2 y CO y bajas temperaturas favorecen la combustión de CH_4 , finalmente recomiendan el uso de reactores de lecho fluidizado para llevar a cabo este tipo de reacción ya que puede ser llevada a cabo de una manera más segura y eficiente en cuanto a energía.

K Tomishige y col^[22] investigaron la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 con Ni, Pt soportado en alumina y una sustitución parcial de Pt en el

catalizador de Ni. Entre los resultados más relevantes de su investigación se encuentra el hecho de que en el catalizador de Pt y el de Ni con una sustitución parcial de Pt, se pueden solapar las reacciones de combustión y reformado haciendo que el calor que desprende la primera fuese empleado por la segunda, por lo que es posible alcanzar una reacción termoneutra manipulando las proporciones $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2$. Por otro lado se observó poco o nada de coquificación en el proceso combinado. Al comparar la reformación con CO_2 y la combinada con diferentes catalizadores, se reportaron conversiones de CH_4 y relaciones H_2/CO mayores para el caso combinado.

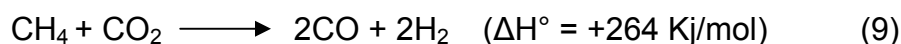
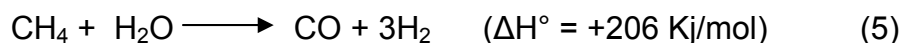
Mecanismos Involucrados en la Reacción de Reformación Autotérmica de Metano.^[16]

En general, la mayoría de los autores sólo proponen mecanismos para las reacciones de reformación y oxidación parcial por separado y luego extrapolan sus resultados hacia la Reformación Autotérmica.

Los mecanismos propuestos tanto para la reformación de metano con CO_2 , como la reformación combinada con CO_2 y O_2 , dependen de diversos factores, entre los cuales se encuentran las condiciones de reacción (temperatura, velocidad espacial, presiones parciales) y la naturaleza de los catalizadores empleados (del metal y/o soporte).

Entre los mecanismos de reacción propuestos para la conversión catalítica de metano con oxígeno a gas de síntesis, tenemos el “*Mecanismo de Reacción de Combustión y Reformado (RCR)*”. El mecanismo RCR, fue propuesto por primera vez por Pette y col^[23], después de observar que la temperatura en el frente del lecho del catalizador era mucho más alta que la temperatura del horno, y esto era seguido por una caída drástica en la parte interna del lecho del catalizador. Este perfil de temperatura refleja la ocurrencia inicial de una reacción exotérmica de combustión (reacciones 7 y 8) para dar óxidos de carbono y agua, la cual es

seguida por el reformado endotérmico (reacciones 5 y 9) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (reacción 6) para dar el gas de síntesis. La ventaja que ofrece este mecanismo es que el exceso de calor liberado en las primeras reacciones es aprovechado para que ocurran las posteriores.



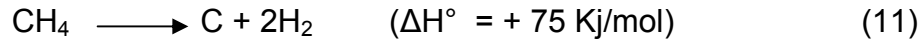
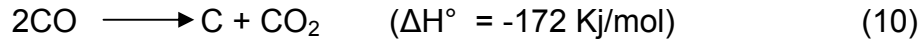
Reacciones Colaterales en la Reformación Combinada de Metano.^[16]

En la reformación combinada de metano pueden ocurrir una serie de reacciones colaterales en menor o mayor proporción, dependiendo principalmente de las condiciones de reacción, como lo son: temperatura, naturaleza del catalizador, etc. Estas reacciones son importantes ya que ellas pueden afectar las conversiones y selectividades hacia los productos.

Las principales reacciones colaterales encontradas son:

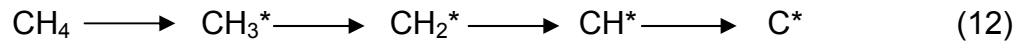
➤ *Formación de carbón:*

La deposición de carbón tiene lugar por medio de la reacción de Boudouard^[24] (10) y por el craqueo de metano según (11):



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. Además, la deposición de carbón y el degrado del catalizador puede causar la parcial o total obstrucción de las tuberías del reformador.

Un mecanismo para la formación de carbón vía metano fue propuesto por Ceyer y col.^[9], utilizando catalizadores de níquel. Una molécula de metano es adsorbida disociativamente sobre la superficie del níquel para dar subsecuentemente especies adsorbidas del tipo CH_3^* , CH_2^* , CH^* y C^* , según:



Estudios realizados muestran que la cantidad de carbón depositado depende de la temperatura de operación.^{[25][26]} Se ha observado que a medida que aumenta la temperatura, la descomposición directa del metano es la principal ruta de formación de carbón, ya que a pesar de que la molécula de metano es muy estable ésta sufre craqueo en fase homogénea y ésta acción se acentúa a altas temperaturas. Por otro lado, la reacción de Boudouard, está favorecida sólo a bajas temperaturas. Esta dependencia se describe bastante bien en la Figura N°3.

Así mismo, algunos investigadores han estudiado este problema en busca de alternativas para disminuir la formación de carbón a altas temperaturas^[23]. En tal sentido, Zhu y col.^[27], están tratando de desarrollar 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.

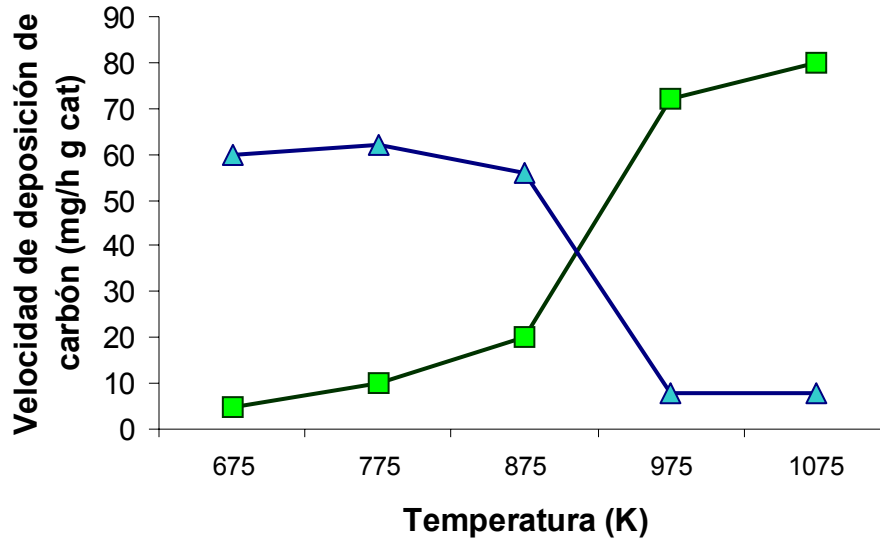


Figura N°3. Efecto de la temperatura en la cantidad de carbón depositado a partir de (□) CH₄; (Δ) CO.

Recientemente^{[28][29]}, se ha encontrado que la adición de CO₂ a la Reacción de Oxidación Parcial previene la desactivación de los catalizadores por formación de carbón sobre su superficie. Esto se explica sobre la base de la reacción inversa de Boudouard:



Es importante destacar que esta reacción es probablemente la responsable de la alta selectividad y baja relación H₂/CO obtenida en la Reformación Autotérmica de Metano^{[30][31]}

Pietri y col^[17] 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.

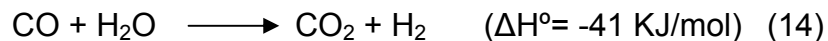
Lobo y Col.^[30], encontraron que la velocidad de formación de carbón es mucho más baja sobre los metales nobles que sobre níquel, lo cual es atribuido a una disolución menor del carbón sobre esos metales. Vernon y col^[32], utilizaron catalizadores de metales nobles soportados, reportando bajos contenidos de carbón depositado.

Dissanayake y col.^[33], emplearon catalizadores de Ni (25%) soportado sobre Al_2O_3 para la oxidación parcial de metano y obtuvieron una conversión de metano mayor de 80% y un 95% de selectividad hacia CO con bajo contenido de carbón para una relación CH_4/O_2 de 1.78.

Los investigadores **Jin R. y Col.**^[34], trabajaron con la misma reacción y el mismo catalizador pero con un contenido de níquel del 8% obtuvieron 90% de conversión de metano y 100% conversión de oxígeno, utilizando una relación de CH_4/O_2 de 2.0, reportando igualmente un bajo contenido de carbón depositado.

➤ *Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua (WGSR):*

La reacción de desplazamiento de gas de agua es una reacción reversible en la que el monóxido de carbono producido en la reformación del metano, puede reaccionar con vapor de agua para producir dióxido de carbono e hidrógeno (ecuación 12). Dependiendo de la temperatura y del catalizador empleado, el equilibrio de esta reacción puede desplazarse hacia la formación de CO_2 e H_2 o vapor de agua y CO. A bajas temperaturas, alrededor de los 300°C , la formación de CO_2 e H_2 se ve favorecida, mientras que a temperaturas mayores, tiene lugar la formación de vapor de agua y CO.



Catalizadores Empleados en la Reacción de Reformación Combinada de Metano.

Debido a que son bastante recientes los estudios en donde se combinan la reacción de oxidación parcial con la reformación de metano con CO_2 , no existe gran variedad de catalizadores probados en esta reacción. Sin embargo, existen algunas contribuciones que emplearon en su mayoría, catalizadores de metales, generalmente del grupo VIII de la tabla periódica (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir), soportados sobre óxidos tales como: Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , CaO , NiO . De igual forma se han óxidos dobles o ternarios tipo Perovskita (ABO_3 , AA'BB'O_3)^[35].

Choudhary y Col.^[36], utilizaron óxidos tipos perovskitas como LaNiO_3 en la reacción simultánea de oxidación parcial y reformación con CO_2 para estudiar la influencia de la parcial o total sustitución de La por Sr o Ca y el Ni por Co. Obtuvieron que la perovskita LaNiO_3 mostró alta actividad y selectividad hacia la reacción simultánea. Estos investigadores, concluyen que las perovskitas con sustitución parcial del La por Sr o Ca o con sustitución parcial o total del Ni por Co, mostraron inferior desempeño en los procesos catalíticos. El mismo autor en 1998^[21], estudio la reformación simultánea con vapor y CO_2 en presencia o ausencia de O_2 sobre el catalizador NiO/MgO/SA-5205 . Este catalizador mostró alta actividad y selectividad en la reacción de conversión de metano a pequeños tiempos de contacto. La relación de productos H_2/CO mostró una fuerte dependencia con la composición de la alimentación. En la reformación con CO_2 y O_2 , los resultados mostraron que la selectividad hacia CO es del 100% con una conversión de CO_2 positiva (a 800°C) para cualquier relación de reactantes.

Por otro lado, **Ruckenstein y Wang**^[28] utilizando catalizadores de cobalto soportados: Co/MgO , Co/CaO y Co/SiO_2 , encontraron que sólo el Co/MgO demostró alta eficiencia y estabilidad catalítica. Estos investigadores obtuvieron

rendimientos del 94-95% en H₂ y CO a velocidades espaciales tan altas como 105 l.g⁻¹.h⁻¹ con una relación de alimentación de CH₄/CO₂/O₂ = 4/2/1. Wang y Ruckenstein^[14] además, investigaron el efecto del precursor catalítico sobre la actividad del catalizador Co/γ-Al₂O₃. La estructura, reducibilidad y actividad del catalizador como una función de la temperatura de calcinación (T_c), fue investigada. Por estudios de difracción de rayos X (DRX) encontraron que dependiendo de la T_c, se pueden identificar uno, dos y hasta tres compuestos de cobalto; Co₃O₄, Co₂AlO₄ y CoAl₂O₄, y que la reducibilidad del catalizador decrece con la temperatura de calcinación. Sin embargo, no hubo un significativo efecto de T_c en el desempeño catalítico. Estos investigadores concluyen que el Co/γ-Al₂O₃(500°C) y el Co/ γ-Al₂O₃(1000°C) son los catalizadores que demostraron mejores y más estables actividades para la oxidación parcial de metano y para la reacción combinada con CO₂ y O₂, ambas a 900°C. Sin embargo, éstas son de inestable actividad hacia la reformación con CO₂.

En un estudio reciente **Mo y col.**^[24] estudiaron los catalizadores Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃, Pt/CoO_x/Al₂O₃, CoAl₂O₄/Al₂O₃, CoO_x/Al₂O₃ para la reacción combinada. Sus resultados indicaron que el Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ era el catalizador más efectivo y los resultados de DRX indicaron que las especies Pt estaban bien dispersadas sobre el Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃. La alta dispersión, además, estaba relacionada con la presencia del CoAl₂O₄ formado durante la calcinación antes de la adición del Pt. Basados en estos resultados, los autores determinaron que aparentemente el Pt⁰ con alta dispersión y el Co⁰ resultante de la forma reducida del CoAl₂O₄, son responsables de la alta actividad del catalizador Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃.

Liu, Xiong y col.^[29], estudiaron el efecto de LiLaNiO/γ-Al₂O₃ sobre la Reformación Autotérmica del Metano, encontrando que durante las 100h de corrida a 850°C, el lecho de catalizador presenta un perfil de temperatura variable y una disminución considerable de los puntos calientes comparado con la oxidación parcial. Adicionalmente el catalizador evaluado presenta una buena estabilidad térmica,

una excelente resistencia a la deposición de carbón, así como alta conversión de metano.

Ruckenstein y Wang en sus trabajos^[14] encontraron cierta correlación entre la cantidad de carbón depositado y el área superficial del soporte. Reportan que el orden decreciente de carbón depositado para los soportes es el siguiente: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$.

A pesar de que existen números estudios que han enfocado sus esfuerzos a tratar de explicar por qué la combinación metal - soporte afectan el desempeño catalítico en la reacción de reformación de metano con CO_2 o con vapor y en la reacción de oxidación parcial, la reformación combinada ha sido poco estudiada. Sin embargo, estudios recientes de **Licon**^[37] y **Goldwasser y col**^[18] investigaron la reformación autotérmica utilizando óxidos mixtos tipos perovskitas y obtuvieron excelentes selectividades hacia H_2 y CO . Los óxidos mixtos tipo Perovskita se hacen, entonces, atractivos para este trabajo, entre otras razones por que presentan una alta estabilidad, tanto química como térmica y además, hidrotérmica. Requisitos éstos de gran importancia para las reacciones de reformación u oxidación, ya que las mismas requieren de condiciones de reacción extremas. En tal sentido, en el presente trabajo de investigación se empleará este tipo de sólidos como precursores catalíticos en la reacción de Reformación Autotérmica del Metano.

4. Perovskitas

La perovskita es el nombre dado a un mineral de composición CaTiO_3 al que el mineralogista ruso Lev Aleksevich Von Perovski le dio su nombre. La perovskita es el ejemplo más simple de una estructura que contiene dos cationes diferentes que tienen por formula general ABX_3 , donde la posición A puede estar ocupada por iones alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras, mientras que la posición B puede estar ocupada por un metal de transición. En el caso de que X sea un oxígeno se

obtienen los óxidos tipos perovskita. 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 puede ser controladas de forma significativa.^[38]

4.1. Estructura de la Perovskita.

La estructura ideal de la Perovskita es cúbica (figura N°4 y N°5), esta es descrita generalmente de la siguiente manera:

- A es el catión más grande, generalmente es un metal de la serie lantánida, un metal alcalino o alcalinotérreo.
- B es el catión más pequeño por lo general es un metal de transición.
- X es el anión. Este puede ser oxígeno, fluor y en pocos casos cloro, bromo, yodo, azufre o hidrógeno.

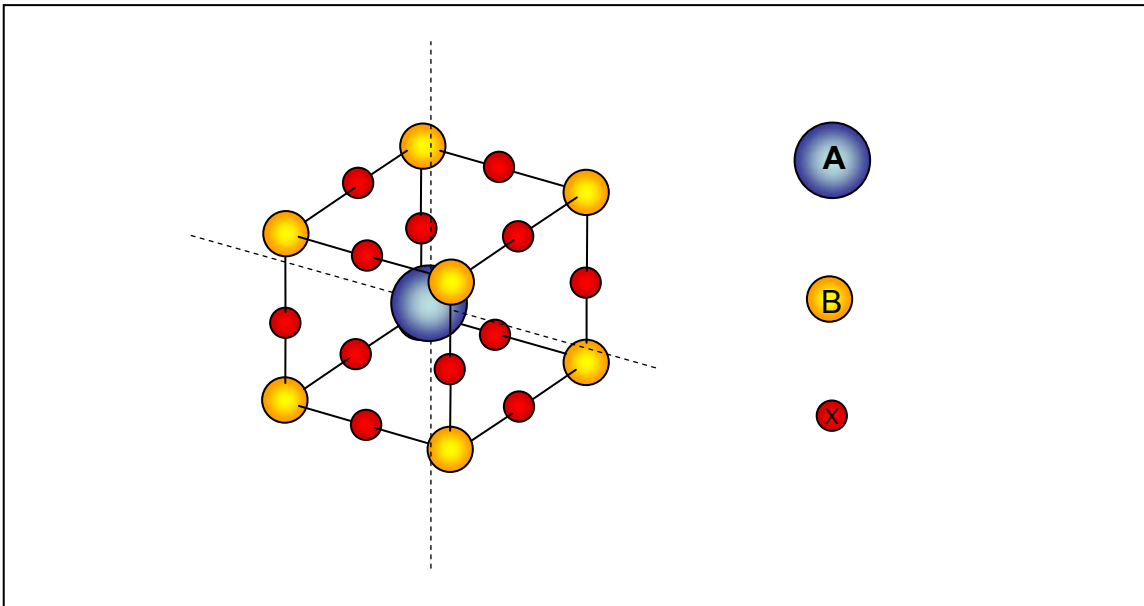
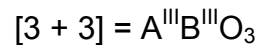
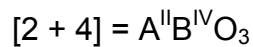
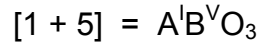


Figura N° 4. Estructura de la perovskita ideal cúbica ABO₃. Centrada en A.

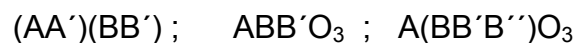
4.2. Aspectos estequiométricos:^[16]

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

Para sistemas de óxidos ABO_3 puede establecerse la siguiente clasificación basado en el cumplimiento del principio de neutralidad:



Esta clasificación cubre un amplio rango de compuestos, aproximadamente 300 de cada uno. No obstante, un gran número de otras posibilidades surge cuando consideramos estructuras con mezclas de cationes, de acuerdo a los siguientes tipos:



Estas estructuras permiten inferir que se pueden sintetizar perovskitas con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de algunos de sus cationes por otro de radio similar. El radio iónico de los cationes A y B representa un papel muy importante en la sustitución parcial de los mismos, ya que al sustituir A por A' 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.

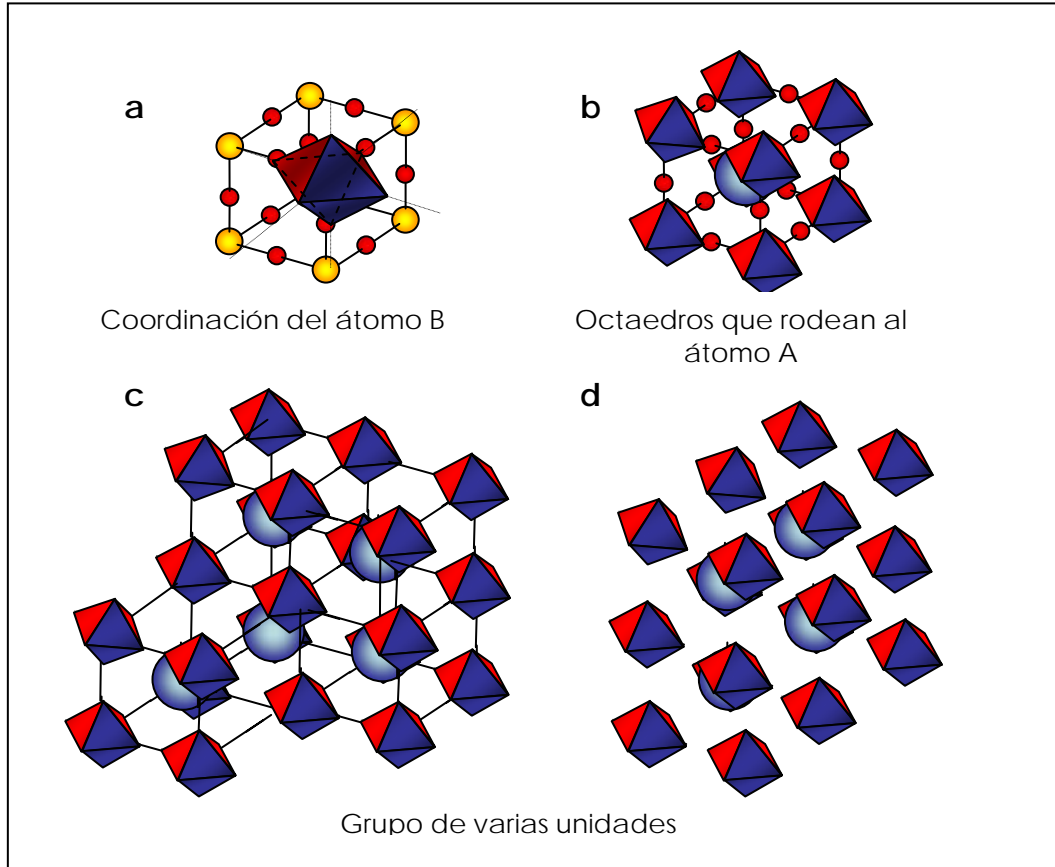


Figura N°5. : a) Unidad básica estructural. b) Coordinación del átomo “B”. c) Conjunto de octaedros que rodean a “A”. d) Grupo de unidades estructurales.

La actividad catalítica que presentan los óxidos tipo perovskita, puede atribuirse fundamentalmente a los defectos estructurales que estos materiales poseen. Estos defectos son ocasionados por la presencia de vacancias iónicas dentro de la estructura y estos pueden ser originados por: deficiencia catiónica de los sitios A y B o por deficiencia aniónica debido a la pérdida de átomos de oxígeno en la estructura. Con respecto al primer caso, de deficiencia catiónica, la actividad catalítica de una perovskita puede ser modificada por la sustitución de un ion metálico de transición en el interior de la estructura, originando así un sólido que no cumple con los aspectos estequiométricos de las perovskitas. La sustitución parcial de un sitio A por otro catión A' para dar $A_{1-x}A'_xBO_3$, puede afectar

fuertemente la actividad del sólido resultante, debido a la estabilidad de los estados de oxidación que se generan en el componente B y a la formación simultánea de defectos estructurales.

Por otro lado, el defecto estructural basado en la deficiencia aniónica, es el más comúnmente encontrado en las Perovskitas. Los iones B pueden perder uno o más ligandos de oxígeno, que pueden adquirir cierta movilidad dentro de la red cristalina del sólido. Esta pérdida puede ocasionar cambios electrónicos que conforman orbitales coordinativamente insaturados o sitios geométrica y electrónicamente disponibles para la quimisorción de reactantes en forma gaseosa y para la transferencia de cargas, generada por cambios de estados de oxidación de las especies catiónicas participantes. Esta transferencia electrónica confiere ciertas propiedades dieléctricas y conductoras a estos sólidos en cuestión^[35]. Un ejemplo de deficiencia aniónica se puede apreciar cuando al considerar teóricamente un sólido de fórmula $AB_{0.2}B'_{0.8}O_3$, se encuentra que experimentalmente su fórmula real es $AB_{0.2}B'_{0.8}O_{2.75}$.

El efecto de los sitios A y B en las perovskitas, ha sido estudiado con el fin de determinar cuál de las dos posiciones es la responsable de la actividad catalítica que poseen estos sólidos. Entre los principales trabajos referentes al tema se encuentra el realizado por Misono y col.^[39]. Los anteriores aseguran que los iones en la posición A son catalíticamente inactivos y la actividad catalítica se debe a los iones ubicados en la posición B de la estructura. Se considera que el ion Lantánido en el sitio A de una estructura tipo perovskita es el responsable de la resistencia térmica que poseen estos materiales^[39]. Sin embargo, en otras investigaciones^[26] se ha reportado que la sustitución en el sitio A influye de manera directa e indirecta en la actividad catalítica, además, se presume que los iones ubicados en esta posición son los responsables de la selectividad.

Goldwasser y col^[40] al trabajar con perovskitas $Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ (Ln=La, Sm, Nd) en la reformación seca de metano, reportan que la sustitución en el sitio A de la estructura perovskítica causa fuertes cambios en la estabilidad y la selectividad

del catalizador, al contrario de una sustitución parcial en la posición B de la misma la cual afecta la conversión de metano y dióxido de carbono.

4.3. Propiedades

Los óxidos tipo perovskita exhiben muchas propiedades que los hacen atractivos para su uso, no solo como precursores catalíticos en las reacciones de reformación de metano sino también para la oxidación de CO, reacciones entre CO y NO^[41], etc. Entre estas propiedades tenemos:

- ✓ Aproximadamente el 90% de los elementos metálicos de la tabla periódica, son estables cuando presentan 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.
- ✓ Tienen alta resistencia térmica. Pueden ser calcinados a muy altas temperaturas sin perder sus propiedades. Además, poseen alta resistencia mecánica.
- ✓ Se utilizan como precursores para obtener catalizadores de metales soportados. Reducciones de estos sólidos se llevan a cabo con la finalidad de producir una alta dispersión del metal en posición B sobre un soporte constituido por el óxido del metal en posición A.

4.4. Métodos de síntesis de perovskitas

En la actualidad existen una gran variedad de métodos, algunos de ellos muy conocidos para la síntesis de materiales sólidos. Todos ellos pueden ser aplicados para la preparación de materiales cerámicos, entre los cuales se encuentran los óxidos tipo perovskita. Las rutas de preparación de las perovskitas influyen significativamente en las propiedades químicas y físicas del producto resultante,

ya que controlan no sólo la estructura final, sino la morfología, el tamaño de grano y el área superficial de la perovskita obtenida.

El método utilizado en este trabajo especial de grado, es el método Sol-Gel, ya que por medio de diversos estudios^{[3][7][16]}, se ha encontrado que mediante esta metodología se pueden obtener sólidos con mejores propiedades. En la tabla N°2 se muestra de manera resumida los métodos utilizados para la preparación de perovskitas:

Tabla N° 2. Métodos de síntesis de perovskitas^[7]

Métodos		Metodología	Características principales
Convencionales	Cerámico	Se Mezclan 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. Se repite nuevamente los pasos de pulverización, compactación y calentamiento tres veces con la finalidad de una mezcla homogénea	Presenta inconvenientes en cuanto a la divergencia en la distribución del tamaño de grano, poca homogeneidad y la necesidad de emplear altas temperatura para la calcinación
	Co-Precipitación	Se precipita la perovskita de la mezcla de soluciones acuosas de nitratos de los precursores metálicos con una solución acuosa de carbonato de sodio. Se lava el precipitado con agua, se filtra y posteriormente se hace el tratamiento térmico de calcinación.	Es una de las metodologías más sencillas y requiere las menores temperaturas de calcinación. Si embargo resulta difícil proporcionar una buena distribución catiónica y presenta problemas de homogeneidad del grano
No Convencionales	Complejos Orgánicos Heteronucleares	Se prepara una solución acuosa del precursor metálico A y una solución acomplejante, se añade el precursor B en forma sólida. Se añaden gotas de acetona a la solución para precipitar el complejo. Este se lava, se seca con aire y se somete a calcinación	Se obtienen perovskitas con grandes área superficiales, alta homogeneidad y buen control de la estequiometría. No se requieren elevadas temperaturas de calcinación.
	Precursores amorfos	El precursor líquido se congela con nitrógeno líquido, se seca en un equipo que opera a bajas presiones llamado freezy-dryer hasta convertirlo en un polvo muy fino. Finalmente se somete a un tratamiento de calcinación	Se obtienen perovskitas con alta homogeneidad y buena estequiometría sin necesidad de temperaturas elevadas de calcinación.
	Acomplejamiento SOL-GEL	En el proceso sol-gel, se prepara un material coloidal con los precursores metálicos y mediante agitación continua se forma un gel, este se somete a tratamiento térmico y se obtiene la perovskita. Dependiendo de la naturaleza del precursor utilizado en la formación del gel, existen varios métodos que serán explicados más adelante.	Se obtiene gran homogeneidad y pureza del sólido, resistentes a altas temperaturas, área superficiales ligeramemnte superiores a las obtenidas por otros métodos convencionales y efectividad para sintetizar óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría.

4.4.1 Método Sol-Gel

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^[42].

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.

El reciente auge del método Sol-Gel en la preparación de los catalizadores se debe a las múltiples ventajas que ofrece con relación a los sólidos sintetizados por métodos convencionales. Entre éstas tenemos las siguientes:

- ✓ Composición homogénea y elevada pureza del sólido tanto a nivel macroscópico como microscópico.
- ✓ Resistencia a altas temperaturas.
- ✓ Áreas superficiales ligeramente superiores a las obtenidas por métodos convencionales.
- ✓ Amplia variedad de precursores.
- ✓ Efectividad para sintetizar óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría.

