

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DEL METANO EN
PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE
CATALIZADORES DE HIERRO Y POTASIO
SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO**

**Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Leonard H., Karen
Para optar al Título
De Ingeniero Químico**

Caracas, marzo de 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DEL METANO EN
PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE
CATALIZADORES DE HIERRO Y POTASIO
SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José Papa

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Juan Matos Lale

**Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Leonard H., Karen
Para optar al Título
De Ingeniero Químico**

Caracas, marzo de 2005

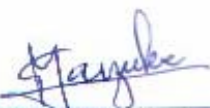
Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficie, Centro de Química, del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C), bajo la dirección del Dr. Juan Matos

Caracas, 4 de Marzo de 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 Karen Leonard H., titulado:

**"TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DEL METANO EN
PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE
CATALIZADORES DE HIERRO Y POTASIO SOPORTADOS
EN CARBÓN ACTIVADO"**

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.**



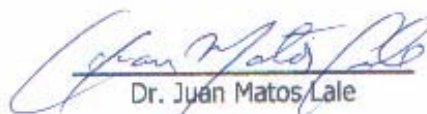
Prof. Samir Marzuka
(Jurado)



Prof. Johnny Vasquez
(Jurado)



Prof. José Papa
(Tutor académico)



Dr. Juan Matos Lale
(Tutor industrial)

DEDICATORIA

A mis padres: Beatriz Hurtado y Antonio Leonard, se que sin el apoyo incondicional de ustedes, no hubiese logrado llegar hasta aquí, me siento muy orgullosa de ser su hija.

A mi hermano, Frank Leonard porque a pesar de todo, siempre nos hemos apoyado y buscado la belleza de la vida.

A mi amor Cesar, gracias por tú comprensión, estar siempre a mi lado cuando más lo necesitaba, ayudarme en todo y por ser el compañero que tanto anhele.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, por estar siempre conmigo, guiarme y llenarme de fé para terminar unas de mis metas.

A la Universidad Central de Venezuela, por instruirme como un profesional con las herramientas necesarias para defenderme en el campo laboral.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, por abrirme las puertas y brindarme sus beneficios para culminar mi formación profesional.

Al Laboratorio Nacional de Análisis Químico Proyecto N° LAB, 1998003690.

A Juan Matos por enseñarme nuevos conocimientos, por su dedicación, esfuerzo y apoyo.

A José Papa por su apoyo y amabilidad incondicional.

A Joaquin Brito por su apoyo y buenos consejos.

A la Sra. Mary Labady por sus buenos consejos y colaboración brindada para la realización de este proyecto.

A Yraida, por su ayuda incondicional cuando siempre la necesitaba y su sabios consejos.

A Dayana Uzcategui y Tulyan Cordero por su ayuda, apoyo, paciencia, cariño y amistad que siempre me brindaron y por estar en los momentos buenos y malos
A Keyla Fuentes y Keysi Vargas por su amistad y compartir gratos momentos.

A Karina Díaz y Víctor García por su apoyo y enseñanza.

A Clara Zuloaga por su ayuda incondicional y su amistad.

A mis padres por su comprensión, apoyarme en los momentos más difíciles, darme todo el amor del mundo, y por su enseñanza incondicional.

A mi hermano por su cariño y apoyo en todo momento.

A mi Cielo Cesar por su apoyo, comprensión, ternura y amor que siempre me has dado, y por confiar en mí en todo momento cuando más lo necesitaba.

A mi familia por estar pendientes de mí, apoyo y comprensión.

A Candy y Emily por su ternura, levantarme el ánimo cuando más lo necesitaba y acompañarme en mis desvelos.

Leonard H., Karen
**TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DEL METANO EN
PRESENCIA DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE
CATALIZADORES DE HIERRO Y POTASIO SOPORTADOS
EN CARBÓN ACTIVADO**

Tutor Académico: Prof. José Papa. Tutor Industrial: Dr. Juan Matos Lale. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2005, 127 p.

Palabras Clave: Gas Natural, Metano, Dióxido de Carbono, Gas de Síntesis, Carbón Activado.

Las grandes reservas del gas natural, que contiene aproximadamente 70% de metano lo convierte en un candidato apropiado para ser utilizado como materia prima para la obtención de gas de síntesis, el cual a su vez es empleado en la producción a escala industrial de amoníaco, alcoholes, síntesis del éter, etc. La conversión del metano en gas de síntesis (CO y H_2), a través de la reformación con CO_2 , ha sido estudiada por catalizadores en su mayoría de los metales del Grupo VIII soportados en sólidos inorgánicos tales como zeolitas, Al_2O_3 y SiO_2 , pero estos presentan la desventaja que se desactivan rápidamente mediante la deposición del carbón.

Por tal razón, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es emplear catalizadores de Hierro y Potasio soportados en Carbón Activado (AC), para estudiar la reformación del metano bajo flujo de CO_2 , empleando condiciones experimentales moderadas de reacción, de forma de explorar el potencial de este sistema catalítico.

Para tal fin, se sintetizaron nueve catalizadores por el método de impregnación a sequedad, tres simples que contenían Hierro (al 0,25% o al 5% en peso) o Potasio (al 1% en peso), y cuatro mixtos, que contenían ambos metales en igual composición pero variando el orden de impregnación, todos ellos soportados en el AC. Además se prepararon dos catalizadores de Hierro (al 5% en peso) soportado en γ -Alúmina calcinado o no con fines comparativos.

En general, se puede concluir que se obtuvo buenas conversiones de metano como una función del tiempo de reacción alrededor de 31%, a condiciones de presión atmosférica y temperatura baja. Entre los catalizadores preparados el que presentó una desactivación lenta y estable fue el de $\text{Fe}(5\%)\text{-K}(1\%)/\text{AC}$, donde se adiciona hierro primero y potasio después. Se recomienda en primer lugar verificar la selectividad de los productos obtenidos y optimizar las condiciones de reacción.

ÍNDICE

Índice de Tablas	XI
Índice de Figuras	XIV
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
I.1 Planteamiento del Problema	1
CAPÍTULO II OBJETIVOS	4
II.1 General	4
II.2 Específicos	4
CAPÍTULO III MARCO TEÓRICO	6
III.1 Carbón	6
III.2 Carbón Activado	6
III.2.1 Clasificación del Carbón Activado	8
III.2.2 Aplicaciones	10
III.3 Adsorción	10
III.3.1 Etapas del Proceso de Adsorción	11
III.3.2 Tipos de Adsorción	12
III.4 Catálisis	13
III.4.1 Definiciones Básicas	13
III.4.2 Características del Catalizador	14
III.4.3 Catálisis Heterogénea	16
III.5 Transformación Catalítica del Metano	17
III.6 Antecedentes de la Reformación con CO ₂	24
CAPÍTULO IV PARTE EXPERIMENTAL	39
IV.1 Materiales	39
IV.2 Síntesis de Catalizadores	42
IV.2.1 Método de Impregnación	43
IV.2.2 Procedimiento para la Síntesis	43
IV.3 Caracterización de los Catalizadores	44
IV.3.1 Porcentaje de Humedad	44

IV.3.1.1 Procedimiento	45
IV.3.2 Análisis Gravimétrico de Cenizas	46
IV.3.2.1 Procedimiento	46
IV.3.3 Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP)	47
IV.3.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	48
IV.3.5 Porosimetría y Área Superficial B.E.T	51
IV.4 Sistema de Transformación Catalítica	53
IV.4.1 Descripción del Sistema	54
IV.4.2 Condiciones del Sistema de Reacción	56
IV. 5 Pruebas Catalíticas	57
IV.5.1 Cromatografía de Gases	57
IV.5.1.1 Condiciones del Cromatógrafo	57
IV.5.1.2 Condiciones del Integrador	58
IV.5.2 Metodología Experimental	58
CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIONES	61
V.1 Caracterización de Catalizadores	61
V.1.1 Porcentaje de Humedad	61
V.1.2 Análisis Gravimétrico de Cenizas	62
V.1.3 Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma	64
V.1.4 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier	65
V.1.4.1 Nitrato de Potasio (KNO_3)	65
V.1.4.2 Nitrato de Hierro nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	67
V.1.4.3 Mixto: Mezcla de Nitrato de Potasio (KNO_3) y Nitrato de Hierro nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	69
V.1.4.4 Carbón Activado (AC)	71
V.1.4.5 Catalizador de Potasio	74
V.1.4.6 Catalizador de Hierro	76
V.1.4.7 Catalizador Mixto	78
V.1.5 Área Superficial B.E.T	79
V.2 Pruebas Catalíticas	82

V.2.1	Carbón Activado (AC) y K(1%)/AC	82
V.2.2	Fe(0,25%)/AC y Fe(5%)/AC	84
V.2.3	K(1%)-Fe(0,25%)/AC y Fe(0,25%)-K(1%)/AC	87
V.2.4	K(1%)-Fe(5%)/AC y Fe(5%)-K(1%)/AC	89
V.2.5	Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar y Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ calcinada	91
V.2.6	Efecto del Soporte Catalítico	93
V.3	Resumen de Resultados	95
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES		97
VI.1	Conclusiones	97
VI.2	Recomendaciones	98
BIBLIOGRAFÍA		99
ANEXOS		103
Anexo A	Cálculos de las funciones de entalpía, entropía y energía libre de gibbs a partir de las funciones de partición	104
Anexo B	Cálculos previos para la preparación de los catalizadores	110
Anexo C	Cálculo del Porcentaje de Humedad	113
Anexo D	Cálculo del Porcentaje de Cenizas por Análisis Gravimétrico	114
Anexo E	Cálculo del Porcentaje de Carbonato de Potasio que se obtiene impregnando la misma cantidad de nitrato de potasio	115
Anexo F	Cálculo del Porcentaje de Carbonato de Hierro que se obtiene impregnando la misma cantidad de nitrato de hierro	116
Anexo G	Cálculo de las Cenizas a partir de los resultados obtenidos de la técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma	117
Anexo H	Cálculo de la Conversión de Metano en las pruebas catalíticas	119
Anexo I	Cálculo de la Energía Libre de Gibbs para la reacción reversa de Boudart	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Reformación de Metano con Vapor de Agua.	18
Tabla 2. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Desplazamiento de Agua-Gas.	19
Tabla 3. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Reformación de Metano con Dióxido de Carbono.	21
Tabla 4. Parámetros Termodinámicos de la Reacción Inversa de Desplazamiento de Agua-Gas.	22
Tabla 5. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Oxidación Parcial Catalítica del Metano.	23
Tabla 6. Revisión de resultados de la Reformación de CH ₄ con CO ₂ entre los años 1967-1977.	35
Tabla 7. Revisión de resultados de la Reformación de CH ₄ con CO ₂ entre los años 1979-1988.	36
Tabla 8. Revisión de resultados de la Reformación de CH ₄ con CO ₂ en el año 1989.	36
Tabla 9. Revisión de resultados de la Reformación de CH ₄ con CO ₂ entre los años 1993-1996.	37
Tabla 10. Revisión de resultados de la Reformación de CH ₄ con CO ₂ en el año 2003.	37
Tabla 11. Algunas Características Fisicoquímicas del Nitrato de Potasio.	40
Tabla 12. Algunas Características Fisicoquímicas del Nitrato de Hierro III nona-Hidratado.	41
Tabla 13. Propiedades del Carbón Activado Merck.	42
Tabla 14. Características del Espectro Infrarrojo medio, cercano y lejano.	49
Tabla 15. Porcentaje de Humedad de los diferentes catalizadores.	61
Tabla 16. Porcentaje de Cenizas de los diferentes catalizadores.	62

Tabla 17. Análisis ICP de las Cenizas de los catalizadores preparados.	64
Tabla 18. Áreas Superficiales de los soportes catalíticos.	80
Tabla 19. Áreas Superficiales de los Catalizadores Pretratados.	80
Tabla A1. Funciones de Entalpía para el H ₂ .	106
Tabla A2. Funciones de Entalpía para el CO.	107
Tabla A3. Funciones de Entalpía para el CO ₂ .	107
Tabla A4. Funciones de Entalpía para el CH ₄ .	107
Tabla A5. Funciones de Entropía para el H ₂ .	108
Tabla A6. Funciones de Entropía para el CO.	108
Tabla A7. Funciones de Entropía para el CO ₂ .	108
Tabla A8. Funciones de Entropía para el CH ₄ .	109
Tabla A9. Funciones de Energía Libre para el H ₂ , CO, CO ₂ y CH ₄ y cambio de Energía Libre para la reacción de Reformación de CH ₄ con CO ₂ .	109
Tabla B1. Cálculos Teóricos del Nitrato de Hierro y/o Nitrato de Potasio a impregnar para obtener la composición nominal de los catalizadores.	112
Tabla H1. Mediciones de Área Cromatográfica del Blanco	119
Tabla H2. Conversión de Metano empleando el Carbón Activado.	120
Tabla H3. Conversión de Metano empleando el catalizador K(1%)/AC.	121
Tabla H4. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(0,25%)/AC.	121
Tabla H5. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(5%)/AC.	122
Tabla H6. Conversión de Metano empleando el catalizador K(1%)-Fe(0,25%)/AC.	122
Tabla H7. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(0,25%)-K(1%)/AC.	123
Tabla H8. Conversión de Metano empleando el catalizador K(1%)-Fe(5%)/AC.	123
Tabla H9. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(5%)-K(1%)/AC.	124

Tabla H10. Conversión de Metano empleando Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar.	124
Tabla H11. Conversión de Metano empleando Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ calcinada.	125
Tabla I1. Energía Libre de Gibas en función de la Temperatura para la Reacción Reversa de Boudart.	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig 1. Representación esquemática de la estructura del AC.	7
Fig 2. Representación esquemática de los carbones activados según su Topología. (a) AC no grafitizable, (b) AC grafitizable.	8
Fig 3. Etapas del proceso de adsorción.	11
Fig 4. Efecto de la Temperatura de Reacción sobre la conversión del CO ₂ .	26
Fig 5. Comparación de las actividades catalíticas del Ni, Co y Fe en la conversión de metano.	29
Fig 6. Sistema de Síntesis de Catalizadores.	44
Fig 7. Estufa Eléctrica.	45
Fig 8. Mufla de Cerámica bajo atmósfera de aire estático.	46
Fig 9. Equipo de Espectroscopía de Emisión Atómica.	48
Fig 10. Representación esquemática de la espectroscopía.	50
Fig 11. Espectrómetro con Transformada de Fourier.	51
Fig 12. Equipo Micromeritics ASAP 2010.	52
Fig 13. Esquema del Sistema de Reacción.	53
Fig 14. Sistema de Reacción.	54
Fig 15. Montaje del Sistema de Reacción.	55
Fig 16. Cromatógrafo de Gases.	56
Fig 17. Espectro Infrarrojo del KNO ₃ : a) secado por 2 horas b) descompuesto.	65
Fig 18. Ampliación del Espectro Infrarrojo del KNO ₃ : a) secado por 2 horas b) descompuesto térmicamente.	67
Fig 19. Espectro Infrarrojo del Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O: a) sin secar b) descompuesto térmicamente.	68
Fig 20. Espectro Infrarrojo del Mixto: KNO ₃ y Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O: a) secado por 2 horas b) descompuesto térmicamente.	70
Fig 21. Espectro Infrarrojo del Carbón Activado.	72
Fig 22. Ampliación del Espectro Infrarrojo del Carbón Activado.	73

Fig 23. Espectro Infrarrojo del K(1%)/AC. a) secado por 2 horas b) pretratado con He a 550°C por 1 h.	74
Fig 24. Espectro Infrarrojo del Fe(5%)/AC. a) secado por 2 horas b) pretratado con He a 550°C por 1 h.	76
Fig 25. Espectro Infrarrojo del Fe(5%)-K(1%)/AC. a) secado por 2 horas b) pretratado con He a 550°C por 1 h.	78
Fig 26. Actividad Catalítica del soporte y el promotor: a) AC b) K(1%)/AC.	83
Fig 27. Actividad Catalítica de Catalizadores Simples de Hierro: a) Fe(0,25%)/AC b) Fe(5%)/AC.	85
Fig 28. Actividad Catalítica de Catalizadores Mixtos: a) K(1%)-Fe(0,25%)/AC b) Fe(0,25%)-K(1%)/AC.	87
Fig 29. Actividad Catalítica de Catalizadores Mixtos: a) K(1%)-Fe(5%)/AC b) Fe(5%)-K(1%)/AC.	90
Fig 30. Actividad Catalítica de Catalizadores Simples de hierro soportados en alúmina: a) Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar b) Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ calcinada.	92
Fig 31. Representación Esquemática de la alúmina.	93
Fig 32. Efecto del Soporte Catalítico en la Actividad Catalítica.	94
Fig I1. Cambios de Energía Libre de Gibbs para la Reacción Reversa de Boudart.	127

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

I.1 Planteamiento del Problema

Hace algunos años, el gas natural se consideraba como producto de desecho de la producción de petróleo y se quemaba para eliminarlo. Actualmente, es un producto natural muy valioso: se bombea y almacena en los países desarrollados. Dependiendo de la fuente de gas, contiene aproximadamente 70% de metano, 10% de etano y 15% de propano. También, se encuentra en él pequeñas cantidades de otros hidrocarburos, y sustancias volátiles contaminantes, principalmente NO_x , SO_x , etc.

Ahora bien, la tecnología intenta minimizar el impacto ambiental, pero esto no siempre es económicamente factible. Durante la década pasada, se presentó un incremento global de las emisiones antropogénicas de CO_2 a la atmósfera terrestre, estimando alrededor de 2×10^5 g de carbón al año. Aunque el flujo exacto de CO_2 es incierto, existen varios indicadores diferentes que plantean que los gases de invernadero antropogénicos (CH_4 y CO_2), son causantes de este problema global, el cual incluye cambios drásticos en los ciclos de temperatura anuales en el Hemisferio Norte. Consecuentemente, existe un gran interés en mejorar el entendimiento de la extracción del CH_4 y CO_2 , su utilización e influencia sobre la atmósfera.

El gas natural es un combustible limpio para generar energía con alta eficiencia, se emplea principalmente como combustible para los sistemas de calefacción de edificios y para generar electricidad. Adicionalmente se utiliza como materia de partida para la obtención de gas de síntesis empleado en la producción a escala industrial de amoníaco, formaldehído, ácido acético, hidrógeno, metanol, alcoholes, síntesis del éter, etc.

Por otro lado, el gas natural está disponible en grandes cantidades. Se ha comprobado que el crecimiento de sus reservas es más grande que las del petróleo.

En lo que se refiere a la conversión del metano en gas de síntesis (CO y H₂), existen tres rutas principales:

- 1) Reformación con Vapor de Agua.
- 2) Reformación con CO₂.
- 3) Oxidación Parcial Catalítica.

La primera de estas:



por un tiempo dominó la industria de producción de gas de síntesis, pero presentaba baja selectividad hacia la formación de CO, y por ende una baja razón de CO/H₂, lo cual no es conveniente para la formación del metanol y la síntesis de Fischer-Tropsch, reacciones de gran interés asociadas con la producción de gas de síntesis.

La segunda:



proporciona una alta selectividad hacia el CO, convirtiéndolo en una materia prima muy valiosa.

Finalmente la tercera ruta:



presenta una actividad y selectividad alta, pero los procesos no pueden ser fácilmente controlados, debido a la alta exotermicidad de la reacción.

Por otro lado, existen algunos metales que son buenos catalizadores para la reacción de reformación de CH₄ con CO₂, obteniendo un alto rendimiento de CO y H₂, trabajando a condiciones de presión y temperatura muy elevadas. Por ejemplo, se conoce que la mayoría de los metales del Grupo VIII son más o menos activos catalíticamente hacia ésta reacción, sin embargo, existen problemas con los catalizadores metálicos soportados en sólidos inorgánicos tales como zeolitas, Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂, ya que estos se desactivan mediante la

deposición del carbón en forma de coque, debido a la alta acidez Lewis de tales soportes.

El objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es emplear catalizadores de Hierro y Potasio soportados en Carbón Activado (AC), para estudiar la reformación del metano bajo flujo de CO_2 , empleando condiciones experimentales moderadas de reacción (presión atmosférica y temperatura baja).

Con este sistema se espera obtener resultados que permitan interpretar cual es la influencia real de las propiedades fisicoquímicas del carbón activado sobre el comportamiento catalítico de este tipo de catalizadores metálicos, en uno de los procesos químicos de mayor interés para la industria del gas natural, como lo es la transformación del Metano.

CAPÍTULO II OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos a desarrollar mediante la realización de la tesis.

II.1 GENERAL

Preparar y caracterizar catalizadores de Hierro (Fe^{+3}) y Potasio (K^+) soportados en Carbón Activado (AC) de origen comercial (Merck), con el fin de verificar la influencia de este tipo de soporte sobre la actividad catalítica del Hierro promovida con un metal alcalino como el Potasio (K) en la transformación catalítica del Metano en presencia de Dióxido de Carbono.

II.2 ESPECÍFICOS

- Preparar catalizadores de Hierro y Potasio soportados en Carbón Activado Merck por el método de impregnación a sequedad, variando el orden de impregnación y la cantidad de Hierro agregado, los cuales son los siguientes: $\text{K}(1\%)/\text{AC}$, $\text{Fe}(0,25\%)/\text{AC}$, $\text{Fe}(5\%)/\text{AC}$, $\text{Fe}(0,25\%)-\text{K}(1\%)/\text{AC}$, $\text{Fe}(5\%)-\text{K}(1\%)/\text{AC}$, $\text{K}(1\%)-\text{Fe}(0,25\%)/\text{AC}$ y $\text{K}(1\%)-\text{Fe}(5\%)/\text{AC}$.
- Caracterizar los catalizadores de Hierro y Potasio soportados en AC, antes de ser sometidos a las pruebas catalíticas, mediante análisis gravimétrico (Porcentaje de Humedad y Porcentaje de Cenizas), técnicas de Análisis Instrumental (Emisión Atómica), Grupos Funcionales (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier), y Propiedades Texturales (Porosimetría y Área Superficial B.E.T.), empleando condiciones de trabajo previamente establecidas.

- Realizar pruebas catalíticas con los catalizadores descritos empleando condiciones moderadas (presión atmosférica y temperatura baja) de reacción.
- Comparar los resultados obtenidos de la actividad catalítica de las muestras preparadas sobre carbón activado, con los obtenidos empleando γ -Alúmina como soporte catalítico (Fe(5%)/ γ -A), y con la literatura.

CAPÍTULO III MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los aspectos más relevantes de la revisión bibliográfica que fundamentan el presente Trabajo Especial de Grado, y que nos permitirán ampliar la descripción del problema planteado, con la finalidad de realizar, de forma apropiada la discusión de los resultados obtenidos.

III.1 Carbón

El carbón es el combustible fósil más abundante y seguro en el mundo. Ha sido empleado como fuente de energía por cientos de años y se ha comercializado desde la época del Imperio Romano. El carbón no sólo suministró la energía que impulsó la Revolución Industrial del siglo XIX, sino que también forma parte de la era eléctrica en el presente siglo [1].

Es un tipo de roca formada por el elemento químico carbono mezclado con otras sustancias. Está constituido sobre todo por una variedad alotrópica del carbono, el "grafito", aunque también posee cantidades significativas de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre [1].

Por otra parte, el carbón proviene de restos de vegetación formados en tiempos geológicos, que originalmente se acumularon como plantas en pantanos. La acumulación de sedimentos, junto con movimientos en la corteza terrestre enterraron estos pantanos, descomponiéndose poco a poco. Así, la materia vegetal perdía átomos de oxígeno e hidrógeno, con lo que quedaba un depósito con un elevado porcentaje de carbono. Con el paso del tiempo, la arena y el lodo del agua fueron acumulándose sobre algunos pantanos, que con el calor volcánico, comprimieron y endurecieron los depósitos hasta formar los combustibles fósiles [1].

III.2 Carbón Activado (AC)

El AC es una forma microcristalina de carbón que presenta las mismas capas laminares bidimensionales del grafito, pero que al contrario de éste, los

planos paralelos no están orientados con respecto al eje perpendicular. Este material proviene de la *carbonización y activación* de un precursor carbonáceo, generalmente de origen vegetal como por ejemplo madera, conchas y semillas de frutas. Debido a su elevada superficie interna, la cual está asociada con sus características texturales tales como: porosidad y distribución del tamaño de poros, tiene el poder para adsorber o retener en su superficie, una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como líquida.

Según las propiedades fisicoquímicas que posea el AC, este tendrá una elevada capacidad de adsorción y alta selectividad [1]. La primera viene asociada a sus características texturales, mientras que la segunda se debe a que presenta una superficie ácida o básica dependiendo de los grupos funcionales superficiales, los cuales poseen diferentes tipos de tendencias hacia la adsorción de moléculas polares y/o apolares.

En resumen, como se observa en la Fig 1, el AC está conformado por un enrejado de capas laminares desordenadas, constituidas y entrelazadas por anillos de seis átomos de carbono, en donde su estructura final dependerá tanto del precursor carbonáceo como del método de activación [1].

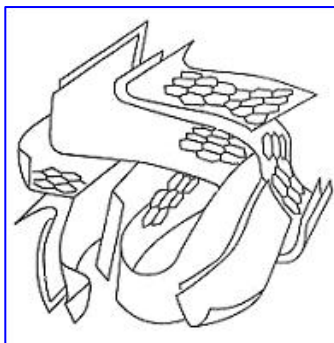


Fig 1. Representación esquemática de la estructura del AC

III.2.1 Clasificación del Carbón Activado

El AC se clasifica de dos maneras, según su estructura física de acuerdo a su topología y porosidad; y según su química superficial, caracterizada por grupos oxigenados superficiales ácidos y/o básicos.

a) Según su Estructura Física

a.1) *Topología*. En términos topológicos, los AC se pueden clasificar en dos grupos, grafitizables y no grafitizables, según se muestra en la Fig 2.

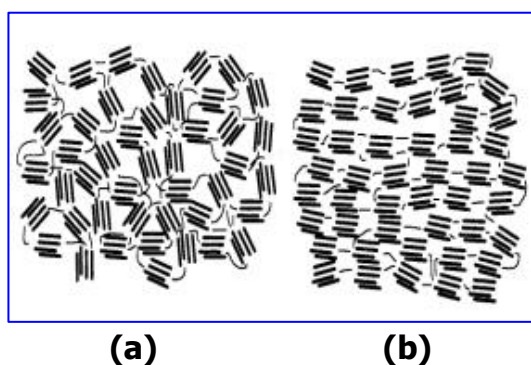


Fig 2. Representación esquemática de los carbones activados según su Topología. (a) AC no grafitizable, (b) AC grafitizable [1-2]

Los *grafitizables* son aquellos carbones activados que presentan una estructura de láminas ordenadas, similar a la del grafito. Y los *no grafitizables* se basan en la misma estructura que los grafitizables, pero se diferencia en que su enrejado es muy desordenado [1].

a.2) *Porosidad*. En términos de su porosidad, los AC se clasifican en tres tipos, de acuerdo al tamaño de los poros: Microporos, Mesoporos y Macroporos. Los *microporos* son poros con un radio menor a $20 \text{ \AA}$ y son los que le proporcionan mayor área superficial y capacidad de adsorción al AC, son muy útiles para adsorber moléculas muy pequeñas, que generalmente se encuentran presentes en la purificación de gases. Los *mesoporos* presentan un radio que se encuentra en el rango de 20 y $500 \text{ \AA}$ y, aunque su contribución al área total es menor que

los microporos, su tamaño les permite adsorber moléculas grandes que por lo general están presentes en purificación de líquidos. Finalmente los *macroporos* con un radio mayor a 500 Å, casi no contribuyen al área total de un carbón pero su importancia radica en que actúan como vías de acceso a los mesoporos y microporos, afectando la velocidad de difusión de las impurezas en el carbón [1].

b) Según su Química Superficial

Principalmente, debido al carácter hidrofóbico del AC, estos deberían adsorber selectivamente compuestos no polares. Sin embargo, la presencia de átomos de carbono insaturados (que producen pares de electrones desapareados), así como las cenizas inorgánicas, influyen sobre las propiedades adsorptivas del AC, especialmente hacia moléculas polares [1]. En otras palabras, la superficie de un AC es apolar, pero la presencia de oxígeno e hidrógeno, formando grupos oxigenados superficiales, le confieren diferentes funcionalidades como material adsorbente. La presencia de éstos se asocia a la materia prima empleada, al proceso de preparación y a los tratamientos posteriores del carbón [1].

Los grupos oxigenados en la superficie del carbón pueden ser ácidos o básicos. Los carbones activados preparados a temperaturas bajas (400-500°C), son llamados carbones tipo "L" y presentan grupos ácidos, como por ejemplo: lactonas, ácidos carboxílicos, fenoles y anhídridos; mientras que los sintetizados a temperaturas elevadas (800-1000°C) presentan grupos básicos como quinonas, éteres, pironas, carbonilos y son denominados carbones tipo "H". De forma general, se presume que la acidez de un AC aumenta con el incremento en el porcentaje de oxígeno [1-4].

III.2.2 Aplicaciones Industriales del Carbón Activado

Algunas de las aplicaciones más importantes del AC, se mencionan a continuación.

- *En la adsorción de gases*
 - Recuperación de solventes.
 - Mascaras de respiración.
 - Purificación de aire para aplicaciones técnicas.
- *En la separación de gases de Hidrocarburos*
 - Recuperación de gasolina, propano y butanos del gas natural [2].
- *En las aplicaciones industriales de adsorción a partir de soluciones*
 - Procesamiento de alimentos.
 - Manufactura de azúcar.
 - Purificación de baños de electroplatinado.
 - Refinación de aceites minerales y líquidos combustibles.
 - Reducción de sales de oro en solución acuosa.
- *Basado en su reactividad y propiedades catalíticas*
 - Tratamiento de agua potable.
 - Desulfuración de gases industriales.
 - Catalizadores para la industria química.
- *Usos del carbón activado en el laboratorio*
 - Adsorción en soluciones.
 - Adsorción de gases y vapores.
 - Cromatografía de gases [5].

III.3 Adsorción

Es la propiedad de un sólido de retener sobre su superficie uno o más componentes (átomos, moléculas e iones), que constituyen un líquido o un gas en contacto con la superficie de dicho sólido [6]. La sustancia que aporta la superficie de interacción se denomina adsorbente y la sustancia que se retiene adsorbato [1].

La adsorción comprende la transferencia de masa en la dirección del fluido (líquido o gas) al sólido [7], y es un proceso espontáneo, acompañado por una disminución tanto de la energía libre como de la entropía [8].

III.3.1 Etapas del Proceso de Adsorción

El mecanismo del fenómeno de adsorción se lleva a cabo al menos en tres etapas tal como se muestra en la Fig 3.

