

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
POSTGRADO EN QUÍMICA



**“DESARROLLO DE SISTEMAS CATALÍTICOS A BASE DE ÓXIDOS
TIPO PEROVSKITAS E HIDROTALCITAS
PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”**

TESIS DOCTORAL presentada ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela, por el Lic. Juan
Francisco Alvarez para optar al título de Doctor en
Ciencias, Mención Química.

Tutora: Dra. Egle Pietri de García

Caracas, Enero de 2016

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO	i
ÍNDICE DE CONTENIDO	ii
RESUMEN	xii
RESUMEN	xiii
MOTIVACIÓN E IMPORTANCIA	1
MOTIVACIÓN E IMPORTANCIA	2
INTRODUCCIÓN	4
INTRODUCCIÓN	5
REVISIÓN BIBLIOGRAFICA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
2- El hidrógeno: producto principal de la reacciones de reformado	11
2.1.- Características físicas del hidrógeno	
2.3.-Aplicaciones del hidrógeno	15
2.3.1.- Industriales	16
2.3.2.- Otros usos del hidrógeno.	17
2.3.3.- Usos Energéticos del Hidrógeno	18
2.3.3.1.- Combustión Directa	20
2.3.3.2.- Combustible de Motores	21
2.4.- Demanda Mundial del Hidrógeno	21
2.5.- Materia prima para Producción de Hidrógeno.	22
2.5.1.-Hidrógeno a partir de combustibles fósiles	23
2.5.3.- Hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos	26
2.5.4.- Hidrógeno a partir del carbón	26
2.5.5.-Hidrógeno a partir de biomasa	27
2.6.- Tecnologías para Producción de Hidrógeno.	27
2.7. Tecnología Desarrollada en la Química de Reformado de Hidrocarburos.	28
2.7.1.- Reformación de Hidrocarburos con Vapor de Agua (SMR)	29
7.3.- La Oxidación Parcial Catalítica (CPO)	32

2.7.4.- La Oxidación Parcial No Catalítica (POX)	33
2.7.5.- Reformación Auto-térmica de Hidrocarburos (ATR)	34
2.7.6.- Reformación Seca de Hidrocarburos	37
2.7.8. Gas natural	40
2.7.8.1 Definición del gas Natural	41
2.7.8.2. Clasificación del gas natural	41
2.7.8.3. Clasificación del Gas Natural respecto a su composición y propiedades fisicoquímicas	43
2.7.8.4. El gas natural en el mundo.	44
2.7.8.5. El gas natural en Venezuela	47
2.7.8.6. Usos del gas natural en Venezuela	49
2.7.8.7. Ventajas del uso de gas natural	49
2.7.8.8. Reformación seca del gas natural.	51
Formación de Carbón	55
2.7.8.9. Consideraciones termodinámicas	61
	62
2.8.- Propiedades fundamentales de catalizadores en los procesos de reformado	66
2.8.1.- Catalizadores comúnmente usados en los procesos de reformado de hidrocarburos.	68
2.8.2.- Sistemas catalíticos soportados	69
2.8.3- Preparación de Sistemas Catalíticos Soportados	69
2.8.4.- Precursores catalíticos	71
2.8.4.- Óxido tipo perovskitas	72
2.8.5.- Distorsiones de la estructura tipo perovskita.	75
2.8.6.- Aspectos superficiales de los óxidos tipo perovskita	76
2.8.7.- Propiedades de los óxidos tipo perovskitas.	77
2.8.8.- Principales Usos de Óxidos Tipos Perovskitas.	78
2.8.9.- Métodos de Síntesis de Óxidos Tipos Perovskitas.	78
2.8.10.- Óxidos tipos Ruddlesden–Popper	85
2.11.-. Precursores catalíticos tipos Hidrotalcitas	88
2.11.1- Método de Síntesis de los Sólidos tipo Hidrotalcitas	93
2.12.- Sistemas Catalíticos Empleados en el Proceso de Reformación de Hidrocarburos.	96
2.12.1. Precursores catalítico tipo óxido perovskitas	96
2.12.1.1.- Reformado seco de metano	96
2.12.1.2.- En el reformado Autotérmico (ATR)	99
2.12.2.1. En el reformado seco de metano.	102
2.12.2.2. En Reformación auto-térmica de HC (ATR)	103
3.- Técnicas físico-químicas de caracterización	105
3.1.- Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica	105
3.2.- Difracción de rayos X (DRX)	107
3.3.- Área Superficial Específica (BET)	110

3.3.3.- Ecuación de BET	111
3.5.- Análisis termogravimétrico (TGA)	116
3.6.- Análisis térmico diferencial (DTA)	117
3.6.1- Análisis del carbón formado mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG)	118
3.7.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	119
3.8.- Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	121
3.9.- Microscopía electrónica de transmisión (MET).	122
4.- OBJETIVOS	125
4.1.- Objetivo General	125
4.2.- Objetivos Específicos	126
5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	128
5.2.- Preparación de los catalizadores	129
5.2.1- Preparación de los sólidos tipos perovskitas y estructuras Ruddlesden–Popper	129
5.2.2.- Preparación de los sólidos tipo Hidrotalcita	131
5.2.3.- Preparación de sólidos tipo Hidrotalcita Ni-M-Mg-Al. (M= Pt, Ru, Rh)	132
5.3.-Pruebas catalíticas	132
5.3.1- Sistemas de reacción para las pruebas catalíticas	132
5.3.2.- Etapa de activación	132
5.3.3 Unidad de reacción para el reformado seco de metano.	133
5.3.4.- Unidad de reacción para el reformado autotermico de n-octano.	135
5.3.5.- Modificación y puesta a punto del sistema de reformado autotermico de HC para líquidos	136
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	139
6.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	140
6.1. Óxidos tipo perovskitas.	140
6.2.- Caracterización de los óxidos tipo perovskitas calcinados y activados.	141
6.2.1.- Análisis químico.	141
6.2.2- Difracción de rayos x (DRX), áreas superficiales específicas (BET) y diámetro de partícula (Dp)	141
6.2.3.- Composición superficial por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	148
6.2.4.- Reducción a Temperatura Programada (RTP)	155
6.2.5.- Espectroscopia de Infrarrojo.	157
6.2.5- Microscopía electrónica.	160
6.3.1.- Análisis químico	162
6.3.2- Difracción de rayos x (DRX), área superficial específica (BET) y diámetro de partícula (Dp) para los sólidos tipos Ruddlesden–Popper.	163
6.3.3.- Análisis termogravimétrico en atmósfera de hidrógeno para los sólidos tipo Ruddlesden–Popper	167
6.4.- Caracterización de los óxidos tipo hidrotalcitas	172

6.4.1 Síntesis de los sólidos tipo hidrotalcitas	172
6.4.2.- Análisis químico	172
6.4.3- Difracción de rayos x, áreas superficiales específicas (BET) y diámetro de partícula (Dp) Sólidos tipo hidrotalcita	174
6.4.3.1.- Cálculo de los Parámetros de Celda de la Hidrotalcita HT-50	180
6.4.4.- Análisis termogravimétrico en atmósfera aire para los sólidos tipo Hidrotalcitas.	183
6.5.- Reducción a temperatura programada (RTP)	185
6.6.- Espectroscopía de Infrarrojo de los sólidos tipo hidrotalcitas	186
7. -PRUEBAS CATALÍTICAS	191
7.1.- Comportamiento catalítico de los sólidos precursores en la reacción de reformado seco de metano.	191
7.1.1.- Análisis termodinámico de las posibles reacciones involucradas en reformado seco de metano.	191
7.1.2.- Determinación mediante el uso del software comercial PRO II de las conversiones de equilibrio de CH ₄ y CO ₂ y distribución de productos en la reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono.	195
7.2.- Reacción seca de metano (RSM).	199
7.2.1.- Óxidos tipo perovskita.	199
7.2.2.- Activación de los precursores tipo perovskita.	199
7.2.3.- Ensayos catalíticos de los precursores tipo perovskitas y sólidos de referencia en el reformado seco de metano.	200
7.2.4.- Caracterización de los óxidos tipo perovskitas después de la reacción de reformado de metano con CO ₂ .	211
7.2.4.1. Difracción de Rayos X para el sólido LaNi _{0.9} Nb _{0.1} O ₃ después de reacción.	211
7.3.- Ensayos Catalíticos de los precursores tipo Ruddlesden–Popper en el reformado seco de metano.	215
7.4.- Ensayos Catalíticos de los precursores tipo Hidrotalcita en el reformado seco de metano.	220
7.5.- Comportamiento catalítico de los sólidos precursores tipo perovskitas en la reacción de reformado autotérmico de n-octano.	224
7.5.1.- Ensayos Catalíticos de los óxidos tipo perovskitas en la reacción autotérmica de n-octano.	225
7.5.2.- Ensayos Catalíticos para los óxidos tipo hidrotalcitas en la reacción autotérmica de n-octano.	228
7.5.3.- Ensayos Catalíticos para los óxidos tipo Ruddlesden–Popper en la reacción autotérmica de n-octano	231
8.- CONCLUSIONES	235
9.-BIBLIOGRAFÍAS	238
10.- APÉNDICES	246
A.2 Método de análisis de datos para reformado con CO ₂ .	247
11.- ANEXOS Y PUBLICACIONES	253

INDICE DE TABLA

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrogeno en condiciones normales de presión de temperatura	12
Tabla 2. Propiedades del hidrógeno y otros combustibles	13
Tabla 3. Mejoras logradas mediante una economía del hidrógeno	14
Tabla 4. Ventajas y desventajas del reformado de los procesos de reformado de hidrocarburos	35
Tabla 5. Diferencia de energía Libre	39
Tabla 6. Componentes del Gas Natural	44
Tabla 7. Ventajas y Desventajas del Método Sol-Gel	83
Tabla 8. Radios iónicos (Å) de algunos cationes divalentes y trivalentes.	93
Tabla 9. Valores de c' para diferentes aniones	94
Tabla 10. Efectos de la modificación de los sitios A y B del sólido LaNiO_3 sobre los moles de H_2 producido por mol de Iso-octano reformado vía ATR	101
Tabla 11. Reactivos utilizados en la preparación de los precursores catalíticos y los gases utilizados en la reformación seca de metano y reformado autotérmico de n-octano	129
Tabla 12. Condiciones de síntesis para los precursores tipo Ruddlesden–Popper	131
Tabla 13. Condiciones de reacción para la reformado seco de metano	136
Tabla 14.- Condiciones de reacción para el reformado autotérmico de n-octano	139
Tabla 15. Precursores catalíticos tipo perovskitas sintetizados. Temperaturas de calcinación de los sólidos	141
Tabla 16. Relaciones nominales y experimentales para los precursores tipo Perovskitas	143
Tabla 17. Difracción de Rayos X, Área Superficial, diámetro de partículas de los sólidos tipo perovskita sintetizados	144
Tabla 18. Energías de ligaduras para los niveles atómicos internos de los sólidos tipo perovskitas seleccionados.	150
Tabla 19. Relaciones atómicas superficiales de los sólidos precursores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	155
Tabla 20. Frecuencias de las bandas de absorción presentes en el IR para la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	161
Tabla 21. Relaciones nominales y experimentales para los precursores tipo Ruddlesden–Popper	164
Tabla 22. Difracción de Rayos X, Área Superficial, diámetro de partículas de los sólidos tipo Ruddlesden–Popper	165
Tabla 23. Precursores catalíticos tipo hidrotalcitas. Temperaturas de calcinación de los sólidos	173

Tabla 24. Relaciones atómicas entre los metales para los precursores catalíticos sintetizados	174
Tabla 25.- Sólidos tipos Hidrotalcitas	175
Tabla 26. Ángulos 2 θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50 sintetizado y su Patrón JCPDS-ICDD	178
Tabla 27. Ángulos 2 θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50 calcinado y patrones	179
Tabla 28. Ángulos 2 θ característicos del catalizador HT-50 con Ru reducido y patrones	180
Tabla 29. Parámetros de celda y valores de las diferentes distancias para el óxido tipo hidrotalcita HT- 50 sintetizados	183
Tabla 30. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de reducidos	183
Tabla 31. Pérdida de peso del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 sin calcinar	185
Tabla 32. Pérdidas de peso de los precursores tipo hidrotalcita HT-50sin calcinar con metales nobles	186
Tabla 33. Bandas de IR teóricas y experimentales de la hidrotalcita HT-50	190
Tabla 34. Principales reacciones encontradas en el reformado seco de metano con dióxido de carbono y sus ΔH_{298} .	193
Tabla 35. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, catalizador impregnado y comercial en el reformado seco de metano a 650°C	205
Tabla 36. Relaciones estequiométricas teóricas para el reformado seco de metano con CO_2	206
Tabla 37. Relaciones estequiométricas teóricas y experimentales para el reformado seco de metano y reacciones combinadas	207
Tabla 38. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, catalizador impregnado y comercial en el reformado seco de metano a 700 °C.	210
Tabla 39. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipos Ruddlesden–Popper y catalizador comercial en el reformado seco de metano a 700°C.	219
Tabla 40. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipos hidrotalcitas en el reformado seco de metano a 700°C	224
Tabla 41.- Sólidos precursores seleccionados para el reformado autotérmico de n-octano.	226

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria	6
Figura 2. Distribución del consumo actual de hidrógeno por aplicación	15
Figura 3. Producción de hidrógeno según su fuente de energía primaria	22
Figura 4. Proceso de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos	24
Figura 5. Esquema del proceso de reformado con vapor de agua	31
Figura 6. Diagrama en bloque del proceso de oxidación no-catalítica del metano	34
Figura 7. Porcentaje de reservas probadas de gas natural por región a finales del 2010	46
Figura 8. Consumo total de energía por combustible, 2006-2035	46
Figura 9. Reserva de gas natural en Venezuela	48
Figura 10. Países con más reservas probadas de gas natural a finales del 2012	48
Figura 11. Pasos elementales del craqueo del metano en catalizadores de Ni-alúmina	57
Figura 12. Carbón filamentosos	58
Figura 13. Ilustración esquemática del proceso de formación de carbón filamentosos	58
Figura 14. Carbón de encapsulamiento	59
Figura 15. Carbón pirolítico	60
Figura 16. Energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura para los procesos de reformación de metano y de formación de carbón	62
Figura 17. Conversiones de equilibrio de CH_4 y CO_2 y relación de H_2/CO provenientes de la reformación seca metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) y relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ proveniente de la reacción RWGS, en función de la temperatura de reacción	65
Figura 18. Etapas de desactivación de un catalizador de reformación de HC	67
Figura 19. Estructura de una perovskita ideal: (a) Unidad básica estructural tipo ABX_3 , (b) Representación del modelo ideal demostrando la coordinación del átomo B. (c) Ejemplo de estructura de una perovskita tipo BaTiO_3 .	74
Figura 20. Estructura óxido tipo perovskita de simetría: Ortorrómbica (a) y Romboédrica (b).	76
Figura 21. Orbitales atómicos d del metal de transición y p del oxígeno en ABO_3	77
Figura 22. Métodos de Preparación de Perovskitas	79
Figura 23. Etapas del método sol-gel para los diferentes productos obtenidos	82
Figura 24. (a) Molécula de la glicina, (b,c) complejo metal-Glicina	85
Figura 25. Estructura cristalina para el compuesto de fórmula general $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$	86
Figura 26. Estructura de sólidos $\text{A}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$	87
Figura 27. Estructura cristalina de los compuestos Ruddlesden-Popper tipo $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ donde $n = 1, 2$ y 3	88

Figura 28. Representación de la estructura de la Hidrotalcita.	91
Figura 29. Estructuras de piroaurita y sjorgrenita	92
Figura 30. Difracción de rayos X sobre un cristal con $m + 1$ planos atómicos	107
Figura 31: Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC	113
Figura 32. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger	120
Figura 33. Metodología de síntesis los óxidos mixtos por el método de auto-combustión	130
Figura 34. Esquema de co-precipitación con K_2CO_3 para preparación de los óxidos tipos hidrotalcitas	132
Figura 35.- Esquema de la unidad de reformado de hidrocarburos	135
Figura 36. Estructura tipo esquelita $LaNbO_4$	144
Figura 37. Patrones de DRX de los sólidos tipo perovskitas.	147
Figura 38. Patrón de DRX del precursor sintetizado por Impregnación	148
Figura 39. Grado de sustitución “x” en función del área específica	148
Figura 40. Patrón de DRX del precursor $LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O_3$ reducido.	149
Figura 41. Espectros fotoelectrónicos de los niveles externos $La3d$, y $Ni2P$ para los óxidos tipo perovskitas. (A) $LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O_3$, (B) $LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (C) $LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$.	151
Figura 42. Espectros fotoelectrónicos de los niveles externos de $Nb3d$ para los óxidos tipo perovskitas (A) $LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$. (B) $LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (C) $LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O_3$.	152
Figura 43. Espectros fotoelectrónicos de los niveles internos $O1s$ para los óxidos tipo perovskitas (A) $LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$. (B) $LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (C) $LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O_3$.	153
Figura 44. Espectros fotoelectrónicos de los niveles internos $C1s$ para los óxidos tipo perovskitas (A) $LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$. (B) $LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (C) $LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O_3$	154
Figura 45. Perfiles de RTP de los sólidos sintetizados	157
Figura 46. Espectro de infrarrojo de la perovskitas $LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O_3$	159
Figura 47. Esquema de las vibraciones activas en el infrarrojo del grupo BO_6 : v_1 frecuencia (alta) de vibración de alargamiento, v_2 frecuencia (baja) de vibración de deformación.	160
Figura 48.- Micrografías MET: (a) $LaNi_{0.3}Nb_{0.7}O_3$, (b) $LaNi_{0.1}Nb_{0.9}O_3$, (c) $La_{0.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Nb_{0.2}O_3$	162
Figura 49. Distribución del tamaño de partículas obtenido por ME	163
Figura 50.- Patrones de DRX de los precursores Ruddlesden–Popper La_2NiO_4 , $La_2Ni_2O_7$ y $La_4Ni_3O_{10}$ calcinados.	166
Figura 51.- Patrones de DRX de los precursores Ruddlesden–Popper calcinados. $La_2Ni_{0.2}Nb_{0.8}O_4$, La_2NiNbO_4 y $La_2Ni_2Nb_{0.8}O_4$	167
Figura 52. Curvas termogravimétrica para el sólido La_2NiO_4 en corriente de 10 % H_2/Ar	170
Figura 53. Curvas termogravimétrica para el sólido $La_3Ni_2O_7$ en corriente de 10 % H_2/Ar .	170