4.4.1.1 Clasificación ^[9]

Dentro del proceso Sol-Gel, existen dos técnicas principales para la preparación de materiales cerámicos que dependen de la naturaleza del material utilizado.

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 se presenta un esquema que resume las diferentes técnicas y métodos

Tabla N°3 Técnicas y métodos SOL-GEL [9] [9]

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 ₂ O) 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 hidroxicarboxílico (Acido cítrico y etilenglicol, este también es llamado autocombustión, Citratos o precursores poliméricos)

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

- **Técnica de gel carboxilato**^[44]

Esta técnica fue investigada inicialmente por Pechini^[45] 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 6.

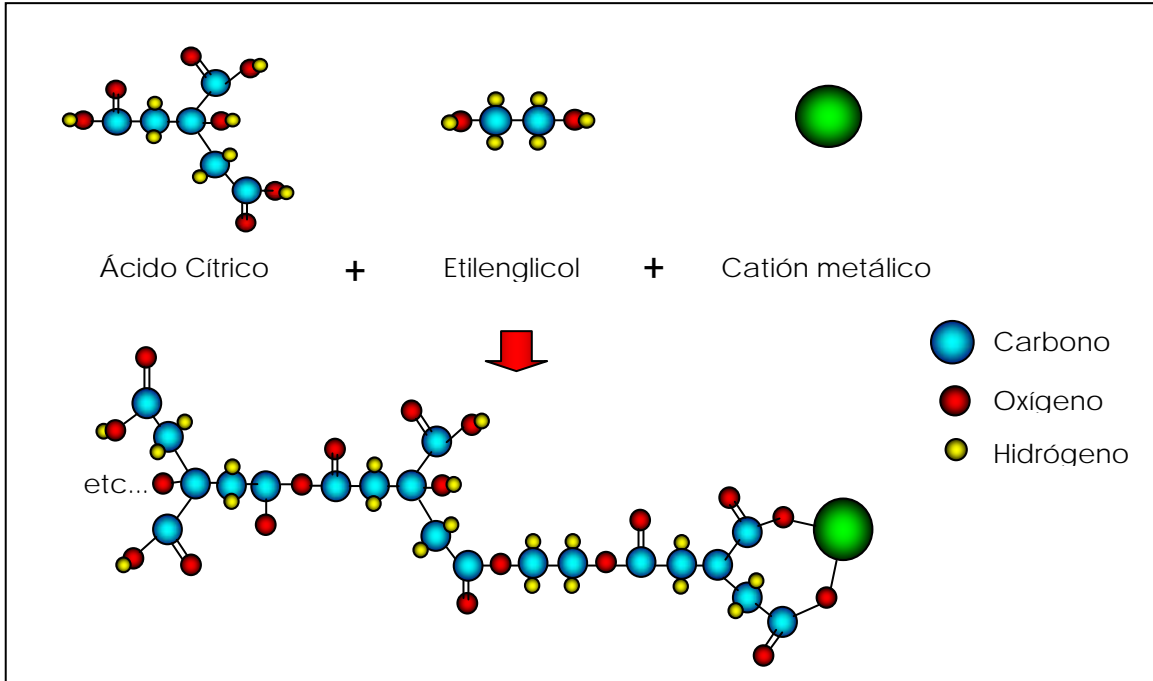


Figura N°6. Reacción de esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol.

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, este 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

deber también a la estructura del complejo y más importante aún al método de síntesis y viscosidad de la solución.

En complejos formados utilizando ácido cítrico como agente quelante y el metal, éste permite la formación de puentes entre dos centros metálicos a través del ligando α -hidroxil, generando de esta manera complejos planares con ligandos no unidos o acomplejados. Estos ligandos carboxílicos o grupos carboxílicos en los complejos ácido cítrico-metal, pueden a su vez formar puentes iónicos con centros metálicos de otros complejos. Esta reacción o entrecruzamiento de los complejos planares previene la precipitación de los complejos metálicos dentro del gel. Es por ello que el ácido cítrico es el ácido α -hidroxicarboxílico comúnmente utilizado en este proceso, ya que los geles formados son estables a la hidrólisis y se unen ionicamente 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 esta 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.

4.5. Empleo de Óxidos Tipo Perovskita en la Reformación Autotérmica de Metano

V.R. Choudhary y col.^[36] en el año 1996, estudiaron la conversión oxidativa del metano simultáneamente con la reformación con CO₂ y vapor de agua sobre la

perovskita LaNiO_3 , para obtener gas de síntesis a altas velocidades espaciales. Los resultados obtenidos demostraron la producción de un gas de síntesis con una relación de H_2/CO de casi 2, con alta conversión del metano (>90%) y casi 100% de selectividad hacia CO e H_2 . Además, por esta vía lograron disminuir los costos de energía dando lugar así a un aprovechamiento de la misma.

Más recientemente, el grupo de trabajo, **Licón y col.**^[37] trabajaron con 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 . Encontraron que bajo las mejores condiciones de reacción (700 °C y $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 2/2/1) todos los óxidos tipo perovskita empleados mostraron una alta actividad y selectividad hacia CO e H_2 , así como gran estabilidad durante la reacción. Además, este 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 La.

En investigaciones más recientes, **M, Goldwasser y col.**^[18] publicaron los resultados obtenidos al evaluar la sustitución parcial del cobalto por hierro en la reformación combinada; obteniendo los mejores resultados con la perovskita $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ que 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.

Adicionalmente se han estado realizando investigaciones sustituyendo la posición A de la perovskitas, en donde se ha encontrado que el Ce por si mismo no es un buen catalizador para el metano, pero puede aumentar drásticamente la actividad catalítica si se incorpora parcialmente en el catalizador, por lo tanto basándose en la propiedad que tiene el cerio de almacenar y donar oxígeno, comportándose como una especie de buffer de oxígeno **Castro, Aurelio y col.**^[46] evaluaron la sustitución parcial de Ce en sólidos tipo perovskita $La_{1-x}Ce_xNi_yM_{1-y}O_3$ M= Ni, Fe, en la reformación seca y la reformación combinada de metano, obteniendo que la serie cobalto níquel presento mejores resultados que la serie hierro níquel y que la sustitución de Lantano por Cerio promueve la actividad catalítica sin embargo, no presenta conversiones proporcionales a la cantidad de Ce añadida, si no que presenta un máximo en la fracción 0.3 moles de Ce para ambas series.

Wang y col.^[46] estudiaron el efecto del soporte de Pt/ZrO₂ y Pt/Ce_{0.14}Zr_{0.86}O₂ en la oxidación parcial y la reformación combinada, en donde concluye que el soporte sustituido parcialmente con Cerio mejora la actividad catalítica, la selectividad y la estabilidad.

A pesar de no encontrarse numerosos trabajos en donde utilicen las perovskitas como precursores catalíticos para la reformación combinada de metano, principalmente por el hecho de que esta reacción apenas recientemente esta siendo estudiada, las perovskitas han sido ampliamente utilizadas en la reacción de oxidación parcial y reformación de metano con CO₂ y H₂O separadamente.

A. Barrios y col.^[46], prepararon una serie de catalizadores basados en níquel y rutenio impregnados sobre el óxido tipo perovskita de LaMnO₃. La actividad de estos sólidos se estudió en la reacción de Reformación de Metano con CO₂ para producir gas de síntesis.

La perovskita LaMnO_3 , no mostró ninguna actividad para la formación de gas de síntesis en las condiciones estudiadas. Para la serie de catalizadores de rutenio y níquel preparados se observó que las selectividades dependían del contenido metálico, siendo los sólidos más selectivos: 1% Ru y 10% Ni. Para ambas series las condiciones estacionarias de reacción se alcanzaron rápidamente, permaneciendo constantes por más de 10 horas. Los efectos causados por los aumentos en la temperatura de reacción, utilizando el catalizador de (1%) Ru/ LaMnO_3 , indicaron un incremento en las conversiones de CH_4 y CO_2 , hasta alcanzar un máximo de 56% y 60% respectivamente a 650°C . Para todas las temperaturas estudiadas, en el caso del rutenio, se observó que la conversión de metano es consistentemente menor que la de CO_2 , sugiriendo este hecho la presencia de reacciones colaterales, específicamente, la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua y la reacción de Boudouard en la que se forma carbón.

Alifanti M. y Col ^[49] . estudiaron el efecto que causa sustituir lantano por cerio en la estructura de la perovskita LaMnO_3 en la combustión de metano y obtuvieron lo siguiente; la sustitución de lantano por cerio afecta significativamente las propiedades fisicoquímicas de los sólidos. Esto disminuye la velocidad de formación de la fase perovskítica, aumentando el área específica superficial. Además da un efecto de estabilidad termodinámica y modifica las características de desorción de oxígeno. La sustitución da como resultado una alta actividad para el catalizador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ cuando $x = 0.1$ y calcinado a 973 K durante 5 h, mientras que a valores altos de x disminuye la actividad.

Provendier y Col. ^[49] estudiaron la estabilización del catalizador de níquel activo en la oxidación parcial de metano por la adición de hierro, utilizando la serie de perovskitas $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Encontraron que estos sistemas precursores poseen una alta eficiencia catalítica para esta reacción. Además, que la estabilización del catalizador activo aumenta con el incremento de la cantidad de hierro en el catalizador debido a que estos sistemas permiten el control de la

reversible migración del níquel de la estructura a la superficie. La mejor perovskita mixta en la oxidación parcial fue $\text{LaNi}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$.

Hayakawa T. y col.^[51] emplearon dos metodologías diferentes para preparar una serie de catalizadores de níquel soportados sobre óxidos tipo perovskita y probaron su actividad en la reacción de Reformación de Metano con CO_2 para la producción de gas de síntesis a 850°C . Los métodos de síntesis utilizados fueron: el método de cristalización en fase sólida (spc) y el método de impregnación (imp). De acuerdo con el primer método se obtuvieron los catalizadores, como; spc-Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, spc-Ni/ BaTiO_3 . Por el segundo método se obtuvieron los catalizadores: imp-Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, imp-Ni/ BaTiO_3 . Estos autores no encontraron diferencias significativas en las actividades de los catalizadores preparados por diferentes métodos. En tal sentido sometieron a éstos a las mismas condiciones de reacción durante un período de 30 horas, estudiando la influencia ejercida por la velocidad espacial sobre la conversión de CO_2 , obteniendo así el siguiente orden de actividad: spc-Ni/ BaTiO_3 > spc-Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ > imp-Ni/ $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ > imp-Ni/ BaTiO_3 . Con estos resultados, estos investigadores lograron demostrar la influencia ejercida por el método de preparación, caracterizando así, la cristalización en fase sólida, como un método de preparación bastante efectivo para esta reacción.

Los mismos autores utilizaron perovskitas basadas en óxidos de titanio con cromo, hierro, cobalto o níquel, preparada por el método de los citratos en la oxidación parcial de metano. Los catalizadores que contenían cobalto o níquel mostraron altas actividades para la producción de gas de síntesis. Sin embargo, el catalizador que contenía níquel era fácilmente reducido a níquel metálico. En el caso del catalizador que contenía cobalto se requirió un pretratamiento con metano para obtener alta actividad.

Åse Slagtern y Col.^[52] llevaron a cabo la Oxidación Parcial de Metano a gas de síntesis sobre perovskitas de fórmula La-M-O, con M = Co, Cr, Ni, Rh. El mejor

sistema, La-Rh-O, produjo 95% de conversión con 98% de selectividad hacia CO aún después de 120 horas de reacción a 800°C. El catalizador comienza a desactivarse después de casi 17 horas, probablemente debido a la formación de carbón. La perovskita La-(Ni,Rh)-O fue la que mostró mejor estabilidad comparada con la perovskita La-Ni-O. Con la perovskita La-Co-O se obtuvieron bajas conversiones de metano durante las primeras 30 horas de prueba. No obstante, después de las 30 horas la conversión de metano se incrementó de 25% a 89%. Para el caso de la perovskita La-Cr-O, ésta produjo principalmente CO₂, con tan sólo 2.3% de rendimiento hacía CO después de 40 horas de prueba.

5. Soportes estructurados

Convencionalmente se han utilizado para la catálisis heterogénea los lechos catalíticos fijos formados por partículas de catalizador (cordierita, principalmente), presentando en su uso, efectos contrapuestos de las variables del proceso sobre parámetros de fundamental importancia como lo son la caída de presión y las limitaciones difusionales. A pesar de su amplio uso, estos dispositivos poseen limitaciones relacionadas con el espesor mínimo de pared para una correcta extrusión, su fragilidad y la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, que unido al modelo de flujo en canales longitudinales, origina una mala homogeneidad térmica radial. Existe una relación entre las variables que reducen las limitaciones difusionales, como son mayor velocidad del fluido y reducción del tamaño de partícula del catalizador, con el aumento de la caída de presión en el lecho. Esto significa que existen límites para la optimización de ambos efectos dado su relación directa^[53].

Además de la relación mencionada anteriormente, la eficacia del catalizador tiene notable incidencia en estos procesos, dado que la alta velocidad de los flujos a tratar, afectados por las caídas de presión, necesitan de alta eficacia por parte de los catalizadores utilizados.

Estos defectos pueden ser solventados si se diferencian las funciones físicas de las catalíticas por medio de la utilización de soportes estructurados. Los soportes estructurados se pueden definir como *“estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de cargas y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador”*^[53].

En la actualidad los soportes estructurados más utilizados son los denominados estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes.

Propiedades de los monolitos^[54]:

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

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

5.1.Catalizador sobre monolitos metálicos^[53]

Entre los elementos que conforman los dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos se encuentran: material estructural o sustrato (metal en este caso), del cual depende la forma y el flujo, la resistencia mecánica y térmica entre

otras. También se encuentra el catalizador que recubrirá las paredes del monolito y que generalmente está compuesto por una fase activa dispersa sobre un soporte catalítico.

A Kolodziej y colaboradores^[55] realizaron experimentos para la determinación de coeficientes de transferencias de calor y caídas de presión en estructuras metálicas que pueden ser empleadas en la preparación de catalizadores estructurados. Los resultados obtenidos en la investigación indican que uno de los factores que influye significativamente en los parámetros estudiados, es la forma de la estructura. En la evaluación de las diferentes estructuras metálicas, se llegaron a alcanzar valores de coeficientes de transferencia de calor 16 a 18 % más alto y caídas de presión 10 a 40% más baja (con un Reynold de aproximadamente 300, es decir, en el rango de operación de reactores industriales) en comparación con los soportes cerámicos colocados al azar. La mejor estructura fue utilizada para la oxidación de n-butano y anhídrido maleico, logrando resultados satisfactorios en cuanto a conversión y selectividad.

A Lyubov y colaboradores^[56] evaluaron soportes en forma de panales de abeja para la oxidación profunda de metano realizando la síntesis de las perovskitas por el método tradicional y por la ruta Pechini. Demostrándose que el último es prometedor para la preparación de perovskitas soportadas sobre monolitos, ya que presentan una alta estabilidad térmica y funcionamiento mejorado en el rango de alta temperatura donde las limitaciones de difusión de poros son importantes.

J Rojas y colaboradores^[38] realizaron pruebas, evaluando la conversión y la selectividad de la reformación de metano con CO₂, empleando perovskitas soportadas en estructuras metálicas. Obteniendo como resultado principal que los catalizadores estructurados disminuyen los problemas axiales y radiales de temperatura presentado por el lecho catalítico tradicional, además de mostrar una actividad similar con una temperatura 100 grados menor que empleando el catalizador en polvo. 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.

E, Osorio y colaboradores^[57] en un primer informe de la investigación donde se evalúa diferentes formas de estructuras metálicas (discos, picadillo, conos y cilindros) para soportar la perovskita en la reformación de metano con CO₂, se determinó que la forma en cono de la estructura que reportaba los mejores resultados en cuanto a conversión y selectividad.

5.2. Monolitos metálicos^[53]

Los monolitos metálicos son estructuras tridimensionales formados a partir de láminas o placas lisas, corrugadas o mallas entre las cuales la forma más frecuente de fabricar es enrollando conjuntamente de láminas lisas y corrugadas para dar forma de espiral, entre otras.

Las estructuras monolíticas metálicas presentan varias ventajas, entre las cuales se encuentran: la posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas y de disminuir la sección transversal de éstas, los cuales pueden alcanzar valores impensables para los monolitos cerámicos. Estas ventajas proporcionan una menor pérdida de carga con un aumento de la superficie lateral expuesta por unidad de volumen. Entre otras ventajas se destaca el hecho de que los monolitos metálicos poseen menor masa y capacidad calorífica que los cerámicos, por lo que el calentamiento es mucho más rápido y eficaz; además de poder usar la resistencia óhmica del metal que al ser atravesada por una corriente se calienta rápidamente, mejorando la transferencia de calor.

5.3. Impregnación del sustrato metálico con el catalizador^[53]

Una de las etapas de mayor relevancia en todo el proceso de reformación de metano empleando catalizadores soportados en estructuras, es la fase de

impregnación del soporte o sustrato metálico con el catalizador, es decir, el punto crítico es la adherencia de la película de soporte catalítico al sustrato metálico. Hasta los momentos se han desarrollado dos grandes estrategias en función del metal utilizado: aleaciones ferríticas o aluminio.

5.3.1. Aleaciones ferríticas.

Este tipo de aleaciones han sido utilizadas en convertidores catalíticos de automóviles y soportan altas temperaturas (1000°C aproximadamente). Básicamente el problema de adherencia al metal se encuentra relacionado con los coeficientes de dilatación térmica de ambos materiales, por lo que se han encontrado aleaciones que contienen aluminio que al ser tratadas térmicamente producen la migración de éste a la superficie, donde se forma una capa de alúmina fuertemente adherida.

Para añadir la película de soporte se utiliza el proceso denominado “washcoating”, el cual consiste en introducir el monolito metálico en un coloide del soporte, escurrir el exceso y secarlo y/o calcinarlo.

5.3.2. Aluminio.

Esta alternativa es utilizada en aplicaciones en donde no son necesarias altas temperaturas. Esta se encuentra basada en la capacidad que posee el aluminio de oxidarse superficialmente por anodización, recubriéndose así de una capa de alúmina extremadamente adherente.

Procedimiento Experimental

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente Trabajo Especial de Grado se aplicó el siguiente procedimiento dividido en tres fases o etapas.

Fase I: Elaboración y tratamiento de los microestructurados, partiendo de una malla metálica (de ciertas características) se construyeron los conos según la dimensión y forma reportada por Osorio^[57], posteriormente se trataron dichas estructuras con una solución de ácido clorhídrico.

Fase II: Síntesis y recubrimiento, luego de un ataque previo de las mallas con ácido fueron sometidas a un tratamiento que permite soportar el catalizador tipo perovskita sobre las estructuras monolíticas a utilizar, de igual forma, en esta fase fueron sintetizados los catalizadores $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$.

Fase III: Reacción, consiste en llevar a cabo el proceso de reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 .

A continuación se dará una explicación más detallada de cada una de las fases mencionadas anteriormente.

Fase I: Elaboración y tratamiento de los microestructurados.

Dado que esta investigación busca acoplar los resultados y recomendaciones de investigaciones anteriores para optimizar el proceso de reformación combinada, las dimensiones y características del microestructurado están definidas. Para la construcción del estructurado se realizaron discos de 3 cm de diámetro, a los que se le hizo un corte desde el centro hasta uno de los extremos y se procederá a enrollarlos, dando como resultado el cono que se muestra en la figura 7.

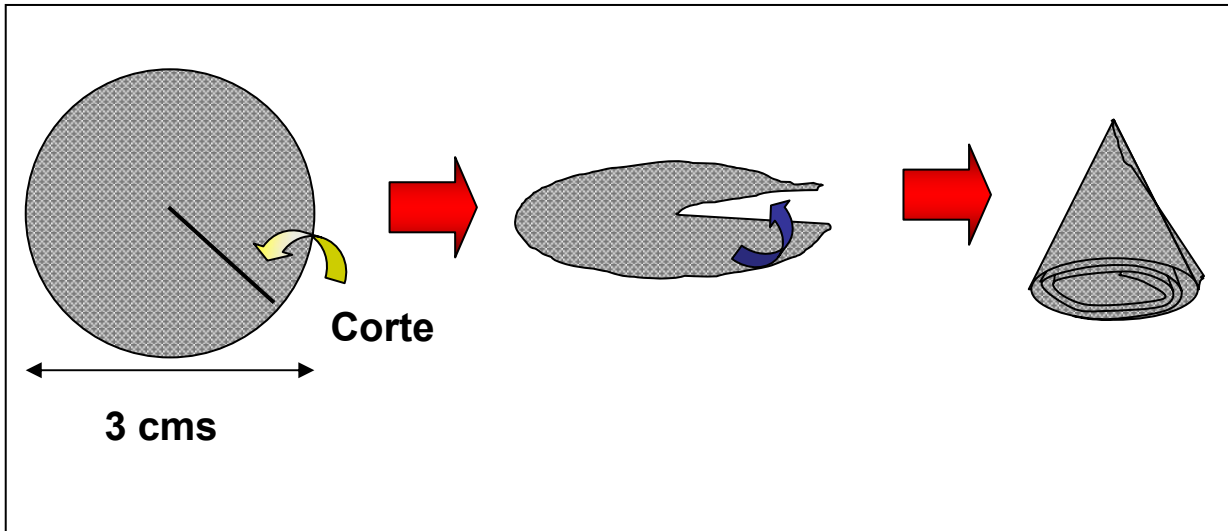


Figura N°7: Estructura del cono.

Una vez realizadas las estructuras se sometieron al tratamiento ácido, sumergiéndolas en una solución de ácido clorhídrico 1 M durante 24 h, con la finalidad de obtener una superficie con mayor rugosidad para una mayor adherencia de la perovskita.

La determinación del estado de corrosión se llevó a cabo por medio de Microscopía óptica por reflexión (EPI), utilizando el microscopio óptico **Nikon eclipse me600** y una cámara de tecnología **CCD**.



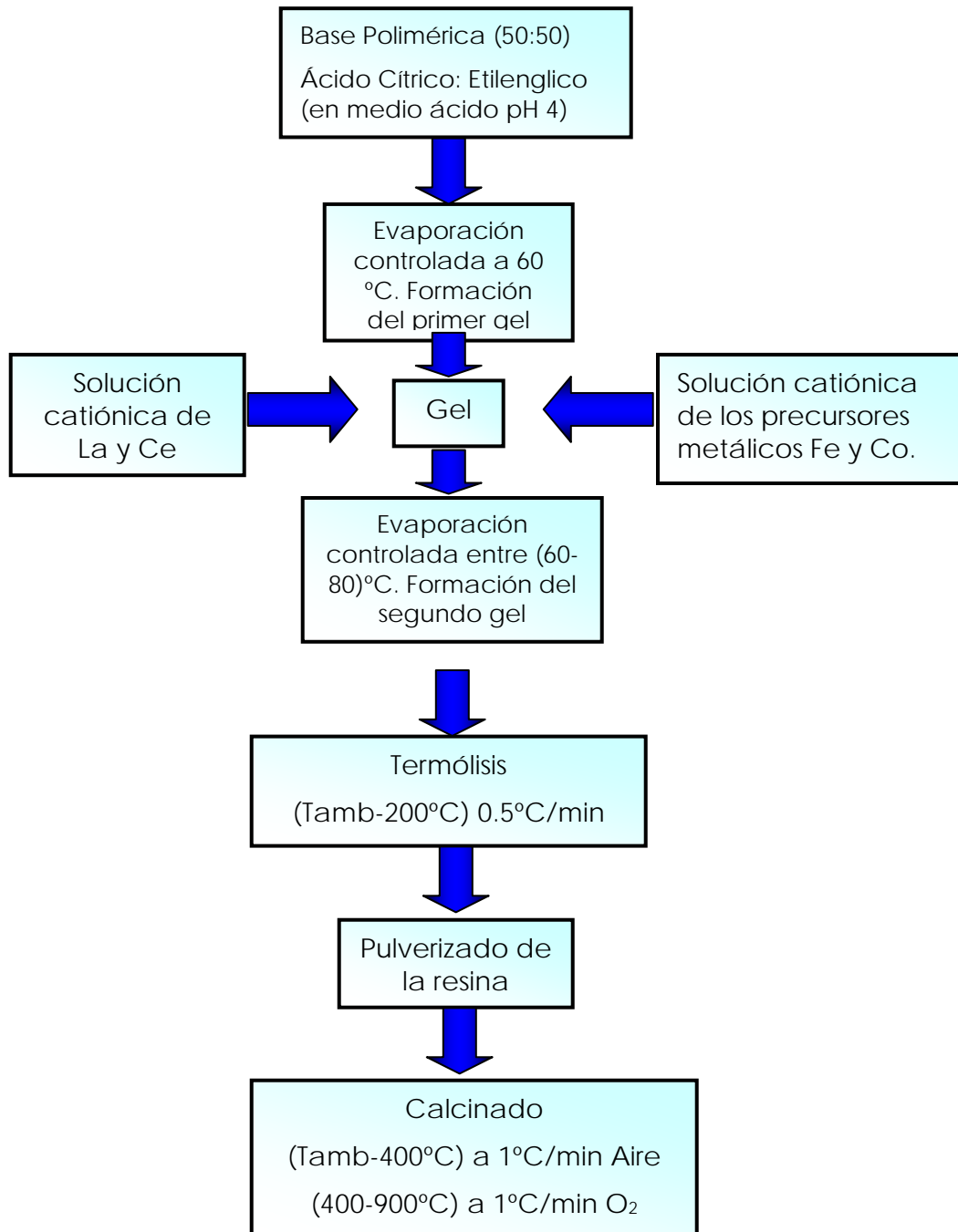
Figura N°8: Microscopio Nikon Eclipse ME600 (EPI) con Cámara CCD.

Fase II: Síntesis y recubrimiento

Los catalizadores fueron sintetizados en el Laboratorio de catálisis heterogénea de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Las perovskitas que se prepararon fueron $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, utilizando el método Sol-Gel. Estas perovskitas han sido probadas en forma de polvo en la reacción de reformación combinada de metano con dióxido de carbono y oxígeno^[9].

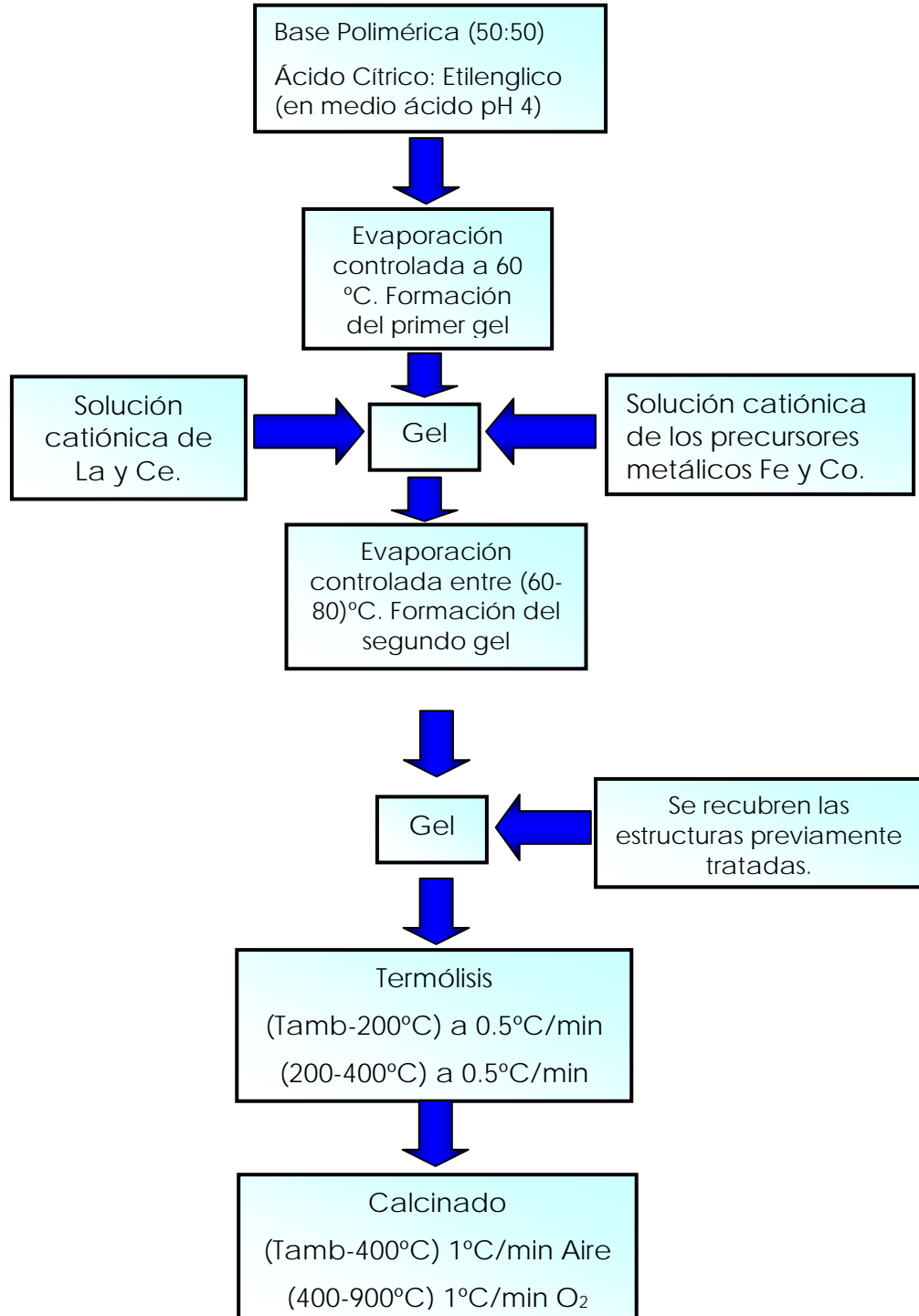
En el presente trabajo se evaluaron las perovskitas en polvo y soportadas sobre la estructura cónica, para ello se siguieron los procedimientos presentados en los esquemas 2 y 3 basado en la modificación de Pechini^[45].