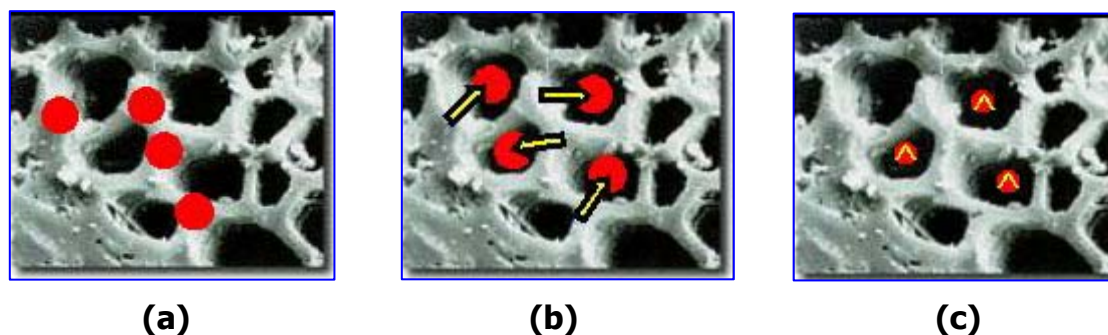


Fig 3. Etapas del proceso de adsorción [1]

En la primera etapa ocurre la difusión de sustancias hacia la superficie externa del sólido donde son retenidas (Fig 3a), luego dicha difusión se extiende hasta la abertura de los poros del adsorbente (Fig 3b), para finalmente ser adsorbidas sobre las paredes en el interior de los poros del sólido (Fig 3c).

En principio, el adsorbato se fija de forma aleatoria en el sólido poroso hasta crear una monocapa, luego se van formando capas subsiguientes hasta que ocurre un fenómeno conocido como “condensación capilar”, donde el volumen de los poros es totalmente ocupado por las moléculas adsorbidas [1,3].

Este proceso es siempre exotérmico dependiendo de las fuerzas involucradas. Las fuerzas básicas que causan la adsorción se pueden dividir en dos grupos: intermoleculares o de Van der Waals, las cuales involucran generalmente transferencia de electrones entre las fases, y son el principio que permite clasificar el fenómeno de adsorción, tal como se discute en el siguiente punto.

III.3.2 Tipos de Adsorción

Los dos tipos de fuerzas posibles durante la adsorción, determinarán la naturaleza del proceso, dependiendo de cual de ellas actúe en mayor proporción. Existen dos tipos de adsorción, la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción.

a) Adsorción Física

La adsorción física, ocurre a temperaturas inferiores a la temperatura de saturación del adsorbato y se caracteriza por la formación de capas múltiples adsorbidas por debajo de la temperatura crítica del gas. Es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre el sólido y la sustancia adsorbida. Estas fuerzas son conocidas con el nombre de *Fuerzas de Van der Waals* [7].

Cabe destacar que en la fisisorción, el adsorbente no sufre modificaciones en su superficie. La velocidad de adsorción suele ser rápida, debido a que las fuerzas electroestáticas entre los átomos de la superficie del sólido son débiles, y además, no presentan mayores impedimentos estéricos [7].

b) Adsorción Química

También llamada *Quimisorción*, es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de adhesión varía considerablemente (es mucho mayor que la observada en la adsorción física). El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente grande, es parecido al calor de una reacción química, debido a que comúnmente involucra la formación de enlaces químicos [7].

La velocidad de adsorción es lenta, ya que este proceso necesita de una mayor energía para poder formar un enlace químico entre la molécula a adsorberse y la superficie del adsorbato. En este tipo de adsorción suele producirse la formación de una sola capa [8].

En el caso de los carbones activados, su eficiencia en el proceso de adsorción depende de la accesibilidad de las moléculas a la superficie interna,

donde la adsorción física toma lugar, como también del número de sitios activos en donde ocurre la adsorción química [1].

III.4 Catálisis

El término *catálisis* lo introdujo Berzelius en 1835, para clasificar las reacciones que se efectúan en presencia de una especie química que no aparece en los productos ni reactantes [9]. En concreto, la *catálisis* es el fenómeno en el cual una sustancia aumenta la velocidad de reacción química sin aparecer en la estequiometría de la reacción, permitiendo también que el proceso sea selectivo hacia determinados productos [10-11]. Se piensa que los catalizadores trabajan por medio de un complejo químico inestable formado entre el catalizador y las moléculas de los reactivos. Este complejo reacciona para producir nuevos compuestos a partir de su disociación y se regenera continuando el proceso hasta que se pierde la actividad catalítica [10].

III.4.1 Definiciones Básicas

Durante muchos años se ha reconocido que ciertas sustancias son capaces de alterar con su presencia la velocidad de las reacciones químicas. Berzelius llamó a estas sustancias *catalizadores*. El nombre se derivó de 2 palabras griegas: "kata", que significa enteramente, y "lyo" soltar. Esto se dedujo por el hecho de que un catalizador rompe los enlaces de las sustancias reaccionantes de tal modo que altera enormemente la velocidad de reacción [12]. Cuando una reacción es termodinámicamente posible, la naturaleza del catalizador y las condiciones de operación determinan la dirección del equilibrio químico [11].

Un catalizador interviene en el proceso de manera diferente, dependiendo del tipo de proceso, es decir, si la catálisis es homogénea o heterogénea. Ahora bien, en términos exclusivamente cinéticos, un catalizador:

- Sólo influye en reacciones termodinámicamente posibles, es decir, cuando $\Delta G < 0$.

- En las reacciones reversibles que conducen a un equilibrio químico, acelera del mismo modo la reacción hacia la derecha (productos) o la izquierda (reactantes). En las mismas condiciones de operación inicial (temperatura, concentración de reactivos, presión), la composición de la mezcla en el equilibrio, no se ve afectada por el catalizador [13].

Por otra parte, el término *promotor* es definido como una sustancia añadida al catalizador para mejorar la actividad, selectividad y duración de la vida de un catalizador o específicamente para que ocurra la reacción. Los promotores usualmente son presentados en cantidades relativamente pequeñas, en comparación con la fase activa del catalizador. En algunos casos, cuando dos o más componentes activos son presentados en cantidades casi iguales, se les denomina *catalizadores mixtos*. Los promotores pueden estar divididos en dos clases:

- *Promotores Estructurales*: estas sustancias facilitan la formación de una estructura de gran área superficial durante la preparación o el pretratamiento del catalizador, y estabiliza una estructura semejante durante el uso del catalizador.
- *Promotores Químicos*: estas sustancias cambian la naturaleza química de la superficie, para así incrementar la actividad o selectividad del catalizador. Estos pueden o no causar un incremento o estabilización del área superficial [11].

III.4.2 Características del Catalizador

Para el caso específico de la reformación del metano, la alta actividad catalítica juega un papel importante en la vida y en la operación del reactor. Al incrementar el área superficial de un catalizador sólido se incrementa su actividad. La ventaja de extender la fase activa en un soporte es para dispersarlo alrededor del sistema poroso, obteniendo así una alta superficie activa por unidad de peso. En la reacción de reformación, el catalizador debería:

- Permitir en lo posible una alta conversión del hidrocarburo alimentado.
- Producir una mínima caída de presión.

Al reunirse estos dos requerimientos, el catalizador puede tener una actividad suficiente, resistencia a la formación de coque y una fuerza mecánica conveniente. Generalmente, la actividad catalítica en esta reacción depende de la resistencia hacia la formación de coque [14]. Por otra parte, una alta área superficial y una porosidad bien desarrollada son esenciales para la obtención de altos porcentajes de dispersión metálica, lo cual favorece a la actividad catalítica [9]. Adicionalmente, las propiedades mecánicas dependen principalmente del método de preparación y la morfología de las partículas del catalizador. Igualmente, la forma granular del catalizador es un factor importante para alcanzar la máxima actividad con una mínima caída de presión [14].

Cabe destacar, que el término *selectividad* es empleado para describir la habilidad del catalizador para generar productos en un sistema donde otras especies son también termodinámicamente posibles de obtener. Es decir, consiste en dirigir preferencialmente ciertas reacciones por el catalizador en medio de las diversas reacciones de competencia, cada una de las cuales se caracteriza por una velocidad relativa propia [9].

Los catalizadores con características hidrodinámicas y mecánicas deseadas, y con una gran área de superficie expuesta son deseados para la reacción. La forma de las partículas del catalizador deben tener las siguientes propiedades:

- Buena fortaleza mecánica.
- Alta área de superficie externa [14].

De esta forma, un catalizador debe cumplir con ciertos requisitos físicos como: resistencia mecánica, forma y tamaño; además debe tener una actividad

satisfactoria, selectividad controlada (naturaleza y cantidad relativa de productos) y estabilidad en lo que respecta a la tolerancia del coque [12].

III.4.3 Catálisis Heterogénea

La *catálisis heterogénea* se define como aquella reacción que se localiza en un espacio bidimensional: la superficie del catalizador. En otras palabras, la catálisis heterogénea es aquella en la cual el catalizador (metal u óxido soportado sobre un material inerte) se encuentra en estado sólido, mientras que los reactivos y productos están en fase líquida o gaseosa.

El mecanismo de una reacción catalítica heterogénea, se caracteriza al menos por cuatro etapas [9]:

- 1) Transferencia de reactivos a la superficie (difusión externa).
- 2) Adsorción de uno o más de los reactivos.
- 3) Reacción en fase adsorbida (reacción superficial: en general es la etapa limitante por su energía de activación más elevada).
- 4) Desorción de los productos formados sobre la superficie.

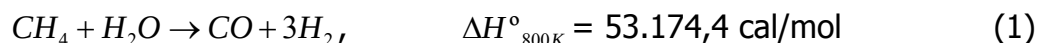
En resumen, el fenómeno de catálisis heterogénea, puede presentar dificultades en las interfases gas-sólido o líquido-sólido. La mayoría de las reacciones se llevan a cabo por la presencia de metales o de compuestos simples, como óxidos metálicos y en muchos casos mezclas de cantidades relativamente pequeñas de otro componente (promotor), que pueden producir aumentos considerables en la actividad catalítica. Los soportes pueden afectar la fuerza mecánica de la velocidad de recristalización y crecimiento de grano, o mejorar las características de empaque, lo que causa algunos efectos sobre el catalizador. Uno de estos es alterar el espacio atómico del catalizador o modificar su valencia, debido a la incorporación en la zona cristalina. Igualmente, existen limitaciones como la dependencia del tamaño de las moléculas de los reactivos y productos así como la difusión de estos durante la reacción [10].

III.5 Transformación Catalítica del Metano

Como se mencionó en el capítulo I, la conversión del metano en gas de síntesis posee diferentes rutas. A cada una de ellas, se les determinó sus propiedades termodinámicas para establecer cual es la más satisfactoria a nuestras condiciones de operación ($P = 1 \text{ atm}$ y $T = 550 \text{ }^{\circ}\text{C} = 823 \text{ K}$).

a) Reformación con Vapor de Agua

La reacción que involucra este proceso es la siguiente:



Se procede a calcular los valores de ΔH_T° , ΔG_T° y ΔS_T° a diferentes temperaturas. Para ello se emplearon las siguientes ecuaciones:

Entalpía

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \sum \nu_i (H_T^{\circ} - H_O^{\circ})_P - \sum \nu_i (H_T^{\circ} - H_O^{\circ})_R \quad (4)$$

siendo

ΔH_{298}° = entalpía de formación a 298 K (cal)

ν_i = coeficiente estequiométrico (mol)

$(H_T^{\circ} - H_O^{\circ})$ = función de entalpía (cal/mol)

ΔH_T° = entalpía total de reacción (cal)

Energía Libre de Gibbs

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + T \sum \nu_i ((G_T^{\circ} - H_O^{\circ})/T)_P - T \sum \nu_i ((G_T^{\circ} - H_O^{\circ})/T)_R \quad (5)$$

siendo

$(G_T^{\circ} - H_O^{\circ})/T$ = función de energía libre (cal/mol)

ΔG_T° = energía libre total de reacción (cal)

Nota: los valores de las funciones de entalpía y entropía se encuentran reportados en la bibliografía [15].

Entropía

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad \rightarrow \quad \Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ - \Delta G_T^\circ}{T} \quad (6)$$

siendo

ΔS_T° = entropía total de reacción (cal/mol)

A continuación se muestra en la Tabla 1 las propiedades calculadas para la reacción (1).

Tabla 1. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Reformación de Metano con Vapor de Agua ($\Delta H_{298}^\circ = 45.673$ cal)

Temperatura (K)	ΔH_T° (cal)	ΔG_T° (cal)	ΔS_T° (cal/ K)
298,15	49.262,0	33.950,9	51,36
400	50.332,8	28.556,6	54,44
600	52.037,1	17.269,2	57,95
800	53.174,4	5.496,2	59,60
1000	53.858,9	-6.533,0	60,39
1500	54.336,4	-36.885,0	60,81

Se observa que los valores de entalpía van aumentando con la temperatura, lo que significa que la reacción se está haciendo más endotérmica, es decir, que necesita más calor para que pueda ocurrir. Ahora bien, los valores de entropía también se van incrementando, lo que indica que el proceso se hace más irreversible.

La propiedad que relaciona ΔH_T° y ΔS_T° , y determina la espontaneidad de la reacción es el ΔG_T° . Los valores de la Tabla 1 nos indican que la reacción se hace espontánea a valores cercanos a 1000 K (727 °C) y superiores.

Cabe destacar, que el proceso puede estar influenciado por la Reacción de Desplazamiento Agua-Gas (RDAG):



Igualmente, se obtuvieron los valores de ΔH_T° , ΔG_T° y ΔS_T° a diferentes temperaturas, empleando las ecuaciones antes mencionadas. Adicionalmente, se determinó la constante de equilibrio, por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{R * T}\right) \quad (8)$$

siendo

R = Constante de los gases ideales (1,9872 cal/ K * mol)

K = Constante de equilibrio (adimensional)

A continuación, se muestra en la Tabla 2 las propiedades calculadas para la reacción (7).

Tabla 2. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Desplazamiento de Agua-Gas ($\Delta H_{298}^\circ = - 9.660$ cal)

Temperatura (K)	ΔH_T° (cal)	ΔG_T° (cal)	ΔS_T° (cal/K)	K
298,15	- 9.782,7	- 6.814,5	- 9,96	98.872,12
400	- 9.712,0	- 5.799,6	- 9,78	1.474,68
600	- 9.300,7	- 3.930,6	- 8,95	27,02
800	- 8.822,6	- 2.216,8	- 8,26	4,03
1000	- 8.336,7	- 629,0	- 7,71	1,37
1500	- 7.168,6	2.962,5	- 6,75	0,37

Podemos observar que los valores de entalpía son negativos y van aumentando al incrementar la temperatura, lo que significa que el proceso se está haciendo menos exotérmico.

Igualmente, los valores de entropía van incrementándose lo que implica, que el proceso se está haciendo más irreversible. Ahora bien, los valores de ΔG_T° indican que la reacción es espontánea en el rango de temperatura entre

298,15 y 1000 K, y sólo a temperaturas superiores a 1000 K (727 °C) deja de ser espontánea.

A partir de los valores de la constante de equilibrio, se puede inferir que entre 298 K y 1000 K aproximadamente la reacción se favorece a los productos, es decir, que si interfiere al proceso en estudio, alterando la composición del gas de síntesis a obtener. Entre el rango de 1000 K – 1500 K, el proceso está favorecido hacia los reactantes, por lo cual en este rango no interviene mucho en el proceso.

Por tanto, se recomienda que si se desea trabajar con la reacción de reformación con vapor de agua, emplear temperaturas superiores a 1000 K para disminuir la influencia de la RDAG.

b) Reformación con Dióxido de Carbono

La reacción que involucra este proceso es la siguiente:



De la misma forma, se obtuvieron los valores de ΔG_T° , ΔH_T° y ΔS_T° . Adicionalmente, se calcularon las propiedades a 550 °C (823 K), por medio de funciones de partición, para determinar las funciones de entalpía ($H_T^{\circ} - H_O^{\circ}$) y energía libre ($(G_T^{\circ} - H_O^{\circ})/T$) que no están reportadas a esta temperatura. Estos cálculos se presentan de forma detallada en el Anexo A y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Reformación de Metano con Dióxido de Carbono ($\Delta H_{298}^{\circ} = 55.535 \text{ cal}$)

Temperatura (K)	ΔH_T° (cal)	ΔG_T° (cal)	ΔS_T° (cal/ K)
298,15	59.197,32	40.978,87	61,10
400	60.160,14	34.601,00	63,90
600	61.445,05	21.511,69	66,56
800	62.050,05	8.093,20	67,45
823	62.084,73	6.531,32	67,49
1000	62.157,96	-5.417,09	67,58
1500	61.154,43	-39.042,72	66,80

Se observa que los valores de entalpía van aumentando con la temperatura, es decir, que la reacción se está haciendo más endotérmica, por tanto necesita más calor para que pueda ocurrir. Adicionalmente se presenta entre las temperaturas de 1000 K y 1500 K un punto de inflexión. También los valores de entropía se van incrementando, lo que indica que el proceso se hace más irreversible, y por tanto más espontáneo tal como indican los valores de ΔG_T° para la reacción la cual se hace espontánea a valores cercanos a 1000 K (727 °C) y superiores. Se debe resaltar, que se presenta un punto de inflexión en aproximadamente 1000 K.

Éste proceso necesita más calor para que pueda ocurrir, en comparación con la reacción de reformación con H_2O , aproximadamente 10.000 cal de diferencia.

Cabe destacar, que el proceso puede estar influenciado por la Reacción Inversa de Desplazamiento Agua-Gas (RIDAG):



Igualmente, se obtuvieron los valores de ΔH_T° , ΔG_T° , ΔS_T° y K a diferentes temperaturas, empleando las ecuaciones antes mencionadas.

A continuación, se muestra en la Tabla 4 las propiedades calculadas para la reacción (9).

Tabla 4. Parámetros Termodinámicos de la Reacción Inversa de Desplazamiento de Agua-Gas ($\Delta H_{298}^{\circ} = 9.660 \text{ cal}$)

Temperatura (K)	ΔH_T° (cal)	ΔG_T° (cal)	ΔS_T° (cal/K)	K
298,15	9.782,7	6.814,5	9,96	1,01 e-5
400	9.712,0	5.799,6	9,78	6,78 e-4
600	9.300,7	3.930,6	8,95	3,70 e-2
800	8.822,6	2.216,8	8,26	0,248
1000	8.336,7	629,0	7,71	0,729
1500	7.168,6	- 2.962,5	6,75	2,70

Podemos observar que los valores de entalpía van disminuyendo al aumentar la temperatura, lo que significa que el proceso se está haciendo menos endotérmico, es decir, que necesita menos calor para que pueda ocurrir.

De la misma forma, los valores de entropía van decreciendo lo que implica, que el proceso se está haciendo menos irreversible. Los valores de ΔG_T° siguen la misma tendencia que los ΔH_T° , apreciándose que a temperaturas superiores a 1000 K (727 °C) y superiores la reacción (9) se vuelve espontánea.

A partir de los valores de la constante de equilibrio, se puede inferir que entre 298 K y 1000 K aproximadamente la reacción se favorece a los reactivos, es decir, que no interfiere en el proceso en estudio. Entre el rango de 1000 K – 1500 K la reacción se favorece hacia los productos, por tanto se alteraría la composición del gas de síntesis, motivo por el cual se recomienda trabajar con esta reacción a temperaturas inferiores a 1000 K para disminuir la influencia de la RIDAG.

c) Oxidación Parcial Catalítica

La reacción que involucra este proceso es la siguiente:



La influencia de la temperatura con las propiedades de la reacción se presenta a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros Termodinámicos de la Reacción de Oxidación Parcial Catalítica de Metano ($\Delta H^\circ_{298} = -11.229 \text{ cal}$)

Temperatura (K)	ΔH_T° (cal)	ΔG_T° (cal)	ΔS_T° (cal/K)
298,15	-8.535,1	-20.681,9	40.74
400	-7.702,4	-24.955,4	43.13
600	-6.450,9	-33.881,4	45.72
800	-5.702,6	-43.144,2	46.80
1000	-5.359,4	-52.566,5	47.22
1500	-5.500,0	-76.179,0	47.12

Se observa que los valores de entalpía son valores negativos y van aumentando con la temperatura, lo que nos indica que la reacción se está haciendo menos exotérmica. Adicionalmente se presenta entre las temperaturas de 1000 K y 1500 K un punto de inflexión.

Ahora bien, los valores de entropía también se van incrementando, lo que indica que el proceso se hace más irreversible. También se presenta un punto de inflexión en el mismo rango de temperatura de los valores de ΔH_T° . Finalmente, los valores de ΔG_T° indican que la reacción es espontánea en todo el rango de temperatura como era de esperarse.

Luego de analizar las tres rutas posibles, para nuestro caso se va a utilizar como soporte catalítico el carbón activado, por tanto la oxidación parcial catalítica, no es conveniente, debido a que quemaríamos el soporte. La oxidación total catalítica, no fue estudiada debido a que se obtiene como

productos CO_2 y H_2O y no el gas de síntesis. La reformación con vapor de agua, no es apropiada debido a que el agua que se emplearía tiene que ser pura para evitar que reaccione con alguno de los reactivos o grupos que contiene el soporte. A pesar que ésta necesita menor cantidad de energía que la reacción de reformación con dióxido de carbono, se recomienda trabajar a temperaturas superiores a 1000 K para que exista la menor influencia de la reacción RDAG. Por tanto la ruta más adecuada es la reformación con dióxido de carbono, ya que se puede trabajar a temperaturas inferiores a 1000 K para evitar la contribución de la reacción RIDAG en la composición del gas de síntesis.

III.6 Antecedentes de la Reformación con CO_2

La reformación del CH_4 con CO_2 ha sido estudiada utilizando diferentes catalizadores soportados en: carburos, sulfuros, soportes no metálicos, entre otros.

A continuación se presentan algunos de los trabajos relacionados con el área de investigación del presente Trabajo Especial de Grado. La importancia de presentar estos trabajos radica en que servirán de base para la discusión de los resultados experimentales obtenidos. Inicialmente, sólo se presenta una breve descripción de estos trabajos para luego en las Tablas (6-10) resumir los resultados más relevantes.

1) Cinética de la reacción de Metano con Dióxido de Carbono en la superficie de Niquel.

En 1967, *L. Apel'baum y I. Bodrov* [16], utilizaron catalizadores de Ni soportados en γ -alúmina en el rango 800 – 900 °C a 1 atm. de presión. Plantean que al variar la relación de CH_4/CO_2 alimentado (con mayor cantidad de CO_2) mejora la conversión del CH_4 , consecuencia de trabajar a temperaturas mayores a aquella donde la RIDAG se hace espontánea.

Adicionalmente, propusieron un mecanismo de reacción para la reacción en estudio:



Nota: * indica los sitios activos en la superficie del catalizador.

Se observa que el CH₄ pierde hidrógenos al reaccionar con los sitios activos para producir especies de CH₂*. Luego, el CO₂ es convertido a H₂O, quien reacciona con las especies de CH₂* para producir H₂ y CO.

2) Síntesis Catalítica de Hidrocarburos de mezclas de CO/H₂ sobre metales del Grupo VIII.

En 1977, *M. Vannice* [17], sugiere que la influencia del soporte está reflejado en la selectividad hacia los productos. Empleó diferentes catalizadores como, Co/SiO₂, Fe/SiO₂, Ru/SiO₂, Rh/SiO₂, Ir/SiO₂ y Cu/SiO₂, preparados por el método de impregnación del soporte con soluciones acuosas de Co(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, RuCl₃, RhCl₃, H₂IrCl₆.6H₂O y Cu(NO₃)₂, respectivamente, los catalizadores fueron reducidos con hidrógeno a 450 °C por una (1) hora, adicionalmente otro catalizador de 5% Fe/SiO₂ fue reducido por 16 horas a 450 °C, para determinar el efecto del tiempo de reducción en la adsorción y las propiedades catalíticas del catalizador. La reacción fue estudiada a diferentes temperaturas (203 °C a 400 °C) a 1 atm. de presión. Además de CO y H₂ obtuvieron otros productos adicionales, hidrocarburos como: C₁, C₂⁻, C₂, C₃⁻, C₃, C₄⁻, C₄ y C₅⁺.

3) Reacción Catalítica de Metano con Dióxido de Carbono

En 1979, *T. Sodesawa* y *A. Dobashi* [18], reportaron que el uso de SiO₂ como soporte para el Ni producía altas conversiones de CO₂ y una selectividad

alta hacia el CO. Emplearon catalizadores de SiO_2 , CuO y Fe_2O_3 , los cuales fueron reducidos con H_2 a 500 °C por una (1) hora previo a la reacción catalítica. También recomiendan, que el Ni es generalmente preferido como componente activo para el uso de catalizadores, por razones económicas, aunque otros metales también pueden ser usados.

En la Fig 4 se indica el efecto de la temperatura en la conversión del CO_2 sobre estos catalizadores, con una razón de alimentación $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, flujo de alimentación de 60ml/min, a 1 atm. de presión y empleando 0,5g en peso del catalizador.

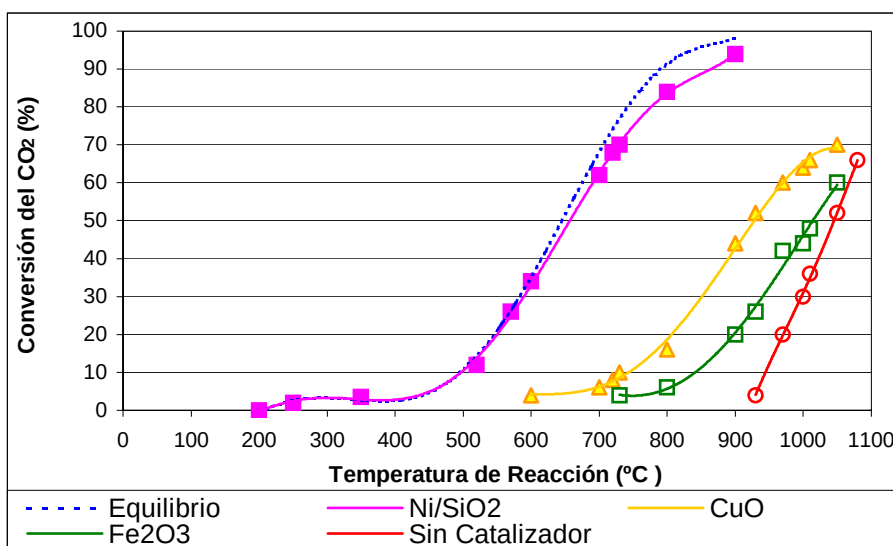


Fig 4. Efecto de la Temperatura de Reacción sobre la conversión de CO_2

Como se observa, la conversión aumenta en todos los casos con el incremento de la temperatura. Efectivamente como se mencionó, el catalizador de Ni/SiO₂, exhibe una alta actividad y la mayor cercanía al equilibrio durante todo el rango de temperaturas. Para una conversión del CO_2 al 50% el catalizador de Ni/SiO₂ presenta una alta selectividad hacia el CO a menor temperatura con respecto a los otros catalizadores, lo cual indica que a estas condiciones la reacción es termodinámicamente posible [18].

4) El rol del soporte catalítico en la actividad del Niquel para la reformación del Metano con Dióxido de Carbono.

En 1988, *A. Gadalla y A. Bower* [19], muestran que la reacción de CH_4 y CO_2 es termodinámicamente favorable por encima de 913K y es más endotérmico que la reformación con vapor. También estudiaron la termodinámica de la formación de carbón, y presentaron sus resultados en un diagrama en función de la composición de la alimentación. Estos presentan curvas de temperaturas en el rango de 750 a 1000 °C por encima de la cual puede formarse NiC, para diferentes presiones y velocidades de alimentación [20]. Emplearon catalizadores de Ni soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 y $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, fueron reducidos a 1173 K (900 °C) por 10 h. La reacción fue estudiada a diferentes temperaturas (900 °C a 942 °C) y 1 atm. de presión.

Por otro lado, mostraron que la transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ está acompañada por una reducción en el área superficial. Además demostraron que la oxidación del Ni en presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ forma la espinela NiAl_2O_4 . Es de destacar, que el Ni en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene menos actividad que el catalizador de Ni en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de la mayor cantidad de Ni presente en el catalizador soportado en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [19].

Ahora bien, con los catalizadores de: $\text{Ni}/(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ obtuvieron una conversión máxima de 85% después de 5 h, con $\text{Ni}/(\text{MgAl}_2\text{O}_4)$ un 88% de conversión, la cual es más estable que Al_2O_3 termodinámicamente.

Destacaron, que empleando alúmina en presencia de un exceso de CaO, se obtiene una completa conversión de CH_4 sin pérdida en la actividad. (Catalizador $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$). Adicionalmente, mostraron que la presencia de magnesio suprime la deposición de carbón por debajo de las condiciones donde termodinámicamente ésta deposición es altamente favorable.

Realizaron un análisis adicional a los catalizadores por medio de isothermas de adsorción empleando el método BET, (medida del área superficial), para determinar algunos cambios acompañados de la reacción. Por ejemplo,

para el catalizador de Ni/ γ -Al₂O₃ observaron que este posee un área superficial de 123 m²/g inicialmente, que al reducirse se pierde un 10% del área inicial. Esta diferencia es consecuencia de cierto grado de sinterización del sólido. Después de la reacción se detectó una disminución de un 44% en el área superficial, lo cual podría ser ocasionada tanto de sinterización como de la coquificación.

Como recomendaciones finales aportaron, dos condiciones que tienden a incrementar la conversión:

- 1) El alto contenido en peso del Metal (por ejemplo: 20% p/p)
- 2) El uso de una velocidad espacial baja (8 a 10 h⁻¹), dando un tiempo de contacto largo. Lo que tiende a una conversión mayor de metano, y suministra una mayor estabilidad física y química al catalizador [19].

5) Reducción de Dióxido de Carbono con Metano sobre catalizadores de Niquel.

En 1989, *S. Ogasawara y O. Tokunaga* [21], realizaron un estudio sobre algunos catalizadores con metales de transición, como Ni, Co y Fe a 800 °C (temperatura de reacción). Prepararon catalizadores de 10% p/p del metal (Ni, Co y Fe), mediante el método de impregnación empleando soluciones de nitrato de niquel, cobalto y hierro, respectivamente. Utilizaron como soporte catalítico Al₂O₃. Fueron calcinados a 500 °C en aire y luego los catalizadores reducidos bajo flujo de hidrógeno a 800 °C.

Para el estudio de la actividad y selectividad se empleó 0,03g de catalizador, con una presión total de 168 torr (0,22 atm.), y la alimentación fue equimolar CO₂ y CH₄, los resultados de conversión de metano como función de la temperatura de reacción se muestran en la Fig 5.

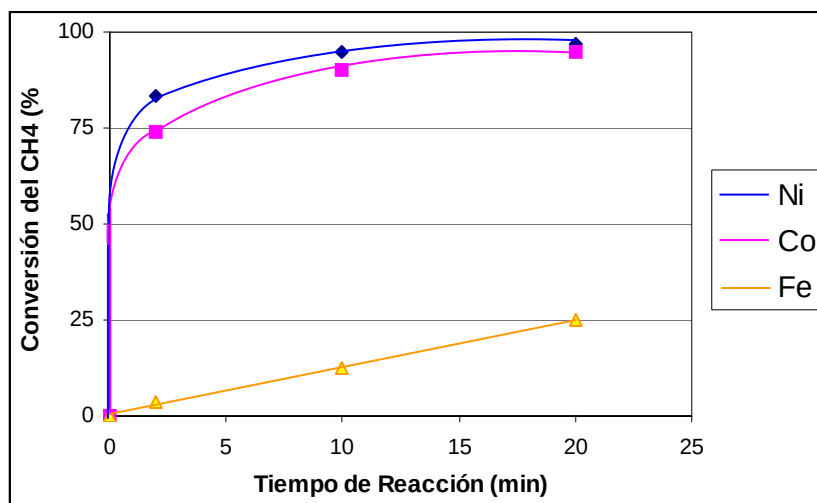


Fig 5. Comparación de las actividades catalíticas del Ni, Co y Fe en la conversión de metano

A partir de la Fig 5, encontraron que el orden de actividad de los catalizadores es el siguiente: $\text{Ni} > \text{Co} \gg \text{Fe}$. Observaron que la selectividad de los catalizadores pueden también estar sujetos a la razón de CH_4/CO_2 en los gases producidos después de 20 min del tiempo de reacción. Si el valor es la unidad como es el caso del catalizador de Ni, la reacción procede selectivamente. Por otra parte, valores mayores o menores a la unidad, como en el caso de los catalizadores con Fe y Co, pueden ocurrir otras reacciones como la RIDAG. También notaron que a menor tiempo de reacción, la conversión de CH_4 disminuye a un valor bajo, la selectividad se mantiene alta sobre los catalizadores de Ni [21].

