

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DE NÍQUEL: APLICACIÓN
AL REFORMADO DE METANO”**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Francis
Andreina Aliendres Gómez,
para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Febrero de 2012

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**“DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DE NÍQUEL: APLICACIÓN
AL REFORMADO DE METANO”**

Presentado por la Bachiller:

Francis A. Aliendres G.

Tutores:

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser

Dra. Eglé Pietri de García

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Francis
Andreina Aliendres Gómez,
para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Febrero de 2012

Yo Profesora Mireya Rincón de Goldwasser, Investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Eglé Pietri de García investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, la presente el Trabajo Especial de Grado, titulado:

“DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DE NÍQUEL: APLICACIÓN AL REFORMADO DE METANO”

Ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser

(Director)

Dra. Eglé Pietri de García

(Director)

Yo Profesora Mireya Rincón de Goldwasser, Investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Eglé Pietri de García investigadora del Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DE NÍQUEL: APLICACIÓN AL REFORMADO DE METANO”

Que presenta la Br. Francis Andreina Aliendres Gómez, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio 152 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2012 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Febrero de 2012

Prof. Egle Pietri de García

(Directora)

Prof. Mireya Rincón de Goldwasser

(Directora)

Prof. Virginia Sazo

(Jurado)

Prof. Pedro Sojo

(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Nunca he sido una persona muy religiosa, pero considero que es en este momento y no precisamente en aquellos que son adversos, en los que mi aspecto creyente aflora, y lo hace para agradecer a Dios por mantenerme saludable y por haberme dado la fuerza suficiente para llegar hasta este inicio, sin mencionar mi profundo agradecimiento por haberme dado unos padres tan defectuosamente maravillosos (no los querría de otra forma) quienes no solo me preparan para cumplir todas mis metas sino que me acompañan durante todo el proceso. Gracias padres por su apoyo incondicional y sepan que este trabajo de grado no es más que un homenaje a ese ilógico amor que ustedes me profesan, muchísimas gracias.

A mis hermanos Jorge y Edgar, quienes sufrieron esta carrera y este Trabajo Especial de Grado como si fuese suyos, que sin importarles mucho se desvelaron y hasta planificaron como ayudarme, los adoro y saben que se pueden tomar todo el crédito que deseen en la realización de este trabajo; y muchas gracias a aquellas personas, que han sido mis amigos, mis enemigos, mis psicólogos, mis hermanos, mis niños, mis padres, mis cómplices, mis amores platónicos, a estos seres increíbles en mi vida que no puedo dejar de mencionar, José Félix Espinoza, Johanny López, Nurys Morin, Yelitza Arroyo, Maximiliano Provenzano, Kamal Nasser, Andrés Moreno, Rafael Campos, Jeanleigh Fernández y Victoria Díaz... Seguramente, estoy dejando nombres por fuera pero sepan que esto se puede volver a imprimir e incluir sus nombre jeje...

Una gran gesto de agradecimiento por la elaboración de este Trabajo Especial de Grado va dirigido a las "Mujeres de Catálisis de la UCV" las Profesoras Mireya de

Goldwasser, Eglé Pietri de García, Josefina Scott, Virginia Sazo, Mónica Bartolini, Jhoana Molina, Clarimar Camacho, y a las Licenciadas Anyiaura La Cruz y Jenny De Sousa, quienes no solo son una columna vertebral de la institución, sino una espalda glamorosa con forma de guitarra, les agradezco por enseñarme, considero yo, el aprendizaje más valioso que he tenido hasta ahora, el de cómo se puede ser una mujer trabajadora, emprendedora, sin complejos, sin miedos y sin perder todo aquello que nos define, de cómo se hace ciencia en este país y se deja su nombre en alto, muchísimas gracias, para mí fue un verdadero honor trabajar con ustedes...

A mi Universidad Central de Venezuela, gracias, que aunque cada año que pasa pareciera que la vencen las sombras, resurge nuevamente del trabajo de algún tesista y su espíritu se mantiene en alto por siempre.

Este trabajo no habría sido posible de lograr sin la presencia de aquellos que están detrás de cada cifra reportada en éste escrito, debo agradecer al Profesor Gustavo Pérez del Centro de Química Analítica; Profesor Santiago Marrero del laboratorio de Rayos X; Doménico Venuti del laboratorio de Catálisis Homogénea; Pedro Pérez, Juan Álvarez y Ciro Damato del laboratorio 152 de Catálisis Heterogénea, por su gran aporte a la obtención de todos los análisis involucrados.

Muchísimas Gracias...

RESUMEN

En el presente Trabajo Especial de Grado se estudió la reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono empleando una serie de catalizadores soportados en óxido de magnesio, obtenidos a partir una sal aniónica de este metal y de complejos organometálicos de níquel.

Con la finalidad de optimizar la actividad catalítica y disminuir la formación de carbón, se sintetizó una serie de catalizadores con diferentes contenidos de Ni utilizando la sal aniónica nitrato de níquel II hexahidratado y determinar así la mejor relación másica “carga/soporte”.

El estudio del efecto del precursor de Ni se llevó a cabo utilizando los complejos organometálicos: nitrato de tris(etilendiamina)níquel II y dimetilglioximato de níquel soportados sobre MgO.

Los sólidos sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas fisicoquímicas de Espectroscopía de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X (DRX), Área Específica B.E.T., Reducción a Temperatura Programada (RTP) y Análisis Termogravimétrico (ATG).

Las pruebas catalíticas se realizaron en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica utilizando un reactor de cuarzo. Los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos con un catalizador comercial.

Bajo las condiciones de reacción estudiadas se observó que la mejor relación másica “carga/soporte” que optimiza la actividad catalítica, estabiliza al catalizador y mantiene una baja deposición de carbón es aquella con un contenido de 8% en níquel. Esta relación se utilizó para los sólidos preparados a partir de los complejos

organometálicos. Los resultados obtenidos para estos sólidos demuestran que el catalizador obtenido con la sal aniónica produce un rendimiento catalítico similar al obtenido con el complejo dimetilglioximato de níquel II.

Cuando los parámetros de reacción se modificaron para trabajar en condiciones aun más alejadas del estado de equilibrio, los resultados obtenidos permitieron distinguir que el catalizador con mejor desempeño catalítico era el sintetizado a partir de la sal nitrato de níquel II hexahidratado.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN.....	1
----------------------	---

CAPÍTULO II

II. REVISION BIBLIOGRAFICA	3
----------------------------------	---

II.1 Gas Natural	3
------------------------	---

II.1.1 Reseña Histórica	4
-------------------------------	---

II.1.2 Características y Composición del Gas Natural	6
--	---

II.1.3 Clasificación de los Yacimientos de Gas.....	7
---	---

II.1.4 Clasificación del Gas Natural de acuerdo su Composición	10
--	----

II.1.5 Reservas de gas natural a nivel mundial.....	11
---	----

II.1.6 Venezuela y el Gas Natural	13
---	----

II.1.7 Usos del Gas Natural.....	14
----------------------------------	----

II.2 Procesos Usados para la Conversión de Metano	17
---	----

II.2.1 Conversión Térmica.....	19
--------------------------------	----

II.2.2 Conversión Directa	19
---------------------------------	----

II.2.3 Conversión Indirecta	20
-----------------------------------	----

II.2.3.1 Oxidación Parcial No Catalítica del Metano (OPM -NC)	21
---	----

II.2.3.2 Oxidación Parcial Catalítica de Metano (OPM	22
--	----

II.2.3.3 Reformado Autotérmico de Metano (RAM).....	23
---	----

II.2.3.4	Reformado Combinado de Metano (RCM).....	24
II.2.4	Reformado de Metano con Dióxido de Carbono	25
II.2.4.1	Cinética de reacción en el Reformado de Metano con Dióxido de Carbono	27
II.2.4.2	Reacciones Secundarias Involucradas en la Reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono	28
II.2.5	Factores que afectan el proceso de Reformado de Metano	33
II.3	Catalizador nanoestructurado soportado	36
II.4	Nanopartículas.....	41
II.4.1	Nanopartículas Metálicas.....	41
II.4.2	Síntesis de Nanopartículas.	42
II.4.3	Método de impregnación con Sales Metálicas	43
II.4.4	Catálisis con Nanopartículas Metálicas.....	43
CAPÍTULO III		
III.	OBJETIVOS.....	45
III.1	Objetivo General	45
III.2	Objetivos Específicos	45
CAPÍTULO IV		
IV.	Parte Experimental	46
IV.1	Síntesis de los precursores catalíticos	46
IV.1.2	Preparación de los sólidos nanoestructurados soportados	46
IV.2	Pruebas Catalíticas	50
IV.2.1	Unidad de reacción para el Reformado de Metano con dióxido de carbono	50

IV.3	Caracterización de los catalizadores	55
IV.3.1	Análisis Químico	55
IV.3.2	Área específica B.E.T	56
IV.3.3	Reducción a temperatura programada (RTP)	58
IV.3.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	59
IV.3.4.1	Determinación de la Cantidad de Carbón de los Catalizadores Después de Reacción	60
IV.3.5	Difracción de Rayos X (DRX)	62

CAPÍTULO V

V.	Resultados y Discusión	63
V.1	Caracterización de los precursores catalíticos	63
V.1.1	Espectroscopía UV-Visible.....	63
V.1.2	Análisis Químico	65
V.1.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	66
V.1.3.1	DRX de los Precursores Catalíticos Calcinados	66
V.1.3.2	DRX de los Precursores Catalíticos Reducidos	69
V.1.4	Área específica B.E.T.	71
V.1.5	Reducción a Temperatura Programada	73
V.1.6	Análisis Termogravimétrico (ATG)	76
V.1.6.1	Análisis Termogravimétricos (ATG) de los Catalizadores Frescos.....	76
V.1.6.2	Análisis Termogravimétrico (ATG) para los Catalizadores Después de Reacción	79
V.2	Pruebas Catalíticas	87

V.2.1	Determinación de la Temperatura Óptima de Reacción. Variación de la Conversión de Metano con la Temperatura de Reacción	87
V.2.1.1	Efecto de la Carga de Níquel en el Catalizador Ni(ntr)/MgO	88
V.2.1.2	Efecto del Ligando Asociado al Níquel	89
V.2.2	Variación de las Conversiones y Relaciones Molares H ₂ /CO con el Tiempo de Reacción.....	90
V.2.2.1	Efecto de la Carga de Níquel en el Catalizador Ni(ntr)/MgO	90
V.2.2.2	Efecto del Ligando Asociado al Níquel	93
V.2.2.3	Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y el Tiempo de Reacción	97
V.2.2.4	Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y la Temperatura de Reacción	99
CAPÍTULO VI		
VI. CONCLUSIONES.....		102
CAPÍTULO VII		
VII RECOMENDACIONES		104
CAPÍTULO VIII		
VIII BIBLIOGRAFÍA.....		105
APÉNDICE		109

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variación en la Composición del Gas Natural.....	6
Tabla 2. Reservas Probadas de Gas Natural en el Mundo (año 2011)	12
Tabla 3. Unidades del equipo de Reformado de Metano con dióxido de carbono	51
Tabla 4. Condiciones del cromatógrafo	52
Tabla 5. Condiciones de reacción	53
Tabla 6. Valores nominales y experimentales para los complejos organometálicos Níquel-Etilendiamina y Níquel-Dimetilglioxima	65
Tabla 7. Valores nominales y experimentales de los precursores sintetizados	66
Tabla 8. Ángulos característicos de los precursores 8Ni(ntr)/MgO, 8Ni(en)/MgO y 8Ni(dmg)/MgO calcinados.....	68
Tabla 9. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de calcinados y reducidos.....	71
Tabla 10. Área específica de los sólidos	71
Tabla 11. Pérdidas de peso de los precursores catalíticos: 8Ni(ntr)/MgO, 8Ni(en)/MgO y 8Ni(dmg)/MgO	78
Tabla 12. Cantidad de carbón generado y temperatura de combustión para los catalizadores después de reacción	86
Tabla 13. Relaciones Molares (Efecto de la Carga de Níquel)	92
Tabla 14. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono	92
Tabla 15. Relaciones Molares. Efecto del Ligando Asociado al Níquel	95
Tabla 16. Relaciones Molares para los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y el Tiempo de Reacción	99
Tabla 17. Relaciones Molares para los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y la Temperatura de Reacción	101

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Yacimiento de petróleo.....	8
Figura 2. Yacimiento de gas/petróleo	8
Figura 3. Yacimiento de condensados	9
Figura 4. Yacimiento de Gas.....	9
Figura 5. Proyección del Consumo Mundial de Gas Natural desde el año 2007 hasta el 2035	11
Figura 6. Distribución de las reservas de Gas Natural en Sur América	13
Figura 7. Productos Petroquímicos producidos a partir del Gas Natural	15
Figura 8. Diagrama de los procesos catalíticos usados en la conversión de metano ...	18
Figura 9. Reformado Autotérmico.	23
Figura 10. Reformado Combinado de Metano.....	24
Figura 11. Reformado de Metano con dióxido de carbono	26
Figura 12. Modelo del mecanismo más aceptado para la Reformado Seco	26
Figura 13. Variación de las conversiones de equilibrio con la temperatura en la (a) reacción de reformado con dióxido de carbono, (b) desproporción del CO, (c) reducción CO/H ₂ , (d) metanación CO/H ₂ y (e) metanación CO ₂ /H ₂	29
Figura 14. Moléculas de complejo (a) Ni-etilendiamina y (b) Ni-dimetilglioxima.....	37
Figura 15. Esquema utilizado para la síntesis de catalizadores nanoestructurados monometálicos. Método con Etilendiamina	47
Figura 16. Esquema utilizado para la síntesis de catalizadores nanoestructurados monometálicos. Método con Dimetilglioxima.....	49
Figura 17. Diagrama de la unidad de reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono	51
Figura 18. Espectros de absorción UV-Visible para disoluciones de concentración 0,01M del complejo Ni-en, solución acuosa de Níquel y suspensión diluida en etanol puro de Ni-dmg	64

Figura 19. Difractogramas de los precursores catalíticos calcinados: (a) 8Ni(ntr)/MgO, (b) 8Ni(en)/MgO y (c) 8Ni(dmg)/MgO	67
Figura 20. Difractograma de los precursores catalíticos reducidos: (a) 8Ni(ntr)/MgO, (b) 8Ni(en)/MgO y (c) 8Ni(dmg)/MgO	70
Figura 21. Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para los sólidos (a) 8Ni(en)/MgO, (b) 8Ni(dmg)/MgO y (c) 8Ni(ntr)/MgO.....	75
Figura 22. Termograma de los precursores catalíticos frescos (a) 8Ni(ntr)/MgO, (b) 8Ni(en)/MgO y (c) 8Ni(dmg)/MgO	77
Figura 23. Termograma de los catalizadores en condición después de reacción VE= 24L/gcat.h, tr= 700°C (a) 8Ni(en)/MgO, (b) 8Ni(dmg)/MgO y (c) 8Ni(ntr)/MgO	81
Figura 24. Termograma de los catalizadores en condición después de reacción VE= 72L/gcat.h, tr= 48h y Tr= 700°C (a) 8Ni(dmg)/MgO y (b) 8Ni(ntr)/MgO	83
Figura 25. Termograma de los catalizadores en condición después de reacción VE= 72L/gcat.h, tr= 24h y Tr= 650°C (a) 8Ni(dmg)/MgO y (b) 8Ni(ntr)/MgO	85
Figura 26. Variación de la conversión de metano con la temperatura. Efecto carga de Níquel	88
Figura 27. Variación de la conversión de metano con la temperatura. Efecto ligando asociado al Níquel	90
Figura 28. Desempeño catalítico de los sólidos. Efecto de la Carga de Níquel	91
Figura 29. Desempeño catalítico de los sólidos. Efecto ligando asociado al Níquel	95
Figura 30. Desempeño catalítico de los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Variación de la velocidad espacial y el tiempo de reacción.....	98
Figura 31. Desempeño catalítico de los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Variación de la velocidad espacial y la temperatura de reacción	100

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos de conversión del gas metano, el cual es el hidrocarburo mayoritario en la composición del gas natural, a través de su reformado con dióxido de carbono o vapor para la producción de compuestos de mayor valor agregado, son de gran relevancia industrial debido al empleo de gases de bajos costos que contribuyen al efecto invernadero. Los beneficios económicos de estos procesos de conversión para los países productores de gas natural son numerosos, ya sea como fuente de energía o como materia prima para hidrocarburos más pesados vía producción de gas de síntesis.

Venezuela es un país privilegiado en cuanto a la producción de este combustible, debido a sus grandes reservas de gas natural siendo así el sexto país con mayores reservas probadas de gas natural; aquí la investigación de procesos para el aprovechamiento del gas metano se convierte en una necesidad.

Por esta razón se han desarrollado una serie de catalizadores para la optimización de los procesos de reformado de metano que se enfocan esencialmente en los parámetros de actividad, estabilidad y selectividad del catalizador. Por otra parte, es bien conocido que los catalizadores que poseen metales nobles exhiben un mejor comportamiento para este tipo de reacciones y que debido a su alto costo ha sido necesario enfocar los estudios hacia el desarrollo de sólidos catalíticos con metales económicamente más accesibles.

En tal sentido, muchos estudios recientes se han enfocado en sistemas catalíticos a base de níquel, no solo por su bajo costo, sino por su relativa estabilidad y actividad que se ha observado con este metal en los procesos de conversión del gas natural. Catalizadores nanoestructurados de níquel, a partir de precursores tipo hidrotalcitas y de complejos organometálicos se han estudiado ya que aportan buena dispersión metálica lo cual se traduce en un mejor comportamiento catalítico en los procesos de conversión.

El reformado de metano con dióxido de carbono provee mejores relaciones de H_2/CO (gas de síntesis) para reacciones posteriores de producción de hidrocarburos a través de la reacción Fischer-Tropsch y se presenta como una alternativa menos ofensiva al medio ambiente; su mecanismo de reacción es muy similar a la correspondiente para proceso de reformado de metano con vapor de agua, el cual es una de las formas de conversión de metano a hidrógeno más económica en la actualidad.

En el presente trabajo de investigación se realiza un estudio de algunos sistemas catalíticos en base a níquel en la reacción de reformado de metano con CO_2 .

II. REVISION BIBLIOGRAFICA

II.1 Gas Natural

El gas natural está constituido por los compuestos más volátiles de la serie parafínica de hidrocarburos, principalmente metano, cantidades menores de etano, propano y butano y, finalmente puede contener porcentajes muy pequeños de compuestos más pesados. Además es posible conseguir en el gas natural cantidades variables de otros gases no hidrocarburos, como dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno (ácido sulfídrico), nitrógeno, helio, vapor de agua, etc.

El gas natural, tal como el petróleo y el carbón, es un combustible fósil. El gas y el petróleo fueron formados hace millones de años, cuando plantas y animales principalmente microscópicos, conocidos como fitoplancton y zooplancton se depositaron en el fondo del mar y fueron enterrados por sedimentos. Las capas de sedimentos fueron acumulándose, originando un incremento de la presión y temperatura, lo cual convirtió la materia orgánica en compuestos de hidrógeno y oxígeno. Una vez formado el gas y el petróleo, debido a la presión en el subsuelo, éstos se filtraron a través de fracturas y/o el espacio poroso de las rocas, migrando hacia las partes superiores del subsuelo, alcanzando en algunos casos la superficie. Donde las condiciones geológicas fueron apropiadas, estos hidrocarburos quedaron atrapados, no como en un lago sino dentro de los poros de la roca, a la cual se le denomina reservorio. Los reservorios de gas natural, al igual que los reservorios de petróleo, están formados por rocas porosas y permeables ubicadas en el subsuelo. ^[1, 2]

II.1.1 Reseña Histórica

Los primeros en descubrir el gas natural fueron los chinos (600 A.C.), quienes al tratar de perforar pozos de agua salada para extraer sal, observaron la salida de un gas combustible que lograron transportar a distancia utilizando los tallos de bambú como tubería. Los griegos y los romanos conocieron de la existencia del gas natural y lo usaron para mantener la llama eterna en sus ritos religiosos. Existe información de haberse encontrado gas natural entre los años 1400 y 1500 en las proximidades del Mar Caspio así como en la ciudad de Grenoble en Francia. En el año 1500 Leonardo Da Vinci estaba desarrollando equipos de perforación similares a los utilizados hoy en día. En Estados Unidos de Norteamérica la utilización del gas natural se remonta al año 1775 pero la historia sobre la perforación de un pozo de gas natural se fija en el año 1815, en New York.

En Perú por los años de 1400 a 1600, los cronistas Pedro Cieza de León y el Padre José de Acosta registraron tradiciones orales que contaban que frente a la isla de Tumbes, al norte del río Chira, existían tribus de indios que usaban el poder calorífico del gas para calentar alimentos y también utilizaban el petróleo para alquitranar sus sogas y aparejos, calafatear sus naves e impermeabilizar sus vasijas y los techos de sus casas. En los campos vecinos a Talara, ubicados en la costa norte del Perú, se explotaba petróleo desde 1860, siendo Perú el primer país en iniciar esta actividad en América Latina.

A lo largo del siglo XIX, el uso del gas natural permaneció localizado porque no había forma de transportar grandes cantidades de gas a través de largas distancias, razón por la que el gas natural se mantuvo desplazado del desarrollo industrial por el carbón y el petróleo.

El transporte de gas a largas distancias se hizo practicable a fines de la segunda década del siglo XX por un mayor avance de la tecnología de tuberías. En Estados Unidos entre 1927 y 1931 se construyeron más de 10 grandes sistemas de transmisión de gas. Cada uno de estos sistemas se construyó con tubos; luego de la Segunda Guerra Mundial se construyeron más sistemas de mayores longitudes y diámetros.

Actualmente existen más de 70 países productores de gas natural que utilizan este insumo para su desarrollo industrial logrando una mayor competitividad debido a las muchas ventajas que el gas natural ofrece. El gas natural es la fuente de energía más ventajosa porque, además de ser un combustible limpio y de bajo costo, compite con todas las otras fuentes de energía.

En la generación eléctrica el gas compite con el petróleo, el carbón y las centrales hidroeléctricas; en el uso industrial compite con el petróleo pesado (fuel oil), el diesel y la electricidad; en el área doméstica compite con el kerosene, la electricidad, el gas licuado y otros combustibles y finalmente en el sector transportes compite con la gasolina y el diesel. Es decir, el gas natural se adapta a las necesidades modernas y por lo tanto ofrece, a los países que lo poseen y explotan, una ventaja competitiva importante.

Estas ventajas del gas natural sobre otras fuentes de energía han hecho que su utilización se incremente constantemente durante los últimos veinte años y gracias a sus ventajas económicas y ecológicas, resulta cada día más atractivo para muchos países. Las características de este producto, como su reducido intervalo de combustión, hacen de esta fuente de energía una de las más seguras del momento. En la actualidad, el gas natural, es la segunda fuente de energía de mayor utilización después del petróleo. Según la EIA (Agencia Internacional de Energía) la participación del gas natural en la producción energética mundial era del 23% en 1999 y las perspectivas de desarrollo de la demanda son excelentes. El gas natural es considerado como el combustible fósil de este siglo, como lo fue el petróleo durante el siglo pasado y el carbón hace dos siglos. ^[2, 3]

II.1.2 Características y Composición del Gas Natural

El gas natural es un gas incoloro, inodoro, insípido y más ligero que el aire, este contiene una mezcla de hidrocarburos ligeros compuesto principalmente de metano, etano, propano, butanos y pentanos. Otros componentes tales como el dióxido de carbono, helio, sulfuro de hidrógeno y nitrógeno se encuentran también en el gas natural, pero en menor proporción, como se muestra en la tabla 1. ^[4, 5]

Tabla 1. Variación en la Composición del Gas Natural ^[6]

Componente	Fórmula Química	Estado	Variación del % Molecular
Metano	CH ₄	Gas	55,00 - 98,00
Etano	C ₂ H ₆	Gas	0,10 - 20,00
Propano	C ₃ H ₈	Gas	0,05 - 12,00
n-Butano	C ₄ H ₁₀	Gas	0,05 - 3,00
Iso-Butano	C ₄ H ₁₀	Gas	0,02 - 2,00
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	Líquido	0,01 - 0,80
Iso-Pentano	C ₅ H ₁₂	Líquido	0,01 - 0,80
Hexano	C ₆ H ₁₄	Líquido	0,01 - 0,50
Heptano	C ₇ H ₁₆	Líquido	0,01 - 0,40
Nitrógeno	N ₂	Gas	0,10 - 0,50
Dióxido de Carbono	CO ₂	Gas	0,20 - 30,00
Oxígeno	O ₂	Gas	0,09 - 0,30
Sulfuro de Hidrogeno	H ₂ S	Gas	Trazas - 28,00
Helio	He	Gas	Trazas - 4,00

Las características del gas natural se definen a partir de sus propiedades físicas y químicas, rango de inflamabilidad y la equivalencia energética. Este gas siempre se encontrará en estado gaseoso a cualquier temperatura, por encima de $-126\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es por esta razón que el gas natural en condiciones de presión y temperatura ambiente, se transporta y almacena en estado gaseoso.

El gas natural al tener una gravedad específica menor que el aire, significa que pesa menos que éste, por lo tanto, cualquier fuga o escape de gas se disipará rápidamente en la atmósfera, eliminando el posible riesgo de concentraciones de mezclas explosivas, ventaja ésta que no tienen los combustibles líquidos (gasolina, diesel). Sólo por razones de seguridad y para detectar casos de fuga, se le agrega un odorante llamado etil mercaptano ya que como se mencionó, este gas en su estado puro es incoloro e inodoro.

II.1.3 Clasificación de los Yacimientos de Gas

El gas natural se deposita en yacimientos que pueden ser de cuatro tipos:^[7]

- ✓ Yacimiento de petróleo.
- ✓ Yacimiento de gas/petróleo.
- ✓ Yacimiento de condensado.
- ✓ Yacimiento de gas.