Figura 54. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ en corriente de 10 % H_2/Ar .	171
Figura 55. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_3\text{NiNbO}_7$ en 10 % H_2/Ar .	172
Figura 56. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_4\text{Ni}_2\text{NbO}_{10}$ en corriente de 10 % H_2/Ar .	172
Figura 57. -Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 sin calcinar	177
Figura 58. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 calcinado a 450 °C.	178
Figura 59. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 con Ru reducido a 700 °C	180
Figura 60. Termograma del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 sin calcinar.	184
Figura 61. Perfil de RTP del precursor tipo hidrotalcita HT-50 calcinado.	186
Figura 62. Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para el sólido tipo HT-50(cp)	187
Figura 63. Cambio de energía libre de Gibbs de las principales reacciones	194
Figura 64. $\ln K_{eq}$ vs. Temperatura para las principales reacciones encontradas en el reformado seco de metano con dióxido de carbono.	195
Figura 65. Conversiones de equilibrio de metano en función de la temperatura mediante el uso del software comercial PRO II	197
Figura 66. Conversiones de equilibrio de dióxido de carbono en función de la temperatura mediante el uso del software comercial PRO II	198
Figura 67. Distribución de producto del reformado seco de metano con dióxido de carbono en función de la temperatura mediante el uso del software comercial PRO II	200
Figura 68. Conversión de metano en función de la temperatura para los óxidos tipo perovskitas, impregnado y comercial.	202
Figura 69. Conversión de dióxido de carbono en función de la temperatura para los óxidos tipo perovskitas, impregnado y comercial	202
Figura 70. Conversiones de CH_4 y CO_2 para los precursores tipo perovskitas, catalizador impregnado y comercial a 650°C	204
Figura 71. - Conversiones de CH_4 y CO_2 de los precursores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, catalizador impregnado y comercial en el reformado seco de metano a 700°C	209
Figura 72. Conversión en función de la relación atómica en la superficie de los sólidos $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ a las temperaturas de operación	212
Figura 73. -Patrón de DRX del catalizador $\text{LaNb}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, después de reacción	213
Figura 74. - Imágenes TEM de los catalizadores después de 20h de reacción	215
Figura 75. Conversión de metano en función de la temperatura para los óxidos tipo Ruddlesden-Popper	216
Figura 76. - Conversiones de CH_4 y CO_2 para los precursores tipo Ruddlesden-Popper en el reformado seco de metano a 700°C	217
Figura 77. - Conversiones de CH_4 y CO_2 para los precursores tipo Ruddlesden-Popper en el reformado seco de metano a 700°C	219

Figura 78. Variación de la conversión de metano con la temperatura de reacción para el catalizador HT-50 y HT-50 modificados con metales nobles.	221
Figura 79.- Conversiones de CH_4 y CO_2 de los precursores tipo hidrotalcitas en el reformado seco de metano a 700°C	223
Figura 80. Porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado auto térmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo perovskitas	227
Figura 81. Selectividades de los diferentes productos en el en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo perovskitas	228
Figura 82. Porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo hidrotalcitas	230
Figura 83. Selectividades de los diferentes productos en el en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo hidrotalcitas.	231
Figura 84. Porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos tipo Ruddlesden–Popper	233
Figura 85. Selectividades de los diferentes productos en el en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos tipo Ruddlesden–Popper	235

RESUMEN

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se realizó una investigación exhaustiva concerniente al reformado catalítico de hidrocarburo sobre óxidos tipo perovskitas e hidrotalcitas. La generación de nuevos catalizadores para el reformado de hidrocarburos, ha tomado un mayor auge debido a las restricciones ambientales cada vez más exigentes que inducen a la disminución de contaminantes como los llamados gases invernaderos.

Para Venezuela, país productor de petróleo y gas natural con las reservas más grandes de toda Latinoamérica, es de vital importancia el desarrollo de catalizadores capaces de reformar el gas natural para producir combustibles limpios y así cumplir con las estrictas normas internacionales en cuanto la contaminación ambiental, además de proveer una alternativa a los combustibles fósil.

En este manuscrito se detallan las tecnologías y los sistemas catalíticos empleados en el proceso de reformado de hidrocarburos hoy en día. Además, se hace la propuesta del uso de sistemas catalíticos basados en óxidos mixtos tipos perovskitas e hidrotalcitas, como sustitutos de los sistemas catalíticos convencionales. Los óxidos mixtos tipos perovskitas son sólidos másicos que presentan numerosas ventajas comparados con los sistemas catalíticos tradicionalmente usados en la industria en los procesos de reformado para la producción de hidrógenos y su posible aplicación, como vector energético tanto en fuentes estacionarias así como en fuentes móviles.

Una serie de precursores catalíticos tipo perovskita basados en LaNiNb y LaSrNiNb fueron sintetizados por el método de combustión de la glicina y se utilizaron para la reacción de reformado seco de metano a presión atmosférica, a 650°C y 700°C , empleando una relación $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$. Se emplearon los sólidos LaNiO_3 , $24\%\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ y un catalizador comercial como referencias. Análisis de difracción de rayos X muestran que el método de síntesis utilizado produce una nueva familia de precursores formados por una mezcla de óxidos, donde el Ni forma parte de la estructura de la perovskita mientras que el Nb y el La forman parte de una estructura tetragonal tipo esquelita LaNbO_4 . Se encontró que la distribución de fases depende del contenido

de niobio. Para un contenido de Nb con $x \leq 0.2$ los sólidos cristalizan con una estructura semejante al óxido tipo perovskita LaNiO_3 , mientras que para un contenido de Nb $x \geq 0.3$, se forma principalmente la fase LaNbO_4 . Los análisis de TEM mostraron la presencia de partículas cúbicas con tamaños que varían entre 5 y 60 nm dependiendo de la extensión de la sustitución de Ni por Nb. La reducción de los óxidos precursores tipo perovskita producen una serie de óxidos del tipo $\text{Ni}^\circ/\text{La}_2\text{O}_3\text{-NbO}_x$ con alta dispersión metálica que favorece la actividad y la estabilidad de los catalizadores. Todos los precursores se mostraron activos en el reformado seco de metano a excepción de los sólidos con una sustitución de Nb con $x \geq 0.8$, los cuales resultaron inactivos. Algunos de estos sólidos se ensayaron en el reformado autotérmico de n-octano encontrándose una actividad superior a la actividad del catalizador comercial.

MOTIVACIÓN E IMPORTANCIA

MOTIVACIÓN E IMPORTANCIA

El trabajo realizado en esta tesis se enmarca dentro de una de las líneas de investigación que se vienen desarrollando en el grupo de investigación Química del C1, de la Escuela Química de la UCV, para el desarrollo de sólidos catalíticos más eficaces y prometedores en el reformado de hidrocarburos ligeros para la producción hidrógeno y gas de síntesis. Este estudio comprende la preparación, caracterización y formulación de catalizadores para el reformado de hidrocarburos, orientados a la producción masiva de hidrógeno, no sólo como alternativa energética a largo plazo en aplicaciones móviles de transporte, sino a corto y mediano plazo para satisfacer su gran demanda en aplicaciones de fuentes estacionarias en el sector industrial. El interés de adaptar nuevas tecnologías a la realidad nacional y satisfacer las necesidades socioeconómicas de nuestro país, inspirados en el marco de una nueva política ambiental que considere la protección del medio ambiente y mejore la calidad de los combustibles, permitió desarrollar el presente trabajo de investigación a fin de encontrar alternativas entre el esquema actual de refinación y las nuevas tendencias de calidad y especificación para los combustibles, aunados a la necesidad e interés de muchos centros de investigación a nivel mundial a la búsqueda de nuevas alternativas energéticas renovables que se requiere para sustituir o complementar a los combustibles fósiles.

El tema se seleccionó en base a que uno de los problemas críticos que debe de asumir la empresa PDVSA dedicada a la refinación del petróleo en Venezuela, es el bajo contenido de azufre que se prevé que deberán poseer los combustibles en el país según las nuevas especificaciones propuestas para las venideras décadas y el uso óptimo del Gas Natural dentro de los procesos de refinación futura. Además, cabe mencionar, que el hidrógeno junto al metanol y el amoníaco es uno de los principales productos para el desarrollo de la petroquímica en Venezuela. En este sentido, la disponibilidad actual del país al contar con la reserva más grande de Gas Natural de Suramérica y Centroamérica, el bajo costo atribuido a su uso y las normativas que obligan en un futuro muy cercano a disminuir el contenido de azufre en el diésel, permiten gestar la idea de un proyecto de producción de hidrógeno a partir del Gas Natural; más aún cuando se entiende como tecnología.

Venezuela como productor de crudo pesado y extra-pesado requiere grandes cantidades de hidrógeno para producir combustibles que cumplan con las estrictas regulaciones ambientales existentes en los

diferentes mercados mundiales mediante el mejoramiento de los mismos en procesos de hidrotratamiento tales como; hidrocrackeo, hidrosulfuración, hidrogenación, hidrosulfuración, hidrosulfuración, hidrosulfuración, e hidrosulfuración.

Igualmente, en el área petroquímica, se requiere el hidrógeno para la producción de gas de síntesis en varias composiciones para su aplicación industrial a gran escala en importantes procesos catalíticos, tales como la síntesis del amoníaco, la síntesis de Fischer-Tropsch, procesos MTG (metanol a gasolina), la síntesis de metanol y en procesos no catalíticos como la minería.

Tradicionalmente los catalizadores usados en los procesos de reformado de hidrocarburos son a base de Ni soportado en sólidos inorgánicos (Al_2O_3 , SiO_2 etc.), preparados por impregnación incipiente. Este método produce algunas heterogeneidades en la distribución del metal en la superficie del soporte, obteniéndose bajas dispersiones metálicas y tendiendo a desactivarse debidos a diferentes efectos como la sinterización, deposición de carbón, colapso del soporte etc. Actualmente se están sintetizando nuevos sistemas catalíticos para minimizar la cinética de formación de carbón tales como, los óxidos tipo perovskita e hidrotalcitas que al someterlos a un proceso de oxidación y reducción producen partículas muy pequeñas del orden de los nanómetros (nm) y con alta dispersión metálica que tiende a disminuir la formación de carbón en la superficie del catalizador. Por otro lado, existe gran interés en el desarrollo de materiales basados en Nb ya que éste presenta buena actividad catalítica para muchas reacciones de hidrogenación, deshidrogenación y oxidación. Otras propiedades importantes de los óxidos de Nb es su alto carácter ácido, su facilidad de reaccionar con otros óxidos para formar mezclas de fases (solución sólida) y el Nb puede estar presente en el sólido como especies superficiales o como soporte (sitios redox superficiales). Como agente dopante el óxido de niobio incrementa la actividad y selectividad catalítica de varias reacciones, así como también el tiempo de vida del catalizador.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.- Consideraciones Generales.

En el siglo pasado y en lo que va del presente, la humanidad ha recurrido a los combustibles fósiles (petróleo y sus derivados, gas natural y carbón) para cubrir sus necesidades energéticas. Debido al crecimiento económico global, al aumento de la población mundial y el desarrollo tecnológico, se estima que la demanda mundial de energía primaria aumentará en casi un 80 % entre 2002 y 2030, alcanzando 16.500 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) [1]. Los combustibles fósiles constituyen la principal fuente energética a escala global, tanto en plantas industriales como para vehículos e incluso a escala doméstica. La razón de la variedad de su uso radica en el hecho de sus relativos bajos precios, facilidad de uso y transporte, más un gran parque industrial basado en tecnologías que aprovechan estos combustibles de manera segura y eficiente. Sin embargo, los combustibles fósiles constituyen los principales contaminantes del medio ambiente a través de los productos de su combustión, entre los cuales se pueden citar hidrocarburos alifáticos, aromáticos, halogenados y monóxido de carbono, entre otros. Mientras no surja una fuente alterna, económica y confiable, el consumo de combustibles fósiles aumentará, y también lo hará la generación de gases procedentes de su combustión, como monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno, entre otros. La estructura de consumo por fuentes energéticas es una de las claves para analizar los retos a los que nos enfrentaremos en el futuro. Esta estructura, en la que el petróleo y el resto de combustibles fósiles tienen un peso significativo, queda reflejada en la matriz energética de consumo mundial de energía primaria. En este apartado se presentan los datos y la evolución previsible de dicha matriz según la Agencia Internacional de la Energía en 2012 (AIE) [1].

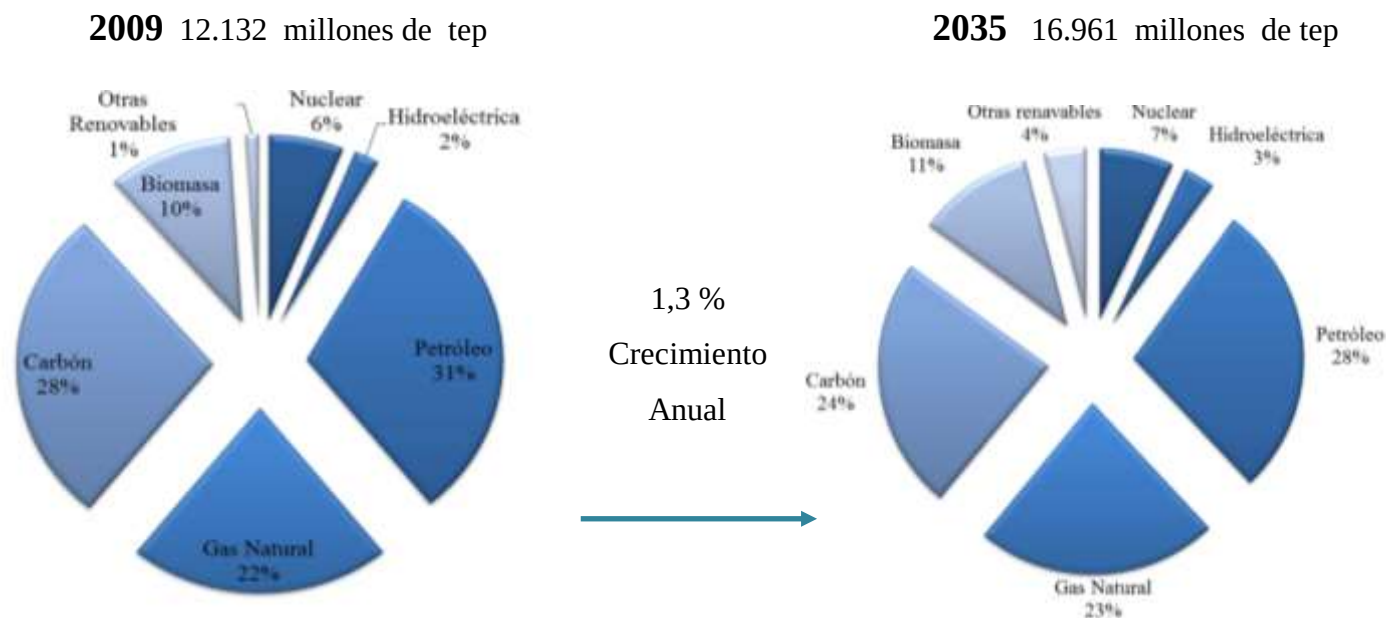


Figura 1: Perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria [1].

Fuente: World Energy Outlook 2011, Agencia Internacional de Energía 2012. Tep: (toneladas equivalente de petróleo)

- ✓ A escala mundial, los hidrocarburos aportan más de la mitad de la energía primaria consumida. En particular, el 33% del consumo energético primario global proviene del petróleo, siendo así la fuente energética más utilizada.
- ✓ Según la Agencia Internacional de la Energía (AIE) en su escenario base del World Energy Outlook del 2012, durante los próximos años no se esperan grandes cambios. El petróleo registrará una contracción de 3 puntos (de 31 a 28) porcentuales en la matriz energética del 2035 respecto al 2009. Por su parte, el gas natural alcanzará una participación del 23% sobre una demanda energética total estimada en 16.961 millones de toneladas equivalentes de petróleo.

La combustión es un proceso muy poco eficiente debido a las limitaciones impuestas por el ciclo de Carnot generando además como subproducto, dióxido de carbono (CO_2) uno de los gases responsables del efecto invernadero.

En el corto plazo si pretendemos dejar a las futuras generaciones un planeta habitable sin renunciar a satisfacer nuestras necesidades actuales, es decir, el fomento de una política de desarrollo sostenible, se deberían aplicar tres acciones simultáneas. La primera es reducir el empleo de los combustibles fósiles como fuente de energía, más allá del precio de mercado que todos asumen crecerá a medida que se agudice el agotamiento de las reservas. La segunda es desarrollar tecnologías de captura de CO_2 para que sean aplicadas en todos los procesos que utilizan combustibles fósiles como materia prima. La tercera es producir energía a partir de fuentes renovables. Todo ello, sin olvidarse de promover políticas enfocadas a la aplicación del ahorro energético, así como el aumento en la eficacia de los procesos energéticos. El desafío que enfrenta actualmente la ciencia es desarrollar nuevas tecnologías no contaminantes y más eficientes que empleen nuevas formas de energía, las llamadas energías limpias [1]. En la medida que el costo de la energía derivada de la utilización de combustibles fósiles sea menor que el de las “energías limpias”, la aplicación de éstas se verá limitada. Con el fin de reducir la brecha de “competitividad” una alternativa sería penalizar la emisión de los gases responsables del efecto invernadero, de tal manera que la utilización de “energías limpias” sea más competitiva. En tal sentido, la implantación de la llamada economía del hidrógeno se perfila como una realidad ineludible en los próximos años. Con el precio del petróleo en constante fluctuaciones y los efectos del calentamiento global mostrándose de forma cada vez más palpable en el planeta, la necesidad de una alternativa al consumo masivo de combustibles fósiles se hace cada vez más necesaria.

Los estudios llevados a cabo recientemente por numerosos centros de investigación a nivel mundial en el área de preparación, diseño y formulación de catalizadores de reformación de hidrocarburos, están orientados principalmente a:

- ✓ La producción de hidrógeno a corto plazo para satisfacer su demanda en aplicaciones estacionarias del sector industrial y satisfacer en términos de mediano y largo plazo en aplicaciones móviles del sector transporte. Esta área de investigación contempla el estudio riguroso de la reformación de hidrocarburos líquidos (C_5^+), de sistemas simples como el metano hasta sistemas complejos como corrientes de refinería. Los procesos de hidrotratamiento para el mejoramiento de crudos pesados, tales como: hidrodesulfuración, hidrocraqueo, hidrogenación e hidrodesnitrogenación requieren altas demandas de H_2 .
- ✓ La producción de gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO) en varias composiciones para aplicaciones industriales en procesos catalíticos importantes, desarrollados a gran escala como la síntesis de Fischer-Tropsch, la síntesis de amoníaco, proceso Oxo, procesos MTG (metanol a gasolina), la síntesis de metanol y su posterior carbonilación a ácido acético.