6) Reacción Catalítica del CH_4 con CO_2 con Pt soportado en alúmina.

En 1991, *G. Solymosi Y A. Erdöhelyi* [22], emplearon catalizadores de Pt soportados en alúmina, preparados por el método impregnación de soluciones de Pt para producir 1 % p/p del metal a 383K (110 °C). Además fueron calcinados a 773 K (500 °C) por 30 minutos. El sistema operó a 1 atm de presión a 500 °C por una hora, con una alta velocidad espacial de 3000 - 6000 h^{-1} .

Detectaron la formación de etano y trazas de etileno, el cual indica que ocurre la disociación del metano y la descomposición de CH_3 a especies de CH_2 , tal como se muestra en el siguiente esquema:



7) Reformación del CH_4 con CO_2 sobre metales de transición.

En 1993, *J. Rostrup-Nielsen y B. Hansen* [23], utilizaron diferentes catalizadores soportados en MgO y $MgAl_2O_4$, con un contenido promedio del metal entre 0,9-1,4 wt%, estos fueron reducidos con H_2 a 550 °C por cuatro (4) horas antes de usarlos. Emplearon una temperatura de reacción de 550 °C por 10 horas, a 1 atm. de presión. Observaron que rápidamente se forma carbón en los catalizadores de Ni, mientras que no hay formación de éste en los catalizadores de Ru y Rh. Sin embargo, se presenta una rápida formación, en los catalizadores de Pd a temperaturas por encima de 600 °C.

8) Reformación del Metano con Dióxido de Carbono para producir gas de síntesis.

En 1993, *D. Clarke y I. Suzuki* [24], propusieron otra alternativa más simplificada del mecanismo, a 1 atm. de presión y a 400 °C, para la reformación de CH_4 con CO_2 :



Esta secuencia de pasos fue derivada de una serie de experimentos de pulsos, en los cuales el CH_4 demuestra una descomposición estequiométrica hacia el carbón y H_2 , igualmente para el CO_2 con la superficie del carbón para producir CO . Así concluyen los posibles pasos de la reacción en estudio:

- 1) Deshidrogenación del metano para formar la superficie del carbono y el hidrógeno
- 2) Adsorción y disociación del CO_2 .
- 3) Reducción del CO_2 para formar CO .

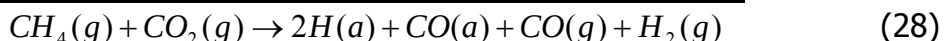
9) Conversión del Metano con Dióxido de Carbono a gas de síntesis sobre catalizadores de Niquel soportados en alúmina.

En 1994, *C. Yang-guang y J. Ren* [25], estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en catalizadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos fueron reducidos con H_2 a 293 K (20 °C) por cuatro (4) horas, y calcinados con aire a 573, 773, 973 y 1023 K por dos (2) horas. Utilizaron de 1 a 0,36 g de catalizador, una razón de CH_4/CO_2 : 2/1, temperatura de reacción 1023 K (750 °C), 1 atm. de presión, tiempo de reacción de 3 horas a una velocidad espacial de 8700 h^{-1} .

Notaron que la actividad disminuye con el incremento de la temperatura de calcinación, debido a la mayor deposición de coque, obstruyendo la superficie del catalizador, inclusive los poros, lo cual puede producir desintegración física en el soporte del catalizador. Sugieren que la desactivación del catalizador es producto de esta deposición, por medio de la descomposición catalítica del metano. Por otra parte, mediante otros análisis determinaron que las interacciones entre el Ni y el Al_2O_3 se ven afectadas por la temperatura de calcinación como habían sugerido *D. Clarke y I. Suzuki* [24].

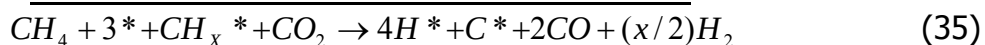
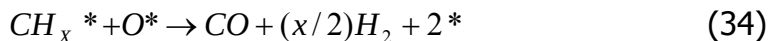
10) Mecanismo de Reformación del Metano con Dióxido de Carbono.

En 1996, *G. MILLAR* [26], propuso un posible mecanismo:



Nota: (a): adsorbido y (g): gas

Además plantean una simplificación de la secuencia de las reacciones de reformación:



Nota: * indica los sitios adsorción en la superficie del catalizador.

En general, el autor sugiere que la disociación del metano produce especies CH_x , que promueve la disociación del dióxido de carbono en el catalizador, la cual es atribuida al efecto del hidrógeno en la descomposición del metano.

11) Catalizadores de solución sólida promovido con Ni_{0,03}Mg_{0,97}O para la reformación del CH₄ con CO₂.

En 1996, *C. Yang-Guang Y O. Yamazaki* [27], plantearon que el principal problema de los catalizadores es su desactivación, causada por la descomposición del metano:



o por la reacción de Boudart



Emplearon catalizadores soportados en Ni_{0,03}Mg_{0,97}O, pero estos son difíciles de reducir, en comparación con los catalizadores a base de Ni. Por lo tanto, se necesita una temperatura de reducción alta para generar la reducción a Ni elemental. Los catalizadores fueron preparados por el método de coprecipitación (Ni_{0,03}Mg_{0,97}O, temperatura de calcinación 1223 K (950 °C) por 10 horas) y por el método de impregnación (0,021 wt% Pt/Ni_{0,03}Mg_{0,97}O; 0,021 wt% Pd/Ni_{0,03}Mg_{0,97}O y 0,021 wt% Rh/Ni_{0,03}Mg_{0,97}O, secados a 393 K (120 °C) toda la noche), y reducidos con H₂ a 1123 K (850 °C) por 0,5 h.

La reacción se llevo a cabo a 1 atm. de presión, y una temperatura de 773 K (500 °C) durante 51 horas, una razón de CH₄/CO₂ : 1/1, y emplearon 0,1 g del catalizador.

Sus resultados presentaron un incremento significativo en la actividad con el incremento en la temperatura de reducción. Cabe destacar, que Ni_{0,03}Mg_{0,97}O presentan poca actividad y son menos estables a una temperatura de reacción de 773 K (500 °C). Esto se debe a la baja concentración de los lugares activos y a la oxidación parcial de las especies Ni.

12) Transformación Catalítica del Metano en presencia de Dióxido de Carbono sobre catalizadores de Niquel y Calcio soportados en Carbón Activado.

En 2003, *J. Matos, K. Diaz, V. García et al.* [28], emplearon catalizadores de Ni y Ca soportados en Carbón Activado, empleando condiciones suaves de

reacción tales como baja temperatura (550 °C) y presión (1 atm.), así como con ausencia de un pretratamiento reductor con H₂. Los metales fueron incorporados en forma individual y/o mixta por el método de impregnación a sequedad variando el orden de impregnación del metal.

Para el estudio de la actividad catalítica emplearon 100 mg de catalizador, una razón CH₄/CO₂ = 1, flujos de CH₄ y CO₂ iguales a 80 ml/min y presión de CH₄ y CO₂ de 14,5 psi.

Por otro lado, mostraron que los tres catalizadores simples (Ca(1%)/AC, Ni(0,25%)/AC y Ni(5%)/AC), muestran valores muy parecidos de conversión de metano (2-6%) luego de una hora de reacción. Cabe destacar, que tanto el catalizador de Ca(1%)/AC y el Ni(0,25%)/AC muestran cierta tendencia a aumentar la actividad hasta un valor máximo, para luego desactivarse muy rápidamente. Plantean que este comportamiento pudo estar asociado con un período de inducción durante el cual los óxidos de níquel y/o calcio podrían estar sufriendo procesos de reducción hacia especies metálicas.

Ahora bien, entre los catalizadores mixtos (Ca(1%)-Ni(0,25%)/AC, Ca(1%)-Ni(5%)/AC, Ni(0,25%)-Ca(1%)/AC y Ni(5%)-Ca(1%)/AC), sólo los catalizadores que contienen 5% de níquel muestran valores de conversión de metano superiores al 10%. Los autores propusieron que la presencia de CaO puede estar estabilizando al NiO, haciéndolo menos susceptible a la desactivación por deposición de coque.

A continuación, se presenta un resumen de los resultados obtenidos en cada bibliografía consultada en las Tabla 6-10.

Tabla 6. Revisión de resultados de la Reformación de CH_4
con CO_2 entre los años 1967-1977

Año	Catalizador	Reduc.	Presión (atm.)	Temp. reacc. (°C)	CH ₄ /CO ₂	%CH ₄ a 5 h	Hidrocarburos	Ref.
1967	Ni/γ-Al ₂ O ₃	-	1	800	3,0 : 5,0	94,0	-	16
					2,9 : 5,2	79,9		
					2,9 : 4,8	94,5		
				850	2,8 : 4,4	88,0		
					2,7 : 5,1	51,0		
					900	3,0 : 5,0		
				2,9 : 5,2		18,4		
				2,9 : 4,8		62,0		
1977	4% Co/SiO ₂	H ₂ a 450 °C por 1 hora	1	203	1:1	3,8	C ₁ , C ₂ ⁻ , C ₂ ,	17
	4% Co/SiO ₂			220		7,4	C ₃ ⁻ , C ₃ , C ₄ ⁻ ,	
	5% Ru/SiO ₂			219		7,1		
	1% Ru/SiO ₂			218		2,0		
	5% Fe/SiO ₂			245		1,1	C ₄ , C ₅ ⁺	
	16,5%Ni/SiO ₂			220		3,3	C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ ⁻ , C ₄	
	1,4% Rh/SiO ₂			271		0,63	C ₁ , C ₂ ⁻ , C ₂	
	2% Pt/SiO ₂			274		0,22	C ₁	
	2% Ir/SiO ₂			265		0,84	C ₁ , C ₂	
	4,75%Pd/SiO ₂			275		0,4	C ₁	
	8,3%Cu/SiO ₂			400		0,04	C ₁	
	5% Fe/SiO ₂	H ₂ a 450 °C por 16 h		247		3,7	C ₁ , C ₂ ⁻ , C ₂ , C ₃ , C ₃ , C ₄ ⁻ , C ₄ , C ₅ ⁺	
	5% Fe/SiO ₂			224		1,7	C ₁ , C ₂ ⁻ , C ₂ , C ₃ , C ₃ , C ₄ ⁻ , C ₄	

Tabla 7. Revisión de resultados de la Reformación de CH_4
con CO_2 entre los años 1979-1988

Año	Catalizador	Reduc.	Presión (atm.)	Temp. reacc. (°C)	CH ₄ /CO ₂	%CH ₄ a 5 h	%CO	Veloc. Espa. h ⁻¹	Ref.
1979	Ni/SiO ₂	H ₂ a 500 °C por 1 h	1	900	1:1	-	98	-	18
	CuO			930			58		
	Fe ₂ O ₃			1015			50		
	Sin Catalizador			1035			45		
1988	Ni-γA	H ₂ a 900 °C por 10 h	1	940	1 : 3,55	100	-	8,6	19
					1 : 3,55	83		33	
					1 : 3,55	69		56	
					1 : 2,38	100		8,7	
	Ni-αA			938	1 : 3,01	79		7,3	
	Ni-(A ₃ S ₂ +αA)			900	1 : 3,39	73		7,6	
				940	1 : 2,33	85		20	
	Ni-MgAl ₂ O ₄			938	1 : 3,55	89		7,1	
				940	1 : 2,38	86		7,9	
	Ni-(CA ₆ +αA)			942	1 : 3,00	100		9,6	
				938	1 : 2,01	88		49	

A: Al₂O₃

A₃S₂: 3Al₂O₃.2SiO₂

CA₆: CaO.6Al₂O₃

Tabla 8. Revisión de resultados de la Reformación de CH_4
con CO_2 en el año 1989

Año	Catalizador	Reduc.	Temp. Calcina. (°C)	Presión (atm.)	Temp. reacc. (°C)	CH_4/CO_2	% CH_4		Ref.
							2 min	20 min	
1989	10%Ni/γAl ₂ O ₃	H ₂ a 800 °C por 1 h	500 por 5 h	0,22	800	1:1	83,1	97	21
	10%Co/γAl ₂ O ₃					2,6:1	74,2	95	
	10%Fe/γAl ₂ O ₃					0,8:1	3,4	25	

Tabla 9. Revisión de resultados de la Reformación de CH_4
con CO_2 entre los años 1993-1996

Año	Catalizador	Redu.	Presión (atm.)	Temp reacc. (°C)	CH ₄ /CO ₂	Cant. Carb. g/g-cat	%CO	%H ₂	Temp Calci. (°C)	Ref
1993	1,4% Ni/MgO	H ₂ a 550 °C por 4 h	1	550°C por 10 h	1:1	4,4 e-3	-	-	-	23
	1,4% Ru/MgO					0,0 e-2				
	1,1% Rh/MgO					0,0 e-2				
	1,2% Pd/MgO					3,5 e-3				
	0,9% Ir/MgO					0,6 e-3				
	0,9% Pt/MgO					0,4 e-3				
	16%Ni/MgAl ₂ O ₄					1,2 e-3				
1994	Ni/γ-Al ₂ O ₃	H ₂ a 20 °C por 4 h	1	750°C por 3 h	2:1	78,6e-2	43,5	36,3	300	24
						50,9e-2	42,8	35,8	500	
						2,8 e-2	43,1	34,5	700	
						0,76e-2	42,7	34,4	750	
1996	Ni _{0,03} Mg _{0,97} O	H ₂ a 850 °C por 0,5 h	1	850	1:1	3,1e-4	-	-	950 por 10 h	27
				500		0,0e-4				
	0,021%Pt/Ni _{0,03} Mg _{0,97} O			500		1,4e-4			120	
	0,021%Pd/Ni _{0,03} Mg _{0,97} O					0,4e-4				
	0,021%Rh/Ni _{0,03} Mg _{0,97} O					2,1e-4				

Tabla 10. Revisión de resultados de la Reformación de CH_4
con CO_2 en el año 2003

Año	Catalizador	Presión (atm.)	Temp. reacc. (°C)	CH_4/CO_2	%CH ₄			Ref.
					5 min	30 min	60 min	
2003	AC	1	550	1:1	9,44	2,58	2,82	28
	1%Ca/AC				3,44	9,78	2,32	
	0.25%Ni/AC				2,43	7,20	1,71	
	5%Ni/AC				10,56	13,60	5,77	
	1%Ca-0.25%Ni/AC				3,21	4,32	2,27	
	1%Ca-5%Ni/AC				8,95	12,26	8,62	
	0.25%Ni-1%Ca/AC				2,06	4,22	9,35	
	5%Ni-1%Ca/AC				16,07	14,87	11,12	

Para el caso particular de catalizadores basados en hierro, de forma general podemos concluir que al emplear este metal en soportes como: SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observan claras actividades catalíticas.

En el caso de Fe/SiO_2 , estos estudios [17] mostraron que se pueden obtener productos adicionales al gas de síntesis (hidrocarburos), a condiciones de reacción de 1 atm. de presión y temperaturas bajas de 203 °C a 400 °C, y fueron reducidos con H_2 a 450 °C por 1 hora.

Para el caso de Fe_2O_3 , los autores emplearon condiciones de reacción muy parecidas, a diferencia que utilizaron mayor cantidad de catalizador en las pruebas, redujeron con H_2 a 500 °C por 1 hora, y temperaturas elevadas [18].

Por otra parte, con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizaron una gran cantidad del metal a impregnar, temperaturas altas (800 °C) y los redujeron con H_2 a 800 °C por 1 hora, presentaron resultados hasta los 20 minutos de reacción, lo que no garantiza que después de cierto tiempo los catalizadores mantengan su actividad [21]. En estos trabajos, también se presentan otros metales de transición que muestran gran actividad con ciertos soportes, a otras condiciones de operación como bajas o altas velocidades de reacción, diferentes temperaturas de calcinación, tiempo de reacción, entre otros, que permitirán mejorar las condiciones a utilizar.

CAPÍTULO IV PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe tanto los materiales empleados, los equipos utilizados, como la metodología experimental llevada a cabo en el presente Trabajo de Grado. Estos métodos se encuentran divididos en cinco secciones fundamentales: materiales, síntesis de catalizadores, caracterización de los catalizadores, sistema de reacción y pruebas catalíticas.

IV.1 Materiales

Para la preparación de los catalizadores de Fe y K, se emplearon las siguientes sales: Nitrato de Hierro III nona-Hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), Merck, 99% de pureza, Lote N° 604CC423783, y Nitrato de Potasio (KNO_3), Aldrich Chemical Company Inc., Alfa Division Ventron Corp (AD), > 99% de pureza, Lote N° 3511KH, Catalog N° 22129-5, m.p. 400° (dec.), respectivamente.

El carbón activado a emplear es de la compañía Merck de ultra-alta pureza (> 99,9 %), Lote N° 1.02186.1000, N° K21758686.513, y la γ -alúmina es de la compañía Alfa Aesar con 99% de pureza, Stock # 43832, Lote # F27L24, A = 205 m²/g, la cual fue triturada y tamizada siguiendo el protocolo descrito por la norma *ASTM D2862-70* [29], obteniendo un tamaño de partícula ≤ 35 meshes.

A continuación, en las Tablas 11-13 se presenta un resumen de las características (Físicoquímicas) más importantes de los materiales empleados en la preparación de los catalizadores.

Tabla 11. Algunas Características Fisicoquímicas del Nitrato de Potasio [30]

Fórmula	KNO ₃
Peso Molecular (g/mol)	101,1
Color	Cristales incoloros o polvo blanco
Forma Cristalina	rómbica, ortorómbica o trigonal
Densidad o Gravedad Específica (g/cm ³)	2,109
Punto de Fusión, °C	334
Punto de Ebullición, °C	T > 400 se descompone
Solubilidad (g/100cc)	
Agua Fría	13,3
Agua Caliente	247 a 100°C
Otros Solventes	Insoluble en alcohol y eter, soluble en NH ₃ -líquido y glicerina. En etanol: 1g es soluble en 620 ml
Toxicidad	- Dañino si se consume, causa irritación en la zona gastrointestinal, puede causar gastroenteritis y dolor abdominal. - Síntomas: (si es ingerido) puede incluir nauseas, vómitos y diarrea. - Puede causar desorden reproductivo. - Dañino si se inhala o es absorbido a través de la piel causa irritación y dolor en la piel, ojos y zona respiratoria.

Tabla 12. Algunas Características Fisicoquímicas del Nitrato de Hierro III nona-Hidratado [30]

Fórmula	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
Peso Molecular, (g/mol)	404,02
Color	Incoloro, violeta pálido
Forma Cristalina	monocíclica
Densidad o Gravedad Específica, (g/cm ³)	1,684
Punto de Fusión, °C	47,2
Punto de Ebullición, °C	T > 125 se descompone
Solubilidad (g/100cc)	
Agua Fría	soluble
Agua Caliente	Muy soluble
Otros Solventes	Soluble en alcohol, acetona, ligeramente soluble en HNO_3
Toxicidad	- Síntomas: si se inhala, puede causar irritación a la piel, ojos y los pulmones. - Síntomas: si es ingerido, puede incluir nauseas, vómitos, diarrea, convulsiones, hasta el estado coma. - Puede causar desorden reproductivo.

Tabla 13. Propiedades del Carbón Activado Merck [31]

Materia Prima	Origen Vegetal
Método de Activación	Física
Área Superficial (m ² /g)	775
Ceniza (%)	< 1
Análisis de Cenizas	K, Ca, Fe, Rb
pH	6,15
^a Índice de I ₂ (mL/g-C)	70
^b Número de Fenol	705
Área de Microporos (m ² /g)	649
Volumen Microporos (cm ³ /g)	0,36
Volumen de Poro Máximo (cm ³ /g)	0,62
Diámetro Promedio de Poro (Å)	8,4
Volumen en poros < 8,04 Å (cm ³ /g)	0,19
Total en poros < 634 Å (cm ³ /g)	0,46

^a *Índice de I₂*: mide la capacidad del carbón en adsorber moléculas no polares de diámetros menores al diámetro del I₂ (10 Å), obteniéndose una idea sobre el posible diámetro de los poros.

^b *Nº Fenol*: se emplea para saber si el carbón posee propiedades para adsorber moléculas semejantes al fenol tanto en tamaño como en polaridad.

IV.2 Síntesis de Catalizadores

Se prepararon tres catalizadores simples que contenían Hierro (al 0,25% o al 5% en peso) o Potasio (al 1% en peso), y cuatro catalizadores mixtos, que contenían ambos metales con las mismas composiciones variando el orden de impregnación, todos ellos soportados en el AC, y además se preparó un catalizador de Hierro (al 5% en peso) soportado en γ -Alumina con fines comparativos. Todos los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación a sequedad o humedad incipiente, disolviendo el Nitrato de Hierro

nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y/o Nitrato de Potasio (KNO_3), en un exceso de agua destilada tal como se describe a continuación.

IV.2.1 Método de Impregnación

El método de impregnación [11] generalmente emplea soluciones de nitratos metálicos, ya que estos se descomponen fácilmente bajo tratamiento térmico en óxidos metálicos. La impregnación comienza cuando la fase activa es introducida en el soporte en presencia de un exceso de agua, que mediante calentamiento y agitación constante se evapora completamente, dejando así la sal metálica soportada en los poros y superficie del soporte. En general, el método permite la obtención de catalizadores heterogéneos de alta homogeneidad.

IV.2.2 Procedimiento para la Síntesis

Para la preparación de los catalizadores soportados en Carbón Activado se siguió el procedimiento descrito a continuación:

1. Se pesa 10 g de Carbón Activado Merck en una Balanza analógica METTLER ($\pm 0,0001$ g).
2. Se vierte el AC en un beaker de 200 ml.
3. Se pesa la cantidad de la sal de Hierro y/o de Potasio según el caso, las cuales se encuentran reportadas en el Anexo B.
4. Se coloca la Plancha de calentamiento (CORNING Stirrer) a 80°C aproximadamente.
5. Se disuelve la sal en 15 ml de agua destilada, luego se agrega esta solución al beaker que contenía el carbón activado, agitándola constantemente con una agitador de vidrio.
6. Luego se le agregan 15 ml más de agua destilada.
7. Se coloca el beaker en la plancha de calentamiento, y se agita continua y homogéneamente.
8. Luego de transcurridos 5 minutos se añaden 15 ml más de agua destilada.

9. Se agita constantemente hasta que se forme una pasta negra (50-60 minutos).
10. El catalizador se coloca en la Estufa LINDBERG / BLUE M., a 120 °C por 3 horas, realizando cada 15 minutos, con ayuda de la espátula, hendiduras a la pasta negra para evitar que se forme una masa compacta.

El sistema empleado se muestra esquemáticamente en la Fig 6.

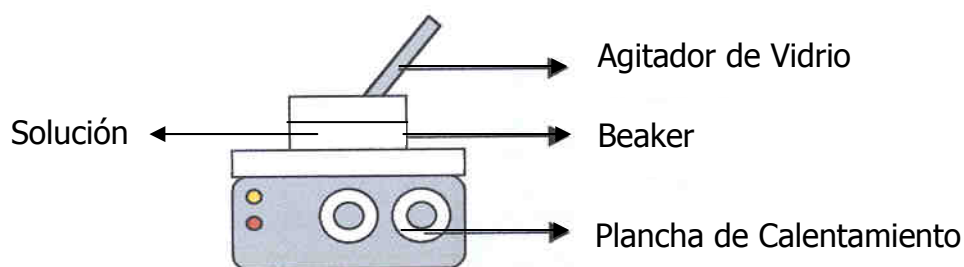


Fig 6. Sistema de Síntesis de Catalizadores

Para el catalizador soportado en γ -alúmina, se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente, con la variante que después de preparado se divide la masa del catalizador en dos partes iguales (~ 5 gr), en donde una mitad es calcinada a 550 °C por 5 horas en una Mufla de cerámica bajo aire estático, y la otra mitad no, de forma de verificar el efecto de la calcinación.

IV.3 Caracterización de los Catalizadores

Luego de la preparación de los catalizadores, éstos son caracterizados tal y como describimos a continuación.

IV.3.1 Porcentaje de Humedad

El *contenido de humedad* determina la cantidad de agua libre que puede ser eliminada por calentamiento a una temperatura de 100 °C a 120°C. Este valor es importante conocerlo debido a que muchas reacciones catalíticas están fuertemente influenciadas por el porcentaje de humedad.

IV.3.1.1 Procedimiento

El porcentaje de humedad se obtiene siguiendo el procedimiento descrito por la norma *ASTM D2016-74* [32]:

1. Se necesitan 3 crisoles por cada catalizador a estudiar.
2. Se lavan y se curan los crisoles, con agua destilada seguida de etanol.
3. Se colocan los crisoles sin tapas en la estufa eléctrica de aire estático Marca: LINDBERG/BUE, Modelo: MO 1440A (Fig 7), a una temperatura de 120 °C durante 1 hora, con el fin de eliminar la humedad proveniente del lavado.



Fig 7. Estufa Eléctrica

4. Luego de transcurrido ese tiempo, se sacan los crisoles y se colocan en el desecador durante 10 minutos para enfriarlos sin que atrapen humedad.
5. Se pesan los crisoles y luego el sólido dentro de éste (1 g en cada uno), con una balanza analógica METTLER.
6. Se introducen en la estufa a 120 °C por 2 horas.
7. Luego de transcurrido ese tiempo, se introducen en el desecador durante 10 minutos.
8. Finalmente, se pesan y por diferencia de masas se obtiene el porcentaje de humedad, según se muestra en el Anexo C.

IV.3.2 Análisis Gravimétrico de Cenizas

El *análisis gravimétrico* se emplea para determinar la fracción de material inorgánico remanente en el catalizador luego de realizar la combustión completa del carbón. En nuestro caso, el AC posee $< 1\%$ de cenizas (Tabla 12), lo cual es muy importante dado que altos porcentajes de cenizas podrían afectar a los procesos catalíticos [33].

En general, esta técnica nos permite verificar rápidamente si los catalizadores muestran una buena homogeneidad y coincidencia con el valor teórico esperado de masa de las especies de K y/o Fe que fueron impregnadas.

IV.3.2.1 Procedimiento

El porcentaje de cenizas contenido en los catalizadores, se obtiene siguiendo el procedimiento descrito por la norma *ASTM D1102-84* [34]:

1. Una vez eliminada la humedad de las muestras (3 muestras para cada catalizador), se introducen en la Mufla de cerámica bajo aire estático marca Thermolyne, modelo F-A1748-1, que se muestra en la Fig 8, a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 horas.



Fig 8. Mufla de Cerámica bajo atmósfera de aire estático

2. Luego de este tiempo se introducen en el desecador hasta que se enfrían (~ 20 a 30 min).
3. Por último, se procede a pesar los crisoles con las cenizas, y a partir de la masa de catalizador seco, se obtiene el porcentaje de cenizas, el cual será posteriormente chequeado contra el del AC sólo (sin impregnación). Ver Anexos D, E y F.

IV.3.3 Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP)

A través de esta técnica, se puede realizar un análisis elemental cuantitativo de los elementos que se encuentran presentes en los catalizadores.

En un análisis de emisión generalmente, el equipo consta de un horno tubular tipo grafito (nebulizador), que se emplea para evaporar y atomizar la muestra líquida, la cual es alimentada a una antorcha de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), que se utiliza como fuente en espectroscopía de emisión. La antorcha funciona a temperaturas cercanas a 3000 K, y descompone en su forma elemental a las moléculas de las soluciones muestra, formando átomos y iones. Un plasma es un gas (generalmente Argón) ionizado a alta temperatura que funciona como buen atomizador, éste se excita mediante energía de radiofrecuencia, la cual es transmitida por una bobina que se encuentra en la base de la pluma. El plasma es hueco y el analito se hace pasar a la región hueca. Los gases que transportan la muestra nebulizada fluyen ascendiendo junto con una corriente de gas para enfriamiento del vidrio de sílice. La pluma de plasma se encuentra suspendida lejos de las paredes de vidrio mediante la combinación de la trayectoria de flujo helicoidal del gas de enfriamiento y la forma del campo electromagnético. Tanto el flujo helicoidal del gas como la forma del plasma ayudan a confinar a los gases más calientes y más ligeros en la parte media de la pluma. Luego los iones formados pasan al espectrómetro de masa donde son separados y analizados [35].

En la Fig 9, se muestra el equipo a utilizar, el Espectrofotómetro de Emisión Atómica por Plasma, marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000.



Fig 9. Equipo de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma

IV.3.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Es una técnica que permite identificar los grupos funcionales presentes en una muestra, comparando todas las bandas de su espectro FT-IR con las frecuencias e intensidades emitidas por enlaces característicos [36].

Ahora bien, de forma general la *espectroscopía* es la ciencia que se fundamenta en la interacción de la radiación electromagnética con la materia; en particular, esta puede ser utilizada para realizar investigaciones de las propiedades ópticas, como por ejemplo la transmisión o reflexión de una muestra dentro de un rango establecido en el espectro. Estas propiedades son estudiadas como una función de la longitud de onda, o de la frecuencia de la radiación electromagnética empleada. También es común utilizar el número de onda para medir la absorción infrarroja, el cual es directamente proporcional a la energía absorbida y ésta, a su vez es inversamente proporcional a la longitud de onda ($E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$) [37].

Cuando el haz de luz infrarroja incide sobre una molécula, se producen vibraciones en los enlaces que la constituyen debido a la interacción de la fuerza electromagnética sobre ésta, en consecuencia, se produce la absorción de energía y la amplitud de la vibración aumenta.

Cabe destacar, que existen dos clases fundamentales de vibraciones para las moléculas: *stretching* o estiramiento, en la cual la distancia entre dos átomos

aumenta y disminuye, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace; y *bending* o deformación, en la cual la posición de los átomos varía en relación al eje de enlace original.

Generalmente, el rango de medición del espectro infrarrojo es dividido en infrarrojo medio y cercano e infrarrojo lejano. Los límites de esta clasificación se muestran en la Tabla 14 [37].

Tabla 14. Características del Espectro Infrarrojo medio, cercano y lejano

	Infrarrojo medio y cercano	Infrarrojo lejano
Longitud de onda	700nm - 25 μ m	25 μ m – 1 mm
Frecuencia	1.2×10^{13} – 4.3×10^{14} Hz	3×10^{11} – 1.2×10^{13} Hz
Número de onda	400 – 14300 cm ⁻¹	10 – 400 cm ⁻¹
Energía	49.7 meV – 1.77 eV	1.24 meV – 49.7 meV

Los espectros de absorción infrarroja se obtienen, normalmente, colocando la muestra en un espectrofotómetro infrarrojo de doble haz y midiendo la intensidad relativa de la energía luminosa transmitida (o absorbida) como función de la longitud de onda o número de onda. El analizador utiliza interferómetros de doble haz y sus resultados son convertidos matemáticamente en un espectro con ayuda de una computadora. El método utilizado para tal conversión es la transformada de Fourier [37]. El funcionamiento general del equipo se muestra en la Fig 10.