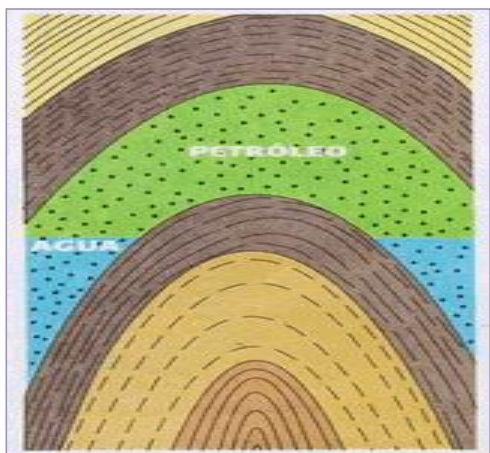


Figura 1. Yacimiento de petróleo

En los **yacimientos de petróleo** el fluido predominante es el petróleo, el cual contiene gas natural disuelto en cantidades que dependen de la presión y de la temperatura del yacimiento. A estos yacimientos se les clasifica como *saturados*, cuando el petróleo no admite más gas en solución bajo las condiciones de temperaturas y presión existentes, ocasionando que cualquier exceso del mismo se desplaza hacia la parte superior de la estructura, formando una capa de

gas sobre el petróleo; *no saturados* cuando se desarrolla la misma capa de gas por la acción del descenso de la presión en el yacimiento. La mayor parte del gas natural producido en Venezuela actualmente, proviene de yacimientos de petróleo saturados.^[7]

Aunque similar a los yacimientos de petróleo, los **yacimientos de gas/petróleo** por circunstancias de la gran extensión y espesor que pudiese formarse en este tipo de yacimiento, se requiere que se apliquen prácticas operacionales específicas para aprovechar la energía del gas natural como fuerza de empuje del petróleo hacia los pozos, y también para conservar el mayor volumen de gas en el propio yacimiento.^[7]

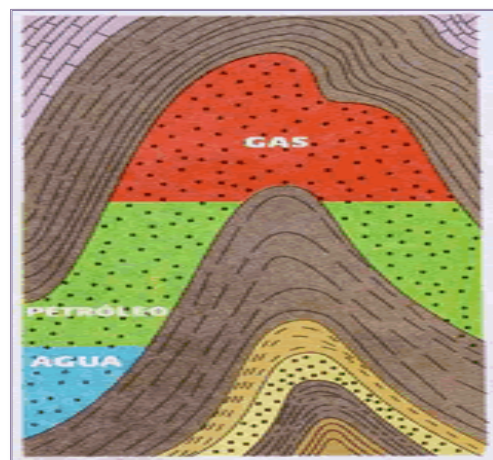


Figura 2. Yacimiento de gas/petróleo

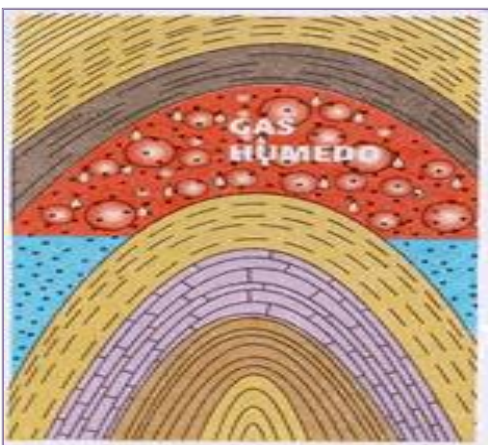


Figura 3. Yacimiento de condensados

Los **yacimientos de condensados** son aquellos donde los hidrocarburos se encuentran en estado gaseoso por características específicas de presión, temperatura y composición de mezcla. En este, el gas está mezclado con otros hidrocarburos líquidos; por tanto se dice que se halla en estado saturado. Este tipo de gas recibe el nombre de *gas húmedo*.

Durante la producción del yacimiento, la presión disminuye hasta alcanzar un valor característico llamado *punto de rocío*, donde el gas comienza a condensarse. En este tipo de yacimiento es conveniente inyectar gas para mantener la presión por encima del valor en el cual ocurre la condensación, y de esa forma minimizar la formación de líquidos en el yacimiento, y así aumentar la extracción de hidrocarburos gaseosos.^[7]

Y finalmente los **yacimientos de gas**, los cuales contienen hidrocarburos en su fase gaseosa, pero al producirlos no ocurre formación de líquidos por cambios de presión y temperatura. De esta forma, la producción de gas ocurre por expansión, donde la cantidad de gas está relacionada con la presión de confinamiento.^[7]

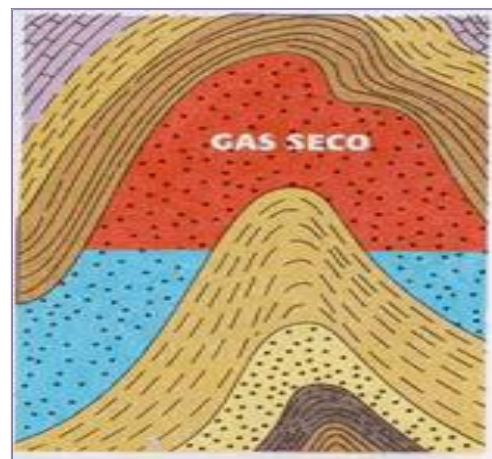


Figura 4. Yacimiento de Gas

II.1.4 Clasificación del Gas Natural de acuerdo su Composición

El gas natural recibe varias denominaciones de acuerdo a las condiciones en que se encuentra en el yacimiento, la proporción de sus componentes, su contenido de azufre y los productos que se obtienen de su procesamiento. Esa nomenclatura es la siguiente: ^[8]

- ✔ **Gas Asociado:** Es el gas que se encuentra en un yacimiento donde predominan los hidrocarburos líquidos en forma de petróleo o condensado. Puede encontrarse disuelto en el petróleo o formando una capa de gas en la parte alta del yacimiento.
- ✔ **Gas No Asociado:** Llamado también gas libre. Es el producto único o con una proporción baja de hidrocarburos líquidos que se encuentra en el yacimiento.
- ✔ **Gas Húmedo:** tiene un contenido alto de fracciones de propano hasta heptano.
- ✔ **Gas Seco:** tiene un contenido bajo de fracciones propano hasta heptano.
- ✔ **Gas Dulce:** tiene un contenido bajo de compuestos de azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno (H_2S).
- ✔ **Gas Agrio:** tiene un contenido alto de compuestos de azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno (H_2S).
- ✔ **Gas Natural Licuado:** es gas metano en estado líquido. Para licuar este hidrocarburo se requiere una temperatura sumamente baja, en el orden de $160^{\circ}C$ bajo cero.
- ✔ **Gas Licuado del Petróleo:** es el propano o butano individualmente o mezclados. Son gases a la temperatura y presión ambiental y se convierten en líquidos cuando están bajo presión. Las conocidas bombonas y los camiones con cilindros identificados como “gases inflamables” contienen este producto. Los yesqueros fabricados con un depósito hermético de plástico contienen butano.

II.1.5 Reservas de gas natural a nivel mundial

Las reservas de gas natural son datos muy importantes, las estimaciones de su dimensión continúan progresando a medida que las nuevas técnicas de explotación, exploración y extracción son descubiertas. Las reservas de gas natural son abundantes y ampliamente distribuidas por el mundo y se estima que una cantidad significativa de gas natural queda aún por descubrir. ^[5]

Según el International Energy Outlook 2010. IEO2010, el consumo de gas natural en el mundo aumentará de 108 trillones de pies cúbicos desde el 2007 hasta 156 trillones de pies cúbicos en el 2035.

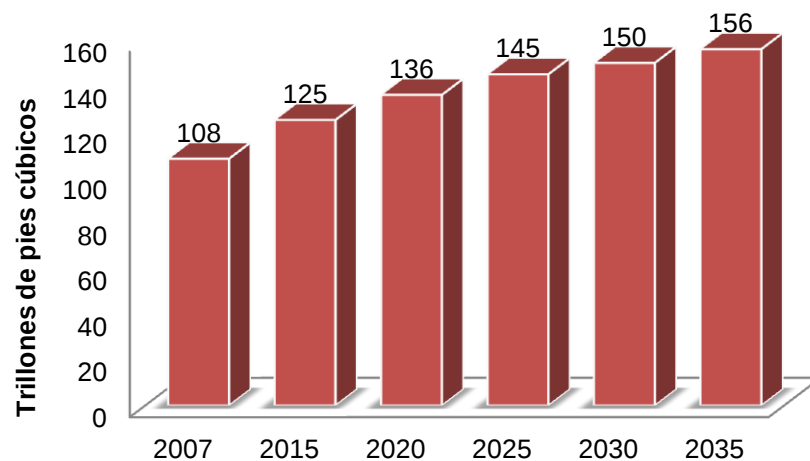


Figura 5. Proyección del Consumo Mundial de Gas Natural desde el año 2007 hasta el 2035 ^[9]

El gas natural representa casi la cuarta parte del consumo total de energía en el mundo, con valores similares al consumo de energía procedente del carbón y sólo por detrás del petróleo.

Estudios recientes reportan que la mayor cantidad mundial de reservas probadas de gas natural se encuentran en Arabia Saudita con un total de 262 Billones de Barriles, mientras que para nuestro país contamos con 99 Billones de Barriles posicionándolo como el sexto país en el mundo con mayores reservas probadas de Gas Natural.

Tabla 2. Reservas Probadas de Gas Natural en el Mundo (año 2011) ^[9]

País	Reservas Probadas (Billones de Barriles)	Posición Mundial
Arabia Saudita	262	1
Canadá	175	2
Irán	138	3
Iraq	115	4
Kuwait	104	5
Venezuela	99	6
Emiratos Árabes Unidos	98	7
Rusia	60	8
Libia	44	9
Nigeria	37	10
Kazakhstán	30	11
Qatar	25	12
Indonesia	20	13
China	13	14
Brasil	12	15
México	10	16
Angola	10	17
Azerbaijan	7	18
Noruega	7	19
Ecuador	7	20

II.1.6 Venezuela y el Gas Natural

Venezuela está considerada como una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía gasífera por sus cuantiosas reservas de gas, su ventajosa posición geográfica e importancia geopolítica, constituyendo uno de los cinco grandes polos de atracción gasífera del mundo: Rusia, Medio Oriente, Norte de África, Norteamérica y Venezuela, conjuntamente con Trinidad y Bolivia, en Suramérica. ^[4, 10]

Como fue señalado, Venezuela cuenta con 99 Billones de Barriles de gas en reservas probadas como se observa en la tabla 2. Dichas cifras representan el primer lugar de América Latina y el sexto a escala mundial.

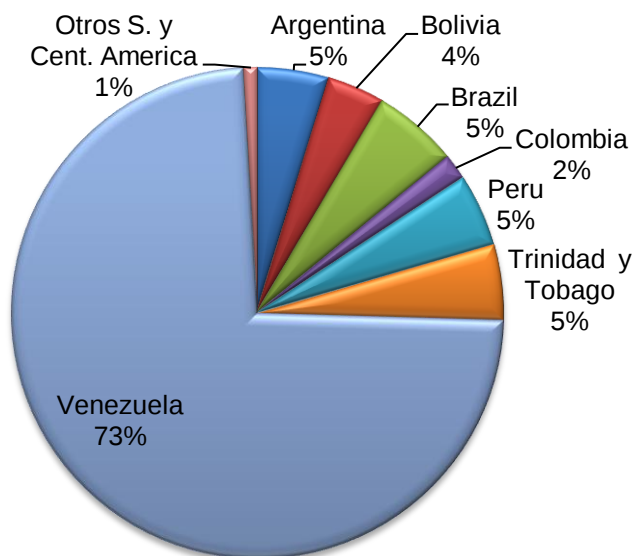


Figura 6. Distribución de las reservas de Gas Natural en Sur América ^[10]

De las reservas probadas de gas natural en Venezuela, el 91% corresponde a gas natural asociado. El mayor volumen de reservas del país (70%) está localizado en el Oriente, 23% corresponde al Occidente y el resto a Costa Afuera 7%.

II.1.7 Usos del Gas Natural

El gas, que en un principio se utilizó solamente para el alumbrado, ha ido adquiriendo preponderancia como elemento productor de calor y la creciente explotación de los yacimientos de gas natural su consumo ha ido aumentando a la par de las nuevas tecnologías, ya que es posible su aplicación en nuevos campos, como el agropecuario, de servicios y la industria especializada, además de los tradicionales usos domésticos, comerciales e industriales ^[11]. Algunos de sus usos son:

- ✍ **Generación de electricidad:** generalmente, las centrales que funcionan con gas natural tienen menores costos de capital, se construyen más rápidamente, funcionan con mayor eficacia y emiten menos contaminación atmosférica que las centrales que utilizan otros combustibles fósiles. Los avances tecnológicos en materia de diseño, eficacia y utilización de turbinas de ciclo combinado, así como en los procesos de cogeneración, fomentan el empleo de gas natural en la generación de energía.
- ✍ **Industrial:** el empleo del gas natural como elemento productor de calor ha permitido el desarrollo de muchos sectores, debido especialmente, a su capacidad de regulación, ausencia de cenizas y de azufre, facilidad de control de la atmósfera de los hornos de determinados tratamientos, etc.

Los principales sectores industriales donde la utilización del gas es prácticamente imprescindible son: cerámica, vidrio, porcelana, textil, papel, y en especial, en la industria química donde además de fuente de calor es importante materia prima para la obtención de hidrógeno, amoníaco, metanol, acetileno, sulfuro de carbono, etc.

En la petroquímica, el gas natural posee un rol principal en la obtención de fabricados que se consideran punto de partida para la obtención de una amplia gama de productos comerciales como se ilustra en el siguiente esquema:

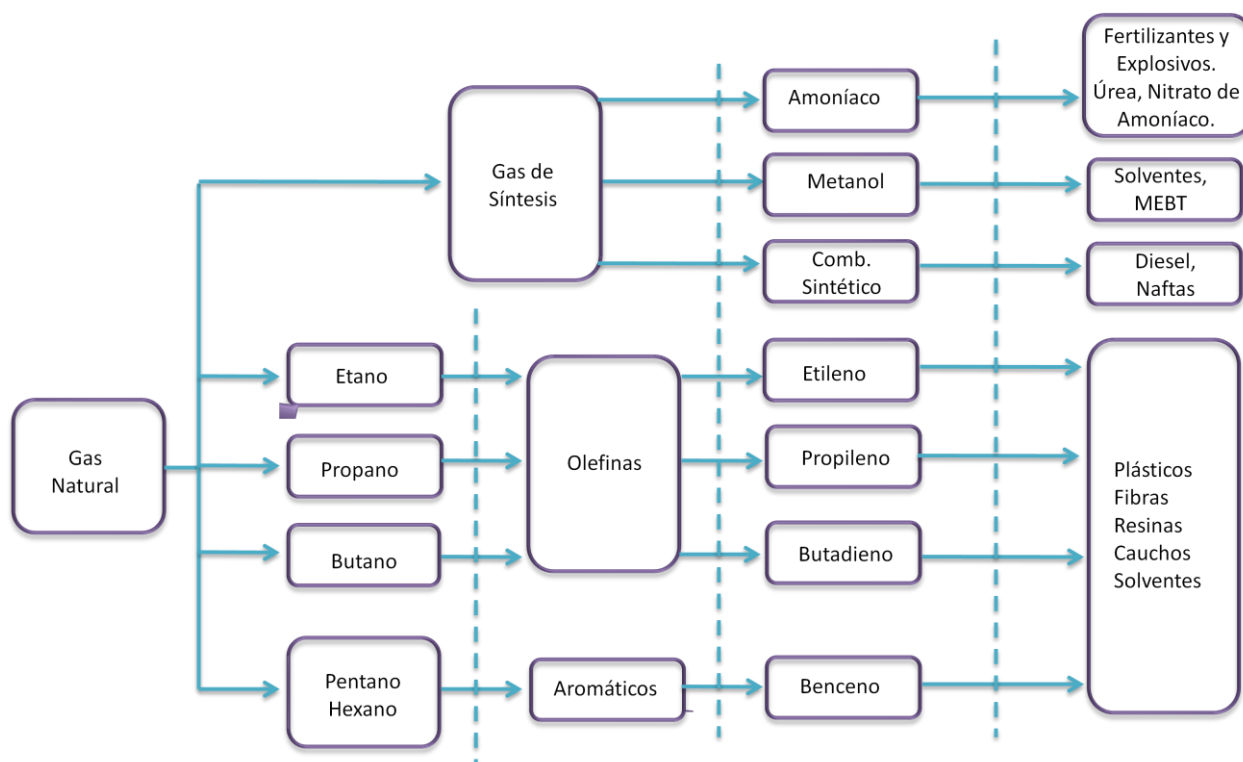


Figura 7. Productos Petroquímicos producidos a partir del Gas Natural ^[12]

- ✓ **Automotriz:** el gas natural licuado puede ser un excelente carburante, por su característica fundamental de poseer un índice de contaminación atmosférica y acústica pequeño. Se han realizado numerosas pruebas y existen ya en el mundo varios miles de vehículos, principalmente autobuses, que funcionan con gas natural comprimido.
- ✓ **Gas natural para el Sector Petrolero:** la mayor parte del gas natural requerido por la industria petrolera se usa con el doble propósito de incrementar la extracción de petróleo y conservar el gas para usos futuros a través de procesos de re-inyección, donde un porcentaje del gas comprimido es recirculado durante las operaciones de levantamiento artificial de petróleo de los pozos. Hoy en día existe una técnica de recuperación de crudos, denominada inyección de gas a alta presión, donde el gas natural es inyectado al yacimiento a presiones de hasta 9000 libras de presión (psi).^[4]
- ✓ **Gas natural en procesos de desulfuración:** Para mejorar la calidad de los productos derivados del petróleo en nuestras refinerías y cumplir con las restricciones impuestas por ciertos países en cuanto al contenido de azufre en el crudo, se han construido instalaciones de reformado de metano para remover los compuestos de azufre que contienen algunos crudos, en este sentido el gas natural es reformado a hidrógeno, elemento principal de los procesos de desulfuración.^[4]

II.2 Procesos Usados para la Conversión de Metano

Con el propósito de aprovechar el gas metano proveniente del gas natural como materia prima para la obtención de productos de mayor valor agregado, se han desarrollado tres posibles vías para su conversión. Existe un número de reacciones de conversión del gas metano con las cuales se busca la obtención del denominado gas de síntesis, el cual consiste en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en proporciones diversas que dependerán según el agente que se use como co-reactivo.

El uso del gas de síntesis (H_2/CO) como materia prima industrial, supuso a lo largo del siglo XX, el comienzo de una nueva era en la industria química mundial, ya que esta materia prima permite obtener a gran escala, tanto combustibles sintéticos como otros importantes productos de síntesis. Entre los procesos de transformado de dicho gas se destacan: la síntesis de Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol en el proceso MTG (metanol a gasolina). ^[13]

Las tres vías convencionales para la conversión de gas metano a hidrocarburos superiores son las siguientes:

- ✓✓ Conversión térmica
- ✓✓ Conversión directa
- ✓✓ Conversión indirecta

En el siguiente diagrama se exponen los procesos existentes para la conversión del gas metano:

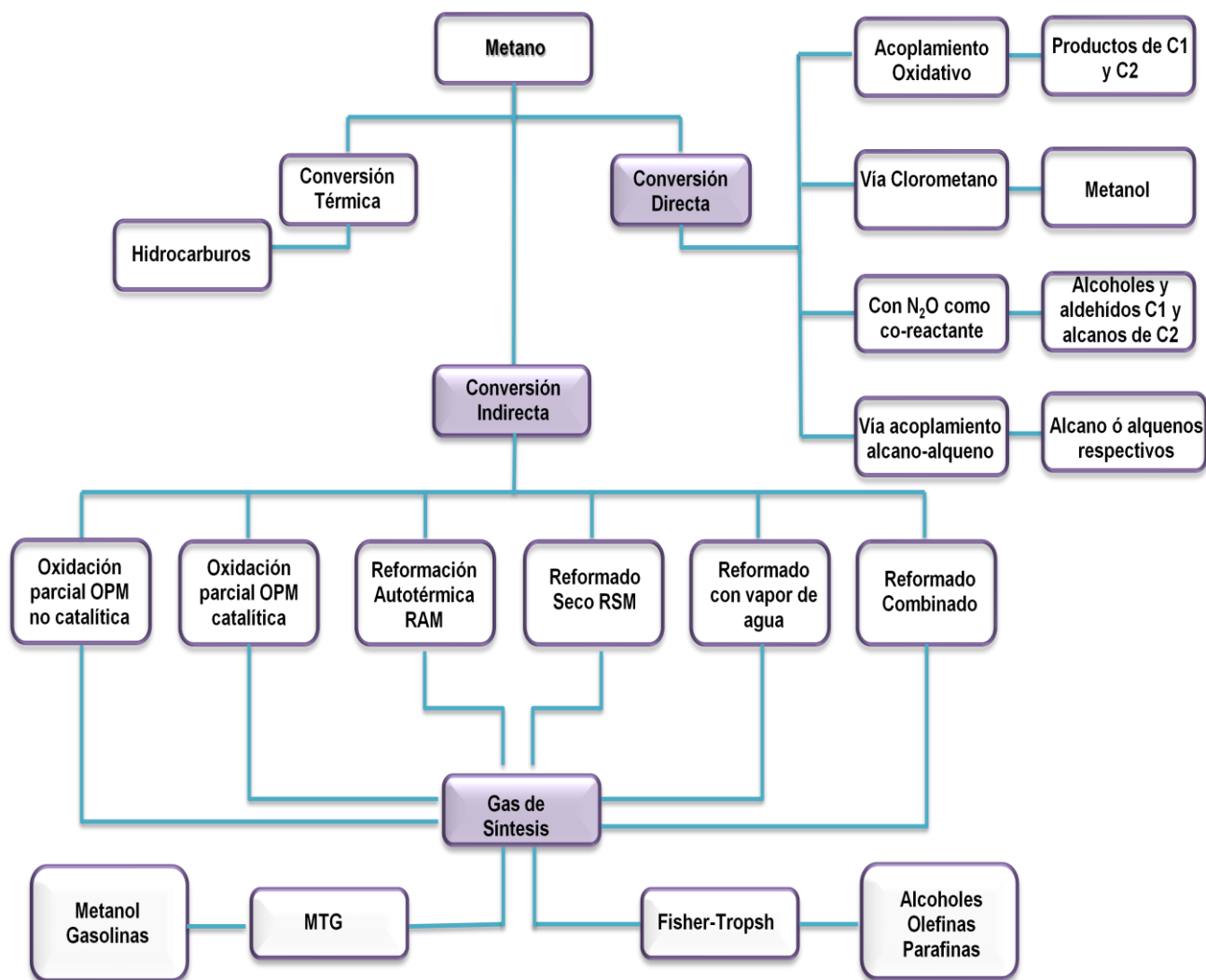


Figura 8. Diagrama de los procesos catalíticos usados en la conversión de metano

II.2.1 Conversión Térmica

El proceso de conversión térmica se lleva a cabo con calor, sin añadir un co-reactivo que actúe como agente oxidante o reductor.

Aunque con esta reacción se obtiene buenas conversiones, este proceso se encuentra en desuso, debido al alto costo energético que se requiere y a la formación de carbón, que es un producto no deseado pero que se favorece termodinámicamente.

II.2.2 Conversión Directa

La conversión directa se logra cuando la formación de hidrocarburos a partir de metano ocurre en un solo paso. Esta vía constituye una ventaja, pues se reducen los costos de equipos y servicios relacionados con el reformado, los cuales constituyen una parte importante en la estructura de costos en procesos industriales. ^[14] Dentro de los procesos de conversión directa del metano más estudiados se pueden mencionar los siguientes:

- ✔ Oxidación sobre óxidos metálicos utilizando N_2O como co-reactivo
- ✔ Conversión directa del metano con oxígeno
- ✔ Conversión directa vía acoplamiento alcano-alqueno
- ✔ Conversión directa vía clorometano

II.2.3 Conversión Indirecta

Este tipo de conversión implica los procesos de reformado del metano para la obtención del llamado gas de síntesis, el cual luego se transforma en productos de mayor valor agregado (hidrocarburos superiores) a través de otros procesos. Se dice que es indirecta ya que inicialmente se debe obtener una mezcla gaseosa de partida y finalmente el material de interés. Dichos procesos específicos para el transformado del gas de síntesis son los siguientes:

- ✓ **Proceso Fischer-Tropsch (F-T)** mediante el cual se obtienen olefinas, parafinas y alcoholes y en la que se utilizan catalizadores de metales de transición del grupo VIII soportados. ^[15]

- ✓ **El proceso MTG (metanol a gasolina)** mediante el cual se obtiene metanol y posteriormente gasolina, utiliza catalizadores soportados de Cu/ZnO para obtener etanol y posteriormente usa zeolitas ZSM-5 para obtener gasolina. ^[15]

Se ha estimado que en las aplicaciones industriales de F-T y MTG alrededor de un 60%-70% del costo de dichos procesos está asociado con la producción de gas de síntesis. Evidentemente la reducción de los costos en la generación de gas de síntesis en estos procesos, tendrá una gran influencia en su rentabilidad, esto hace necesario la búsqueda de nuevas tecnologías que satisfagan esos requerimientos.

II.2.3.1 Oxidación Parcial No Catalítica del Metano (OPM -NC)

El hidrógeno es el producto mayoritario en el Reformado Catalítico del Metano con vapor de agua. Sin embargo, existen distintas plantas que producen hidrógeno vía oxidación parcial del hidrocarburo en varias etapas.

En los procesos no catalíticos, una mezcla de oxígeno y gas natural es precalentada, mezclada e incinerada dentro de un quemador. La reacción principal es una descripción general de lo que puede suceder:

La corriente de alimentación (gas natural) se somete en primer lugar a un proceso de desulfuración donde se elimina el H_2S . Luego, este gas se lleva al reactor para mezclarse con vapor de agua y oxígeno, y así producir el llamado gas de síntesis.

Cierta cantidad de H_2 se forma vía reacción de desplazamiento del gas de agua, en donde se genera además de hidrógeno, CO_2 . Este último gas se elimina por medio de un proceso de adsorción de gases.

Finalmente, el flujo de salida rico en H_2 se somete a un proceso de metanación sobre catalizadores de níquel soportado con el objeto de remover por completo los residuos de CO y CO_2 que quedan como remanentes a lo largo de todo el proceso de conversión; a través de éste último paso se pueden reducir especies de óxidos de carbón existentes, incluso en proporciones de los 10ppm.

II.2.3.2 Oxidación Parcial Catalítica de Metano (OPM)

En este proceso ocurren simultáneamente las siguientes reacciones:

Estas reacciones ocurren con mayor velocidad en comparación con el proceso de reformado de metano con vapor, debido a la exotermicidad de las mismas, lo que hace más ventajoso a este proceso, puesto que reduce el consumo de energía implicado en el mismo.