La principal fuente de energía primaria en la actualidad está sustentada en el petróleo, siendo sus derivados como la gasolina, el diesel, el gas natural entre otras, los principales combustibles utilizados en el sector móvil, así como en el sector estacionario. En el futuro, se pronostica que la principal fuente de energía que reemplazará al existente hoy día será el hidrógeno, ya que este recurso constituye un potencial energético no contaminante, abundante en la naturaleza, eficiente y rentable para muchas aplicaciones tanto estacionarias (sector industrial) como móviles (sector transporte).

En el sector industrial específicamente en las refinерías, la demanda de H_2 ha cambiado drásticamente en los últimos 20 años a raíz de las estrictas regulaciones ambientales establecidas en el mercado de combustibles, relacionadas con el control de emisiones de vehículos automotores. Anteriormente, las refinерías manejaban su propio consumo de hidrógeno efectuando balances cuidadosos de reacciones, en las cuales este recurso se obtenía como subproducto de la producción de benceno y a través de la reformación catalítica de naftas. Los requerimientos del mercado de combustible al ser cada vez más exigentes, (productos más

limpios con bajo contenido de azufre y aromáticos), ha inducido el incremento de consumo de hidrógeno en las refinerías para llevar a cabo procesos de hidrotratamiento, destinados a mejorar la calidad de las gasolinas (HDS).

Una posible solución al potencial déficit de H_2 en el sector industrial puede ser concebida mediante estudios detallados de la catálisis involucrada en el reformado de hidrocarburos a través de su procesamiento a H_2 la cual se pueda extrapolar desde los sistemas más simples de reformación (CH_4 , iso-octano, hexadecano, etc.) hasta los más complejos, con miras a valorizar corrientes de refinería de bajo valor como naftas livianas, corrientes de C_5 y diesel, de las cuales se producen en nuestro país alrededor de 40 MBD por procesos de FCC y Coque.

REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2- El hidrógeno: producto principal de la reacciones de reformado

Ya que el hidrógeno es el producto principal en las reacciones de reformación estudiadas en este trabajo de investigación, en los siguientes apartados se recoge información relevante sobre dicho producto, en concreto sobre sus aplicaciones y sus tecnologías de producción.

2.1.- Características físicas del hidrógeno [4]

El hidrógeno de símbolo químico H, número atómico 1 y peso atómico 1.0080, es el primer elemento en la tabla periódica y posee la valencia uno. En las condiciones normales es un gas incoloro, inodoro, insípido, diatómico, H_2 , y es la sustancia más ligera entre todas las conocidas. El hecho de que el hidrógeno no se encuentre de manera aislada en la naturaleza obliga a tener que obtenerlo por distintos procedimientos, siendo éste un cuello de botella para su uso masivo en el futuro y uno de los campos en los que más recursos se están invirtiendo, pues muchas de las ventajas de su uso pueden quedar anuladas en función del procedimiento empleado en su obtención. Una vez producido, sus peculiares propiedades físicas y químicas dificultan en gran medida las tareas de manipulación, especialmente las relacionadas con su almacenamiento, transporte y distribución. Como se aprecia en la **tabla 1**, el hidrógeno es un excelente combustible en cuanto al poder calorífico por unidad de masa, un gramo de hidrógeno contiene más del doble de energía que el gas natural, sin embargo, esta propiedad se ve limitada por su baja densidad por unidad de volumen: un metro cúbico de hidrógeno gaseoso libera mucho menos energía que otros combustibles gaseosos, lo que se traduce en la utilización de grandes y pesados tanques de almacenamiento, si se compara con el estado líquido. Un litro de hidrógeno tiene menos de 10% de la energía que tiene un litro de gasolina. Por ello, se considera que el hidrógeno puede ser el vector energético del futuro y su uso es una opción a largo plazo para reducir las emisiones ambientales [3,4]. En este contexto, nace la idea de “Economía del Hidrógeno”. Esto significa que el hidrógeno sería utilizado para almacenar y transportar la energía producida por fuentes renovables en lugares distantes, para abastecer energía en los puntos de consumo [5]. Por tanto, la combinación de las fuentes renovables para producir energía “limpia” y la utilización de ésta (que no se puede almacenar) para generar hidrógeno,

constituyen la base de su desarrollo tecnológico. La **Tabla 3** recoge las mejoras obtenidas en una economía del hidrógeno frente a la economía actual del petróleo. [6,7]

Tabla 1. Propiedades físicas del hidrogeno en condiciones normales de presión de temperatura

Propiedades físicas del hidrógeno	
Punto de fusión	-259.1°C
Punto de ebullición	-252.6°C
Densidad de gas a 0°C, y 1 atm.	0.0899 gr/Lt
Densidad del líquido a -253 °C	70.8 gr/Lt
Peso específico del gas (aire = 1.0)	0.0695
Viscosidad a 15°C. y 1 atm.	0.087 centipoises.
Cp, (0-200 °C)	3.44 cal/gr
Cv,	2.46 cal/gr
Cp/Cv (0-200 °C)	1,44
Calor latente de fusión a -259°C,	13.89 cal./gr
Calor latente de vaporización a -253°C,	107 cal/gr
Temp. crít.,	-240°C
Presión crit. 12.8	12.8 atm.
Densidad crit.,	31.2 gr/Lt
Calor bruto de combustión,	33.940 cal/gr
Coeficiente de dilatación calorífica,	0.00-365°C
Conductividad calorífica a 0°C	0.00038 cal./(seg)(cm ²)(°C/cm)

Tabla 2. Propiedades del hidrógeno y otros combustibles

<i>Propiedad física o química</i>	H ₂	Gasolina	propano	metano
Poder calorífico inferior (kJ/g)	120	43	46	50
Densidad gas (Kg/Nm ³)	0.090	-	46	50
Densidad energética gas (MJ/nm ³)	10.8	-	2.0	0.717
Densidad energética liq. (MJ/nm ³)	10.8	35.5		
Densidad líquida (kg/L)	0.071	0.773	-	-
Lim. de inflamabilidad (%)	4 - 5	1.0 - 7.6	2.1- 2.6	5.3 – 15
Límites de detonación (%)	18.3 - 59	1.1 - 3.3	3.1 – 7.0	63 – 13.5
Mínima energía de activación(J)	0.02	0.24	0.26	0.29
Temp. de Comb. espontánea (K)	858	501 - 744	760	813
Emisiones de CO ₂ (mg CO ₂ /kJ)	0	si	si	si
Visibilidad de la llama	no	si	si	si
Toxicidad (combustible /emisiones)	si/si	si/si	si/si	si/si

Tabla 3. Mejoras logradas mediante una Economía del Hidrógeno.

Efectos medioambientales	Origen del problema	Efectos a larga escala de una economía del hidrógeno
Efecto invernadero	Emisión de CO ₂ y CH ₄	Reducción del calentamiento global hasta cero en 50 años
Lluvia ácida (deterioro de edificios y metales, contaminación de lagos)	Emisión de SO ₂ en la combustión de carbón para generar electricidad	La generación de electricidad a partir de H ₂ no produce emisiones tóxicas
Deterioro de la capa de ozono(cancel en la piel)	Compuesto refrigerante, fluorohidrocarbonados	Refrigeración termoeléctrica a partir de pilas combustibles
Cáncer (pulmón, garganta)	Inhalación de gasolina y productos derivados de su combustión	La gasolina se sustituye por el H ₂
Inhalación de la formación del plancton	Vertidos de aceite al mar	El usos de aceites disminuirá a medida a que aumenten las células solares de hidrógeno
Contaminación	Basura residuos, etc.	Los residuos se pueden pirolizar con H ₂ obtenidos de CH ₄ + C ₂ H ₄ útiles para la síntesis
Contaminación y almacenamiento	Residuos nucleares	Disminución del usos de la energía nuclear

Aunque un problema básico para el desarrollo de este tipo de sistema energético es su elevado coste en comparación con el sistema actual, esta superioridad del sistema tradicional en términos económicos se da sólo bajo un sistema de economía de mercado. Si se incorpora como coste de producción los efectos negativos en el medioambiente generados por el uso de combustibles fósiles, la economía del hidrógeno podría resultar más competitiva [6,8].

Entre las propiedades que hacen del hidrógeno un candidato ideal para resolver el problema de la energía del futuro, se pueden destacar las siguientes [9,10]:

- ✓ El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, aunque no se encuentra libre en la naturaleza, sino que se presenta en compuestos unido a otros átomos, en particular al carbono en los hidrocarburos y al oxígeno en el agua.
- ✓ Se puede obtener a partir de multitud de fuentes, tanto renovables como no renovables.

- ✓ El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, no tóxico y el más ligero de todos los compuestos. El contenido energético por unidad de peso (120,7 kJ/g) es el más elevado, comparado con cualquier combustible conocido.
- ✓ El producto de la utilización del hidrógeno como fuente de energía es agua, por lo que no existen emisiones de sustancias contaminantes, lo cual es de especial importancia en el transporte.
- ✓ La interconversión hidrógeno/electricidad tiene lugar con una elevada eficacia.
- ✓ A diferencia de la energía eléctrica, el hidrógeno se puede acumular y almacenar en grandes cantidades. Además, se puede transportar largas distancias en fase gas o líquida y en caso de fuga, se disipa rápidamente en la atmósfera, sin ser tóxico.

Estas ventajas hacen al hidrógeno atractivo, además de convertirlo en el combustible del futuro, ya que representa una clara oportunidad de proteger el medio ambiente y proporcionar una fuente de energía enormemente versátil, pues al contrario que los combustibles fósiles, el hidrógeno se quema limpiamente, sin emitir ningún contaminante ambiental [10].

2.3.-Aplicaciones del hidrógeno

Los principales sectores de consumo actual de hidrógeno se muestran en la **figura 2**, [2,13]. Hoy en día, el hidrógeno se utiliza principalmente en la producción de amoníaco, y metanol [13]

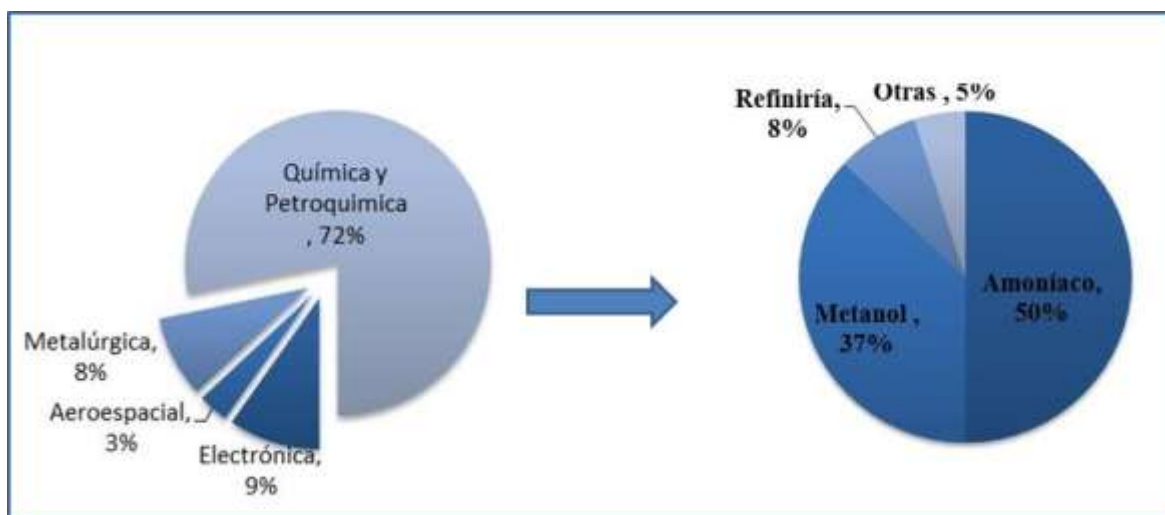


Figura 2. Distribución del consumo actual de hidrógeno por aplicación [2,13].

Del consumo total, el 72% es aprovechado en la industria química y petroquímica distribuyéndose según su empleo en diferentes procesos donde se usa como materia prima, especialmente en la síntesis del amoníaco y en refinerías.

A continuación, se presentan los principales usos del hidrógeno según el tipo de aplicación.

2.3.1-. Industriales

Si bien en los últimos años el hidrógeno ha cobrado notoria relevancia como combustible del futuro, sus aplicaciones en diversos sectores industriales son bien conocidas [2,11, 12, 13]:

- ✓ **Industria Química:** El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos redox. A continuación se citan algunos de los más importantes:
 - ❖ **Industria del refino:** Los procesos de hidrogenación en refinería tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. De forma simultánea pueden eliminarse elementos indeseables como azufre, nitrógeno y metales, con objeto de cumplir la normativa en la formulación de los distintos productos de la refinería.
 - ❖ **Síntesis inorgánica.** El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc. Sin embargo, destaca de forma sobresaliente la síntesis de amoníaco, para la cual es imprescindible el uso de H_2 , junto con el N_2 , en la formación de dicha molécula, que posteriormente se empleará en la obtención de sales de amonio para fertilizantes, ácido nítrico, nitratos, etc.
 - ❖ **Síntesis orgánica.** En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios. Destaca la utilización del denominado gas de síntesis, una mezcla formada principalmente por CO e H_2 , para la obtención de otros productos químicos, principalmente

metanol, pero también oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético, acetatos, combustibles sintéticos, metano, etileno, etc.

- ❖ **Aprovechamiento del Gas de Síntesis.** La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina Gas de Síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especialmente la síntesis de metanol, síntesis Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas (síntesis oxo) y síntesis de metano y etileno, entre otras.

2.3.2.- Otros usos del hidrógeno.

Además de los usos industriales del hidrógeno mencionados en los apartados anteriores que son los de mayor volumen de utilización, cabe citar los siguientes:

- ✓ **Combustible aeroespacial.** Se utiliza como suministro de energía para los ordenadores y sistemas de soporte en el espacio, obteniendo agua como “subproducto”.
- ✓ **Llamas de altas temperaturas.** La combustión de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno conduce a temperaturas de llama comprendidas entre 3000 y 3500 K, las cuales pueden ser usadas para corte y soldadura en la industria del metal, crecimiento de cristales sintéticos, producción de cuarzo, etc.
- ✓ **Plasma de hidrógeno.** El elevado contenido calorífico de un plasma de hidrógeno puede ser utilizado en algunos procesos de producción.
- ✓ **Procesamiento de metales.** Es habitual añadir diferentes proporciones de hidrógeno a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales (atomización) y tratamientos en atmósferas especiales (templado, sinterización, fusión, flotación de vidrio, etc.).

- ✓ **Producción de semiconductores.** Para producir semiconductores dopados se depositan en una matriz de silicio cantidades traza de elementos (Si, As, Ge, etc.), en forma de hidruros, mezclados con una corriente de hidrógeno de elevada pureza.
- ✓ **Tratamiento de agua.** Los contenidos demasiado elevados de nitratos en aguas potables pueden ser reducidos por desnitrificación en bioreactores, en los que las bacterias emplean el hidrógeno como fuente de energía.
- ✓ El hidrógeno se emplea también para aumentar la temperatura de transición de aleaciones superconductoras, así como gas portador y combustible en cromatografía gaseosa. En estado líquido se usa como refrigerante, para enfriar metales superconductores a temperaturas inferiores a las de transición.

2.3.3.- Usos Energéticos del Hidrógeno [2]

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o directamente como combustible de motores. Las principales ventajas de este compuesto se centran en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse y en que el único producto de su combustión es vapor de agua, estando exento de NO_x si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosférico y de CO_2 , evitando la contribución al calentamiento global.

Entre las ventajas de utilizar hidrógeno, cabe destacar las nulas emisiones de CO_2 al medio ambiente causante principal del efecto de calentamiento global o efecto invernadero y su nula toxicidad. Además, el hidrógeno es muy volátil lo que lo hace un combustible seguro en espacios abiertos. Tiene gran disponibilidad y puede producirse a partir de variadas materias primas (renovables y no renovables).

La nueva tecnología podrá proporcionar energía más accesible a las poblaciones menos beneficiadas, para manejar equipo agrícola, instalar y operar pequeñas fábricas y talleres de

artesanía e iluminar hogares, escuelas y hospitales, convirtiéndose en una importante mejora social.

La principal desventaja de utilizar hidrógeno, es que éste no constituye una fuente de energía primaria, sino que hay que emplear energía para su producción, además de su baja densidad, el hidrógeno tiene una baja energía de activación (energía necesaria para que el hidrógeno entre en combustión, lo que en función de los objetivos que se persigan puede actuar como ventaja si se quiere comenzar una combustión, o como desventaja por problemas de seguridad). Su alta fugacidad constituye también una desventaja, ya que escapes de hidrógeno de los vehículos podrían subir a la atmósfera y producir un incremento en la humedad atmosférica, introduciendo cambios en la capa de ozono.

La mayor cantidad de hidrógeno en la actualidad, se produce a partir del gas natural, pero los expertos consideran que entre los años 2020 a 2024, el 30% del hidrógeno se producirá mediante energía procedente de fuentes renovables, lo que permitirá disminuir el impacto sobre el medio ambiente.

La demanda energética mundial estimada en unos 12.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. La producción de hidrógeno se encuentra centralizada en determinadas zonas del mundo y está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que se convierte en precios elevados. En ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo estimadas en no más de 60 años, causará un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

A pesar de los importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales que se describen a continuación:

- ✓ Desde el punto de vista de su producción hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energía renovable o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su coste es aún mayor. Para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina.
- ✓ Su almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que al poseer una baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos.
- ✓ El precio actual de las pilas de combustible como procesador y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino con un elevado precio de mercado y los problemas de envenenamiento. Sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación.
- ✓ Otro de los aspectos a superar es el de la seguridad ya que el hidrógeno es un compuesto altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. Por ello se deben adoptar normativas de seguridad específicas, ~~son~~ diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros compuestos como la gasolina, el butano o el gas natural.

2.3.3.1.- Combustión Directa

La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro:



El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, superior a 3.000°C , causando problemas con los materiales de los equipos y la generación de NO_x . Para solventarlos puede recurrirse a la inyección de agua adicional, lo que permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado, pudiendo obtenerse vapor saturado o sobrecalentado.

Otra alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino (combustión catalítica) consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas desde ambiente hasta 500°C .

Los gases de combustión producidos pueden llevarse directamente a una turbina de gas o a un ciclo combinado de turbina de vapor/turbina de gas para la generación de electricidad.

2.3.3.2.- Combustible de Motores

Una de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno ha sido como combustible de cohetes y transbordadores espaciales. Los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, habiendo adquirido gran experiencia en su manejo que puede ser la base de futuros desarrollos en otros campos. El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más interés.

2.4.- Demanda Mundial del Hidrógeno

La demanda de hidrógeno en la actualidad es de 55 millones de toneladas métricas por año (55 Mt/a). Como se observa en la figura 3, su actual producción proviene de combustibles fósiles en aproximadamente un 96 % y 4 % del agua, dicha producción se destina en su mayor parte a la industria química y petroquímica siendo el 95% de la producción “cautiva”, es decir, se produce para consumo propio de las industrias que lo demandan.