Esquema N°2: Síntesis de los óxidos tipo perovskita (Polvo)



Es de resaltar 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 prepararon una serie de coloides que permitan por su viscosidad, la adherencia deseada a los distintos monolitos metálicos. Este proceso denominado “washcoating” (humedecer o remojar) consiste en la introducción de las estructuras previamente tratadas con HCl, en una de las fases de la síntesis del catalizador, en nuestro caso, las estructuras se introdujeron en la fase de gelación, en la cual se comienza a formar el gel de síntesis, como se puede apreciar en el esquema 3.

Esquema N°3: Síntesis de los óxidos tipo perovskita (Soportada en estructuras metálicas)



Luego de la preparación de las estructuras monolíticas recubiertas con el catalizador se procedió a la fase de reacción en la cual se estudió el comportamiento de estos sólidos en la reacción de reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 .

Fase III: Reacción

A continuación se presentan los equipos que se emplearon en esta fase entre los cuales se encuentra el cromatógrafo de gases **Perkin Elmer**, en el cual se emplea argón (Ar) como gas portador.

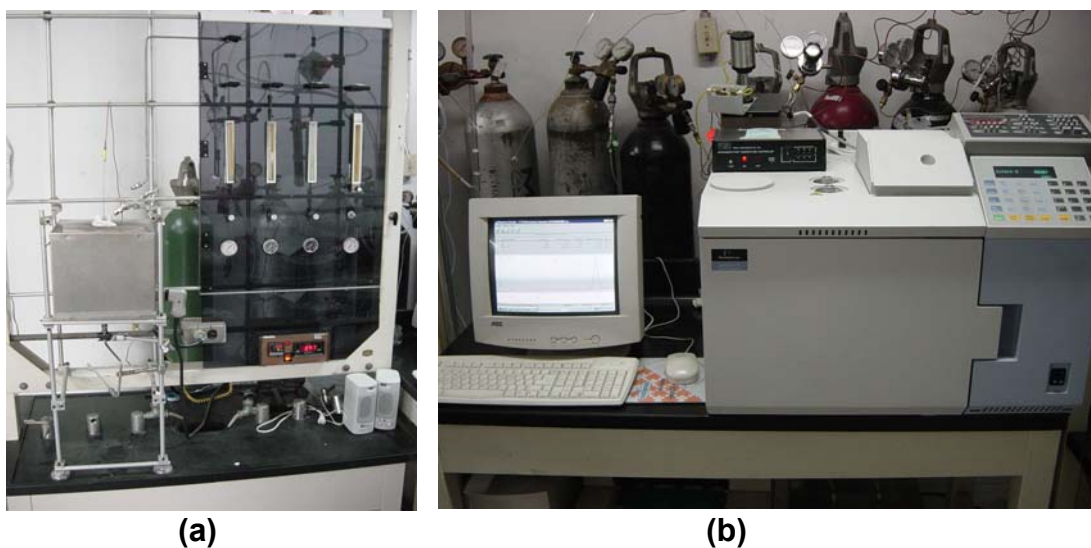


Figura N°9: (a) Horno y sistema de reacción.(b) Cromatógrafo Perkin Elmer.

Seguidamente se presenta el diagrama de flujo de los equipos a utilizar en esta fase.

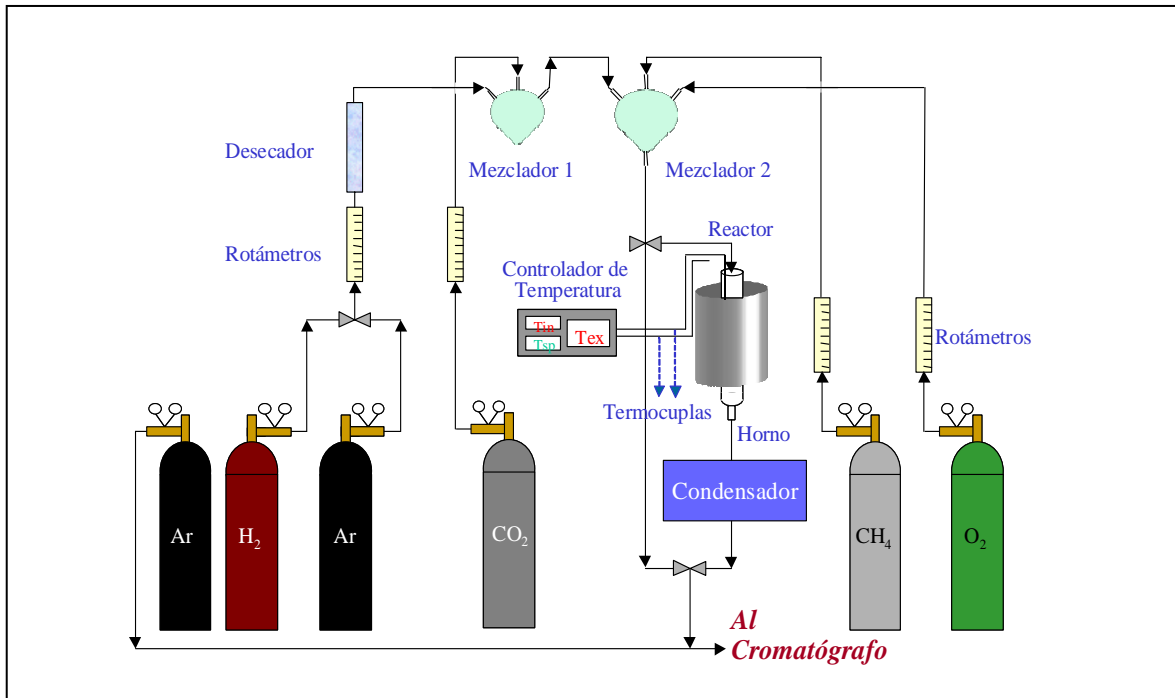


Figura N° 10: Esquema de la unidad de reacción.

La fase de reacción está compuesta a su vez por dos etapas, una de pre-tratamiento de la perovskita y otra de reacción de reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , las cuales se describirán a continuación:

Pre-tratamiento de la perovskita.

Esta fase es de gran importancia para la reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 , ya que es necesario la presencia de especies metálicas activas sobre la superficie de los catalizadores que se emplearon, de lo contrario, la reacción no tendría lugar.

Con el objeto de producir las especies metálicas activas en la superficie de los catalizadores sintetizados, es necesario reducir la perovskita para así obtener un catalizador tipo $\text{M}^0/\text{óxido}$. Para tal fin, todos los sólidos se sometieron a un pre-tratamiento de reducción “in situ” previo a la reacción. Este tratamiento consistió

en pasar sobre la perovskita un flujo continuo de hidrógeno ($F_{H_2} = 50$ ml/min) a 700 °C durante 8 horas. Luego de la reducción se procede a ajustar la temperatura del horno a la temperatura de reacción y se hace circular argón para purgar el hidrógeno.

Reacción de Reformación combinada de metano con CO_2 y O_2 .

Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un sistema integral de flujo continuo a presión atmosférica en un microreactor con una masa de 200mg de catalizador. Se emplearon diferentes relaciones molares para la alimentación de los reactivos oxígeno, metano y dióxido de carbono, de manera de que la mezcla siempre se encuentre por debajo de su límite de explosividad.

El material del reactor es cuarzo para evitar posibles reacciones entre este y los gases de la alimentación a las temperaturas de operación y evitar la deformación del mismo por el efecto de las altas temperaturas.

El reactor se encuentra dentro de un horno y tanto las temperaturas de éste último como del reactor fueron medidas por medio de termocuplas Ni-Cr, utilizando un controlador de temperatura. El vapor de agua producido durante la reacción se condensa en un serpentín de acero inoxidable antes de introducir los productos al sistema de análisis.

A continuación se hará una breve explicación del sistema: apoyado en la figura 10, se abren las válvulas de las bombonas correspondientes a los gases metano, oxígeno, dióxido de carbono y argón, se regula la presión de salida y los flujos, en un primer mezclador se mezclan el dióxido de carbono y el argón luego esa mezcla pasa al segundo mezclador y se mezcla con el oxígeno y el metano, posteriormente pasa a través del reactor (este se encuentra en una atmósfera de argón y a la temperatura de reacción), los gases producto de la reacción pasan a

través de un condensador para retirar el agua formada y finalmente van hacia el cromatógrafo donde son analizados.

Método de análisis

Las condiciones iniciales en el cromatógrafo Perkin Elmer para analizar la corriente de los gases de entrada y de salida del sistema de reacción, fueron tomadas de los trabajos anteriormente realizados en el Laboratorio de Química Heterogénea, de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV.

fallas del cromatógrafo Perkin Elmer se tuvo que finalizar las experiencias e... cromatógrafo Varian 3000 ubicado en el laboratorio de en la misma facultad, las condiciones del mismo se determinaron en función del espaciamento entre los picos y la intensidad. Las condiciones para ambos son las siguientes:

	Perkin	Varian
Sensibilidad	4	4
Atenuación	8	8
Temperatura del detector (°C)	200	200
Temperatura del puerto de inyección °C	150	150
Temperatura de la columna (°C)	60	150
Flujo de gas de arrastre (Ar) (ml/min.)	20	25
Corriente del filamento (mA.)	150	76

Caracterización fisicoquímica de los sólidos preparados.

Como se está trabajando con el sólido en formas diferentes se van a aplicar técnicas diferentes para cada caso tal como se muestra en la siguiente figura.

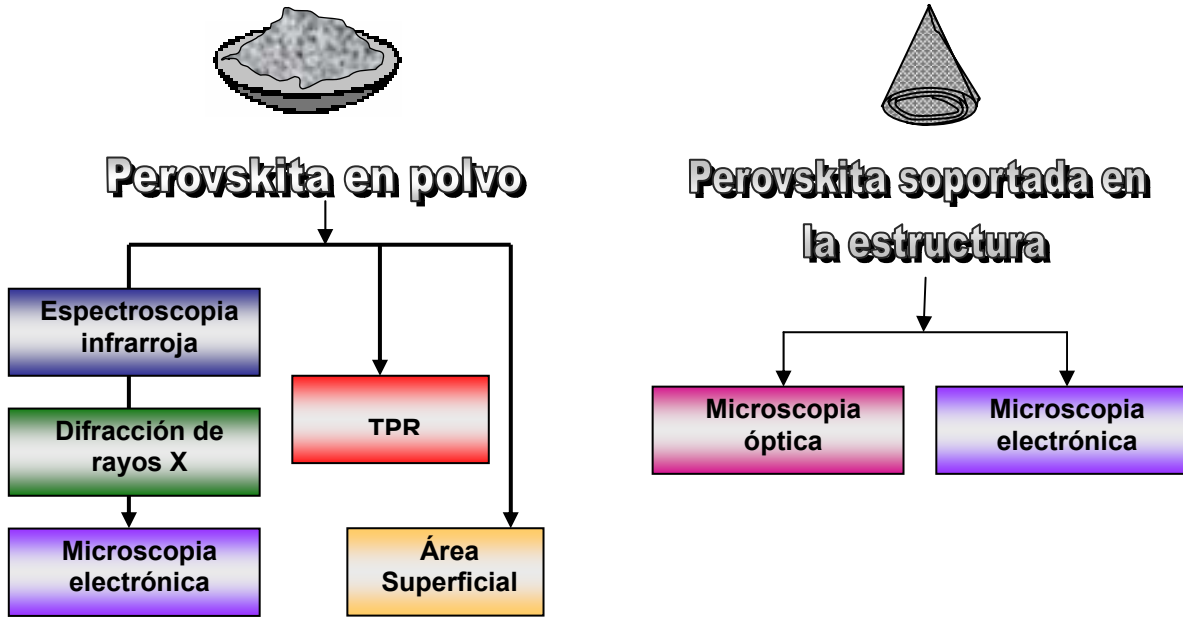


Figura N° 11: Técnicas de caracterización a emplear en cada caso.

Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en los infrarrojos de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

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

Difracción de rayos X (DRX)

La interacción entre el vector electromagnético de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto destructivas como constructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

El método de difracción de rayos X permite deducir directamente conocimiento sobre el ordenamiento y el espaciamiento de los átomos en los materiales cristalinos, tales como dimensión de la celda unitaria, la estructura cristalina y tamaño del cristal, además permite inferir acerca de la homogeneidad y pureza de las muestras.

La identificación se llevó a cabo por el método de polvo cristalino, basado en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra igualdad entre los diagramas de las muestras y del patrón, se da por sentada su identidad química.

El equipo utilizado para llevar a cabo este análisis fue un difractómetro, marca BRUKER, AXS modelo D-8 ADVANCE provisto de una fuente de radiación de Co de 1.78897 Å, entre 20° y 80° a escala 2 θ .

Para determinar las fases presentes en cada sólido se utilizó el programa JCPDS - ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards 1999).

Área Superficial

El área superficial de un sólido corresponde a la capacidad que éste tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas. Esta será mayor cuanto mayor sea el número de poros contenidos en el sólido.

La cantidad de moléculas de un adsorbato que forma una monocapa (la primera capa sobre la superficie del sólido), se determina a partir de la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller).^[9]

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot P/P_0$$

Donde:

V_m es el volumen de la monocapa; C es una constante que incluye el calor de adsorción.

Cuando se representa gráficamente $P/P_0/V(1-P/P_0)$ Vs P/P_0 se obtiene una línea recta cuya pendiente es $(C-1)/V_m C$ y su intercepto $1/V_m C$, lo que permite obtener V_m y C .

El equipo mide directamente el área superficial utilizando estas variables. Para el área superficial específica, se divide el área obtenida entre el peso del catalizador. Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo marca Micromeritics, modelo ASAP-2010, por el método de un solo punto, utilizando para ello nitrógeno de alta pureza como gas adsorbente a la temperatura de éste en su forma líquida.

Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra y cuyos resultados pueden mostrarnos átomos.

Puede decirse que 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 utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra.

Existen diferentes espectroscopias que pueden acoplarse a un microscopio electrónico para realizar análisis químico. La microscopía electrónica de barrido con análisis químico acoplado permite obtener información como: tamaño y forma de cristales, porosidad, distribución de los elementos que componen una muestra y la relación entre ellos. Con estos resultados se puede seguir la cinética de cristalización de un catalizador, apoyando los datos en difracción de rayos X, 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-500 y el análisis químico EDX se realizó en un Electron Probe X – Ray MicroAnalyzer (EPMA) marca JEOL modelo JXA – 8900R.

Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP)

Para la determinación de las temperaturas de reducción de los sólidos empleados se realizaron ensayos de Reducción a Temperatura Programada, RTP, los cuales proveen información acerca de la reducibilidad o cambio del estado de oxidación de los metales contenidos en los óxidos tipo perovskitas sintetizados. Esto permitió decidir las condiciones de reducción de los sólidos.

El análisis, para todas las muestras, se llevo a cabo en un equipo marca ThermoQuest TPD/R/O, modelo 1100. Alrededor de 50 mg de muestra fueron cargados al reactor de cuarzo y se realizó un barrido desde temperatura ambiente hasta 800°C a 10° / min, usando 7.46% H₂/Ar a un flujo de 20 mL/min.

Estudios catalíticos.

Las condiciones de operación con la que se va a trabajar se definirán de acuerdo a estudios previos^[18], tomando en cuenta los límites de explosividad de la mezcla metano, dióxido de carbono. Se variarán las relaciones molares de los reactivos con el fin de determinar el efecto térmico de la combinación de una reacción exotérmica con una endotérmica en el comportamiento de la misma.

Se tomaran en cuenta siempre los siguientes límites:

Factor de dilución (D) < 0.6

Temperaturas = 700 – 800°C

Presión = atmosférica

Velocidad espacial (VE)mín = 5 – 100 L/h.gr.

El factor de dilución se encuentra definido como la suma de las presiones parciales del metano y del dióxido de carbono, dividida entre la presión total. Este determina como límite de explosividad 0.6 para los gases utilizados en esta

reacción, debido a valores mayores se superan los límites de explosividad de la mezcla de gases.

Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades

Para la cuantificación de las conversiones y selectividades alcanzadas con los catalizadores a evaluar se emplearán las ecuaciones basadas en el método del estándar interno.

Conversión del compuesto i

Para el cálculo de la conversión de reactivos, oxígeno, metano y dióxido de carbono en productos, hidrógeno y monóxido de carbono, se empleará la siguiente expresión¹:

$$X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) \quad (\text{Ec.1})$$

Porcentaje de conversión del compuesto i

En algunos casos será conveniente representar la conversión como un porcentaje:

$$\% X_i = X_i * 100 \quad (\text{Ec.2})$$

$$\% X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad (\text{Ec.3})$$

Estos porcentajes de conversión serán calculados tanto para metano como para dióxido de carbono:

¹ La leyenda de los símbolos se encuentra en la página N° 83

Relación de flujo molar entre el compuesto i y el compuesto de referencia

Es útil expresar los flujos molares de los componentes de la mezcla gaseosa a través de relaciones molares del compuesto de interés respecto del compuesto de referencia, ya que permite apreciar de una forma más clara los resultados, ya que la reacción a evaluar es bastante compleja, debido a sus múltiples reacciones .

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{ref}} = \frac{A_i}{A_{ref}} * f\left(\frac{i}{ref}\right) * \frac{PM_{ref}}{PM_i} \quad (\text{Ec.4})$$

Relación Molar de Hidrógeno a Monóxido de Carbono

La cantidad de productos también se puede expresar a través de relaciones molares sin tomar en cuenta al componente de referencia.

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_j} = \frac{A_i}{A_j} * \frac{f\left(\frac{i}{ref}\right)}{f\left(\frac{j}{ref}\right)} * \frac{PM_j}{PM_i} \quad (\text{Ec.5})$$

$$\frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CO}} = \frac{A_{H_2}}{A_{CO}} * \frac{f\left(\frac{H_2}{N_2}\right)}{f\left(\frac{CO}{N_2}\right)} * \frac{PM_{CO}}{PM_{H_2}} \quad (\text{Ec.6})$$

Porcentajes de selectividad

La selectividad es una medida de cómo se distribuyen los productos de una o varias reacciones, tomando como medida en este caso los flujos molares de metano y dióxido de carbono que se convierten en monóxido de carbono.

Selectividad hacia Monóxido de Carbono

$$\% S_{CO}^C = \frac{(\dot{n}_{CO})_s}{(\dot{n}_{CH_4})_{conv} + (\dot{n}_{CO_2})_{conv}} \quad (\text{Ec.7})$$

$$\% S_{CO}^C = \frac{A_{CO}}{A_{CH_4}} * \frac{f^{(CO/ref)}}{f^{(CH_4/ref)}} * \left[\frac{1}{(1+\gamma)X_i} \right] \quad (\text{Ec.8})$$

Dado que un resultado común entre las investigaciones realizadas con esta reacción es que la formación de carbón en la reformación combinada se da en una baja proporción, se puede suponer que la cantidad de carbón que se forma sobre la superficie del catalizador es tan poca, que el carbono proveniente del metano convertido y el dióxido de carbono convertido pasan a formar parte del monóxido de carbono.

Selectividad hacia Hidrógeno

Por simplificación se supone que el hidrógeno que se obtiene a la salida del reactor, proviene del metano alimentado. Se emplean los flujos molares de estos para calcular la selectividad de metano hacia hidrógeno:

$$\% S_{H_2}^H = \frac{2 * \left(\frac{(\dot{n}_{H_2})_s}{(\dot{n}_{CH_4})_e} \right)}{4 * X_{CH_4}} * 100 \quad (\text{Ec.9})$$

$$\% S_{H_2}^H = \frac{1}{2} * \frac{(\dot{n}_{H_2})_s}{(\dot{n}_{CH_4})_e} * \frac{1}{X_{CH_4}} * 100 \quad (\text{Ec.10})$$

Actividad del catalizador

Para el presente estudio se empleará la siguiente expresión para determinar la actividad de cada catalizador a evaluar:

$$A_{\text{cat}} = \frac{X_{\text{CH}_4} * (\dot{n}_{\text{CH}_4})_e * 1000}{W_c} \quad (\text{Ec.11})$$

Rendimiento

Suponiendo que el carbón del monóxido de carbono a la salida del reactor proviene solo del metano:

$$R_{\text{CO}}^c = X_{\text{CH}_4} * S_{\text{CO}}^c * 100 \quad (\text{Ec.12})$$

Flujo de gas

Como la cantidad de catalizador en cada estructura varía, entonces se debe ajustar el flujo de gas que entra al reactor, a partir de los datos de masa de catalizador y velocidad espacial deseada. Para este cálculo se supone que la masa de catalizador es la cantidad de perovskita con la que se recubre al soporte metálico, considerando a este último como inerte, por lo que su masa no se tomará en cuenta.

$$(\dot{n}_{\text{CH}_4})_e = \eta * V.E * W_{\text{cat}} \quad (\text{Ec.13})$$

Lista de Símbolos

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

A_j	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto j, (mV*s).
A_{cat}	Actividad del catalizador, (mol*h/g).
A_{ref}	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia, (mV*s).
$(A_i)_e$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i a la entrada del reactor, (mV*s).
$(A_i)_s$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i a la salida del reactor, (mV*s).
$(A_{CH_4})_e$	Área reportada por el cromatógrafo para el metano a la entrada del reactor, (mV*s)
$(A_{CH_4})_s$	Área reportada por el cromatógrafo para el metano a la salida del reactor, (mV*s).
$(A_{ref})_e$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia a la entrada del reactor, (mV*s).
$(A_{ref})_s$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia a la salida del reactor, (mV*s)
$f(i/_{ref})$	Factor de respuesta del compuesto i respecto del compuesto de referencia, (adim)
$f(j/_{ref})$	Factor de respuesta del compuesto j respecto del compuesto de referencia, (adim)
\dot{n}_i	Flujo molar del compuesto i , (mol/min).
\dot{n}_j	Flujo molar del compuesto j , (mol/min).
\dot{n}_{ref}	Flujo molar del compuesto de referencia (mol/min).
PM_{ref}	Peso molecular del compuesto de referencia, (g/gmol).
PM_i	Peso molecular del compuesto i, (g/gmol).
$(\dot{n}_{CH_4})_{conv}$	Flujo molar de metano convertido, (mol/min).
$(\dot{n}_{CO_2})_{conv}$	Flujo molar de dióxido de carbono convertido, (mol/min).
$(\dot{n}_{CO})_s$	Flujo molar de monóxido de carbono a la salida del

	reactor, (mol/min).
$(\dot{n}_{H_2})_s$	Flujo molar de hidrógeno a la salida del reactor, (mol/min).
$(\dot{n}_{CH_4})_e$	Flujo molar de metano a la entrada del reactor, (mol/min).
S_{CO}^C	Selectividad de carbono hacia monóxido de carbono.
$\%S_{CO}^C$	Selectividad porcentual en carbón hacia monóxido de carbono.
$\%S_{H_2}^H$	Selectividad porcentual de hidrógeno, (%).
R_{CO}^C	Rendimiento hacia monóxido de carbono, (%).
$V.E.$	Velocidad Espacial, (L/h.g)
W_{cat}	Masa de catalizador, (g)
X_i	Conversión del reactivo i.
$\%X_i$	Porcentaje de Conversión del Reactivo i.
$\%X_{CH_4}$	Porcentaje de conversión de metano.
$\%X_{CO_2}$	Porcentaje de conversión de dióxido de carbono.
γ	Relación molar de alimentación (moles de metano/moles de dióxido de carbono).
η	Factor de conversión, (1000mL/L / 60 min/h)

Presentación y Discusión de Resultados

1. Síntesis de los sólidos.

Aplicando la técnica Sol-gel mediante el método de los citratos se prepararon los siguientes sólidos tipo perovskita, tanto en polvo como en estructurados:

- $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
- $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$
- $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
- $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$

Tal y como se dijo en la parte experimental, los estructurados tienen forma de cono, en total se hicieron una cantidad de aproximadamente 250 conos, estas estructuras se emplearon una parte para caracterización y otra para evaluar la reacción combinada.

Para la síntesis de los estructurados se empleó “washcoating” como método de recubrimiento y se le aplicaron dos métodos de tratamiento de las estructuras metálicas. Uno de ellos consistió en un tratamiento ácido, donde las estructuras se sumergen en una solución ácida por 24 horas, con este se observó una ganancia de masa menor en comparación con los resultados obtenidos en trabajos anteriores ^[38,57], por ende tomando como premisa que el ataque con ácido no era suficiente para promover una gran rugosidad en la malla, se decidió someter la estructuras a un tratamiento térmico luego del tratamiento ácido, esto arrojó como resultado un incremento de 5 % en la ganancia de masa. Este resultado confirma que la adherencia del sólido a la malla no solo depende de la rugosidad de la misma.

En investigaciones recientes^[58] se llevó a cabo un estudio más detallado del proceso de recubrimiento, encontrando que existen factores tales como el

material de la superficie metálica y el pretratamiento. En esta investigación se estudia la formación de una película adherente de óxido de aluminio sobre la superficie llamados “whiskers; y se resalta la influencia de la afinidad entre el sólido y la superficie metálica. Para lograr una buena afinidad y por ende un mejor recubrimiento, proponen la preparación de un “binder” , un agente aglutinante que crea un material catalítico disperso en una solución acuosa, y un “primer” una solución coloidal que se coloca sobre la estructura previamente tratada, tanto el “binder” como el “primer” son soluciones muy afines. Basado en esto y en que el método fue el usado en trabajos anteriores^[38,56], es probable que el sólido empleado en esta investigación tenga una menor afinidad a la estructura metálica que los sólidos empleado en las otras investigaciones, por esto la menor ganancia de masa.

Con la finalidad de constatar el tipo de estructura formada, a continuación se presentan los resultados de diferentes técnicas de caracterización aplicadas a los sólidos sintetizados.

==== 2. Caracterización fisicoquímica. ====

Los sólidos preparados fueron caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas tales como: Infrarrojo, difracción de rayos X, área superficial, reducción a temperatura programada, TGA y microscopía electrónica de barrido para los sólidos en polvo y área superficial, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido para los estructurados.

2.1. Infrarrojo

Uno de los indicios que llevan a pensar que un sólido es tipo perovskita es la presencia de dos bandas características entre 600-800 y 400-500 cm^{-1} y una tercera banca en 200 cm^{-1} aproximadamente; esta última no se encuentra dentro del rango de operación del equipo empleado para el análisis, por lo que no se verá reportada en los resultados.

En una estructura perovskítica tipo ABO_3 , considerando una sola celda unitaria, se presentan 9 modos de vibración, de estos, 3 corresponden al enlace (B-O), y de los 6 modos restantes, se tienen dos modos de vibración activos. Uno de ellos es el alargamiento del enlace entre el átomo central y los átomos de oxígeno ubicados en la parte inferior y superior del octaedro, el cual genera la primera de las bandas observada en el infrarrojo y el segundo modo de vibración, asignado a la deformación producida por el cambio de ángulo de enlace entre los oxígenos del vértice superior e inferior, produce la segunda banda característica^[37].

Al vibrar la molécula los átomos se separan y se acercan periódicamente, cuando se estira el enlace, esto origina una fuerza que actúa en sentido contrario, es decir tiende a restaurar el equilibrio, lo mismo ocurre cuando el

enlace se encoge. 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^[59].

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 este con la facilidad de reducción de la perovskita.

Las magnitudes de las vibraciones ν_1 y ν_2 dependerán tanto de las masas relativas que conforman el enlace B-O así como la fuerza del enlace de éste. Tomando en consideración que los óxidos ternarios aquí sintetizados poseen especies de Co y Fe con valores de radio similar en la posición B de la perovskita, podemos asumir entonces que, los desplazamientos de ν_1 observados experimentalmente corresponden a la fuerza de los enlaces B-O.

En la tabla N° 4, se muestran los valores de las bandas características para cada uno de los sólidos.

Tabla N° 4. Bandas de Infrarrojo experimentales de los óxidos sintetizados.