Este tipo de conversión fue llevada a cabo por primera vez por Pettre, quién por medio de la reacción (5) y empleando un catalizador soportado con un 10% de níquel obtuvo gas de síntesis. Para ello, Pettre utilizó una relación de mezcla CH_4/O_2 igual a 2/1, empleando temperaturas entre los 727-897°C a presión atmosférica. ^[16]

En este proceso los perfiles de temperatura que se observan a lo largo del catalizador sugieren una reacción inicial exotérmica, seguida por un paso endotérmico. El proceso exotérmico ocurre justo a la entrada del lecho del catalizador, y se atribuye a la combustión completa del 25% del metano de la alimentación, el cual consume según la reacción (6) un 100% de oxígeno.

El proceso endotérmico subsiguiente se explica sobre las bases del reformado del remanente de metano no convertido con vapor de agua o con el dióxido de carbono producidos según las reacciones (5) y (6). Una desventaja de este proceso lo constituye la deposición de hollín sobre la superficie del catalizador. No obstante, diferentes soluciones se han tratado de aplicar en este proceso basado en el diseño de reactores, diseño de catalizadores y adición de pequeñas cantidades de agua en forma de vapor en la entrada, a fin de contrarrestar la desactivación del catalizador por efectos del

carbón. Las condiciones de operación, tales como temperatura, presión, velocidad espacial, relación molar CH_4/O_2 en la alimentación, son variables que contribuyen a mejorar la eficiencia de este proceso.

II.2.3.3 Reformado Autotérmico de Metano (RAM)

Aquí se combinan los procesos de oxidación parcial de metano (OPM) y el reformado de metano con vapor (RMV). La tecnología RAM es preferida y más efectiva en cuanto a costos para la conversión de gas natural en gas de síntesis para plantas GTL. El proceso de RAM produce un gas de síntesis con una proporción H_2/CO igual a dos, que es conveniente para el uso subsecuente en la síntesis Fisher- Tropsch. Esta proporción H_2/CO se puede conseguir por la recirculación de CO_2 o un gas rico en CO_2 , de manera tal de reducir la cantidad de vapor en la alimentación.

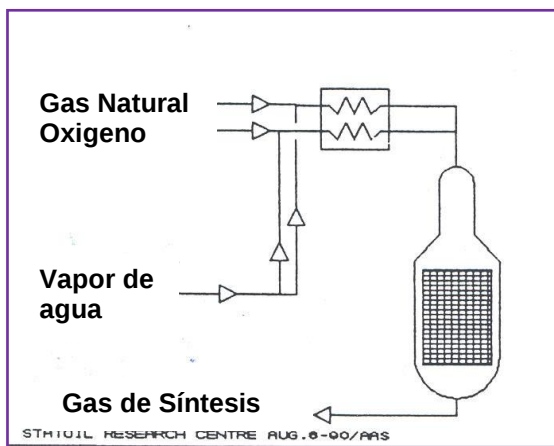


Figura 9. Reformado Autotérmico.

II.2.3.4 Reformado Combinado de Metano (RCM)

El reformado con vapor de agua, el reformado con dióxido de carbono y la oxidación parcial de metano, son procesos independientes que permiten obtener gas de síntesis con relaciones teóricas de H_2/CO de 3, 1 y 2 respectivamente. Combinaciones de estos procesos pueden conducir a la obtención de gas de síntesis con las composiciones deseadas.

El principio de reformado combinado (RCM), consiste en disponer de dos reformadores colocados en serie, el primero de ellos puede ser un reformador de vapor primario y el segundo un reformado con oxígeno. A través de esta ruta se produce gas de síntesis para la producción de metanol, sólo que se requiere de una planta de oxígeno y de consumo de energía en la obtención de vapor de agua.

Existe una versión del proceso RCM, llamado reformado de gas calentado (RGC). En este proceso, el calor requerido por el reformador de vapor primario es suministrado directamente por intercambio de calor con el gas ya reformado que se genera desde el reformador de oxígeno secundario.

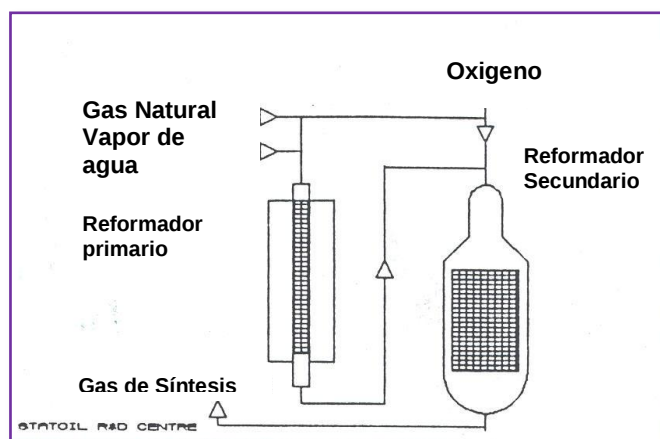


Figura 10. Reformado Combinado de Metano.

II.2.4 Reformado de Metano con Dióxido de Carbono

El reformado de metano con dióxido de carbono es de gran importancia y utilidad, ya que en este proceso se convierten dos de los gases más económicos y al principal causante del efecto invernadero como lo es el CO_2 , en un producto químico muy útil como lo es el gas de síntesis. En este tipo de reformado se utiliza el dióxido de carbono como agente oxidante para la obtención del gas de síntesis, obteniéndose una baja relación H_2/CO , que se aprovecha para producir olefinas, la reacción es: ^[17]

La obtención de gas de síntesis mediante el reformado de metano con CO_2 , ha captado una gran atención debido a diferentes aspectos.

- ✔ La reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmosfera ya que este es gas que contribuye mayoritariamente al efecto invernadero
- ✔ Se obtienen relaciones molares H_2/CO cercanas a 1, adecuadas para la síntesis de Fischer-Tropsch.
- ✔ La reacción puede ser empleada, dado su carácter endotérmico y reversible, en la recuperación y almacenamiento de energía proveniente de fuentes renovables.

Esta reacción presenta como desventajas la necesidad de usar altas temperaturas para obtener buenas conversiones y la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón.

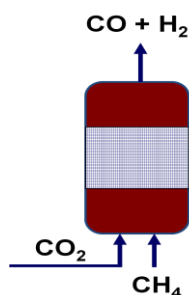


Figura 11. Reformado de Metano con dióxido de carbono

El mecanismo de reacción más aceptado para el reformado de metano con CO_2 , comprende tres etapas: ^[18]

1. Deshidrogenación del metano para dar especies CH_x adsorbidas y $(4-x)/2\text{H}_2$.
2. Adsorción disociativa del CO_2 para generar especies activas de oxígeno adsorbidas y CO.
3. Reacción de especies adsorbidas para dar CO y H_2 .

La adsorción y activación del CO_2 se favorece con soportes de características básicas, dado su carácter ácido de Lewis. Así, el soporte se convierte en una fuente de especies de oxígeno activo de alta reactividad que inhiben la formación de carbono sobre la superficie.

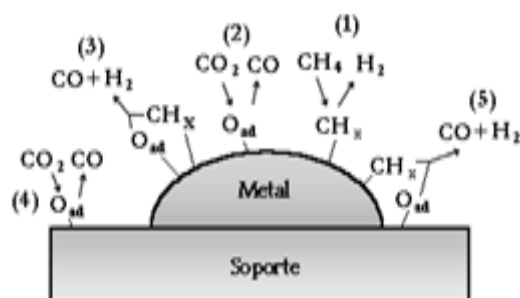


Figura 12. Modelo del mecanismo más aceptado para la Reformado Seco

II.2.4.1 Cinética de reacción en el Reformado de Metano con Dióxido de Carbono

El reformado de metano con dióxido de carbono se lleva a cabo a través de la reacción (7). La cinética de esta reacción fue estudiada inicialmente por **Bodrov y Apel'baum** ^[19], quienes encontraron que su comportamiento podría representarse bajo la misma expresión cinética obtenida para el reformado de metano con vapor de agua, siempre y cuando se trabaje bajo condiciones similares.

Estudios realizados con catalizadores de Ni soportados han confirmado, que el reemplazo de vapor de agua por CO_2 en la reacción de reformado no ejerce una gran influencia sobre el mecanismo, cuando se utiliza el mismo catalizador. Por esta razón, el dióxido de carbono puede reemplazar al vapor de agua en una gran cantidad de reacciones y ser utilizado como oxidante en el proceso de reformado.

En investigaciones realizadas por **Y. Cui y col.** ^[20], se estableció el mecanismo y los pasos de velocidad determinantes en la reacción de reformado de metano con CO_2 , utilizando como catalizador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ellos encontraron que las energías de activación en la reacción de reformado así como los órdenes de reacción del CH_4 , CO_2 , H_2 y CO , revelan que el proceso de reformado de metano con CO_2 podría estar dividido en tres regiones de temperatura bien definidas 550-575°C, 575-650°C y 650-750°C. Los experimentos se realizaron en el rango de temperatura antes mencionado y a presión atmosférica, las conversiones para el reformado se mantuvieron básicamente menores a 20% con el objeto de que la reacción fuese controlada sólo por la cinética, el tiempo de reacción fue de 10 horas para así excluir los efectos de la deposición de carbón en el estudio cinético.

En estos experimentos los autores encontraron que la velocidad de reacción varía con la temperatura en el intervalo de 575 a 650°C, pero se mantiene constante en los rangos de baja y alta temperatura.

II.2.4.2 Reacciones Secundarias Involucradas en la Reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono

Generalmente el reformado con dióxido de carbono viene acompañado de varias reacciones secundarias, que incluye las siguientes reacciones: ^[20]

Estas reacciones pueden afectar la conversión, selectividad y rendimiento hacia la formación de gas de síntesis. Un análisis termodinámico de la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono y algunas reacciones secundarias se muestran en la figura 13.

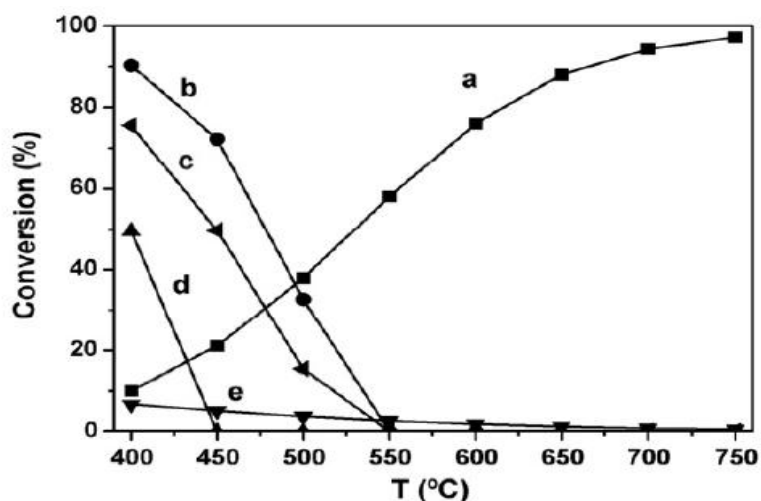


Figura 13. Variación de las conversiones de equilibrio con la temperatura en la (a) reacción de reformado con dióxido de carbono, (b) desproporción del CO, (c) reducción CO/H₂, (d) metanación CO/H₂ y (e) metanación CO₂/H₂

La Fig. 13 muestra que cuando la temperatura es superior a 450°C la metanación CO/H₂ es termodinámicamente poco favorecida (curva d); las reacciones de desproporción CO y reducción CO/H₂ pasan a ser termodinámicamente desfavorecidas a temperaturas superiores a 550°C (curvas b y c). Las conversiones termodinámicas de equilibrio del CO₂ para la metanación CO₂/H₂ son menores 2,6% alrededor de 550°C (curva e). Sin embargo, las conversiones de equilibrio del CH₄ en la reacción de reformado con dióxido de carbono (ec.7) son mayores al 58% por encima de los 550°C (curva a). De esta forma cuando la temperatura de reacción es superior a 550°C la influencia de las reacciones secundarias es mucho menor sobre el sistema.

Por otra parte, las reacciones de formación de carbón (8, 9 y 10) puede ser catalizadas por superficies metálicas como el níquel, en donde el carbón se acumula adoptando formas de fibra sobre las partículas de níquel. Ésta deposición de carbón puede conducir a la desactivación del catalizador, acompañado de una obstrucción parcial o total en las tuberías del reformador.

Ciertos estudios han demostrado que la cantidad de carbón depositado depende de la temperatura de operación ^[21, 22]. Se ha observado que a medida que se incrementa la temperatura de reacción, la descomposición directa del metano es la principal ruta de formación de carbón, aun cuando la molécula de metano es muy estable, esta sufre un rompimiento en fase homogénea, lo cual se ve favorecida a altas temperaturas.

A. Djaidja y col.^[23], estudiaron una serie de catalizadores de níquel de composición: $n(\text{Ni}_x\text{Mg}_y)/\text{Al}$, Ni_xMg_y y Ni_xAl_y ($x/y = 0.1/0.9$ ó $0.05/0.95$) preparados por co-precipitación y los compararon con catalizadores de Ni/MgO (%molar de $\text{Ni} = 5$ y 10%) preparados por el método de impregnación, en la reacción de reformado de metano con CO_2 .

Estos investigadores encontraron que el catalizador bimetalico $\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}$ calcinado a 750°C y estudiado a 800°C presenta poca actividad catalítica, mientras que el catalizador $5\%\text{Ni}/\text{MgO}$ el cual posee la misma composición que el anterior, pero preparado por el método de impregnación, es altamente activo (97% de CH_4 convertido) con una selectividad del 95% y 91% para el H_2 y el CO respectivamente con una baja deposición de carbón. La discrepancia en la actividad catalítica para estos dos sólidos sintetizados se debe principalmente a la baja área superficial atribuida al catalizador $\text{Ni}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}$ ($4\text{m}^2/\text{g}$) en comparación con el sólido $5\%\text{Ni}/\text{MgO}$ -IMP ($46\text{m}^2/\text{g}$). Además, la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos de níquel parece ser más difícil para el sólido Ni-Mg .

Por otra lado, estos autores encontraron que el catalizador preparado por el método de co-precipitación (NiMg/Al) y el preparado por impregnación (Ni/MgO) son apropiados y selectivos en la reacción de metano con CO_2 , mostrando además baja deposición de carbón, incluso a altas temperaturas ya que por estos métodos se obtienen mejoras en la dispersión metálica en el catalizador. De igual manera ellos encontraron que la reducción previa de los catalizadores sintetizados incrementa su actividad catalítica

Algunos autores han reportado que la reducción en la formación de coque se logra mediante la adición de óxidos alcalinos en un intento de incrementar la basicidad del catalizador. Otra manera de disminuir la desactivación por deposición de coque es preparar un catalizador con las propiedades alcalinas adecuadas a través de co-precipitación simultánea con un metal de propiedades básicas.^[24]

Otra reacción secundaria de gran influencia en este proceso es la **reacción de desplazamiento de gas de agua**, la cual es una reacción reversible en la que el CO producido en la reacción del metano, es capaz de reaccionar con vapor de agua para producir CO₂ e H₂.

El equilibrio se desplaza hacia la formación de CO₂ o hacia vapor de agua, dependiendo de la temperatura o del catalizador empleado. La mayoría de los autores explican que la formación de CO₂ se ve favorecida a bajas temperaturas cercanas a 300°C, mientras que la producción de vapor de agua es más factible a altas temperaturas.

En la reacción de reformado de metano con CO₂ se han empleado un gran número de sólidos como catalizadores, entre los cuales podemos mencionar:

- ✦ Catalizadores sintetizados a partir de metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir), soportados sobre una gran variedad de óxidos tales como α -Al₂O₃, MgO, La₂O₃, SiO₂, TiO₂, CaO, NiO, Eu₂O₃, ZrO₂, etc.^[25, 26]

- ✓ Muchos tipos de catalizadores bimetálicos utilizan Ni y metales nobles tales como Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Estos presentan alta actividad en la reacción de reformado de metano con CO_2 ^[27], mostrando ser menos sensibles a la deposición de coque. Sin embargo, su mayor costo y baja disponibilidad hace que no sean empleados al nivel industrial. ^[28]

Como se mencionó anteriormente uno de los problemas principales que presenta la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, es la formación de carbón, el cual se deposita sobre la superficie del catalizador, desactivándolo. Debido a esto se hace necesario desarrollar catalizadores que no solo disminuyan la deposición de carbón sino que además sean resistentes, estables y sobre todo selectivos sin formación de productos secundarios.

Hu y Ruckenstein ^[29], desarrollaron catalizadores del tipo NiO/MgO, los cuales exhibieron excelente estabilidad, alta actividad y selectividad hacia la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Así mismo **Tomishige y col.** ^[30], investigaron en detalle este tipo de catalizadores y encontraron que la similitud entre las estructuras cristalinas de NiO y MgO y la combinación de estos le confieren estabilidad al sólido y propiedades básicas. Estas características hacen que estos catalizadores inhiban la deposición de carbón. Sin embargo estos requieren condiciones severas de pre-tratamiento ($T > 900^\circ\text{C}$) debido a la fuerte interacción entre el Ni y el MgO.

En estudios realizados por **Z. Hou y T. Yashima** ^[31], se prepararon una serie de catalizadores Ni/Mg/Al por el método de co-precipitación, reducidos bajo una atmósfera de nitrógeno y usados en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Los autores encontraron que el Ni se presenta principalmente como NiAl_2O_4 y/o una solución sólida Ni-Mg-O de catalizadores mesoporosos de Ni/Mg/Al. De acuerdo a los autores, la alta área superficial de los catalizadores mesoporosos permite una mayor

interacción entre el Ni y el Al-Mg, lo cual mejora la dispersión del Ni y retarda la sinterización de éste en el catalizador durante el proceso de reformado con CO_2 . La alta dispersión del Ni produce mayor actividad de reformado, menor formación de coque y mayor estabilidad.

II.2.5 Factores que afectan el proceso de Reformado de Metano

Este proceso presenta dos problemas fundamentales que afectan el comportamiento del catalizador en esta reacción.

a) Formación de carbón.

La formación de carbón es un problema de interés, ya que esto ocurre en todas las reacciones de reformado

Este problema es particularmente grave para los catalizadores en base a níquel, ya que otros metales como Pt, Pd, Rh y Ru han mostrado mayor resistencia a la formación de carbón en comparación con los catalizadores de níquel. Sin embargo, como desventaja se conoce que estos metales nobles son costosos, mientras que el níquel es más económico y es un excelente catalizador para la producción de gas de síntesis.

La termodinámica de este proceso dicta que las condiciones de reacción que favorecen la formación de coque no pueden ser evitadas, pero las condiciones de operación pueden ser seleccionadas con este fin.

Las acumulaciones significativas de carbón pueden originarse con el tiempo, ocasionando el ensuciamiento del reactor y el bloqueo de los sitios activos del catalizador, decreciendo así la actividad, y a largo plazo, el tiempo de vida del catalizador. La acumulación de carbón también puede causar fragmentación y la pulverización de los catalizadores, lo que también puede conducir a escasa transferencia de calor.

Aunque el reformado de metano es una reacción catalizada, las condiciones de operación son tales que es posible una reacción en fase gaseosa homogénea. Así de esta manera el coque es una descripción colectiva de varios tipos de carbón formados que se depositan en el reactor. **Rostrup-Nielsen** ha identificado en la reacción de reformado con vapor diferentes tipos de carbón: el carbón filamentoso, el carbón encapsulado y el carbón pirolítico.^[32]

- ✔ **Carbón filamentoso:** este tipo de carbón también es llamado carbón Whisker y se forma generalmente a temperaturas de 450°C o mayores. La formación del carbón filamentoso normalmente ocurre por la reacción de hidrocarburos sobre metales de transición. Este crece típicamente en forma de filamento tubular con una partícula del metal utilizado como catalizador en el tope, pudiendo bloquear el reactor y haciendo que la presión se eleve a niveles inaceptables.
- ✔ **Carbón de encapsulamiento:** se forma a temperaturas inferiores a los 500°C. El encapsulamiento y la desactivación de la superficie del catalizador se originan cuando los hidrocarburos adsorbidos reaccionan originando una capa de depósitos no reactivos. Los depósitos formados en la superficie pueden

contener varias estructuras ordenadas, formadas posiblemente vía deshidrogenación, migración sobre la superficie y crecimiento.

- ✓ **Carbón pirolítico:** se origina por el craqueo de hidrocarburos a temperaturas cercanas a los 650°C. Este se origina a través de un proceso de radicales libres, pudiéndose formar alquitrán, polímeros y coque. Otros tipos de depósitos pueden ser formados por condensación de material de elevado peso molecular en superficies frías del catalizador o del intercambiador de calor. Normalmente se encuentra como densos esquistos en la pared del tubo o como depósitos que contienen encapsuladas a las partículas del catalizador y llenan eventualmente los espacios vacíos entre las partículas.

Rostrup-Nielsen, Cahundry y col. ^[33-35] observaron que la formación de coque en la reacción de reformación con vapor fue retardada y ocurrió en menores proporciones sobre catalizadores de níquel promovidos con álcali o soportados sobre MgO. Este efecto fue atribuido al mejoramiento de la adsorción de vapor y una mayor eficiencia en cuanto a la gasificación del carbón adsorbido proveniente de la descomposición de hidrocarburos en presencia de dichos promotores.

b) Transferencia de calor

El reformado de metano con CO₂ es una reacción altamente endotérmica, razón por la cual se hace necesaria la operación de este proceso a elevadas temperaturas. Adicionalmente a la naturaleza endotérmica de la reacción, el proceso de reformado de metano está frecuentemente limitado por problemas de transferencia de calor. Por esta razón, una rápida transferencia de calor es crítica para acelerar la reacción.

Si el material catalítico no es capaz de transferir el calor que suministra el horno de manera eficiente, la consecuencia directa de este efecto es que la reacción se llevará a cabo a una temperatura menor de la deseada, debido a que cuando la reacción tiene lugar en la superficie del lecho catalítico, se absorbe energía en los puntos en donde ocurre la reacción y al ocurrir esto se evidencia un descenso de la temperatura en toda la superficie del catalizador. Esta rápida transferencia puede lograrse por dos vías:

- ✓ Diluyendo el lecho catalítico con un material inerte.
- ✓ Utilizando monolitos metálicos como soportes del catalizador. Este último sistema también se conoce como sistemas catalíticos estructurados.

II.3 Catalizador nanoestructurado soportado

El uso del complejos organometálicos de gran tamaño tiene por objeto la obtención de nanopartículas metálicas altamente dispersas sobre un soporte. Con este método lo que se logra es que por impedimento estérico los átomos metálicos presentes en el complejo, queden más alejados unos de otros.

En el presente trabajo se pretende obtener los complejos Ni-etilendiamina y Ni-dimetilgloxima a través de las siguientes reacciones, con fórmulas estructurales según se muestran en la figura 14.

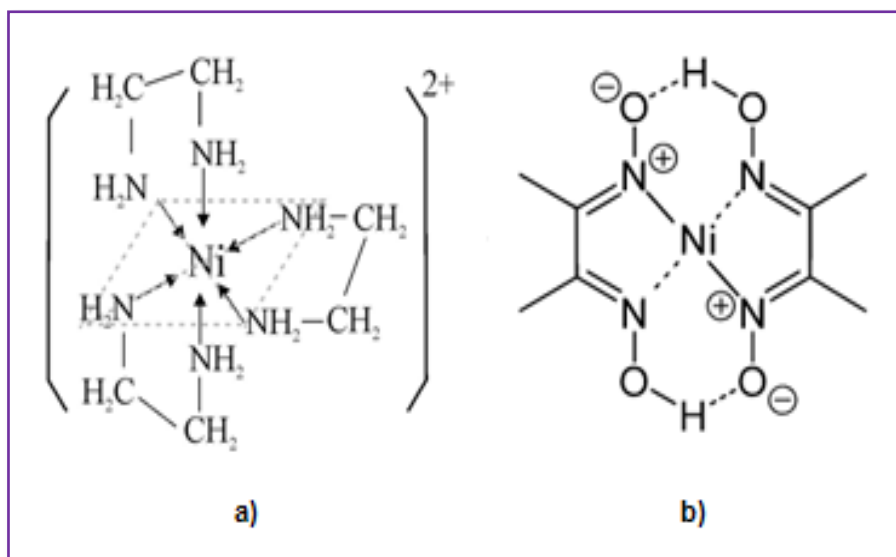


Figura 14. Moleculas de complejo (a) Ni-etilendiamina y (b) Ni-dimetilglioxima

La estequiometria del Ni^{2+} ha sido un t3pico de continuo inter3s. El Ni^{2+} forma sales con virtualmente todos los aniones y presenta una extensa qu3mica acuosa basada en el ion de color verde $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ el cual est3 presente en ausencia de fuertes ligandos acomplejantes. Un complejo tetra coordinado muy bien conocido del Ni^{2+} de estequiometria cuadrado plana es el bis-(dimetilglioximato)nikel(II) obtenido como un precipitado floculante de color rojo. Este complejo posee alta estabilidad y baja solubilidad debido a la presencia de fuertes enlaces de hidr3geno O-H-O lo cual enlaza a los dos ligandos podr3a esto tambi3n justificar su estructura planar.

En estado s3lido, las mol3culas planares de $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ se posicionan "cara a cara" de tal forma que la interacci3n Ni-Ni ocurre a formar cadenas de metal perpendiculares al plano molecular y es por esta raz3n que los iones de n3quel se describen como octa3dricamente coordinados en este complejo. ^[36]

Tang y col. ^[37] prepararon catalizadores de níquel soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con el mismo contenido de níquel utilizando diferentes métodos de precipitación. Los métodos usados fueron el de impregnación convencional ($\text{NiAl}_{\text{CO-IM}}$), sol gel ($\text{NiAl}_{\text{IM-SG}}$) y el proceso sol-gel de compuestos organometálicos (NiAl_{SG}) utilizando tri-sec-butoxido de aluminio. Se comprobó que todos los catalizadores tienen igual actividad para la reacción de reformado seco del metano, pero mostraron grandes diferencias en la resistencia a la desactivación por la formación de coque. Luego de 80 horas de reacción el catalizador $\text{NiAl}_{\text{IM-SG}}$ no mostró coque en su superficie, el catalizador NiAl_{SG} produjo una pequeña acumulación de coque y la más alta acumulación de coque se presentó en el catalizador $\text{NiAl}_{\text{CO-IM}}$. Además comprobaron que el catalizador $\text{NiAl}_{\text{CO-IM}}$ mostró una mayor superficie específica en comparación con los otros métodos y que el tamaño de las partículas de níquel es un factor clave para prevenir la formación de coque.