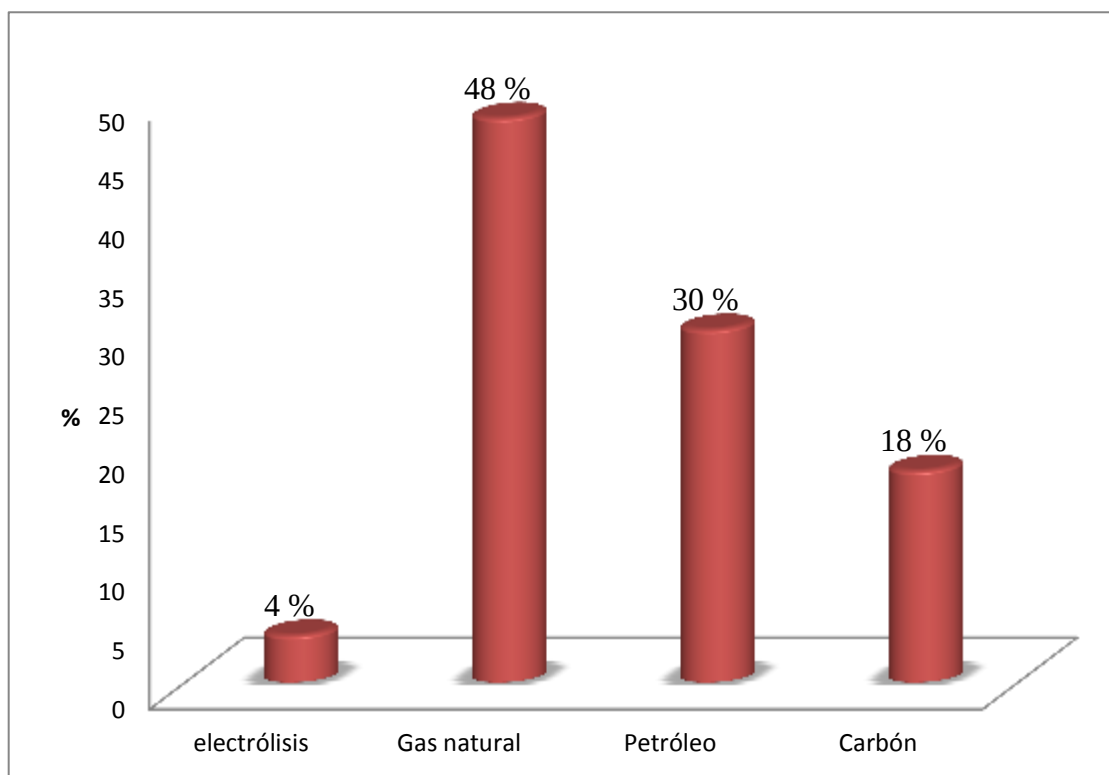


Figura 3. Producción de hidrógeno según su fuente de energía primaria [14,15]

2.5.- Materia prima para Producción de Hidrógeno. [2, 15,16].

Para la producción de hidrógeno existen distintas alternativas, tanto en la elección del proceso (reformado con vapor, oxidación parcial, gasificación, electrolisis) como de la materia prima (carbón, gas natural, hidrocarburos, agua, alcoholes). En la **figura 4** se muestran las tecnologías actuales de producción de H_2 a partir de diferentes fuentes de hidrocarburos o de combustibles fósiles. Además, considerado el consumo de energía adicional, el hidrógeno puede ser producido mediante métodos químicos, electroquímicos, foto-electroquímicos y fotobiológicos. En grandes cantidades a partir de fuentes, tales como:

- ✓ Combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural), diferentes intermediarios (productos de refinería, amoníaco y metanol)

- ✓ Fuentes alternativas (biomasa, biogás y materiales de desecho)
- ✓ Electrólisis de agua, consistente en liberación de hidrógeno y el oxígeno mediante la utilización de electricidad.

2.5.1.-Hidrógeno a partir de combustibles fósiles

Los combustibles fósiles, son compuestos orgánicos constituidos esencialmente por la combinación de átomos de carbono e hidrógeno. Representan una de las principales fuentes de producción de hidrógeno en gran escala. Su importancia esta resumida al extenso desarrollo y la confiabilidad de la tecnología, considerando los diferentes estados en los que se encuentran (líquido, sólido o gaseoso), así como por su caracterización. Los esfuerzos para producir hidrógeno a partir de hidrocarburos, se concentran en aislar el hidrógeno con seguridad, eficiencia y bajos costos, eliminando cualquier elemento contaminante presente en el compuesto original. Según este criterio el hidrógeno se ha producido del carbón, de la gasolina, del metanol, del gas natural y cualquier hidrocarburo disponible, de acuerdo a las limitaciones tecnológicas existentes. Actualmente las limitaciones ambientales impuestas como el acuerdo de kyoto, dirigen la tendencia a producir hidrógeno de fuentes donde la relación C/H sea mínima con el fin de minimizar las emisiones ambientales de CO₂.

2.5.2.-Hidrógeno a partir de hidrocarburos gaseosos

Dentro de los combustibles fósiles, los hidrocarburos gaseosos actualmente representan la materia prima dominante en la producción de hidrógeno debido a la flexibilidad de procesamiento que permite su carga. Esta caracterización comprende Gas Natural, GLP, y en menor grado al gas de refinería. Todos estos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos:

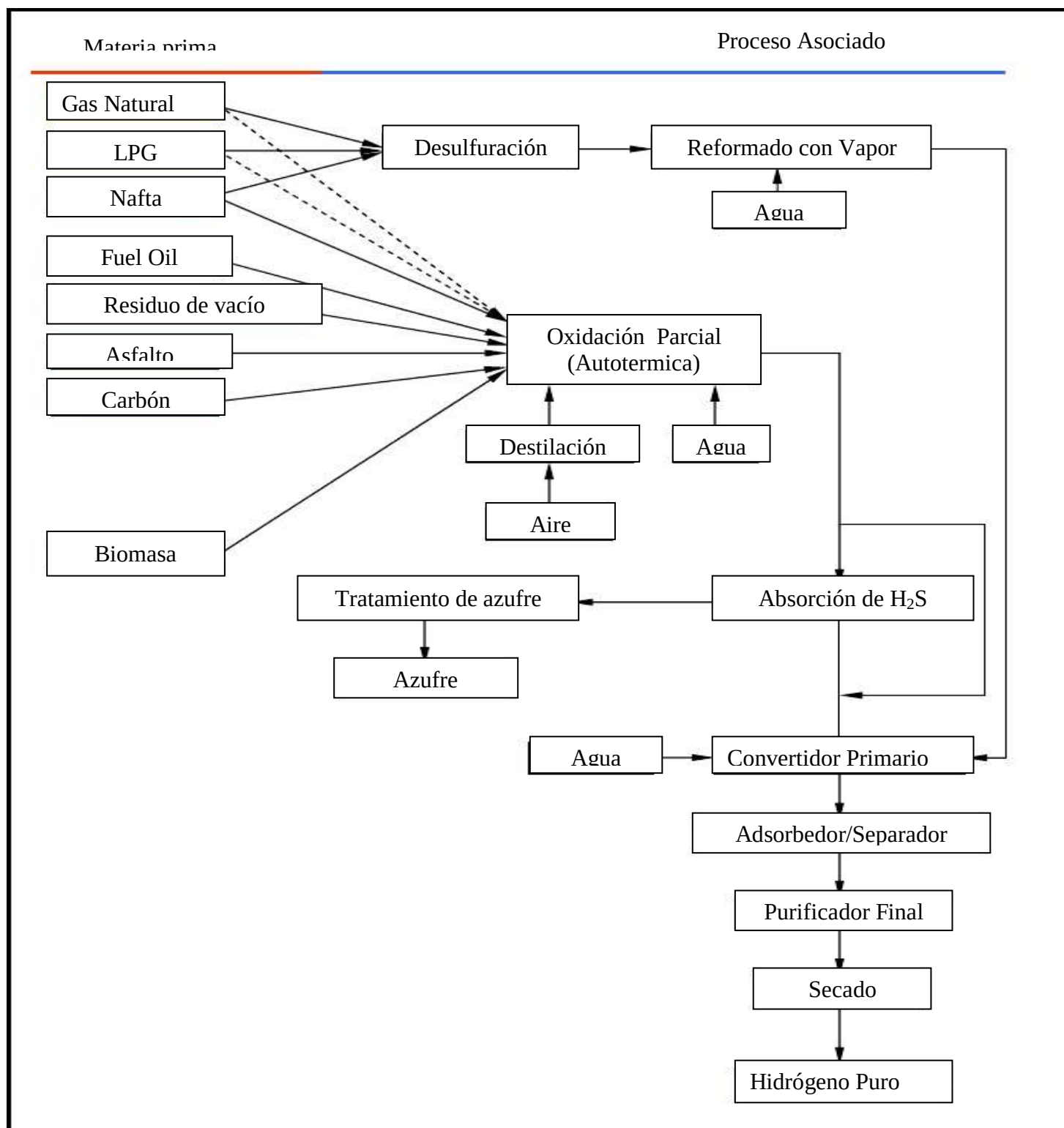
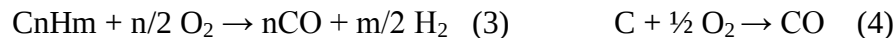


Figura 4. Proceso de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos.

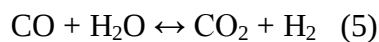
- ✓ Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras:



- ✓ Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y (gasificación) de carbón y biomasa:



Si el propósito es utilizar el gas de síntesis como materia prima para obtener algún otro producto, sólo se necesita el reactor que produzca el reformado con vapor o la oxidación parcial de la materia prima elegida. Si el objetivo es la producción de amoníaco, se necesita un reformador secundario en el que se añade aire para completar la conversión de metano, empleando el N_2 aguas abajo para la síntesis de NH_3 . Si el propósito es obtener H_2 puro, se prescinde de este reactor. A continuación, se usan dos reactores en serie para convertir el CO en CO_2 e H_2 a través de la reacción de desplazamiento de gas de agua:



y, posteriormente, transformar el CO remanente en metano (gas inerte para el catalizador empleado en la síntesis de amoníaco) según la reacción de metanación:



- ✓ Gas licuado del petróleo (GLP)

En la práctica, el GLP requiere para su producción procesos de separación ó refino, por lo tanto, exigen un costo implícito de producción, elevando su valor comercial y reducen la viabilidad de su uso como materia prima. Incluidos estos costos, el GLP, aun representando una ínfima

cantidad, como alimentación es flexible a todos los procesos asociados a la producción de hidrógeno, principalmente por su estado a condiciones normales y por el mínimo contenido de impurezas que arrastra en su producción.

- ✓ El gas natural cuyo componente fundamental es el metano CH_4 , es la mayor fuente de producción mundial de hidrógeno, la menos contaminante y con menor contenido de dióxido de carbono, característica que le permite contribuir a la disminución del efecto invernadero. Considerando al Gas Natural como fuente, el reformado con vapor de agua representa alrededor de las tres cuartas partes de la producción total de hidrógeno. (Figura 5).

2.5.3.- Hidrógeno a partir de hidrocarburos líquidos

Los hidrocarburos líquidos (naftas, fuel-oil, residuales de vacío o asfaltos) constituyen también una fuente de producción de hidrógeno. La excelencia como materia prima de cada uno de estos derivados, para la producción de hidrógeno, al igual que en el caso de los gases estará sujeta a la mayor relación atómica H/C, al costo de obtención y disponibilidad de su uso. El proceso de oxidación parcial y el combinado autotérmico destacan como los de mayor importancia dentro de la producción de hidrógeno utilizando hidrocarburos líquidos como materia prima. A partir de este proceso se llega a procesar desde cargas livianas como naftas hasta cargas aún más pesadas como residuales, lo cual obliga a introducir ciertas variaciones que difieren, sobre todo, en los diseños y operación del quemador. Dentro de este conjunto de materia prima, líquida para la producción de hidrógeno, los hidrocarburos líquidos que más destacan y cuya tecnología de procesamiento está bien desarrollada, debido a su menor contenido de contaminantes y mayor relación H/C son las naftas.

2.5.4.- Hidrógeno a partir del carbón

El carbón, como fuente de hidrógeno tendrá una importancia creciente en el futuro, a medida que las reservas de alimentación de hidrocarburos gaseosos y líquidos disminuyan. En la

actualidad esta materia prima no puede competir en costos con procesos más modernos. Los procesos asociados a su uso como materia prima son idénticos al de oxidación parcial de hidrocarburos pesados, con la diferencia de que el carbón se tritura a polvo fino y se mezcla con agua antes de su procesamiento.

2.5.5.-Hidrógeno a partir de biomasa

La biomasa de origen vegetal puede ser utilizada directamente en la combustión, generando contaminación atmosférica, emisión de CO_2 , erosión y desertificación si esta proviene de las tala de árboles en caso que no exista una adecuada planificación forestal.

Por otro lado, los desechos orgánicos en general pueden ser transformados en combustibles más energéticos mediante fermentación anaeróbica (biogás: 70% CH_4 aprox.) o gasificación posterior y conversión (H_2)

2.6.- Tecnologías para Producción de Hidrógeno.

Puesto que el hidrógeno no se encuentra aislado en la naturaleza es preciso obtenerlo a partir de otras materias primas llevando a cabo ciertos procesos de transformación. Aparentemente, la producción de hidrógeno no debería ser un problema que requiriese investigación, pues hoy día se produce hidrógeno con fines industriales mediante procedimientos suficientemente probados.

Aunque actualmente la mayor parte del hidrógeno producido procede del reformado de gas natural, se han planteado escenarios a largo plazo en los que toman relevancia los métodos de producción de hidrógeno a partir de energías renovables: energía solar, disociación fotobiológica de agua, digestiones anaerobias y fotofermentaciones de residuos con altos contenidos en celulosa, gasificación y pirólisis de biomasa entre otros (Balat y Balat, 2009). Además, recientemente se ha prestado atención en el desarrollo de nuevas tecnologías de hidrógeno para incrementar la seguridad energética y económica. Las nuevas tecnologías de producción de hidrógeno se pueden dividir en dos grandes grupos en cuanto a la materia prima para su obtención: las que siguen empleando los recursos fósiles como materia prima, intentando reducir el impacto de la producción de CO_2 y/o el consumo energético; y las que apuestan por materias

primas renovables. La mayor parte de la tecnología necesaria para la producción de hidrógeno, almacenamiento y utilización ya ha sido desarrollada. Sin embargo, ésta tecnología no puede competir con la tecnología existente para producir energía de los combustibles fósiles [17].

2.7. Tecnología Desarrollada en la Química de Reformado de Hidrocarburos. [18,19].

Existen varias connotaciones que definen de manera específica un proceso de reformado: es un proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de gasolina modificando su estructura molecular; uso de calor y catalizadores para efectuar el reordenamiento de ciertas moléculas de hidrocarburos sin alterar su composición; conversión de gasolinas y naftas de bajo octanaje en productos más volátiles de mayor octanaje. Al proceso de reformado que se lleva a cabo mediante calor se le conoce como reformado térmico, y como reformado catalítico cuando se le asiste mediante un catalizador. La mayoría de estas terminologías podrían mal interpretar el verdadero sentido del reformado de hidrocarburos, desde que el mismo término también se ha aplicado en procesos bien conocidos para el mejoramiento del número de octanaje de las gasolinas [20].

Es importante el entendimiento de los diferentes procesos en el reformado de hidrocarburos así como también, el diseños y uso de catalizadores apropiados, en el cual moléculas gaseosas de un combustible hidrocarburo (C1–C4) principalmente metano, se transforman en una mezcla de gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) y moléculas de hidrocarburos líquidos C_5^+ se transforman en un reformado rico en H_2 , seguido de otros subproductos. Estas transformaciones ocurren cuando las moléculas de hidrocarburos reaccionan con co-reactivos oxidantes tales como H_2O , O_2 , CO_2 o sus mezclas. La reacción de estos hidrocarburos con uno o varios de estos co-reactivos da lugar a las principales formas de reformación de combustibles hidrocarburos existentes:

- ✓ Reformación con Vapor (SMR),
- ✓ Oxidación Parcial (PO)
- ✓ Reformación Autotérmica (ATR)
- ✓ Reformación Seca.

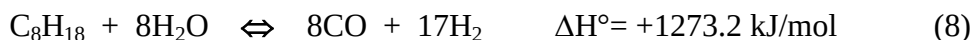
Cada uno de estos procesos de reformación de hidrocarburos, posee ventajas y desventajas que permiten escoger los criterios de selección más apropiados para elegir en términos de aplicabilidad la química de reformación y el combustible hidrocarburo idóneo para lograr obtener un máximo rendimiento o eficiencia hacia la formación de los productos deseados (H_2 o gas de síntesis). La tabla 2 se resume cada una de estas ventajas y desventajas de dichos procesos.

Dado que en este trabajo de tesis el reformado de los reactivos se llevara a cabo a través de la reacción autotermica (ATR) y seca, la descripción de estos procesos se realizará con más detalle.

2.7.1.- Reformación de Hidrocarburos con Vapor de Agua (SMR) [5,15,16,17,18]

El proceso de reformado con vapor de agua (SMR, “Steam Methane Reformer”) se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLP, hidrocarburos líquidos) y alcoholes.

La reformación con vapor involucra la reacción del vapor de agua con un combustible gaseoso o líquido en presencia de un catalizador para producir H_2 y CO, tal como se indica en las ecuaciones (7) y (8) para el metano (CH_4) e iso-octano (C_8H_{18} /2,2,4-trimetilpentano, usado como un sustituto de las gasolinas) o para producir H_2 y CO_2 , tal como se indica en la ecuación (9) para el metanol (CH_3OH).

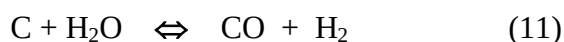


Adicionalmente, al H_2 y CO que se obtienen a través de estas ecuaciones como productos de reacción, algo de CO_2 puede ser encontrado en el reformado, el cual se genera por la reacción de desplazamiento de gas de agua (Water Gas Shift) (ec.10), la cual participa independientemente, está en equilibrio y tiene lugar a las mismas condiciones de reacción de reformado con vapor de los hidrocarburos indicados.



Entre los procesos comerciales más importantes para la producción de H_2 y gas de síntesis se destaca el reformado con vapor del gas natural y otros hidrocarburos livianos. La SMR es considerada una tecnología madura aplicada industrialmente a gran escala para la obtención de hidrógeno [21]. Más del 50% de H_2 que se produce a nivel mundial es obtenido a través de esta tecnología.