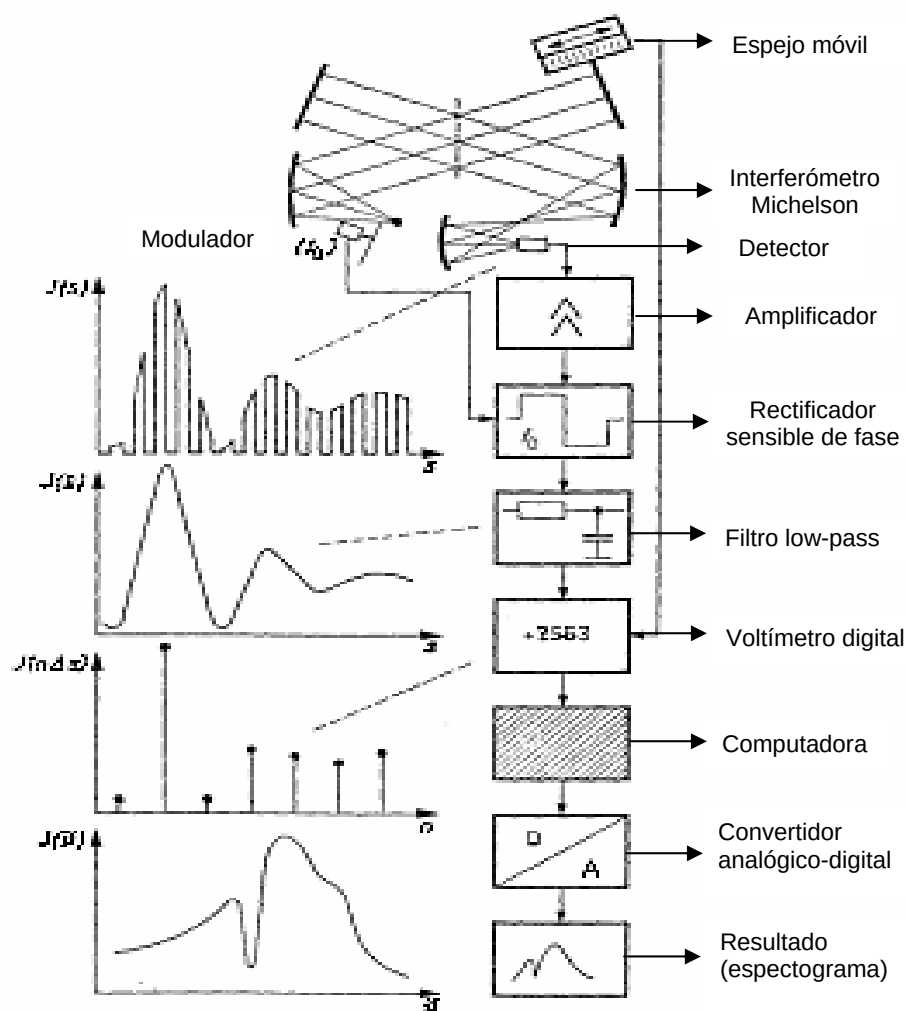


Fig 10. Representación esquemática de la espectroscopía

La técnica que emplea espectrómetros con transformada de Fourier (FT-IR) son actualmente las más usadas debido a su rapidez, alta resolución, sensibilidad, gran precisión y exactitud, además posee la capacidad de acumular cientos o miles de interferogramas en la memoria del computador, y posteriormente sumarlos y convertirlos a través de una transformada de Fourier, en un espectro convencional de transmitancia o absorbancia en función del número de onda [37].

El instrumento utilizado para medir la absorción infrarroja de los AC se muestra en la Fig 11, el cual es un espectrómetro con transformada de Fourier, marca Nicolette, modelo Magna-IR 560 Spectrometer.



Fig 11. Espectrómetro con Transformada de Fourier

IV.3.5 Porosimetría y Área Superficial B.E.T

Esta prueba de caracterización, como su nombre lo indica, permite determinar las propiedades texturales de los sólidos, como por ejemplo, el área superficial, volumen total y diámetro promedio de poros, así como el volumen y el área de los microporos.

En general, primero se procede a eliminar los gases adsorbidos sometiendo el sólido a un vacío durante varias horas (degasificación). Posteriormente, se lleva a cierta temperatura (a 77 K de nitrógeno líquido) para que el gas pueda condensar en la superficie del sólido tras dosificar cantidades conocidas del adsorbato (gas inerte, por lo general nitrógeno) en un rango de presión bien determinado. La cantidad de gas adsorbido se cuantifica siguiendo la caída de presión original del gas y se repite para varias dosificaciones; esta cantidad se expresa en condiciones estándar de presión (760 mmHg) [35].

Para realizar esta caracterización se utiliza un equipo especializado denominado ASAP (*Acelerated Surface Area and Porosity*), modelo 2010 de la compañía Micromeritics. El ASAP 2010, contiene un software que emplea algoritmos basados en los métodos Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) [8,11], Horvath/Kawazoe [38] y Harkins/Jura [39].

En la Fig 12, se muestra el instrumento de medición de porosidad y área superficial acelerada ASAP 2010.



Fig 12. Equipo Micromeritics ASAP 2010

IV.4 Sistema para la Transformación Catalítica

A continuación, en la Fig 13 se presenta un esquema del sistema de reacción a emplear para llevar a cabo el presente proyecto de Tesis.

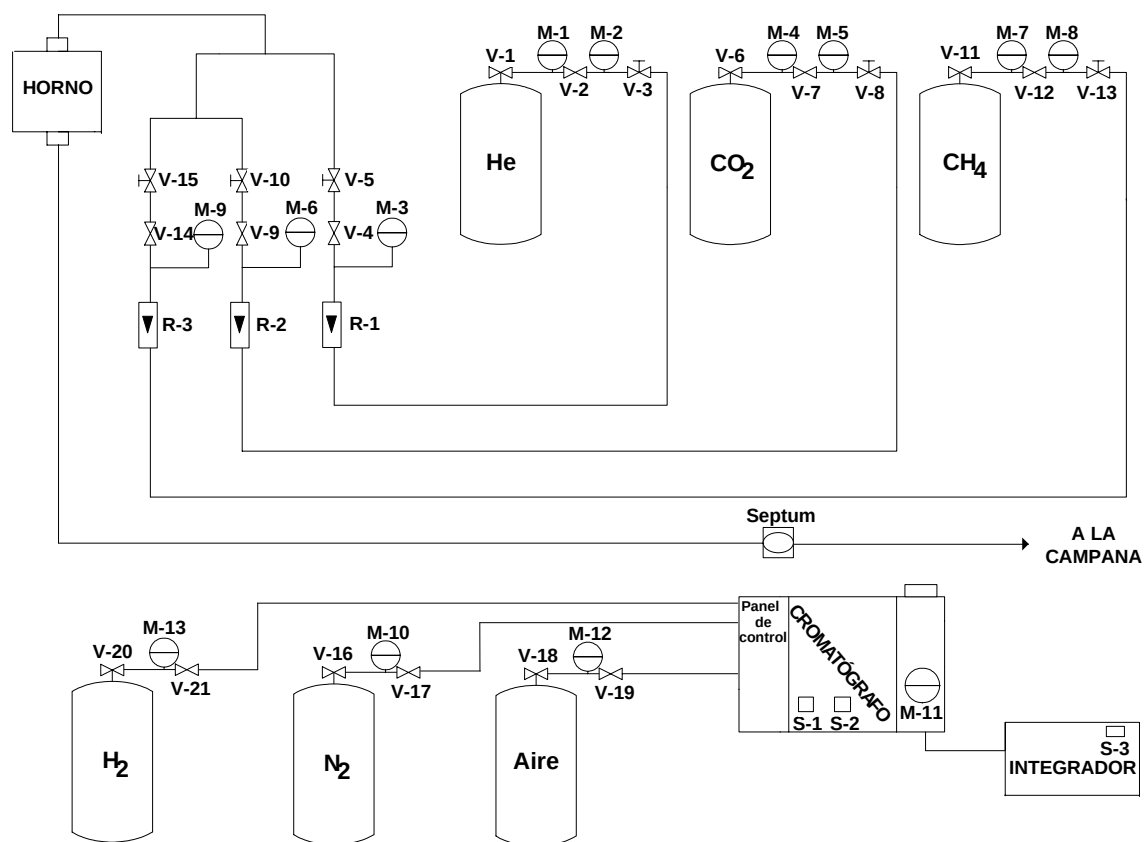


Fig 13. Esquema del Sistema de Reacción

Donde:

V-1, V-2, V-6, V-7, V-11, V-12, V-16, V-17, V-18, V-19, V-20, V-21: válvulas de globo.

V-4, V-9, V-14: válvulas de aguja.

V-3, V-5, V-8, V-10, V-13, V-15, V-18: válvulas de paso.

M-1, M-4, M-7, M-13, M-10, M-12: manómetros de alta presión.

M-2, M-3, M-5, M-6, M-8, M-9, M-11: manómetros de baja presión.

R-1, R-2, R-3: rotámetros.

S-1, S-2, S-3: interruptores.

IV.4.1 Descripción del Sistema

El sistema de reacción se basa en tres líneas de gases, las cuales son: Helio (Compañía Boc Gases de Venezuela, 99,995 % de pureza), Metano (Compañía Matheson Gas Products, 99,997 % de pureza) y Dióxido de Carbono (Compañía Boc Gases de Venezuela, 99,997 % de pureza). El primero se utiliza para el pre-tratamiento (descomponer térmicamente la sal en óxido metálico, quien es el precursor de la fase activa); mientras que los otros dos son los gases de reacción. Cada una de las líneas cuenta con los accesorios necesarios para medir y controlar sus respectivos flujos (flujómetros y válvulas), y para medir presión (manómetros), así como se muestra en la Fig 14.

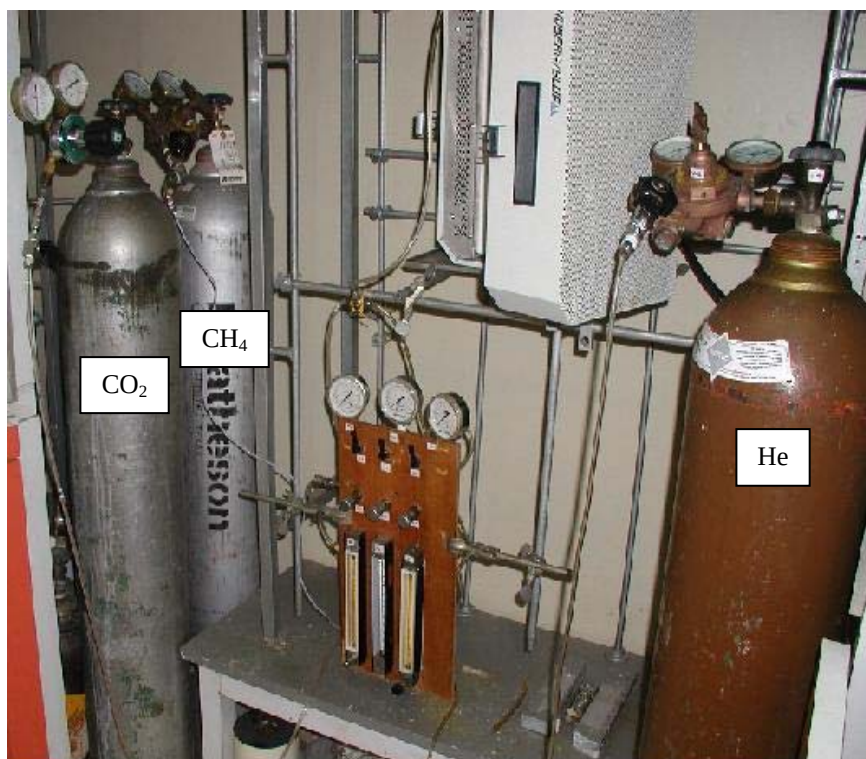


Fig 14. Sistema de Reacción

Estas tres líneas se unen en una sola (mediante dos "T"), la cual se conecta al reactor tubular de cuarzo, ubicado dentro del horno, como se muestra en la Fig 15.



Fig 15. Montaje del Sistema de Reacción

A la salida del reactor se encuentra un septum el cual permitirá tomar las mediciones mediante una inyectadota en el Cromatógrafo Modelo 3700, Varian® Series 700 FID, y éste a su vez está conectado a un Integrador Hewlett Packard 3390A, el cual se encarga de registrar los cambios de corriente (voltaje), (Detector de Ionización de Llama, FID) de las especies separadas en la columna cromatográfica, Porapak Q 80/100, 6ft x 1/8" OD. Cabe destacar que el cromatógrafo está conectado a tres líneas de gases, las cuales son: Nitrógeno (Compañía Boc Gases de Venezuela, 99,995 % de pureza), Aire (Compañía Matheson Gas Products, 99,997 % de pureza) e Hidrógeno (Compañía Matheson Gas Products, 99,997 % de pureza). El primero de ellos, cumple con la función de gas de arrastre (fase móvil, a una presión de 27 psi y un flujo volumétrico de 60 ml/min) en la columna cromatográfica, y los otros son los gases para la combustión, así como se muestra en la Fig 16.



Fig 16. Cromatógrafo de Gases

IV.4.2 Condiciones del Sistema de Reacción

Temperatura de Reacción: 550 °C

Velocidad de Calentamiento: 10 °C/min

Masa de catalizador: 100 mg

Presión de operación (CH_4 , CO_2 , He): 14,5 psi

Flujo de Helio: 50 ml/min

Flujo de Dióxido de Carbono: 80 ml/min

Flujo de Metano: 80 ml/min

Relación (CH_4/CO_2): 1/1

IV.5 Pruebas Catalíticas

Una vez caracterizados los sólidos preparados se procederá a realizar las pruebas catalíticas empleando las condiciones de trabajo descritas anteriormente. Por otra parte, el análisis de los reactivos y productos de la reformación del metano será hecho siguiendo la cinética de reacción por medio de *cromatografía de gases*. Por esta razón, describimos algunos detalles al respecto.

IV.5.1 Cromatografía de Gases

Particularmente, para el proceso que estudiamos, se necesita un cromatógrafo de gases, el cual permiten separar los componentes de una mezcla gaseosa, donde el gas de arrastre se conecta al sistema a través de un regulador adecuado. La muestra, a través de una inyectora se introduce al sistema y pasa a la columna cromatográfica. Al final de la columna se encuentra el detector, que es un transductor que responde a la presencia de los analitos. Las señales del detector son amplificadas y registradas por un integrador, dando como resultado el análisis integrado conocido como *cromatograma* [40].

IV.5.1.1 Condiciones del Cromatógrafo

Temperatura de la columna: 170 °C

Temperatura del inyector: 150 °C

Temperatura del detector: 150 °C

Presión del gas de arrastre (N₂): 27 psi

Flujo de Nitrógeno: 60 ml/min

Flujo de Aire: 70 ml/min

Flujo de Hidrógeno: 30 ml/min

Presión del Aire: 12,5 psi

Presión de Hidrógeno: 35 psi

Columna Porapak Q 80/100, 6ft x 1/8" OD (FID)

IV.5.1.2 Condiciones del Integrador

El integrador utilizado es una computadora que nos permite observar el perfil del área cromatográfica correspondiente al metano en función del tiempo de reacción. Los parámetros que emplea este dispositivo dependen del tipo de columna, la razón entre los gases de combustión, entre otros. A continuación se presentan los parámetros empleados.

Cantidad de la Muestra (Sample Amount): 7,0

Cantidad Estándar (Standard Amount): 5,055 e⁻¹

Factor de Dilución (Dilution Factor): 5,0

Ancho de pico (Narrowest Peak): 1,4-3,2

IV.5.2 Metodología Experimental

El procedimiento descrito a continuación se llevará a cabo primero con el reactor sólo (blanco), luego con AC y por último con cada uno de los catalizadores preparados, incluyendo el catalizador soportado en alúmina con y sin calcinar. Cada experiencia se realizará al menos por triplicado.

Seguidamente describimos detalladamente el procedimiento seguido.

a) Encendido y Acondicionamiento del Sistema

1. Se abren las válvulas correspondientes a la bombona de He (V-1, V-2 y V-3), y se fija la presión en 14,5 psi con ayuda del manómetro (M-3).
2. Se fija la altura del rotámetro abriendo las válvulas V-5 y V-4.
3. Se fija el flujo y la presión, y se cierra la válvula correspondiente a la bombona de He (V-5).
4. Se mide el flujo de He al menos 5 veces, para garantizar que se encuentre en aproximadamente 50 ml/min.
5. Se repiten los pasos del N° 1 al N° 4, para el Dióxido de Carbono y el Metano, manipulando análogamente las válvulas correspondientes a cada línea.
6. Se pesa 100 mg del catalizador en un papel de pesada.

7. Se vierte el catalizador en el reactor, y luego éste se introduce en el horno Lindberg/Blue.
8. Se colocan las líneas de entrada y de salida al reactor, como en la Fig 15.

b) Pre-tratamiento

9. Se fijan las condiciones de operación del horno (velocidad de calentamiento y la temperatura final), y se comienza a pasar el Helio abriendo la válvula (V-5).
10. Luego de alcanzar la temperatura de reacción, se sigue pasando Helio a las mismas condiciones, durante una hora más.
11. Al transcurrir media hora luego de haber alcanzado la temperatura de reacción, se prende el integrador y la impresora.
12. Se abren las válvulas que corresponden a la bombona de Nitrógeno (V-16, V-17), y se fija la presión de 27 psi con ayuda del manómetro (M-11) y la válvula (V-17).
13. Se pasa el switch (S-1) de COL & OVEN a HT & FAN del cromatógrafo.
14. Se coloca la temperatura de la columna en 170°C, y se espera que alcance esta temperatura.
15. Se abren las válvulas que corresponden a la bombona de Hidrógeno y Aire (V-20, V-21, V-18 y V-19).
16. Se mantiene presionado IGNITOR (S-2) hacia la izquierda por unos segundos hasta que la señal llegue a 1028 mV.
17. Se verifica que la señal baje a aproximadamente 20 mV y se mantenga.

c) Reacción

18. Se cierra la válvula (V-5) que permite el paso del flujo de He y se abre las válvulas que unen en una T los flujos de CO₂ y CH₄ (V-10 y V-15).
19. Se cierran las válvulas correspondientes a la bombona de He (V-3 y V-1).

20. Con ayuda de una inyectora se introdujeron pulsos en el cromatógrafo cada 2, 16, 29, 42, 56, 69, 83, 95, 108 y 120 minutos de que se comenzó la reacción.

d) Apagado

21. Se cierran simultáneamente las válvulas que permiten el paso de los flujos de CO₂ y CH₄ (V-10 y V-15).

22. Se cierran las válvulas relacionadas a las bombonas de CO₂ y CH₄ (V-9, V-8, V-6, V-14, V-13 y V-11), respectivamente, y se abren las válvulas relacionada a la bombona de He (V-3, V-1 y V-5).

23. Se apaga el horno.

24. Se pasa el switch (S-1) de HT & FAN a FAN & ONLY del cromatógrafo.

25. Se coloca la temperatura de la columna en 60°C.

26. Se cierran las válvulas relacionadas a las bombonas de H₂ y Aire (V-20, V-21, V-18 y V-19).

27. Se apaga el integrador y la impresora.

28. Luego que la columna alcance la temperatura de 60°C, se cierran las válvulas relacionadas a la bombona de N₂ (V-16 y V-17).

e) Post-reacción

29. Cuando el horno llegue a la temperatura ambiente, se cierran las válvulas correspondientes a la bombona de He (V-3 y V-1), se baja el reactor y se recupera el catalizador, para su posterior análisis.

30. Finalmente se limpian los restos de catalizador que se encuentren en el reactor, mediante el paso de una corriente de aire.

CAPÍTULO V RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos y sus análisis, tanto para la caracterización de los catalizadores, así como las pruebas catalíticas para la reacción en estudio.

V.1 Caracterización de Catalizadores

Se presentan las técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores antes y después del pretratamiento, con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas, antes de ser sometidas a las pruebas catalíticas.

V.1.1 Porcentaje de Humedad

En la Tabla 15, se muestran los porcentajes de humedad, tanto del soporte catalítico empleado (AC) como de los catalizadores preparados, y los cálculos se encuentran descritos en el Anexo C.

Tabla 15. Porcentaje de Humedad de los diferentes catalizadores preparados

Catalizadores	Porcentaje de Humedad			Promedio $\pm \sigma_s$	% E ^(c)
	1	2	3		
AC ^(a)	6,82	6,67	6,59	6,69 $\pm$ 0,12	1,79
K(1%)/AC ^(b)	1,54	1,98	1,87	1,93 $\pm$ 0,08	4,15
Fe(0,25%)/AC ^(a)	3,35	3,43	3,67	3,48 $\pm$ 0,17	4,89
Fe(5%)/AC ^(b)	1,05	0,98	1,35	1,02 $\pm$ 0,05	4,90
K(1%)-Fe(0,25%)/AC ^(a)	1,06	1,06	1,15	1,09 $\pm$ 0,05	4,59
K(1%)-Fe5%)/AC ^(b)	0,66	0,60	0,69	0,68 $\pm$ 0,02	2,94
Fe(0,25%)-K(1%)/AC ^(a)	0,10	0,11	0,12	0,11 $\pm$ 0,01	9,09
Fe(5%)-K(1%)/AC ^(b)	0,68	0,83	0,72	0,70 $\pm$ 0,03	4,29

^(a) El promedio y la desviación estándar fue calculada para 3 mediciones.

^(b) El promedio y la desviación estándar fue calculada para 2 mediciones.

^(c) Porcentaje de Error Absoluto.

Se observa que el soporte catalítico (AC) presenta el mayor porcentaje de humedad, esto es debido a que el AC fue tomado directamente del contenedor

y sin someterlo previamente a secado como se hizo al preparar los catalizadores.

Por otro lado, los valores promedio de porcentaje de humedad de los catalizadores son bajos, para los catalizadores simples los valores son relativamente cercanos, a excepción del Fe(0,25%), y para los catalizadores mixtos también sus valores son similares, menos el Fe(0,25%)-K(1%)/AC, esto se debe a que fueron preparados empleando la misma metodología. Cabe destacar que prácticamente todos los catalizadores presentan un porcentaje de error absoluto inferior al 5%, con excepción de Fe(0,25%)-K(1%)/AC.

V.1.2 Análisis Gravimétrico de Cenizas

En la Tabla 16, se muestran los porcentajes de cenizas contenidos en el soporte catalítico (AC) y en los catalizadores preparados, los cálculos se encuentran detallados en el Anexo D.

Tabla 16. Porcentaje de Cenizas de los diferentes catalizadores preparados

%Cenizas	%Cenizas			Promedio $\pm \sigma_s$	% E ^(b)	% Ce _T ^(c)	% Ce. ^(d) K ₂ CO ₃	% Ce. ^(e) Fe ₂ (CO ₃) ₃
	1	2	3					
AC	0,48	0,45	0,41	0,45 $\pm$ 0,04	8,89	-	-	-
K(1%)/AC	1,97	2,07	2,07	2,04 $\pm$ 0,06	2,83	1,45	1,91	-
Fe(0,25%)/AC ^(a)	0,70	0,68	0,82	0,69 $\pm$ 0,01	2,05	0,70	-	0,91
Fe(5%)/AC	5,17	5,15	5,16	5,16 $\pm$ 0,01	0,19	5,45	-	9,22
K(1%)Fe(0,25%)/AC	2,19	2,17	2,22	2,19 $\pm$ 0,03	1,37	1,7	2,16	1,91
K(1%)Fe(5%)/AC	6,61	6,58	6,64	6,61 $\pm$ 0,03	0,45	6,45	6,91	10,3
Fe(0,25%)K(1%)/AC	0,96	0,94	0,99	0,96 $\pm$ 0,03	3,13	1,7	1,07	1,91
Fe(5%)K(1%)/AC	6,84	6,76	6,73	6,78 $\pm$ 0,06	0,88	6,45	6,99	10,22

^(a) El promedio y la desviación estándar fue calculada para 2 mediciones.

^(b) Porcentaje de Error Absoluto.

^(c) Porcentaje de cenizas teórico considerando formación de óxidos básicos.

^(d) Porcentaje de cenizas considerando la formación de K₂CO₃ (ver ANEXO E)

^(e) Porcentaje de cenizas considerando la formación de Fe₂(CO₃)₃ (ver ANEXO F)

Como se observa en la tabla, el menor porcentaje de cenizas lo presenta el AC, lo que era de esperarse ya que el carbón utilizado es de alta pureza, por tanto debe presentar muy bajo contenido de cenizas.

Por otra parte, se puede apreciar que los porcentajes de error absoluto son menores o iguales al 3%, lo que nos garantiza que los resultados son confiables y que los catalizadores se prepararon homogéneamente. Llama la atención que el AC presenta el mayor porcentaje de error absoluto, lo cual puede ser debido a errores de pesada y a la humedad del ambiente.

Ahora bien, de los catalizadores simples, el catalizador K(1%)/AC presenta un contenido de cenizas experimental mayor al teórico, esto puede ser debido que al calentar la sal con el carbón activado durante la calcinación, en vez de descomponerse el nitrato de potasio en óxido de potasio, éste se convirtió en carbonato de potasio, motivo por el cual los cálculos previos para la cantidad de nitrato de potasio a impregnar no corresponde al teórico. Esto se corrobora al calcular el valor de porcentaje de cenizas considerando la formación de carbonato de potasio, como se muestra en la tabla, y se describen en el Anexo E y F.

Para el caso del Fe(5%)/AC el contenido de cenizas experimental es menor al teórico, éste hecho puede deberse a errores al momento de pesar, ya que el nitrato de hierro noahidratado tiene la propiedad de ser altamente higroscópico, por tanto pudo absorber la humedad del ambiente del laboratorio.

Entre los catalizadores mixtos, el K(1%)-Fe(0,25%)/AC y Fe(0,25%)-K(1%)/AC presentan la formación de carbonato de potasio al igual que el caso del catalizador simple (K(1%)/AC), sin importar el orden de impregnación, esto se verifica con el valor de porcentaje de cenizas calculado considerando la formación de carbonato que se muestra en la tabla.

Todos los resultados fueron verificados mediante la técnica de Emisión Atómica por Plasma ICP que se presenta a continuación.

V.1.3 Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP)

A continuación se presenta en la Tabla 17 los resultados obtenidos de las cenizas por Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma (ICP), y los cálculos se muestran detallados en el Anexo G.

Tabla 17. Análisis ICP de las Cenizas de los catalizadores preparados

Catalizador	% Cenizas ^(a)	% Fe ^(b)	% K ^(b)	Suma de Resultados	% Desviación ^(c)
K(1%)/AC	1,59 ± 0,06	-	1,08	1,08	8,0
Fe(0,25%)/AC	0,24 ± 0,01	0,22	-	0,22	2,1
Fe(5%)/AC	4,71 ± 0,01	4,59	-	4,59	8,2
K(1%)Fe(0,25%)/AC	1,74 ± 0,03	0,26	0,91	1,17	6,4
Fe(0,25%)K(1%)/AC	1,17 ± 0,03	0,23	0,93	1,16	7,2
K(1%)Fe(5%)/AC	6,16 ± 0,03	4,79	0,94	5,73	4,5
Fe(5%)K(1%)/AC	6,33 ± 0,06	4,71	0,91	5,62	6,3

^(a) obtenidos por gravimetría luego de restar las cenizas del AC (0,45 ± 0,04)%

^(b) porcentaje de Fe y K como óxidos básicos

^(c) desviación de los resultados con respecto a los valores nominales

Se puede observar que el catalizador que posee el menor porcentaje de desviación fue Fe(0,25%)/AC, por tanto se puede sugerir que la impregnación fue realizada correctamente.

En forma general los catalizadores presentan un porcentaje de error absoluto menor al 9%, lo que nos indica que fueron bien preparados. Cabe destacar que al momento de realizar las digestiones correspondientes, al emplear ácido fluorhídrico (HF) se agregó 1 gramo de ácido bórico (HBr), por consiguiente se tuvo que filtrar las soluciones para poder ser analizadas, por lo tanto hay que considerar que pudo existir pérdida de masa, lo que contribuye al error antes mencionado.

Por otro lado, mediante esta técnica se verifica la formación carbonato de potasio en los catalizadores: K(1%)/AC, K(1%)-Fe(0,25%)/AC y Fe(0,25%)-K(1%)/AC, debido a que los valores de ICP fueron aproximadamente los obtenidos en los análisis gravimétricos. Para el caso de los catalizadores mixtos, el orden de impregnación no importa para favorecer ésta formación, debido a la poca cantidad de hierro impregnado. A diferencia de los catalizadores con

mayor cantidad de hierro (K(1%)-Fe(5%)/AC y Fe(5%)-K(1%)/AC) que no presentaron ésta formación.

En otras palabras, la presencia de potasio (K) podría estar causando la presencia de fases mixtas: carbonato de potasio y óxido de hierro.

V.1.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier(FT-IR)

En primer lugar se presenta los espectros de las sales y del soporte catalítico (AC), luego se muestran los espectros correspondientes a los catalizadores preparados y pretratados. Es importante resaltar que se empleó como muestra patrón el KBr, para la realización de las pastillas correspondientes a cada espectro infrarrojo realizado, por tanto pueden aparecer las vibraciones correspondientes a este patrón.

V.1.4.1 Nitrato de Potasio (KNO_3)

En la Fig 17 se muestran el espectro infrarrojo realizado al nitrato de potasio seco y descompuesto térmicamente en una mufla de cerámica bajo aire estático.

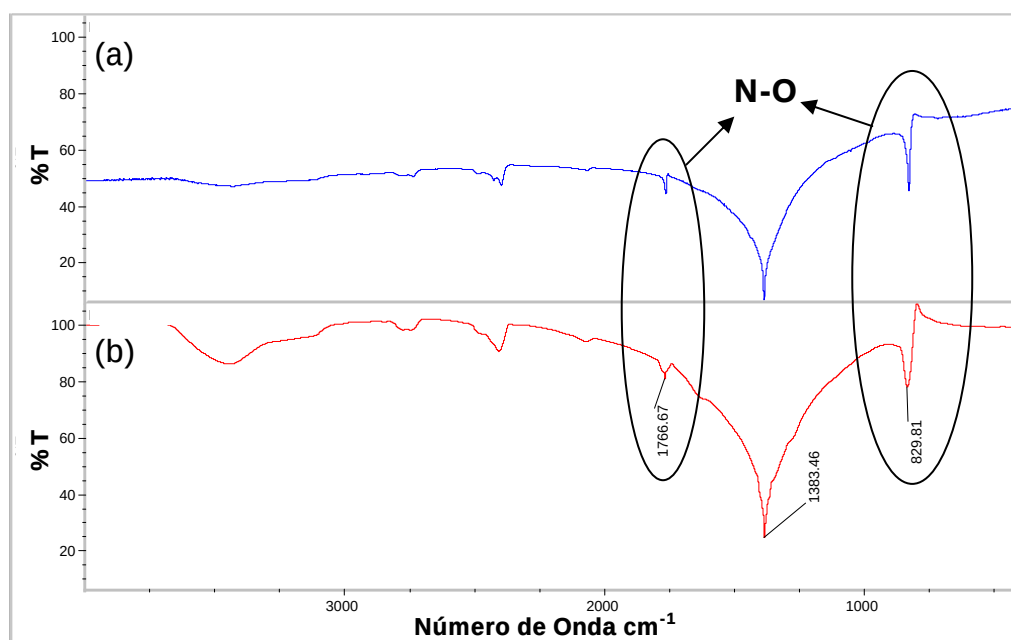


Fig 17. Espectro Infrarrojo del KNO_3 : a) secado por 2 horas b) descompuesto

Se pueden observar que el espectro no presenta ruido, y posee tres bandas bien definidas a números de onda de 1766, 1383 y 829 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones del nitrato y al KBr (empleado como estándar analítico) para ambos casos (a y b), las cuales son señaladas en la Fig 17.