Z. Hou y col. ^[38] prepararon una serie de catalizadores con distinto tamaño de partícula de níquel empleando como precursores complejos organometálicos soportados sobre sílice para ser probados en la reacción de Reformado Autotérmico de Metano. Estos encontraron que la actividad y estabilidad catalítica depende fuertemente del tamaño de partícula del níquel y la velocidad espacial, a menor tamaño de partícula la velocidad de descomposición de metano a carbón era desfavorecida. Los complejos organometálicos empleados fueron aquellos obtenidos a partir de los ligandos etilendiamina, acetilacetato, ácido etilendiaminotetraacético, acetato y nitrato, encontrando que con el complejo de níquel-etilendiamina obtenían partículas de menor tamaño, 4,5nm dando así un catalizador más estable y el correspondiente a la sal níquel-nitrato, proporcionó el tamaño de partícula mayor 45nm dando como resultado una desactivación del catalizador durante la reacción.

En otro trabajo de investigación, **A. Córdova y col.** ^[39], prepararon dos catalizadores de níquel soportados sobre alúmina, utilizando un complejo de níquel- etilendiamina, por dos métodos diferentes: impregnación por humedad incipiente del complejo y síntesis y

deposición de este en presencia del soporte. Los sólidos precursores fueron caracterizados mediante análisis químico, DRX, RTP, Área B.E.T., ATG-ATD y Microscopia Electrónica de Transmisión MET. La actividad catalítica fue evaluada con la reacción de reformado de metano con vapor de agua.

En este trabajo se concluyó que la especie activa para la reacción era el NiAl_2O_4 . Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a partir del complejo Ni-etilendiamina sugieren que la utilización de sales precursoras de gran tamaño conduce a la obtención de partículas pequeñas en el orden de los 20 nm nanómetros. De los dos catalizadores preparados, el que dio mayor conversión de metano y mayor estabilidad, fue el preparado formando el complejo Ni-en in-situ, debido posiblemente a la mejor dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte y a la menor relación $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ que este presenta.

P. Florez y col. ^[14], pertenecientes a nuestro grupo de investigación, sintetizaron una serie de catalizadores de níquel y cobalto monometálicos y bimetálicos a partir de compuestos organometálicos soportados sobre sílice y óxido de lantano para ser empleados en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Los autores obtuvieron como resultado que el uso de compuestos de coordinación como precursores catalíticos favorece la obtención de partículas con diámetros aproximados a los 2nm para el caso del níquel y 7nm para el cobalto, lo cual generó alta dispersión de la fase activa del catalizador.

J. Caraballo y col. ^[40] sintetizaron una serie de catalizadores soportados a partir de dos complejos organometálicos: nitrato de bis(etilendiamina)níquel (II) y nitrato de tris(etilendiamina)níquel (II), soportados sobre La_2O_3 . Los autores realizaron un estudio de la relación “carga/soporte” variando el contenido de Ni con el propósito de mejorar la actividad catalítica y disminuir la formación de carbón en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. En este trabajo los autores encontraron que el catalizador con un contenido de 8%Ni obtenido a partir del complejo

tris(etilendiamina)níquel (II), mostraba el mejor desempeño catalítico y una baja deposición de carbón.

Finalmente, estos autores evaluaron el efecto del soporte (La_2O_3 , MgO , ZrO_2) sobre catalizadores obtenidos a partir del nitrato de tris(etilendiamina)níquel II, obteniendo como resultado que el catalizador 8%NiEDA3/MgO reportaba menor deposición de carbón y mejor desempeño catalítico.

S. Wang y G. Q. Lu ^[41], estudiaron la actividad catalítica del catalizador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando distintos precursores para introducir el níquel en reacción de reformado de metano con dióxido de carbono. Los autores encontraron que los catalizadores sintetizados con nitrato de níquel exhibían una alta estabilidad catalítica en comparación con los catalizadores derivados del cloruro de níquel y del acetilacetato de níquel durante las 24h de reacción de las pruebas. Mediante diferentes técnicas de caracterización observaron que el precursor con nitrato de níquel poseía una menor interacción de las partículas de níquel con el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual resultaba en mayor cantidad de sitios activos. El estudio de formación de coque mostró que la deposición de carbón con los catalizadores derivados de los precursores inorgánicos cloruro y nitrato, era más severa que con el catalizador de precursor orgánico acetilacetato. Sin embargo, el catalizador de níquel derivado de la sal de nitrato, exhibía una mayor estabilidad y menor velocidad de desactivación principalmente debido a las especies activas de carbón presente C-C de estructura gráfica y a su contacto cercano con las partículas de níquel en contraste con el catalizador de níquel sintetizado a partir de acetilacetato, donde dominan las especies inactivas -CO-C que lleva a una rápida acumulación de carbón sobre el catalizador y a una desactivación más notoria.

II.4 Nanopartículas

Son unidades más grandes que los átomos y las moléculas, que no obedece a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, habitualmente se asocia a partículas con tamaño entre 1nm y 100nm. Antes de iniciar una revisión en torno a los principios básicos que rodean las nanopartículas, es importante conocer un poco acerca de su origen, el cual se le vincula con la química de los coloides. ^[42]

II.4.1 Nanopartículas Metálicas

En los últimos años, se ha incrementado exponencialmente el estudio de las nanopartículas (en un intervalo de tamaño comprendido entre (1-20) nm, en diferentes campos de la ciencia e industria, encontrándose que tienen diversas aplicaciones en áreas como, fotoquímica, catálisis tanto heterogénea como homogénea, nanoelectrónica, magnetismo, ciencias de los materiales, sistemas biológicos y óptica. ^[43]

Este interés se debe a que estas pequeñas partículas presentan propiedades fisicoquímicas diferentes a aquellas que presentan el material másico y a las propiedades de los átomos y moléculas, así pues, las nanopartículas como se dijo anteriormente no obedecen a las leyes de la química cuántica ni a las leyes de la física clásica ^[44]. Las características físicas y químicas de la superficie de las nanopartículas producen propiedades electrónicas únicas e inherentes a estos materiales, lo que amplía el potencial en aplicaciones tecnológicas.

Actualmente se encuentra una gran variedad de estudios acerca de la síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas, en donde se evidencia la necesidad de controlar el crecimiento de las mismas en términos de, distribución de tamaño, estructura y composición de las partículas, ya que estas características influyen en las propiedades

del material. Por otro lado, se requiere una eficiente estabilización de las partículas en un soporte, lo que está directamente relacionado con la durabilidad del material en las reacciones catalíticas.

II.4.2 Síntesis de Nanopartículas.

En los últimos diez años se han venido desarrollando métodos de síntesis de partículas coloidales de metales de transición, basados en el conocimiento de la química organometálica. Estos métodos de síntesis, se logran generalmente en condiciones experimentales muy suaves, obteniéndose distribuciones de tamaño de partículas muy pequeñas con rendimientos bastantes altos. La mayor parte de estos estudios se han enfocado principalmente al desarrollo de procesos de síntesis adecuados, a la caracterización física de dichas partículas, así como al control del tamaño de las mismas.^[44] En los métodos que se llevan a cabo en solución, se ha podido controlar la estructura, el tamaño y la distribución de tamaño de partícula obtenido, variando algunos de los parámetros de la reacción o variando el agente estabilizante de las nanopartículas.

Varias técnicas de preparación de nanopartículas han sido desarrolladas en los últimos años como por ejemplo: reducción de sales, impregnación de sales, métodos electroquímicos, sonoquímica e hidrólisis, entre otros. El método utilizado en este Trabajo Especial de Grado para la preparación de nanopartículas se basa en el método de impregnación de sales.

II.4.3 Método de impregnación con Sales Metálicas

Esta técnica consiste en rociar o impregnar un soporte, con soluciones acuosas de las sales de metal de interés. Luego el soporte es secado y calcinado en aire a altas temperaturas.

Existen diferentes métodos de impregnación, entre las más utilizadas se encuentran: Impregnación Húmeda, Impregnación Incipiente e Intercambio Iónico.

II.4.4 Catálisis con Nanopartículas Metálicas

Es conocido que la gran mayoría de los procesos catalíticos industriales están basados en el uso de catalizadores heterogéneos, donde metales u otras especies metálicas se encuentran dispersos sobre un soporte. El tamaño, así como la distribución de tamaño de estas partículas es muy grande y por lo general, son agregados cristalinos que tienen la misma estructura que el material másico.^[14]

Para que un material presente una alta actividad como catalizador, el diseño del mismo debe seguir unas ciertas normas:

- ✔ El tamaño de partícula de la fase activa debe de tener dimensiones del orden de la nanoescala. Se ha demostrado que, cuánto más pequeño sea el tamaño de las especies activas (partículas metálicas o partículas de los óxidos metálicos) presentes en la superficie del soporte, mayor será la fracción de átomos expuestos a la superficie y por tanto, mayor número de sitios activos disponibles para la catálisis.
- ✔ Debe existir una interacción efectiva entre la fase activa y el soporte y además, debe existir una distribución uniforme de la fase activa sobre la superficie del soporte. Estas características evitan el fenómeno de aglomeración o sinterización

de las especies activas, generalmente partículas metálicas o partículas de óxidos metálicos.

Otra propiedad importante que hay que considerar en un catalizador es la selectividad, ésta se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para originar sólo productos deseados, generando la mínima cantidad de productos secundarios. Por estas razones, ha surgido un interés creciente en la síntesis de catalizadores heterogéneos donde el tamaño de las especies activas esté en el orden de la nanoescala, que sean más eficientes, selectivos y que permitan lograr mejores resultados en la catálisis.

Como catalizador, las nanopartículas muestran un gran potencial debido a la gran área de superficie que presentan. De hecho, estos materiales usualmente combinan excelentes características de alta reactividad y selectividad debido a las especificaciones estructurales del estado coloidal de los mismos: estos materiales tienen una superficie específica bastante grande y como consecuencia, un gran porcentaje de átomos del metal catalizador está disponibles para los sustratos.

III. OBJETIVOS

III.1 Objetivo General

Sintetizar catalizadores nanoestructurados de níquel y estudiar el efecto del precursor catalítico utilizado, sobre la actividad, en el reformado de metano con dióxido de carbono.

III.2 Objetivos Específicos

- ✓ Estudiar la actividad catalítica de precursores sintetizados a partir de nitrato de níquel II y de complejos organometálicos nitrato de tris(etilendiamin)níquel II y dimetilgloximato de níquel II en la reacción de metano con CO₂.
- ✓ Caracterizar los sólidos sintetizados, antes y después de reacción, mediante diferentes técnicas fisicoquímicas.
- ✓ Determinar la estabilidad catalítica de los catalizadores sintetizados.
- ✓ Comparar los resultados obtenidos con los catalizadores de níquel sintetizados en este trabajo con los obtenidos a través del uso de un catalizador comercial

IV. Parte Experimental

IV.1 Síntesis de los precursores catalíticos

La preparación de los precursores catalíticos basados en sólidos nanoestructurados de níquel, el complejo Ni-etilendiamina y Ni-dimetilgloxima se sintetizaron según la metodología llevada a cabo anteriormente en nuestro laboratorio. ^[14]

IV.1.2 Preparación de los sólidos nanoestructurados soportados

IV.1.2.1 Método con Etilendiamina

El catalizador se preparó utilizando como sal precursora el complejo níquel etilendiamina. Se sintetizó un catalizador monometálico (Ni) de composición nominal 8% en Ni el cual fue soportado sobre MgO utilizando el método de impregnación sucesiva, lo que permitirá obtener nanopartículas soportadas. ^[14]

El método de Níquel etilendiamina consiste en utilizar como precursor una sal de níquel de gran tamaño, con esto se busca que por impedimento estérico los átomos metálicos queden alejados uno de otro, logrando de esta manera una mayor dispersión metálica. En este trabajo experimental se utilizó una sal compleja de níquel etilendiamina, la cual se preparó siguiendo el procedimiento reportado en la literatura por **F. Wyrwalski y col.** ^[45] para la preparación de catalizadores Co/ZrO₂ en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Para ello la etilendiamina se introduce en una solución de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂·6H₂O en una relación estequiométrica en/Ni=3.

La sal se somete a un proceso de cristalización por evaporación a una temperatura de 70°C. Una vez cristalizada la sal, ésta se disuelve en un volumen mínimo de agua para obtener una solución del complejo Ni(en)_3 que luego se impregna sobre el sólido MgO mediante el método de impregnación por humedad incipiente. Posteriormente el exceso de agua se evapora y el sólido húmedo se seca por 24h a 70°C.

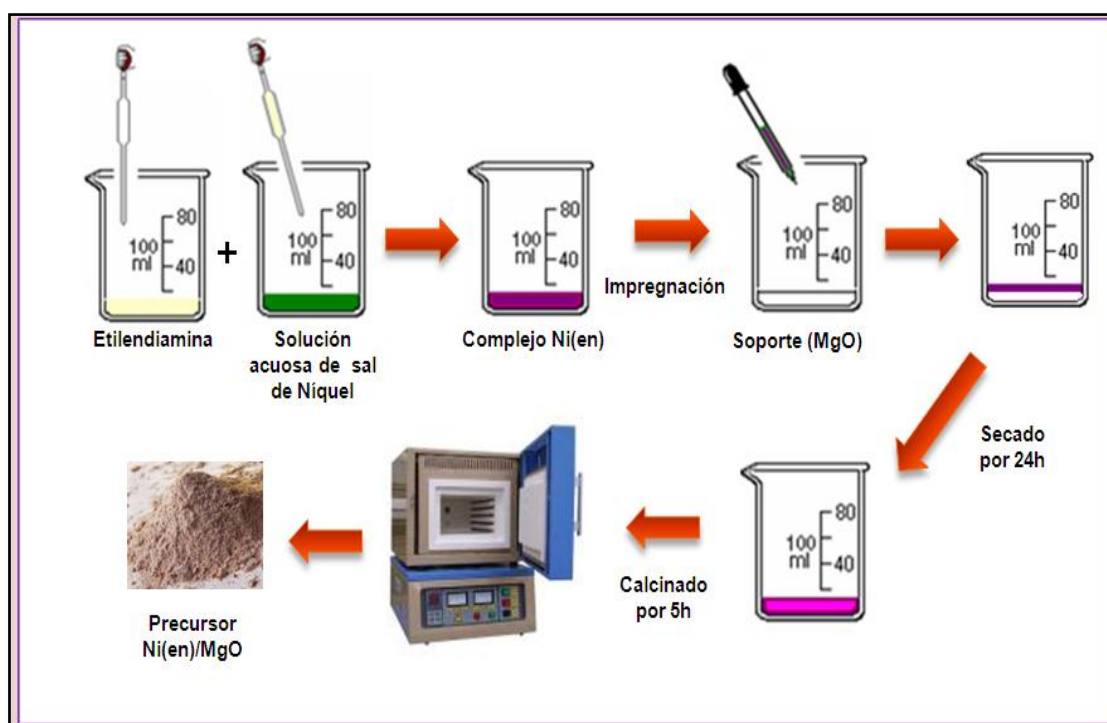


Figura 15. Esquema utilizado para la síntesis de catalizadores nanoestructurados monometálicos. Método con Etilendiamina

IV.1.2.2 Método con Dimetilglioxima

En este método se parte de una solución **A** que consiste en $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en una solución de agua/HCl en una relación 5/1. Se prepara una solución **B** la cual consiste de una solución saturada de dimetilglioxima disuelta en etanol y sometida a calentamiento moderado. Luego se procede a agregar la solución **B** a la solución **A** manteniendo el calentamiento; se agrega solución alcalina de NH_4OH al 20% hasta comenzar la precipitación del sólido. Luego de la precipitación, la solución se coloca en un baño de agua fría por 1h, se filtra el sólido y se lava con agua helada.

Una vez cristalizada la sal del complejo $\text{Ni}(\text{dmg})_2$ ésta se disuelve en un volumen mínimo de solvente y por el método de impregnación sucesiva se impregna el soporte, en este caso el sólido MgO. Finalmente el exceso de solvente se evapora y el sólido húmedo se seca por 24h a 70°C aproximadamente.

Los sólidos Ni/en/MgO y Ni/dmg/MgO se calcinaron en un flujo de aire de 100mL/min a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta 500°C . Una vez alcanzada dicha temperatura esta se mantuvo por 5 horas. Los catalizadores sintetizados de esta manera se designaron como Ni(en)/MgO y Ni(dmg)/MgO.

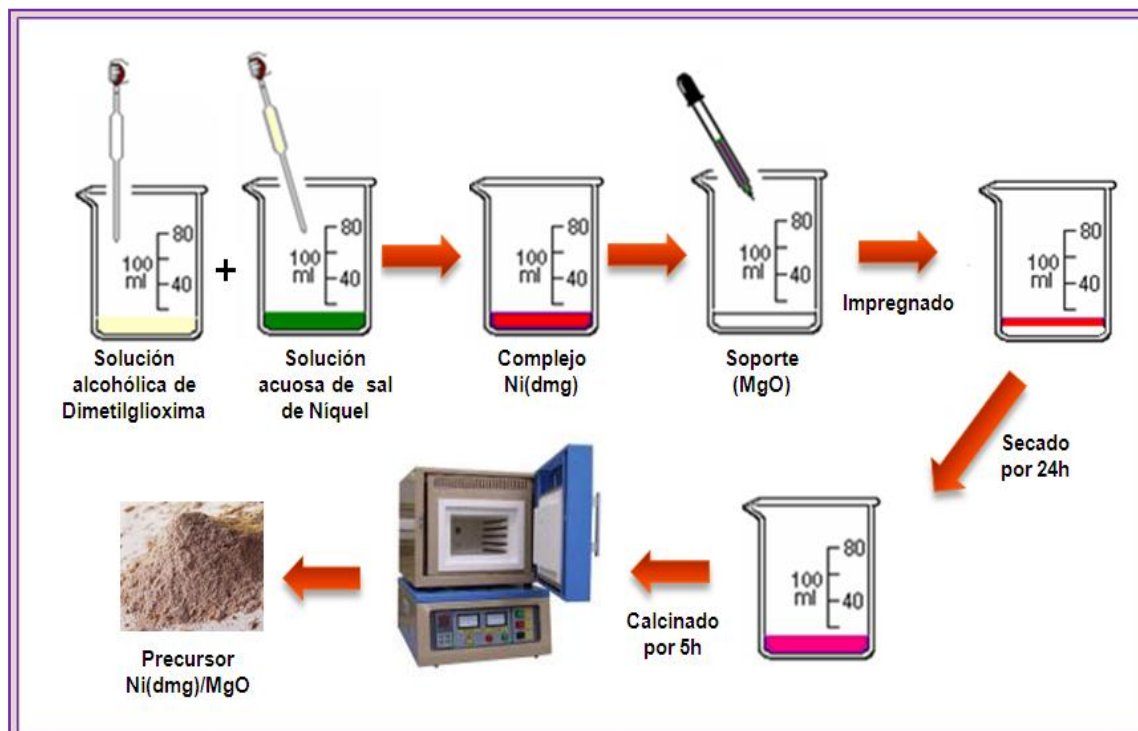


Figura 16. Esquema utilizado para la síntesis de catalizadores nanoestructurados monometálicos. Método con Dimetilgloxima

IV.2 Pruebas Catalíticas

IV.2.1 Unidad de reacción para el Reformado de Metano con dióxido de carbono

Para la realización de las pruebas catalíticas en el proceso de reformado de metano con dióxido de carbono, se empleó el sistema de reacción mostrado en la figura 17. Este sistema de flujo continuo operado a presión atmosférica, está formado por una serie de tuberías y válvulas que permiten la entrada, salida y mezclado de los gases involucrados en el proceso (CH_4 , CO_2 , Ar).

A continuación se realizará una breve descripción del procedimiento utilizado en el equipo de reformado de metano con CO_2 :

Se abren las válvulas de las bombonas que contienen los gases de la alimentación (CH_4 , CO_2 y Ar), y se regula la presión de salida y el flujo de gases con las válvulas adecuadas. Los gases se introducen en un sistema de mezcla conformado por los mezcladores M-1 y M-2. El mezclador M-1 es alimentado por las corrientes de Ar y CO_2 y la corriente de salida de dicho mezclador se mezcla junto con la corriente de CH_4 para alimentar al mezclador M-2. La mezcla final pasa a través del reactor que contiene al catalizador y se encuentra dentro de un horno donde las temperaturas del lecho se controlan y miden mediante termocuplas de Ni-NiCr conectadas a un controlador de temperatura.

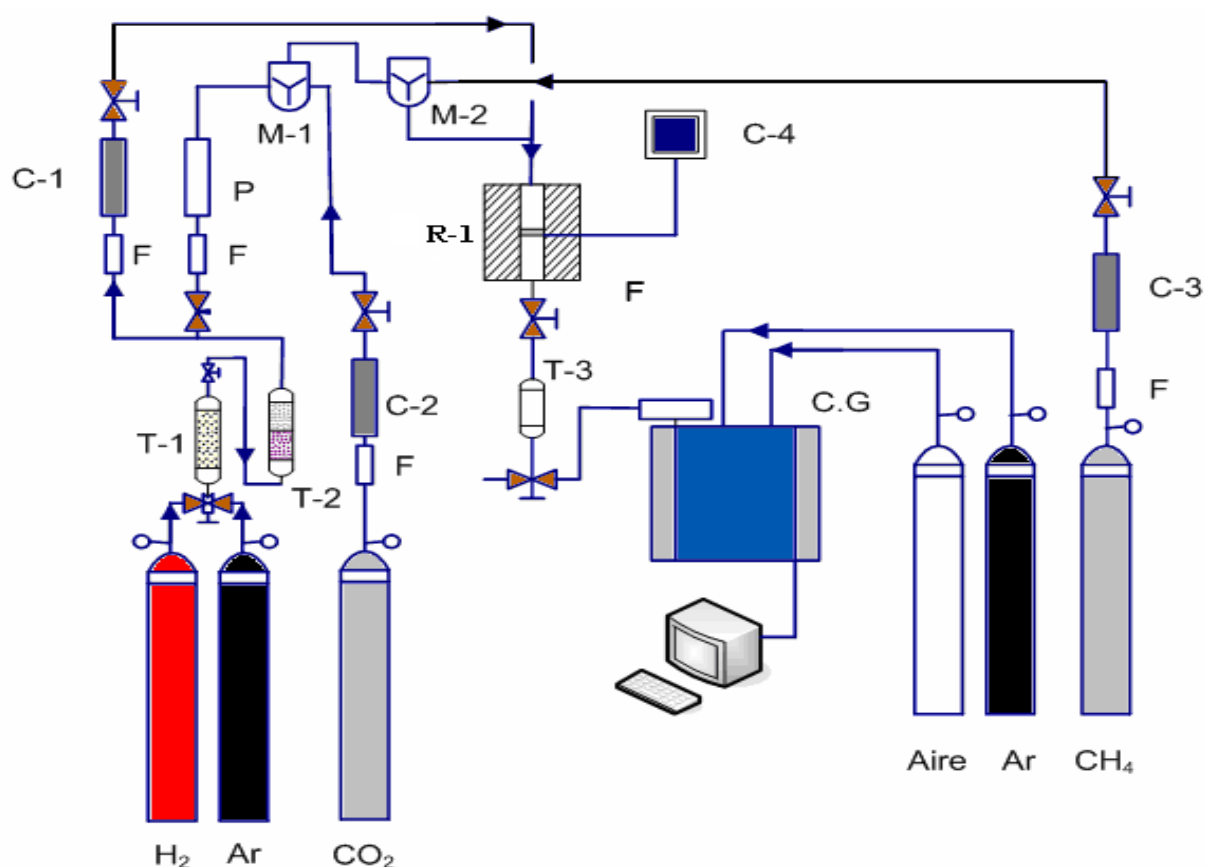


Figura 17. Diagrama de la unidad de reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono

Tabla 3. Unidades del equipo de Reformado de Metano con dióxido de carbono

C-1,2,3: Controladores de flujo másico	C-4: Controlador de Temperatura
P: Manómetro	R-1: Reactor
M-1,2: Mezcladores	H-1: Horno
T-1,2: Trampas de Agua	C-G: Cromatógrafo de gases
T-3: Condensador	F: Filtros

IV.2.1.1 Método de Análisis

IV.2.1.1.1 Condiciones del análisis por cromatografía

Las condiciones óptimas utilizadas en el cromatógrafo para el estudio del reformado de metano con dióxido de carbono se establecieron previamente por nuestro equipo de investigación ^[14, 46]. El cromatógrafo se ajustó a las siguientes condiciones:

Tabla 4. Condiciones del cromatógrafo

Temperatura del Detector: 200°C
Temperatura del Puerto de Inyección: 150°C
Temperatura de la Columna: 150°C
Flujo del Gas de Arrastre: 57mL/min
Temperatura del Filamento: 200°C
Intensidad del Filamento: 200mA

IV.2.1.1.2 Selección de las Condiciones Experimentales

Las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo las pruebas catalíticas se muestran a continuación. Estas condiciones fueron tomadas de trabajos previos realizados por nuestro equipo de investigación.^[14, 46]

Tabla 5. Condiciones de reacción

Flujo Total: 40mL/min
Relación Molar: CO ₂ /CH ₄ : 1
Velocidad Espacial: 24L/h.g
Dilución con Argón: 80%
Masa de Catalizador: 100mg

IV.2.1.1.3 Determinación de la Temperatura Óptima de Reacción

Para determinar la temperatura de reacción se realizó un barrido de temperatura entre 500 y 750°C, realizando inyecciones cada 25min hasta conseguir conversiones de equilibrio. Los demás parámetros de reacción, tales como: flujo total, relación molar CO₂/CH₄, velocidad espacial y dilución con argón se mantuvieron constantes. Este procedimiento se realizó para cada catalizador sintetizado y se seleccionó la mejor temperatura de reacción para cada uno de ellos.

IV.2.1.1.4 Determinación de la Velocidad Espacial Óptima

Para esta determinación se tomó como temperatura de reacción la obtenida en el apartado anterior. Manteniendo constantes los demás parámetros, se realizó un barrido de flujo total comprendido entre 40 y 200mL/min. Este procedimiento se llevó a cabo con cada catalizador sintetizado, seleccionando la velocidad de flujo más adecuada para cada uno de ellos y lejano al estado de equilibrio.