Sólido	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)
LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃	591	417
LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O₃	597	412
La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.6}Fe_{0.4}O₃	605	405
La_{0.9}Ce_{0.1}Co_{0.4}Fe_{0.6}O₃	608	425

Como se muestra en la tabla N°4 las bandas mencionadas anteriormente fueron observadas para cada uno de los sólidos sintetizados, por lo tanto esta es una evidencia la formación del sólido deseado.

De acuerdo a esto la fuerza del enlace catión oxígeno es la siguiente, $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3 < \text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3 < \text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3 < \text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$. Es de esperar que la facilidad de reducción siga el orden inverso.

2.2. Difracción de rayos X

La figura 12 muestra los patrones de difracción de rayos x de cada uno de los sólidos sintetizados en estado fresco analizados con esta técnica. Se puede observar que toda la serie presentó como fase principal un patrón típico de una estructura tipo perovskita ABO_3 . Sin embargo, se observa la presencia en pequeñas proporciones, de los óxidos precursores tales como óxidos de lantano, hierro y cobalto en las perovskitas $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$; en el caso de los sólidos sustituidos parcialmente se observaron la presencia de los óxidos mencionados anteriormente y óxidos de cerio. Es probable que esta pequeña disgregación de fases podría haber ocurrido durante la etapa de termólisis por diferencias en la estabilidad térmica de los diferentes enlaces metal – ácido carboxílico, de igual forma podría deberse a la existencia de mezclas no exactamente estequiométricas.

Presentación y discusión de los resultados

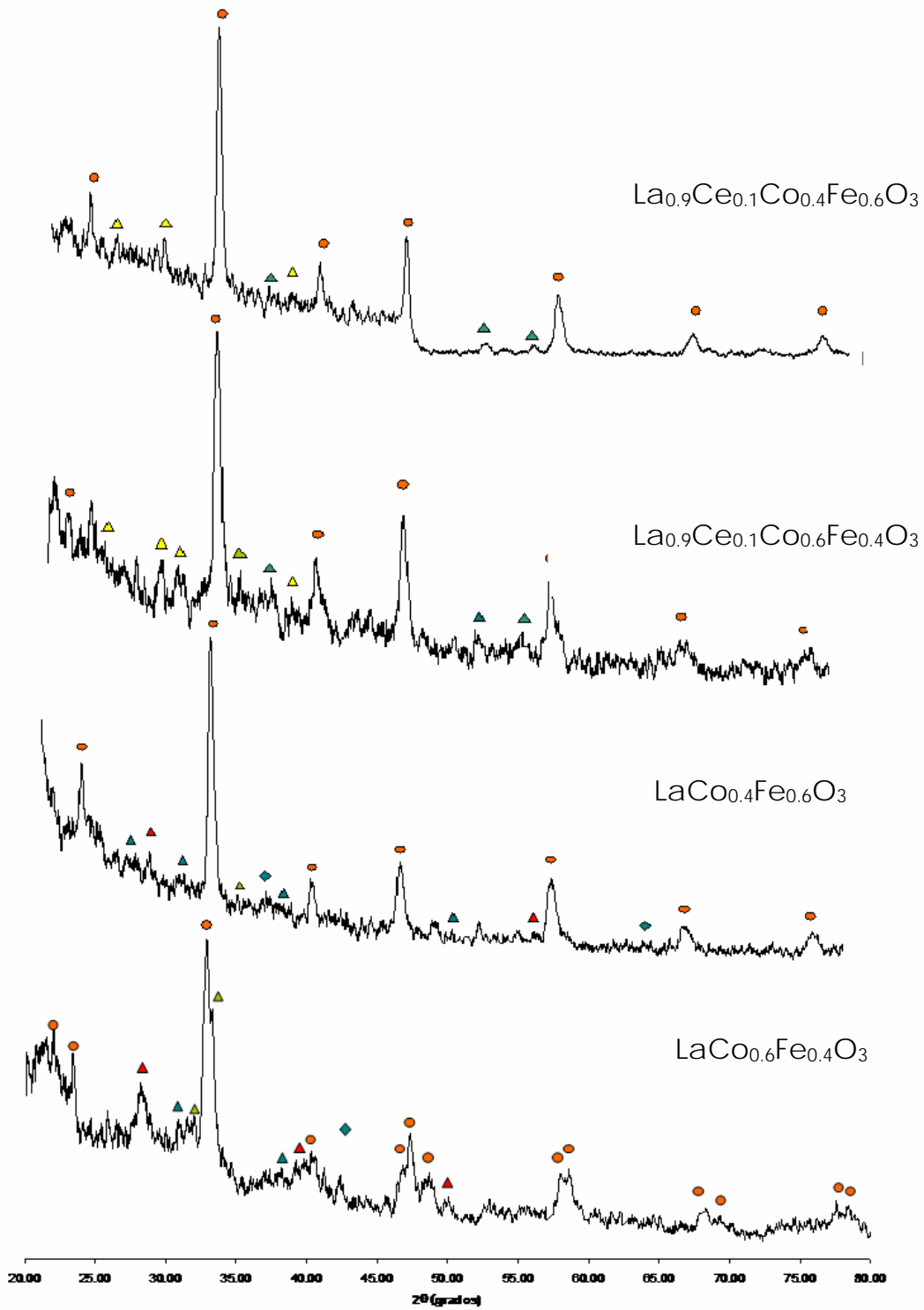


Figura N° 12. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas frescas.

Las figuras 13 y 14 muestran los patrones de DRX para los sólidos lantano, hierro, cobalto; en estado fresco, reducido y después de reacción. Los difractogramas para las perovskitas $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ no presentan diferencias significativas, es por ello que se van interpretar de manera conjunta.

Las perovskitas en estado reducido, presentan picos correspondientes a los metales hierro y cobalto, sin embargo, se observan señales que indican la presencia de óxidos de los metales antes mencionados y se observa claramente todos los picos característicos de la perovskita de hierro, por lo que no todo el hierro y el cobalto que formaba parte de la perovskita y que quedo en forma de óxido pasa a su estado metálico. Se piensa que esto se debe a, por un lado la disgregación de fases y a que como la técnica de DRX no se realizó in-situ, es probable que el contacto con el medio ambiente de la atmósfera haya oxidado el hierro que llegó a pasar a estado metálico durante la reducción.

Los difractogramas del sólido después de reacción para ambos catalizadores, presenta estructura parecida a la perovskita reducida. Se sigue observando los picos característicos de Co metálico, la presencia de óxidos de hierro y cobalto y los picos correspondientes a la perovskita de hierro. Por otro lado, no se observa el pico de hierro metálico y se presentan picos característicos de dioxomonocarbonato de lantano, esto puede ocurrir debido a la interacción entre el óxido de lantano y el CO_2 que es uno de los reactivos empleados. La presencia de estos picos, en difractogramas realizados a perovskitas después de reacción ha sido reportada en otras investigaciones ^{[5][9]}.

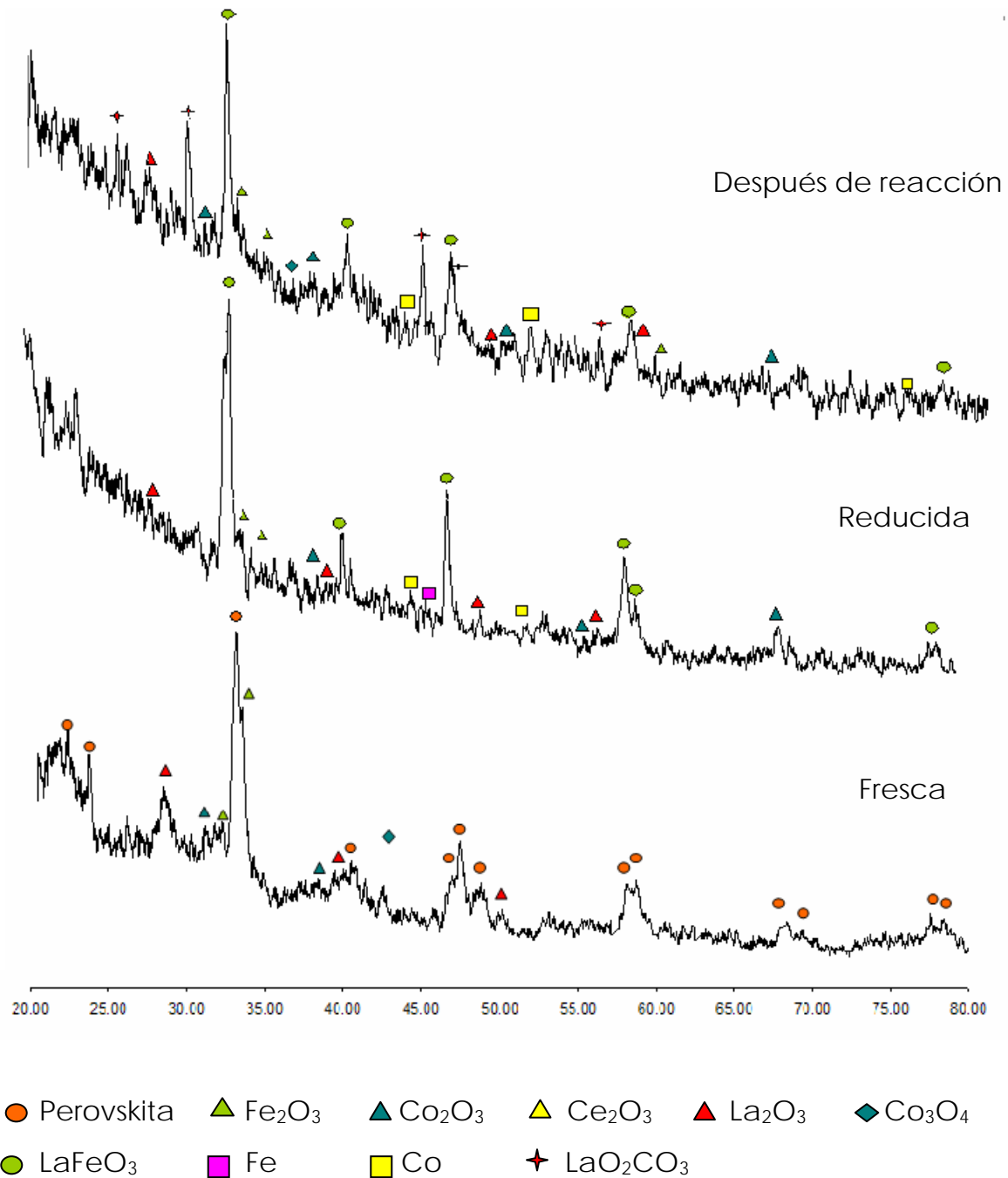


Figura N° 13 Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ fresca, reducida y después de reacción.

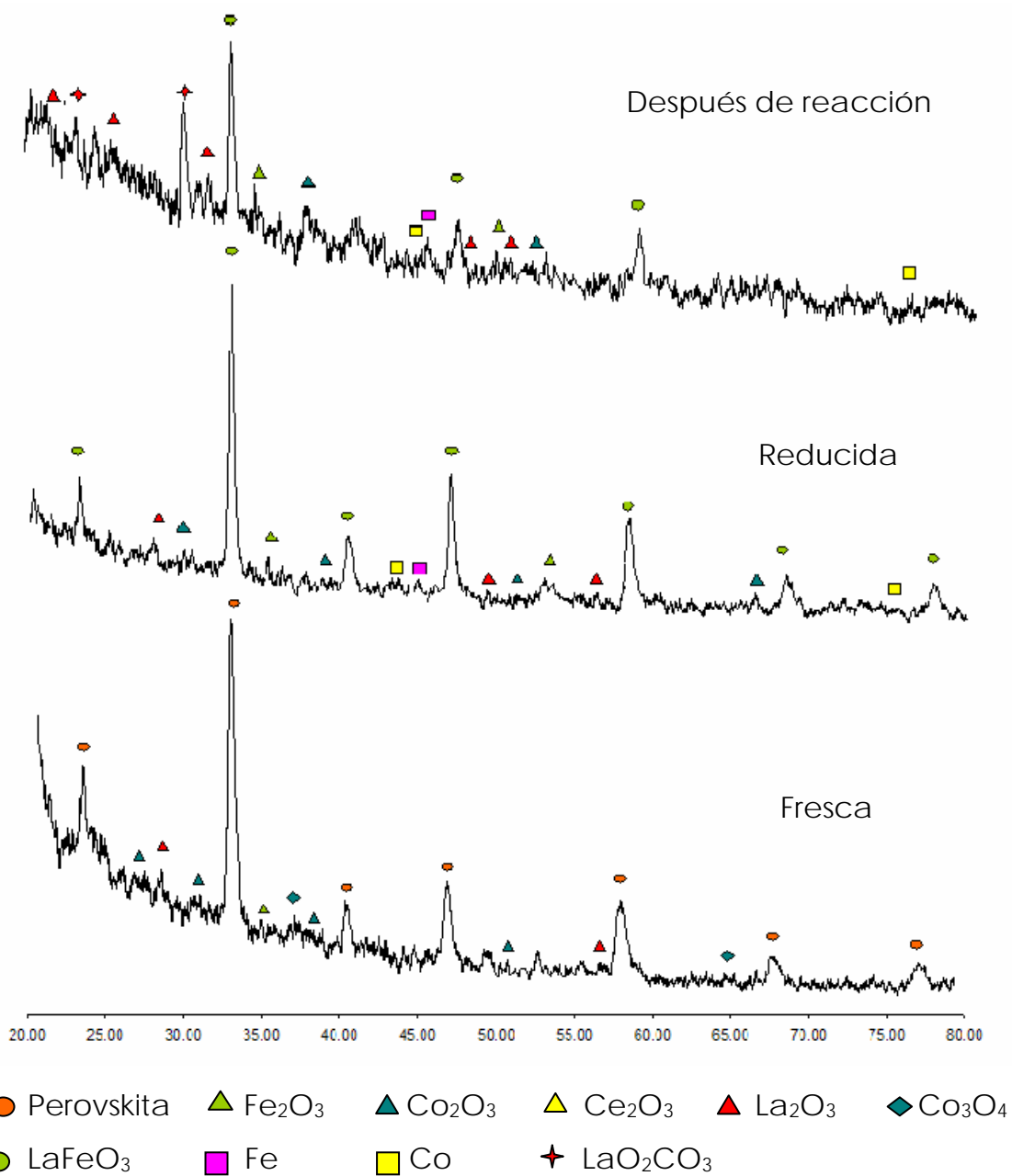


Figura N° 14. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ fresca reducida y después de reacción.

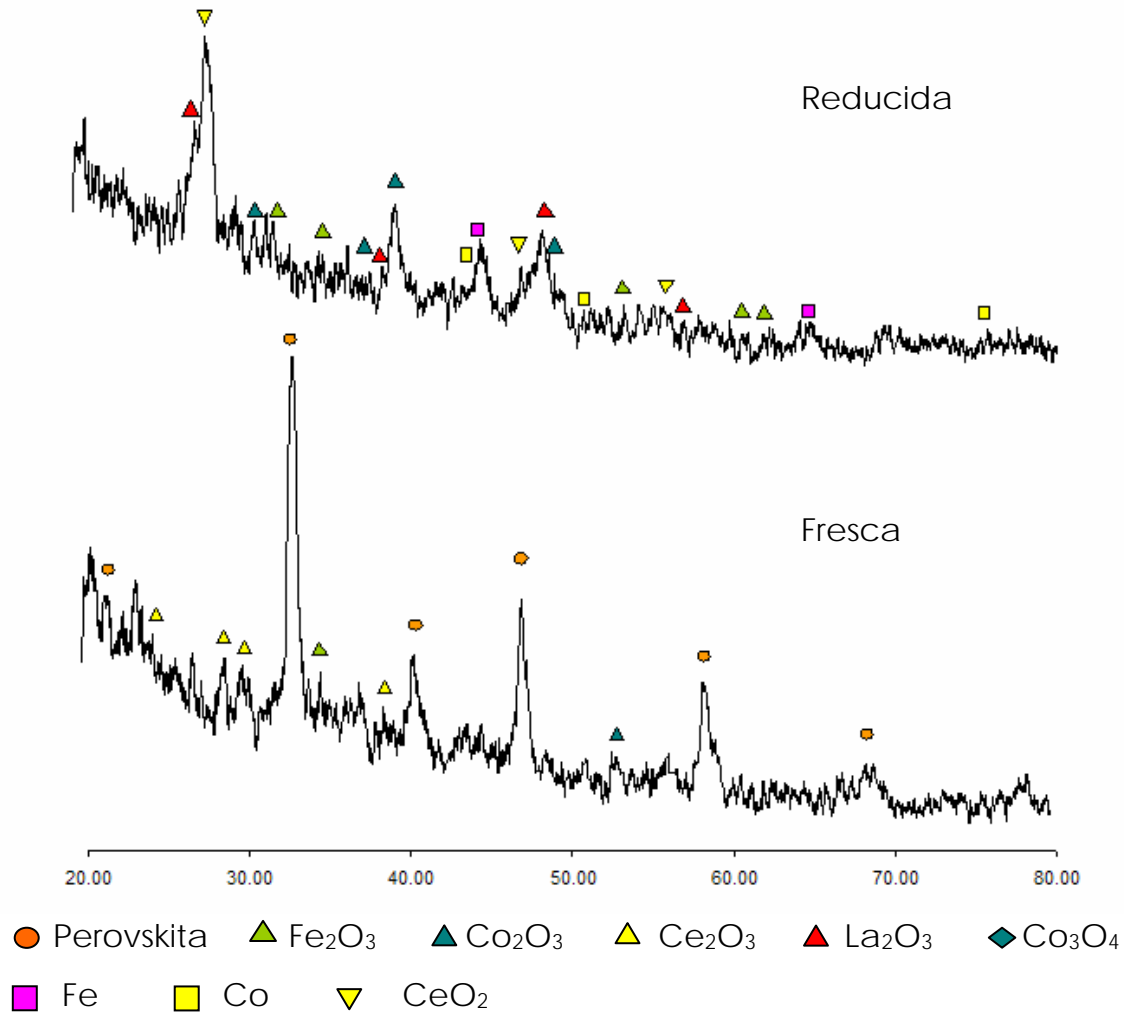


Figura N° 15. Patrones de difracción de rayos X de las perovskitas $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ fresca y reducida.

La figura 15, muestra los patrones de rayos x del sólido $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, la muestra fresca presenta los picos característicos de la perovskita, y pequeñas señales de óxidos de cerio, lo que probablemente se debe a que no todo el cerio introducido durante la síntesis llega a formar parte de la estructura tipo perovskita, sino que parte de él es segregado como óxido, este resultado fue observado por Castro y col ^[46], quienes plantean que esto podría atribuirse a la

diferencia en los radios iónicos entre el lantano y el cerio, siendo para el La^{+3} de 1.04 Å y para el Ce^{+4} de 0.87 Å.

Al comparar la muestra reducida con la fresca se observa que el cambio estructural es más evidente que en los difractogramas de los demás sólidos, la fase perovskítica se destruye completamente formando óxidos de cerio, lantano, hierro y cobalto, donde los dos primeros presentaron las señales más intensas. Adicionalmente se observan las fases metálicas de hierro y cobalto, observándose una señal más intensa y definida que la observada en los sólidos en su fase reducida, mostrados en las figuras n° 13 y 14. No se detectó en estos sólidos la presencia de la perovskita LaFeO_3 .

Un pico más definido en la fase metálica puede ser atribuido al efecto de la sustitución de cerio a la estructura, donde este adsorbe el oxígeno del ambiente dificultando la oxidación del hierro. Este hecho se puede deducir al observar el difractograma de la muestra fresca (figura 15) donde se evidencian señales de Ce_2O_3 donde el cerio tiene valencia 3+ , mientras en la muestra reducida se presentan picos mayoritariamente característicos de CeO donde el cerio presenta valencia 4+, lo que indica que el mismo se oxidó.

2.3. Área superficial

Para medir el área superficial se utilizó N_2 como adsorbato, lo cual puede producir cierto porcentaje de error cuando se miden áreas superficiales bajas. Para minimizar este error, se utilizaron celdas muy pequeñas para disminuir el volumen muerto, también se usaron patrones de sólidos con áreas pequeñas con la finalidad de cuantificar el error. En la tabla N° 5, se muestran los valores de área obtenidos para cada uno de los sólidos estudiados.

Tabla N° 5. Área superficial de los sólidos caracterizados

Sólido	Área Superficial Específica (As±0.1) (m²/gr)
LaCo _{0,4} Fe _{0,6} O ₃	6.0
LaCo _{0,6} Fe _{0,4} O ₃	8.0
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,4} Fe _{0,4} O ₃	4.0
La _{0,9} Ce _{0,1} Co _{0,6} Fe _{0,4} O ₃	2.0

Se puede observar que todos los valores se encuentran en un rango típico de valores de área para perovskitas, ya que estos se caracterizan por ser sólidos que presentan áreas superficiales baja. En particular, los valores reportados en la tabla N°5 para las perovskitas Lantano, Hierro y cobalto en las distintas proporciones estequiométricas posibles, coinciden con valores reportados en la literatura ^[9,60]. Al sustituir parcialmente el La por Ce, se puede observar una disminución en el área, este resultado fue igualmente observado en la investigación realizada por **Castro, A y Col** ^[46], quienes reportaron que el área iba disminuyendo a medida que se sustituyó Ce en la estructura.

De acuerdo con observaciones de bedel y col ^[1], el área superficial específica de las perovskitas corresponde principalmente a la geometría de la superficie de las partículas esféricas, característicos de sólidos no porosos. En los resultados obtenidos no se observó una tendencia clara del área superficial con respecto a la sustitución de hierro por cobalto.

2.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Para el caso de perovskitas de Co en general se ha establecido que ocurre una reducción por etapas, en la cual el Co³⁺ pasa a Co²⁺ y este último a Co⁰ ^[5,9,37], por lo que se esperarí la existencia de al menos dos picos en el termograma obtenido. La figura 16 muestra los perfiles de reducción de los sólidos

sintetizados. Se observa que el sólido con mayor contenido de Cobalto ($\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$), representado por la línea verde, se comporta de manera similar a la perovskita LaCoO_3 (figura 16'b). En la figura 16 (línea verde) se detecta claramente la existencia de dos picos, uno a 395°C y otro a 410°C . De igual forma aparece un pico a 648°C y el pico atribuido a la reducción parcial del hierro.

Para el caso del sólido con menor contenido de Co y para los sólidos parcialmente sustituidos con Ce, se observa un solo pico. Es probable dado el tamaño del área de los mismos que existe un solapamiento de los picos anteriores. De igual forma se observa un pico a 980°C aproximadamente, debido a la reducción parcial del Fe.

La diferencia observada en la reducibilidad de los diferentes sólidos puede ser atribuida a diferentes causas entre las cuales cabe destacar que la perovskita en estado fresco presenta óxidos de cobalto dentro de la estructura y fuera de ella, tal como se pudo observar en los rayos X. Por lo tanto la presencia de distintas especies conlleva a que unas liberen el oxígeno más fácil que otras, lo que hará que tengan menores temperaturas de reducción. Adicionalmente pueden existir diferentes tamaños de partículas, que hará que las partículas más pequeñas tengan menor facilidad para ceder el oxígeno.

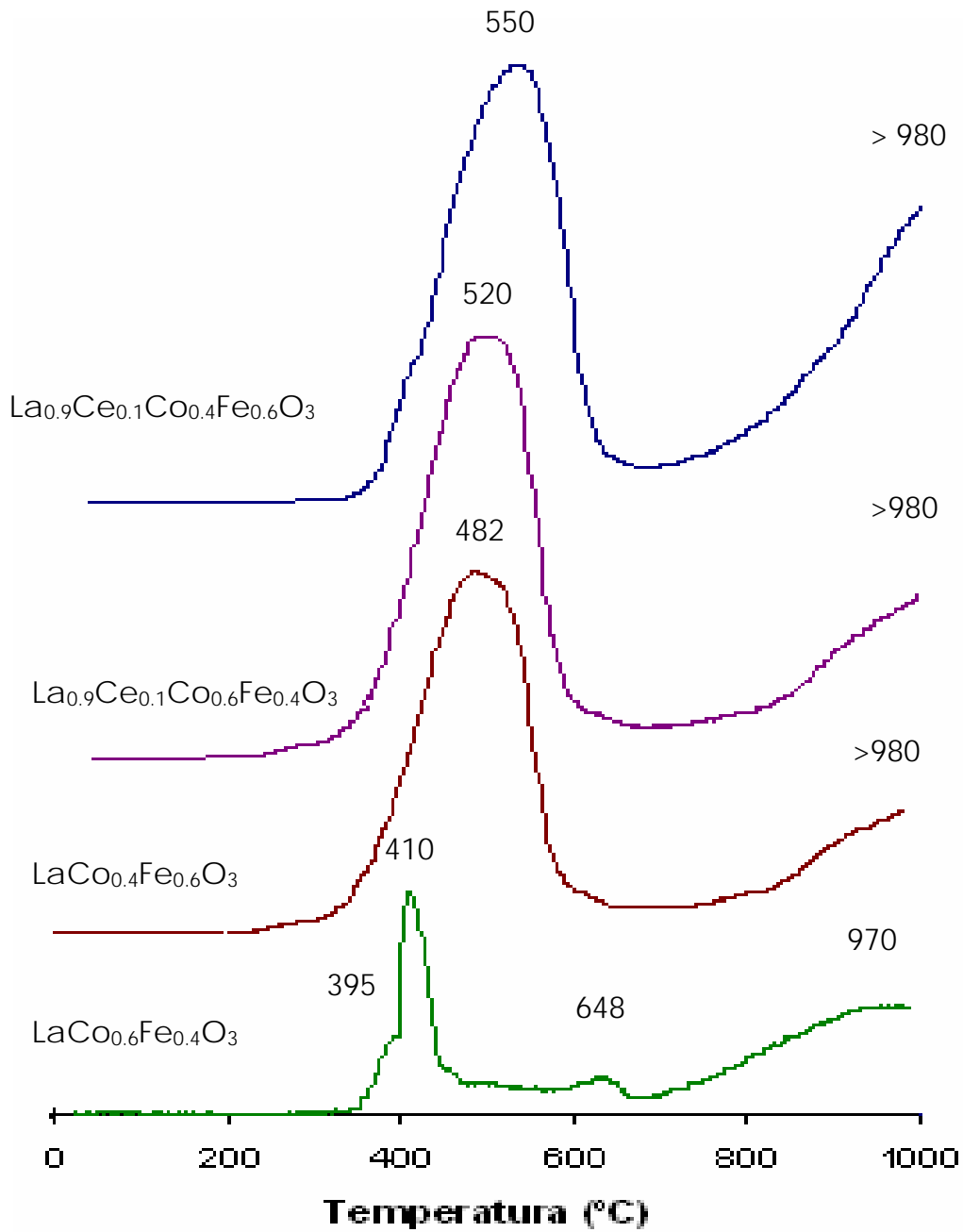


Figura N° 16. Curvas de intensidad vs temperatura, para diferentes sólidos, en el análisis de TPR.

A manera de referencia la figura 16' muestra los TPR de las perovskitas binarias La-Co (Fig. 16'b) y La-Fe (figura 16'a). Y se observa para el La-Co un primer pico

entre 300-500° C y un segundo pico entre 500-700° C, mientras que la perovskita de Fe se comienza a reducir a partir de 800° C. Otro de los aspectos observados en estas investigaciones ^[5,9,37] es el hecho de que partiendo del perfil de la perovskita LaCoO_3 , a medida que se sustituye el cobalto por el hierro la temperatura de aparición del segundo pico aumentaba, en concordancia con lo observado en la figura 16.

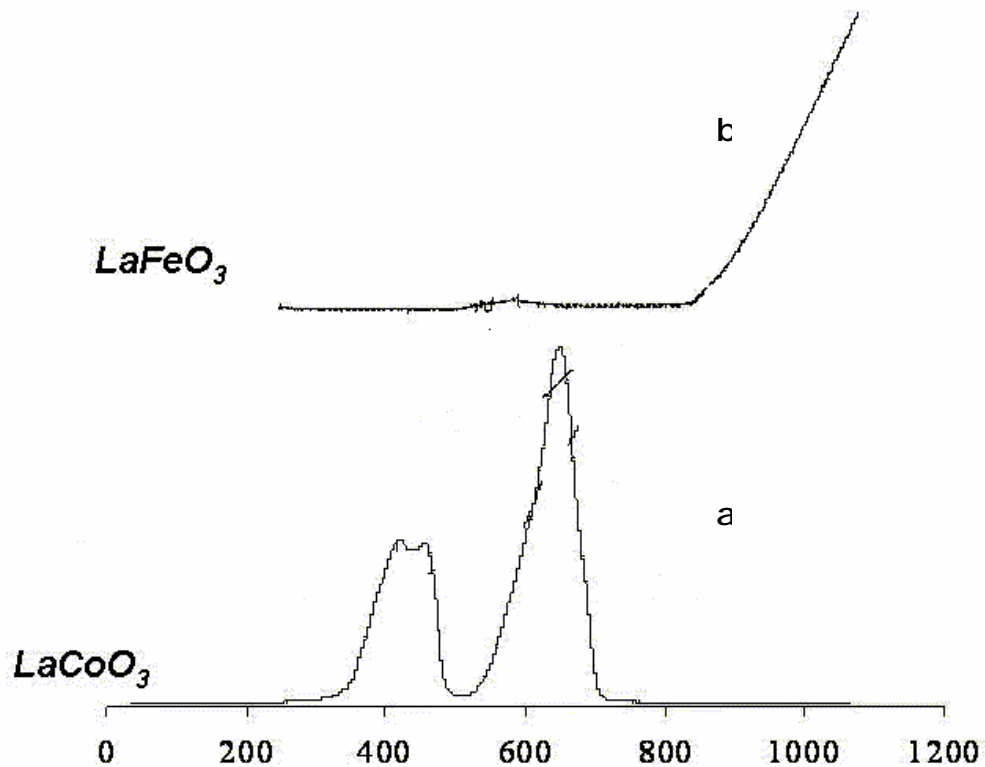


Figura N° 16'. Curvas de intensidad vs temperatura, para **a:** LaFeO_3 y **b:** LaCoO_3 , en el análisis de TPR.