La formación de carbón sobre la superficie de los catalizadores es la principal causa de desactivación de los mismos en todos los procesos de reformación. Este puede generarse a partir de reacciones de descomposición térmica del hidrocarburo o por la reacción de Boudouard. Es así que normalmente en este proceso el vapor es incorporado en cantidades superiores a las establecidas por la estequiometría de las ecuaciones químicas con el objeto de evitar la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador, mediante el desplazamiento de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, ecuación (ec. 10) hacia la formación de CO e H_2 y mediante la promoción de la reacción de gasificación (ec. 11). Para el caso del metano se emplean relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C} \approx 2.5$ y para hidrocarburos superiores se emplean relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ entre 6-10, dependiendo de las condiciones de reacción y del tipo de hidrocarburo utilizado.



El proceso de reformado con vapor, consta de tres fases que se desarrollan en equipos diferentes tal como muestra la **figura 5**. La reacción que se lleva a cabo en la primera fase es el reformado propiamente dicho, la cual posee una entalpía de reacción estándar de +206,14 kJ/mol, es decir, es endotérmica (ecuación 7). Esta reacción se produce a temperaturas alrededor de 900°C en tubos por los que circulan el metano y el vapor de agua a través de lechos de catalizadores de níquel. Los tubos están contenidos en un horno cuya temperatura es de alrededor de 960°C, que se mantiene mediante quemadores. A la salida del reformador el gas se dirige a la unidad de desplazamiento de CO (“CO-shift”) en la que se verifica la reacción (ec. 10) sobre catalizadores de cobre. Esta reacción posee una entalpía de reacción estándar de -41,17 kJ/mol, siendo por

tanto exotérmica. La cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no es suficiente para satisfacer totalmente la demanda de la reacción de reformado, por lo que parte del gas natural se emplea en los quemadores para mantener la temperatura de operación del reformador. El calor liberado en la reacción de desplazamiento se aprovecha para precalentar el gas natural a su entrada al reformador, como se ilustra en la **figura 5**.

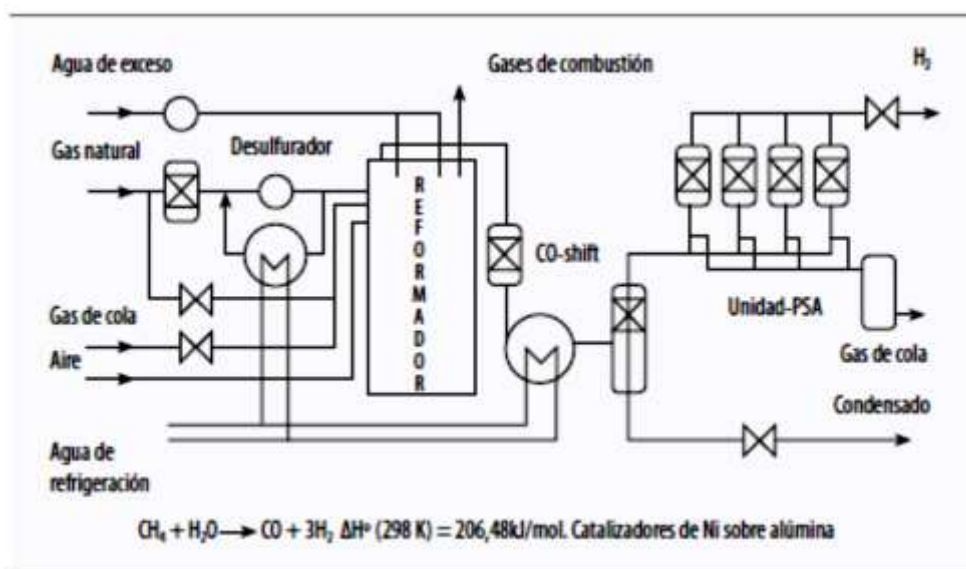


Figura 5. Esquema del proceso de reformado con vapor de agua

El gas producido como consecuencia de las reacciones 7 y 10 pasa por un condensador en el que se le retira el vapor de agua y finalmente llega a la tercera fase del proceso, la de depuración. El gas que llega a esta unidad es un gas rico en H_2 con CO_2 , restos de agua, CO y CH_4 .—Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción (PSA, “Pressure Swing Adsorption”) de donde se obtiene hidrógeno con una pureza de 99,999%. Los gases adsorbidos constituyen el llamado “gas de cola” que al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador. El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80% (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido).

2.7.2.- Oxidación Parcial de Hidrocarburos.

La oxidación parcial (POX, “Partial Oxidation”) consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono, sólo hasta CO, quedando libre el hidrógeno, según la reacción 12. La entalpía estándar de reacción es de -36 kJ/mol, siendo por tanto una reacción exotérmica, pudiendo así prescindir de quemadores externos para mantener la reacción.



Esta reacción se lleva a cabo con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y transcurre a temperaturas superiores a 800°C. La elevada presencia de CO en el gas obtenido conlleva el riesgo de la deposición de carbón, especialmente si la reacción ocurre a presión elevada, lo que es deseable para lograr reformadores más compactos. Este carbón depositado sobre la superficie de los catalizadores inhibe la continuación del proceso. El CO formado se puede eliminar oxidándolo para formar CO₂ o bien desplazándolo con agua según la reacción (ec. 7) para obtener más hidrógeno y nuevamente CO₂. La eficiencia del proceso es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales.

Este proceso exotérmico se puede llevar a cabo de tres maneras diferentes: mediante el uso de catalizadores de reformación a través de la Oxidación Parcial Catalítica (CPO), sin catalizador mediante la Oxidación Parcial no Catalítica (POX) y por medio de un Reformador Autotérmico (ATR *process*) descrito por Topsoe [23,24].

7.3.- La Oxidación Parcial Catalítica (CPO) [15,18, 24]

La CPO ha sido objeto de numerosas investigaciones en años recientes. El proceso permite reformar HC líquidos y gaseosos tal como se indica en las ecuaciones (13) y (14).



Una de las ventajas del proceso de CPO es que la reacción (13) al ser exotérmica es virtualmente termoneutral, teniendo así una demanda energética neta baja que le permite iniciar catalíticamente el proceso sin fuentes de calor externa (“flameless”) como las requeridas en los procesos de CRS y ATR.

Los catalizadores empleados en los procesos de CPO son típicamente metales del grupo VIII de la tabla periódica, tales como Rh, Pt, Pd, Ru, Co, Ni e Ir, los cuales pueden estar soportados sobre diversos sustratos óxidos [27] o usados en sistemas no soportado como alambres o mallas metálicas [29].

2.7.4.- La Oxidación Parcial No Catalítica (POX) [30]

Esta reacción tiene lugar a través de la misma ecuación (8), no emplea catalizadores y requiere de altas temperaturas de reacción para garantizar la conversión completa del hidrocarburo, reduciendo así la formación de hollín en la zona de reacción. Sin embargo, algo de hollín siempre se forma durante el proceso y normalmente se separa por medio de un sistema limpiador destinado para tal fin colocado aguas abajo del reactor de oxidación parcial.

Como resultado del proceso térmico-POX, típicamente se obtiene una relación de productos H_2/CO comprendido en un rango de 1,7-1,8. Este proceso se puede llevar a cabo a altas presiones. A pesar de que el proceso POX es también exotérmico, reacciones de combustión completa del hidrocarburo tienden a ocurrir porque la cantidad de calor generado en dicha reacción no es suficiente para precalentar a la temperatura adecuada la carga (HC) en el sistema y alcanzar así velocidades óptimas. En la **figura 6** se observa un proceso típico de la oxidación parcial no catalítica (POX).

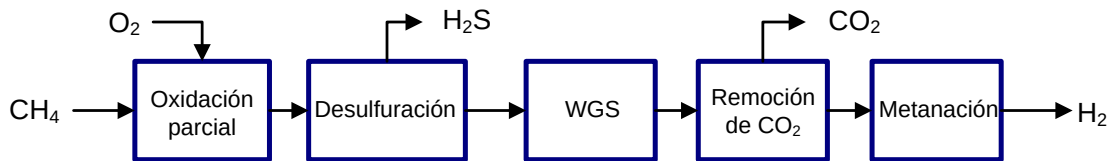


Figura 6.-Diagrama en bloque del proceso de oxidación no-catalítica del metano [26]

2.7.5.- Reformación Auto-térmica de Hidrocarburos (ATR)

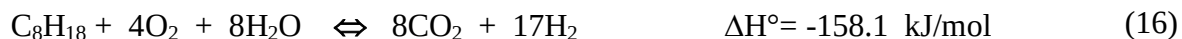
El reformado autotérmico (ATR, “Auto-Thermal Reforming”) es un proceso bien estudiado aplicado industrialmente en grandes unidades centralizadas. Sólo recientemente se ha trasladado esta tecnología a pequeños equipos. Se trata de un método que combina el SMR y el POX, de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance de calor neto nulo. El CO producido es desplazado con agua para producir más hidrógeno y CO_2 . La eficiencia del proceso es similar a la del método de oxidación parcial.

La reformación autotérmica involucra la reacción del oxígeno, el vapor de agua y el hidrocarburo para producir H_2 y CO_2 . De esta manera, es posible que hidrocarburos gaseosos o líquidos como el metano y el iso-octano puedan ser reformados autotérmicamente de acuerdo a las siguientes reacciones:

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los procesos de reformación de hidrocarburos.[15,22]

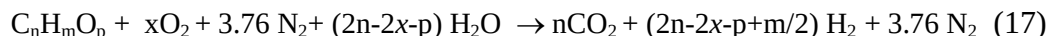
*Las trazas de C1+ y otros subproductos dependerá de la longitud de la cadena de carbono del hidrocarburo a ser reformado.

Oxidación Parcial: CPOX y POX Co-Reactivo: O ₂ CPOX: Catalítica, POX: No Catalítica	Vapor-Reformación Co- Reactivo: H ₂ O	Reformación Seca Co-Reactivo: CO ₂	Reformación Autotérmica Co-Reactivo: H ₂ O y O ₂
Ventajas - Proceso exotérmico. Flexible para para convertir a H₂ una mayor Variedad de hidrocarburos. - CPOX es virtualmente termoneutral tiene una demanda energética neta muy baja. Se puede emplear altas presiones. - Altas velocidades de reacción. - Cortos tiempo de contacto. (POX) No requiere catalizador.	Ventajas - Proceso más eficiente: Con mayor contenido de H₂ en el reformado, libre de N₂. - Control de reacciones colaterales.	Ventajas - Baja relación H₂/CO obtenida en los productos de reacción es la más apropiada para llevar a cabo procesos de Síntesis de Fischer-Tropsch. - CH₄ y CO₂ constituyen fuente abundante y de bajo costo para su reformado, útil para la disminución de sus concentraciones en la atmósfera contribuyendo a un menor impacto ambiental (Efecto Invernadero).	Ventajas - Proceso energéticamente sustentable cuando se ajusta la relación H₂O/HC y O₂/HC. - Control eficiente de reacciones colaterales.
Desventajas (CPOX) Requiere catalizador. - Altas temperaturas para asegurar conversiones completas del HC, y reducir formación de coque. - Requiere planta de O₂. - Costos elevados de inversión y Operación. - Produce CO₂, CO y trazas* de C₁+ como sub-productos. - Requiere unidad de vaporización de Hidrocarburo (HC).	Desventajas - Proceso endotérmico. Requiere altas temperaturas. - Bajas velocidades de flujo por unidad de volumen debido a problemas de transferencia de calor y masa que limita diseño de reactor. - Requiere de catalizadores de reformación. - Requiere intercambiadores de calor, vaporizadores de H₂O e Hidrocarburo (HC). - Costos elevados de inversión y Operación. - Produce CO₂, CO y trazas* de C₁+ como sub-productos.	Desventajas - Requiere de catalizadores de reformación eficientes para el proceso. - Requiere unidades de vaporización de H₂O e Hidrocarburo. - Reformado diluido en N₂. - Produce CO₂, CO y trazas* de C₁+ como sub-productos.	Desventajas - Requiere de catalizadores de reformación eficientes para el proceso. - Requiere unidades de vaporización de H₂O e Hidrocarburo. - Reformado diluido en N₂. - Produce CO₂, CO y trazas* de C₁+ como sub-productos. - La parte endotérmica del proceso genera problemas de transferencia masa y calor limitando así el diseño y desempeño del reactor.



Como producto del reformado, además de H_2 y CO_2 también puede obtenerse CO y las concentraciones relativas de estos productos puede ser determinada por la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, ecuación 10). En esencia, este proceso puede ser visto como una combinación de la reacción de oxidación parcial catalítica y la vapo-reformado. La principal ventaja que ofrece este proceso es que, exceptuando en una etapa inicial no requiere de fuentes de calentamiento externo, ya que la reacción de oxidación parcial exotérmica que tiene lugar es capaz de proveer el calor necesario para llevar a cabo la reacción endotérmica de vapo-reformación del hidrocarburo, permitiendo así obtener un reformado rico en hidrógeno. Cuando en este proceso se ajustan adecuadamente las relaciones molares H_2/HC y O_2/HC en la alimentación se puede llegar a una condición autotérmica en la cual el proceso es ligeramente exotérmico o la entalpía total de la reacción global puede ser cercana a cero. Esta ventaja que presenta el proceso de ATR permite suministrar calor externo al proceso solo en una etapa inicial, justo antes de llegar al punto de condición autotérmica. Una vez alcanzada esta condición el proceso se hace energéticamente sustentable; es decir, el proceso es capaz de proveerse a sí mismo de la energía necesaria para mantenerse operando en el tiempo sin fuentes de calor externa. Típicamente la ATR opera a altas temperaturas: 927°C en la zona de combustión y entre $927\text{-}1127^\circ\text{C}$ en la zona de reformación. El consumo de oxígeno en este proceso es bajo, la relación O_2/CH_4 habitualmente es de 0,55-0,60. Aún más, con una cierta cantidad de agua agregada a la alimentación, se elimina la formación de carbón.

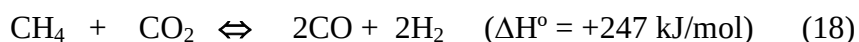
A pesar de que en el proceso de reformación autotérmica de un hidrocarburo líquido o gaseoso tienen lugar otras reacciones colaterales como se verá más adelante, la ATR de un combustible tipo $(\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p)$ puede ser estequiométricamente representado por medio de la siguiente ecuación global (17):



Donde x representa la relación molar O_2 /Combustible en la alimentación de dicho proceso e incluye tácitamente la relación molar H_2O /Combustible. Los parámetros operacionales importantes en este proceso están conformados por la temperatura ajustada de reacción (temperatura a la cual se llega a la condición de autotermicidad), la presión total del sistema, las relaciones molares O_2 /Combustible y H_2O /Combustible y la velocidad espacial. Todos estos parámetros pueden afectar el rendimiento de hidrógeno en el reformado, razón por la cual se debe determinar las condiciones óptimas en que deben manejarse dichas variables.

2.7.6.- Reformación Seca de Hidrocarburos

La reformación seca de hidrocarburos, principalmente de metano, emplea dióxido de carbono como co-reactivo oxidante del proceso. El reformado de metano con CO_2 al igual que la CSR es un proceso exotérmico, que requiere de altas temperaturas de reacción, opera típicamente a presión atmosférica y se lleva a cabo a través de la ecuación (18).



Estudios han confirmado que el reemplazo de vapor de agua por CO_2 en la reacción de reformación no ejerce una influencia drástica sobre su mecanismo cuando se utiliza el mismo catalizador (Ejemplo; níquel soportado). Por ésta razón, el dióxido de carbono puede reemplazar al vapor de agua en una gran cantidad de reacciones y puede ser utilizado como oxidante en el proceso de reformación. Actualmente, el reformado de metano con CO_2 para obtener el gas de síntesis no es una tecnología que se lleva a cabo a escala industrial como los procesos CSR y CPO; sin embargo, sobre esta química de reformado existe vasta información relacionada con ensayos que se han llevado a cabo a nivel de laboratorio, empleando para ello una gran variedad de catalizadores y condiciones experimentales que al parecer permiten mejorar los rendimientos y la selectividad hacia la formación de los productos obtenidos. En la literatura consultada no se

encontraron publicaciones relacionadas al uso de hidrocarburos líquidos reformados a través de esta vía.

La cinética de esta reacción fue estudiada por Bodrov y Apel'baum [31], quienes encontraron que su comportamiento podría estar representado por la misma expresión cinética obtenida para la reformación de metano con vapor de agua bajo condiciones similares.

Hoy en día existe un gran interés en la producción de gas de síntesis basado en este proceso de reformado. Este interés no solamente tiene un carácter ecológico como se verá más adelante, sino por las numerosas ventajas que el mismo ofrece en comparación a los demás procesos. Entre las principales ventajas se encuentran las siguientes:

1.- Desde el punto de vista ambiental, resulta beneficioso en la disminución de la concentración de metano y dióxido de carbono en la atmósfera, puesto que se ha determinado que dichos gases contribuyen con el calentamiento progresivo del planeta a través del llamado “Efecto Invernadero”, en el cual moléculas como CH_4 y CO_2 son capaces de absorber radiación infrarroja emitida en forma directa o reflejada por el sol, para luego ser disipada al ambiente en forma de calor. A través de la reformación de metano con CO_2 se pueden reducir los niveles de concentración de estos gases en la atmósfera, debido a que los mismos pueden ser utilizados como materia prima en la obtención de gas de síntesis.

2.- Desde el punto de vista termodinámico cuando se comparan los valores de diferencia de energía libre (ΔG) a distintas temperaturas de operación de los procesos de reformado con CO_2 y con vapor de agua, se puede observar que el primer proceso de reformado es ligeramente más espontáneo que el segundo, según lo ilustrado en la **tabla N° 5**.

Tabla 5. Diferencia de Energía Libre ΔG (KJ/mol)

T(°C)	Reformación con Vapor	Reformación con CO ₂
500	35.0	41.1
600	11.0	12.8
700	-13.1	-15.5
800	-37.3	-43.8
1000	-86.0	-100.4

3.- Desde el punto de vista de consumo de materia prima, el dióxido de carbono como co-reactivo en el reformado del metano constituye una fuente abundante y de bajo costo que no requiere de mucha inversión en tratamientos para su obtención. Esto si se compara con el vapor de agua, en cuyo proceso se precisa de un pretratamiento térmico con gasto de energía implícito para convertir el agua líquida en vapor y con los casos generales de CPO, POX y ATR, cuyo principal costo asociado a una planta de producción de gas de síntesis está relacionado con la planta de oxígeno. Este costo supera el 40% de la inversión neta del proceso global en la química de oxidación parcial existente.