IV.2.1.1.5 Pruebas Catalíticas

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas de los sólidos sintetizados, se ajustaron las corrientes de alimentación (Ar , CO_2 , CH_4) vía by-pass. Una vez alcanzadas las condiciones óptimas de alimentación, se procedió a llevar a cabo el pre-tratamiento de reducción respectivo “in situ” utilizando para ello un flujo de H_2 de 35mL/min a 700°C/5h para cada catalizador preparado. Realizado esto, se hizo pasar un flujo de argón, mientras se ajustaba la temperatura de reacción. Una vez alcanzada esta temperatura, se carga la válvula con la mezcla de gases hacia el reactor, se esperó un tiempo para lograr una composición constante en la mezcla de los gases de la alimentación, dando así inicio a las pruebas catalíticas.

Culminada la prueba catalítica se suspendió el paso de CH_4 y CO_2 , y se purgó el sistema con argón, para eliminar así los restos de reactivos y productos, al mismo tiempo, se apagó el horno. Una vez purgado el sistema se procedió a alimentar vía by-pass los gases de alimentación para verificar una vez más las relaciones molares de alimentación utilizadas.

IV.3 Caracterización de los catalizadores

IV.3.1 Análisis Químico

Para el análisis químico de los catalizadores sintetizados se utilizó la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Ésta se fundamenta en el fenómeno descrito por la ecuación de Planck:

$$A^* = A^0 + h\nu_1 + h\nu_2 + \dots \quad (17)$$

Donde, h es la constante de Planck y $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ son las frecuencias de radiación. Esta ecuación muestra que un átomo en estado excitado (A^*) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental (A^0), emitiendo una serie de radiaciones características ($\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$), para cada uno de los diferentes elementos. O de otra manera, que un átomo en estado elemental se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión.

Estas medidas fueron realizadas por absorción atómica, y se realizó con el fin de determinar la composición química de los catalizadores. Los análisis químicos se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química en la Facultad de Ciencias UCV.

IV.3.2 Área específica B.E.T

Cuando un sólido activado se pone en contacto con un gas en un ambiente cerrado, la superficie del sólido atrae a las moléculas del gas. Al cabo de un cierto tiempo, aumentará la concentración del gas cerca de la superficie del sólido, fenómeno conocido como adsorción.

La energía superficial intrínseca de cada sólido (adsorbente) hace que este tenga mayor o menor afinidad por las moléculas del gas (adsorbato). Cuando la energía de atracción supera las 84KJ/mol, se habla de adsorción química y cuando esa energía es del orden de 42 o menos KJ/mol, se habla de adsorción física. La adsorción física se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de un gas inerte (nitrógeno) a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. La celda que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido y la cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión inicial del gas.

La técnica se utiliza para determinar el área de sólidos, la cual corresponde a la capacidad que este tiene para adsorber y alojar un número determinado de moléculas de un gas.

La cantidad de moléculas de un adsorbato que forma la monocapa (primera capa sobre la superficie del sólido), se determina a partir de la ecuación de B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller), la cual se expresa mediante la ecuación 18.

$$\frac{P}{V_{ads}(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P^{\circ}} \quad (18)$$

Donde: P = presión de equilibrio de adsorción

P^0 = Presión de saturación del nitrógeno en condiciones experimentales.

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

V_m = Volumen de gas de la monocapa.

C = Constante de adsorción.

La ecuación 18 representa una línea recta con pendiente igual a $\frac{C-1}{V_m * C}$ y punto de corte con el eje de las ordenadas en $1/V_m * C$. A partir de la pendiente y el punto de corte se determinan V_m y C para luego calcular el valor de área específica mediante la ecuación 19:

$$S = \frac{V_m * A_m * n * 10^{-20}}{W_{cat} * 22400} \quad (19)$$

Donde: A_m : Superficie cubierta por una molécula adsorbida, ($A_m(N_2)=16,2\text{\AA}$)

n : Número de Avogadro, ($6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol)

S : Área específica (m^2/g)

W_{cat} : masa de catalizador (g)

Las medidas correspondientes al área específica se llevaron a cabo en un equipo marca Micromeritics Tristar 3000. Este consta de dos unidades, una de pre-tratamiento de la muestra y una de análisis. En la primera de ellas se somete a la muestra a un tratamiento térmico a 250°C por 12 horas en atmósfera de nitrógeno con el fin de

desorber toda el agua que pudiera tener el sólido en estudio. En la segunda unidad, se realiza la determinación del área específica, la cual se inicia con una purga del sistema con helio a través de una bomba dosificadora en cada uno de los puertos donde se encuentra la muestra. Una vez finalizada esta purga, se da inicio al análisis del área según lo mencionado anteriormente.

IV.3.3 Reducción a temperatura programada (RTP)

Esta técnica tiene su fundamento en la medida de los consumos de hidrógeno (o del gas reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en la muestra, cuando esta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En su variante más convencional, la técnica utiliza una mezcla hidrógeno-gas inerte como agente reductor, lo que hace posible las medidas de los consumos de hidrógeno mediante un detector de conductividad térmica. El análisis de reducción a temperatura programada (RTP) permite determinar el número y la cantidad de especies reducibles en una muestra y la reducibilidad de las mismas, así como la presencia de diferentes fases precursoras, su estado de oxidación y su interacción con el soporte; además, ofrece información para seleccionar las condiciones de reducción bajo las cuales deben ser tratados los catalizadores, en función de la naturaleza, concentración y velocidad de flujo del agente reductor, la cantidad y tamaño de las partículas de muestra y la velocidad de incremento de la temperatura.

El principio de funcionamiento de un equipo de RTP es simple; una mezcla de hidrógeno-gas inerte (argón o nitrógeno) se purifica para eliminar trazas de oxígeno y agua en las trampas respectivas, el flujo se regula mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de conductividad térmica, pasa a través del portamuestra que se encuentra localizado en un horno, con un programador de temperatura. A la salida del portamuestra, una trampa fría que contiene un tamiz molecular retiene el agua producida durante la reducción para finalmente el

gas pasar por la rama de medición del detector. Una vez establecido el flujo de gas y el programa de temperatura seleccionado, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica registrada en un ordenador, conjuntamente con el valor puntual de temperatura, obteniéndose un registro de consumo de hidrógeno vs. Temperatura. Cada máximo obtenido en este registro estará asociado a un proceso de reducción diferente y caracterizado por una temperatura de máxima velocidad de reducción. El área bajo el máximo será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo CHEMBET-3000. El gas usado para este análisis consistió de una mezcla de hidrógeno (10%) con argón como gas inerte, con una velocidad de flujo de 20 mL/min, en un rango de temperatura de 40 a 950 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, utilizando una masa de solido de 0,05 gramos aproximadamente la cual se pre-trató a 200°C en Ar durante 1 hora.

IV.3.4 Análisis Termogravimétrico (ATG)

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra, cuando es sometida a un programa de temperatura a una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua y bajo una atmósfera conocida (N_2 , H_2 , O_2 , aire) la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta temperaturas en el orden de 1200 C. La representación gráfica de la masa en función de la temperatura se

denomina termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras analizadas.

Aplicaciones del análisis termogravimétrico

- ✔ Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- ✔ Determinación de purezas.
- ✔ Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.

Los ATG se realizaron en un analizador simultáneo TGA-DTA modelo 2960. Como parámetros de análisis se utilizó un flujo de aire de 110ml/min, un rango de temperatura de 50-1000°C, masa de muestra de 5-10 mg y una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

IV.3.4.1 Determinación de la Cantidad de Carbón de los Catalizadores Después de Reacción

La determinación mediante esta técnica del carbón depositado sobre el catalizador no es directa ya que un ATG de éste después de reacción no solo eliminaría el carbón como CO₂ sino que también oxidamos el componente activo (níquel metálico).

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

La variación de peso neta observada en la primera medida será la combinación de la pérdida de peso debida a la eliminación del carbón como CO₂ y la ganancia de peso debida a la oxidación del níquel.

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

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

$$C = \frac{1 - \frac{DR}{R}}{\frac{DR}{R}} \quad (20)$$

Donde:

$$R = \frac{\text{Peso.cat.red.final}}{\text{Peso.cat.red.inicial}} \quad DR = \frac{\text{Peso.cat.reac.final}}{\text{Peso.cat.reac.inicial}} \quad (21)$$

Siendo:

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

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

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

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

IV.3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica que proporciona información detallada y precisa acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. Esta técnica resulta útil en la determinación de las fases presentes en los catalizadores además del grado de pureza, homogeneidad y cristalinidad. Esta técnica también es utilizada con el propósito de determinar el tamaño promedio de las partículas en los sólidos sintetizados. Esta se realiza a través de la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (22)$$

Donde:

d= diámetro medio de las partículas del cristal

k: constante de Scherrer (k=0.89)

λ = longitud de onda utilizada

β =ancho del pico a media altura

Los patrones de difracción se obtendrán usando un difractómetro marca Bruker.

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro de polvo marca Brucker modelo D8 Advance, con Anticátodo de Cobre, el barrido fue realizado en el rango de 2θ : 0 a 100° , a una velocidad de $3^\circ/\text{min}$ y un incremento de $0,1^\circ$.

V. Resultados y Discusión

Con la finalidad de relacionar los resultados catalíticos con las fases metálicas presentes en el catalizador, se llevó a cabo la caracterización físico-química de los precursores catalíticos en condición de calcinados, reducidos y después de reacción. A continuación se describen los resultados obtenidos

V.1 Caracterización de los precursores catalíticos

V.1.1 Espectroscopía UV-Visible

Con el propósito de determinar el efecto ejercido por el ligando sobre el metal, se llevó a cabo el análisis cualitativo de los complejos de níquel en estudio, Ni-en y Ni-dmg. La relación química entre estas especies viene dada por dos ecuaciones, la primera de ellas correspondiente a la formación del complejo Nitrato de tris(etilendiamina)níquel (II) (23) y la segunda a la formación dimetilglioximato de níquel II (24).

La Fig. 18 muestra los espectros de absorción UV-Visible de disoluciones de concentración 0,01M de Ni-Etilendiamina y una solución de Nitrato de Níquel. En el espectro correspondiente a la solución de nitrato de níquel se observan tres picos de máxima absorbancia a 312nm, 389nm y 708nm. El primero de estos picos se encuentra en la región UV y corresponde a transiciones de los iones nitratos provenientes de la sal, mientras que los otros dos son característicos de la especie Ni^{2+} .

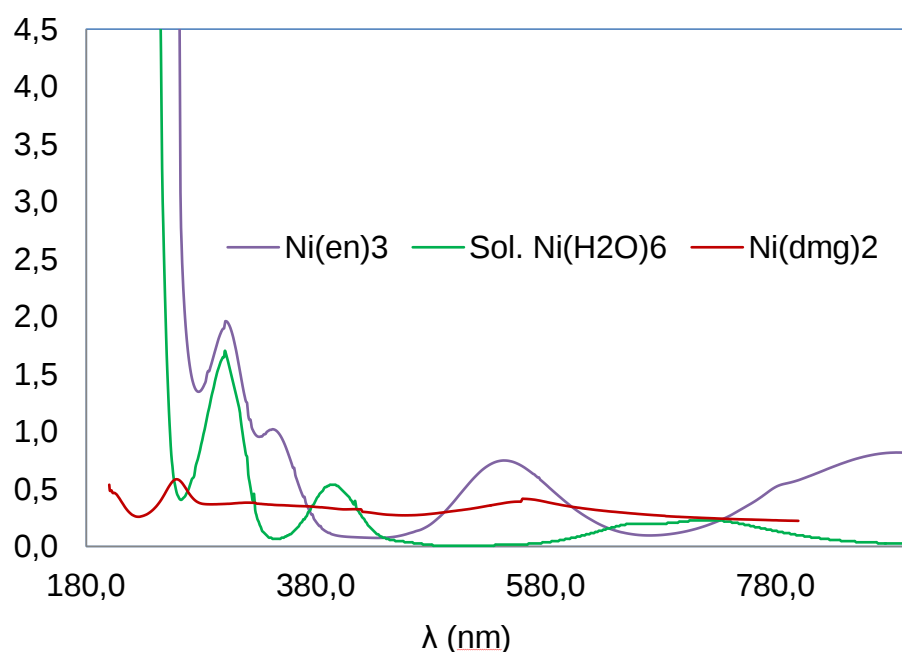


Figura 18. Espectros de absorción UV-Visible para disoluciones de concentración 0,01M del complejo Ni-en, solución acuosa de Níquel y suspensión diluida en etanol puro de Ni-dmg

Se observa que para la disolución del complejo con etilendiamina, el espectro UV-Visible exhibe desplazamientos en las dos bandas de níquel, desde 708nm a 537nm y de 389nm a 339nm respectivamente lo cual es debido a la sustitución de un ligando de campo débil (H_2O) por uno de campo fuerte (en), lo que ocasiona un aumento en la diferencia de energía de los orbitales y por tanto una disminución en la longitud de onda.

Debido a la poca solubilidad que presenta el complejo Ni-dmg en la mayoría de los solventes orgánicos e inorgánicos, el espectro UV-Visible de este complejo se realizó mediante una suspensión diluida en etanol puro, lo que originó que solo se logaran distinguir dos bandas anchas, una en la región del visible cuyo máximo se presenta a 560nm y otra en la región del ultravioleta a 265nm. La banda en el visible se atribuye a las transiciones desde los orbitales d a orbitales p mientras que la banda en el ultravioleta es asignada a la transferencia de carga ligando-metal la cual es usualmente más intensa.^[36]

V.1.2 Análisis Químico

En la tabla 6 se muestran los resultados del análisis químicos para los complejos nitrato de tris(etilendiamina)níquel(II) y dimetilgloximato de níquel II sintetizados. Como podemos observar, los valores experimentales obtenidos para ambos complejos están cercanos a los valores nominales esperados.

Tabla 6. Valores nominales y experimentales para los complejos organometálicos Níquel-Etilendiamina y Níquel-Dimetilgloxima

Complejos Organometálicos	Valor Nominal	Valor Experimental	
	(%Ni)	(%Ni	ΔS)
Nitrato de tris(etilendiamina)níquel(II)	16,17	14,59	0,07
Dimetilgloximato de níquel(II)	19,05	19,03	0,08

La tabla 7 muestra los resultados de análisis químicos de los precursores catalíticos sintetizados. Con el propósito de facilitar la lectura y el entendimiento de este trabajo, se utilizó la siguiente nomenclatura para denotar los catalizadores preparados a partir de los complejos organometálicos soportados.

X Ni (en), (dmg) ó (ntr) /MgO

Donde:

X: Porcentaje de Níquel en el Catalizador.

(en): Ligando Etilendiamina.

(dmg): Ligando Dimetilgloxima.

(ntr): anión nitrato

MgO: Óxido de Magnesio, soporte.

Los valores experimentales observados muestran una ligera diferencia por exceso o por defecto en comparación con los valores nominales, atribuido en parte a la presencia de errores sistemáticos, aleatorios ocurridos durante la síntesis de los precursores catalíticos ó a la hidratación parcial del óxido de magnesio.

Tabla 7. Valores nominales y experimentales de los precursores sintetizados

Precursor Catalítico	Valor Nominal (%Ni)	Valor Experimental	
		(%Ni)	ΔS
4Ni(ntr)/MgO	3,98	n/d	
8Ni(ntr)/MgO	8,09	8,6	0,2
12Ni(ntr)/MgO	11,96	n/d	
8Ni(en)/MgO	8,06	7,0	0,3
8Ni(dmg)/MgO	8,07	7,8	0,4

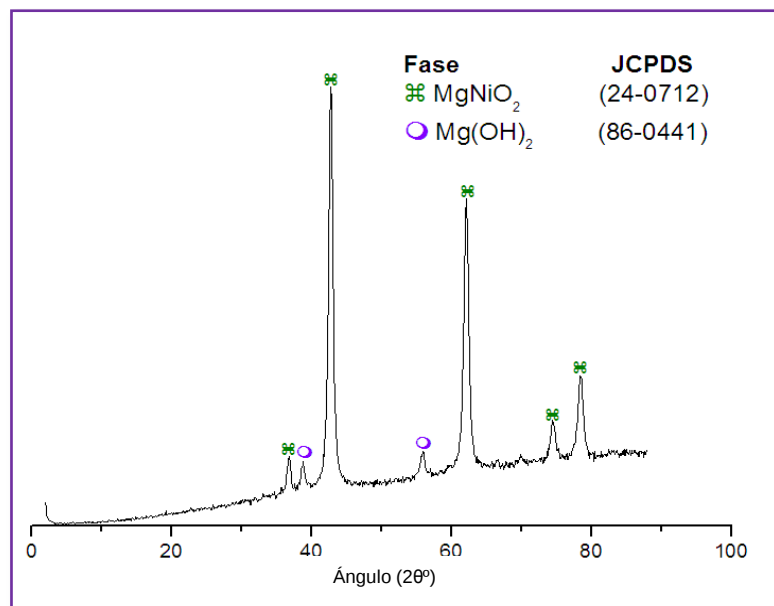
n/d= no determinado

V.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

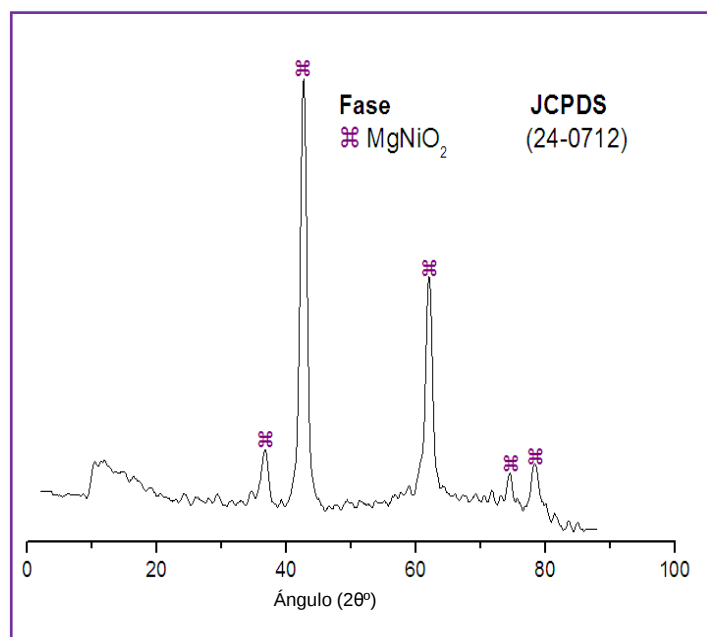
Para elucidar los difractogramas, se utilizaron los ángulos $2\theta^\circ$ de los patrones obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS-ICDD PDF-2 Data Base.

V.1.3.1 DRX de los Precursores Catalíticos Calcinados

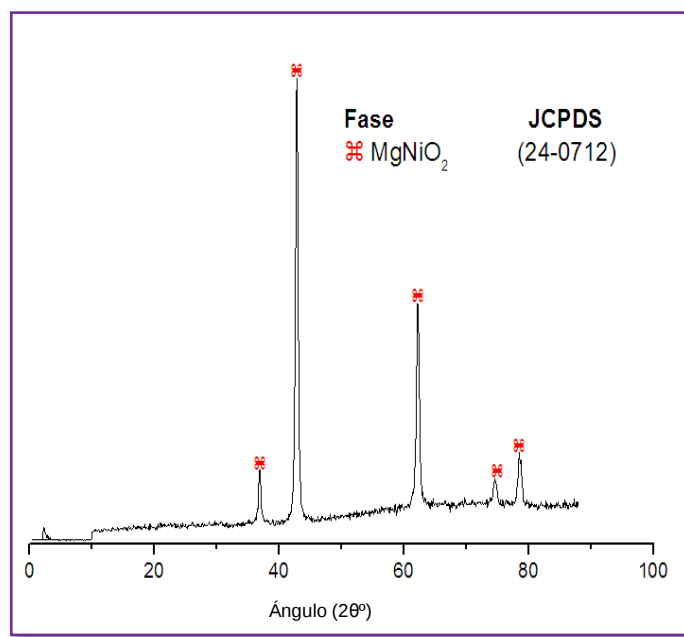
La Fig. 19 (a), (b) y (c), muestra los patrones de difracción de los precursores 8Ni(ntr)/MgO, 8Ni(en)/MgO, 8Ni(dmg)/MgO respectivamente una vez calcinados. En la tabla 8 se pueden observar los valores de los ángulos $2\theta^\circ$ correspondientes a los difractogramas y los datos de los patrones JCPDS.



(a)



(b)



(c)

Figura 19. Difractogramas de los precursores catalíticos calcinados: (a) 8Ni(ntr)/MgO, (b) 8Ni(en)/MgO y (c) 8Ni(dmg)/MgO

Tabla 8. Ángulos característicos de los precursores 8Ni(ntr)/MgO, 8Ni(en)/MgO y 8Ni(dmg)/MgO calcinados

Precursor	Ángulos 2θ° más intensos				
8Ni(ntr)/MgO	36,8	42,8	62,1	74,4	78,4
8Ni(en)/MgO	36,7	42,7	62,0	74,5	78,4
8Ni(dmg)/MgO	36,9	42,9	62,2	74,6	78,5
MgNiO ₂ JCPDS 24-0712	37,1	43,1	62,6	75,1	79,1
MgO JCPDS 77-2179	36,9	42,9	62,3	74,7	78,6
NiO JCPDS 01-1235	37,2	43,3	62,9	75,4	79,4

Como podemos observar estos difractogramas presentan una única fase correspondiente al MgNiO₂ siendo la formación de esta fase producto del reemplazo de algunos iones Mg²⁺ por iones Ni²⁺ en la red del MgO debido a la temperatura de calcinación utilizada (500°C) y al hecho de que sus radios iónicos son muy similares (0,65 Å para el Mg y 0,78 Å para el Ni). Lo que favorece la formación de una solución sólida durante el proceso de calcinación. Por otra parte como se observa en la tabla 8, dado que los valores en 2θ° de los ángulos de difracción para los óxidos de níquel y magnesio son muy cercanos a los valores observados para la fase MgNiO₂, no se descarta la posibilidad de que exista un remanente de óxido de NiO que no se haya incorporado dentro del soporte MgO para formar la solución sólida.

En el difractograma de la Fig. 19 (a) correspondiente al sólido sintetizado con la sal de nitrato de níquel II hexahidratado, se observa la presencia de dos pequeños picos atribuidos al hidróxido de magnesio producto de la hidrólisis parcial del soporte.

El difractograma correspondiente al precursor 8Ni(dmg)/MgO en su estado calcinado, Fig. 19 (c) exhibe una línea base más estable a la del precursor Fig. 19 (b) 8Ni(en)/MgO calcinado, lo cual es indicativo de una mayor cristalinidad y pureza del primero.

V.1.3.2 DRX de los Precursores Catalíticos Reducidos

La reacción catalítica de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono solo puede llevarse a cabo en presencia de una fase metálica activa, y es por esta razón que los catalizadores empleados con este fin son sometidos a un pretratamiento de reducción con la finalidad de obtener esta fase metálica. Con el propósito de obtener un estimado del tamaño de las partículas metálicas de esta fase activa y observar las fases presente después de reducir el catalizador, se realizó DRX en condición de reducido.

En la Fig. 20 se muestran los patrones de difracción de los sólidos 8Ni(dmg)/MgO, 8Ni(en)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO después de reducidos con H_2 en un flujo de 35mL/min a 700°C/5h. Podemos apreciar en los difractogramas de los tres sólidos reducidos que la fase $MgNiO_2$ constituye la fase principal aún después de ser sometidos al tratamiento de reducción a alta temperatura. Esto es indicativo de la fuerza de interacción Ni-Mg dentro de la solución sólida $MgNiO_2$. Podemos apreciar para los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(en)/MgO la presencia de pequeños picos característicos del Ni^0 el cual se forma a partir de la reducción del Ni^{2+} y de picos correspondientes a las difracciones principales del $Mg(OH)_2$ el cual pudo haberse formado por la hidrólisis del MgO una vez reducido y en contacto con la humedad del medio.

Para el difractograma del sólido 8Ni(ntr)/MgO no se observan los picos correspondientes al Ni^0 lo cual podría atribuirse, a un tamaño de partícula menor de esta fase en este catalizador dando origen a una mayor interacción del Ni-Mg lo que se traduce en una mayor interacción Ni-Mg dentro de la solución sólida $MgNiO_2$.

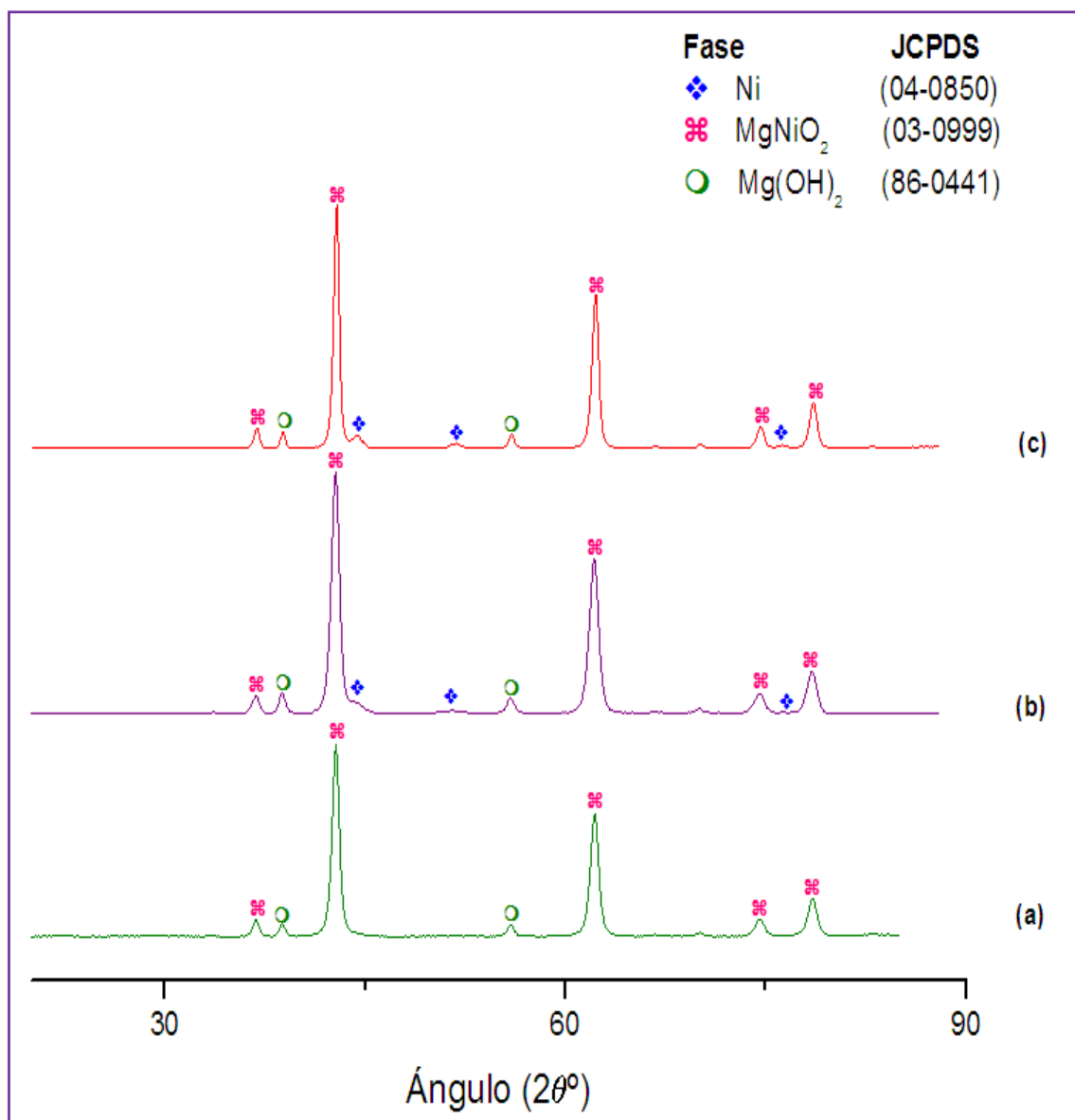


Figura 20. Difractograma de los precursores catalíticos reducidos: (a) 8Ni(ntr)/MgO, (b) 8Ni(en)/MgO y (c) 8Ni(dmg)/MgO

Utilizando los difractogramas de los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(en)/MgO reducidos y mediante el empleo de la ecuación de Scherrer (ecuación 22) se pudo obtener el diámetro de partícula metálica para estos catalizadores. Estos valores se muestran en la tabla 9. Como podemos observar el tamaño de partícula para ambos catalizadores es aproximadamente el mismo.