Basado en esto, se puede concluir que la presencia de mayor cantidad de hierro en la estructura genere una mayor interacción en los enlaces B-O, esto corroborado por los análisis de infrarrojo donde el sólido que contiene mayor cantidad de hierro presenta bandas en longitudes de onda más altas; esto trae como consecuencia que se necesiten mayores temperaturas de reducción, para la descomposición de la perovskita.

Para el caso de los sólidos sustituidos parcialmente con Ce, los perfiles de reducción fueron bastante similares entre sí, observándose un primer pico en 520 y 550 °C para el sólido $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ respectivamente, y un segundo pico a partir de 970°C. Es de hacer notar que el primer pico en ambos casos tuvo mayor área bajo la curva que los sólidos sin cerio. De acuerdo a **Xiolan T. y col** ^[46], existe una reducción parcial del Ce^{4+} a $\text{Ce}^{3.74+}$ a temperaturas tan bajas como 420 – 430 °C. De estar presentándose una situación similar, el pico de 520 y 550° C podría contener CoO_x superficial más algo del CeO_2 superficial.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente la presencia de Ce en la estructura genera una mayor interacción de los metales con el soporte lo que ocasiona que se necesiten mayores temperaturas para reducir los mismos, este efecto es igualmente observado en el análisis I.R. donde los sólidos sustituidos con cerio presentan bandas en posiciones más altas que los sólidos de partida.

En la tabla N °6, se resumen los valores de temperatura obtenidos para cada uno de los sólidos.

Tabla N° 6. Temperaturas de reducción de las perovskitas de la serie La-Fe-Co y La-Ce-Fe-Co.

Sólido	Temperatura 1	Temperatura 2	Temperatura 3	Temperatura 4
$\text{LaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$	482	<980	---	---
$\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	395	410	648	970
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	550	< 980	---	---
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$	520	< 980	---	---

De esta tabla se puede deducir el siguiente orden de reducibilidad, $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 > \text{LaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3 > \text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3 > \text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$.

Al comparar estos valores con los reportados por la técnica de infrarrojo se observa que el orden de reducibilidad es inverso al orden de fuerza de los enlaces; lo que hace que ambas técnicas se sustenten.

2.5. Microscopía óptica.

Como se dijo anteriormente, en la síntesis de los catalizadores estructurados que se realizaron en esta investigación, se debe contar con una estructura metálica, que en este caso fue una malla de acero inoxidable. Adicionalmente esta debía tener una superficie rugosa para poder depositar mayor cantidad de catalizador, se le aplicó con este fin un tratamiento ácido a la malla. Para verificar que realmente se estaba cumpliendo con el cometido, se procedió a someter una sección de la estructura en estado virgen y después de tratamiento ácido, a microscopía óptica, donde se obtuvieron las imágenes que se observan en la figura N °17.

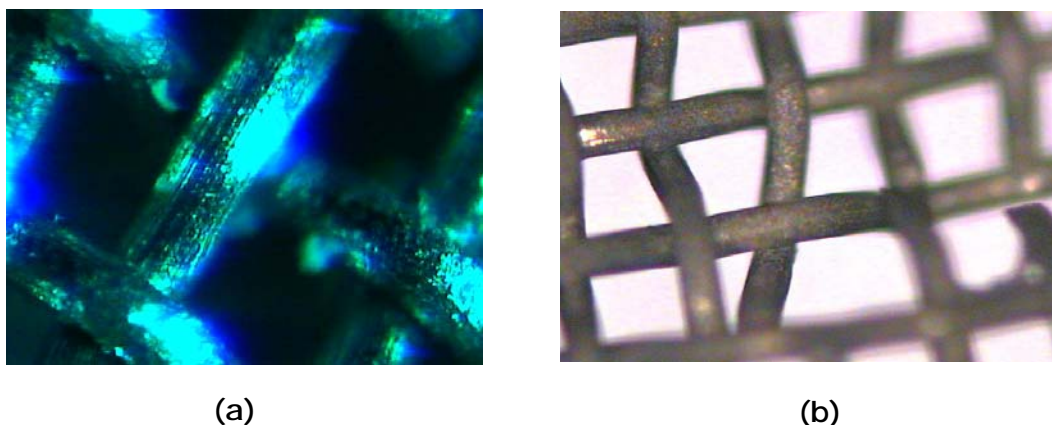


Figura N°17. Fotografía con 10 X de aumento. a) Malla virgen, b) Malla tratada con ácido.

En la imagen (a) se puede apreciar que los filamentos de la malla están lisos, mientras que la imagen (b) muestra unos filamentos con una superficie erosionada. Lo que en principio garantizaría el anclaje del catalizador.

La Figura N°18 muestra las imágenes de la malla recubierta con la perovskita fresca, reducida y después de reacción.

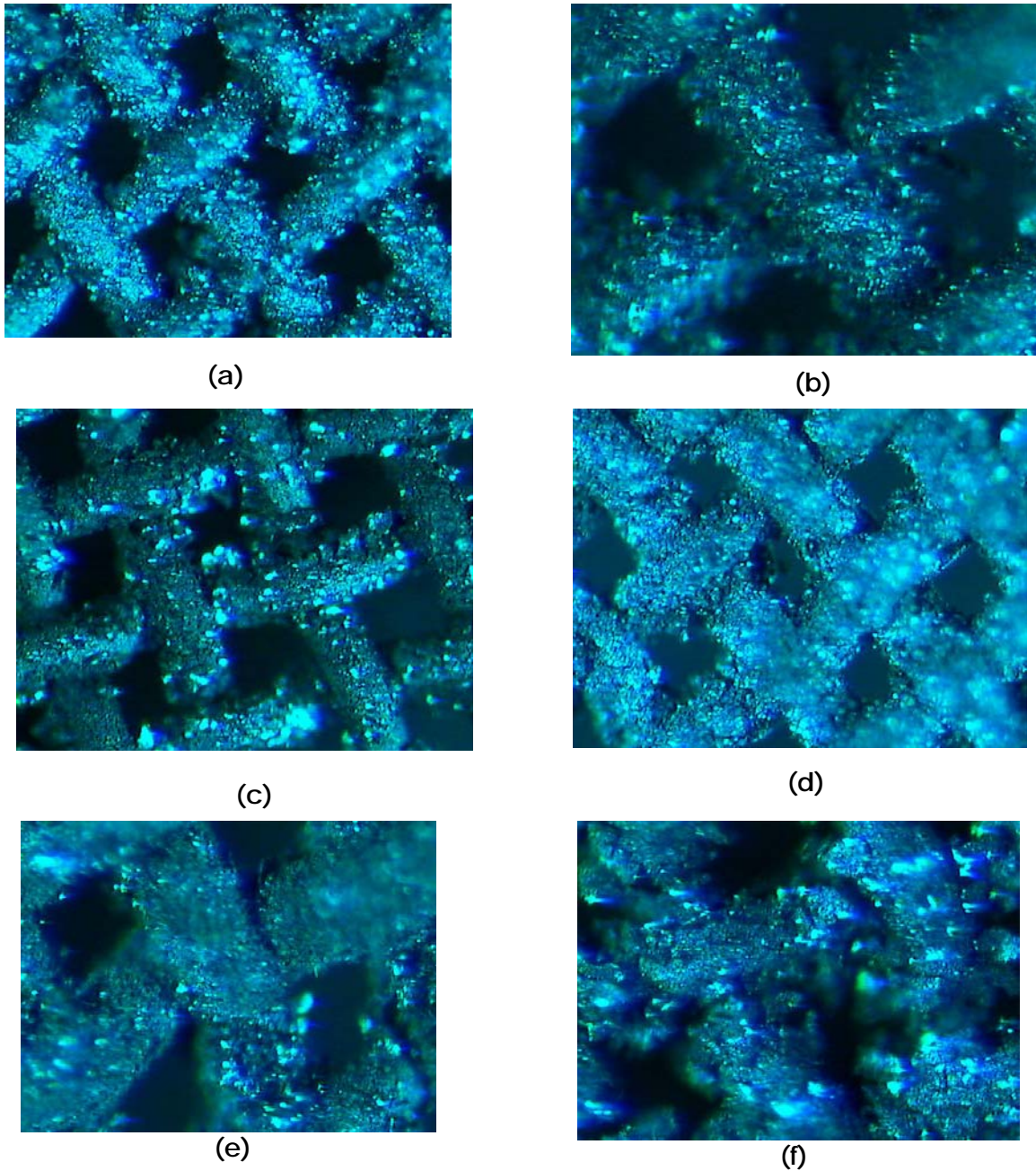


Figura N°18. Fotografías malla recubierta con perovskita $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$. . (a) y (b) Perovskita fresca, (c) y (d) Perovskita reducida, (e) y (f) Perovskita después de reacción.

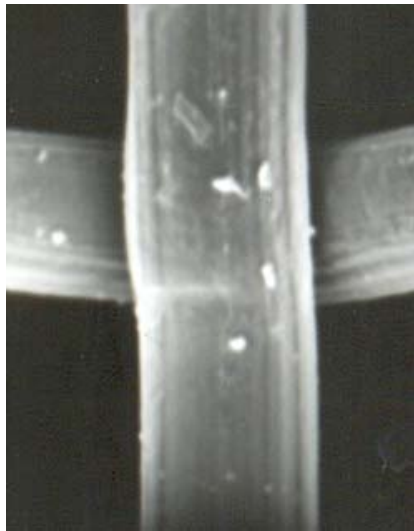
Como se observa en la figura 18, el recubrimiento es uniforme, y no cambia considerablemente al ser sometida al proceso de reducción o reacción. En la

imagen (e), que corresponde al sólido estructurado sometido a reducción y luego a reacción, se puede observar la presencia de una fina capa menos brillante que no se observa en el catalizador reducido, imagen (c y d), lo que sugiere la presencia de una especie distinta que se formaría durante la reacción. Esta especie probablemente pueda ser atribuida a la formación de dioxomonocarbonato de lantano, como se mostró en el análisis de rayos x realizado al catalizador en polvo después de reacción, en donde se observa la presencia de algunas señales atribuidas a este compuesto. González, O ^[7], en estudios de microscopía electrónica de transmisión reportó, la presencia de esta fase sobre la perovskita en polvo después de la reacción. Se ha reportado que este compuesto inhibe la formación de carbón^[60], lo que está de acuerdo a lo observado en este trabajo, ya que se observó que después de reacción las estructuras no mostraron un cambio de peso significativo y la actividad se mantuvo constante durante la reacción.

2.6. Microscopía electrónica

Con la finalidad de tener una noción más clara acerca de la morfología del catalizador en polvo y del estructurado; se aplicó la técnica de microscopía de barrido a las muestras. Con esta técnica se pudo observar con mayor claridad la eficiencia de los pretratamientos sobre la superficie de la estructura, y comparar la morfología del sólido en diferentes estados, tanto en su forma estructurada como en polvo.

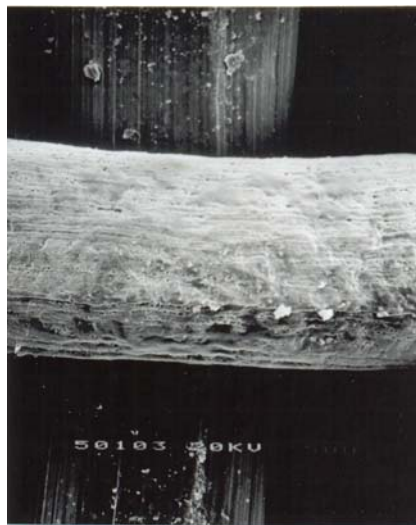
En la figura N °19 se muestra las imágenes en aumento de los hilos de la malla metálica sin recubrir, con y sin tratamiento ácido.



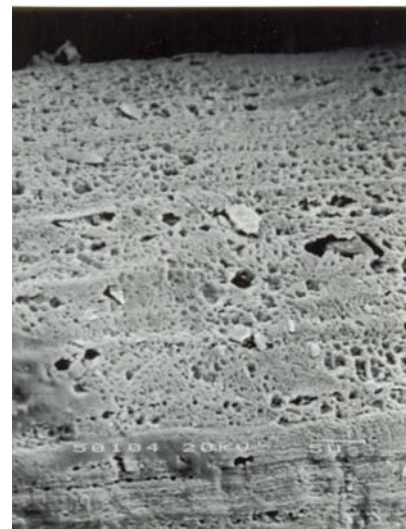
(a)



(b)



(c)

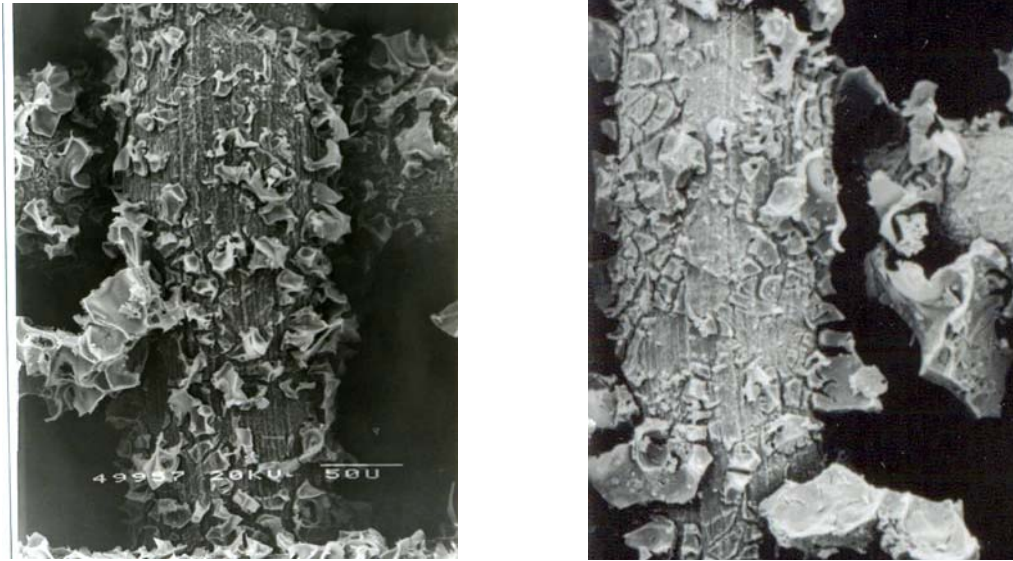


(d)

Figura N°19. Malla de acero inoxidable 316 empleada para elaborar los conos. (a) Malla virgen 200X, (b) Malla con tratamiento ácido 700X, (c) Malla con tratamiento ácido y tratamiento térmico 650X, (d) Aumento de (c) 3500X

En las micrografías (a) y (b) se muestra la malla en estado virgen y con tratamiento ácido, se confirma lo observado por microscopía óptica. Sin embargo al comparar (b) y (c) que están aproximadamente en un mismo aumento, es evidente que aplicando el tratamiento térmico se produce una mayor rugosidad. Para respaldar esto se realizó un aumento de la imagen (c) y efectivamente se observan grandes poros y una superficie rugosa donde el catalizador pueda adherirse con mayor facilidad. Con este tratamiento las estructuras quedaban un tanto más débiles, sin embargo se les podía manipular sin complicaciones y no mostraban fracturas luego de la reacción.

Como se menciona en un principio, aunque es cierto que se incrementa la rugosidad de la superficie, el aumento en la masa de catalizador que se deposita no es muy significativo, esto se puede ver en la figura N °20; donde ambas imágenes muestran la figura de la malla recubierta del sólido en su forma fresca, la foto (a) muestra la malla que se ha sometido solamente a tratamiento ácido y la (b) la malla que se ha tratado tanto con ácido como con temperatura. La diferencia no es muy marcada, la (b) se observa con una capa un poco más tupida sobre el filamento. No obstante presenta un incremento de masa de 5 %, aunque con ciertos problemas de desprendimiento del sólido.



(a)

Figura N°20. Malla recubierta con sólido tipo perovskita. (a) Malla previamente tratada con ácido, (b) Malla previamente tratada con ácido y temperatura.

En el estudio desarrollado por González O. ^[58], emplean además de un tratamiento ácido uno térmico y se reporta que el último es un paso clave para la formación de los “whiskers”.

La formación de los “whiskers” depende del material de la estructura, así el material empleado por González ^[58] contienen un bajo porcentaje de aluminio que al tratarlo con temperatura migra desde el seno del metal hasta la superficie formando una especie de grama y la rugosidad se ve incrementada.

Seguidamente se presentan las micrografías de la perovskita en polvo en estado fresco o después de calcinado, reducido y después de reacción, de la misma forma se muestran las micrografías del sólido ya adherido a la malla. De acuerdo a la revisión bibliográfica llevada a cabo, no se observa una forma definida para el sólido y es mas bien común que sea diferente incluso para un mismo sólido,

uno de los cambios apreciables variando las condiciones de síntesis es la porosidad^[9]. En la Figura N°21 se muestra la forma del sólido en estado fresco, este no presenta una forma geométrica definida.

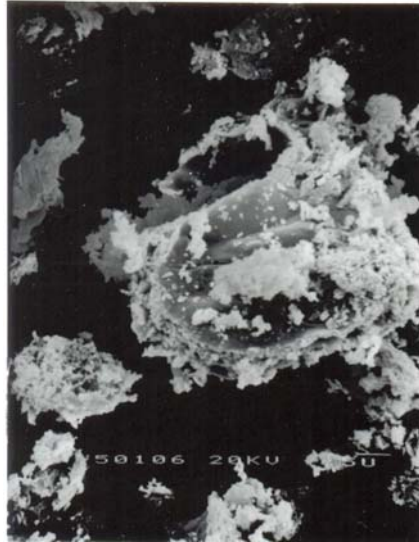
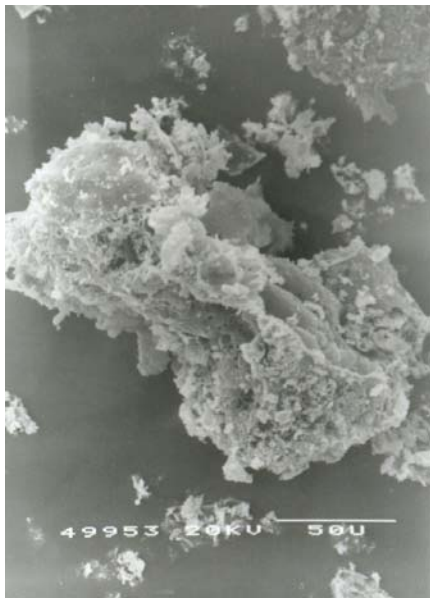
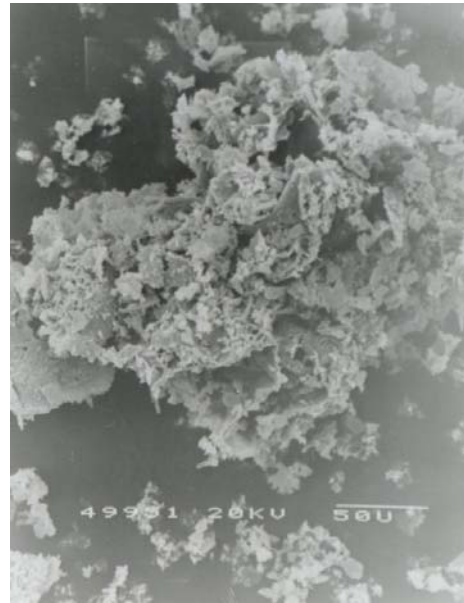


Figura N°21 Perovskita fresca. 2000X

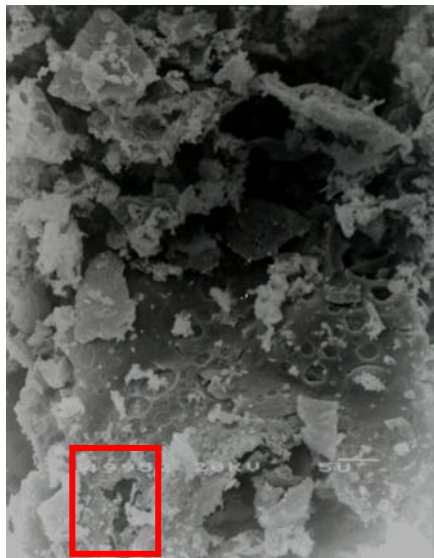
La perovskita reducida se observa en la Figura N ° 22, en líneas generales presenta la misma morfología que el sólido fresco, en la micrografía (c) se puede apreciar la presencia de formaciones no específicas señaladas en el recuadro rojo, éstas se observan con más claridad al hacer un aumento sobre la sección del recuadro (d). Durante la sesión de microscopía con un aumento de 15000X, esas formaciones fueron mucho más evidentes. En publicaciones recientes se han mostrado imágenes, donde aparecen las formaciones anteriormente citadas^[61], mas no se comenta o se discute acerca de este aspecto.



(a)



(b)

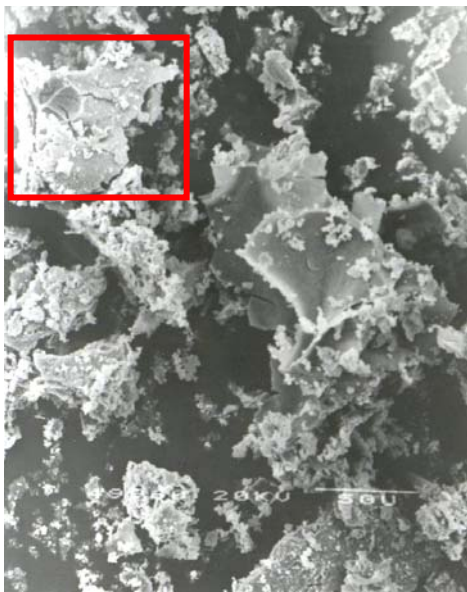


(c)

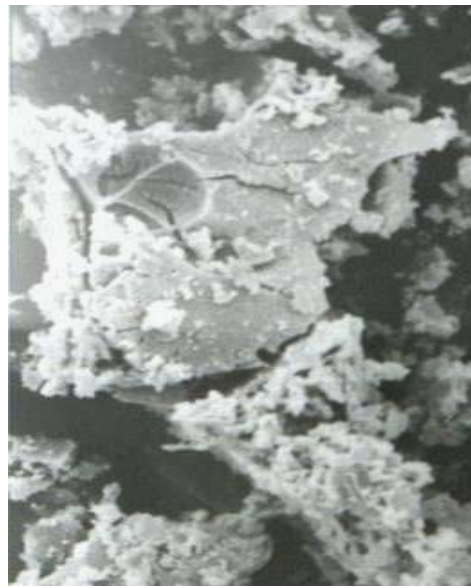


(d)

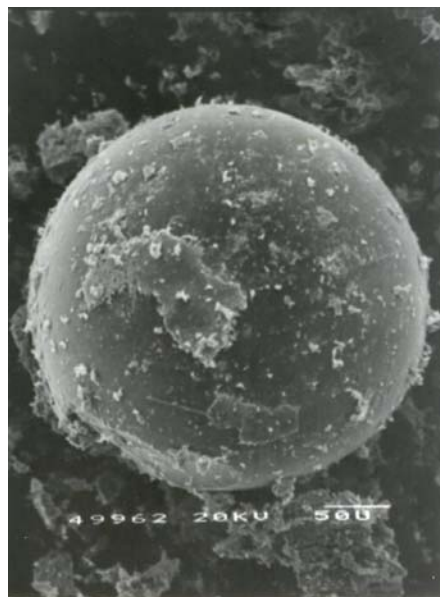
Figura N°22. Perovskita reducida. (a) 700X, (b) 500X, (c) 2500X, (d) aumento de (c).



(a)



(b)



(c)



(d)

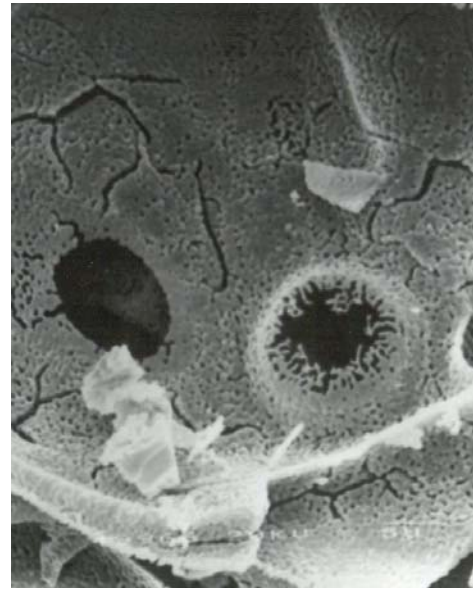
Figura N°23. Perovskita después de reacción. (a) 1500X (b) aumento de (a), (c) 400X, (d) 1500X

En la figura N °23 donde se presenta el sólido después de reacción, se observan las formaciones descritas anteriormente, sin embargo en esta se comienza a observar una especie de hojuelas acanaladas, que dan la impresión de ser una superficie coralina, para apreciar de una forma más clara se hizo un aumento en el recuadro rojo de la micrografía (a), en esta imagen (b), se observa una especie de ramificación. Adicionalmente en la sección (c) se presenta una especie de esfera, se piensa que pudo haber sido una contaminación ya que no se observó en otras muestras, sin embargo como no se pudo realizar un EDX en esta sección por razones técnicas, por lo tanto es difícil sacar una conclusión definitiva. Durante la sesión se observaron zonas donde se presenta una capa que recubre al sólido, de igual forma esta capa fue observada en la microscopía óptica. En cuanto a la morfología es aparentemente similar a la del sólido reducido.

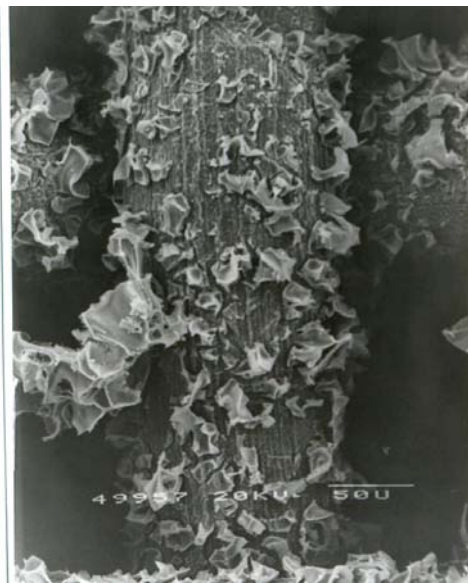
Al observar con el microscopio las mallas recubiertas, la morfología cambia significativamente, se encontraron mayor cantidad de las formaciones de las que se hablo en las figuras anteriores, estas eran perceptibles con un menor aumento. La figura N° 24 y 25, muestran estructuras parecidas a una superficie coralina, se hacen mucho más evidente las hojuelas ya mencionadas. Aunque la morfología en la fig. 24 y 25 es similar la cantidad de formaciones en la perovskita reducida (Fig. 25) es superior a la cantidad observada en la perovskita fresca (Fig. 24). Es preciso hacer énfasis en que estas estructuras se encontraban predominantemente en las intersecciones de los filamentos de la malla. Vale notar que estas estructuras no aparecen reportadas en la bibliografía consultada



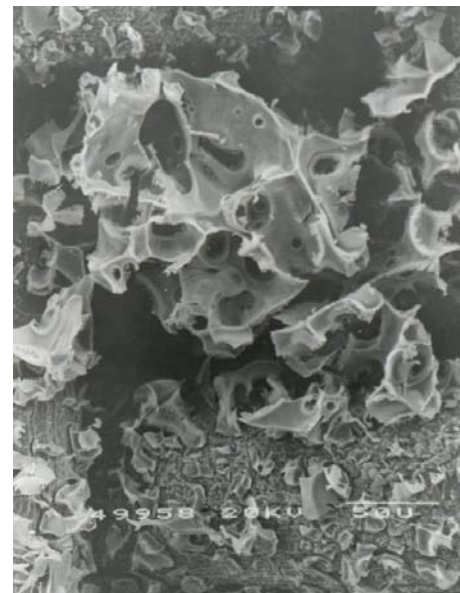
(a)



(b)

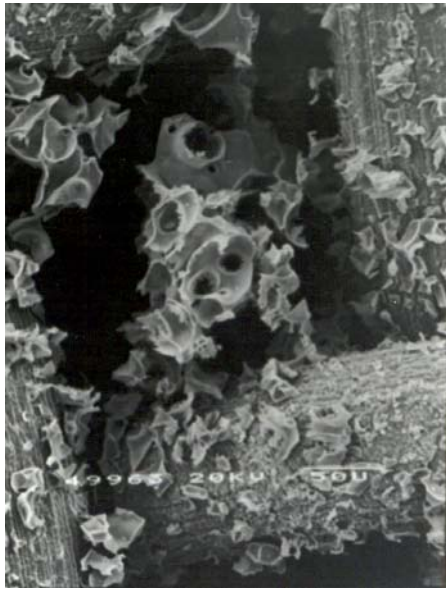


(c)



(d)

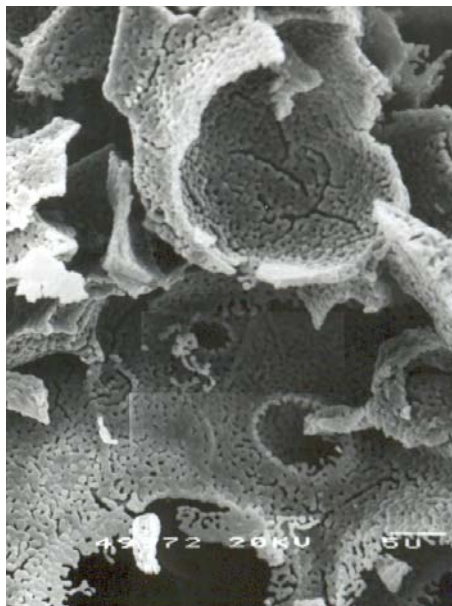
Figura N°24. Perovskita fresca soportada sobre la malla. (a) 500X, (b)3000X, (c)500X , (d)500X.