M. Shen y colaboradores [41] en 1997, asignan las bandas entre 720 y 830 cm^{-1} , a estructuras esqueléticas del nitrato correspondiente al enlace N-O. También observan otra banda característica de éste a 1760 y 1460 cm^{-1} .

Por otro lado, se aprecia una banda ancha en 1383 cm^{-1} asignada a una vibración del KBr, pero se puede pensar que exista otra banda proveniente del nitrato que se encuentre solapada con ésta, así como lo reportan M. Shen y colaboradores [41] y R. Linker y colaboradores [42].

Ahora bien, al descomponer térmicamente el KNO_3 (Fig 17-b) se observa que baja un poco la intensidad de las bandas asignadas al nitrato, y que la vibración a 1383 cm^{-1} es más ancha y más intensa. Lo que nos da que pensar que existan otras bandas correspondientes al enlace del K-O formado cercanos al pico de 1383 cm^{-1} . Adicionalmente se puede pensar que el nitrato no se descompuso totalmente en el tratamiento aplicado. Hay que mencionar que los nitratos fueron descompuestos en una mufla de cerámica bajo aire estático por una hora a 550°C, a diferencia de que en los catalizadores que se empleó He. No se pudo realizar el mismo tratamiento de descomposición a las sales ya que su punto de fusión era inferior a la temperatura de 550°C, motivo por el cual el nitrato se fundiría y cristalizaría en las paredes del reactor.

M. Shen y colaboradores [41], observan vibraciones del K-O correspondientes al K_2O entre 1350 y 1400 cm^{-1} . Por esta razón, se realizó una ampliación de la zona del espectro IR entre 1100 y 1600 cm^{-1} , como se muestra en la Fig 18.

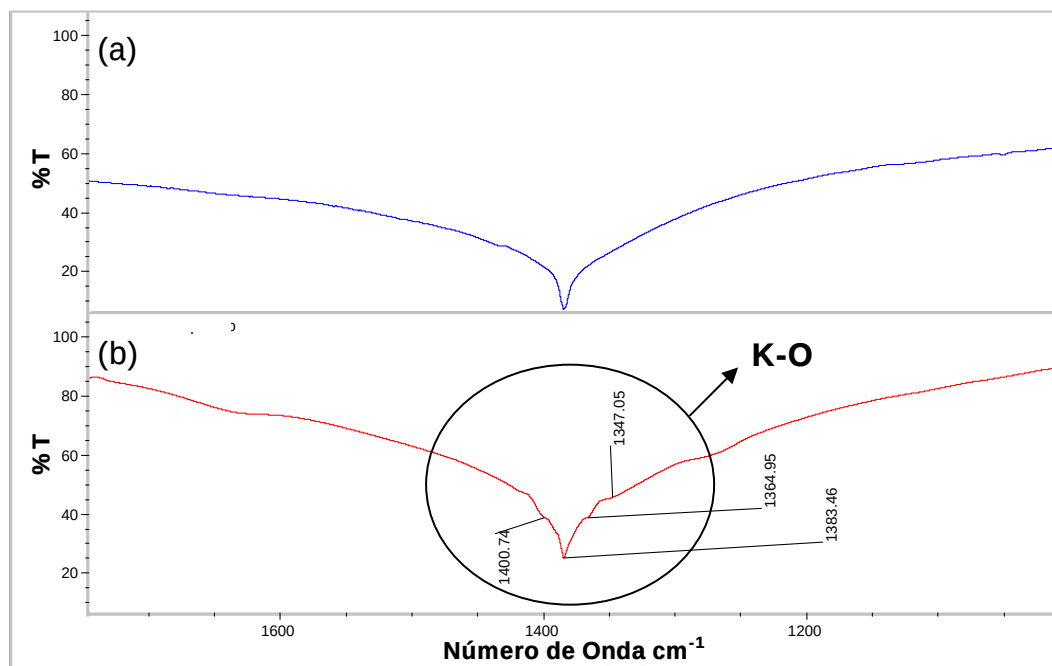


Fig 18. Ampliación del Espectro Infrarrojo del KNO_3 : a) secado por 2 horas
b) descompuesto térmicamente

Observando las bandas señaladas en la Fig 18-b en 1400 y 1364 cm^{-1} , se pudo identificar las vibraciones atribuidas al enlace K-O presente, confirmando la descomposición de la sal.

V.1.4.2 Nitrato de Hierro nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

En la Fig 19, se presenta el espectro infrarrojo realizado al nitrato de hierro nona-hidratado sin secar y descompuesto térmicamente.

Cabe destacar, que el nitrato de hierro no fue secado debido a que se descompone a temperaturas cercanas al ambiente, permitiendo así que las bandas en la región menor de 1600 cm^{-1} no se aprecien (las relacionadas con el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), mientras que las bandas superiores a ésta disminuían un poco (correspondientes al agua), debido a el nitrato de hierro es muy sensible a la humedad del ambiente. Por tanto existe un pico ancho e intenso atribuido a la alta hidratación de la muestra, que para este caso no afecta ninguna vibración de interés.

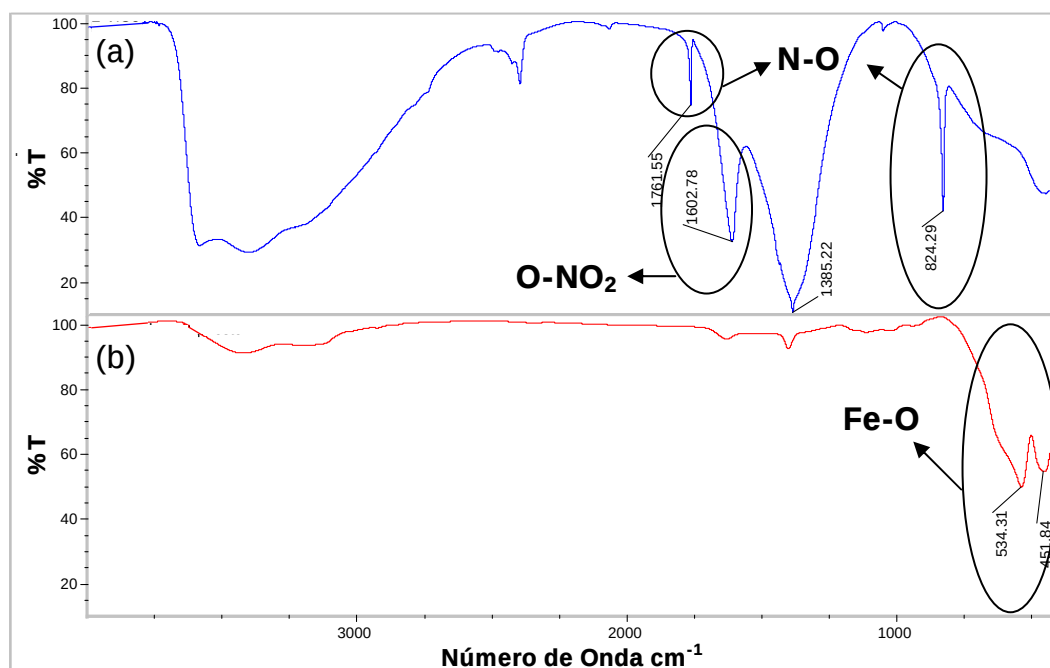


Fig 19. Espectro Infrarrojo del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: a) sin secar
b) descompuesto térmicamente

Se aprecian diferencias bien definidas para el caso del nitrato y el óxido formado. En el espectro mostrado para el nitrato de hierro sin secar (Fig 19-a) aparecen cuatro vibraciones a 1761, 1602, 1385 y 824 cm^{-1} .

M. Shen y colaboradores [41] en 1997, asignan las bandas entre 720 y 830 cm^{-1} , a las estructuras del nitrato correspondiente a la vibración del N-O. Además notan otra banda característica de éste a 1760 cm^{-1} .

L. Wade y colaboradores [43] en 1993, sitúan las bandas entre 1600 y 1650 cm^{-1} , a las vibraciones O- NO_2 provenientes del nitrato. Esta banda se encuentra bien intensa, mientras que en el caso anterior del nitrato de potasio no aparecía. También se observa una banda a 1383 cm^{-1} correspondiente a la vibración del KBr.

Por otra parte, en la Fig 19-b para el óxido de hierro formado, se muestran dos bandas bien intensas a 534 y 451 cm^{-1} , mientras que las bandas a 1761, 1602, 1385 y 824 cm^{-1} encontradas para el nitrato desaparecen, es decir que se rompen los enlaces característicos del nitrato, los que nos indica que

todo éste se descompuso térmicamente en óxido de hierro.

T. Lermoumi y colaboradores [44] en 2002, estudian los espectros infrarrojos correspondientes al óxido de hierro y encontraron vibraciones atribuidas al enlace Fe-O entre 500 y 550 cm^{-1} , concordando con nuestro espectro.

S. Xue y colaboradores [45] en 1994, investigan las vibraciones correspondientes al óxido de hierro seco, definiendo unas bandas en la región cercana a 1085 cm^{-1} denominadas picos centrales del óxido (no aparece en el espectro), y otra banda en la zona cercana a 532 cm^{-1} , la cual aparece intensamente.

H. Ruan y colaboradores [46] en 2001, estudian la descomposición del nitrato de hierro en óxido, especificando que existían vibraciones entre 450 y 460 cm^{-1} y entre 530 y 550 cm^{-1} , las cuales asignaron como estructuras esqueléticas de Fe-O.

V.1.4.3 Mixto: Mezcla de Nitrato de Potasio (KNO_3) y Nitrato de Hierro nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

En la Fig 20 se muestra el espectro infrarrojo realizado a la mezcla del nitrato de potasio con el nitrato de hierro nona-hidratado y descompuesto térmicamente en óxido.

Cabe mencionar, que la mezcla se realizó de la siguiente forma: primero se pesó la cantidad correspondiente de cada nitrato como si se fuera a impregnar el catalizador mixto de Fe(5%)-K(1%)/AC, es decir 2,6620 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (color amarillo claro) y 0,2282 gramos de KNO_3 (color blanco) (ver Anexo B). Luego se diluyeron las sales en cinco mililitros de agua destilada, se agitó y se calentó durante veinte minutos sin permitir que ebulliciera, observando un cambio de color a anaranjado oscuro, hasta formar una pasta homogénea conservando el color antes mencionado. Y finalmente se secó por dos horas a 120 °C, luego de este período de secado no se observó cambio de color.

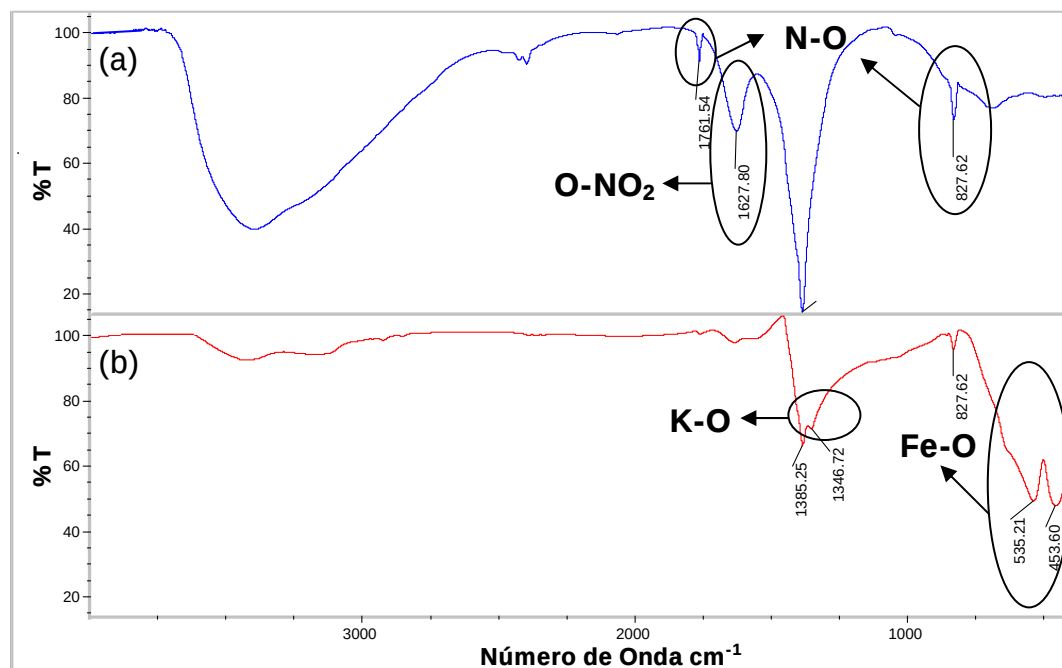


Fig 20. Espectro Infrarrojo del Mixto: KNO_3 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:
a) secado por 2 horas b) descompuesto térmicamente

Como se observa en la Fig 20, existen varias diferencias entre los nitratos y los óxidos tanto para el potasio como el hierro.

En primer lugar empezamos con el potasio, cuando está en forma de nitrato le corresponden las bandas a 1721 y 827 cm^{-1} producto de las vibraciones del enlace N-O [41], mientras que cuando se descompone térmicamente en óxido aparece una nueva banda en 1346 cm^{-1} [41], desaparece la banda de 1721 cm^{-1} y queda la banda de 827 cm^{-1} pero con muy poca intensidad, lo que nos indica que parte del nitrato de potasio no se descompuso, así como sucedió con el caso del KNO_3 sólo al descomponerlo. Es importante resaltar que la intensidad de las bandas correspondientes al nitrato (1721 , 1627 y 827 cm^{-1}) bajan cuando están mezcladas las sales que cada una por separado.

En segundo lugar para el hierro, cuando se presenta en forma de nitrato además de las bandas de 1721 y 827 cm^{-1} [41], aparece una nueva banda en 1627 cm^{-1} correspondiente a la vibración O- NO_2 [43], la cual la distingue del

nitrate de potasio. Ahora bien, al descomponerse térmicamente desaparecen estas bandas, y surgen las vibraciones atribuidas al enlace Fe-O a 535 y 453 cm^{-1} [45, 46].

En la Fig 20-a, en la zona de altas frecuencias de vibración se encuentran las bandas OH características de la humedad en la muestra cercana a 3400 cm^{-1} . También existe una banda de 1383 cm^{-1} corresponde al KBr en la Fig 20-a y Fig 20-b.

V.1.4.4 Carbón Activado (AC)

En la Fig 21 se muestra el espectro infrarrojo realizado al carbón activado con el fin de conocer los grupos funcionales superficiales presentes en este material carbonáceo.

Es importante recordar que los carbones activados pueden presentar grupos oxigenados en su superficie bien sean ácidas o básicas dependiendo de la temperatura a la cual fue preparado [1-4]. Para nuestro caso el AC de la compañía Merck fue preparado a temperaturas altas, es decir es de tipo H [1-4], por tanto debería tener en su superficie grupos básicos como cetonas, aldehidos, quinonas, carbonilos, pironas y éteres cíclicos que pueden conformar y simular una capa tipo grafeno de carbón.

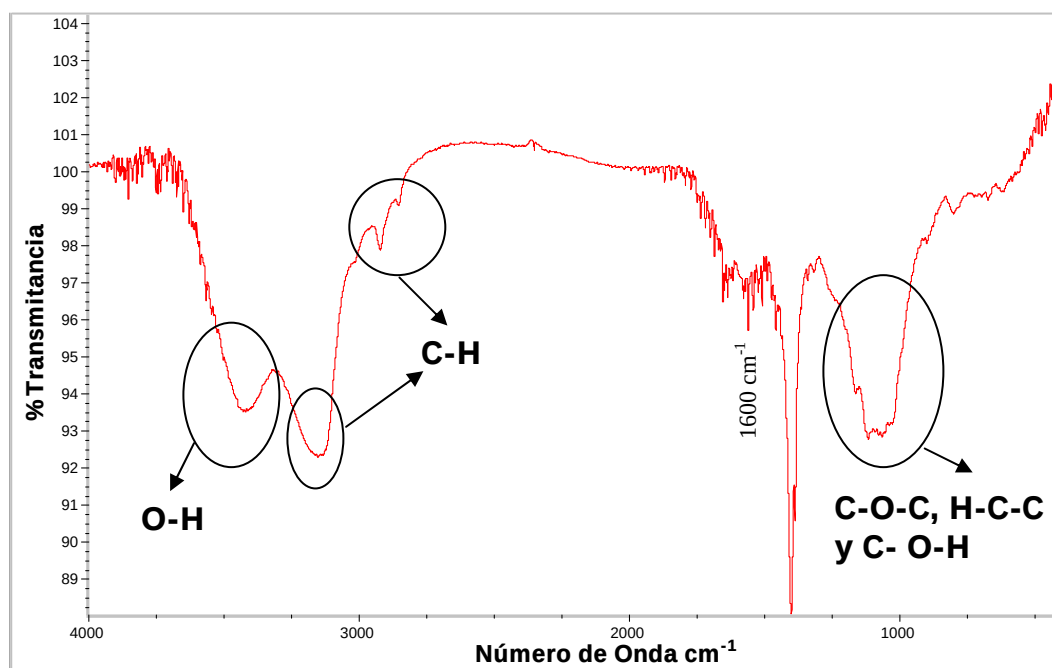


Fig 21. Espectro Infrarrojo del Carbón Activado

E. Fuentes y colaboradores [47] en el 2003, estudian las estructuras químicas mediante la técnica FT-IR, que pueden servir como patrones para la descripción de la química superficial de materiales carbonáceos. Estos autores asignan las bandas entre 1400 y 1900 cm^{-1} a vibraciones de tipo carbonil y vibraciones de anillos de carbón mediante el sistema poliaromático. En esta zona se encuentra una banda en 1600 cm^{-1} que puede ser atribuida a los estiramientos $\text{C}=\text{C}$ del sistema poliaromático.

Por otra parte, se encuentra la región entre 1000 y 1400 cm^{-1} en donde se observan las vibraciones provenientes de los enlaces $\text{H}-\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. C. Moreno y colaboradores [48] en el 2000, afirman que la zona entre 1000 y 1200 cm^{-1} , es de difícil asignación porque se superponen muchas bandas pequeñas, motivo por el cual no pueden ser identificadas como grupos funcionales específicos o enlaces químicos.

Ahora bien, en la región de altas frecuencias de vibración se encuentran las bandas $\text{O}-\text{H}$ características de la humedad en la muestra ubicadas en la zona entre 3400 y 3500 cm^{-1} , o vibraciones $\text{O}-\text{H}$ de los grupos ácidos (fenoles,

lactonas, entre otros). También se aprecian vibraciones correspondientes al enlace C-H de los grupos básicos entre 2800 y 3000 cm^{-1} (cetonas, quinonas, éteres cíclicos) y las vibraciones C-H olefínico entre 3000 y 3200 cm^{-1} .

Para tratar de identificar que grupos funcionales se encuentran distribuidos en la superficie del carbón activado, se realizó una ampliación de la zona del espectro entre 900 a 2000 cm^{-1} , como se observa en la Fig 22.

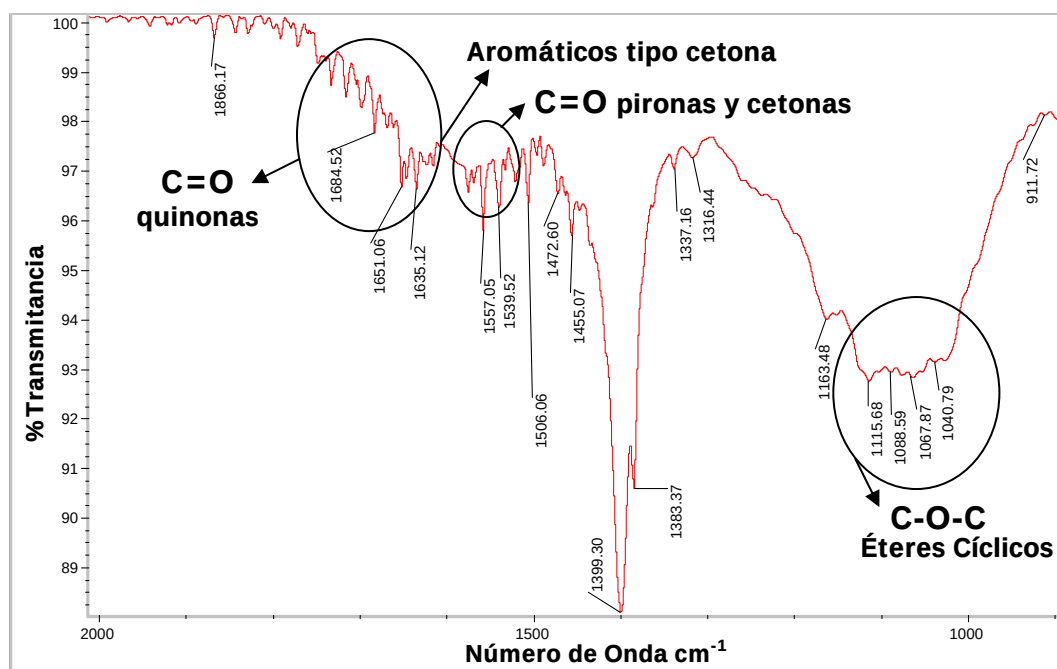


Fig 22. Ampliación del Espectro Infrarrojo del Carbón Activado

Se puede apreciar en la Fig 22 que los grupos oxigenados superficiales son básicos como las pironas, cetonas, quinonas (entre 1400 y 1900 cm^{-1}) y éteres cíclicos (cerca de 1000 cm^{-1}).

Cabe destacar, que existe otra banda (1385 cm^{-1}) muy cercana a la vibración del KBr (1400 cm^{-1}). C. Moreno y colaboradores [48] atribuyen las bandas entre 1380 y 1400 cm^{-1} , a estructuras de carbonil-carbonato o a enlaces C=C aromáticos y varios modos de sustitución del anillo. Adicionalmente estos autores encuentran que las bandas por debajo de la región de 950 cm^{-1} , son características de vibraciones de deformación de grupos C-H en estructuras

aromáticas fuera del plano.

Es relevante mencionar que la zona de altas frecuencias como mencionamos anteriormente, se observan las bandas de O-H que pueden ser atribuidas a grupos ácidos, pero como en el espectro utilizado como blanco (KBr) también aparecen, se puede concluir que el carbón activado de la compañía Merck posee en su mayoría, grupos básicos en su superficie.

V.1.4.5 Catalizador de Potasio

En la Fig 23 se presenta el espectro infrarrojo del catalizador que contiene 1% en peso de potasio soportado en carbón activado (K(1%)/AC) antes y luego de ser pretratado.

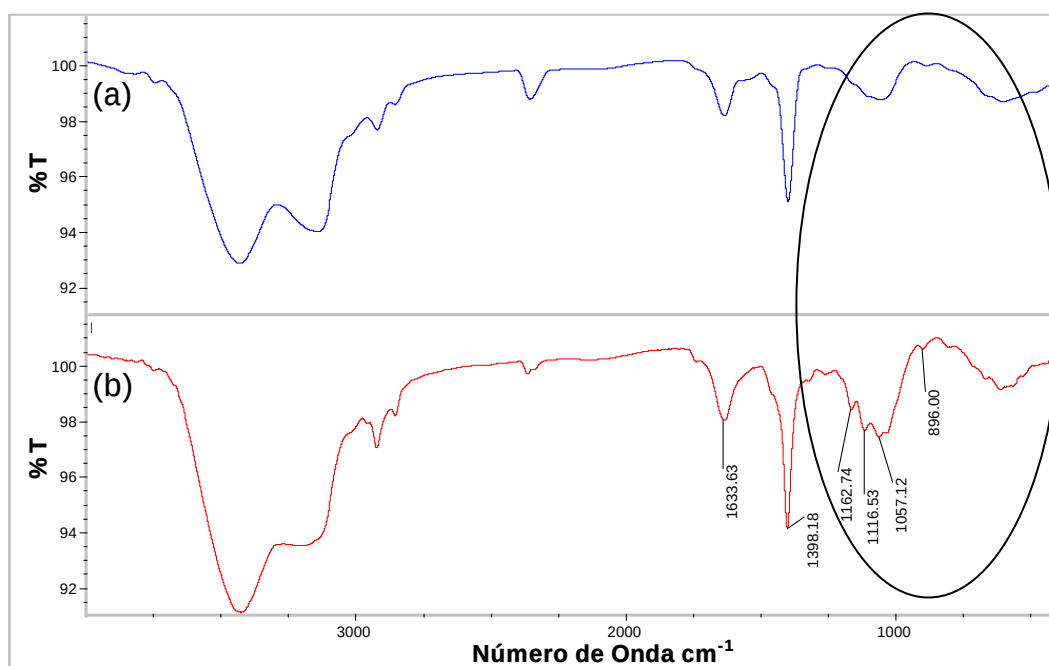


Fig 23. Espectro Infrarrojo del K(1%)/AC. a) secado por 2 horas
b) pretratado con He a 550°C por 1 h.

Se observa a simple vista que los espectros son muy parecidos entre sí y con el AC. La diferencia radica en la zona inferior a 1400 cm^{-1} , donde allí deberían aparecer las vibraciones correspondientes al nitrato y al óxido.

Para el caso del K(1%)/AC deben existir bandas correspondientes al nitrato cercanas a 1766, 1383 y 829 cm^{-1} [41], pero este no es el caso. Se puede pensar que el nitrato reacciona de alguna forma con los grupos funcionales (como las quinonas) del carbón hasta un punto que se rompen los enlaces y forma otras especies, ya que la intensidad de las bandas correspondientes a esta zona disminuyen con respecto al AC. Principalmente, esto podría ser así luego de ser pretratado el catalizador. También se debe considerar que la cantidad impregnada al AC es muy poca, lo que puede influir que no se observe ninguna banda referente a los nitratos.

Para el caso del K(1%)/AC pretratado, deben aparecer las bandas características del óxido formado cercanos a la vibración del KBr (1398 cm^{-1}) [41], pero este no es el caso ya que la banda es poco intensa y delgada con respecto al AC, y no se podría pensar que se encuentre solapada. Se puede proponer que el óxido formado al estar expuesto a 550 °C durante una hora en presencia de helio, se descompuso en óxido para luego reducirse hasta su estado metálico, ya que el óxido de potasio se descompone a temperaturas cercanas a 350 °C [30], por esta razón no se observan en el espectro. También, se puede proponer la migración del potasio hacia el interior de los poros del AC [28]. Se debe confirmar esta suposición mediante varias técnicas como Reducción a Temperatura Programada (TPR), la cual nos indica a que temperatura se descompone el nitrato a las condiciones de reacción. Otra técnica que se podría emplear es el Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para definir con claridad los grupos funcionales y el estado de oxidación, así como la composición superficial.

Ahora bien, en la región inferior a 1400 cm^{-1} , se comienzan a observarse nuevas bandas y aumenta su intensidad (1057, 1116, 1162 cm^{-1}) al pretratar el catalizador. El resto de las bandas que aparecen hacia la zona de altas frecuencias de vibración son características de la humedad en la muestra ubicadas entre 3400 y 3500 cm^{-1} o vibraciones O-H de los grupos ácidos, las bandas C-H de los grupos básicos entre 2800 y 3000 cm^{-1} , y las vibraciones del

grupo olefínico C-H entre 3000 y 3200 cm^{-1} .

Por otro lado, hay que recordar que al realizar la prueba de Porcentaje de Cenizas y la técnica de Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma a las cenizas del catalizador K(1%)/AC se pudo confirmar que al impregnar el nitrato de potasio se formó carbonato de potasio. Entonces el espectro de la Fig 23 deben aparecer las bandas con respecto a las vibraciones del carbonato de la zona entre 1300 a 1450 cm^{-1} [49,50], pero estas no son aquí observadas.

V.1.4.6 Catalizador de Hierro

En la Fig 24 se presenta el espectro infrarrojo del catalizador que contiene 5% en peso de hierro soportado en carbón activado (Fe(5%)/AC) y al ser pretratado.

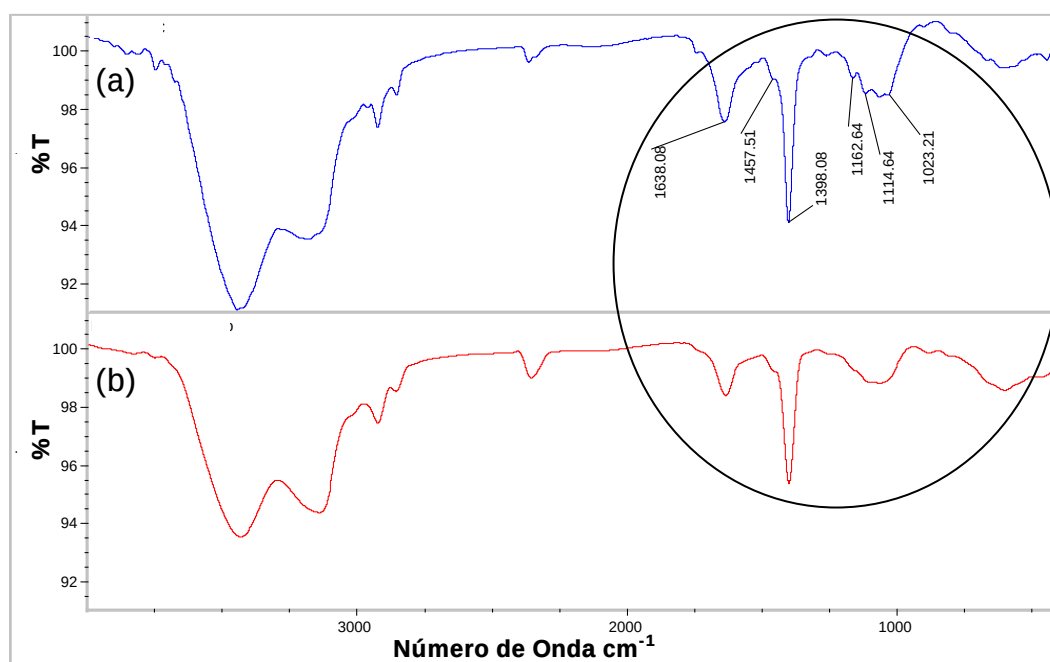


Fig 24. Espectro Infrarrojo del Fe(5%)/AC. a) secado por 2 horas
b) pretratado con He a 550°C por 1 h.

Se puede apreciar que los espectros tienen poca diferencia entre sí y con el AC. Debemos recordar que las bandas referentes al nitrato de hierro aparecen

a 1761, 1602 y 824 cm^{-1} [41,43], y las del óxido de hierro a 534 y 451 cm^{-1} [44,46].