Tabla 9. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de calcinados y reducidos

Precursor Catalítico	Fases Principales (Calcinados)	Dp (Calcinados) nm	Fases Principales (Reducidos)	Dp (Reducidos) nm
8Ni(ntr)/MgO	MgNiO ₂	11	Ni ⁰	n/d
8Ni(en)/MgO	MgNiO ₂	7	Ni ⁰	6
8Ni(dmg)/MgO	MgNiO ₂	18	Ni ⁰	9

V.1.4 Área específica B.E.T.

En la tabla 10 se muestran los valores del área específica calculados mediante el método B.E.T para los diferentes precursores catalíticos sintetizados.

Tabla 10. Área específica de los sólidos

Precursor catalítico	Área específica (m²/g)
MgO	47
4ni(ntr)/MgO	43
8Ni(ntr)/MgO	46
12Ni(ntr)/MgO	39
8Ni(dmg)/MgO	30
8Ni(en)/MgO	64

Se observa que los precursores catalíticos preparados a partir de la sal de nitrato de níquel hexahidratado, exhiben valores de área similares entre sí y con el soporte, lo que podría indicar poca pérdida de porosidad de la matriz MgO durante el proceso de impregnación cuando este se realiza a partir de nitrato de níquel II. Solo cuando la

carga de Ni se hace mayor, como en el caso del sólido $12\text{Ni}(\text{ntr})/\text{MgO}$, se observa una disminución del 17% en el área, lo cual se podría atribuir a una pérdida de porosidad durante el proceso de impregnación. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Wang y col.^[47].

En el caso de los catalizadores preparados mediante los complejos Ni-etilendiamina y Ni-dimetilglioxima podemos ver diferencias significativas en el área específica en relación al soporte MgO. En el caso del catalizador preparado a partir del complejo dimetilglioximato de níquel II se observa una disminución del área específica de aproximadamente un 36%, lo cual puede atribuirse a la pérdida de porosidad durante el proceso de impregnación. Para este catalizador calcinado se obtuvo por DRX el mayor diámetro de partícula (18 nm) de todos los catalizadores sintetizados.

Para el precursor sintetizado a partir del complejo organometálico Nitrato de tris(etilendiamina)níquel(II) se produjo un incremento en el área específica de 36%. Este resultado coincide con lo reportado por J. Caraballo y col.^[40], los cuales proponen que este comportamiento está relacionado con el ligando etilendiamina, su tamaño y poder acomplejante. Según estos autores, dado el carácter acomplejante de la etilendiamina, ésta pudiera penetrar la red cristalina del MgO y durante la etapa de calcinación crear cierta porosidad la cual se traduciría en un aumento en el área específica. Esta interacción entre el soporte y el ligando tris(etilendiamina)níquel(II) podría traducirse en una mayor interacción del níquel con el soporte, lo cual afectaría directamente la reducibilidad de este metal.

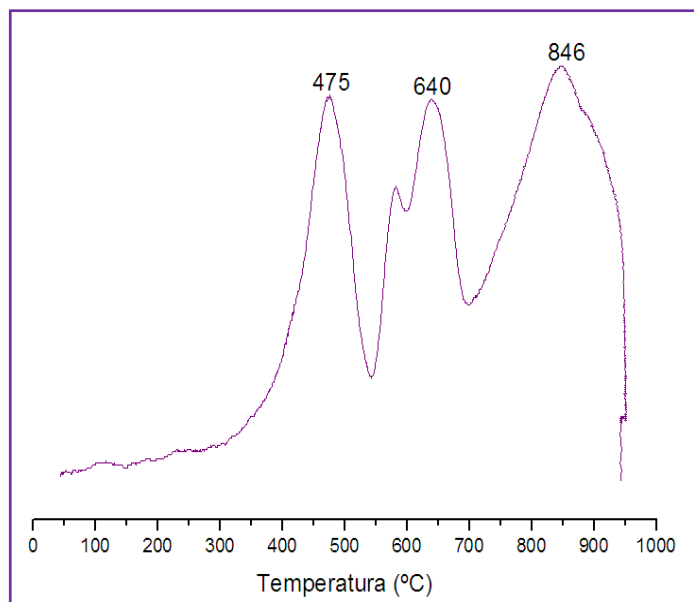
V.1.5 Reducción a Temperatura Programada

La reducción de los precursores catalíticos genera la fase metálica activa necesaria para llevar a cabo la reacción de reformado de metano, por tanto, es de esperar que el comportamiento catalítico dependa del grado de reducibilidad y de la estabilidad de la fase metálica sobre el soporte. La Fig. 21 muestra los perfiles de reducción para los precursores (a) 8Ni(en)/MgO, (b) 8Ni(dmg)/MgO y (c) 8Ni(ntr)/MgO. Como encontrado por DRX todos los precursores formaron una solución sólida MgNiO_2 a la temperatura de calcinación empleada de 500°C. En estos perfiles de RTP, los primeros consumos de hidrógeno en la zona de temperaturas menores a los 500°C podrían asociarse a la reducción de partículas de NiO que no forman parte de la solución sólida y por su tamaño, no pudieron ser detectadas por DRX. Como reportado por otros investigadores^[47, 48], la extensión de la incorporación del NiO en la matriz MgO para formar la solución sólida MgNiO_2 , dependerá fuertemente de la temperatura de calcinación utilizada ya que, a temperaturas menores a los 650°C, parte del NiO no entrará a formar la solución sólida. Las diferencias en temperaturas de reducción para el NiO libre observadas en los RTP, se pueden atribuir a las diferentes interacciones metal-soporte que se generan entre las partículas de Ni y el soporte, siendo menor para el catalizador 8Ni(dmg)/MgO y mayor para el 8Ni(en)/MgO, como propuesto en el apartado anterior. Para el NiO puro su temperatura de reducción es de aproximadamente 394°C.

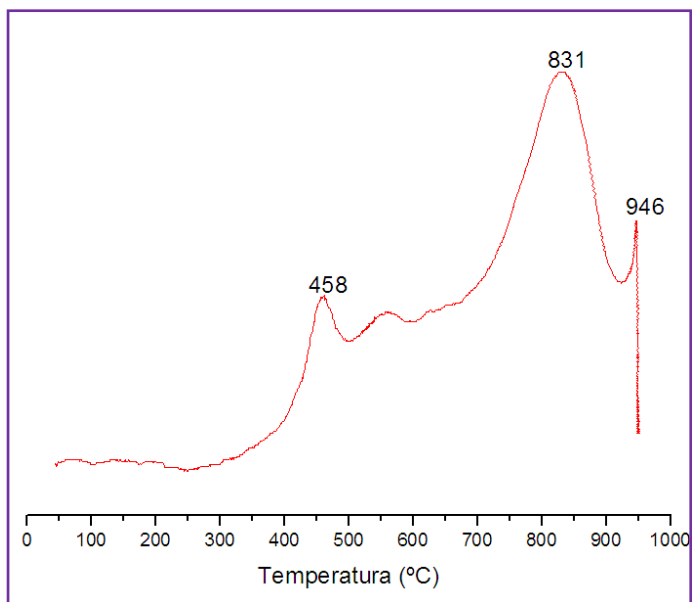
Los consumos de H_2 observados entre 500°C - 750°C se pueden atribuir a la reducción de iones Ni^{2+} localizados en las capas más externas y cercanas a la superficie de la red de la solución sólida MgNiO_2 , mientras que los consumos a temperaturas superiores a 750°C se atribuyen a la reducción de los iones Ni^{2+} dentro de la matriz del soporte. La variedad de consumos de H_2 encontrada en los RTP confirman la formación de la solución sólida mediante la difusión del NiO dentro de la matriz del MgO.

F. Arena y col.^[48] señaló que el hecho de que no todo el Ni^{2+} dentro del MgNiO_2 pudiese haberse reducido a 900°C podría inducir según estos autores una interacción metal-soporte más fuerte y generar defectos en el sólido que podrían anclar más fuertemente a las partículas de Ni metálicas resultando en sitios Ni^0 más resistentes a la sinterización y coquificación durante la reacción. Es así que una descripción más acertada del catalizador según estos investigadores sería $\text{Ni}_x/\text{Ni}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}$ donde x, y representan respectivamente la cantidad de níquel reducido y no reducido.

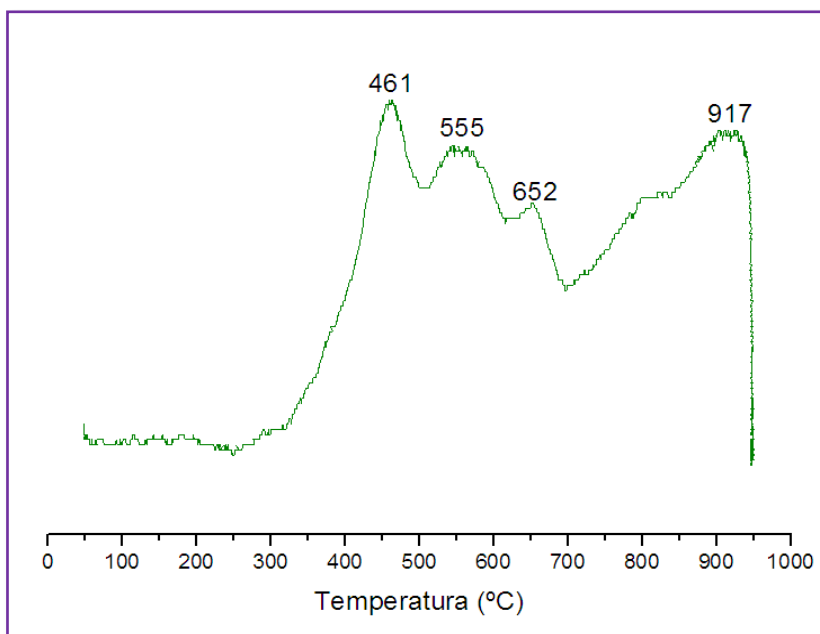
S. Wang y col.^[41] se estudiaron catalizadores de níquel sintetizados a partir de la sal aniónica nitrato de níquel y complejos organometálicos soportados sobre alúmina. En este trabajo, los autores reportan perfiles de RTP que revelan que el sólido que aporta una menor interacción metal-soporte es el sintetizado con la sal de nitrato. De igual forma, nosotros observamos un comportamiento similar, a pesar de tratarse de un soporte con características químicas totalmente diferentes.



(a)



(b)



(c)

Figura 21. Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para los sólidos (a) 8Ni(en)/MgO, (b) 8Ni(dmg)/MgO y (c) 8Ni(ntr)/MgO

V.1.6 Análisis Termogravimétrico (ATG)

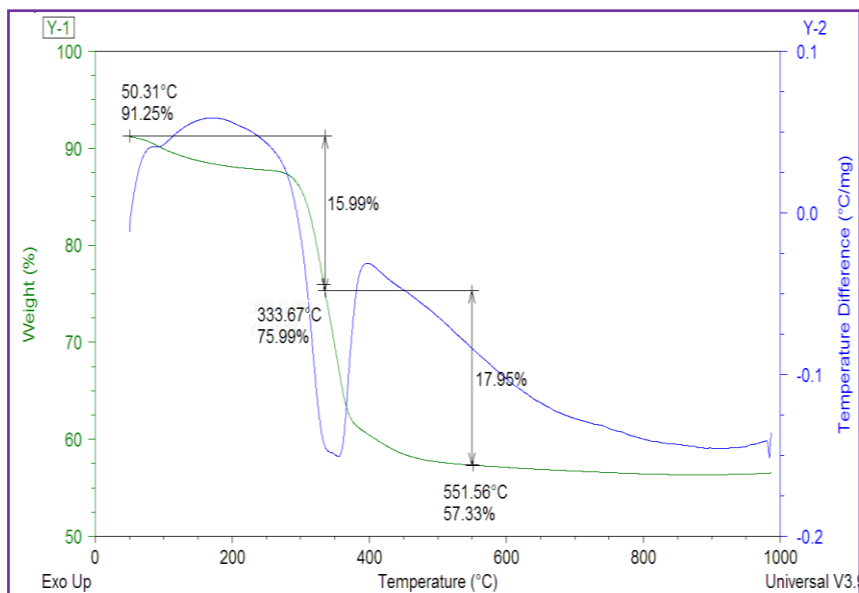
Con el propósito de determinar las mejores condiciones experimentales para realizar el proceso de calcinación de los sólidos sintetizados y evitar altas temperaturas que pudieran ocasionar sinterización de la fase activa, se realizó un análisis Termogravimétrico. A través del análisis para estos termogramas, se pudieron comparar las pérdidas de peso teóricas y experimentales.

V.1.6.1 Análisis Termogravimétricos (ATG) de los Precursores Catalíticos Frescos

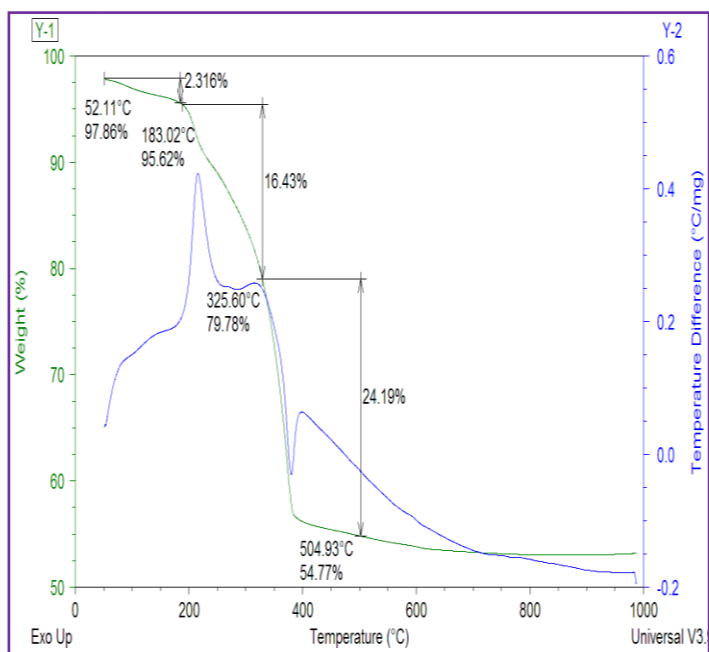
La Fig. 22, muestra los Termogramas de los precursores 8Ni(dmg)/MgO, 8Ni(en)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO antes de ser sometido al proceso de calcinación.

En la Fig. 22 (a) se puede apreciar dos pérdidas significativas de masa, la primera de ellas ocurre entre 50°-334°C y se vincula a la remoción de agua de hidratación y de coordinación asociadas a la sal. La segunda pérdida ocurre en un rango de temperaturas entre 334-552°C y se atribuye a la descomposición de los iones nitratos los cuales pasan de NO_3^- a vapores de NO_x (NO_2 , NO) que salen por el sistema recolector de gases del equipo.

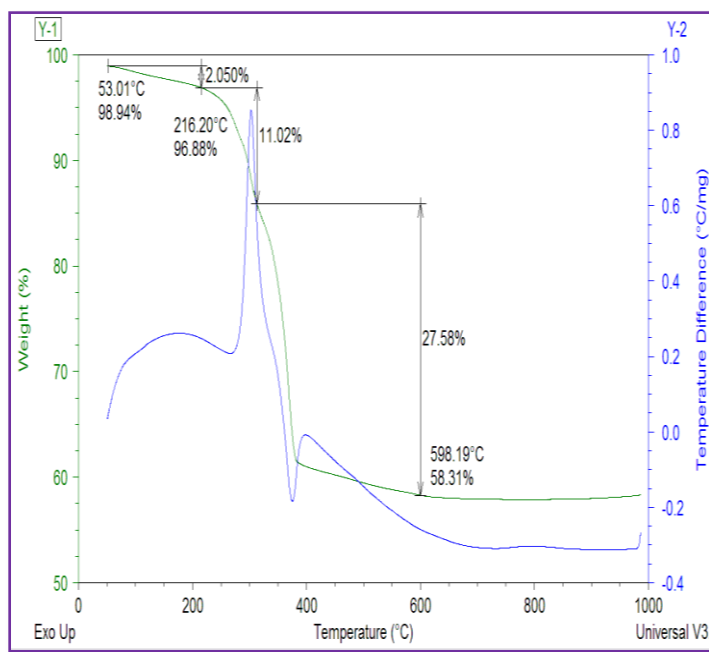
La Fig. 22 (b), muestra el análisis TGA del precursor catalítico 8Ni(en)/MgO. En este análisis se observan tres pérdidas de masa. La primera de ellas entre 52-183°C está asociada a la presencia de agua de hidratación y de coordinación en el complejo organometálico, mientras que las dos siguientes entre 183-505°C se vinculan a la descomposición de los iones nitrato y del material orgánico procedente del ligando, con un valor experimental del 43% de masa total, lo cual se asemeja al valor nominal calculado mediante las respectivas relaciones estequiométricas para este sólido y reportadas en la tabla 11.



(a)



(b)



(c)

Figura 22. Termograma de los precursores catalíticos frescos (a) 8Ni(ntr)/MgO, (b) 8Ni(en)/MgO y (c) 8Ni(dmg)/MgO

Tabla 11. Pérdidas de peso de los precursores catalíticos: 8Ni(ntr)/MgO, 8Ni(en)/MgO y 8Ni(dmg)/MgO

Sólido	% de Pérdida Nominal				% de Pérdida Experimental			
	1 ^{era}	2 ^{da}	3 ^{era}	Total	1 ^{era}	2 ^{da}	3 ^{era}	Total
8Ni(ntr)/MgO	16,4	18,8	-----	35,2	16,0	18,0	-----	34,0
8Ni(en)/MgO	*	15,3	22,2	37,5	2,3*	16,4	24,2	42,9
8Ni(dmg)/MgO	*	8,5	31,9	40,4	2,1*	11,0	27,6	40,7

*Agua absorbida en la superficie del soporte.

Para el precursor catalítico preparado con el complejo dimetilglioximato de níquel II, se observa un comportamiento similar, donde se evidencian tres pérdidas, correspondiendo la primera entre 53-216°C a la remoción de agua adsorbida del ambiente y el agua de hidratación del complejo. La segunda y tercera pérdida, entre 216-598°C están asociadas a la pérdidas de iones nitrato remanentes del proceso de síntesis del complejo y al material orgánico procedente del ligando, dando un valor de pérdida de masa total de 41%, valor que se encuentra cercano al valor nominal calculado mediante las respectivas relaciones estequiométricas para este sólido. Las diferencias observadas en los valores experimentales y nominales para los sólidos, se pudieran atribuir al solapamiento de los distintos procesos de descomposición.

V.1.6.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) para los Catalizadores Después de Reacción

La cantidad de carbón generado durante las pruebas catalíticas fueron determinadas mediante el análisis termogravimétrico (ATG). Esta técnica nos permite obtener un estimado acerca de la cantidad de carbón depositado. Durante el proceso de oxidación para la determinación de carbón generado, pudiera ocurrir un incremento en la masa de la muestra. Este incremento se atribuye a la oxidación de la fase metálica Ni^0 la cual generalmente se solapa con la pérdida de masa atribuida a la gasificación de especies carbónicas, dificultando así la cuantificación real de los depósitos de carbón.

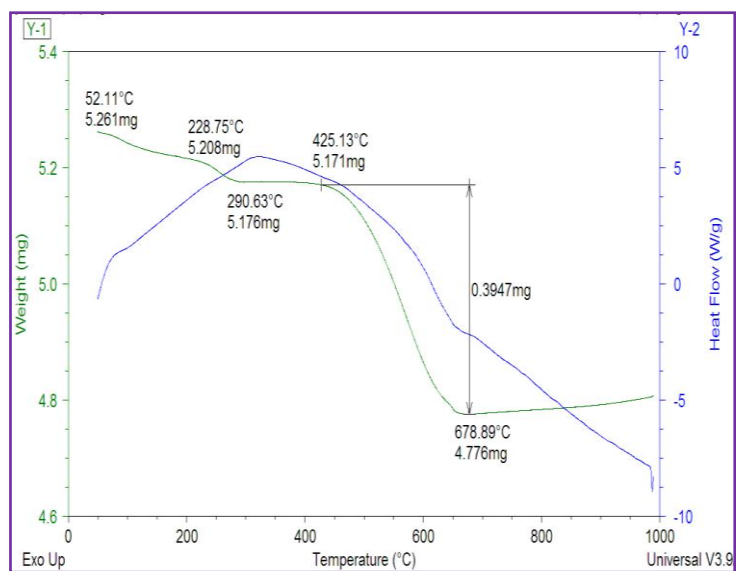
Diversos estudios demuestran que durante el reformado de metano pudieran generarse tres tipos de carbón: pirolítico, filamentosos y grafitico (encapsulante), como se mencionó en la sección II.5.1 de este trabajo (página 34).

El carbón pirolítico o polimérico se forma por la exposición de hidrocarburos a altas temperaturas (descomposición térmica de hidrocarburos), mientras que el carbón filamentosos y grafitico se forma en el catalizador y requieren de la participación de los sitios metálicos.

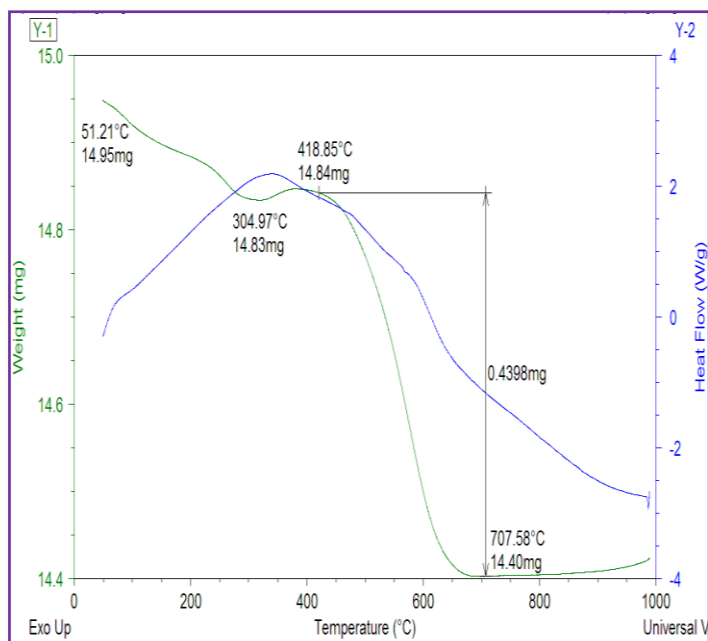
La cantidad de carbón formada durante el reformado de metano comúnmente está relacionada con dos reacciones, la reacción de Boudouard (reacción 8) y la reacción de deposición de carbón (reacción 10).

El ATG que se muestra en la Fig. 23 (a) correspondiente al catalizador preparado mediante el complejo nitrato de tris(etilendiamina)níquel II, presenta como primer proceso una ligera pérdida de peso de aproximadamente 1,6% que se atribuye a la desorción del agua del ambiente adsorbida por el catalizador. Posteriormente se observa una pérdida gradual de peso de aproximadamente 7,5% entre 425-629°C la cual se atribuye a la oxidación del carbón formando durante la reacción. La ganancia de peso correspondiente al proceso de oxidación de níquel no se observa en este termograma posiblemente porque este proceso pudiera estar solapado con el efecto de pérdida de agua, oxidación del carbón ó por la escala numérica del análisis utilizada.

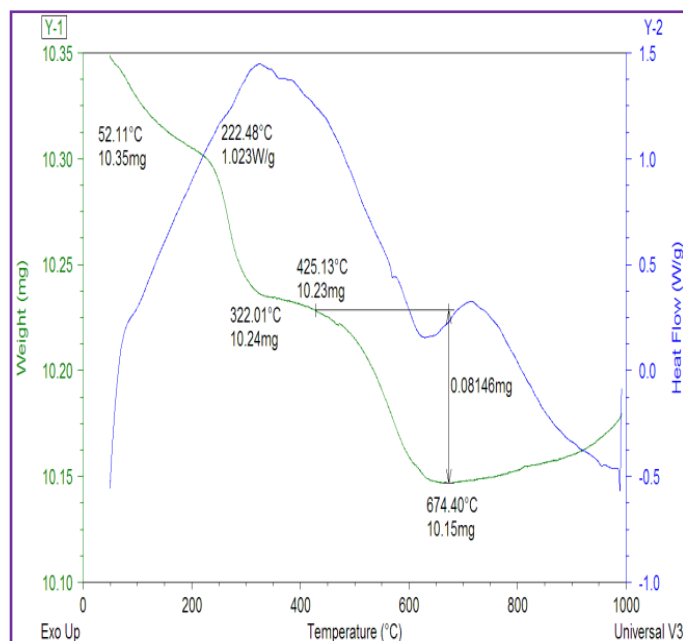
La Fig. 23 (b) corresponde al ATG del catalizador sintetizado con el complejo dimetilglioximato de níquel II. Entre 48-312 °C, se aprecia una leve pérdida de peso de ~ 0,8% atribuida a la desorción del agua del ambiente adsorbida por el catalizador. Entre 312- 400°C ocurre una ganancia de peso de 0,1%, debida al proceso de oxidación de las partículas metálicas de la fase activa. Finalmente se observa una pérdida gradual de peso de aproximadamente 3% la cual se debe a la oxidación del carbón formado en la superficie del catalizador durante la reacción.