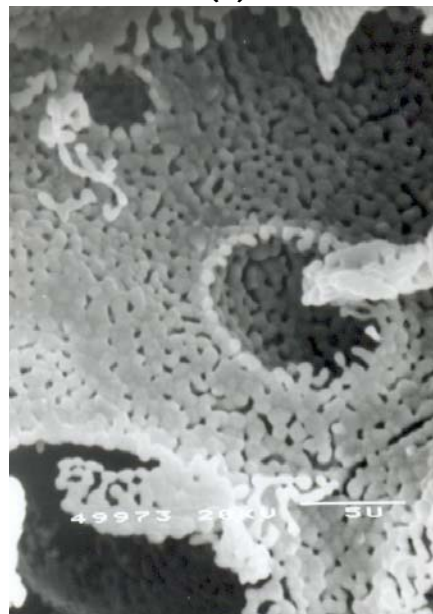
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura N°25. . Perovskita reducida soportada sobre la malla. (a)300X, (b)3000X, (c)3000X , (d)6000X.

En la figura 26 se puede observar de una forma más clara la capa que recubre el sólido, lo que respalda lo observado por microscopía óptica y parece ser un indicio más claro de la formación de LaO_2CO_3 .

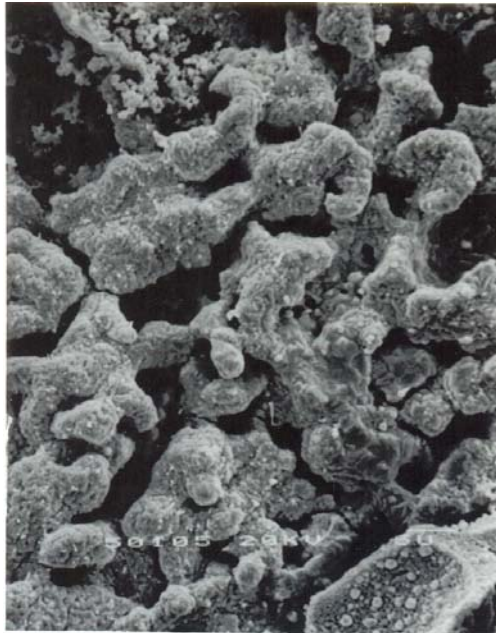


Figura N°26. . Perovskita después de reacción soportada sobre la malla. 2500X.

3. Pruebas catalíticas.

Los sólidos sintetizados fueron sometidos a reacción bajo diferentes condiciones. En un principio se evaluaron los catalizadores a las condiciones descritas en trabajos anteriores, sin embargo, no se obtuvieron los resultados esperados, por lo que se decidió realizar algunas pruebas para determinar las condiciones óptimas para la reacción.

3.1. Pruebas Preliminares.

Inicialmente se realizó un estudio bibliográfico detallado de la influencia de las variables operacionales en el comportamiento catalítico del sólido. Durante esa revisión se constató la existencia de una extensa bibliografía ^[9,15,25,31,33]. En lo referente a la velocidad espacial, la mayoría de las investigaciones coincidieron en que $24\text{L/hg}_{\text{catalizador}}$ es un valor razonable que encuentra dentro del rango óptimo y está dentro del rango de operación del equipo empleado, de la misma forma la relación molar de metano-oxígeno (CH_4/O_2) en la alimentación fijada en 2 que permitía alcanzar los mayores valores de conversión y selectividad. No obstante la temperatura recomendada variaba entre 700-900 °C y la relación molar metano-dióxido de carbono (CH_4/CO_2) en la alimentación variaba entre 1-14, por lo que se decidió realizar tanto un barrido de temperatura como un barrido de relación molar (CH_4/CO_2), para poder determinar un valor que permitiera alcanzar los resultados deseados.

Antes de comenzar con el análisis es conveniente resaltar que la reacción con la que se está trabajando es muy compleja y la conforman al menos 11 reacciones diferentes ^[62] que se pueden ver favorecidas o desfavorecidas total o parcialmente, con la temperatura, la relación molar y el catalizador.

Barrido de Temperatura.

En la figura N °27 se muestra la tendencia de la conversión de metano en función de la temperatura, para valores menores de 800°C, la conversión fue bastante baja estando por debajo de 20 %; la cantidad de agua que se formaba aumentaba con la disminución de la temperatura. Lamentablemente el sistema con el que se desarrolló la investigación, no permite cuantificar el agua que se forma y la producción de esta se midió cualitativamente. El agua es un componente no deseado, cuando se forma en grandes cantidades ya que aunque puede reaccionar con metano y favorecer la producción de H₂, ocasiona problemas en el equipo, ya que se tapan las líneas ocasionando sobre presión y al saturar la línea del serpentín puede dañar la columna del cromatógrafo. A 850°C la conversión comienza a aumentar así como la relación hidrógeno monóxido de carbono.

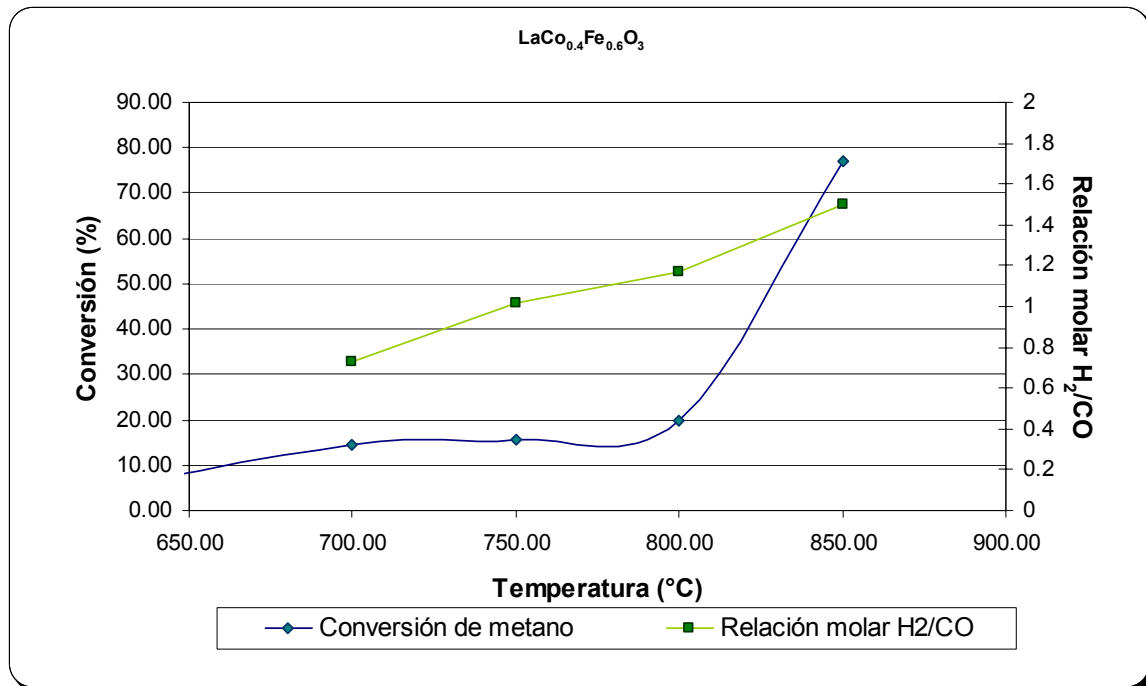


Figura N°27. Variación de la conversión de metano con la temperatura de reacción.

Los metales del catalizador que son responsables de la actividad catalítica son los de la posición B de la perovskita, en este caso serían el hierro (Fe) y el cobalto (Co). La técnica de rayos X reportó que el sólido después de reacción presenta los picos característicos de la perovskita de hierro, este resultado fue también reportado por Castro A. ^[46], esto implica que probablemente el hierro tenga poca participación en la reformación. Sin embargo Goldwasser y col ^[18] realizaron una reducción a diferentes temperaturas aplicando la técnica de rayos x in situ, y obtuvieron picos característicos de ambos metales, ellos reportan una posible aleación Fe-Co donde el hierro ayuda a la estabilidad, de acuerdo a lo planteado es factible que parte del hierro que no forma la aleación se oxide y vuelva a formar la perovskita durante la reacción, por lo que es lógico pensar que el Co es el responsable mayoritario de la actividad.

Los resultados anteriores concuerdan con lo reportado por González, V. ^[5] para el estudio de temperatura, empleando la perovskita LaCoO_3 para la reformación seca de metano. En este trabajo se reporta que por debajo de 800°C el catalizador presentó una actividad muy baja, es decir, se plantea que el cobalto es activo para la reformación para temperatura mayor a 800°C . Es por ello que se selecciona la temperatura de 850°C como temperatura de operación, adicionalmente como se puede observar en la tabla n ° 7 la cantidad de agua que se forma a esa temperatura es baja, por lo que no ocasiona problemas operacionales.

Tabla N ° 7. Efecto de la Temperatura

Temperatura	CH ₄	H ₂ /CO	Agua
700	14,32	1.09	nada
750	15,15	1.02	nada
800	16,05	1.20	Muy poca
850	77.16	1.50	moderada

Barrido de relación molar metano dióxido de carbono en la alimentación.

El barrido de la relación molar CH₄/CO₂ se realizó a una temperatura de 850 °C. Se realizaron un total de 5 corridas, cada una con diferentes relaciones molares CH₄/CO₂ obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla N °8 y la figura N ° 28 y N ° 29-

Tabla N ° 8. Relación molar metano dióxido de carbono en la alimentación

Relación molar CH ₄ /CO ₂	Conversión		Selectividad		Relaciones molares		Presencia de agua
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	
8	85,56	100,00	82,41	82,46	1,745	1,648	nada
6	88,05	100,00	81,69	84,26	1,599	1,634	nada
4	79,47	55,14	68,14	93,98	1,240	1,363	Muy poca
2	76,19	64,00	73,21	89,89	1,20	1,46	moderada
1	65,22	55,45	69,47	47,75	0,92	1,37	abundante

V.e= 24L/hgr, T_{reaccion}=850° C, t_{corrido}=24h, M_{catalizador}=200 mg

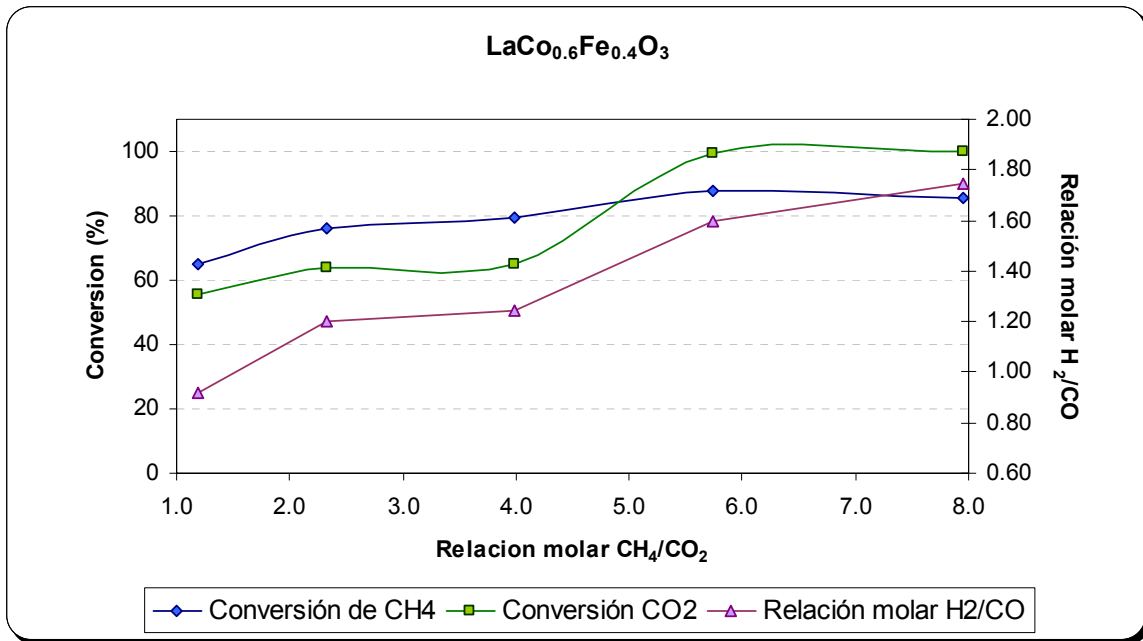


Figura N°28. Variación de la conversión de metano, dióxido de carbono y relación molar hidrógeno-monóxido de carbono, con la variación de la relación molar metano dióxido de carbono.

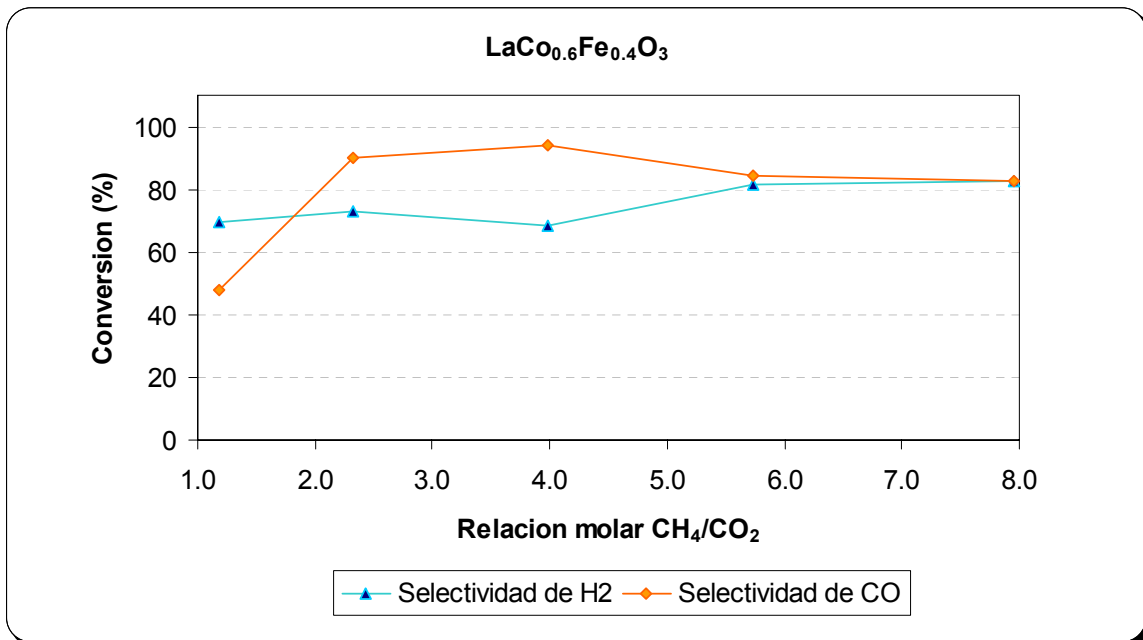


Figura N°29. Variación de la selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono, con la variación de la relación molar metano dióxido de carbono.

Las figuras 28 y 29 muestran las siguientes tendencias con el aumento de la relación CH_4/CO_2 :

- La conversión de metano alcanza un máximo en 6, manteniéndose aproximadamente constante hasta un valor de relación de 8.
- La conversión de CO_2 , incrementa su valor al igual que la selectividad hacia H_2 y las relaciones molares H_2/CO y H_2/CH_4 convertido, al contrario de la selectividad hacia CO que se ve disminuida con el incremento de la relación molar en estudio.

Diversos autores coinciden con las tendencias obtenidas^[9,25,31]

Como se dijo anteriormente existen un gran número de reacciones que pueden llevarse a cabo lo que hace que la reacción a evaluar sea compleja. A partir de la combinación de las reacciones posibles, se pueden obtener un esquema que pueda predecir los resultados experimentales, tal como se detalla a continuación.

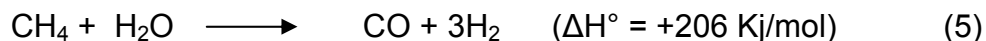
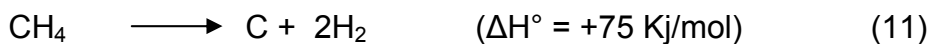
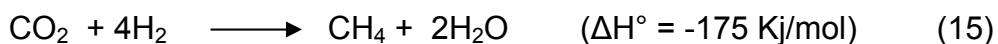
Para explicar el esquema de reacción se partirá del caso en donde se alimenta el metano y el dióxido en una misma relación, una vez desarrollado el esquema se planteará como se ve afectado con el aumento de la relación CH_4/CO_2 .

En primer lugar se asume que la oxidación total y la parcial están ocurriendo antes de llegar al lecho catalítico. Esto está basado en los siguientes aspectos:

- La reacción de oxidación total y parcial están favorecidas tanto cinética como termodinámicamente, teniendo una constante de equilibrio a $850\text{ }^\circ\text{C}$, del orden de 10^{31} y 10^{11} respectivamente frente a constantes del orden de 10^1 de las otras reacciones.
- Los resultados obtenidos al hacer la corrida en blanco, en donde se hizo pasar los gases al reactor a través de la placa porosa sin presencia del

catalizador, reportaron una conversión de metano del 25% y una conversión de oxígeno superior al 80%, adicionalmente se obtienen pequeñas cantidades de hidrógeno con un aumento considerable de CO₂. Esta prueba se repitió en varias oportunidades y se empleo un reactor nuevo, es decir las posibilidades de que tuviera algún tipo de sólido de alguna otra reacción en la placa eran bastante bajas, en todas las corridas se obtuvieron resultados similares.

En vista de lo antes expuesto, es posible que justo antes de llegar a la superficie del catalizador la cantidad de oxígeno disminuye casi en su totalidad, la cantidad de metano disminuye y se produce dióxido de carbono y agua. Por lo que en el momento que los gases alcanzan la superficie de catalizador la cantidad de CO₂ es superior a la de CH₄, O₂ y H₂O. Adicionalmente aumenta la temperatura debido al calor liberado por la oxidación total, por lo tanto todas las reacciones endotérmicas y que incluyan al CO₂ como reactivo se ven favorecidas, entre ellas están:



Las ecuaciones (9) y (5) se ven favorecidas por la temperatura, ya que ambas son endotérmicas, y por la presencia del catalizador el cual promueve la reformación. La (11) se da por la temperatura, mientras que la (13), (14) y (15) se ven promovidas dada la alta presión parcial del CO₂ y en el caso de las dos primeras al ser endotérmicas la temperatura también las favorece. Aunque la reacción (15) no es muy común es factible que se lleve a cabo, **Larentis y col**^[62] realizan un estudio en donde plantean un modelo matemático que reproduce los resultados de conversión de metano, selectividad a monóxido y relación molar hidrógeno – monóxido. El modelo matemático mencionado se desarrollo tomando en cuenta una serie de reacciones entre la cual está la metanación a partir de CO₂, es de hacer notar que la existencia de esta reacción explicaría la baja conversión de metano y las grandes cantidades de agua que se formaron durante la corrida.

Para tener una idea más clara del esquema se combinaron las reacciones antes expuestas (5, 9, 11, 13, 14 y 15) con la oxidación total y parcial dando como resultado la siguiente ecuación total:



En la tabla n° 9 se comparan los resultados experimentales, con los obtenidos a partir del esquema antes expuesto.

Tabla N ° 9. Comparación de los resultados experimentales con el esquema de reacción propuesto

Parámetros	Teórico	Experimental
Relación de conversión	XCH ₄ > XCO ₂	XCH ₄ > XCO ₂
Relación molar	0.83	0.92

A partir de estos valores se puede decir que el esquema propuesto se ajusta a los resultados experimentales.

Para relaciones $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ mayores que 1, la cantidad de CO_2 introducida al sistema disminuye, manteniéndose constante el CO_2 producido por oxidación total. El efecto neto es que la presión parcial de CO_2 disminuye desfavoreciendo algunas de las reacciones que se daban en el caso planteado anteriormente, tales como, las ec. (11, 12 y 13).

Al desfavorecer la producción de metano por la reacción (13), la conversión del mismo aumenta, además al haber menor cantidad de CO_2 , esta pasa a ser el reactivo limitante por lo que la conversión aumenta. Por otro lado al disminuir las reacciones que consumen hidrógeno y las que producen monóxido la selectividad hacia H_2 y la relación molar H_2/CO aumenta mientras que la selectividad hacia CO disminuye, así como la cantidad de agua producida. Al comparar esto con las graficas 28 y 29, se puede notar que las tendencias son similares a lo planteado en la teoría, por lo que se piensa que el esquema de reacción planteado es una propuesta que describe el comportamiento de la reacción.

La relación CH_4/CO_2 que se seleccionó fue 6, con la cual se tienen los mejores resultados; aunque no se demostró que una relación superior no sea conveniente, se tomó la decisión debido a que uno de los objetivos es emplear el CO_2 como reactivo para disminuir las emisiones del mismo y sus consecuencias entre las cuales destacan el efecto invernadero.

Una vez analizados estos dos aspectos se definieron las condiciones de reacción.

Tabla N ° 10. Condiciones de reacción

Temperatura (°C)	850	Gas diluyente	Argón
Presión (atm)	1	Factor de dilución	0.6
Velocidad espacial (l/hg _{cat})	24	Tiempo de corrida (h)	24
Relación molar CH ₄ /CO ₂ /O ₂	6/1/3		

3.2. Evaluación de los catalizadores sintetizados en la reformación combinada de metano con CO₂ y O₂.

De la serie de catalizadores LaCo_xFe_{1-x}O₃, Goldwasser y col ^[18] recomendaron x=0.6 y x=0.4 como los que reportaron mejor actividad. Para analizar la actividad catalítica de ambos sólidos se realizaron distintas pruebas con las condiciones de reacción antes expuestas.

Como se puede observar en la figura N° 30 la conversión de metano es superior cuando se emplea LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃ reportando un valor 11% más alto, al igual que la conversión de CO₂ que es un 20% mayor, figura N° 31. Basados en los resultados reportados por los DRX de ambos sólidos después de reacción, en donde se revelan la presencia de perovskita de hierro en el sólido; se puede decir que el cobalto es el metal que realmente promueve la reformación a las condiciones de reacción a las que se está trabajando.

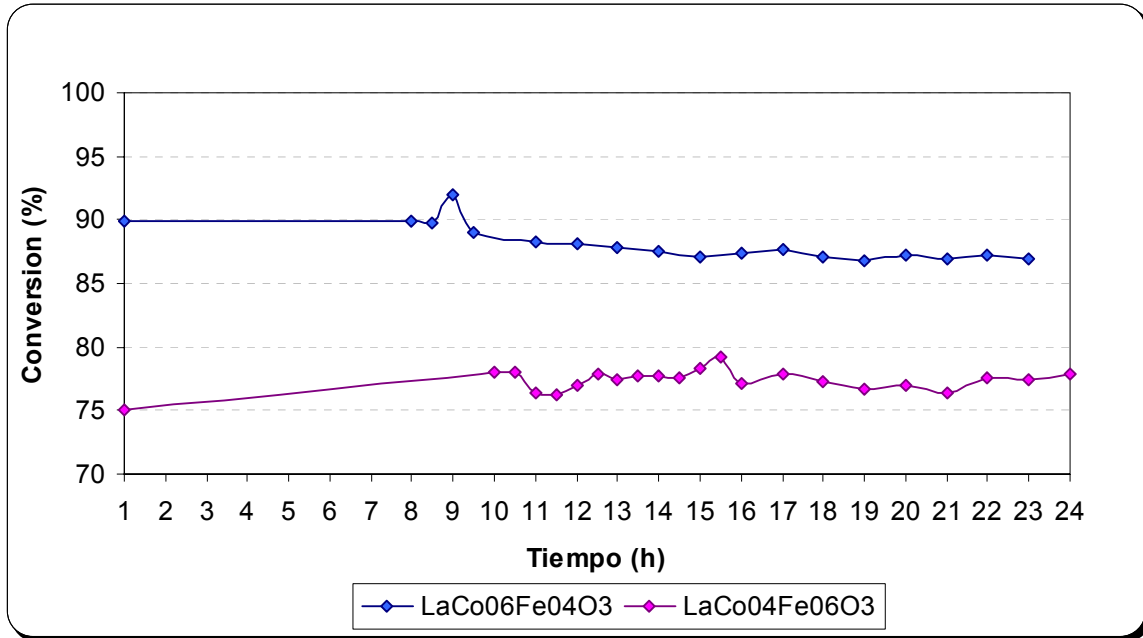


Figura N°30. Variación de la conversión de metano con el tiempo

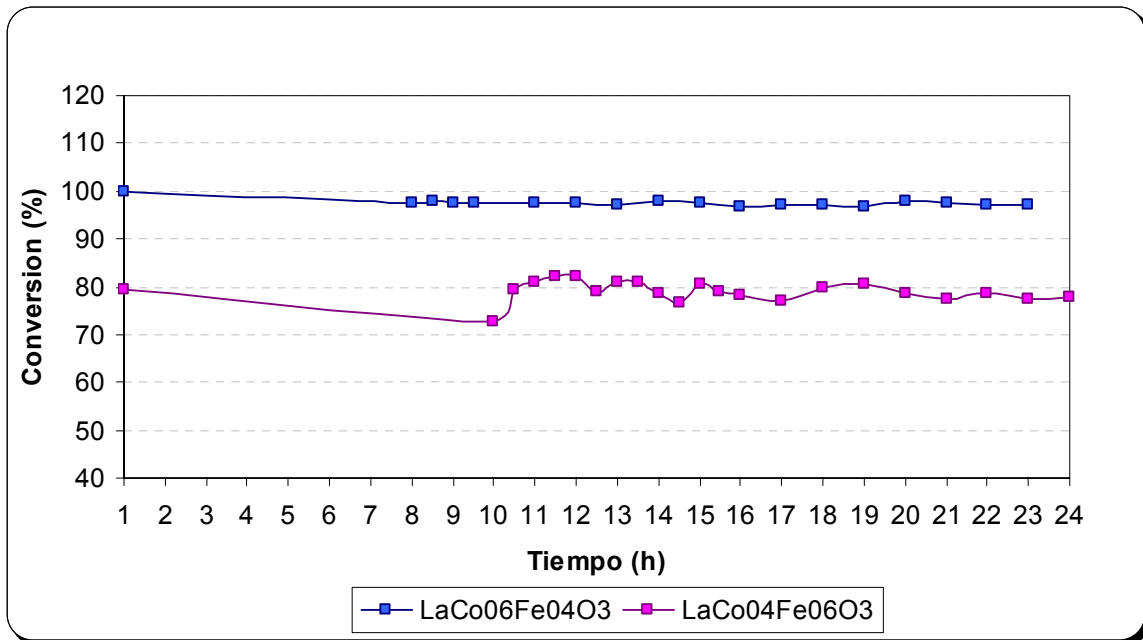


Figura N°31. Variación de la conversión de dióxido de carbono con el tiempo

El hierro es un metal muy fácil de oxidar, en vista de que entre los reactivos empleados se encuentra el oxígeno y el dióxido de carbono, es de suponer que a la temperatura y en las condiciones a las que se está trabajando, el hierro reducido in-situ, una vez que está en presencia de estos compuestos formen diferentes óxidos e incluso pase nuevamente a formar una estructura perovskítica. No obstante estudios anteriores realizados por Goldwasser y col^[18], exponen que es factible que parte del hierro que se encuentra dentro de la perovskita, y que en el proceso de formación y reducción del catalizador forme una especie de aleación Fe-Co, que hace que el sólido sea más estable que los sólidos con metales por separado.