En la zona de bajas frecuencias (Fig 24-a), se aprecia una banda ancha e intensa a 1638 cm^{-1} correspondiente a la vibración O-NO₂ [43], que puede estar solapada con una banda del KBr a 1640 cm^{-1} , mientras que el resto de las bandas referentes al nitrato impregnado no aparecen, esto puede deberse a que el AC reacciona con el nitrato de hierro impregnado formando otras especies superficiales, ya que sólo prevalecen las bandas de los éteres cíclicos (con menor intensidad en comparación con el AC) en la zona cercana a 1000 cm^{-1} [48] como se indica en la Fig 24-a.

Ahora bien en la Fig 24-b, se aprecia que la banda de 1640 cm^{-1} baja su intensidad y es más delgada, en comparación con el catalizador seco y con el AC, lo que nos puede indicar que solo esté la banda correspondiente al KBr. Al igual que en la Fig 23, en la región de altas frecuencias de vibración son propias de la humedad en la muestra ubicadas entre 3400 y 3500 cm^{-1} o vibraciones O-H de los grupos ácidos, las bandas C-H de los grupos básicos entre 2800 y 3000 cm^{-1} , y las vibraciones del grupo olefínico entre 3000 y 3200 cm^{-1} .

Para el caso del Fe(5%)/AC pretratado (Fig 24-b), deben presentarse las bandas características del óxido formado en la región inferior a 550 cm^{-1} [44,46], pero este no es el caso.

J. Matos y colaboradores [51] en 1997, emplearon catalizadores de Mo, Ni y Ni-Mo soportados en carbón activado, estos fueron principalmente estudiados por la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR), encontraron que el catalizador de Ni(4,91%)/AC sin pretratar (impregnado con nitrato de níquel), y tras ser pretratado con helio a 300 °C, el catalizador mostró un pico de reducción a 400 °C. Por esta razón se puede sugerir que el Fe al estar impregnado en el carbón activado puede sufrir un mecanismo parecido al del Ni, ya que empleamos mayor temperatura, y así el óxido de hierro al estar expuesto a 550 °C durante una hora en presencia de helio, se podría descomponer en óxido con su posterior reducción hasta su estado metálico, lo

que justificaría que las vibraciones no se observen en el espectro. Además se conoce que todos los óxidos que forman los elementos de transición, se reducen a temperaturas que van desde 300 °C a 1000 °C [52]. Igualmente esta suposición se debe comprobar mediante las técnicas antes mencionadas para el caso del catalizador de K(1%)/AC pretratado.

En concordancia con esta idea, F. Reinoso y colaboradores [53] en 1990, emplearon catalizadores de Fe soportados en carbón activado, variando la cantidad a impregnar y las características del AC como el área superficial. Estos autores observaron que la temperatura de reducción del nitrato de hierro bajo flujo de hidrógeno oscila entre 350 y 400 °C, y que el Fe presenta mayor dispersión al aumentar la fase activa.

V.1.4.7 Catalizador Mixto

En la Fig 25 se presenta el espectro infrarrojo del catalizador mixto que contiene 5% en peso de hierro y 1% en peso de potasio soportado carbón activado (Fe(5%)-K(1%)/AC) y cuando éste es pretratado.

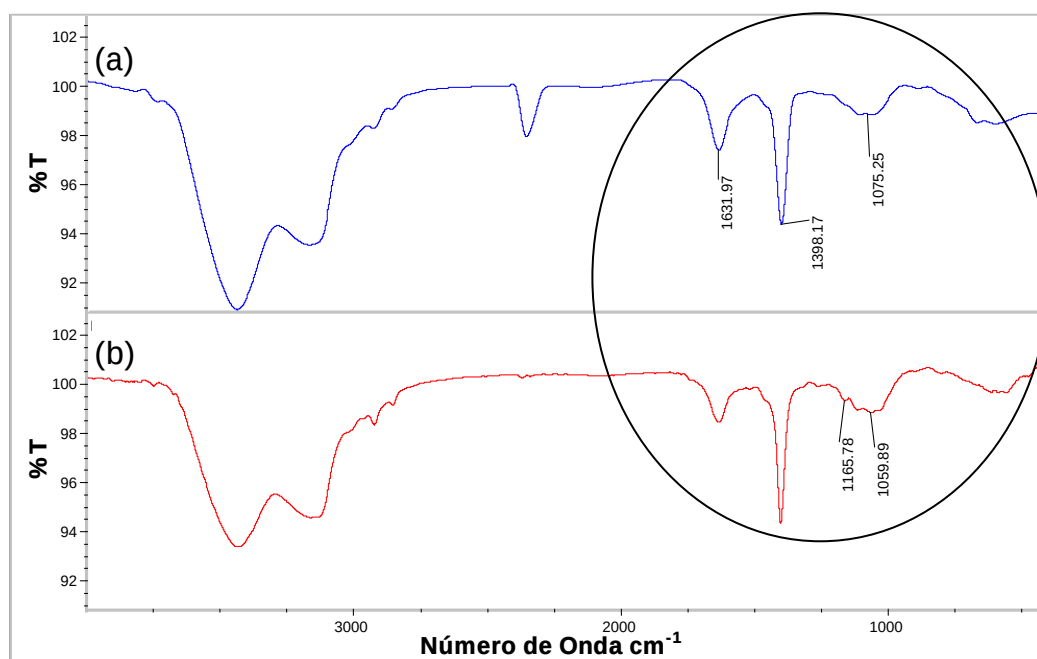


Fig 25. Espectro Infrarrojo del Fe(5%)-K(1%)/AC. a) secado por 2 horas
b) pretratado con He a 550°C por 1 h.

Se observa claramente que los espectros son muy parecidos como en los casos anteriores, la diferencia radica en regiones inferiores a 2000 cm^{-1} , en donde deberían presentarse las vibraciones correspondientes a los nitratos y óxidos formados. Al igual que en la Fig 24, se aprecia un descenso de intensidad en la banda de 1631 cm^{-1} correspondiente al enlace O-NO₂ [43] del nitrato de hierro al pretratar el catalizador, este hecho puede deberse a que inicialmente (Fig 25-a) existía solapamiento con la banda del KBr a 1640 cm^{-1} , y al pretratar (Fig 25-b) sólo prevalece la vibración del KBr, consecuencia de la descomposición del grupo nitrato (NO₃⁻).

En la zona cercana a 1000 cm^{-1} , sucede lo mismo que con el catalizador de potasio, que al pretratarlo se definen mejor las bandas asociadas a esta región, pero su intensidad se mantiene tal como sucede con el catalizador de hierro. A partir de este hecho se puede sugerir que el nitrato impregnado se descompone en óxido al pretratarlo con helio a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo cual podría ser verificado por técnicas termogravimétricas como TGA.

Hay que destacar que las bandas en la zona inferior a 1200 cm^{-1} bajan de intensidad en comparación con la del soporte catalítico, lo que quiere decir que los éteres cíclicos del AC [48] reaccionan con el nitrato impregnado formando otras especies.

Finalmente, al igual que en las Fig 23 y 24, en la zona de altas frecuencias se definen las bandas correspondientes a la humedad de la muestra o vibraciones O-H de los grupos ácidos, las bandas C-H de los grupos básicos y las vibraciones del grupo olefínico.

V.1.5 Área Superficial

A continuación se muestran las áreas superficiales de los soportes catalíticos AC y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 18. Áreas Superficiales de los soportes catalíticos

Soporte	Área Superficial (m ² /g)
AC merck	899,4±27,46
AC pretratado	794,7±24,40
γ -Al ₂ O ₃	190,1±21,05

En la Tabla 18, se aprecia que el carbón activado de la compañía Merck posee una alta área superficial. Este hecho se debe a que el soporte empleado es microporoso, recordemos que los microporos son los que proporcionan mayor área superficial y la capacidad de adsorción [1]. Además una gran área superficial y porosidad son esenciales para obtener una gran dispersión del metal, la cual generalmente conlleva a tener elevadas actividades catalíticas [54]. Es importante resaltar que la γ -Al₂O₃ presenta baja área superficial debido a que no es una fase cristalina perfecta.

Ahora bien, en la Tabla 19 se presentan las áreas superficiales de los catalizadores pretratados.

Tabla 19. Áreas Superficiales de los Catalizadores Pretratados

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)
K(1%)/AC	817,5±22,97
Fe(0,25%)/AC	882,9±28,29
Fe(5%)/AC	952,1±27,48
K(1%)-Fe(0,25%)/AC	802,5±21,39
Fe(0,25%)-K(1%)/AC	865,6±25,69
K(1%)-Fe(5%)/AC	1209,6±4,10 ^(a)
Fe(5%)-K(1%)/AC	965,4±4,51 ^(a)
Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ sin calcinar	241,0±0,27 ^(a)
Fe(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ calcinada	227,7±0,82 ^(a)

^(a) las áreas fueron medidas en un equipo TriStar 3000, que utilizó un rango de presión diferente a las empleadas en el ASAP.

Se observa que al impregnar el nitrato de potasio en el carbón activado baja un poco el área con respecto al AC, esto es sencillamente un efecto de dilución.

Para el caso de los catalizadores de hierro al incrementar la cantidad de fase activa el área superficial aumenta. Se conoce que estos catalizadores generalmente se emplean en la hidrogenación de etileno [51,54], por tanto el AC se podría hidrogasificar debido a que existen hidrógenos presentes en los grupos superficiales del AC que podrían reaccionar con el C mediante la siguiente reacción:



en una forma muy parecida a la gasificación siguiente:



F. Reinoso [54] en 1998, utilizan una serie de carbones activados preparando catalizadores de Fe/AC variando la cantidad de fase activa a impregnar, para verificar si incrementa el área superficial emplearon dos precursores metálicos: nitrato de hierro y pentacarbonilo de hierro. Notaron que aumenta la dispersión del hierro al incrementar la fase activa en los catalizadores preparados a partir del nitrato, obteniendo valores a áreas superficiales para Fe(0,9%)/C un 810 m²/g, Fe(3,7%)/C un 890 m²/g y para Fe(4,1%)/C un 950 m²/g, mientras que con la serie de carbonilos la dispersión se mantiene. Hay que destacar que el soporte catalítico que emplean estos autores no es de la compañía Merck, pero presenta en su mayoría grupos básicos en su superficie, con un área superficial de 823 m²/g.

Por otro lado, los catalizadores mixtos con 0,25 % en peso de Fe y 1% en peso de K, el orden de impregnación se ve favorecido cuando se impregna primero Fe, porque se pierde menos área con respecto al catalizador simple de Fe(0,25%)/AC. Este hecho se debe a que la masa a impregnar de nitrato de potasio depende del orden de impregnación (ver ANEXO B), éste es menor cuando se impregna Fe primero, y como el K posee un radio atómico (2,27 Å) más grande que el Fe (1,24 Å) cubre más los poros del AC [52]. Mientras que

en el caso de los catalizadores mixtos con 5% en peso de Fe y 1% en peso de K, su comportamiento es inverso y deberían presentar áreas superficiales muy parecidas, ya que la diferencia de masa al impregnar el nitrato de potasio y el nitrato de hierro es poca (ver ANEXO B). Debemos recordar que fueron medidos en otro equipo TriStar 3000 a otras condiciones de presión.

Entonces podemos decir que la microporosidad es responsable de una alta área superficial en los carbones activados, ya que pueden actuar como una barrera física hacia las partículas metálicas depositadas, favoreciendo así a una gran dispersión y resistencia a la sinterización [54].

Por último, para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ambos casos presentan mayor área que el soporte sólo. Cabe destacar que la influencia de la calcinación a 550 °C por 5 horas, es casi despreciable ya que la diferencia en área superficial es sólo el 6%, debido a la sinterización, es decir, aglomeración de partículas.

V.2 Pruebas Catalíticas

En esta parte presentaremos las actividades catalíticas obtenidas para cada catalizador preparado, en la reacción de transformación de metano a 550 °C durante 2 horas de reacción. Cabe destacar, que cada prueba catalítica se realizó al menos por duplicado, tomando mediciones cada 12 minutos aproximadamente, debido al tiempo de resolución cromatográfico. Sus cálculos detallados con respecto a los blancos utilizados, las mediciones realizadas para cada catalizador y cálculos de conversión de metano se muestran en el Anexo H.

V.2.1 Carbón Activado (AC) y K(1 %)/AC

En la Fig 26 se presentan las actividades catalíticas para el AC y el catalizador de potasio soportado en carbón activado.

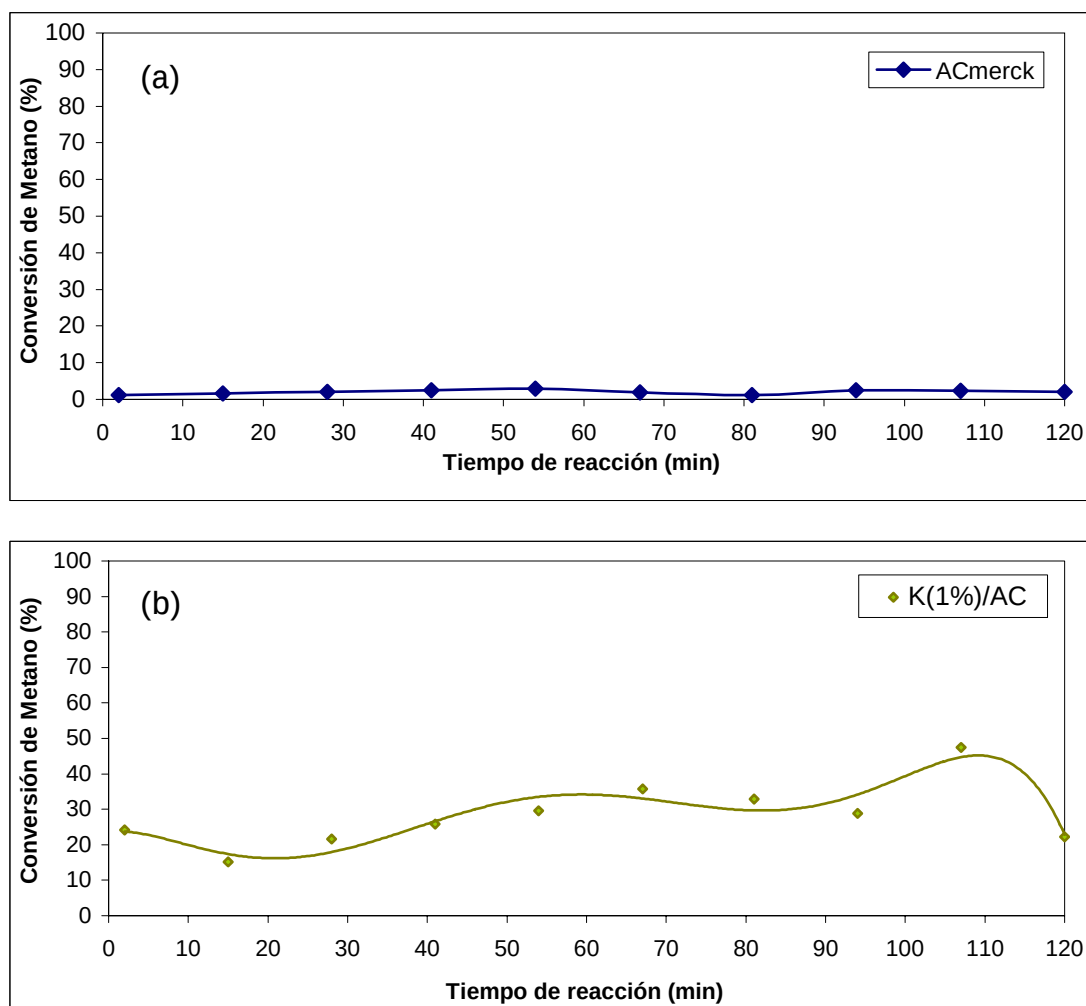


Fig 26. Actividad Catalítica del soporte y el promotor: a) AC b) K(1%)/AC

Se observa que el AC posee una conversión de metano inferior al 5%, lo que era de esperarse debido a que es el soporte catalítico utilizado y debería contribuir muy poco en la conversión de metano, más aún dado que su porcentaje de cenizas es menor al 1%.

Para el catalizador que contiene 1% en peso de K, muestra conversiones hasta el 35% (a los 60 minutos), y se mantiene aproximadamente hasta los 90 minutos, luego existe cierta tendencia a aumentar la actividad hasta un máximo (110 minutos), para luego desactivarse, lo que nos indica que podríamos estar en presencia de un período de inducción, donde el óxido de potasio se reduce a

la especie metálica (K^+). Generalmente, el promotor sólo con el soporte no debería presentar tanta conversión de metano.

Hay que resaltar que el potasio es un promotor catalítico alcalino, usualmente se emplea en poca cantidad en conjunto con la fase activa metálica [11], como por ejemplo en el caso de H. Swaan y colaboradores [55] en 1994, utilizaron catalizadores de $Ni(4\%)-K(0,12\%)/SiO_2$, estos fueron calcinados a 750 °C por 8 horas y reducidos con H_2 por 10 horas a 750 °C. Estos autores obtuvieron conversiones de metano alrededor del 50%, durante aproximadamente 12 horas de reacción, ya que transcurrido este tiempo su actividad disminuye un 80% con respecto a la actividad inicial, empleando 1 atm de presión a una temperatura de reacción de 740 °C y T. Osaki y colaboradores [56] en 2001, emplean catalizadores de $K(1\%)-Ni(20\%)/\gamma-Al_2O_3$, estos fueron calcinados a 500 °C por 3 horas y reducidos con H_2 por 3 horas a 500 °C, obtuvieron conversiones de metano alrededor de 35%, durante 3 horas de reacción, a 1 atm de presión y 500 °C de temperatura de reacción. Estos autores definen al potasio como un promotor electrónico, capaz de aumentar la actividad [56]. Como es de notar la cantidad de fase activa es superior al del promotor, permitiendo así valores elevados de conversión. Sin embargo, en nuestro caso no tenemos una explicación concreta para estos valores de conversión de metano tan elevados.

V.2.2 Fe(0,25 %)/AC y Fe(5 %)/AC

En la Fig 27 se presentan las actividades catalíticas para los catalizadores de hierro soportado en carbón activado variando la cantidad impregnada.

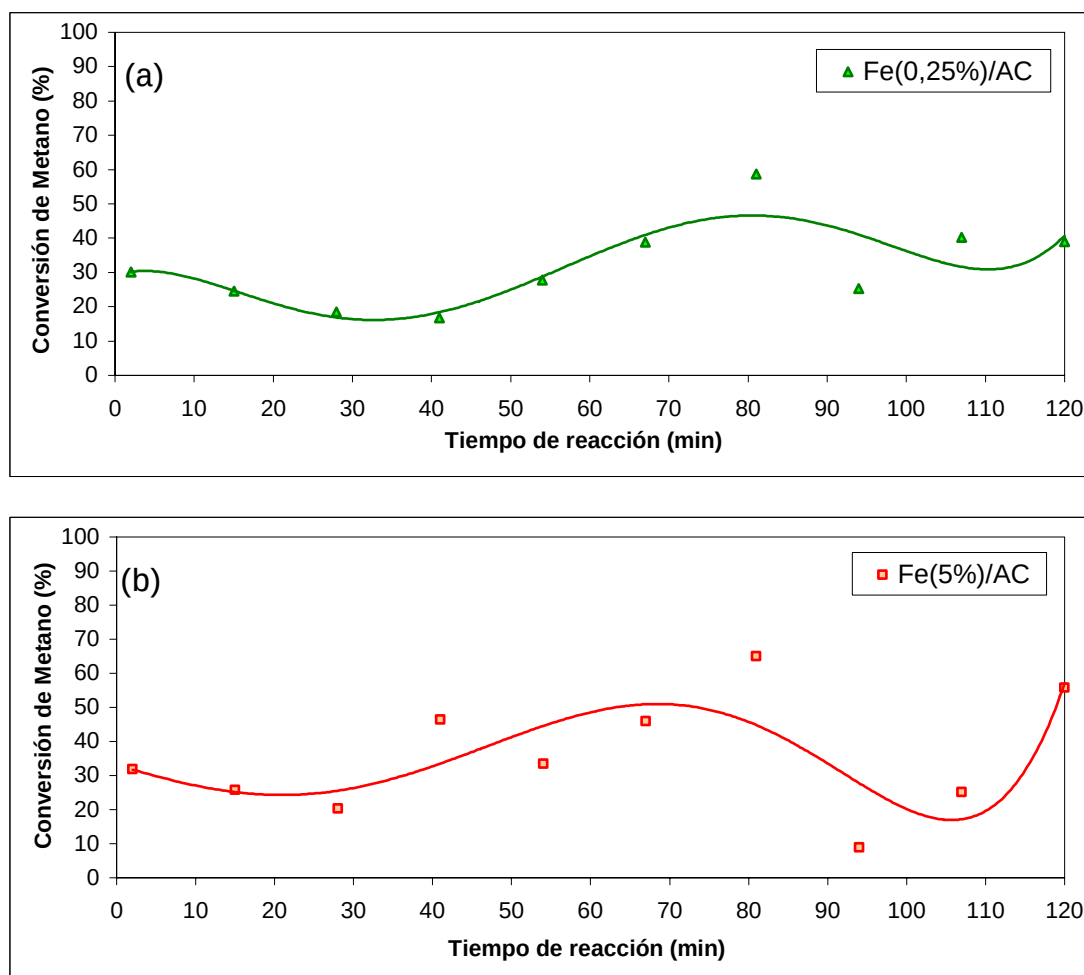


Fig 27. Actividad Catalítica de Catalizadores Simples de Hierro:

a) Fe(0,25%)/AC b) Fe(5%)/AC

Se puede observar que ambos catalizadores presentan la misma tendencia fluctuante, donde el catalizador de Fe(5%)/AC es el más pronunciado. Al comienzo de la reacción (2 minutos), ambos catalizadores muestran valores similares de actividad catalítica. Ambos catalizadores presentan un descenso de actividad catalítica pero es más notoria para el Fe(5%)/AC, y al transcurrir 30 minutos de haber iniciado la reacción se presenta un mínimo de actividad.

Ahora bien, se aprecia además un máximo de actividad, aproximadamente a los 70 minutos para el Fe(5%)/AC (pico más intenso), y un máximo a los 80 minutos para el Fe(0,25%)/AC (pico menos intenso), obteniendo para ambos casos una conversión alrededor del 50%, es decir, que

existe un desplazamiento del pico de inducción. Hay que tomar en cuenta que el Fe tiene la propiedad de favorecer a la disociación del CO_2 en CO y O^* (* sitio activo), por tanto, los átomos de oxígeno atacan a las especies CH_x hasta formar el coque (C), lo que produce una caída de actividad (es relevante recordar los mecanismos de reacción citados por la literatura [24,26], donde explican que el metano va perdiendo átomos de hidrógeno (deshidrogenación del metano) hasta formar especies CH_x).

Posteriormente, a medida que se forma el coque llega un punto en que trata de estabilizarse (taponamiento de los poros del catalizador), permitiendo así que la actividad también se estabilice, pero como uno de los reactantes gaseosos es el dióxido de carbono (CO_2), éste es un gas activante lo que puede dar a lugar a la reacción reversa de Boudart [57]:



Sin embargo, al realizar los cálculos termodinámicos mostrados en el Anexo I para esta reacción, estos valores nos indican que la misma se hace espontánea a partir de 700 °C, es decir que es poco probable que ocurra en las presentes condiciones de reacción aún en presencia de un catalizador.

Por la razón antes mencionada, existen autores que utilizan exceso de CO_2 en la alimentación o pulsos adicionales para activar el coque que se forma en el transcurso de la reacción, evitando así la desactivación del catalizador [57].

Por otro lado, no debemos descartar la posible formación de carburos de hierro, consecuencia de la reacción en un rango de temperatura de 750 a 950 °C [58]:



provocando el incremento de actividad, dado que éstos son activos en este proceso. Esto correspondería al aumento observado a los 120 minutos, para el Fe(5%)/AC con un 55% de conversión y para el Fe(0,25%)/AC con un 40% de conversión aproximadamente.

Cabe denotar, que al finalizar la experiencia con el catalizador de Fe(5%)/AC, se observó una capa de color anaranjado (color del hierro) y debajo de ésta el color negro del soporte, lo que nos indica que el hierro se puede movilizar con facilidad a través de los poros del carbón activado.

V.2.3 K(1%)-Fe(0,25%)/AC y Fe(0,25%)-K(1%)/AC

En la Fig 28 se presentan las actividades catalíticas para los catalizadores de potasio y hierro soportados en carbón activado variando el orden de impregnación.

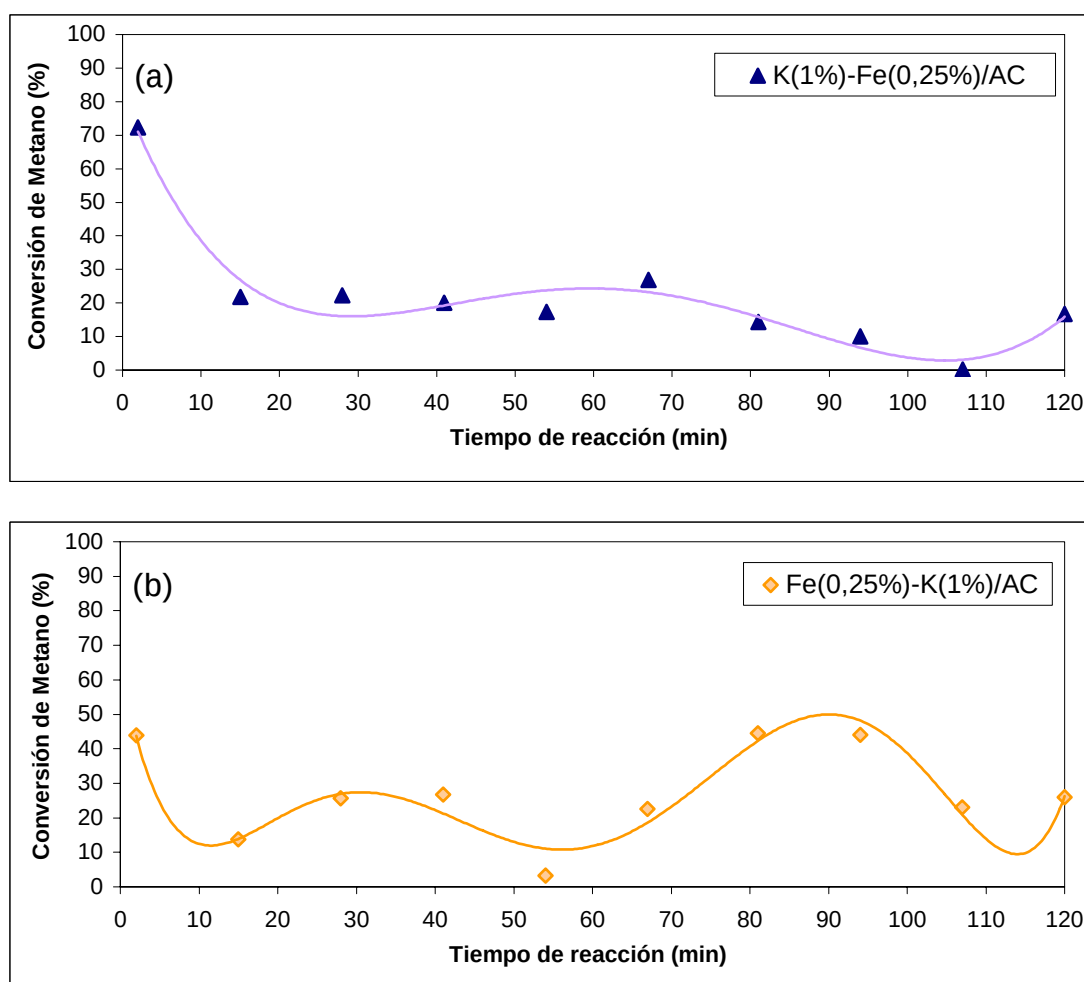


Fig 28. Actividad Catalítica de Catalizadores Mixtos:

a) K(1%)-Fe(0,25%)/AC b) Fe(0,25%)-K(1%)/AC

Se aprecia que ambos catalizadores al comienzo de la reacción (a los 2 minutos) presentan grandes conversiones (73% para K(1%)-Fe(0,25%)/AC y 45% para Fe(0,25%)-K(1%)/AC), sin embargo se desactivan rápidamente.

Para el caso donde el potasio se impregnó primero que el hierro (K(1%)-Fe(0,25%)/AC) su conversión disminuye hasta aproximadamente 20% a los 20 minutos, y se mantiene hasta los 65 minutos. Lo que nos indica que el coque se formó rápidamente y está taponando los sitios activos. Éste hecho puede deberse a la presencia del Fe, ya que favorece a la disociación del CO₂ en CO y átomos de O [57]. Además como el potasio está en mayor contacto con el soporte catalítico, porque fue impregnado en primer lugar y su radio atómico (2,27 Å) es mucho más grande que el del Fe (1,24 Å) [52], formándose especies de capas al momento de impregnar el potasio y luego al impregnar el hierro [59]. Por lo tanto la mayor parte del coque formado se deposita en el Fe (la fase activa) que se encuentra más expuesto al flujo de los gases de alimentación.

En consecuencia, a partir de los 110 minutos comienza a notarse un incremento de actividad, esto puede ser producto de que ya en ese momento el coque se estabilizó, y como uno de los gases alimentados es el CO₂ (un gas activante), empieza a activar al coque depositado permitiendo un aumento en la actividad catalítica [57]. También este cambio puede ser causado a que después de transcurrir alrededor de 110 minutos a la temperatura de 550 °C ocurre la difusión del Fe en el K, permitiendo así mayor contacto entre el C y el Fe, posiblemente con la formación de carburo de hierro.

Por otra parte, el catalizador que se impregnó primero el Fe que el K (Fe(0,25%)-K(1%)/AC)), se aprecia una desactivación a los 10 minutos de haber comenzado la reacción, pero inmediatamente se incrementa la actividad y vuelve a disminuir, esto podría deberse a lo anteriormente explicado. Adicionalmente, como en este caso el K es el que está en mayor contacto con el flujo de los gases reaccionantes, él por ser un metal alcalino y electropositivo,

se favorece hacia la formación de hidruros, deshidrogenando así el metano que conlleva a la formación de coque [56].

Hay que resaltar un máximo a los 90 minutos, que no se observa en el otro catalizador anteriormente discutido. Esto se debe al orden de impregnación donde las interacciones metal-soporte mejoran [10], y a que los óxidos básicos favorecen la disociación del CO_2 [60].

Al comparar estos resultados con los reportados por G. Nobuyuki y colaboradores [60] que emplean FeO con una mezcla de carbonatos ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) como soportes, obtuvieron conversiones similares a las 2 horas de reacción (diferencias menores al 10%), a pesar de las discrepancias en las condiciones de reacción.

Por otro lado, al comparar estos resultados con el catalizador simple de $\text{Fe}(0,25\%)/\text{AC}$, el cual presenta actividades entre 30-40% y poca estabilidad, al añadir potasio primero $\text{K}(1\%)\text{-Fe}(0,25\%)/\text{AC}$, entonces mejora la estabilidad pero baja la actividad (10-20%), en cambio al impregnar primero hierro y luego potasio $\text{Fe}(0,25\%)\text{-K}(1\%)/\text{AC}$ disminuye un poco la estabilidad y la actividad se trata de mantenerse cercana a 30%. En conclusión, al parecer el agregar un óxido metálico alcalino al catalizador, dependiendo del orden de impregnación mejora o no la actividad y la estabilidad.