4.- Desde el punto de vista de transferencia de energía, la reacción de metano con dióxido de carbono resulta ventajosa, ya que en comparación con CSR la misma es capaz de almacenar una mayor cantidad de energía, la cual a través de su reacción inversa puede ser liberada y aprovechada en su totalidad por otros procesos secundarios porque los productos de reacción que aquí se obtenidos están en fase gaseosa. La cantidad de energía almacenada en las reacciones (3) y (4) puede apreciarse a través de las magnitudes de sus respectivos calores de reacción (ΔH). En operaciones industriales, la transferencia de calor es una herramienta útil y rentable en el consumo de energía.

5.- Desde el punto de vista industrial, la baja relación $H_2/CO \cong 2$ obtenida en los productos de la reacción, es la más apropiada para la síntesis de Fischer Tropsch en la obtención de hidrocarburos superiores (olefinas, parafinas) y oxigenados, sintéticos más limpios que los generados por el petróleo, además de compuestos oxigenados y olefinas.

6.- Los catalizadores típicamente utilizados en la reacción de reformado de metano con CO_2 son: Metales del grupo del Grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir) soportados sobre una gran variedad de sustratos óxidos inorgánicos ($\alpha-Al_2O_3$, MgO, La_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaO, NiO, Eu_2O_3 , etc.), incluyendo el empleo de materiales mesoporosos de sílice (SiO_2) como el INT-MM1, SBA 15, [30].

2.7.8. Gas natural

El gas natural, es el combustible fósil que más se emplea en los procesos de reformado para la obtención de hidrógeno y gas de síntesis. El gas natural es un combustible que genera menor impacto ambiental al comparársele con otros combustibles fósiles. Su uso arroja significativamente menores emisiones al ambiente de contaminantes como: dióxido de sulfuro, óxido nitroso y dióxido de carbono, lo que le da una ventaja sobre el uso del carbón y el petróleo que generan grandes problemas que contribuyen al efecto invernadero. Aunque los recursos de gas natural son finitos y el gas natural no es una fuente energética renovable, estos recursos y reservas son abundantes en Venezuela, es por ello que una parte de este trabajo de investigación se enfoca a la transformación de gas natural. A continuación se realiza una breve revisión sobre las generalidades del gas natural y el papel que cumple este en Venezuela.

2.7.8.1 Definición del gas Natural

El gas natural generalmente es una mezcla gaseosa incolora e inodora, que tiene presentes compuestos hidrocarburos y no-hidrocarburos. Los compuestos de hidrocarburos o también conocidos como parafínicos, constituyen por lo general el 90% de la mezcla y estos son: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (nC_4H_{10}), pentano (nC_5H_{12}), iso-pentano (iC_5H_{12}), hexano (C_6H_{14}) y heptano plus (C_{7+}).

Los componentes no-hidrocarburos del gas natural también referidos como impurezas, son: dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), nitrógeno (N_2), así como vapor de agua y helio (He) en algunos casos; estos compuestos representan el 10% de la mezcla. El porcentaje de estos compuestos presentes en el gas natural va a depender del tipo de yacimiento donde se encuentre.

2.7.8.2. Clasificación del gas natural

Los yacimientos de gas natural se definen por la ubicación de la presión y la temperatura inicial en un diagrama de presión - temperatura y se subdividen en yacimientos de gas seco, gas húmedo y gas condensado. [32]

✓ Gas Seco

Es aquel en donde tanto a condiciones de yacimiento (presión y temperatura) como de superficie, el hidrocarburo no condensa. Su temperatura inicial excede a la cricondentérmica (La más alta temperatura a la cual el líquido y el vapor pueden coexistir en equilibrio) y el gas se genera debido a un proceso de expansión. Están constituidos por metano con rastros de hidrocarburos superiores, que en superficie no condensan. Debido a la alta energía cinética de las moléculas y a su baja atracción, no alcanzan la forma de líquidos a la presión y temperatura del tanque de almacén

✓ **Gas Húmedo**

Este tipo de yacimiento es aquel donde la temperatura de yacimiento excede la cricondentérmica y el fluido en el yacimiento permanece en fase gaseosa. Están formados por hidrocarburos livianos a intermedios, estos no se condensan en el reservorio pero si lo hacen en superficie (separador). Como consecuencia de la disminución en la energía cinética de las moléculas de gas más pesada, se origina un aumento en las fuerzas de atracción transformándose parte de este gas en líquido.

✓ **Gas Condensado:**

Se considera que el gas que a condiciones de yacimiento es un fluido monofásico, pero a determinadas condiciones de presión y temperatura se convierte en un fluido bifásico (gas y líquido) lo que es conocido como condensación retrograda. Estos líquidos se adhieren a los poros siendo este un líquido inmóvil lo cual ocasiona una disminución de la producción de líquidos. La temperatura del yacimiento se encuentra entre la crítica y la cricondentérmica.

Además de esta clasificación de yacimientos existe otra, que es la clasificación según su origen:

✓ **Yacimiento de Gas Asociado**

Es aquel donde el gas se encuentra disuelto en el petróleo y por lo tanto la producción de gas está vinculada a la producción del petróleo. En este tipo de yacimientos por lo general el gas producido es usado para la reinyección en los pozos, por razones de manejo de volúmenes y además para mantener las presiones en el yacimiento.

✓ **Yacimiento de Gas No Asociado**

Es definido como yacimiento de gas libre, o aquel que posee una porción de líquidos muy reducida, un ejemplo de esto son los yacimientos de gas condensado.

En la **tabla 6**, realizada con información suministrada por el Ente Nacional del Gas (ENAGAS), se observa la composición del gas y el estado físico de cada uno de los componentes, además de

la diferenciación porcentual de los componentes cuando el gas es procedente de gas asociado o gas no asociado.

2.7.8.3. Clasificación del Gas Natural respecto a su composición y propiedades fisicoquímicas

El gas natural puede clasificarse de acuerdo a su composición de la siguiente manera [32]:

✓ Gas dulce:

Es aquel que contiene cantidades de sulfuro de hidrógeno, menores a 4 ppm. De acuerdo con la Gas Processors Suppliers Association (GPSA) para que el gas sea apto para transportarse por tuberías, debe contener menos de 4 ppm de H_2S ; menos del 3,0% en volumen de CO_2 y 6 a 7 libras de agua por millón de pies cúbicos en condiciones normales (pcn).

✓ Gas agrio o ácido

Es aquel que contiene cantidades apreciables de sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) y otros componentes ácidos (COS , CS_2 , mercaptanos, etc.), razón por la cual se vuelve corrosivo en presencia de agua.

✓ Gas rico o húmedo

Es aquel del cual se puede obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos, C_3^+ de, aproximadamente 3,0 GPM (galones por 1.000 pies cúbicos en condiciones normales). No tiene ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas, excepto en los sistemas de compresión de gas.

✓ Gas pobre o seco

Es un gas que prácticamente está formado por metano (CH_4) y etano (C_2H_6). Sin embargo, en sistemas de compresión de gas, se habla de gas seco al que no contiene vapor de agua

Tabla 6. Componentes del Gas Natural (enegas. 2012) [TEG-UCV]

Componentes	Nomenclatura	Estado Natural	Gas No asociado Composición (%)	Gas Asociado Composición (%)
Metano	CH ₄	Gaseoso	55-98	60-80
Etano	C ₂ H ₆	Gaseoso	0,1-20	10-20
Propano	C ₃ H ₈	Gaseoso	0,05-12	5-12
Butano	C ₄ H ₁₀	Gaseoso	0,01-0,8	2-8
Pentano	C ₅ H ₁₂	Líquido	0,01-0,8	1-3
Hexano	C ₆ H ₁₄	Líquido	0,01-0,5	0,01-0,5
Heptano	C ₇ H ₁₄	Líquido	0,01-0,4	0,01-0,4
Nitrógeno	N ₂	Gaseoso	0,1-5	0,1-5
Gas Carbónico	CO-CO ₂	Gaseoso	0,2-30	0,2-30
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S	Gaseoso	Trazas-28	Trazas-28
Hidrógeno	H ₂	Gaseoso	Trazas-24	Trazas-24
Oxígeno	O ₂	Gaseoso	0,09-30	Trazas
Agua	H ₂ O	Gaseoso	Trazas	Trazas
Helio	He	Gaseoso	Trazas-4	Trazas-4

2.7.8.4. El gas natural en el mundo.

Debido a la importancia que ha adquirido el gas natural en los últimos años como combustible y como materia prima en muchos procesos en la industria química, se ha dedicado gran cantidad de recursos en investigación y exploración de los yacimientos de gas natural y en las tecnologías para su explotación. Debido a su valor como recurso es importante conocer las reservas de gas con las que cuenta el país y su posición frente al resto del mundo. El consumo de gas natural se

incrementa cada año por razones políticas y medioambientales de los diferentes gobiernos. Entre estas razones se encuentran, principalmente, la inestabilidad de los precios del petróleo, el tratar de disminuir la dependencia con el crudo y el calentamiento global. Algunos países promueven el uso del gas natural para ahorrar y para mantener la tasa de exportación de crudos [33].

De acuerdo con la BP Statistical Review of World Energy de Junio del 2011, las reservas probadas mundiales de gas natural alcanzan los 187 trillones de metros cúbicos, y están repartidas alrededor del mundo como se muestra en la figura 8, en la cual es notable el protagonismo de Medio Oriente en cuanto a porcentaje de cantidad de reservas probadas de gas natural. En el escenario mundial, Latinoamérica representa el 4,0% aproximadamente del total de las reservas de gas natural.

La Energy Information Administration (EIA) presenta en su publicación International Energy Outlook del año 2010, una proyección del consumo total de energía por combustible desde el año 2006 hasta el 2035. La tendencia del consumo en ese período se puede observar en la **figura 7**.

El constante incremento de la población mundial y el continuo desarrollo de los países harán que la demanda energética sea mayor y el gas natural estará en la mira, pues su combustión es menos perjudicial que la de los otros combustibles fósiles y por lo tanto, es más amigable con el medio ambiente. El gas natural se puede emplear para cubrir las necesidades en materia de energía eléctrica y puede ser utilizado en forma líquida, de manera que puede remplazar a la gasolina y al diesel que emplean los motores de combustión interna.

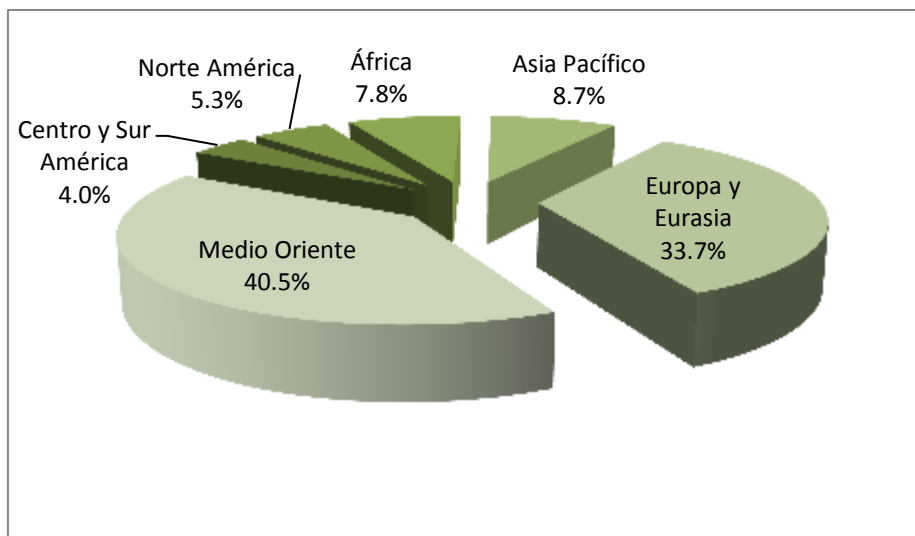


Figura 7. Porcentaje de reservas probadas de gas natural por región a finales del 2010 [33]

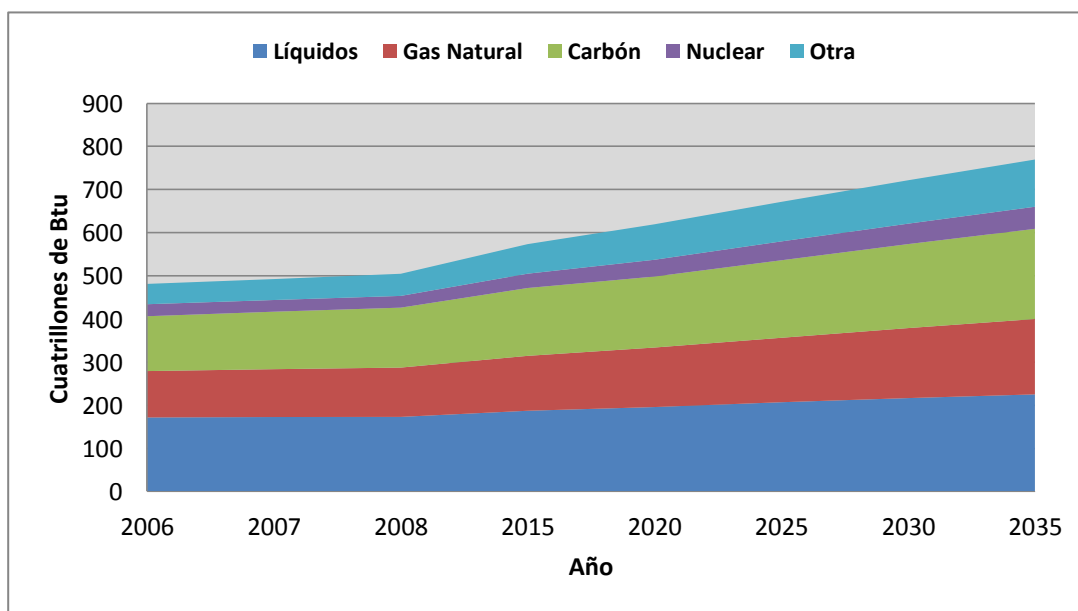


Figura 8. Consumo total de energía por combustible, 2006-2035 [34]

2.7.8.5. El gas natural en Venezuela [35]

Venezuela cuenta hoy en día con amplias reservas probadas de gas natural ubicándose como el octavo país del mundo con mayores reservas probadas de gas natural y el primero en América Latina y gracias a la importante participación del gas natural en el mercado energético nacional es posible también ahorrar gran cantidad de petróleo.

Las reservas probadas de gas en Venezuela alcanzan los 151 Billones de Pies Cúbicos de gas (BPC), y cuenta con un volumen de 40 billones de reservas posibles y una base de recursos aproximada de 196 billones de BPC, para totalizar un volumen de reservas de 427 billones de pies cúbicos. Según el Ente Nacional del Gas (Enagas), adscrito al Ministerio de Energía y Petróleo, de esta manera nuestro país pasará del octavo al tercer lugar como país con mayores reservas de gas en el mundo y el primero en América Latina.

El 50% de éstas se encuentra en nuestra plataforma continental Costa Afuera. Las mayores reservas de gas de Venezuela están ubicadas al norte y noroeste del territorio nacional, en las costas de la plataforma continental caribeña y atlántica, abarcando una extensión de más de 500 mil kilómetros cuadrados.

El 71% de las reservas probadas de gas se encuentran en la zona oriental de nuestro país, el 24% en la zona occidental, el 2.5% en el Norte de la península de Paria, el 2.4% en la Plataforma Deltana y el 0.14% en la zona sur. El 90.8% de estas reservas probadas de Gas Natural corresponden a gas asociado al petróleo y sólo el 9.2% al gas no asociado como se observa en la **figura 9**.

Entre los planes estratégicos de PDVSA, se encuentra el Proyecto de Gas Delta Caribe, cuyo plan contempla una actividad integral que a la par de las explotaciones de los campos petroleros, incorpora nuevas reservas, lo cual significa una intensa actividad exploratoria en la región costa fuera de la península de Paria



Figura 9. Reserva de gas natural en Venezuela [35]

Como se mencionó anteriormente, Venezuela es el octavo país del mundo con más reservas probadas de gas natural y el más importante en Latinoamérica. La **figura 10** muestra los diez países con más reservas probadas de gas natural hasta la fecha, las cuales representan el 77,4% de las reservas probadas del total mundial

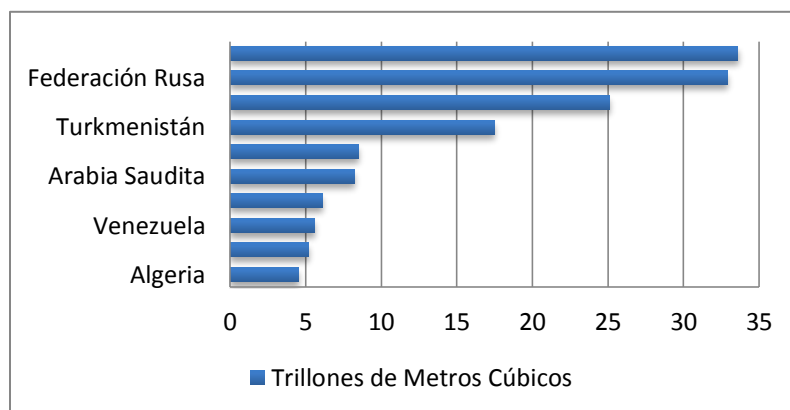


Figura 10. Países con más reservas probadas de gas natural a finales del 2012 [34]

2.7.8.6. Usos del gas natural en Venezuela [36]

Sector Petrolero: utiliza el gas natural para reinyectarlo a los yacimientos con la finalidad de incrementar la extracción del petróleo y conservarlo para usos posteriores. Adicionalmente, un porcentaje de gas comprimido es recirculado durante las operaciones de levantamiento artificial del petróleo de los pozos.

Procesos Industriales: el gas natural se utiliza como materia prima para la generación de hidrógeno, el cual es aprovechado en una variedad de procesos industriales convencionales como la obtención de amoníaco, metanol, refinación de petróleo, etc.

Combustible: el gas natural se utiliza para generar vapor en las plantas de compresión, de electricidad y en otras operaciones de producción y refinación. El procesamiento del gas natural produce líquidos del gas natural (LGN), como la gasolina y el gas licuado de petróleo (GLP).

Petroquímicos: la industria petroquímica utiliza los derivados del gas natural (etano y GLP) para la obtención de olefinas, amoníaco, metanol y productos terminados; como fertilizantes, plásticos, alcoholes, fibras, etc.

Sector no Petrolero: el gas natural se utiliza para la generación de electricidad, reducción del mineral de hierro (Sidor), fabricación de cementos y materiales de construcción, celulosa, papel, cartón, textiles, vidrio, etc., así como para el uso doméstico y comercial.

2.7.8.7. Ventajas del uso de gas natural [36]

- ✓ Es la alternativa energética más económica, segura y confiable.
- ✓ Su uso permite importantes ahorros de energía y en mantenimiento de equipos.
- ✓ Se distribuye de manera directa a través de redes de tuberías.
- ✓ El suministro es continuo y confiable.
- ✓ Es más liviano que el aire por lo que se dispersa rápidamente.