Otro de los aspectos observados en las figuras N° 30 y 31 es que ambos catalizadores son estables en el tiempo y no presentan un tiempo de inducción, por lo que se podría decir que la reducción se lleva a cabo completamente para ambos catalizadores.

De acuerdo a lo antes explicado, el sólido que contenga mayor cantidad de cobalto sea el que reporte la mayor actividad, esto esta acorde con los resultados obtenidos.

Por otro lado, aunque ambos catalizadores son estables se puede observar en las graficas anteriores fig. 30 y 31, que en el sólido donde el hierro se encuentra en menor proporción $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$, el comportamiento de la grafica presenta menos oscilaciones que la reportada por el otro catalizador $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$. Esto supone que esa proporción de hierro brinda mayor estabilidad al lo que se refleja en su actividad más estable.

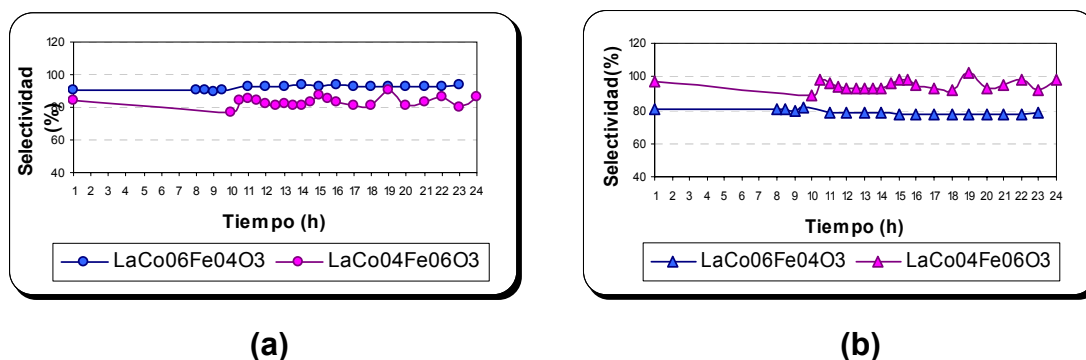


Figura N°32. Variación de la selectividad con el tiempo, (a) hacia hidrógeno con, (b) hacia monóxido de carbono.

En cuanto a la selectividad hacia hidrógeno y hacia monóxido de carbono, en la figura N°32 se observa que la diferencia entre ambos catalizadores no es considerable, sin embargo, el sólido LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃, presenta una mayor selectividad hacia hidrógeno y una menor selectividad hacia CO y que ambos catalizadores presentaron una mayor selectividad hacia monóxido que hacia hidrógeno.

Por otro lado, la relación H₂/CO es muy similar para ambos casos, siendo 1.53 para el de mayor contenido de cobalto y 1.50 para el otro sólido, se presenta el mismo caso para la relación H₂/CH₄, con 1.66 para LaCo_{0.4}Fe_{0.6}O₃ y 1.57 para LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃.

Tomando como base lo discutido anteriormente, se puede concluir que el catalizador LaCo_{0.6}Fe_{0.4}O₃ presenta una mayor actividad e igual selectividad hacia el producto deseado.

Comparación del catalizador en polvo y el estructurado.

Una vez evaluados los catalizadores en polvo, se evaluaron los mismos catalizadores soportados sobre la estructura.

La figura N° 33, muestra la variación de la conversión de metano del catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ en polvo y en estructurado en función del tiempo.

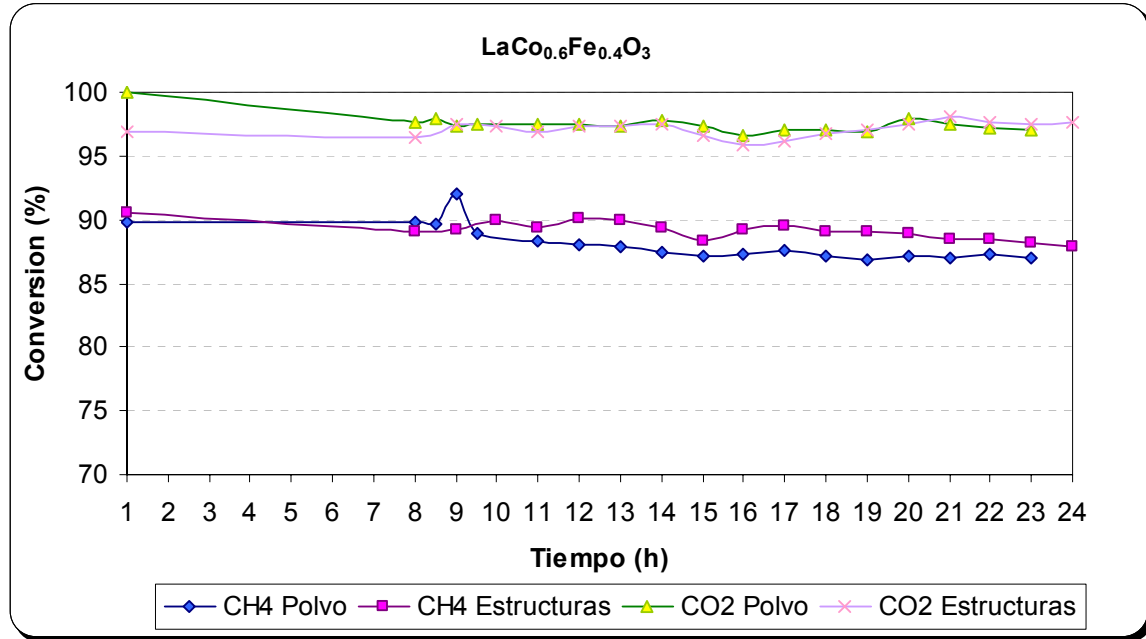


Figura N°33. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono con el tiempo

En esta se puede observar que la conversión de CH_4 y CO_2 obtenida empleando la estructura es alta, alcanzando valores de 90% y 97% respectivamente y se mantiene estable en el tiempo. Al comparar este valor con el obtenido al evaluar el catalizador en polvo, se observa que son muy similares, sin embargo la conversión del estructurado es ligeramente superior .

Por otro lado, la variación de la selectividad tanto a hidrógeno como hacia dióxido de carbono del catalizador en polvo y el estructurado, en el tiempo, se muestra en la figura N ° 34.

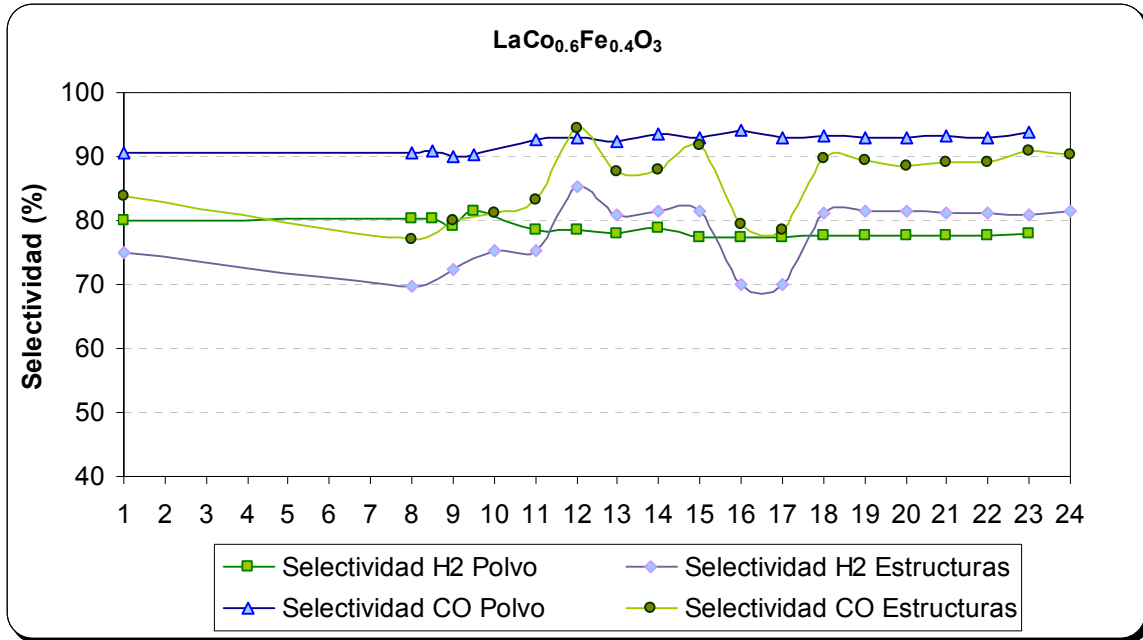


Figura N°34. Variación de la selectividad hacia hidrógeno y monóxido con el tiempo.

La selectividad hacia hidrógeno en el estructurado se mantiene relativamente constante y superior a la obtenida con el sólido en polvo, de forma contraria la selectividad hacia monóxido obtenida con el estructurado se mantiene por debajo de la selectividad del catalizador en polvo. No obstante la diferencia de selectividades para ambos casos no es significativa, lo que se ve reflejado en los valores de relación molar H_2/CO y H_2/CH_4 convertido del estructurado, que dieron valores de 1,55 y 1,58 respectivamente.

Trabajos recientes^[38, 56, 63] en donde se ha evaluado los estructurados en la reformación seca, reportan un incremento en la conversión de metano y dióxido de carbono al emplear las estructuras metálicas recubiertas, este incremento se le atribuye a la capacidad que tienen las estructuras metálicas de distribuir el calor, disminuyendo los puntos fríos dentro del lecho catalítico y manteniendo un perfil de temperatura homogéneo. Por otro lado desfavorece las reacciones colaterales tales como la inversa de desplazamiento de agua, con lo que se ve

incrementada la selectividad hacia hidrógeno, adicionalmente la estructura mejora la fluido dinámica y disminuye las caídas de presión en el lecho.

En la reformación combinada el efecto de las estructura debería ser doble, ya que se tienen reacciones exotérmicas y endotérmicas por lo tanto apoyándose en lo discutido en las pruebas preliminares, si la oxidación y la reformación están ocurriendo en sitios diferentes se presentarán puntos calientes y puntos fríos dentro del reactor; al incluir la estructura esta será capaz de difundir el calor que se desprende de una reacción para que la otra lo pueda aprovechar. De esta manera no solo se logra un perfil de temperatura más homogéneo, adicionalmente se disminuye la cantidad de calor requerida para que la reformación se lleve a cabo.

En un principio se pensó que la temperatura que se empleó era muy elevada y eso tenía como consecuencia que el efecto de las estructuras respecto a la conversión de metano disminuyera. Para confirmar esa suposición se realizó una corrida con una temperatura menor, tanto para el catalizador en polvo como para el estructurado, el resultado se reporta en la tabla N° 11

Tabla N ° 11. Comparación del catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ en polvo y sobre la estructura, a una temperatura de 800° C.

	Polvo	Estructura
Conversión de CH_4	50.07	53.70
Conversión de CO_2	23.05	29.17
Selectividad hacia H_2	39.44	52.44
Selectividad hacia CO	57.35	71.58
Relación molar H_2/CO	1.337	1.364
Relación molar H_2/CH_4	0.789	1.053

En la tabla se observa que las conversiones tanto de metano como de dióxido se siguen manteniendo muy similares. Sin embargo, se observa que el catalizador estructurado favorece la selectividad hacia H_2 .

Inicialmente se pensó en realizar una corrida a una temperatura menor, sin embargo el estudio de temperatura, plantea que valores inferiores a 800° C no alcanzan conversiones superiores a 15 % por lo que aunque se viera el efecto de incluir las estructuras la conversión no sería representativa.

De igual forma se evaluó el catalizador $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ soportado sobre la estructura metálica y se comparó con los resultados obtenidos con el catalizador en polvo, estos resultados se muestran en la las figura 35 y 36.

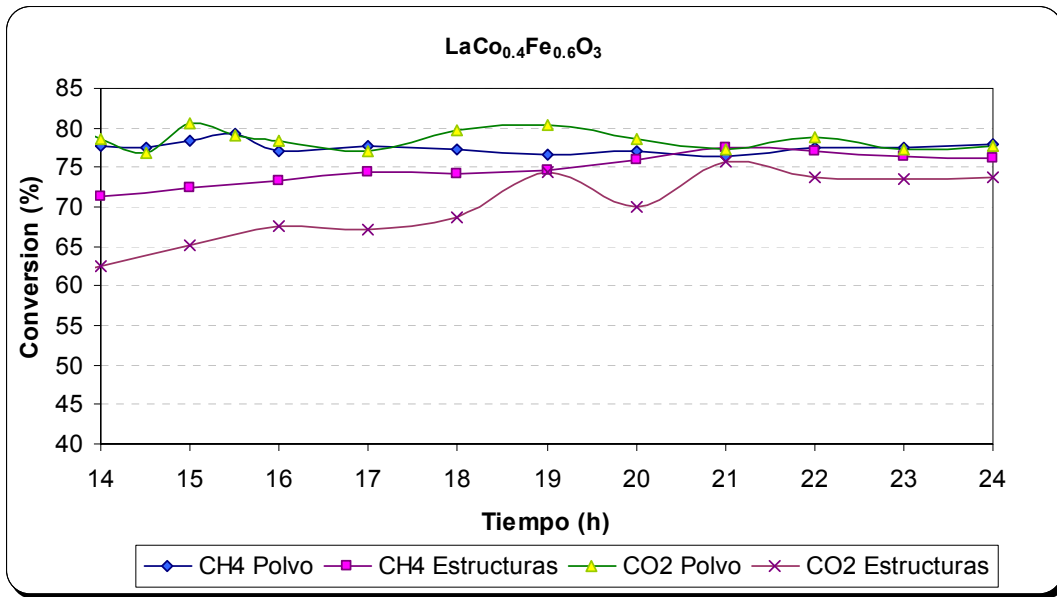


Figura N°35. Variación de la conversión de metano y selectividad hacia H₂ y CO, del catalizador en polvo y el estructurado; con el tiempo.

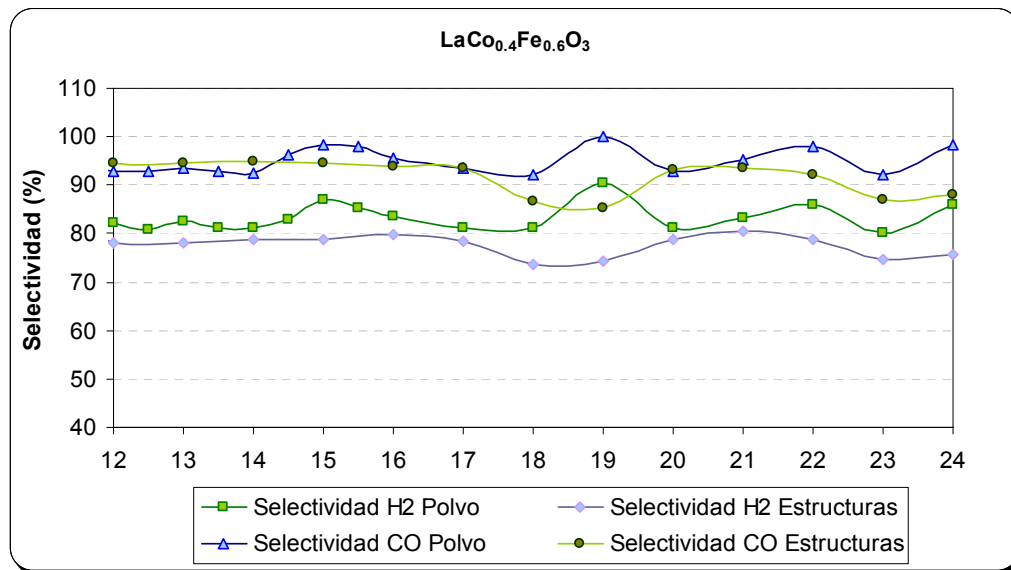


Figura N°36. Variación de la selectividad hacia hidrógeno y monóxido con el tiempo.

Como se puede observar en las figuras 35 y 36 tanto la conversión de metano como las selectividades presentaron tendencias similares a las graficas anteriores.

Seguidamente en la tabla N° 12, se presenta un cuadro resumen de los resultados de la comparación de los catalizadores.

Tabla N ° 12. Comparación de los catalizadores $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ en polvo y soportado sobre la estructura metálica.

	$\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$		$\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$	
	Polvo	Estructura	Polvo	Estructura
Conversión de CH_4	88.13	89.14	77.34	73.34
Conversión de CO_2	97.49	97.12	78.99	67.79
Selectividad hacia H_2	78.48	78.11	83.11	77.56
Selectividad hacia CO	92.34	86.23	95.11	91.93
Relación molar H_2/CO	1.537	1.554	1.506	1.467
Relación molar H_2/CH_4	1.569	1.472	1.662	1.551

Al observar las graficas anteriores y la tabla resumen se puede decir que, es probable que al ser la reformación combinada una reacción más compleja que la seca y al emplear un catalizador donde el metal que participa mayoritariamente en la reformación sea el Co; no se pueda apreciar con tanta claridad el efecto de involucrar estructuras en la reacción.

No obstante, el empleo de estructuras en esta reacción disminuye notoriamente los efectos de caída de presión sin alterar la conversión de metano y favoreciendo la selectividad hacia hidrógeno.

3.3. Sustitución parcial con Ce

La figura N ° 37 muestra el comportamiento de la conversión de metano, la conversión de CO₂ y de la relación molar H₂/CO.

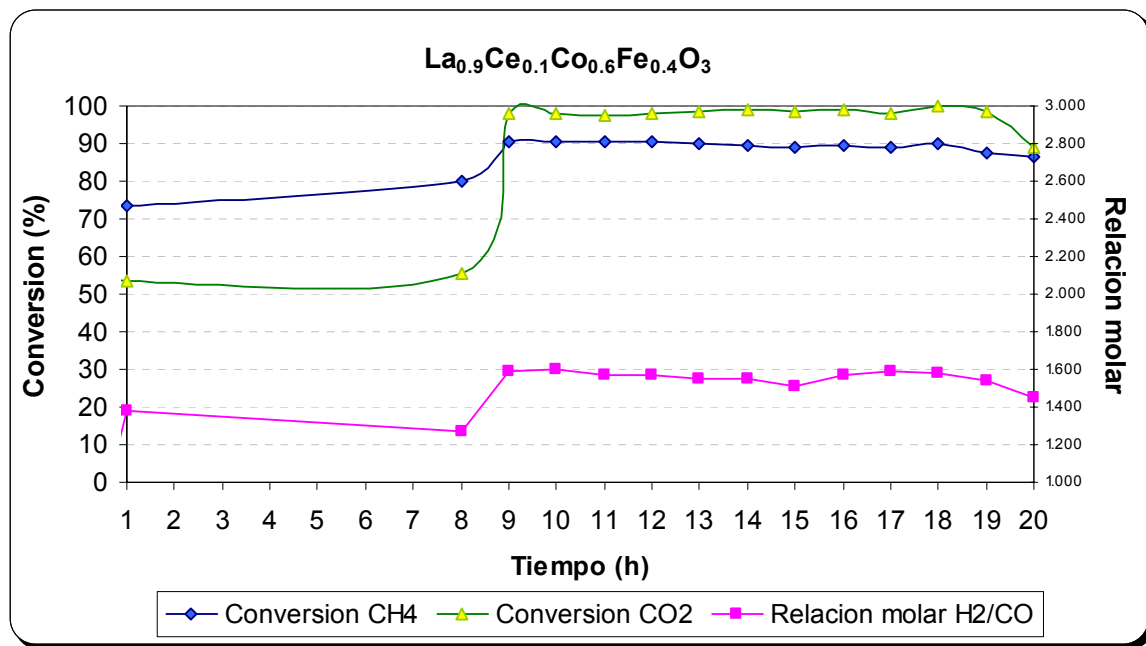


Figura N°37. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono y la relación molar H₂/CO; con el tiempo a 850° C.

En esta grafica se observa, que se presenta un incremento en las conversiones y en la relación molar; a partir de la octava hora de reacción, luego se mantiene estable en un valor próximo a 90 % para la conversión de metano, 98 % para la conversión de CO₂ y 1.64 para la relación molar. Este incremento puede ser debido a que el sólido se terminó de reducir durante la reacción, es decir

presenta un tiempo de inducción de 8h, este resultado concuerda con lo observado en el análisis de infrarrojo y de reducción a temperatura programada, donde el sólido sustituido con cerio presentaba mayor estabilidad y mayor temperatura de reducción.

En la selectividad hacia hidrógeno y hacia monóxido, no es tan evidente el incremento antes mencionado. Como se observa en la figura 38 la selectividad hacia hidrógeno se mantiene por debajo de la selectividad hacia monóxido con valores de 82 y 94% respectivamente.

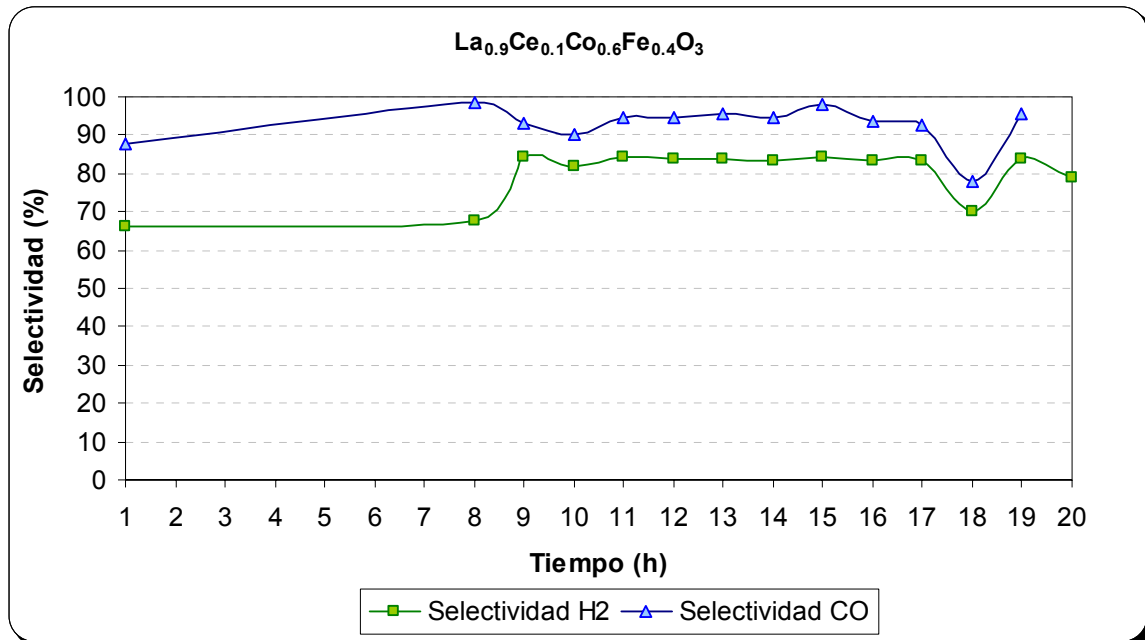


Figura N°38. Variación de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono; con el tiempo a 850° C.

Se compararon los resultados obtenidos con el sólido $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y el sólido sustituido por Ce, a fin de evaluar los efectos de la sustitución parcial de Ce; se obtuvo la siguiente tabla.

Tabla N ° 13. Efecto de la sustitución parcial de cerio en el catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$.

	Polvo		Estructura	
	1	2	1	2
Conversión de CH_4	88.13	89.36	89.14	87.34
Conversión de CO_2	97.49	87.69	97.12	89.23
Selectividad hacia H_2	78.48	82.09	78.11	75.45
Selectividad hacia CO	92.34	94.17	86.23	87.43
Relación molar H_2/CO	1.537	1.555	1.554	1.493
Relación molar H_2/CH_4	1.569	1.641	1.472	1.355

$\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3 = 1$, $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3 = 2$. $V.e = 24\text{L/hgr}$, $T_{\text{reaccion}} = 850^\circ \text{C}$,
 $t_{\text{corrido}} = 24\text{h}$, $M_{\text{catalizador}} = 200 \text{mg}$

Como se observa en la tabla n° 13, los resultados se encuentran en un mismo orden de magnitud; tanto para el polvo como para las estructuras, es decir el efecto del cerio es poco apreciable bajo estas condiciones.

En un principio se pensó que la temperatura era una de las responsables de que no se observara el efecto de la incorporación de Ce en el sólido, por lo que se realizó la prueba a 800°C .

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla N° 14

Tabla N ° 14. Efecto de la sustitución parcial de cerio en el catalizador $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ a 800°C .

	$\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
Conversión de CH_4	50.07	47.65
Conversión de CO_2	23.05	10.07
Selectividad hacia H_2	39.44	13.55
Selectividad hacia CO	57.35	15.76
Relación molar H_2/CO	1.337	1.243
Relación molar H_2/CO	0.789	0.696

La tabla n° 14, presenta resultados de conversión de metano muy similares para el catalizador sustituido y el no sustituido. La conversión de CO_2 se ve disminuida con la sustitución parcial de lantano por cerio, al igual que las selectividades hacia hidrógeno y monóxido. Las relaciones molares reportan resultados en el mismo orden de magnitud.

Estos resultados, llevan a pensar que al sustituir con Ce y disminuir la temperatura, se favorecen reacciones de producción de CO_2 , tales como la oxidación total y la inversa de desplazamiento de agua y se desfavorecen las reacciones de producción de hidrógeno y monóxido tales como la reformación seca y la reformación con vapor.

Trabajos anteriores ^[47,49] exponen que el cerio al ser un elemento que en forma de óxido cambia fácilmente su estado de oxidación y por otro lado que el oxígeno dentro de la estructura de la perovskita presenta un gran movilidad; actúa como

una especie de reservorio de oxígeno, llamado por algunos “buffer”, sin embargo por si solo no es un buen catalizador. Se espera que el efecto de emplear un sólido parcialmente sustituido con cerio en la reformación combinada sea beneficioso, puesto que al ser un reservorio de oxígeno. Este lo puede liberar oxígeno una vez que este disminuya su cantidad producto de la oxidación total (cuando comienza la fase de reformación), propiciando que las reacciones se den simultáneamente de manera que la compensación térmica tenga un mayor efecto, esto se debería ver reflejado en la actividad catalítica.

Los resultados obtenidos no manifiestan tales efectos, se piensa que la cantidad sustituida de cerio no fue suficiente como para hacer notar lo planteado anteriormente, Castro, A y col ^[46] reporta resultados que concuerdan con los obtenidos en esta investigación, en este trabajo se plantea que la cantidad óptima de cerio varia con el metal contenga la perovskita en la posición B, proponiendo una sustitución de 0,2 para el sólido LaCoNiO_3 y 0,3 para LaFeNiO_3 . Por lo que se necesitaría un estudio para determinar cual es la cantidad estequiométrica que corresponde al sólido empleado en esta investigación.

3.4. Estabilidad

Con la finalidad de evaluar la estabilidad del sólido que presento mayor actividad, se sometió al $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ en polvo y al estructurado, a una reacción durante 78 horas. El comportamiento de la conversión de metano y dióxido de carbono y la relación molar hidrógeno monóxido en función del tiempo a las condiciones de reacción de la tabla N° 9; se presenta en las figuras N° 39 y 40.

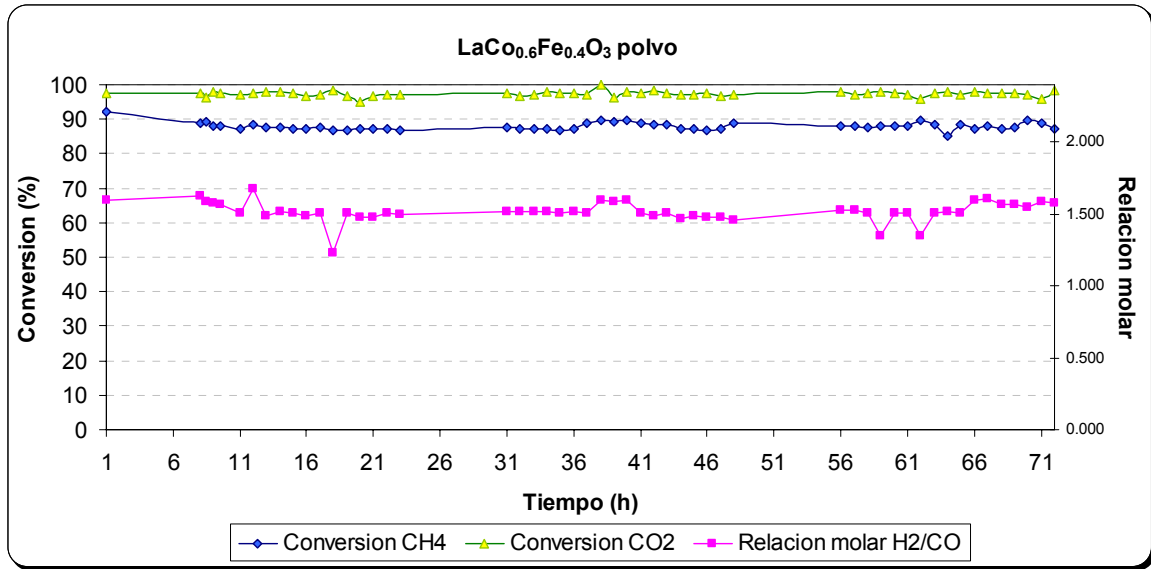


Figura N°39. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono y la relación molar H₂/CH₄; con el tiempo a 850° C.