V.2.4 $\text{K}(1\%)\text{-Fe}(5\%)/\text{AC}$ y $\text{Fe}(5\%)\text{-K}(1\%)/\text{AC}$

En la Fig 29 se presentan las actividades catalíticas para los catalizadores de potasio y hierro soportados en carbón activado variando el orden de impregnación y aumentando la cantidad de hierro impregnado.

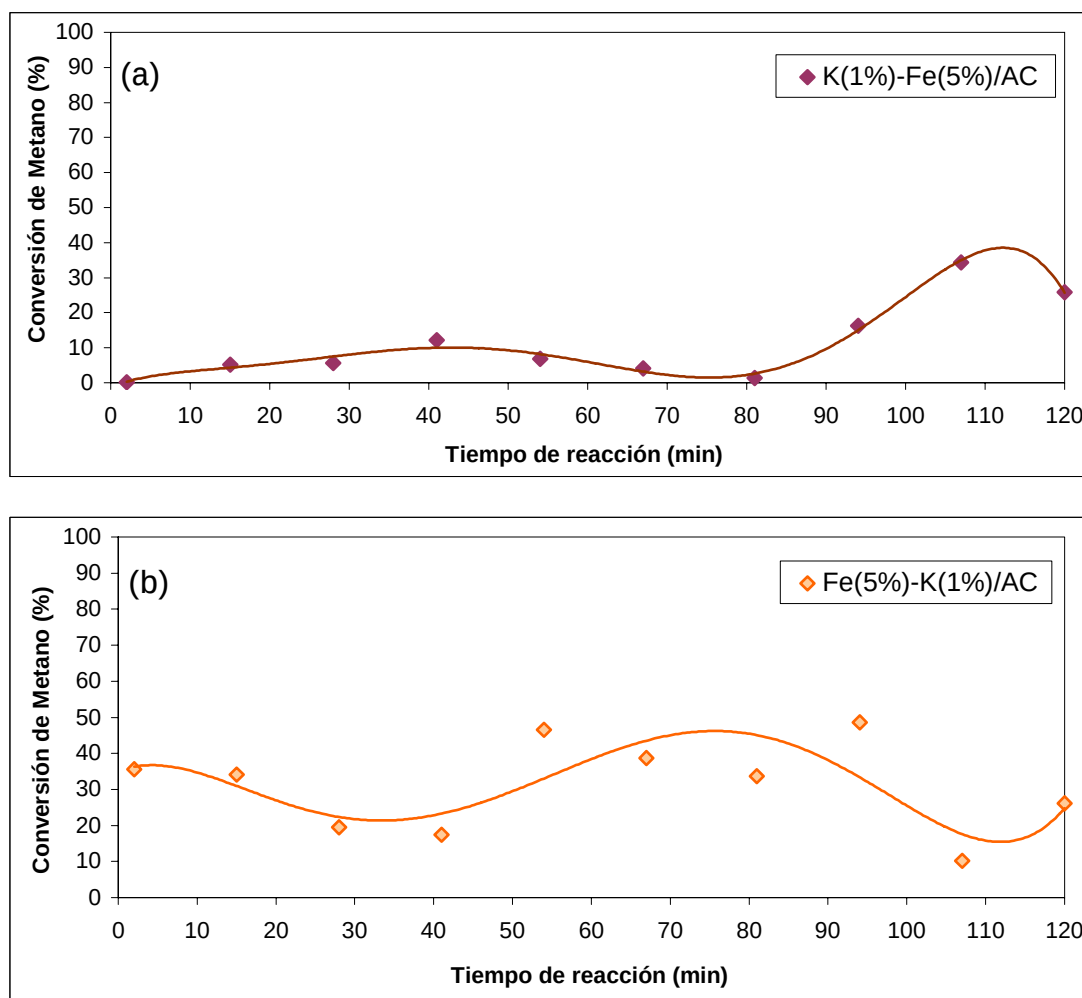


Fig 29. Actividad Catalítica de Catalizadores Mixtos:

a) K(1%)-Fe(5%)/AC b) Fe(5%)-K(1%)/AC

Se observa que el catalizador de K(1%)-Fe(5%)/AC presenta poca actividad (<5%) al comienzo de la reacción, luego hasta los 80 minutos mantiene conversiones menores al 10%. Esto se debe a que el potasio está impregnado en primer lugar, y como hay mayor cantidad de Fe que en el catalizador K(1%)-Fe(0,25%)/AC, entonces el flujo de alimentación posee mayor contacto con el Fe que causa la disminución de la actividad, consecuencia del coque depositado.

Luego a partir de los 80 minutos comienza un incremento de actividad, debido a lo explicado en el caso anterior (Fig 28), a diferencia que el aumento

de actividad ocurre en menor tiempo de haber comenzado la reacción, debido a la mayor cantidad de Fe impregnado. Éste hecho corresponde con lo observado en el momento de realizar la reacción empleando cualquiera de estos catalizadores, ya que al momento de retirar el catalizador del reactor, se observó una capa de color anaranjado (color el hierro) y debajo el color negro del soporte, esto nos indica que el Fe tiene facilidad de movilizarse dentro de los poros del carbón activado, porque al agitar un poco el catalizador obtenido desaparece el color anaranjado.

Por otro lado, al emplear el catalizador Fe(5%)-K(1%)/AC se tienen conversiones del 35% al principio de la reacción, que se mantienen hasta aproximadamente los 55 minutos, posteriormente se observa un máximo a los 75 minutos, y sucesivamente mantiene un comportamiento fluctuante poco pronunciado en comparación con el catalizador de Fe(5%)/AC. Este comportamiento fluctuante, podría estar asociado con la posibilidad de formación de carburo de hierro, el cual aumentaría la actividad catalítica, como indicamos anteriormente.

Es importante destacar, que al agregar un promotor al catalizador de Fe(5%)/AC, se mejora la estabilidad y aumenta ligeramente la conversión empleando Fe(5%)-K(1%)/AC, en cambio al impregnar primero el potasio (K(1%)-Fe(5%)/AC) se desactiva pero es mucho más estable.

Se puede concluir, que entre los catalizadores mixtos el que presenta conversiones y estabilidades moderadas es el de Fe(5%)-K(1%)/AC, se puede proponer que el K_2O podría estar estabilizando al Fe_2O_3 , haciéndolo menos susceptible a la desactivación producto de la deposición de coque, de la misma forma que ha sido reportado para el caso de Ni-K/SiO₂ [55], y Ni-K/ γ -AlO₃ [56,61], siendo el óxido de potasio (promotor) el que disminuye más el efecto de la deposición de coque.

V.2.5 Fe(5%) / γ -Al₂O₃ sin calcinar y Fe(5%) / γ -Al₂O₃ calcinada

En la Fig 30 se presentan las actividades catalíticas para los catalizadores de hierro soportados en γ -alúmina calcinada y sin calcinar.

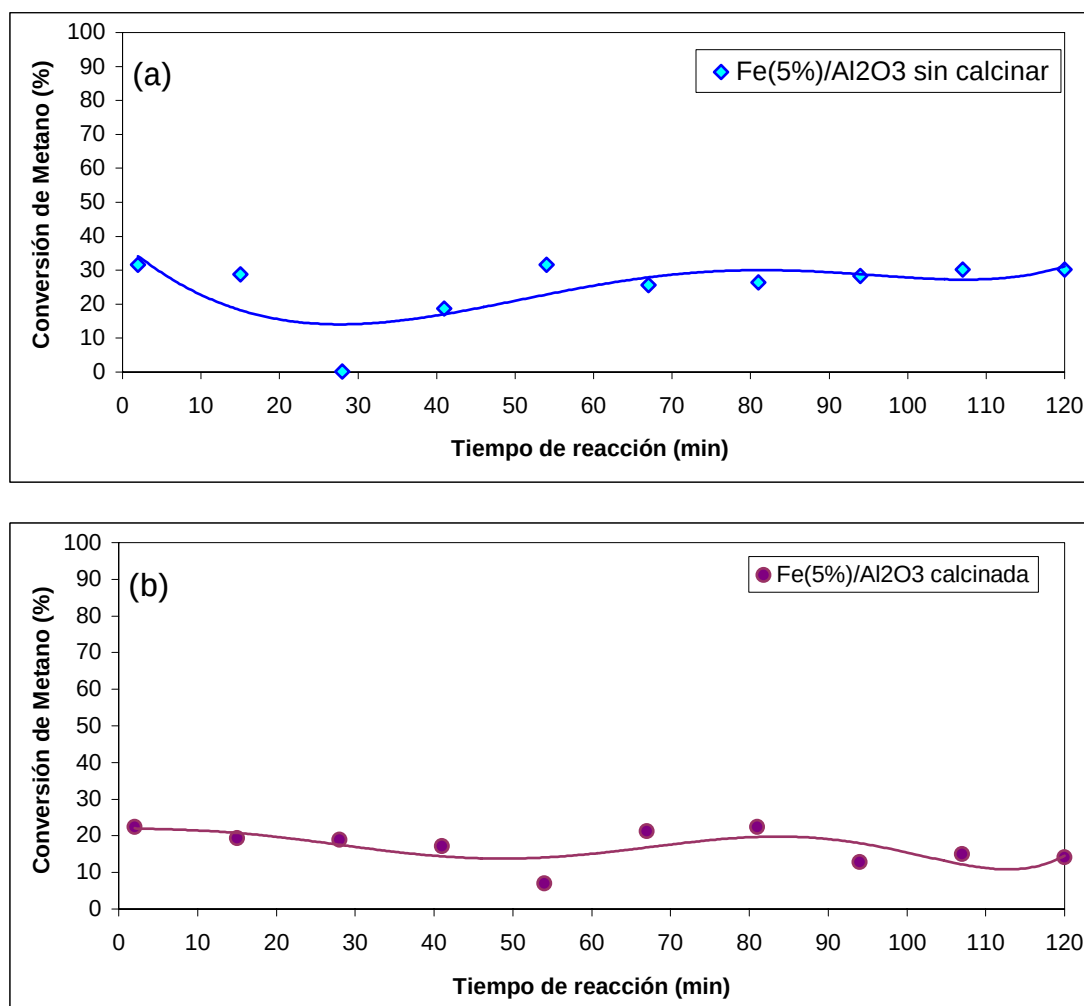


Fig 30. Actividad Catalítica de Catalizadores Simples de Hierro soportados en alúmina: a) Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ sin calcinar b) Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ calcinada

En primer lugar, se observa en ambos casos estabilidad. Para el Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ sin calcinar muestra conversiones durante todo el tiempo en estudio entre 25-30%, igualmente para el Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ calcinada, a diferencia que presenta conversiones entre 15-20%. Este hecho puede deberse a que al

calcinar el catalizador pudo haber sinterizado formando aglomeraciones, lo que causa la disminución de los sitios activos y área superficial.

T. Osaki y colaboradores [56] en 2001, emplean catalizadores de K(1%)-Ni(10%)/ γ -Al₂O₃, y definen a la alúmina como un promotor textural, es decir que contribuye a dar mayor estabilidad a la fase activa.

Hay que destacar que la alúmina posee sitios activos ácidos y básicos, también tiene moléculas de agua incorporadas a su estructura según las condiciones a las que fue preparada, así los grupos OH⁺ están unidos al catión Al⁺, como se muestra en la Fig 31 [62].

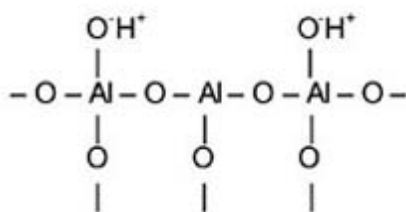


Fig 31. Representación Esquemática de la alúmina

Otra posible razón, que justifique que el catalizador soportado en alúmina sin calcinar (Fe(5%)/ γ -Al₂O₃) presente mayores conversiones, es que cuando la alúmina es calcinada pierde los grupos OH⁺, haciendo así más ácido al soporte, ya que se forman sitios activos Lewis, producto de la exposición de una gran proporción del catión Al⁺ (ácido Lewis).

V.2.6 Efecto del Soporte Catalítico

En la Fig 32 se presentan las actividades catalíticas para los catalizadores de hierro soportados en dos soportes catalíticos diferentes: en γ -alúmina calcinada, γ -alúmina sin calcinar y en carbón activado. Cabe destacar que los tres catalizadores fueron pretratados con Helio a 550 °C por 1 hora antes de realizar las pruebas catalíticas correspondientes.

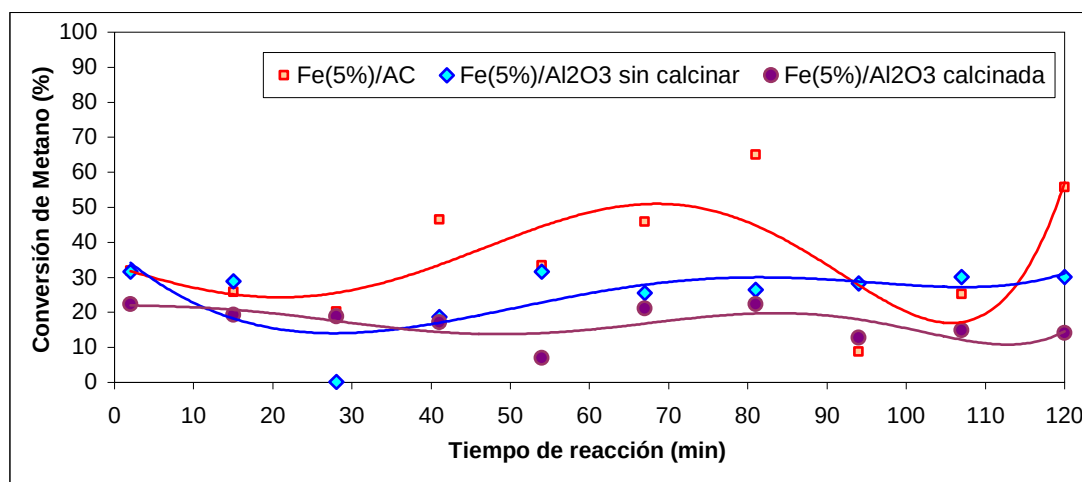


Fig 32. Efecto del Soporte Catalítico en la Actividad Catalítica

Se aprecia que tanto el Fe(5%)/AC como el Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ sin calcinar, al inicio de la reacción presentan conversiones muy similares y superiores que el Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ calcinada. Igualmente, llama la atención que el Fe(5%)/AC muestra mayores conversiones que el Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ calcinada o sin calcinar hasta aproximadamente los 94 minutos. Luego el Fe(5%)/AC comienza a desactivarse pero a partir de 115 minutos se incrementa su actividad.

La finalidad de esta comparación es mostrar que el AC empleado como soporte catalítico muestra mayor actividad que los soportados en alúmina durante el tiempo estudiado. De la misma forma a lo reportado para el caso de Fe(10%)/ γ -Al₂O₃ pretratada con H₂ [21], y con lo reportado para el caso de Fe(5%)/SiO₂ [17], los cuales presentan actividades inferiores que cuando se emplea Fe(5%)/AC, a pesar de no presentar las mismas condiciones de reacción. Una de ellas es que el catalizador soportado en AC fue pretratado con He y no con H₂ como con los otros soportes utilizados.

Entonces, se puede inferir que el presente AC es un buen soporte catalítico por su gran área superficial lo cual mejoraría la dispersión metálica, por su capacidad reductora y su basicidad lo cual ayuda a estabilizar el sistema catalítico.

V.3 Resumen de Resultados

Ahora bien, mediante las técnicas de Análisis Gravimétrico de Cenizas y Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma se observó que los catalizadores fueron preparados homogéneamente y en algunos casos se presentó la formación de carbonato de potasio ($K(1\%)/AC$, $K(1\%)-Fe(0,25\%)/AC$ y $Fe(0,25\%)-K(1\%)/AC$).

Mediante la técnica de Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier, se observaron los grupos funcionales correspondientes al nitrato de hierro y potasio, los óxidos formados producto de la descomposición térmica y los grupos superficiales del carbón activado. En los espectros realizados a los nitratos se apreciaron sus vibraciones bien definidas, y al descomponerlo se notó claramente las bandas correspondientes al óxido formado, a excepción del óxido de potasio que presenta sus bandas son muy cercanas al pico tradicional del KBr.

Para el caso cuando el nitrato de potasio está impregnado al soporte sus bandas son solapadas con las del AC, mientras que con el nitrato de hierro sólo se observa una banda característica del nitrato. Al pretratar los catalizadores no se aprecian bandas correspondientes al óxido formado.

Con respecto a las áreas superficiales, al impregnar el KNO_3 al soporte baja un poco, porque éste se sitúa en los poros del AC, mientras que al impregnar $Fe(NO_3)_3$, a medida que se aumenta la fase activa se incrementa el área superficial, producto de la mayor dispersión en los poros del AC.

Ahora bien, para el caso de los catalizadores mixtos el orden de impregnación se ve favorecido cuando se impregna primero 0,25% en peso de Fe, ya que la masa de nitrato de potasio a impregnar es menor que con el catalizador impregnado en el orden inverso, obteniendo así mayor área superficial. Pero cuando se impregna mayor cantidad de fase activa el comportamiento es inverso, esto puede deberse a que éstas fueron medidas en otro equipo con otras condiciones. Con respecto a los catalizadores soportados

en gamma alúmina el efecto de la calcinación es poca ya que la diferencia en área superficial es sólo el 6%.

Por otro lado, a partir de los valores obtenidos de conversiones de metano como una función del tiempo de reacción se puede concluir que la adición de potasio posteriormente al hierro provoca que la desactivación sea más suave para el catalizador de Fe(5%)-K(1%)/AC. Debido a que el metal está en presencia de un promotor, como lo es el óxido de potasio con fuerte basicidad Lewis [63].

Además se demuestra que el AC empleado como soporte catalítico muestra mejores conversiones que los soportes comúnmente empleados: γ -Al₂O₃ [21], SiO₂ [17] y/o FeO con carbonatos Na₂CO₃/K₂CO₃ [60].

CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Luego del análisis de los resultados, expuesto en el capítulo anterior, se deben resumir los aspectos más resaltantes logrados en esta investigación, así como también, se deben señalar las pautas a seguir para ampliar el estudio de la transformación catalítica del metano.

VI.1 Conclusiones

- Es posible transformar catalíticamente metano en presencia de dióxido de carbono sobre catalizadores de Fe-K/AC, empleando condiciones suaves de reacción.
- Se obtienen mejores resultados con los catalizadores soportados en AC que con los de alúmina. Entre los catalizadores simples el que presenta mayores conversiones de metano es el de Fe(5%)/AC, pero es poco estable. Entre los catalizadores mixtos, el más activo y más estable es el Fe(5%)-K(1%)/AC.
- Los bajos valores de las desviaciones estándar obtenidas en la caracterización en los porcentajes de humedad y análisis gravimétrico de cenizas, indican que las impregnaciones fueron realizadas de forma correcta obteniendo catalizadores homogéneos. Y en algunos catalizadores se observó formación de carbonatos.
- Se pudo distinguir entre las vibraciones atribuidas por el nitrato de potasio y/o hierro, los óxidos formados y los grupos funcionales principalmente básicos del AC, a partir de la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.
- Cuando el nitrato potasio y/o el nitrato de hierro se encuentran impregnados en el AC sus bandas características son solapas con las vibraciones características de los éteres cíclicos del AC, a excepción de una vibración correspondiente al nitrato para el caso del catalizador de hierro y el catalizador mixto.

- Con respecto a las áreas superficiales, al impregnar el KNO_3 al soporte baja un poco, porque éste se sitúa en los poros del AC. Mientras que al impregnar $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a medida que se aumenta la fase activa se incrementa el área superficial.
- Para el caso de los catalizadores mixtos sus áreas superficiales se ven favorecidas dependiendo de la cantidad de fase activa impregnar y el orden de impregnación.

VI.2 Recomendaciones

- Verificar la conversión de CO_2 como la selectividad de los productos (CO y H_2) que se obtienen con los mejores catalizadores.
- Realizar el análisis mediante la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR) a los catalizadores pretratados, con el fin de concretar si el nitrato se reduce a temperaturas inferiores de $550\text{ }^\circ\text{C}$.
- Efectuar la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X a los catalizadores pretratados, con el fin de conocer los grupos funcionales y los estados de oxidación, al estar en contacto el nitrato con la superficie del carbón activado, así como la composición superficial.
- Realizar un estudio completo de áreas superficiales y porosidad a los catalizadores impregnados, pretratados y post-reacción.
- Optimizar las condiciones de reacción a partir de los datos aportados por la presente tesis, variando los siguientes parámetros: temperatura de reacción, masa de catalizador, diámetro del reactor, cambiar el gas de pretratamiento, como por ejemplo hidrógeno, pero de manera controlada para que se gasifique la menor cantidad de carbón posible, entre otras.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Rodriguez, E. Heintz and H. Marsh, Introduction to carbon technologies, Publicaciones de la Universidad de Alicante, España, 1997.
2. P. Harris and S. Duber, Philosophical Magazine Letters, 80, 6 (2000) 381.
3. C. Bansal, J. Donet and F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, Inc. New York, 1998.
4. J. Figueiredo, M. Pereira and J. Orfao, Carbon, 37 (1999) 1379.
5. S. Cerny and Smisek, Active Carbon, Elsevier publishing Company, Ámsterdam, 1967.
6. Encyclopedia of Science and Technology, McGraw Hill, U.S.A, Tomo I, 1960, 78-81.
7. R. Treybal. "Operaciones de Transferencia de Masa", editorial McGraw Hill, 2da. edición, México, 1975, 625-675.
8. Mantell. "Chemical Engineering Series: Adsorption", editorial McGraw Hill, 2da. edición, U.S.A, 1951, 1-43.
9. J. Angenault. "Diccionario Enciclopédico de Química", editorial Continental, 1era. edición, México, 1998.
10. E. Rideal. "Concepts in Catalysis", editorial Academic Press, London, 1988.
11. J. Thomas and W. Thomas. "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", editorial Academic Press, London, 1967.
12. G. Clark. "Enciclopedia de Química", editorial Omega, Barcelona, 1991.
13. X. Verykios, Applied Catalysis A: General, 255 (2003) 101-111.
14. G. Millar, Energy & Fuels, 10 (1996) 896-904.
15. I. Klotz y R. Rosemberg, "Termodinámica Química: Teoría y Métodos Básicos", editorial AC, 1977.
16. L. Apel'baum and I. Bodrov, Kinetics Catalyst, 8 (1967) 326-329.
17. M. Vannice, Journal of Catalysis, 50 (1977) 228-236.

18. T. Sodesawa and A. Dobashi, Reaction Kinetic Catálisis Letters, 12, 1 (1979) 107-111.
19. A. Gadalla and B. Bower, Chemical Engineering Science, 43, 11 (1988) 3049-3062.
20. A. Gadalla and M. Sommer, Chemical Engineering Science, 44, 12 (1989) 2825-2829.
21. S. Ogasawara and O. Tokunaga, Reaction Kinetic Catalysis Letters, 39, 1 (1989) 69-74.
22. G. Solymosi and A. Erdöhelyi, Catalysis Letters, 11 (1991) 149-156.
23. J. Rostrup-Nielsen and B. Hansen, Journal of Catalysis, 144 (1993) 38-49.
24. D. Clarke and I. Suzuki, Journal of Catalysis, 142 (1993) 27.
25. C. Yang-Guang and J. Ren, Catalysis Letters, 29 (1994) 39-48.
26. G. Millar, Energy & Fuels, 10 (1996) 896-904.
27. C. Yang-Guang and O. Yamazaki, Catalysis Letters, 39 (1996) 91-95.
28. a) K. Díaz y V. García. "Transformación Catalítica del Metano en presencia de Dióxido de Carbono sobre catalizadores de Niquel y Calcio soportados en Carbón Activado Merck", pasantía IVIC, 2003.
b) J. Matos, K. Díaz, V. García, T. Cordero y J. Brito. Actos *In extenso*, XIX SICAT, México 2004, p (1391-1396).
29. R. Lukens. "ASTM Standards Wood". Standard Test Method for Particle Size Distribution of granular Activated Carbon. D2862-70. Vol. 30, Easton, 1977.
30. R. Weast. "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 2da. edición, Florida, 1981.
31. J. Matos and J. Laine, Applied Catalysis A: General", 241 (2003) 25-38.
32. R. Storel. "ASTM Standards Wood". Standard Test Method for Moisture Content of Wood. D2016-74. Vol. 0409, Easton, 1986.
33. J. Carberry, "Chemical and Catalytic Reacting", editorial McGraw Hill, New York, 1976.
34. R. Storel. "ASTM Standards Wood". Standard Test Method for Ash in Wood. D1102-84. Vol. 0409, Easton, 1986.

35. J. Robinson y K. Robinson. "Química Analítica Contemporánea", editorial Pearson Educación, México, 2000.
36. T. Gouw, "Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis", Interscience John-Wiley & Sons, Inc., 1972.
37. D. Skoog, F. Holler y T. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental", McGraw Hill, 5ta. edición, Madrid, 2001.
38. G. Horvath and K. Kawazoe. Journal Chemical Engineering Japan. 16, 6 (1938) 470.
39. W. D. Harkins and G. Jura. Journal Chemical Physics, 11 (1943) 431.
40. Storch de García. "Fundamentos de la Cromatografía de Gases", editorial Alambra S.A., 2da. edición, España, 1975.
41. M. Shen and Lo. WJ. Journal of Molecular Spectroscopy, 183, 1 (1997) 119.
42. R. Linker and A. Kenny. Applied Spectroscopy, 58, 5 (2004) 516.
43. L. Wade. "Química Orgánica", editorial Prentice Hall Hispanoamericana S.A., 2da. edición, México, 1993.
44. T. Lermoumi and M. Hafid. Physics and Chemistry of Glass, 43, 3 (2002) 129.
45. S. Xue and W. Ousi-Benomar. Thin Solid Films, 250 (1994) 194.
46. H. Ruan and R. Fost. Spectrochimica Acta Part A, 57 (2001) 2575.
47. E. Fuentes and J. Menéndez. Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 6350.
48. C. Moreno and M. López. Carbon, 38 (2000) 1995.
49. M. Watanabe and Y. Zhu. Journal of Physical Chemistry B, 104, 8 (2000) 1762.
50. A. Kalinkin and A. Politov. Journal of Materials Synthesis and Processing, 10 1 (2002) 61.
51. J. Matos, J. Brito and J. Laine. Applied Catalysis A: General, 152 (1997) 27.
52. T. Brown. "Química. La Ciencia Central", editorial Prentice Hall, 7ma. edición, México, 1998.
53. F. Reinoso and C. Martinez. Catalysis Today, 7 (1990) 287.

54. F. Reinoso. Carbon, 36, 3 (1998) 159.
55. H. Swaan and V. Kroll. Catalysis Today, 21 (1994) 571.
56. T. Osaki and T. Mori. Journal of Catalysis, 204 (2001) 89.
57. M. Hei and H. Chen. Surface Science, 417 (1998) 82.
58. A. Brungs and A. York. Catalysis Letters, 57 (1999) 65.
59. A. Takano and T. Tagawa. Journal of Chemical Engineering of Japan, 27, 6 (1994) 727.
60. G. Nobuyuki and Y. Oku. Solar Energy, 72, 3 (2002) 243.
61. T. Horiuchi and K. Sakuma. Applied Catalysis A: General, 144 (1996) 111.
62. http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/tesis/Ingenie/Paredes_M_L/cap4.htm
63. Y. Hang and E. Ruckenstein. Catalysis Reviews, 44, 3 (2002) 423.

ANEXOS

ANEXO A CÁLCULOS DE LAS FUNCIONES DE ENTALPÍA, ENTROPÍA Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS A PARTIR DE LAS FUNCIONES DE PARTICIÓN

Se calculan para cada componente de la reacción en estudio, es decir, CH₄, CO₂, CO y H₂. [15]

1) Función de Entalpía

$$(H_T^o - H_o^o) = \bar{E}_T + RT \quad (1)$$

siendo

$\bar{E}_T$ = energía interna total (cal/mol)

R = constante de los gases (1,9872 cal/mol K)

T = temperatura (K)

$$\bar{E}_T = \bar{E}_{tras} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vib} \quad (2)$$

siendo

$\bar{E}_{tras}$ = energía traslacional (cal/mol)

$\bar{E}_{rot}$ = energía rotacional (cal/mol)

$\bar{E}_{vib}$ = energía vibracional (cal/mol)

$$\bar{E}_{tras} = \frac{3}{2} R \cdot T \quad (3)$$

$$\bar{E}_{rot} = R \cdot T \quad (\text{Diatómicas y/o poliatómicas lineales}) \quad (4)$$

$$\bar{E}_{rot} = \frac{3}{2} R \cdot T \quad (\text{Poliatómicas No Lineales}) \quad (5)$$

$$\bar{E}_{vib} = \sum_{i=1}^{3 \times 10^6} \frac{R \cdot T \cdot X_i}{(e^{X_i} - 1)} \quad (6)$$

$$X_i = \frac{h \cdot c \nu_i}{K \cdot T}, \text{ siendo} \quad (7)$$

h = constante de Planck (6,6262x10⁻³⁴ J.s)

c = velocidad de la luz (2,997925x10¹⁰ cm/s)

ν_i = frecuencia vibracional (depende del elemento)

K = constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$ J/K)

$\wedge$ = número de átomos (depende de la linealidad o no-linealidad de las especies)

2) Entropía

$$\bar{S}_T = \bar{S}_{tras} + \bar{S}_{rot} + \bar{S}_{vib} \quad (8)$$

siendo

$\bar{S}_{tras}$ = entropía traslacional (cal/mol K)

$\bar{S}_{rot}$ = entropía rotacional (cal/mol K)

$\bar{S}_{vib}$ = energía vibracional (cal/mol K)

$$\bar{S}_{tras} = R \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{Z_{tras}}{\gamma} \right) \right] \quad (9)$$

$$Z_{tras} = \frac{(2\pi mKT)^{3/2} V^o}{h^3 \gamma} \quad (10)$$

siendo

γ = número de Avogadro ($6,02217 \times 10^{23}$ mol⁻¹)

m = masa del elemento (Kg)

V^o = volumen molar (m³/mol)

$$\bar{S}_{rot} = R[1 + \ln(Z_{rot})] \quad (\text{Diatómica y/o Poliatómica Lineal}) \quad (11)$$

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2 IKT}{\sigma h^2}, \text{ siendo} \quad (12)$$

I = momento de inercia (Kg.m²)

σ = número de simetría (adimensional)

$$\bar{S}_{rot} = R \left[\frac{3}{2} + \ln(Z_{rot}) \right] \quad (\text{Poliatómica No Lineal}) \quad (13)$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{(8\pi)^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (KT)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad (14)$$

$$\bar{S}_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3 \times 10^3} \left[\left(\frac{X_i}{e^{X_i} - 1} \right) - \ln(1 - e^{-X_i}) \right] \quad (15)$$

3) Función de Energía Libre de Gibbs

Al dividir esta expresión $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$ entre la T y reordenar, se obtiene la llamada Función de Energía Libre de Gibbs $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$.

A continuación se presentan las contribuciones a la Energía Interna y las Funciones de Entalpía, Entropía y Energía Libre de Gibbs.