- ✓ Es limpio. No produce hollín ni mugre. Por lo tanto, los equipos en que se usa como combustible no requieren mantenimiento especial.
- ✓ La empresa cuenta con equipos de supervisión y control automático de la red.
- ✓ Proporciona seguridad y economía de espacio en las instalaciones dado que no requiere almacenamiento.
- ✓ Puede manejarse a presiones deseadas de entrega en los sitios de consumo.
- ✓ Su poder calorífico y combustión son altamente satisfactorios.
- ✓ Puede ser transportado por sistemas de tuberías madres, troncales y ramales, especialmente diseñadas, que permiten mantener rangos de volúmenes a presiones deseadas.
- ✓ Su entrega a clientes puede ser continua y directa a los artefactos donde debe consumirse, utilizando controles y reguladores, sin requerimientos de almacenaje en sitio o preocupación por volúmenes almacenados en el hogar, la oficina, el taller, la planta o fábrica.
- ✓ La reversibilidad gas-líquido-gas lo hace apto para el envasado en pequeños y seguros recipientes, fáciles de transportar, e instalar para suplir combustibles en sitios no servidos por red de tuberías de distribución. El gas licuado puede también transportarse en barcos, desde áreas remotas de producción y procesamiento a grandes terminales de almacenamiento que surten a industrias y a miles de clientes particulares.
- ✓ Las características de funcionamiento limpio y eficiente, su rendimiento y precio económico han logrado que cada día se expanda el mercado de gas natural para
- ✓ Vehículos (GNV). Se ha comprobado que como combustible, el gas metano es muchísimo menos contaminante del ambiente que otros como la gasolina y el diesel.

2.7.8.8. Reformación seca del gas natural.

La transformación del gas natural cuyo componente mayoritario es el metano CH_4 con dióxido de carbono (CO_2) en compuestos de mayor valor agregado, representa en la actualidad una alternativa química y tecnológica de extraordinaria repercusión a nivel industrial y ambiental, por tal razón es necesario conocer el mecanismo de reacción así como también su termodinámica.

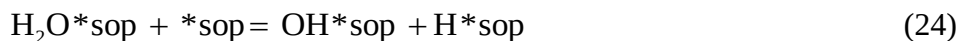
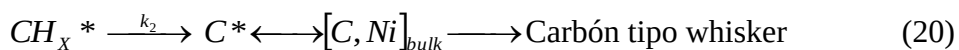
2.7.8.8. Reformación seca del gas natural.

La transformación del gas natural cuyo componente mayoritario es el metano CH_4 con dióxido de carbono (CO_2) en compuestos de mayor valor agregado, representa en la actualidad una alternativa química y tecnológica de extraordinaria repercusión a nivel industrial y ambiental, por tal razón es necesario conocer el mecanismo de reacción así como también su termodinámica.

Mecanismo de Reacción

Hoy en día con un mayor conocimiento de los fenómenos que tienen lugar en la transformación del metano es aceptado que el problema clave es evitar la formación de carbón. En el caso de los ampliamente utilizados catalizadores de níquel, el carbón normalmente se forma por un mecanismo whisker, en el cual los átomos de carbón adsorbidos y que no reaccionan con las moléculas gaseosas, se disuelven en el cristal de níquel y los whiskers de carbón nuclea desde la interfase del soporte del cristal de níquel. La formación de carbón se evita cuando la concentración de carbón disuelto en el cristal de níquel es más pequeña que la correspondiente en el equilibrio. La actividad del carbón en el estado estacionario puede disminuirse ya sea aumentando la adsorción del vapor o del dióxido de carbono, aumentando la velocidad de la reacción superficial o disminuyendo la velocidad y el grado de activación de metano y su disociación. Recientemente se ha logrado disminuir la actividad del carbón en estado estacionario mediante la adición de álcalis o empleando óxido de magnesio como soporte, teniendo lugar el fenómeno de spill-over o migración del vapor desde el soporte hasta la superficie del níquel,

producto de una alta velocidad de disociación de vapor sobre el óxido de magnesio. Esto tiene como resultado una mayor cobertura por parte de las especies OH_y , aumentando así la remoción de CH_x y retardando la total deshidrogenación de estos a C^* . Otro efecto que parece tener el álcalis es la disminución de la barrera energética para la disociación del metano a través de la disminución de la probabilidad de pegado (sticking probability) sobre la superficie y como consecuencia se disminuye la absorción de átomos de carbón. Aparentemente, en muchos casos es posible que ocurran los fenómenos de adsorción de vapor acoplados a la migración de especies OH hacia la superficie de níquel tanto como la reducción del grado de disociación de la molécula de metano.



Otro mecanismo es el propuesto por Y. Schuurman y colaboradores, empleando análisis cinético transitorio isotópico en estado estacionario (SSITKA) y análisis temporal de productos (TAP) encontraron que la reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel o rutenio soportados sobre óxido de silicio se lleva a cabo en sitios activos S_1 y S_2 , los cuales según datos de XPS, hidrogenación a temperatura programada y mediciones magnéticas, corresponden a carburos Ni_2C o Ni_3C que se forman en la superficie del catalizador y posiblemente por debajo de la superficie.

A 700°C la activación de metano ocurre entre la fase gaseosa y la superficie de los sitios S_1 , produciendo hidrógeno gaseoso y carbón adsorbido:

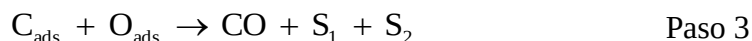


Esta adsorción de monómeros de carbón deshidrogenado es considerado el paso rápido de la reacción y altamente reversible.

Luego, a través de la adsorción disociativa de dióxido de carbono sobre los sitios S_2 se produce monóxido de carbono y oxígeno superficial:



En el tercer paso considerado lento y como el determinante de la reacción, se libera monóxido de carbono a la fase gaseosa a partir de las especies adsorbidas en los sitios S_1 y S_2 :



Un aspecto que puede influir en el tercer paso y en el comportamiento cinético, es la lenta migración de las especies adsorbidas de O y C.

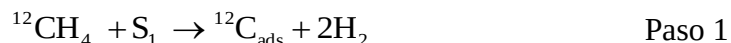
Por otra parte, se obtiene una interacción reversible entre el agua y la superficie catalítica a través del establecimiento de un equilibrio adsorción – desorción similar al del dióxido de carbono:



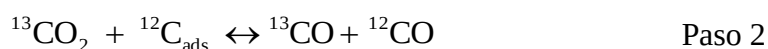
Constituyendo los pasos 2 y 4 la reacción de desplazamiento de vapor de agua (WGS).

Sobre rutenio la activación de metano ocurre de manera similar que sobre níquel, obteniéndose carbón adsorbido sobre los sitios activos S_1 y desprendimiento de hidrógeno. Los resultados

obtenidos a partir de las técnicas de SSITKA sugieren que sobre rutenio la activación de metano es menos reversible que sobre níquel según:

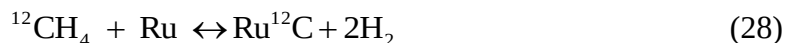
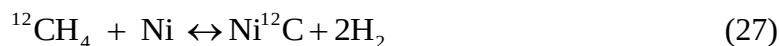


Pero en el segundo paso sobre rutenio, el dióxido de carbono reacciona directamente con las especies adsorbidas de carbono para dar dos moléculas de monóxido de carbono:



De igual modo proponen estos investigadores, que este segundo paso explicaría la formación de $^{12}\text{CO}_2$ que para tiempos de residencia muy cortos vuelve a convertirse en CO.

Para aclarar el rol que desempeñan el metal y el soporte en la reformación seca de metano, estos autores evaluaron cuatro catalizadores de níquel y rutenio sobre sílica y alúmina mediante análisis temporal de productos. Para determinar el rol del metal compararon los resultados obtenidos con el catalizador de níquel versus el de rutenio ambos soportados sobre SiO_2 , el cual puede ser considerado como inerte. En base a sus resultados propusieron que el craqueo de metano tiene lugar en ambos catalizadores pero con una mayor producción de hidrógeno sobre Ni que sobre el rutenio:



Sin embargo, según estos autores, en la producción de monóxido de carbono si existe diferencia entre ambos catalizadores, ocurriendo adsorción disociativa del CO_2 sobre el níquel, en presencia de oxígeno superficial y CO:





Mientras que sobre Ru/SiO₂ la formación de monóxido de carbono ocurre en un solo paso y sin la presencia de oxígeno superficial:



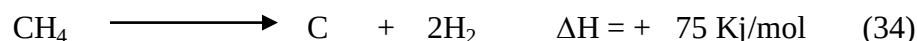
De esta manera la activación de metano sobre rutenio es más lenta y atribuible a la tendencia del rutenio a mantener residuos de carbón por períodos más largos que el níquel, lo cual favorece el crecimiento de las cadenas carbonadas en la síntesis Fischer-Tropsch.

Otro aspecto a tomar en cuenta es la naturaleza del medio a medida que avanza la reacción, puesto que al generarse hidrógeno y monóxido de carbono es posible la reducción de los metales presentes en forma de óxidos en la superficie del catalizador:

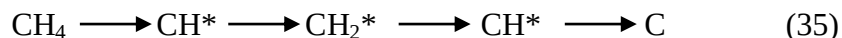


Formación de Carbón [41]

La formación de carbón tiene lugar a través de la reacción de Boudouard (33) y por la descomposición del metano (34), según:



La formación de carbón puede ser catalizada por superficies metálicas tales como la del níquel, sobre la cual el carbón se acumula adoptando formas de fibras donde la partícula de níquel es suspendida en la punta. Generalmente la formación de carbón conduce a la desactivación del catalizador y de acuerdo a la cantidad producida del mismo, puede ocasionar obstrucciones en el reactor donde se lleva a cabo el proceso de reformación. Un mecanismo para la formación de carbón fue propuesto por S.T Cenger y col[42], quienes encontraron que una molécula de metano se adsorbe disociativamente sobre la superficie del níquel para dar subsecuentemente especies adsorbidas del tipo CH₃*, CH₂*, CH* y C* según la reacción (35):



Para que esto ocurra, se requiere que la molécula de metano posea suficiente energía para sobrepasar la barrera energética de los 50 KJ/mol que mantiene inicialmente unidos en forma estable a los enlaces C-H. Las especies de los grupos metilo adsorbidos (CH_3^*) que se mantienen en equilibrio con el metano en fase gaseosa, experimentan en pasos irreversibles deshidrogenación hasta la formación de carbón adsorbido. Cada una de estas especies adsorbidas también es capaz de reaccionar con los O_{ads} generados en el medio de reacción, para formar gas de síntesis. Las especies más reactivas serán las que estén provistas de mayor número de átomos de hidrógeno. Por otro lado, la formación de carbón por descomposición directa del metano es el resultado del craqueo térmico en fase homogénea de las moléculas de CH_4 por efecto de la temperatura según reacción (34). De las tres especies de carbón que se pueden formar se ha comprobado que dos están asociadas a la desactivación de los catalizadores de níquel soportado. Usualmente se añaden óxidos metálicos de Cu, Cr, Fe, o Mn para mejorar el desempeño en la reacción de reformación de metano con dióxido de carbono, disminuyendo la formación de carbón o incrementando la conversión de CO_2 . La naturaleza ácida del CO_2 requiere el uso de sistemas catalíticos con propiedades básicas, como los que se obtienen a partir de óxidos de compuestos de la serie lantánida.

Carbón Filamentoso

Es bien conocido que la reacción de hidrocarburos sobre metales de transición puede conducir a la formación de carbón filamentoso. El carbón crece típicamente en forma de filamento con la partícula del metal en el tope, provocando esto una posible obstrucción del reactor [45]. Estudios de microscopía electrónica muestran la presencia de filamentos tubulares. El diámetro del filamento es muy cercano al del cristal del metal el cual frecuentemente presenta la forma de una pera, lo cual puede indicar una reconstrucción de los cristales metálicos que se formaron durante la formación de coque. Esta reconstrucción puede estar relacionada con la fuerte interacción del níquel con las superficies de grafito observadas en estudios de gasificación.

La velocidad de crecimiento es independiente del tiempo, indicando que grandes cantidades de carbón pueden acumularse. En algunos casos, el crecimiento del filamentososo puede cesar debido a que el metal comienza a ser encapsulado en depósitos de carbón [46]. La velocidad de crecimiento del filamento en ausencia de vapor no se ve influida por el soporte ni por la presencia de álcali.

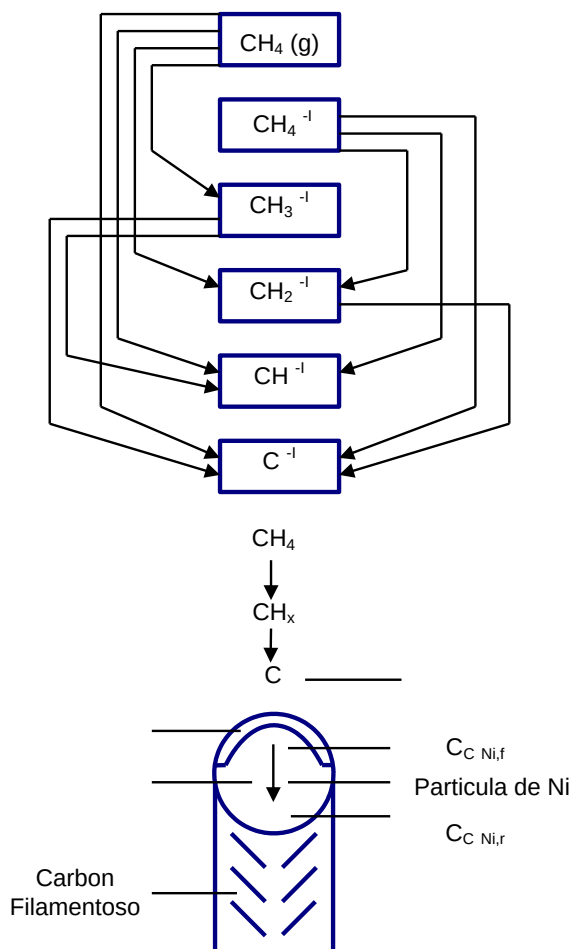


Figura 11.-Pasos elementales del craqueo del metano en catalizadores de Ni-alúmina [43]

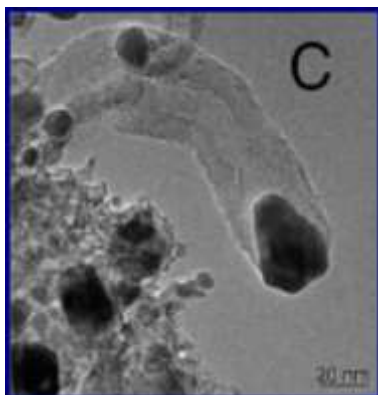


Figura 12.-Carbón filamentosos

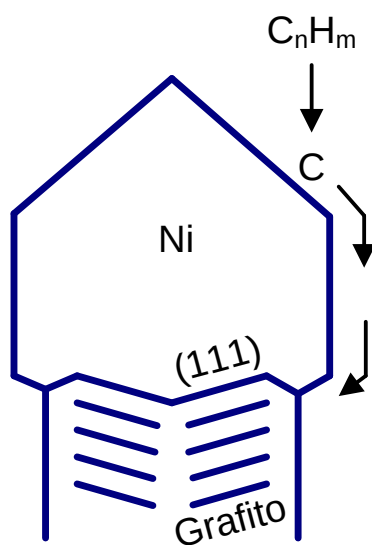


Figura 13.-Ilustración esquemática del proceso de formación de carbón filamentosos[43]

Carbón de encapsulamiento

Los hidrocarburos adsorbidos pueden reaccionar con una capa de depósitos no reactivos, produciendo el encapsulamiento y desactivación del níquel. Este fenómeno ha sido observado en estudios de descomposición de hidrocarburos puros para formar carbón grafitico encapsulante a

condiciones de reformación con vapor a bajas temperaturas, es decir este carbón es característico de procesos con vapor de agua.

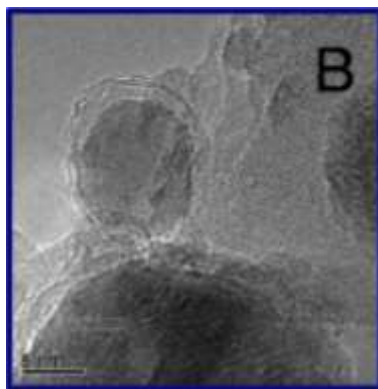


Figura 14.-Carbón de encapsulamiento

Carbón pirolítico

Las reacciones de reformación sobre superficies de níquel pueden estar acompañadas por reacciones de craqueo térmico, las cuales pueden comenzar a temperaturas alrededor de los 650 °C. El carbón pirolítico se origina mediante un proceso de radicales libres, el cual produce alquitrán, polímeros y coque. Algunos depósitos se forman por la condensación de material de alto peso molecular en algunas superficies fría del catalizador o del intercambiador de calor [47].

El carbón pirolítico 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.

Se ha comprobado una disminución en la formación de coque al agregar óxidos alcalinos a los catalizadores en base a níquel para la reformación seca de metano, entre los cuales el CaO y MgO sobre Al_2O_3 permiten obtener altas actividades y estabilidades en esta reacción. Se ha

comprobado también que estos promotores mejoran el desempeño del catalizador si se impregnan antes que el níquel, debido a que mejoran la dispersión del metal

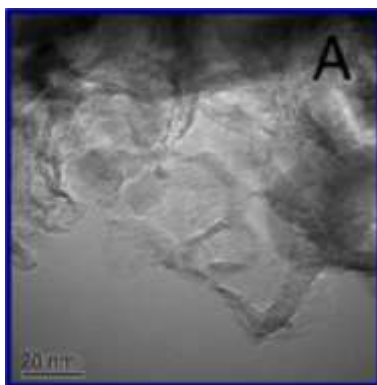
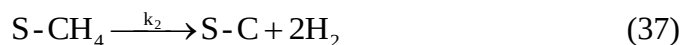


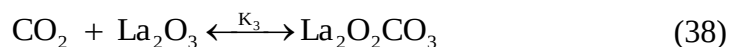
Figura 15.-Carbón pirolítico

V.A. Tsipouriari y X. Verikios proponen que la reacción de reformación de metano con CO_2 sobre níquel soportado en La_2O_3 entre $650\text{-}700^\circ\text{C}$, transcurre de la siguiente manera:

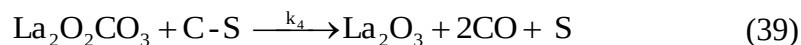
1) Adsorción reversible de metano sobre la superficie de níquel la cual conduce a la ruptura de metano produciendo hidrógeno y depósitos de carbón



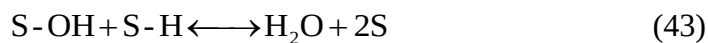
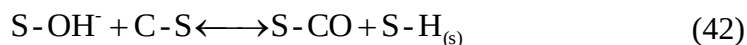
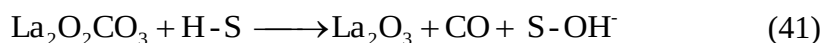
2) Entre el CO_2 y el La_2O_3 existe una fuerte interacción lo que da lugar a la formación de especies $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ o dioxomonocarbonato de Lantano.