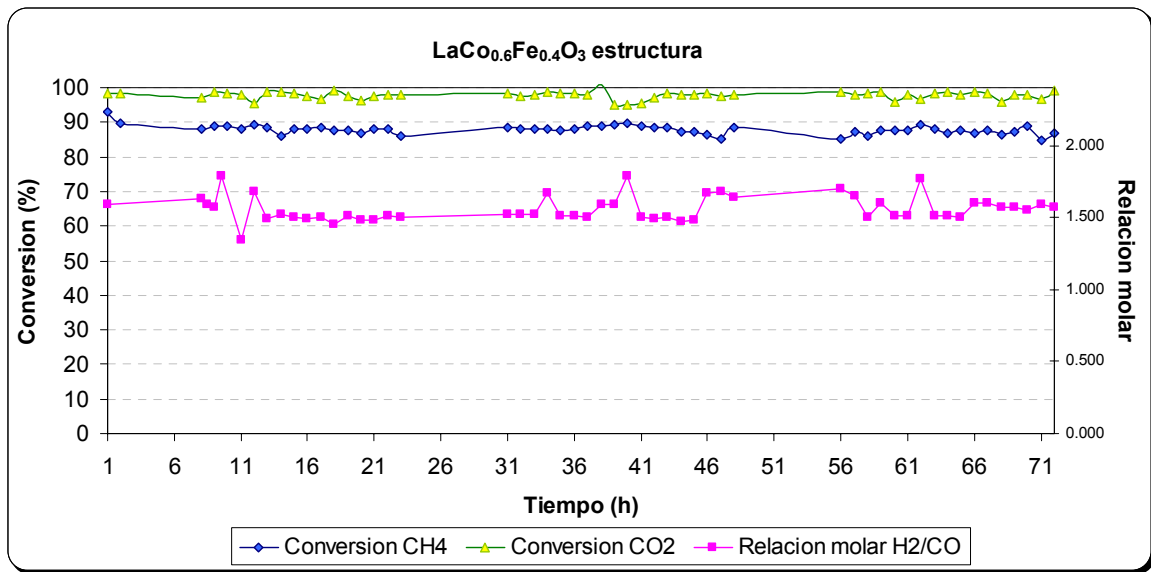


Figura N°40. Variación de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono; con el tiempo a 850° C.

Al observar las figuras 39 y 40, se puede observar que ambos catalizadores presentan una gran estabilidad, donde tanto las conversiones como la relación molar permanecen prácticamente invariables en el tiempo.

Al finalizar la reacción se observó pequeñas cantidades de carbón, sin embargo como se puede observar en la figura anterior se puede decir que ninguno de estos catalizadores presenta síntomas de desactivación a lo largo de la reacción. Lo que induce a pensar que efectivamente la formación de dioxomonocarbonato de lantano, observado por rayos X y por microscopía óptica y electrónica, impide la desactivación de los sitios activos que propician la reformación, por lo que la actividad no se ve afectada.

3.5. Empleo de una estructura similar a empaque comercial

Las pruebas catalíticas expuestas anteriormente se realizaron empleando estructurados en forma de cono; sin embargo, luego de revisiones bibliográficas en literatura de transferencia de calor y masa, se observó que se propone el empleo de empaques para mejorar el contacto entre las fases, lo que ocasiona una mejor transferencia de calor y masa; esto es lo que se espera al emplear estructuras en las reacción combinada.

El estudio de empaques se ha venido desarrollando desde el año 1864^[64], estos han venido evolucionando en función de proporcionar el mayor contacto reduciendo las caídas de presión. Entre las casa de más renombre en la elaboración de empaques se encuentra **Sulzer**, y los empaques más recomendados por estos, se encuentran los empaque estructurados, específicamente mellapack, envipack, entre otros.

En vista de esto se decidió diseñar un estructurado que fuera similar a los mellapack partiendo igualmente de la malla de acero inoxidable con la cual se realizaron los conos.

En primer lugar se ideó cortar una tira de 3 cms de alto por 80 cms de largo, esta se doblo en zigzag y luego que toda la tira estaba finamente doblada se enrolló y se ató, formando un cilindro corrugado como se observa en la figura N° 41 a.

Sin embargo al observar la sección transversal de la misma (Fig. 41b) se notó que tenía una gran cantidad de espacios abiertos, por donde el gas entraría sin hacer contacto con el catalizador, por lo que se decidió partiendo de la tira de malla inoxidable de las dimensiones expuestas anteriormente, hacer el zigzag diagonalmente y enrollarlo, formando la estructura de la figura 41c, no obstante se seguían viendo espacios vacíos.

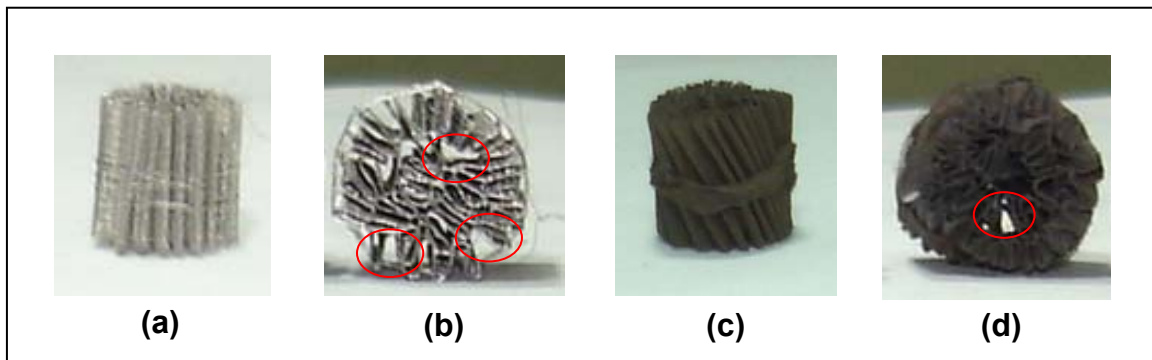


Figura N°41. Estructuras en forma de cilindros corrugados. (a) Cilindro recto (b) Cilindro recto vista transversal, (c) Cilindro inclinado, (d) Cilindro inclinado vista transversal.

Por lo tanto tomando como base, los empaque estructurados, donde cada sección de empaque es colocada uno sobre otra de manera entrecruzada hasta alcanzar la altura deseada. Se cortaron tiras de 1 cm de alto y 80 cms de largo y se doblaron en forma de zigzag recto, luego estas se enrollaron hasta formar una especie de discos corrugados como se puede observar en la figura N ° 42.

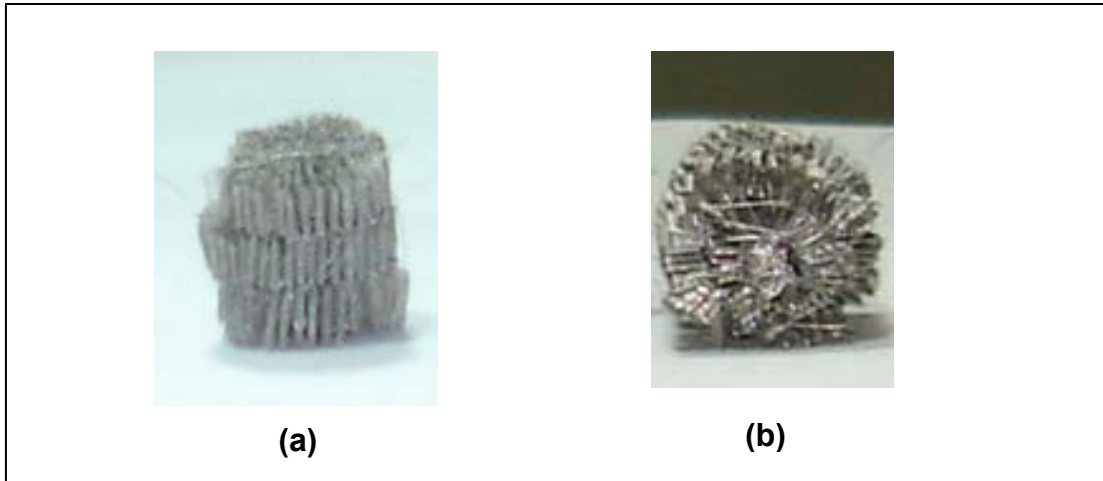


Figura N°42. Estructuras en forma de discos corrugados. (a) disco (b) vista transversal del disco.

En la figura 42b se observa como el espacio libre se ve reducido a través de la sección transversal, lo que favorecerá el contacto.

Para alcanzar la altura deseada se emplearon tres discos, los cuales fueron recubiertos con el sólido $\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ y se sometieron a reducción y luego a reacción durante 24 horas. De esta corrida se obtuvieron los siguientes resultados.

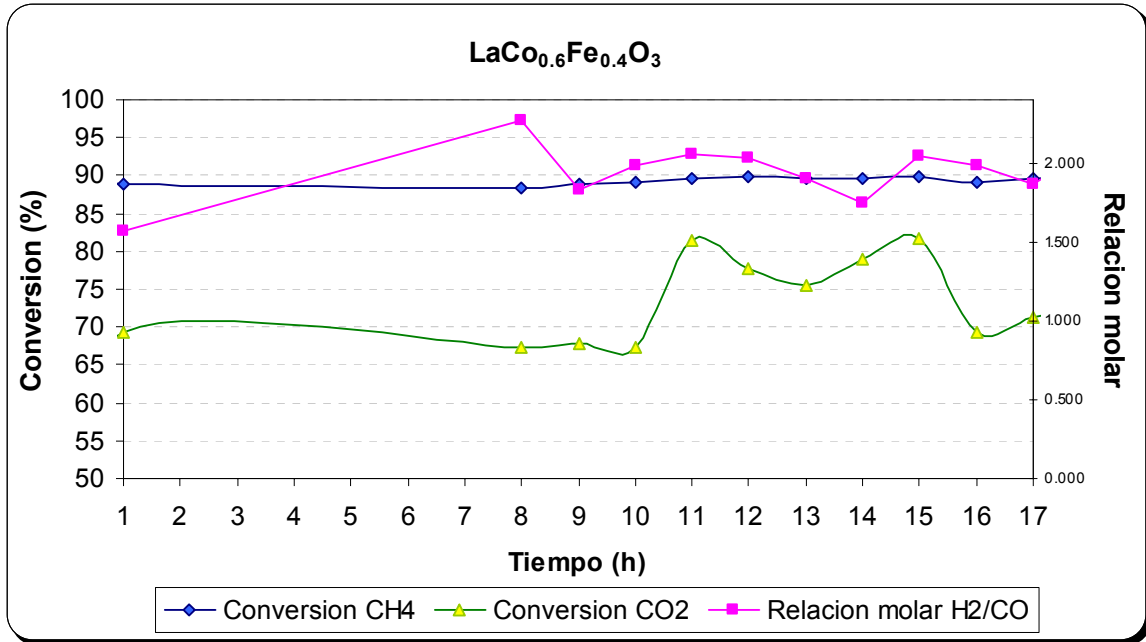


Figura N°43. Variación de la conversión de metano y dióxido de carbono y la relación molar H₂/CH₄; con el tiempo a 850° C.

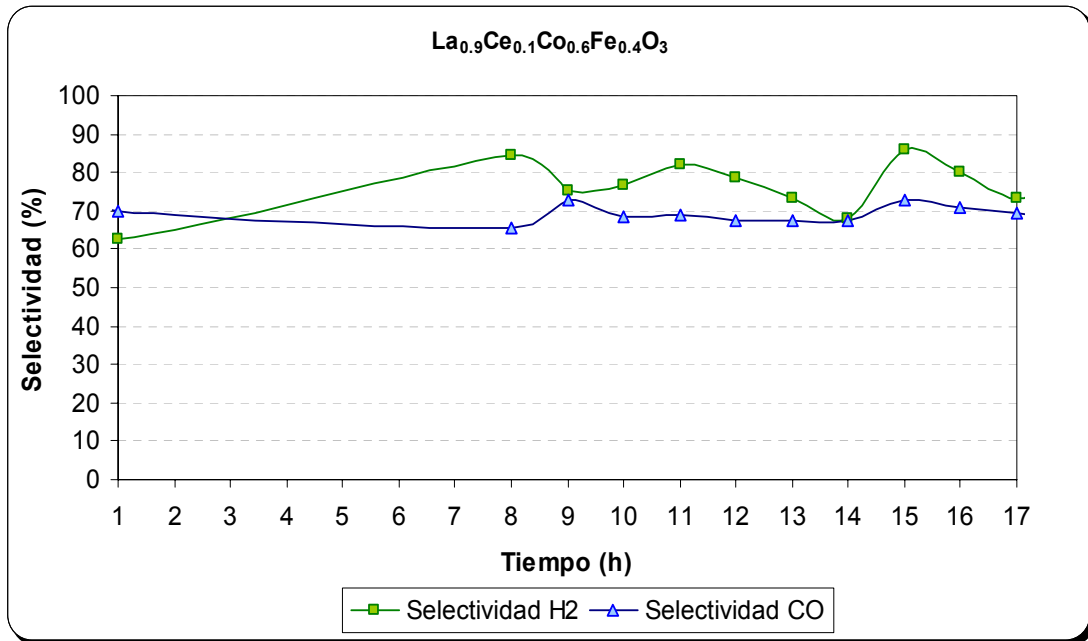


Figura N°44. Variación de selectividad hacia hidrógeno y monóxido de carbono; con el tiempo a 850° C.

La figura 43 permite observar que la conversión de metano es muy estable en un valor próximo a 90%, no obstante la conversión de CO₂, no presenta la misma estabilidad y se sitúa en un valor promedio de 75% de conversión. Sin embargo, la relación molar permanece próxima a 2, reportando un valor promedio de 1.96.

Así mismo la figura 44, muestra la selectividad hacia hidrógeno y hacia monóxido, en esta se puede apreciar que la selectividad hacia hidrógeno es mayor a la selectividad hacia CO.

Al comparar estos resultados con los obtenidos con el catalizador en polvo y el catalizador sobre la estructura en forma de cono, se obtiene la tabla n^o 15.

Tabla N^o 15. Comparación de los catalizadores en polvo y estructurado en forma de cono con la estructura similar a un empaque comercial.

	Polvo	Cono	Estructura
Conversión de CH₄	88.13	89.14	89.78
Conversión de CO₂	97.49	97.12	74.63
Selectividad hacia H₂	78.48	78.11	83.24
Selectividad hacia CO	92.34	86.23	71.23
Relación molar H₂/CO	1.537	1.554	1.973
Relación molar H₂/CO	1.569	1.472	1.754

De los resultados de la tabla 15 se deduce una influencia de la forma del catalizador en el comportamiento catalítico. Es evidente que en el sólido en forma de disco corrugado (Estructura) se está llevando a cabo la reformación, desfavoreciendo reacciones colaterales tales como la inversa de desplazamiento de agua; ya que la conversión de CO_2 en esta estructura es 23 % menor en comparación al sólido en polvo y en el cono y la relación molar H_2/CO , es de 2 aproximadamente.

3.6. Disminución del calor requerido.

Al combinar reacciones endotérmicas (reformación seca) con reacciones exotérmicas (oxidación parcial y combustión total), se espera que el efecto neto sea, que el calor cedido por una sea absorbido por la otra, manteniendo la temperatura de reacción necesitándose menos suministro de calor por agentes externos (hornos).

Mediante la manipulación de las relaciones molares y las condiciones de reacción es posible favorecer preferencialmente las reacciones antes mencionadas. Esta variación hace que las reacciones endotérmicas y exotérmicas ocurran simultáneamente en el mismo lugar, permitiendo el aprovechamiento del calor liberado.

Inicialmente se pensó que colocando una termocupla en el seno de reactor y otra a la misma altura del lado del horno, se podría medir un delta que aumentaría o disminuiría en función de que tan cerca se esté de el solapamiento de las fases endo y exotérmica

Sin embargo, no se observó un cambio apreciable a lo largo de la reacción, o al cambiar las condiciones. Esto se debe probablemente a diferentes razones:

Como se está trabajando a escala muy pequeña las pérdidas de calor al ambiente son más significativas, por lo que de estar aumentando la temperatura dentro del reactor a causa de las reacciones que se llevan a cabo, la diferencia no es apreciable ya que esa pequeña cantidad de calor se está dispersando en el ambiente.

Es posible que los cambios de temperaturas se estén dando y las termocuplas o el indicador de temperatura que se están empleando no tengan la sensibilidad necesaria para registrar los cambios.

Diversos autores^[19, 21,31], coinciden en que es posible disminuir la cantidad de calor requerido de la forma planteada en esta investigación. Sin embargo no se han reportado valores experimentales.

En vista de que el sistema debe tener una temperatura controlada y es posible que ese control no permita ver el cambio de temperatura, se probó apagar el controlador a ver si el reactor se mantenía con alguna temperatura y no se observó ningún indicio de que esto estuviese pasando.

Probablemente midiendo la cantidad de corriente que suministra el controlador al horno y esta correlacionarla con el transferido del horno al reactor, se podría sacar un porcentaje y con este concluir acerca de cuanto calor requerido disminuye empleando la reacción combinada. De cuantificarse este valor, se podría estimar el ahorro de capital que involucraría aplicar la reacción combinada en un proceso industrial de producción de gas de síntesis.

Conclusión y Recomendaciones

Conclusiones

- El método de síntesis empleado permite la obtención de óxidos tipo Perovskitas de diversas composiciones metálicas, con un alto grado de homogeneidad, cristalinidad y pureza. Esto se evidencia por los resultados obtenidos mediante análisis de difracción de rayos X, infrarrojo y área superficial, para las cuales se obtuvieron los patrones característicos de estos sólidos.
- A partir de la técnica de rayos X se pudo observar cambios estructurales en los sólidos en estado fresco, reducido y después de reacción, observándose los picos característicos de la perovskita en estado fresco, la aparición de Fe y Co en forma metálica y perovskita de hierro en el sólido reducido y la presencia de perovskita de hierro, LaO_2CO_3 y Co en el sólido después de reacción. En el caso de los sólidos que contenían Ce el cambio estructural fue más evidente, cuando al cambiar de estado fresco a reducido se destruye completamente la perovskita formando óxidos de cerio, Fe y Co en su forma metálica. No se observó la formación de la perovskita LaFeO_3 en el sólido reducido.
- Los análisis por TPR e infrarrojo indicaron que la incorporación de hierro a la estructura produce una mayor interacción oxígeno-metal originando una mayor fuerza del enlace entre ambos, por lo que necesitan mayor temperatura para la reducción. Al agregar Ce a la estructura las interacciones se intensifican ocasionando un mayor incremento en la temperatura de reducción.
- Para los sólidos estructurados, el pretratamiento con ácido y con temperatura tienen un efecto positivo en el anclaje del sólido a la

estructura, agregando mayor rugosidad a la superficie lo que ocasiona un recubrimiento uniforme y un 5 % de ganancia de masa de catalizador depositado, como se detectó mediante microscopía óptica y de barrido.

- Los sólidos analizados por microscopía de barrido no presentaron una forma geométrica definida, en varios sólidos se observó la presencia de formaciones no específicas y en las estructuras se hacen más evidentes llegando a formar estructuras parecidas a superficies coralinas.
- Dentro del rango de variables estudiadas las condiciones que reportaron los mejores resultados fueron una temperatura de 850° C y una relación molar CH₄/CO₂ de 6. Bajo estas condiciones se obtuvo un comportamiento similar de los catalizadores en polvo y el estructurado. Los catalizadores que presentaron mayor actividad y selectividad hacia hidrógeno y monóxido fueron los que contenían mayor cantidad de cobalto.
- La incorporación de Ce ocasiona un ligero incremento de la selectividad hacia Hidrógeno.
- El efecto de la forma de la estructura se hace más evidente al emplear una estructura parecida a un empaque comercial, disminuyendo reacciones colaterales de la reformación combinada de metano.

Recomendaciones

- Incorporar al proceso de síntesis de los estructurados la formación de un “binder” y un “primer”, con la finalidad de aumentar la afinidad entre el sólido y la malla y mejorar la adherencia.
- Hacer un estudio acerca de la sustitución de cerio en la estructura de la perovskita $\text{LaCeO}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ con la finalidad de obtener una relación óptima y observar los efectos del cerio en la actividad catalítica del sólido en la reformación combinada de metano.
- Probar la estructura en forma de disco corrugado en otros sólidos tanto para la reformación combinada como para la reformación seca, a fin de determinar si traerá mayor beneficio en cuanto a actividad catalítica.
- Construir un sistema de manera de poder registrar la cantidad de corriente que manda el controlador al horno y correlacionarlo con el calor a fin de determinar el efecto en cuanto a cantidad de calor requerido en la reformación combinada de metano.

== REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ==

- [1]. La Industria Venezolana de los Hidrocarburos, Tomo I, Ediciones CEPET, Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales, 1989.
- [2]. <http://www.pedevesagas.com>
- [3]. Kirk, Raymond. Othmer, Donald. "Enciclopedia de Tecnología Química", Tomo XIII y V Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México. 1963
- [4]. Thackeray F "GTL in 2007", Petroleum review, Enero 2003: 18-19
- [5]. González. V., M., T.E.G., UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, 2001.
- [6]. Barrios A., Tesis Especial de Grado, U. C. V., Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela. 1996
- [7]. González O., Tesis Especial de grado, U. C. V. Facultad de Ciencias, Escuela de Química Caracas – Venezuela (2000).
- [8]. M.A. Peña. J.P. Gómez, J. L. G. Fierro, Applied Catálisis: A General: 144 (1996) 7-57.
- [9]. Lugo, M. T.E.G. , UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2002.
- [10]. C.N. Satterfield, Heterogeneous Catálisis in Industrial Practice, McGraw-Hill, New York. 1991
- [11]. Bodrov I. M. y Apelbaum L. O., Kinetic. Catal, 8 (1967) 379.
- [12]. Rostrup-Nielsen J.R. y Bak Hansen J.H. Journal Catalysis 144 (1993) 38.
- [13]. Crisafulli C., Scirè S., Minicò S., Solarino L., Applied Catalysis A: General 225 (2002) 1-9.
- [14]. Wang H. y Ruckenstein. Catalysis Letters. 75 (2001) 1-2
- [15]. Qiangshan J, Hui L, Liuye M, Jinhua F, Xiaoming Z, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 212 (2004) 211-217.

- [16]. Vivas, M., T.E.G., UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, 2001
- [17]. Pietri E, Barrios A, Gonzalez O, Goldwasser M, Pérez-Zurita M, J, Cubeiro M, Goldwasser J, Leclercq G, Gingembre L. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. 381
- [18]. M. R. Goldwasser, M. E. Rivas, M. L. Lugo, E. Pietri, M. J. Pérez-Zurita, M. L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Leclercq, XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Yucatán (2004)
- [19]. Ruckenstein E. y Hu Y.H. *Applied Catalysis A* 133 (1995) 149.
- [20]. Ruckenstein E. y Hu Y. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1744.
- [21]. Choudhary V., Uphade B. y Mamman A. *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 33.
- [22]. Tomishige K., Kanazawa S., Ito S, Kunimori K. *Applied Catalysis A General* 244 (2003) 71-82.
- [23]. Prettre M., Eichner C. y Perrin M., *Trans. Faraday Soc.*, 43 (1946) 379.
- [24]. Mo L., Zheng X., Huang C. y Fei J. *Catalysis Letters* 80 3-4(2002) 165
- [25]. Tomishige K., Kanazawa S., Suzuki K., Asadullah M., Sato M., Ikuhima K. y Kunimori K. *Applied Catalysis A General* 233 1-2 (2002) 35.
- [26]. Tsang S. C., Claridge J. B., Green M. L. H., *Catalysis Today*, 23 (1995)
- [27]. Zhu J., Zhang D., King K. D. K., *Fuel*, 80 (2001) 899
- [28]. Ruckenstein E. y Hu Y. H., *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 260.
- [29]. Liu S., Xiong G., Dong H. y Yang W., *Applied Catalysis A: General*, 202 (2000), 141.
- [30]. Lobo L. S., D Tim. L. y Figueredo J. L., *Proceedings of the 5th International Congress on Catálisis, Palm Beach*, 2 (1972) 1125.
- [31]. Choudhary V. R., Uphade B. S., Mamman A. S., *Microporous and Mesoporous Materials* 23 (1998) 61
- [32]. Vernon D. F., Green M. L. H., Cheetham A. K. y Ashcroft A. T., *Catalysis Today*, 13 (1992) 417.

- [33]. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas y J. H. Lunsford, *Journal of Catalysis*, 132 (1991) 117.
- [34]. Jin R., Chen Y., Li W., Cui W., Ji Y., Yu C. y Jiang Y., *Applied Catalysis A: General*, 201 (2000) 71
- [35]. Osaki T., Masuda H. y Morit, *Catal. Letters*, 29 (1994) 33.
- [36]. Choudhary V., Uphade B. y Belhekar A. *Journal of Catalysis* 163 (1996) 312.
- [37]. Licón D. T.E.G., UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas- Venezuela, 2002
- [38]. Rojas, J. D., T.E.G., UCV, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas – Venezuela, 2003
- [39]. Misono M., E. A. Lombardo, *Catalysis Today*, 8 (1990).
- [40]. Goldwasser M, Rivas M.E, Pietri E, Pérez-Zurita, Cubeiro M.L, Gingembre L, Leclercq L, Leclercq G. *Applied Catalysis A General* 255 (2003) 45.
- [41]. Baran E. J. *Catalysis Today* 8 (1990) 133.
- [42]. Brunker L.J., Scherer G.W., “The physics and chemistry of sol – gel procesing”. Academic Press, inc, 1990
- [43]. Chick L. A., Pederson L.R., Maupin G.D. y Exarhos G.J. *Materials Letters*. 10, 1-2 (1990) 6.
- [44]. Paul A. Lessing. *American Ceramic Society Bulletin*. 68, 5 (1989) 1002.
- [45]. Pechini M., *United States Patents Oficce*, 3, 330, 697 (1967).
- [46]. Castro, A. T.E.G., UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas- Venezuela, 2005
- [47]. Wang, W., Stagg-Williams S., Noronha, F., Mattos, L., Passos, F., *Catalysis today* 98 (2004) 553-563.
- [48]. Barrios A., Tesis Especial de Grado, U. C. V., Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela.
- [49]. Alifanti, M., Kirchnerova, J., Delmon, B. *Applied Catalysis. A General*. 245 (2003) 231-244.

- [50].Provendier H., Petit C., Estournès C., Libs S. y Kiennemann A. Applied Catalysis A General. 180 (1999) 163.
- [51].Hayakawa T., Hamakawa S., Suziki K., Suzuki S. y otros, Applied Catalysis A: General, 183 (1999) 273-285
- [52].Slagtern A., Schurman Y., Leclercq C., Journal of Catalysis, 172 (1997) 118.
- [53].Burgos N., Paulis M. y Montes M., Stud. Surf. Sci Cat 130 (2000) 2153.
- [54].<http://www.icp.csic.es/cyted/monografias/monografias2001/A5-183Bhtml>
- [55].Kolodziej A, Krajewski W, Dubis A. Catalysis Today 69 (2001) 115-120
- [56].Lyubov A, Galina M, Sergei V, Boldyreva N, Rusina E, Ovsyannikova I, Rogov V, Bunina R, Sadykov V. Catalysis Today 75 (2002) 305-315
- [57].Osorio, E., T.E.G., UCV, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Caracas – Venezuela, (En curso)
- [58].Gonzalez, O. T.D., UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas – Venezuela, 2005.
- [59].Morcillo, J. M., “Espectroscopia Infrarroja”, Serie de química, Monografía n °12, Departamento de Asuntos Científicos y Tecnológicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington D.C., 1981.
- [60].Goldwasser, M. , Rivas, M. E., Pietro, E., Pérez-Zurita, M. J., Cubeiro, Grivobal-Constant, A, Leclercq, G. J. Mol. Catal. A : General, (2005), 228-325.
- [61].Bedel, L., Roger, A., Estournes, C., Kiennemann, A. Catalysis Today 85 (2003) 207-218.
- [62].Larentis A., Solange N., Salim V., Pinto J., , A. Catalysis Today 215 (2001) 211-224.
- [63].Osorio E, Rojas J. D., García, L., Pietri, M., Cubeiro, M., Pérez-Zurita, M., Goldwasser, M. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. (2005)

- [64]. Treybal, R. **Operaciones de transferencia de masa**. 2^{da} edición.
Editorial Mac Graw Hill, Interamericana Editores, S.A. Méjico, 1988.