(a)



(b)



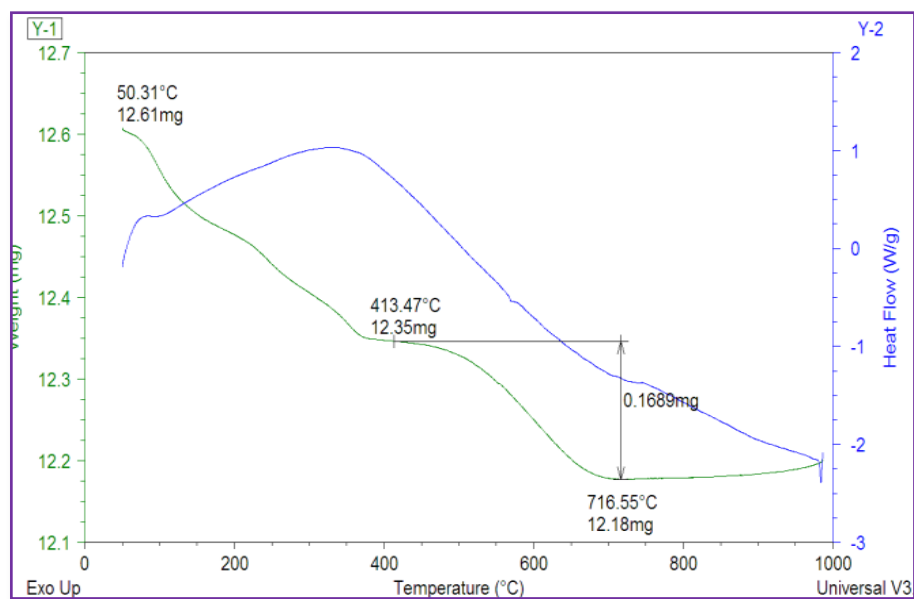
(c)

Figura 23. Termograma de los catalizadores en condición después de reacción VE= 24L/gcat.h, $t_r = 700^\circ\text{C}$ (a) 8Ni(en)/MgO, (b) 8Ni(dmg)/MgO y (c) 8Ni(ntr)/MgO

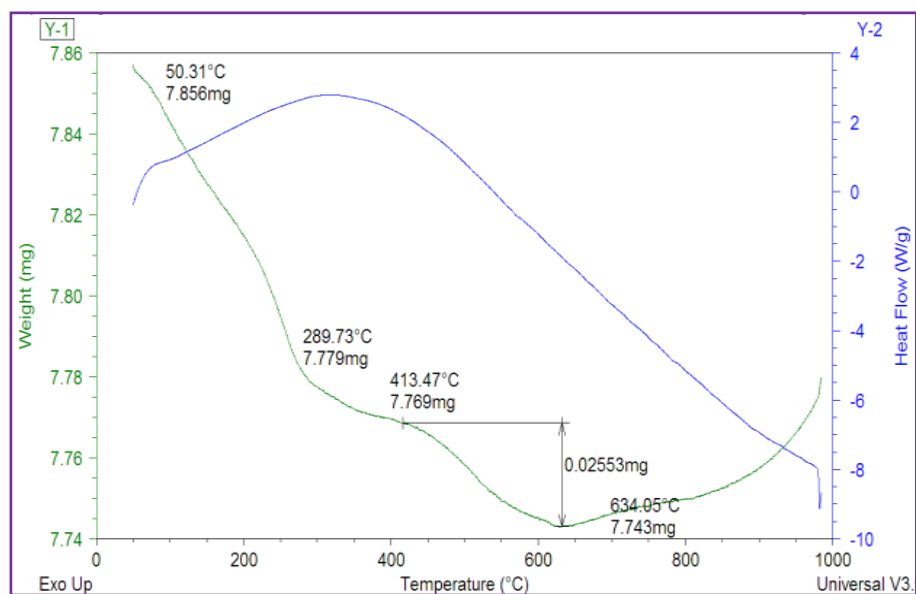
El análisis ATG del catalizador a partir de una sal de nitrato de níquel II hexahidratado, se muestra en la Fig. 23 (c). En este se aprecia una pérdida de 1% entre 52-322°C correspondiente al agua adsorbida por el catalizador y una pérdida menor de peso de 0,9% entre 425-674°C correspondiente a la oxidación del carbón formado durante la reacción. Nuevamente el efecto de ganancia de peso debido a la oxidación de níquel no se observa posiblemente debido a las causas mencionadas anteriormente.

En la Fig. 24 (a) y (b) se muestran los termogramas para los catalizadores derivados del complejo dimetilgloximato de níquel II y del nitrato de níquel II hexahidratado los cuales se emplearon en la reacción de reformado de metano utilizando una mayor velocidad espacial. Es de esperarse que bajo estas condiciones se obtenga menor cantidad de carbón sobre la superficie del catalizador ya que ocurre una disminución del tiempo de contacto entre los reactivos y la fase activa.

Se observan dos pérdidas principales para ambos catalizadores. La primera de ellas entre 50-413°C se puede atribuir al agua adsorbida del ambiente por la superficie del catalizador, siendo esta pérdida para el catalizador sintetizado a partir del complejo dimetilgloximato de níquel II de aproximadamente de 2,0% y para el catalizador sintetizado a partir de la sal nitrato de níquel II hexahidratado de aproximadamente de 1,1 %. La ganancia de peso debida a la oxidación del níquel en el catalizador no se observa, este efecto podría encontrarse solapado por el efecto ejercido por el proceso de desorción al inicio del análisis.



(a)



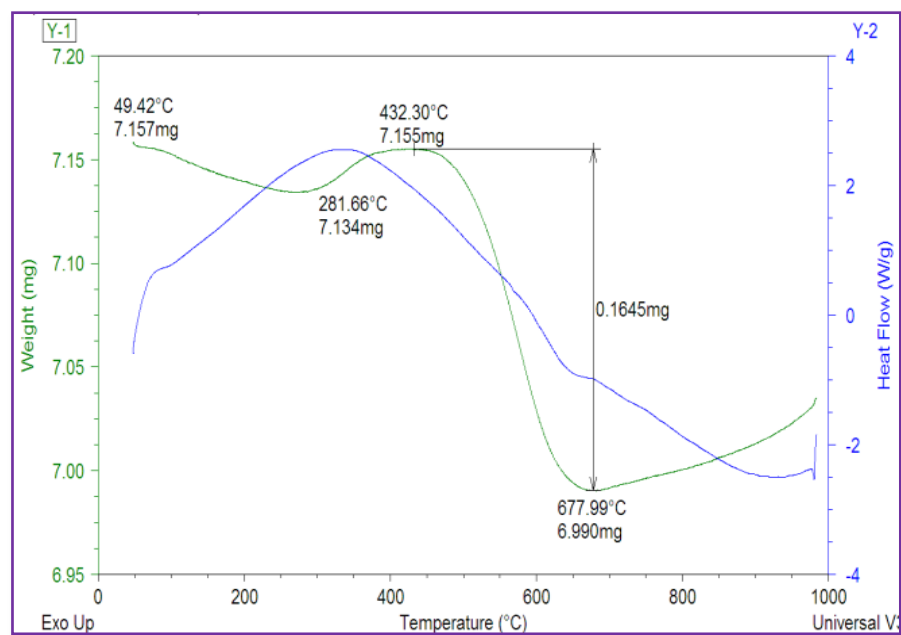
(b)

Figura 24. Termograma de los catalizadores en condición después de reacción VE= 72L/gcat.h, tr= 48h y Tr= 700°C (a) 8Ni(dmg)/MgO y (b) 8Ni(ntr)/MgO

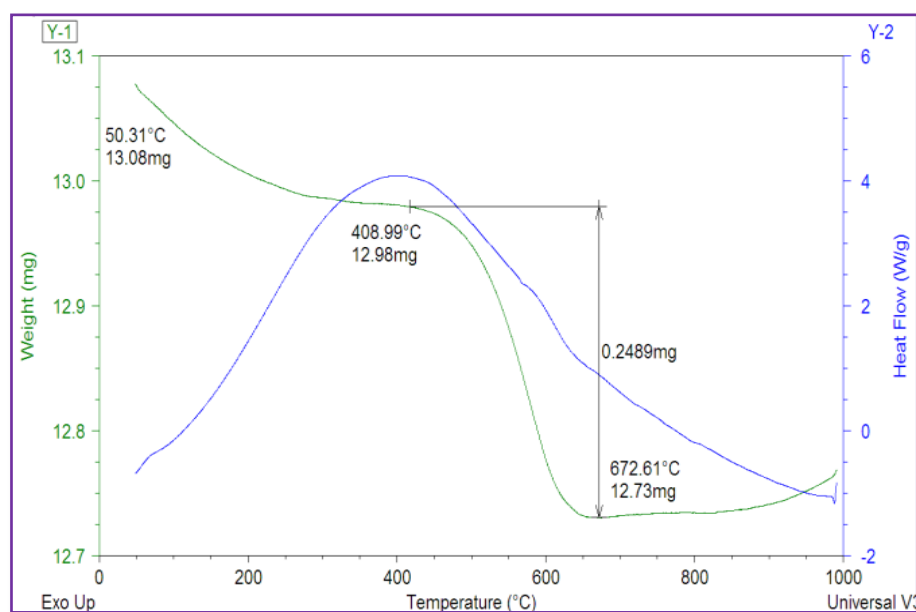
Una segunda pérdida más pronunciada se observa en los termogramas de estos catalizadores y se atribuye a la oxidación del carbón formado en la superficie de los mismos. Para el sólido $8\text{Ni}(\text{dmg})/\text{MgO}$ este porcentaje es de aproximadamente 1,3% en el rango de temperatura entre 413-716°C mientras que para el catalizador $8\text{Ni}(\text{ntr})/\text{MgO}$ esta pérdida es de aproximadamente de 0,45 % en el rango entre 413-634°C.

Con la finalidad de observar la contribución de las reacciones secundarias que forman carbón en el reformado de metano con CO_2 , se realizó la reacción a una temperatura de 650°C utilizando los catalizadores $8\text{Ni}(\text{dmg})/\text{MgO}$ y $8\text{Ni}(\text{ntr})/\text{MgO}$. En la Fig 25 se muestran los termogramas de estos catalizadores en los cuales podemos observar un incremento en los porcentajes de carbón formado siendo para el sólido $8\text{Ni}(\text{dmg})/\text{MgO}$ de aproximadamente 2,3% y para el $8\text{Ni}(\text{ntr})/\text{MgO}$ de aproximadamente 1,9%.

En el termograma para el catalizador obtenido a partir del complejo dimetilglioximato de níquel II de la Fig. 25 (a) se percibe una ligera ganancia de peso de 0,27% a 281°C que se atribuye a la oxidación de las partículas metálicas de la fase activa la cual no es observada para el catalizador obtenido con la sal nitrato de níquel II hexahidratado. Finalmente, se observa una disminución progresiva de peso a 432°C para el catalizador $8\text{Ni}(\text{dmg})/\text{MgO}$ y a 409°C para el catalizador $8\text{Ni}(\text{ntr})/\text{MgO}$ correspondiente a la gasificación del carbón formado en la superficie del catalizador. Ambos termogramas muestran una pérdida inicial de peso, la cual se debe a la desorción de agua en la superficie del catalizador.



(a)



(b)

Figura 25. Termograma de los catalizadores en condición después de reacción VE= 72L/gcat.h, tr= 24h y Tr= 650°C (a) 8Ni(dmg)/MgO y (b) 8Ni(ntr)/MgO

En la tabla 12 se resume la cantidad de carbón generado y las temperaturas de combustión para estos catalizadores.

Tabla 12. Cantidad de carbón generado y temperatura de combustión para los catalizadores después de reacción

Parámetros de Reacción	Precursor Catalítico	mg C/ mg Cat	Tc (°C)
VE=24L/gcat.h, tr=24h, Tr=700°C	8Ni(ntr)/MgO	0,02	425
	12Ni(ntr)/MgO	0,02	408
	8Ni(en)/MgO	0,16	425
	8Ni(dmng)/MgO	0,06	419
	Comercial	0,15	434
VE=72L/gcat.h, tr=48h, Tr=700°C	8Ni(dmng)/MgO	0,03	413
	8Ni(ntr)/MgO	0,02	413
VE=72L/gcat.h, tr=24h, Tr=650°C	8Ni(dmng)/MgO	0,05	432
	8Ni(ntr)/MgO	0,04	409

El rango de temperatura de combustión del carbón formado proporciona una información adicional, ya que existen diversos tipos de carbón que puede generarse en la superficie del catalizador como fue reportado en la sección 2.5.1 del capítulo II de este trabajo (página 34).

Para todos los catalizadores probados en reacción podría señalarse que el carbón formado es del tipo filamentoso o “Wisker”. Este tipo de carbón tiene la propiedad de producir baja desactivación del catalizador ya que durante el crecimiento de los filamentos éste podría posicionar a la fase metálica activa de forma tal de ser más accesible (punta del filamento) antes de quebrarse y depositarse sobre el catalizador.

V.2 Pruebas Catalíticas

En investigaciones previas a este trabajo experimental se realizó la puesta a punto del sistema de reformado de metano con dióxido de carbono donde se establecieron las condiciones experimentales óptimas de reacción, tales como, velocidad espacial, flujo y relaciones molares de los gases de alimentación. Igualmente, se establecieron las condiciones del análisis cromatográfico las cuales se muestran en el capítulo de metodología experimental (capítulo VI, página 52).

V.2.1 Determinación de la Temperatura Óptima de Reacción. Variación de la Conversión de Metano con la Temperatura de Reacción

Con el propósito de determinar la temperatura óptima de reacción para el estudio a realizar y conocer cuál de los sólidos sintetizados muestra mejor actividad en la reacción de reformado de metano con CO_2 , se realizó un estudio de la variación de las conversiones de CH_4 y CO_2 con la temperatura utilizando los catalizadores sintetizado a partir de nitrato de níquel con diferentes cargas de níquel.

V.2.1.1 Efecto de la Carga de Níquel en el Catalizador Ni(ntr)/MgO

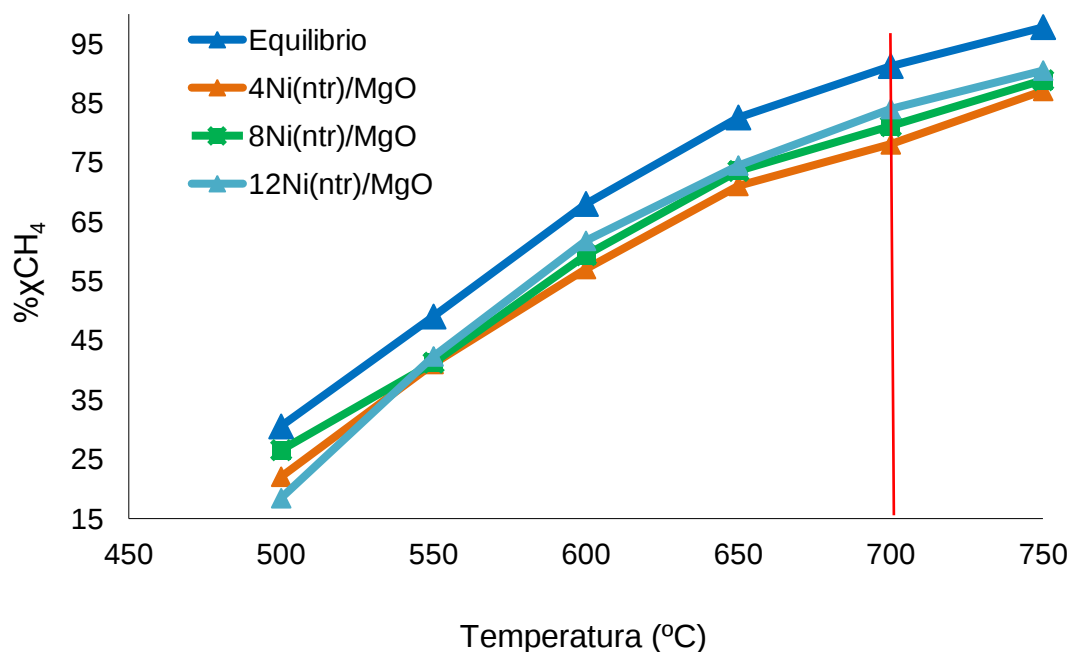


Figura 26. Variación de la conversión de metano con la temperatura. Efecto carga de Níquel

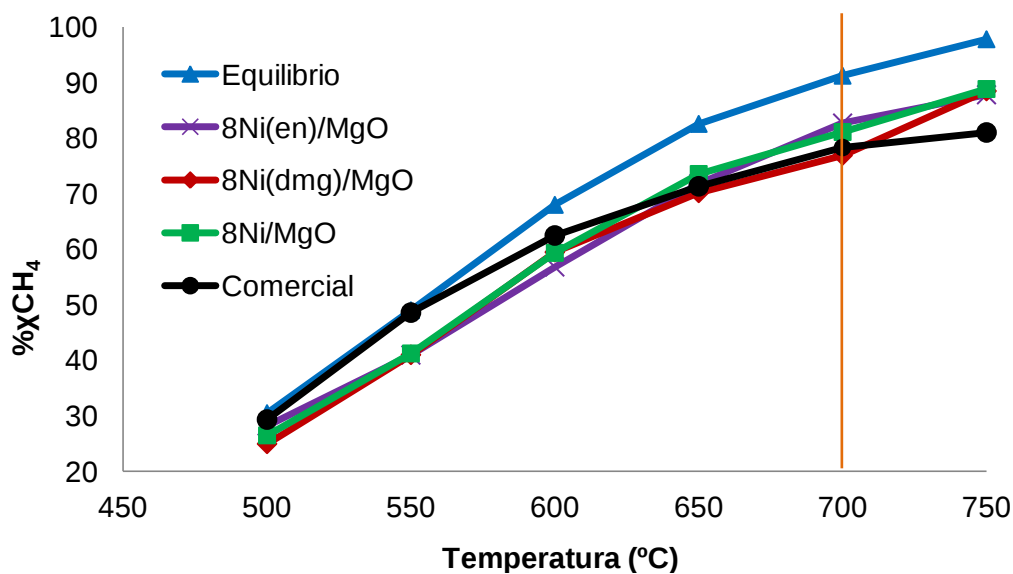
En la Fig. 26 se presentan las curvas de conversión vs temperatura junto con la curva de equilibrio para la reacción de reformado de metano con CO₂. La curva de equilibrio se generó para esta reacción utilizando el programa de Simulación de Procesos PRO II, considerando todos los parámetros cinéticos y termodinámicos requeridos para esta reacción de reformado con CO₂.

Como es de esperar, se observa que a medida que aumenta la temperatura de reacción todos los catalizadores muestran un aumento en conversión de metano, con tendencias similares. Observamos además que entre 650-750°C los valores de la conversión de metano tienden a separarse un poco más de la curva de equilibrio. Se seleccionó 700°C como temperatura de reacción ya que temperaturas menores podrían aportar contribuciones no deseadas de reacciones secundarias las cuales se hacen más

importantes a bajas temperaturas y una temperatura superior a 700°C requiere de un consumo energético adicional que no resulta ventajoso para el proceso.

V.2.1.2 Efecto del Ligando Asociado al Níquel

Con la finalidad de ratificar la temperatura de reacción seleccionada previamente, se hizo un nuevo barrido de temperatura con los catalizadores sintetizados con diferentes ligandos, el catalizador comercial y uno de los catalizadores sintetizado con nitrato de níquel II hexahidratado, el 8Ni(ntr)/MgO. La Fig. 27 muestra el comportamiento obtenido con estos catalizadores en un rango de temperatura entre 500-750°C junto con la curva de equilibrio. Como se puede observar, los catalizadores muestran una tendencia similar de aumento de conversión a medida que la temperatura de reacción se incrementa. De nuevo a través de estas curvas se pudo corroborar que 700°C es una buena temperatura de reacción ya que todas las curvas de conversión, se encuentran alejadas del equilibrio. A esta temperatura tanto los catalizadores organometálicos como el comercial exhiben una actividad catalítica similar.



Parámetros de Reacción : VE= 24L/h.gcat, Tr=(500-750)°C, $n_{CH_4}/n_{CO_2}=1$

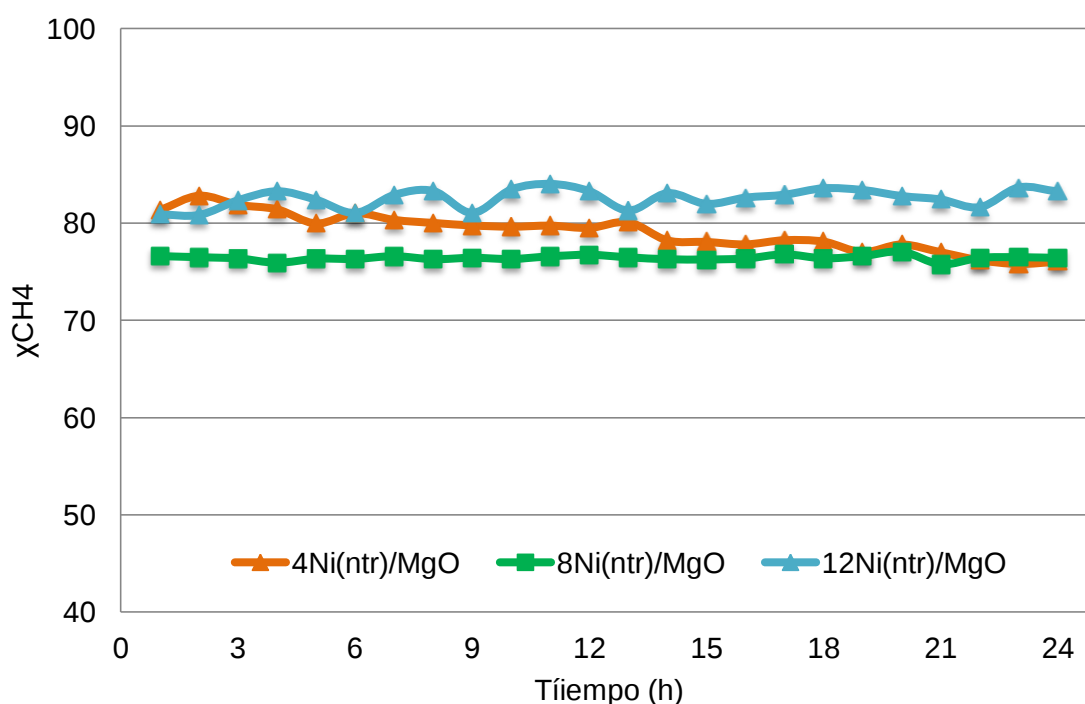
Figura 27. Variación de la conversión de metano con la temperatura. Efecto ligando asociado al Níquel

V.2.2 Variación de las Conversiones y Relaciones Molares H_2/CO con el Tiempo de Reacción

V.2.2.1 Efecto de la Carga de Níquel en el Catalizador Ni(ntr)/MgO

Este estudio, se realizó con la finalidad de determinar la mejor relación carga/soporte para la ejecución del estudio del efecto del ligando asociado al níquel. En la Fig 28 se presenta la conversión en función del tiempo a la temperatura de 700°C para los catalizadores preparados a partir de la sal nitrato de níquel II hexahidratado Ni(ntr)/MgO con distintos porcentajes de Ni (4%, 8% y 12%) y en la tabla 13 se muestran las conversiones y relaciones molares obtenidas para esta serie.

En la Fig. 28 se puede observar que todos los catalizadores Ni(ntr)/MgO, mantienen su estabilidad durante el tiempo de reacción estudiado a la temperatura de 700°C, a excepción del catalizador 4Ni(ntr)/MgO, el cual presenta una cierta desactivación (~5%). El catalizador 12Ni(ntr)/MgO presenta una conversión de metano ligeramente superior al resto de los catalizadores de esta serie, sin embargo, exhibe relaciones molares y conversiones que indican que reacciones secundarias ocurren de forma simultánea junto con el reformado de metano con CO₂. Para el caso del catalizador 4Ni(ntr)/MgO este presenta una ligera disminución de la conversión de metano en la serie así como una mayor desactivación con el tiempo, lo cual podría ser producto tanto de la formación de carbón como al menor porcentaje de níquel presente en este sólido. Para el catalizador 8Ni(ntr)/MgO se observa buena estabilidad durante todo el tiempo de reacción así como relaciones molares cercanas a los valores teóricos esperados.



Parámetros de Reacción : tr=24h, VE= 24L/h.gcat, Tr=700°C, nCH₄/nCO₂= 1

Figura 28. Desempeño catalítico de los sólidos. Efecto de la Carga de Níquel

Tabla 13. Relaciones Molares (Efecto de la Carga de Níquel)

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Carbón formado
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	mgC/mgCat
4Ni(ntr)/MgO	76	79	84	86	0,92	1,73	0,87	n/d
8Ni(ntr)/MgO	78	91	88	89	0,97	1,75	0,96	0,02
12Ni(ntr)/MgO	85	90	90	92	0,91	1,80	0,88	0,02

La producción de gas de síntesis a partir del reformado de metano con dióxido de carbono (ecuación 18), presenta las relaciones estequiométricas que se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono

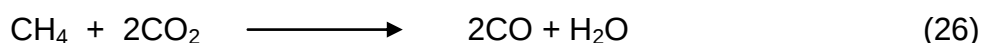
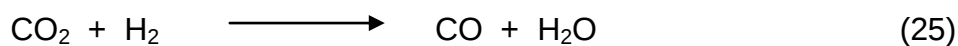
Relación estequiométrica	Reformado de Metano con Dióxido de Carbono
H ₂ /CH ₄	2
H ₂ /CO	1
CH ₄ /CO ₂	1

Haciendo una comparación entre las relaciones molares obtenidas para los catalizadores presentados en la tabla 13 y las relaciones molares teóricas esperadas de la tabla 14, se hace evidente que el reformado de metano con dióxido de carbono no es la única reacción que está ocurriendo dentro del sistema de reacción sino que intervienen otras reacciones en menores proporciones, lo cual queda demostrado por la mayor conversión de CO₂ que de metano. Esto es particularmente evidente en el caso del catalizador 8Ni(ntr)/MgO.