Tabla A1. Funciones de Entalpía para el H₂

	H ₂				
T (K)	E _{tras} (cal/mol)	E _{rot} (cal/mol)	E _{vib} (cal/mol)	E _T (cal/mol)	H _T - H ₀ (cal/mol)
298	888,74	592,49	7,383E-06	1.481,23	2.073,7
400	1.192,34	794,89	1,655E-03	1.987,23	2.782,1
600	1.788,51	1.192,34	0,326	2.981,17	4.173,5
800	2.384,68	1.589,78	4,568	3.979,03	5.568,8
823	2.453,68	1.635,79	5,708	4.095,18	5.731,0
1000	2.980,84	1.987,23	22,308	4.990,38	6.977,6
1500	4.471,27	2.980,84	186,889	7.639,00	10.619,8

Tabla A2. Funciones de Entalpía para el CO

T (K)	CO				
	E _{tras} (cal/mol)	E _{rot} (cal/mol)	E _{vib} (cal/mol)	E _T (cal/mol)	H _T - H ₀ (cal/mol)
298	888,74	592,49	0,177	1.481,41	2.073,9
400	1.192,34	794,89	2,545	1.989,78	2.784,7
600	1.788,51	1.192,34	34,426	3.015,27	4.207,6
800	2.384,68	1.589,78	128,181	4.102,64	5.692,4
823	2.453,68	1.635,79	143,380	4.232,85	5.868,6
1000	2.980,84	1.987,23	286,574	5.254,65	7.241,9
1500	4.471,27	2.980,84	885,443	8.337,55	11.318,4

Tabla A3. Funciones de Entalpía para el CO₂

T (K)	CO ₂				
	E _{tras} (cal/mol)	E _{rot} (cal/mol)	E _{vib} (cal/mol)	E _T (cal/mol)	H _T - H ₀ (cal/mol)
298	888,74	592,49	164,936	1646,17	2.238,7
400	1.192,34	794,89	414,379	2.401,61	3.196,5
600	1.788,51	1.192,34	1.154,435	4.135,28	5.327,6
800	2.384,68	1.589,78	2.130,210	6.104,67	7.694,5
823	2.453,68	1.635,79	2.254,667	6.344,14	7.979,9
1000	2.980,84	1.987,23	3.266,786	8.234,86	10.222,1
1500	4.471,27	2.980,84	6.524,052	13.976,16	16.957,0

Tabla A4. Funciones de Entalpía para el CH₄

T (K)	CH ₄				
	E _{tras} (cal/mol)	E _{rot} (cal/mol)	E _{vib} (cal/mol)	E _T (cal/mol)	H _T - H ₀ (cal/mol)
298	888,74	888,74	24,302	1.801,78	2.394,3
400	1.192,34	1.192,34	132,372	2.517,05	3.311,9
600	1.788,51	1.788,51	755,217	4.332,23	5.524,6
800	2.384,68	2.384,68	1.953,830	6.723,18	8.313,0
823	2.453,68	2.453,68	2.126,401	7.033,77	8.669,6
1000	2.980,84	2.980,84	3.645,005	9.606,69	11.593,9
1500	4.471,27	4.471,27	9.376,664	18.319,20	21.300,0

Tabla A5. Funciones de Entropía para el H_2

T (K)	H_2					
	z_{tras}/L	z_{rot}	S_{tras} (cal/Kmol)	S_{rot} (cal/Kmol)	S_{vib} (cal/Kmol)	S_T (cal/Kmol)
298	112.501,61	1,699	28,081	3,040	2,593E-08	31,12
400	234.542,56	2,279	29,541	3,624	4,399E-06	33,17
600	646.323,30	3,419	31,555	4,430	5,941E-04	35,99
800	1.326.773,08	4,559	32,985	5,002	6,430E-03	37,99
823	1.424.849,98	4,690	33,126	5,059	7,835E-03	38,19
1000	2.317.777,19	5,698	34,093	5,445	2,582E-02	39,56
1500	6.387.042,88	8,547	36,108	6,251	1,539E-01	42,51

Tabla A6. Funciones de Entropía para el CO

T (K)	CO					
	z_{tras}/L	z_{rot}	S_{tras} (cal/Kmol)	S_{rot} (cal/Kmol)	S_{vib} (cal/Kmol)	S_T (cal/Kmol)
298	5.826.728,34	107,189	35,925	11,277	6,515E-04	47,20
400	12.147.522,56	143,806	37,385	11,861	7,179E-03	49,25
600	33.474.635,90	215,708	39,399	12,666	6,839E-02	52,13
800	68.716.764,62	287,611	40,829	13,238	2,009E-01	54,27
823	73.796.402,74	295,934	40,970	13,295	2,196E-01	54,48
1000	120.043.247,56	359,514	41,937	13,682	3,764E-01	56,00
1500	330.800.291,55	539,271	43,952	14,487	8,556E-01	59,29

Tabla A7. Funciones de Entropía para el CO_2

T (K)	CO_2					
	z_{tras}/L	z_{rot}	S_{tras} (cal/Kmol)	S_{rot} (cal/Kmol)	S_{vib} (cal/Kmol)	S_T (cal/Kmol)
298	11.475.421,02	265,271	37,272	13,077	0,718	51,07
400	23.923.877,63	355,889	38,732	13,661	1,431	53,82
600	65.926.454,47	533,834	40,746	14,467	2,911	58,12
800	135.333.888,84	711,778	42,175	15,039	4,308	61,52
823	145.337.956,75	732,375	42,317	15,096	4,462	61,87
1000	236.418.574,29	889,723	43,284	15,482	5,574	64,34
1500	651.492.981,83	1334,585	45,298	16,288	8,203	69,79

Tabla A8. Funciones de Entropía para el CH₄

T (K)	CH ₄					
	z_{tras}/L	z_{rot}	S_{tras} (cal/Kmol)	S_{rot} (cal/Kmol)	S_{vib} (cal/Kmol)	S_T (cal/Kmol)
298	2.525.642,69	36,277	34,264	10,117	0,094	44,48
400	5.265.442,24	56,373	35,724	10,993	0,398	47,11
600	14.509.852,60	103,564	37,738	12,202	1,620	51,56
800	29.785.839,31	159,447	39,167	13,059	3,325	55,55
823	31.987.649,67	166,418	39,309	13,144	3,538	55,99
1000	52.033.719,89	222,835	40,276	13,725	5,203	59,20
1500	143.388.071,04	409,373	42,290	14,933	9,803	67,03

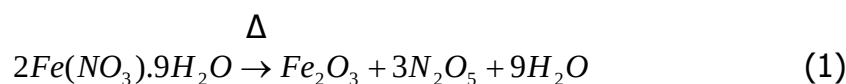
Tabla A9. Funciones de Energía Libre para el H₂, CO, CO₂ y CH₄ y cambio de Energía Libre para la reacción de Reformación de CH₄ con CO₂

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
T (K)	(G _T - H ₀)/T (cal/Kmol)				ΔrG _T (cal)
298	-24,17	-40,25	-43,56	-36,44	40.978,87
400	-26,21	-42,29	-45,83	-38,83	34.601,00
600	-29,03	-45,12	-49,25	-42,35	21.511,69
800	-31,03	-47,15	-51,90	-45,16	8.093,20
823	-31,23	-47,36	-52,18	-45,46	6.531,32
1000	-32,59	-48,75	-54,12	-47,61	-5.417,09
1500	-35,43	-51,75	-58,48	-52,83	-39.042,72

ANEXO B CÁLCULOS PREVIOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1) Ejemplo de cálculo para la Impregnación de Hierro (5%) primero y luego Potasio (1%), en 10 g de AC_{Merck}

Para el porcentaje estipulado como fase activa, se efectuaron los siguientes cálculos para los óxidos (de Hierro y de Potasio), considerando las siguientes reacciones:



Datos requeridos:

$$PM_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 403,88 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Fe_2O_3} = 159,7 \text{ g/mol}$$

$$PM_{K(NO_3)} = 101,11 \text{ g/mol}$$

$$PM_{K_2O} = 94,20 \text{ g/mol}$$

Impregnación de Hierro

$$\%P_{ox} = \frac{m_{ox}}{m_{total}} 100\% \quad (3)$$

siendo

$\%P_{ox}$ = porcentaje en peso del componente (%)

m_{ox} = masa del componente (g)

m_{total} = masa total del catalizador (g)

$$\text{como } m_{total} = m_{ox} + m_{AC} \quad (4)$$

siendo m_{AC} = masa del carbón activado (g)

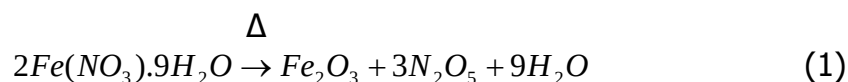
sustituyendo en la ecuación anterior queda:

$$\%P_{ox} = \frac{m_{ox}}{m_{ox} + m_{AC}} 100\% \quad \text{despejando } m_{ox}$$

$$\frac{\%P_{ox}}{100\%} (m_{ox} + m_{AC}) = m_{ox} \quad \Rightarrow \quad \frac{\%P_{ox}}{100\%} (m_{AC}) = m_{ox} \left(1 - \frac{\%P_{ox}}{100\%} \right)$$

$$m_{ox} = \frac{m_{AC} \cdot \%P_{ox}}{100\% \left(1 - \frac{\%P_{ox}}{100\%}\right)} \quad (5) \Rightarrow m_{Fe_2O_3} = \frac{5\% \cdot 10g}{100\% \left(1 - \frac{5\%}{100\%}\right)} = 0,5263g$$

A partir de la descomposición térmica de la sal en óxidos:



se obtiene la siguiente relación:

$$m_{sal} = m_{ox} \cdot \frac{PM_{sal}}{PM_{ox}} \cdot \frac{2}{1} \Rightarrow m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = \frac{m_{Fe_2O_3} \cdot PM_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \cdot 2}{PM_{Fe_2O_3}}$$

$$m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = \frac{0,5263g \cdot 403,88g/mol \cdot 2}{159,70g/mol} = 2,6620g$$

Impregnación de Potasio

Utilizando la ecuación (6) y sustituyéndola en la ecuación (1), queda:

$$m_{total} = m_{ox} + m_{AC} + m_{Fe_2O_3} \quad (6)$$

sustituyendo

$$\%P_{ox} = \frac{m_{ox}}{m_{ox} + m_{AC} + m_{Fe_2O_3}} \cdot 100\% \quad \text{despejando } m_{ox}$$

$$\frac{\%P_{ox}}{100\%} (m_{ox} + m_{AC} + m_{Fe_2O_3}) = m_{ox}$$

$$\Rightarrow \frac{\%P_{ox}}{100\%} (m_{AC} + m_{Fe_2O_3}) = m_{ox} \left(1 - \frac{\%P_{ox}}{100\%}\right)$$

$$m_{ox} = \frac{(m_{AC} + m_{Fe_2O_3}) \%P_{ox}}{100\% \left(1 - \frac{\%P_{ox}}{100\%}\right)} \quad (7)$$

$$\Rightarrow m_{K_2O} = \frac{(10g + 0,5263g) \cdot 1\%}{100\% \left(1 - \frac{1\%}{100\%}\right)} = 0,1063g$$

A partir de la descomposición térmica de la sal:



se obtiene la siguiente relación:

$$m_{\text{sal}} = m_{\text{ox}} \cdot \frac{PM_{\text{sal}}}{PM_{\text{ox}}} \cdot \frac{2}{1} \Rightarrow m_{\text{KNO}_3} = \frac{m_{\text{K}_2\text{O}} \cdot PM_{\text{KNO}_3} \cdot 2}{PM_{\text{K}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{KNO}_3} = \frac{0,1063\text{g} \cdot 101,11\text{g} \cdot 2}{94,20\text{g/mol}} = 0,2282\text{g}$$

2) *Cantidades de Nitrato de Hierro nona-Hidratado y de Nitrato de Potasio para la preparación de los catalizadores*

Tabla B1. Cálculos Teóricos del Nitrato de Hierro y/o Nitrato de Potasio a impregnar para obtener la composición nominal de los catalizadores

Catalizador	Masa de Nitrato de Hierro nona-Hidratado (g)	Masa de Nitrato de Potasio (g)	Masa de Carbón Activado (g)
<i>K (1%)/ AC</i>	-	0,2168	10
<i>Fe (0,25%)/ AC</i>	0,1270	-	10
<i>Fe (5%)/ AC</i>	2,6620	-	10
<i>K (1%)-Fe (0,25)/ AC</i>	0,1280	0,2168	10
<i>K (1%)-Fe (5%)/ AC</i>	2,6888	0,2168	10
<i>Fe (0,25)-K (1%)/ AC</i>	0,1270	0,0539	10
<i>Fe (5%)-K (1%)/ AC</i>	2,6620	0,2282	10

ANEXO C *CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD*

Ejemplo de cálculo para la obtención del Porcentaje de Humedad para cada catalizador.

$$\%Humedad = \frac{(m_{inicial} - m_{sec\ a})}{m_{sec\ a}} 100\% \quad (1)$$

siendo

$m_{inicial}$ = peso inicial del catalizador (g)

$m_{sec\ a}$ = peso final del catalizador post-humedad (g)

$\%Humedad$ = porcentaje de Humedad del catalizador (%)

ANEXO D *CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE CENIZAS POR ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO*

Ejemplo de cálculo para la obtención del Porcentaje de Cenizas para cada catalizador.

$$\%Cenizas = \frac{(m_{sec\ a} - m_{cenizas})}{m_{sec\ a}} 100\% \quad (1)$$

siendo

$m_{sec\ a}$ = peso final del catalizador post-humedad (g)

$m_{cenizas}$ = peso final del catalizador post-cenizas (g)

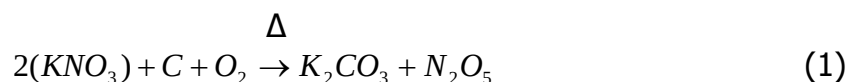
$\%Cenizas$ = porcentaje de Cenizas del catalizador (%)

ANEXO E *CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE CARBONATO DE POTASIO QUE SE OBTIENE IMPREGNANDO LA MISMA CANTIDAD DE NITRATO DE POTASIO*

A continuación se muestra el porcentaje resultante del análisis gravimétrico de cenizas cuando se forma Carbonato de Potasio en vez de Óxido de Potasio.

1) Ejemplo de cálculo para el catalizador K(1%)/AC, en 10 g de AC_{Merck}

Para el porcentaje estipulado, se efectuaron los siguientes cálculos para el carbonato (de Potasio), considerando la siguiente reacción:



Datos requeridos:

$$m_{KNO_3} = 0,2168 \text{ g}$$

$$PM_{K(NO_3)} = 101,11 \text{ g/mol}$$

$$PM_{K_2CO_3} = 138,21 \text{ g/mol}$$

Se sustituye m_{KNO_3} en la ecuación (2)

$$m_{K_2CO_3} = \frac{m_{KNO_3} \cdot PM_{K_2CO_3}}{2 \cdot PM_{KNO_3}} \quad (2)$$

luego, se calcula el porcentaje de cenizas con las ecuaciones (3) y (4)

$$\%Cenizas_{K_2CO_3} = \frac{m_{K_2CO_3}}{m_{K_2CO_3} + m_{AC}} \cdot 100\% \quad (3)$$

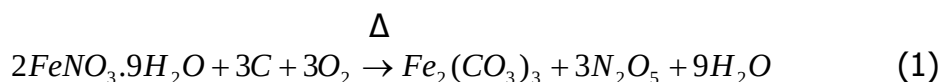
$$\%Cenizas_{K(1\%)/AC} = \%Cenizas_{K_2CO_3} + \%Cenizas_{AC} \quad (4)$$

ANEXO F CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE CARBONATO DE HIERRO QUE SE OBTIENE IMPREGNANDO LA MISMA CANTIDAD DE NITRATO DE HIERRO

A continuación se muestra el porcentaje resultante del análisis gravimétrico de cenizas cuando se forma Carbonato de Hierro en vez de Óxido de Hierro.

1) Ejemplo de cálculo para el catalizador $Fe(0,25\%)/AC$, en 10 g de AC_{Merck}

Para el porcentaje estipulado, se efectuaron los siguientes cálculos para el carbonato (de Hierro), considerando la siguiente reacción:



Datos requeridos:

$$m_{Fe(NO_3)_3} = 0,1270 \text{ g}$$

$$PM_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = 403,88 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Fe_2(CO_3)_3} = 291,73 \text{ g/mol}$$

Se sustituye $m_{Fe(NO_3)_3}$ en la ecuación (2)

$$m_{Fe_2(CO_3)_3} = \frac{m_{Fe(NO_3)_3} \cdot PM_{Fe_2(CO_3)_3}}{2 \cdot PM_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}} \quad (2)$$

luego, se calcula el porcentaje de cenizas con las ecuaciones (3) y (4)

$$\%Cenizas_{Fe_2(CO_3)_3} = \frac{m_{Fe_2(CO_3)_3}}{m_{Fe_2(CO_3)_3} + m_{AC}} 100\% \quad (3)$$

$$\%Cenizas_{Fe(0,25\%)/AC} = \%Cenizas_{Fe_2(CO_3)_3} + \%Cenizas_{AC} \quad (4)$$

ANEXO G *CÁLCULO DE LAS CENIZAS A PARTIR DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA*

1) Ejemplo de cálculo para las cenizas del catalizador K(1%)/AC.

Se calcula el porcentaje de cenizas con las ecuaciones (1) y (2)

$$\%Cenizas_{REAL} = \frac{E \cdot F}{F} \quad (1)$$

siendo

$\%Cenizas_{REAL}$ = porcentaje de cenizas reales de potasio como óxido básico (%)

E = porcentaje de cenizas calculado por Análisis Gravimétrico del elemento(%)

F = porcentaje de cada elemento en la muestra (%)

$$F = \frac{C \cdot V}{m} 100\% \quad (2)$$

siendo

C = concentración del elemento en la muestra (mg/l)

V = volumen de la solución (l)

m = masa de las cenizas empleada para el análisis (mg)



Centro de Química:
Laboratorio de Química Analítica

Altos de Pipe, 11 de agosto de 2004.

INFORME DE ANÁLISIS

SOLICITANTE: Dr. Juan Matos, Lab FisQuim de Superficies
IDENTIFICACIÓN : Nueve (9) muestras líquidas
ESTUDIOS REALIZADOS: Análisis cuantitativo de Hierro y Potasio
PROCEDIMIENTO: Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma
RESULTADOS:

Muestra	mg/L Fe	mg/L K
Blanco8	8	9
Blanco9	14	12
10	-	479
11	119	-
12	156	-
13	114	398
14	223	214
15	481	85
16	198	36

Desviación 1 %


 Eunice Mercado
 Profesional Encargado del Análisis


 Dra. Zulay A. de Benzo
 Jefe del lab. de Química Analítica

NOTA: TODO ANÁLISIS EFECTUADO EN ESTE LABORATORIO, DE SER PUBLICADO EN REVISTAS, TESIS, INFORMES, ETC. DEBERÁ INCLUIR EN LOS AGRADECIMIENTOS EL SIGUIENTE TEXTO: "LABORATORIO NACIONAL DE ANÁLISIS QUÍMICO, PROYECTO N° LAB. 1998003690", Y EN CUANTO SE PUBLIQUE DICHO TRABAJO, ENVIAR A NUESTRO LABORATORIO COPIA DE LA PORTADA Y DE LA PAGINA DE AGRADECIMIENTO

ANEXO H CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN DE METANO EN LAS PRUEBAS CATALÍTICAS

Hay que resaltar, que para el cálculo de las conversiones de metano, se empleó como área cromatográfica consideradas como blanco de reacción el paso de CH_4 más CO_2 con el reactor. Es importante mencionar que al pasar sólo CH_4 con el reactor al área es mayor que al pasar CH_4 más CO_2 , éste efecto se debe a que el CO_2 está diluyendo al CH_4 , motivo por el cual el número de moles de CH_4 es menor y se debe considerar la influencia del CO_2 en los valores reportados.

En primer lugar, se muestran los valores reproducidos de las áreas cromatográficas consideradas como blanco tomadas cada día que se realizaba la reacción, se van a tomar en cuenta 10 mediciones.

Tabla H1. Mediciones de Área Cromatográfica del Blanco

Muestras	Área Cromatográfica del Blanco
1	741758314
2	717200813
3	790618230
4	830556233
5	797998562
6	739939608
7	766315815
8	775589120
9	784511230
10	749253659
Promedio	769374158
Desviación^(a)	33411480
%Error^(b)	4,34

^(a) desviación estándar.

^(b) porcentaje de error absoluto.

A continuación se presenta el cálculo realizado para la obtención de la conversión de CH₄.

2) Ejemplo de cálculo para la obtención de la Conversión de Metano.

$$\%Conversion_{CH_4} = \frac{(A_o - A_r)}{A_o} 100 \% \quad (1)$$

siendo

A_o = área cromatográfica al pasar CH₄ más CO₂ en t = 0 con el reactor (blanco)

A_r = área cromatográfica al pasar CH₄ más CO₂ como función del tiempo

$\%Conversion_{CH_4}$ = porcentaje de Conversión de CH₄ en presencia de CO₂(%)

A continuación se resumen en tablas las pruebas catalíticas realizadas al soporte catalítico y para cada catalizador preparado.

Tabla H2. Conversión de Metano empleando el Carbón Activado

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	1,22	1,24	1,23	0,01	1,15
15	1,56	1,55	1,56	0,01	0,45
28	2,06	2,00	2,03	0,04	2,09
41	2,40	2,55	2,48	0,11	4,29
54	2,87	2,90	2,89	0,02	0,74
67	1,97	1,94	1,96	0,02	1,09
81	1,19	1,26	1,23	0,05	4,04
94	2,44	2,47	2,46	0,02	0,86
107	2,30	2,33	2,32	0,02	0,92
120	2,05	2,07	2,06	0,01	0,69

^(a) desviación estándar.

^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H3. Conversión de Metano empleando el catalizador K(1%)/AC

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)			Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida	3ra Corrida			
2	31,89	22,48	25,83	24,15	2,37	9,82
15	12,18	16,04	14,26	15,15	1,26	8,29
28	23,18	20,02	23,15	21,59	2,21	10,25
41	28,09	26,71	25,05	25,88	1,18	4,55
54	36,17	38,99	40,16	39,58	0,83	2,09
67	52,10	54,12	57,23	55,68	2,20	3,95
81	34,57	32,15	33,76	32,96	1,14	3,45
94	28,10	26,98	30,56	28,77	2,53	8,80
107	44,29	46,12	48,89	47,51	1,96	4,12
120	22,08	22,13	22,36	22,25	0,16	0,73

Nota: se tomaron las dos últimas corridas para el cálculo del promedio.

^(a) desviación estándar entre las dos últimas corridas.

^(b) porcentaje de error absoluto entre las dos últimas corridas.

Tabla H4. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(0,25%)/AC

	Conversión de Metano (%)				
Tiempo (min)	1era Corrida	2da Corrida	Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
2	30,38	29,78	30,08	0,43	1,41
15	25,80	23,24	24,52	1,82	7,40
28	19,45	17,54	18,50	1,35	7,30
41	16,23	17,43	16,83	0,85	5,04
54	26,72	29,02	27,87	1,63	5,84
67	36,74	40,95	38,85	2,98	7,66
81	57,86	59,67	58,77	1,28	2,18
94	24,12	26,45	25,29	1,65	6,52
107	41,08	39,22	40,15	1,32	3,28
120	38,56	39,50	39,03	0,66	1,70

^(a) desviación estándar.

^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H5. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(5%)/AC

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	31,34	32,42	31,88	0,76	2,40
15	25,80	25,72	25,76	0,06	0,23
28	21,25	19,31	20,28	1,37	6,77
41	47,25	45,67	46,46	1,12	2,40
54	33,72	33,09	33,41	0,45	1,33
67	45,21	46,52	45,87	0,93	2,02
81	65,89	64,04	64,97	1,31	2,01
94	8,62	9,13	8,88	0,36	4,06
107	25,18	25,19	25,19	0,01	0,03
120	54,89	56,68	55,79	1,27	2,27

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H6. Conversión de Metano empleando el catalizador K(1%)-Fe(0,25%)/AC

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	72,70	71,98	72,34	0,51	0,71
15	20,47	22,94	21,71	1,75	8,06
28	22,47	21,99	22,23	0,34	1,52
41	20,47	19,66	20,07	0,57	2,85
54	17,74	16,78	17,26	0,68	3,92
67	26,52	27,25	26,88	0,52	1,92
81	14,85	13,67	14,26	0,84	5,87
94	10,21	9,80	10,01	0,29	2,88
107	0,12	0,12	0,12	0,00	2,81
120	15,95	17,30	16,63	0,96	5,76

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H7. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(0,25%)-K(1%)/AC

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	44,04	43,60	43,82	0,31	0,71
15	14,16	13,22	13,69	0,66	4,86
28	24,56	26,72	25,64	1,53	5,96
41	27,25	26,13	26,69	0,79	2,97
54	3,29	3,04	3,17	0,18	5,59
67	23,48	21,74	22,61	1,23	5,44
81	43,23	45,81	44,52	1,82	4,10
94	42,15	45,98	44,07	2,71	6,15
107	22,12	23,91	23,01	1,26	5,49
120	25,45	26,38	25,91	0,66	2,54

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H8. Conversión de Metano empleando el catalizador K(1%)-Fe(5%)/AC

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	0,17	0,20	0,18	0,02	8,30
15	4,92	5,36	5,14	0,31	6,05
28	5,72	5,41	5,57	0,22	3,91
41	12,25	12,18	12,22	0,05	0,38
54	6,84	6,80	6,82	0,03	0,41
67	4,15	4,00	4,08	0,10	2,54
81	1,38	1,25	1,32	0,09	6,99
94	16,56	15,95	16,25	0,43	2,67
107	32,65	36,14	34,39	2,47	7,17
120	25,23	26,38	25,80	0,81	3,15

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H9. Conversión de Metano empleando el catalizador Fe(5%)-K(1%)/AC

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	34,69	36,42	35,56	1,22	3,44
15	34,13	34,01	34,07	0,08	0,25
28	20,47	18,41	19,44	1,46	7,50
41	18,22	16,73	17,48	1,05	6,02
54	47,12	45,86	46,49	0,89	1,92
67	37,56	39,86	38,71	1,63	4,20
81	34,35	32,89	33,62	1,04	3,08
94	48,29	48,98	48,64	0,49	1,01
107	10,09	10,22	10,16	0,09	0,91
120	26,95	25,41	26,18	1,09	4,15

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.Tabla H10. Conversión de Metano empleando Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ sin calcinar

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	31,21	32,16	31,68	0,67	2,12
15	27,09	30,51	28,80	2,42	8,39
28	0,12	0,11	0,12	0,01	4,88
41	18,06	19,24	18,65	0,84	4,49
54	32,34	30,98	31,66	0,96	3,04
67	25,15	26,06	25,60	0,64	2,50
81	25,95	26,84	26,40	0,63	2,39
94	27,56	29,07	28,31	1,07	3,77
107	30,95	29,32	30,14	1,15	3,82
120	28,16	32,11	30,14	2,80	9,28

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.

Tabla H11. Conversión de Metano empleando Fe(5%)/ γ -Al₂O₃ calcinada

Tiempo (min)	Conversión de Metano (%)		Promedio	Desviación ^(a)	%E ^(b)
	1era Corrida	2da Corrida			
2	23,29	21,44	22,36	1,31	5,86
15	19,91	18,84	19,37	0,76	3,90
28	17,96	19,86	18,91	1,35	7,12
41	18,09	16,24	17,17	1,31	7,62
54	6,71	7,23	6,97	0,37	5,28
67	20,85	21,45	21,15	0,42	2,00
81	21,71	23,03	22,37	0,93	4,16
94	12,42	13,23	12,83	0,57	4,44
107	15,50	14,35	14,93	0,81	5,45
120	13,98	14,18	14,08	0,14	1,02

^(a) desviación estándar.^(b) porcentaje de error absoluto.

ANEXO I CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS PARA LA REACCIÓN REVERSA DE BOUDART

La reacción que involucra este proceso es la siguiente:



Se procede a calcular los valores de ΔG_T° a diferentes temperaturas. Para ello se emplearon las siguientes ecuaciones:

Energía Libre de Gibbs

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + T \sum \nu_i ((G_T^\circ - H_O^\circ)/T)_p - T \sum \nu_i ((G_T^\circ - H_O^\circ)/T)_R \quad (2)$$

siendo

ΔH_{298}° = entalpía de formación a 298 K (cal)

ν_i = coeficiente estequiométrico (mol)

$(G_T^\circ - H_O^\circ)/T$ = función de energía libre (cal/mol)

ΔG_T° = energía libre total de reacción (cal)

Nota: los valores de las funciones de entropía se encuentran reportados en la bibliografía [15].

A continuación se muestra en la Tabla 1 la propiedad calculada para la reacción (1).

Tabla I1. Energía Libre de Gibas en función de la Temperatura para la Reacción Reversa de Boudart ($\Delta H^{\circ}_{298} = 39.565 \text{ cal}$)

T (K)	ArGT (cal)
298,15	28644,42
400	24311,60
600	15727,60
800	6753,00
1000	-1275,00
1500	-22034,00

Realizando una gráfica y un ajuste lineal a estos resultados podemos conseguir el punto de corte con le eje x, por tanto la temperatura a la cual esta reacción se hace espontánea, tal como se muestra en la Fig I1.

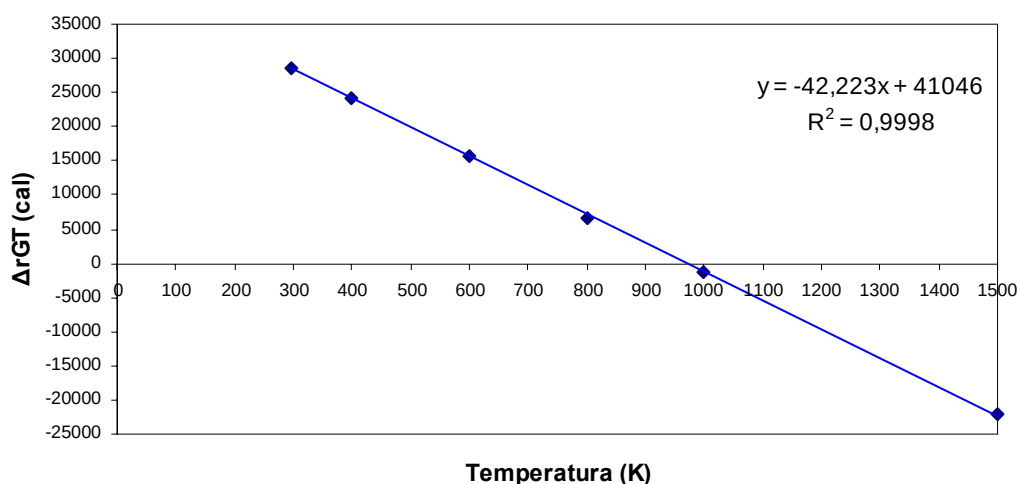


Fig I1. Cambios de Energía Libre de Gibas para la Reacción Reversa de Boudart

Entonces la ecuación lineal quedaría $\Delta_r G_T = -42,223T + 41046$, despejando del ajuste lineal y evaluando cuando $\Delta_r G_T$ es igual a cero, nos queda

$$T = \frac{41046}{42,223} = 972,12K = 700^{\circ}C$$