Una reacción secundaria que generalmente ocurre en el proceso de Reformado de Metano con Dióxido de Carbono y que da lugar a la producción de CO y H₂O, es la Reacción Inversa de Desplazamiento de Gas de Agua (RIDGA) (ecuación 36).



La ecuación 26 corresponde al resultado de la combinación de las reacciones 7 y 25.



Mediante la ecuación 26 es posible establecer una justificación de la mayor conversión de CO₂ y la mayor producción de CO para las reacciones realizadas.

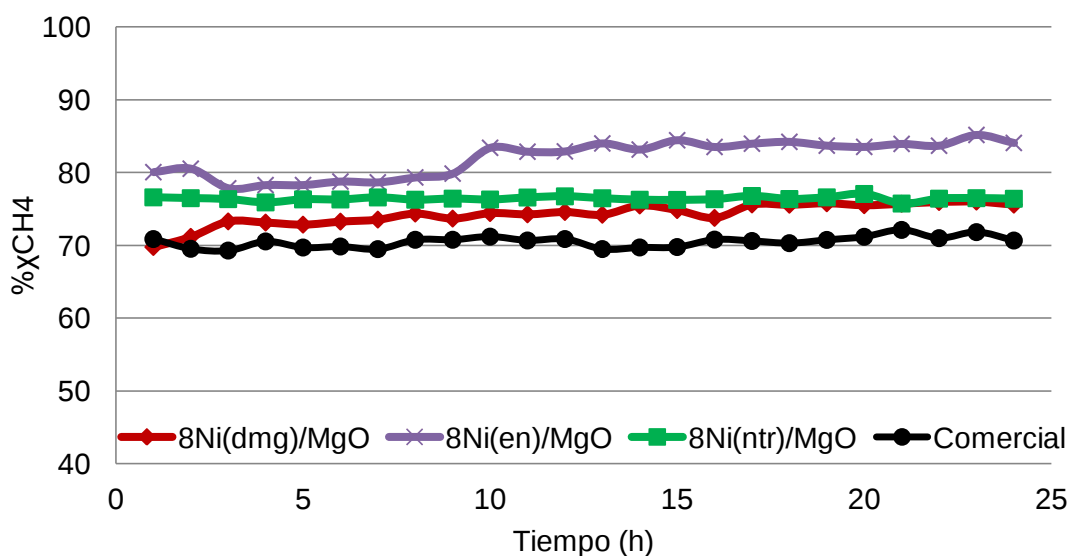
Tomando en cuenta los porcentajes de conversión obtenidos, relaciones molares, formación de carbón y sobre todo la estabilidad del catalizador durante reacción de reformado de metano a 700°C, se logró estimar que la mejor relación carga/soporte para los catalizadores en base a nitrato de níquel Ni(ntr)/MgO corresponde a 8%Ni.

V.2.2.2 Efecto del Ligando Asociado al Níquel

Dado el buen desempeño catalítico demostrado por el sólido 8Ni(ntr)/MgO en la serie xNi(ntr)/MgO, se escogió este porcentaje de níquel para el estudio del efecto del ligando asociado al ión metálico Ni y poder observar si el tipo de ligando era determinante o no en la actividad catalítica de los sólidos.

En la Fig. 29 se muestra la variación en la conversión con el tiempo a 700°C para los diferentes catalizadores sintetizados y en la tabla 15 se anexa la información de las relaciones molares para cada uno de estos catalizadores. En esta gráfica podemos observar que existe una pequeña diferencia en cuanto a las conversiones observadas para los catalizadores las cuales pareciesen depender del ligando asociado al níquel. Los catalizadores 8Ni(en)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO presentan las más altas conversiones de metano, sin embargo, para el 8Ni(en)/MgO este comportamiento está acompañado de una mayor deposición de carbón, mientras que para el 8Ni(ntr)/MgO con una conversión similar, la deposición de carbón es 88% menor. Es así que el tipo de ligando asociado a níquel pareciese jugar un papel importante en la dispersión del metal y en la actividad catalítica para este tipo de catalizador obtenido mediante complejos organometálicos y sales aniónicas.

En cuanto al catalizador comercial se observa que este presenta una menor conversión de metano comparado a los catalizadores sintetizados y una deposición de carbón comparable al catalizador 8Ni(en)/MgO, lo cual se podría atribuir a una mayor carga de níquel presente en el catalizador y/o a un mayor tamaño de partícula metálica.



Parámetros de Reacción : $t_r=24h$, $VE= 24L/h.gcat$, $Tr=700^{\circ}C$, $n_{CH_4}/n_{CO_2}= 1$

Figura 29. Desempeño catalítico de los sólidos. Efecto ligando asociado al Níquel

En la tabla 15 se observa que para los catalizadores 8Ni(en)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO la conversión de CO_2 es ligeramente superior a la conversión de CH_4 . Este resultado indica que parte del CO_2 alimentado se está consumiendo a través de reacciones secundarias tal como la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reacción 25).

Tabla 15. Relaciones Molares. Efecto del Ligando Asociado al Níquel

Catalizador	Conversión		Selectividad	Relaciones molares				Carbón formado mgC/mgCat
	CH_4	CO_2		H_2	CO	H_2/CO	H_2/CH_4	CH_4/CO_2
8Ni(en)/MgO	86	92	81	83	0,97	1,63	0,97	0,16
8Ni(dmg)/MgO	78	83	83	85	0,98	1,66	1,01	0,06
8Ni(ntr)/MgO	78	91	88	89	0,97	1,75	0,96	0,02
Comercial	71	73	78	84	0,92	1,56	0,98	0,15

Tomando en cuenta la cantidad de carbón formado durante reacción se pudo establecer una tendencia del desempeño catalítico de los sólidos sintetizados.

8Ni(ntr)/MgO	>	8Ni(dmg)/MgO	>	8Ni(en)/MgO	≥	Comercial
0,02 mgC/mgCat		0,06 mgC/mgCat		0,16 mgC/mgCat		0,15 mgC/mgCat

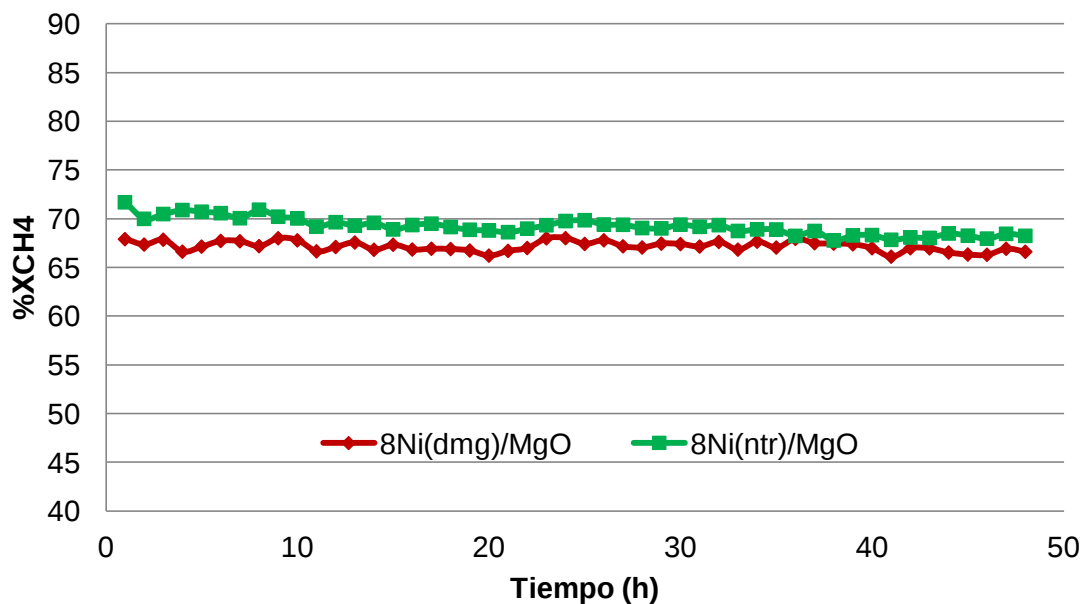
El comportamiento observado con estos catalizadores con igual carga metálica, es indicativo de que el acomplejante utilizado para preparar el catalizador soportado sobre MgO tiene mucha influencia en el comportamiento catalítico de éste, ya sea afectando la interacción metal-soporte y la localización de los centros activos, entre otros. Como reportado por B. Xu y col.^[47] y S. Wang y col.^[41], la interacción metal-soporte podría verse afectada por la historia previa de preparación de la solución sólida final NiMgO₂, lo cual incluye parámetros tales como temperatura de calcinación, cantidad de níquel introducido, compuestos químicos utilizados, etc. Por otra parte, ya que el tipo de carbón formado, su posición dentro de catalizador en relación a la partícula metálica y la cantidad que de éste se forman, están directamente relacionadas con la interacción metal-soporte, todos estos parámetros también dependerán de la preparación de la solución sólida NiMgO₂.

Como discutido en los análisis de RTP para los catalizadores sintetizados, cada uno de ellos posee diferentes tipos de interacción Ni²⁺-NiMgO₂, lo cual se evidencia por los diferentes consumos que H₂ observados, producto de las diferentes localizaciones de los iones Ni²⁺ dentro de la solución sólida. Como reportado por los autores antes señalados, dependiendo de la posición de estos iones dentro del catalizador, se generaran durante la reducción partículas metálicas de Ni⁰ de diferentes tamaños las cuales tendrán diferentes grados de interacción con el soporte y diferente estabilidad ante el proceso de sinterización.

V.2.2.3 Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y el Tiempo de Reacción

Dado que con las condiciones de reacción establecidas se obtuvieron resultados similares tanto en conversión de metano como en cantidad de carbón formado para los catalizadores sintetizados a partir del complejo dimetilglioximato de níquel II, $8\text{Ni}(\text{dmg})/\text{MgO}$ y de la sal de nitrato de níquel II hexahidratada, $8\text{Ni}(\text{ntr})/\text{MgO}$ y con el objetivo de discriminar cuál de estos dos catalizadores era mejor, se realizaron experiencias en las cuales se varió la velocidad espacial de la reacción, tres veces mayor a la anterior, y el tiempo de reacción de tal manera de alejarnos aun más del estado de equilibrio.

En la Fig. 30 se observa que bajo estas nuevas condiciones de reacción, los porcentajes de conversión de CH_4 para ambos catalizadores disminuyeron en el tiempo de forma similar respecto a los obtenidos anteriormente, lo cual es consecuencia del menor tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador al triplicarse la velocidad espacial.



Parámetros de Reacción : $t_r=48h$, $VE= 72L/h.gcat$, $Tr=700^{\circ}C$, $nCH_4/nCO_2= 1$

Figura 30. Desempeño catalítico de los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Variación de la velocidad espacial y el tiempo de reacción

En la Fig. 30 podemos apreciar además una buena estabilidad catalítica para ambos sólidos sintetizados y como se muestra en la tabla 16 poca diferencia entre los valores de carbón formado. De nuevo a través de las relaciones molares para estos catalizadores, se evidencia la influencia de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (ecuación 13) la cual afecta los valores de las relaciones molares de H_2/CO y CH_4/CO_2 como se explicó anteriormente. En esta oportunidad, el efecto de la reacción secundaria es más marcado para el sólido 8Ni(dmg)/MgO, ya que proporciona valores de sus relaciones molares más alejados de los valores teóricos esperados.

Tabla 16. Relaciones Molares para los sólidos 8Ni(dmgl)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y el Tiempo de Reacción

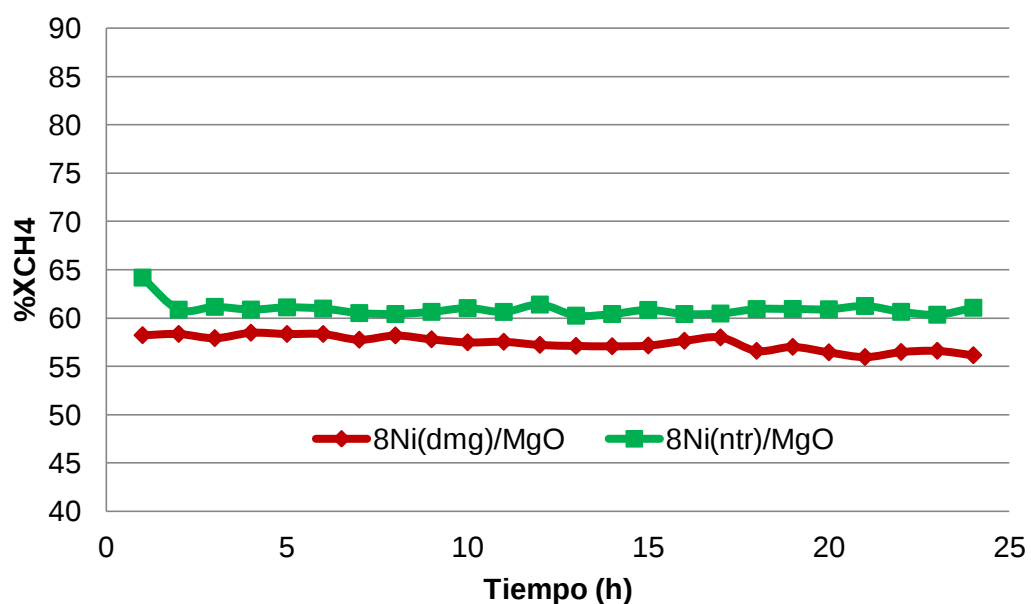
Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Carbón formado
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	mgC/mgCat
8Ni(dmgl)/MgO	69	89	87	88	0,90	1,74	0,85	0,03
8Ni(ntr)/MgO	70	85	90	94	0,94	1,80	0,97	0,02

V= 72L/h.gcat, Tr=700°C, tr=48h, nCH₄/nCO₂=1

V.2.2.4 Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y la Temperatura de Reacción

Dado que con las condiciones de reacción establecidas se obtuvieron resultados similares tanto en conversión de metano como en cantidad de carbón formado para los catalizadores sintetizados a partir del complejo dimetilgloximato de níquel II, 8Ni(dmgl)/MgO y de la sal de nitrato de níquel II hexahidratada, 8Ni(ntr)/MgO se realizaron experiencias en las cuales se varió la velocidad espacial y el tiempo de reacción, con el objetivo de determinar posibles diferencias entre ambos.

En la Fig. 31 se observa que bajo estas nuevas condiciones de reacción, los porcentajes de conversión de CH₄ para ambos catalizadores disminuyen con el tiempo de forma similar respecto a los obtenidos anteriormente, lo cual es consecuencia del menor tiempo de contacto de los reactivos con el catalizador al triplicarse la velocidad espacial.



Parámetros de Reacción : $t_r=24h$, $VE= 72L/h.gcat$, $Tr=650^{\circ}C$, $n_{CH_4}/n_{CO_2}= 1$

Figura 31. Desempeño catalítico de los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Variación de la velocidad espacial y la temperatura de reacción

En la Fig. 31 podemos observar para ambos catalizadores un comportamiento estable y similar durante el tiempo de reacción, con conversiones ligeramente superiores para el sólido 8Ni(ntr)/MgO. En la tabla 17 se aprecia para este catalizador una deposición de carbón ligeramente menor al correspondiente para el catalizador 8Ni(dmg)/MgO.

Tabla 17. Relaciones Molares para los sólidos 8Ni(dmg)/MgO y 8Ni(ntr)/MgO. Efecto de la Variación de la Velocidad Espacial y la Temperatura de Reacción

Catalizador	Conversión		Selectividad		Relaciones molares			Carbón formado
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	CH ₄ /CO ₂	mgC/mgCat
8Ni(dmg)/MgO	58	83	91	93	0,85	1,83	0,78	0,05
8Ni(ntr)/MgO	63	82	88	91	0,90	1,76	0,88	0,04

V= 72L/h.gcat, Tr=650°C, tr=24h, nCH₄/nCO₂=1

Las relaciones molares observadas en la tabla 17, reflejan valores aun más alejados a los valores teóricos correspondientes, lo cual sugiere un mayor efecto de las reacciones secundarias a esta temperatura de reacción y velocidad espacial. Esto concuerda con el hecho de que a menores temperaturas de reacción el efecto de las reacciones secundarias se hacen más importantes ^[21, 22].

VI. CONCLUSIONES

- ✓ La síntesis de sólidos en base a níquel soportados sobre óxido de magnesio, permitió obtener precursores catalíticos de manera rápida, con un alto grado de cristalinidad y tamaños de partículas en escala nanométrica.
- ✓ Los estudios de ATG, demuestran que el catalizador 8Ni(ntr)/MgO genera un tipo de carbón fácilmente removible en atmósfera oxidativa, lo cual se traduce en un buen catalizador para la reacción de reformado de metano con CO₂.
- ✓ Los catalizadores obtenidos a partir de complejos organometálicos exhibieron una deposición de carbón relativamente mayor que el catalizador con la sal aniónica, sin embargo, sus desempeños catalíticos son mejores que el catalizador comercial.
- ✓ El aumento en el contenido de níquel en los catalizadores obtenidos con la sal nitrato de níquel hexahidratado ocasiona un aumento en la actividad catalítica pero también un incremento en la influencia de las reacciones secundarias posiblemente debido a una menor dispersión de la fase activa.

- ✓ Las mayores conversiones de CO_2 en los catalizadores indican que el uso de soportes fuertemente básicos disminuye la deposición de carbón debido en parte a la mayor adsorción de las especies de CO_2 en el soporte, lo cual hace que aumente la gasificación del carbón.
- ✓ El empleo de precursores catalíticos a partir de complejos organometálicos ejerce un efecto significativo en la reacción de reformado de metano con CO_2 .

VII RECOMENDACIONES

1. Realizar la Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores antes de reacción para establecer la dispersión de la fase activa en el catalizador y después de reacción con el propósito de correlacionar este estudio con los análisis termogravimétricos, a fin de establecer la relación entre el tipo de carbón encontrado y su reactividad en el oxígeno.
2. Preparar complejos organometálicos a partir del ligando dimetilglioxima variando el método de preparación e impregnación del soporte.
3. Realizar estudios en este catalizador variando la temperatura de calcinación para tratar de correlacionar la extensión de incorporación del NiO en el MgO para crear la solución sólida NiMgO₂.
4. Realizar estudios en este catalizador para correlacionar el porcentaje de NiO en la solución sólida calcinada con la interacción metal-soporte y la actividad catalítica del catalizador reducido $N_x/Ni_yMg_{1-y}O$ variando las temperaturas de calcinación de los precursores catalíticos.

VIII BIBLIOGRAFÍA

1. M. Martínez, *Ingeniería de Gas Natural. Características y comportamiento de los hidrocarburos*, ed. SRL. Ingenieros Consultores. 1994, Maracaibo-Venezuela.
2. L. F. Cáceres Graziani, *El Gas Natural*. Tercera edición, ed. ACEROS AREQUIPA. 2002, Arequipa-Perú.
3. www.serviciotecnicocalderasmadrid.com/Gasnatural.html. Revisado 02/09/2010.
4. www.pdvsa.com. Sitio oficial de Petróleos de Venezuela. S.A. Revisado 02/09/2010.
5. <http://ro.unctad.org/infocomm/spagnol/gas/descrip.html>. Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo. Revisado el 02/09/2010
6. E. Barbieri, *El pozo ilustrado*. Cuarta edición, ed. PDVSA FONCIED, Caracas-Venezuela.
7. yacimientos.de.gas.blogspot.com/2008/01 Revisado 02/09/2010
8. F. Franco, *Manual de operaciones de plantas de gas*. 2001. Lima-Perú
9. U. S. Energy Information Administration (EIA), *International Energy Outlook 2011*.
10. www.bp.com Revisado 24/10/2011
11. <http://portal.gasnatural.com/servelet>. Revisado 03/09/2010
12. <http://www.minem.gob.pe/archivos/dgh/publicaciones/Preguntas/usogas.pdf>. Revisado 24/10/2011
13. A. Barrios, *Trabajo Especial de Grado*. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela: Caracas-Venezuela. 1996.

14. P. Florez, *Trabajo Especial de Grado*. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela: Caracas-Venezuela. 2007.
15. H.J., Lundford. *Catalysis Today*, 2000. 63: p. 165-174.
16. M. Prette, C. Eichner y M. Perrin. *Trans. Faraday Society*, 1946. 43: p. 335-340.
17. G. S. Gallego. *Applied Catalysis A: General*, 2006. 311: p. 164-171.
18. J.H. Edwards, y A.M. Maitra. *Fuel Processing Technology*, 1995. 42(2-3): p. 269-289.
19. L. O. Apel'baum y J.M. Bodrov. *Kinet Katal* 1967. 8: p. 379.
20. Y. Cui, y col. *Applied Catalysis A: General*, 2007. 318(0): p. 79-88.
21. M.C.J. Bradford y M.A. Vanice. *Applied Catalysis A: General* 1999. 179: p. 247.
22. M.F. Mark, W.F. Maier, y F. Mark. *Chemical Engineering & Technology*, 1997. 20(6): p. 361-370.
23. A. Djaidja, y col. *Catalysis Today*, 2006. 113(3-4): p. 194-200.
24. G. Fornasari, y col. *Applied Clay Science*, 1995. 10(1-2): p. 69-82.
25. J.M. Wei y col. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 196: p. 167-172.
26. X. Li y col. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001. 15(2): p. 109-112.
27. J.R. Rostrup-Nielsen. *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 2004. 46: p. 247.
28. J.H. Kim, y col. *Applied Catalysis A: General*, 2000. 197(2): p. 191-200.
29. Y.H. Hu, y E. Ruckenstein. *Academic Press*. p. 297-345. 2004,

30. Y.G. Chen, K. Yokohama y K. Fujimoto. *Journal Catalysis*, 1999. 184: p. 479-490.
31. Z. Hou, y T. Yashima. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 261(2): p. 205-209.
32. J.R. Rostrup-Nielsen, en *Simposio de la Catálisis como Ciencia y sus aplicaciones en la Industria*. 1979.
33. R. Jens. *Journal of Catalysis*, 1974. 33(2): p. 184-201.
34. V.R. Choudhary, B.S. Uphade, y A.S. Mamman. *Catalysis Letters*, 1995. 32(3): p. 387-390.
35. V.R. Choudhary, B.S. Uphade, y A.S. Mamman. *Applied Catalysis A: General*, 1998. 168(1): p. 33-46.
36. A.A. Dakhel, Y. Ali-Mohamed Ahmed y F.Z. Henari. *Optical Materials*, 2006. 28(8-9): p. 925-929.
37. S. Tang y col. *Journal of Catalysis*, 2000. 194(2): p. 424-430.
38. Z. Hou y col. *Journal of Catalysis*, 2007. 250(2): p. 331-341.
39. A. Córdova, *Trabajo Especial de Grado*. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela: Caracas-Venezuela. 2008.
40. J. Caraballo, *Trabajo Especial de Grado*. Facultad de Ciencias. Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela: Caracas-Venezuela. 2010.
41. S. Wang, y G.Q. Lu. *Applied Catalysis A: General*, 1998. 169(2): p. 271-280.
42. www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanoparticulas.htm.
Revisado 05/09/2010

43. M.L. Wu, D.H. Chen y T.C. Huang. Chemistry of Materials, 2001. 13(2): p. 599-606.
44. G. Hornyak y col. Chemistry – A European Journal, 1997. 3(12): p. 1951-1956.
45. F. Wyrwalski. Catalysis Letters, 2006. 108(1): p. 87-95.
46. I. Dávila, *Trabajo Especial de Grado*. Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela: Caracas-Venezuela. 2007.
47. Y. Wang, H. Liu y B. Xu. Molecular Catalysis A: Chemical 2009. 299(1-2) p. 44-52.
48. F. Arena, A. Licciardello y A. Parmaliana. Catalysis Letters, 1990. 6(1): p. 139-149

APÉNDICE

Cálculos de los Factores de Respuesta

Los factores de respuesta se determinaron por el método de normalización de las áreas, para ello se partió de una mezcla de gases de composición conocida (CH_4 , CO_2 , H_2 y CO), una vez ocurrida la elución de todos los componentes se procedió a determinar las áreas de todos los picos eluidos, luego mediante la ecuación A.1, se logró determinar los factores de respuesta del detector asociado a cada componente de la mezcla, estos factores fueron determinados relativos a la especie CO .

—

F_{ri} = Factor de respuesta de componente i

C_i = Concentración componente i (%molar)

A_i = Área cromatográfica del componente i

Tabla A.1 Factores de respuesta para cada uno de los componentes de la muestra

Componente	Factores de Respuesta
CH_4	0,183765
CO_2	1,657842
CO	1,000000
H_2	0,006506

Cálculos de los parámetros catalíticos

Conversión de CH₄ (%)

Conversión de CO₂ (%)

Relación molar H_2/CO

— —————

—

Relación molar (H_2/CH_4)

— —————

—

Estimación del tamaño de cristal a partir de la ecuación de Scherrer:

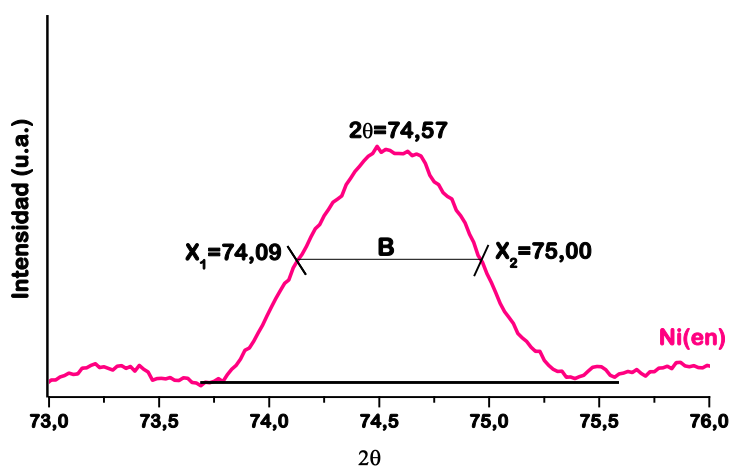
$$d = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos\theta} \frac{180^\circ}{\pi}$$

$$k = 0,9$$

$$B = 0,91$$

$$\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$$

$$\theta = 37,29$$



Termograma del sólido 12Ni(ntr)/MgO después de Reacción