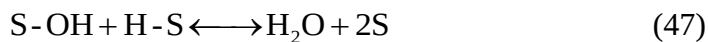
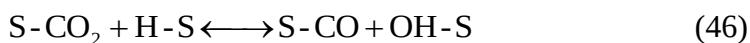
3) El dioxomonocarbonato de lantano reacciona con las partículas de níquel en la interfase entre Ni y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, recuperando la actividad de craqueo del níquel.



4) El hidrógeno adsorbido interactúa con otras especies superficiales



Simultáneamente ocurre la reacción inversa de vapor de agua:



2.7.8.9. Consideraciones termodinámicas

La energía libre de Gibbs es la función más comúnmente usada para expresar el estado de equilibrio de sistemas reactivos. Una minimización de la energía libre de Gibbs total es un método adecuado para calcular las concentraciones en equilibrio de reactantes y productos. Esto se basa en el hecho que el sistema se verá termodinámicamente favorecido cuando la energía

libre de Gibbs total, expresada como una función de la temperatura, presión y concentración de los componentes, alcanza un valor mínimo[51].

En la figura 16 se muestran el cambio en la energía libre de Gibbs ΔG de algunos procesos de reformado de metano y reacciones colaterales en los que podemos mencionar:

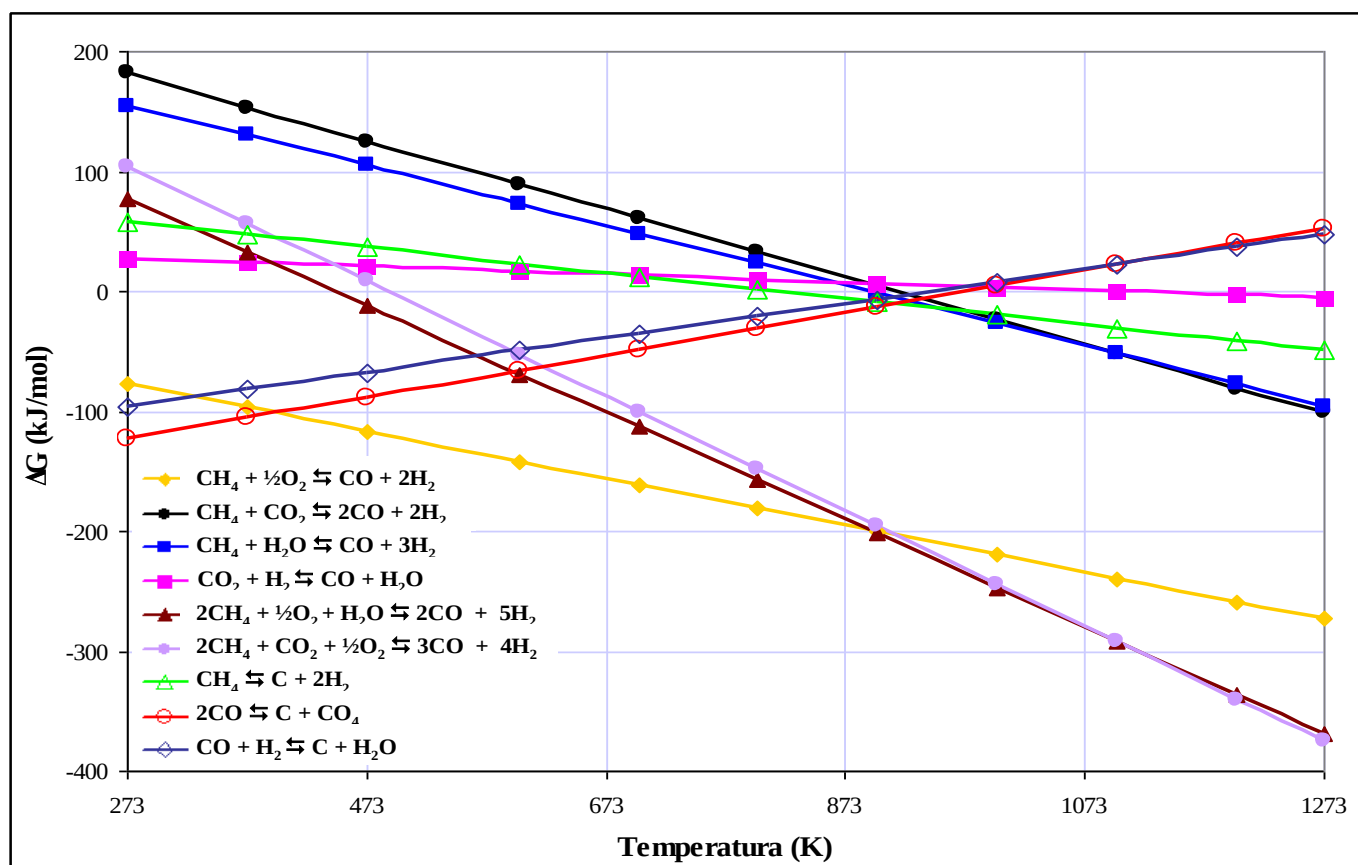


Figura 16. Energía libre de Gibbs (ΔG) en función de la temperatura para los procesos de reformado de metano (símbolos cerrados) y de formación de carbón (símbolos abiertos) [52].

- ✓ Mayor espontaneidad ($\Delta G < 0$) del reformado seco a altas temperaturas que el reformado con vapor.

- ✓ El reformado seco almacena mayor cantidad de energía, la cual a través de su reacción inversa puede ser liberada y aprovechada en su totalidad por otros procesos secundarios, ya que los productos de reacción están en fase gaseosa y no requiere de previa evaporación.

M. Haghighi y col[53] proponen que en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono existen al menos las siguientes siete reacciones mostradas a continuación:



Las reacciones de reformado con dióxido de carbono (ec. 18) y con vapor de agua (ec.7) respectivamente, son fuertemente endotérmicas, mientras que la reacción de metanación es de naturaleza exotérmica (ec.48). Las reacciones de desplazamiento de gas de agua (ec. 49) y formación de carbón a través del craqueo de metano (ec.50) son moderadamente endotérmica, mientras que la reacción de Boudouard (ec. 51) y la reacción de gasificación de carbón (e.c. 52) son altamente exotérmicas.

La reacción de reformado con dióxido de carbono y la reacción de reformado con vapor de agua tienen características termodinámicas similares, excepto que en el caso de la primera tenemos una mayor tendencia a la formación de carbón debido a la alta disponibilidad de carbon en el sistema. Ambas reacciones estan favorecidas a altas temperaturas ($> 626 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y a bajas presiones. En contraste en el estado de equilibrio, la reacción de metanación esta favorecida a bajas

temperaturas ($< 626\text{ }^{\circ}\text{C}$) y a altas presiones. La reacción de desplazamiento de gas de agua que es una de las reacciones que incrementa o mejora la producción de hidrógeno en los procesos de reformado del gas natural, así como también en la gasificación del carbón, esta favorecida a altas temperaturas.

El metano puede ser craqueado para producir carbón e hidrógeno a temperaturas superiores a $626\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, esta reacción que esta favorecida a bajas presiones, aunque es útil en la conversión de CO_2 en CO para completar el reformado de metano, es problemática en términos de la deposición de carbono. De acuerdo al equilibrio de la reacción de Boudouard, el CO se desproporciona para producir C y CO_2 a temperaturas menores a 726°C y está favorecida a altas presiones. La reacción inversa es útil en el reformado de metano para remover carbón por gasificación con CO_2 pero esta favorecida a altas temperaturas.

La reacción de gasificación con vapor de agua remueve carbon para producir los productos deseados CO y H_2 y esta favorecida termodinámicamente a temperaturas $\geq 626\text{ }^{\circ}\text{C}$

Peters J. [54], determinó a diferentes temperaturas las conversiones de equilibrio de CH_4 y CO_2 y la relación H_2/CO durante la reformación seca de metano (ec.18) usando una corriente de alimentación gaseosa de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 1/1/1.8$ a 1 atmósfera de presión. Considerando que la reformación seca está influenciada por la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) (ec.49), ellos calcularon la relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ proveniente de dicha reacción (**Figura 17**).



La reformación seca de metano (ec. 18) se caracteriza por permitir obtener una relación de $\text{H}_2/\text{CO}=1$, pero al considerar la reacción RWGS (ec.49), la cual esta favorecida termodinámicamente, ésta puede ocurrir simultáneamente en menor o mayor grado haciendo que la conversión de CO_2 en equilibrio sea siempre mayor que CH_4 y la relación obtenida de $\text{H}_2/\text{CO} \leq 1$ (Figura 16). De este modo, el gas de síntesis obtenido con mayor relación de CO puede utilizarse

para la producción de compuestos insaturados, oxigenados y alcanos.[55]. En la **figura 17**, se observa que a temperaturas por debajo de 1000 K la conversión de CO_2 y la producción de CO son mayores que la conversión de CH_4 y rendimiento de H_2 .

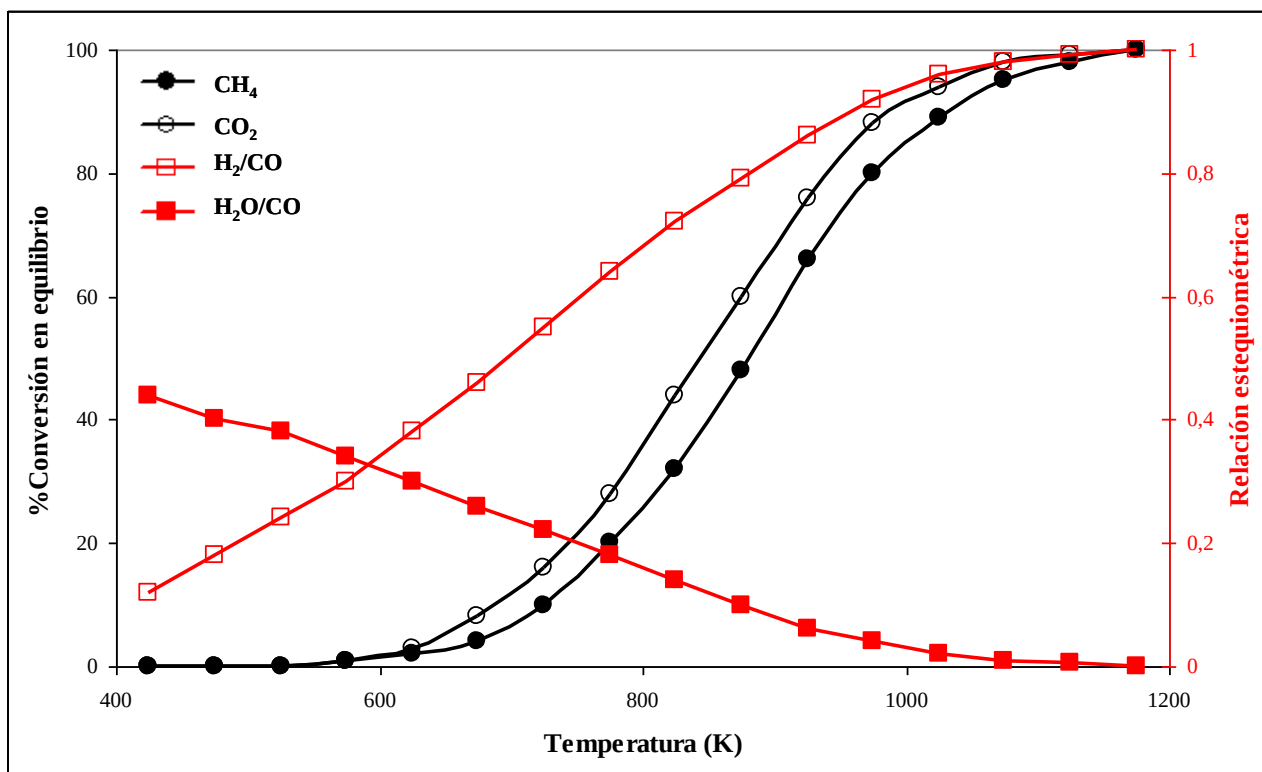


Figura 17. Conversiones de equilibrio de CH_4 y CO_2 y relación de H_2/CO provenientes del reformado seco de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) y relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ proveniente de la reacción RWGS, en función de la temperatura de reacción [54]

La separación observada entre las curvas de conversiones de CO_2 y CH_4 en la **Figura 17**, se debe a la formación de agua a partir de la reacción RWGS (ec.49) que está favorecida a temperaturas entre 700 – 1000 K. Por encima de 1000 K el efecto de la reacción RWGS se ve limitado por su baja naturaleza endotérmica (41 kJ/mol) y/o por su ΔG ligeramente negativo (**Figura 16**), de manera que bajo estas condiciones de temperatura predomina el reformado seco de metano por su ΔG más negativo a $T > 1000$ K. Los análisis termodinámicos anteriores sugieren que un estudio eficaz de la reformación seca (ec. 18) requiere de altas temperaturas (1000 – 1200K) para obtener

mayores conversiones y los rendimientos adecuados en los productos deseados y para evitar reacciones indeseables como la RWGS. De este modo, para tener un panorama más preciso del proceso de equilibrio de la reacción de reformación seca se deben considerar todas las reacciones.

2.8.- Propiedades fundamentales de catalizadores en los procesos de reformado

Debido a la importancia que adquieren en el funcionamiento del sistema, el diseño y selección de un catalizador de reformado debe tener en cuenta un conjunto de propiedades fundamentales. Estas propiedades pueden dividirse en dos grandes grupos que involucran áreas del conocimiento como la fisicoquímica y la mecánica.

Las propiedades fisicoquímicas más importantes son las siguientes:

- ✓ **Actividad:** Relacionada con la velocidad de reacción química o consumo de metano.
- ✓ **Selectividad:** Está relacionada al rendimiento y refleja la contribución relativa de las reacciones secundarias frente a la deseada o principal.
- ✓ **Estabilidad:** Cuando un catalizador opera en un proceso continuo, la estabilidad química es una propiedad de especial interés y está referida al mantenimiento durante el periodo de operación, de niveles de actividad y selectividad considerados como adecuados. La estabilidad es función directa de la velocidad de desactivación. En un proceso que opera a elevadas temperaturas y con hidrocarburos como reactivos principales, las fuentes de desactivación catalítica más importantes son cinco:
 - a) **Formación de carbón.** Debido a reacciones de craqueo y polimerización, lo cual conduce al bloqueo de los sitios activos y la probable destrucción de la textura del catalizador;
 - b) **Envenenamiento:** Por reactivos, productos o componentes presentes en la alimentación (azufre y sus derivados);
 - c) **Sinterización:** La fase activa del catalizador puede sinterizarse debido a los altos niveles térmicos (mayores a la que produce una disminución de la superficie catalíticamente activa).

- d) **Volatilización de la fase activa.** En el caso de sistemas catalíticos en los cuales la fase activa es a base de metales volátiles como los catalizadores en base a rutenio, a bajas temperaturas y altas presiones, se forman carbonilos de Ru volátiles, lo cual hace que el catalizador se desactive rápidamente.
- e) **Colapso del soporte.** Es posible la desactivación de sistema catalítico por el colapso del soporte debido a la sinterización si estos presentan alta áreas superficiales específicas.
- Todos estos procesos se representan en la figura 18.



Figura 18. Etapas de desactivación de un catalizador de reformado de HC.

- ✓ **Regeneración:** Una vez que se alcanza un nivel de desactivación elevado en un catalizador, éstos deben ser regenerados o reemplazados. La regeneración es un tema de gran interés en el ámbito comercial aun cuando los mecanismos principales que la gobiernan son poco conocidos. Para los sistemas estudiados en este trabajo se pueden distinguir, por su naturaleza dos tipos de regeneraciones posibles: a) eliminación de compuestos tóxicos de azufre b) eliminación del coque formado.

Las propiedades mecánicas más importantes en los catalizadores son:

- ✓ Resistencia a la abrasión

- ✓ Resistencia mecánica
- ✓ Morfología

En general, cada una de las propiedades citadas tiene características de condición necesaria para el empleo del catalizador a nivel industrial.

A su vez, también debe tenerse en cuenta que cuando se diseña un catalizador se le agregan otras condiciones como el costo del producto final y la originalidad, con el objeto de que el catalizador pueda ser explotado legalmente a través de licencias o patentes.

2.8.1.- Catalizadores comúnmente usados en los procesos de reformado de hidrocarburos.

En principio un catalizador de reformación debe ser diseñado en base a sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales tales como: área activa, tamaño de partícula, dispersión metálica y reducibilidad. Estas propiedades dependen de la interacción metal- soporte y pueden ser establecidas en las diferentes etapas de la síntesis del catalizador, por ejemplo, variando la composición de los materiales precursores, métodos de preparación y tratamiento térmico de los precursores (calcinación, reducción). Además, el catalizador debe ser capaz de reformar todo tipo de cargas en el sistema, independientemente de los diferentes hidrocarburos existentes en la carga. Adicionalmente, se desea que sea selectivo a la producción de hidrógeno o gas de síntesis según corresponda y capaz de inhibir un conjunto de reacciones colaterales que tienen lugar durante el proceso a raíz de la introducción de una carga o alimentación de combustible compleja.

Los catalizadores de reformación de HC deben ser capaces de tolerar o resistir las diversas etapas de desactivación a las cuales se someten como mostrado en la **figura 18**.

Normalmente, estos sistemas catalíticos están conformados por elementos metálicos de transición del grupo VIII de la tabla periódica (Co, Ni, Ag, Cu, Fe) o metales nobles (Ru, Rh, Pd, Pt) soportados sobre una gran variedad de óxidos de elementos alcalinos, alcalinotérreos, de transición y tierras raras [56].

En base a todos estos aspectos se han diseñado y patentado una serie de materiales catalíticos con el propósito de optimizar los rendimientos y eficiencia de los procesos de reformado, disminuir las temperaturas de operación, los problemas de transferencia de masa y calor, así como también las caídas de presión del sistema. La mayoría de estas formulaciones a nivel comercial se basan en catalizadores de níquel con cargas metálicas del orden de 15-20 % p/p soportado sobre α -alúmina o alúmina dopada con magnesia [56] y catalizadores de metales nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, y Re) soportados sobre alúminas o sobre óxidos de tierra raras [57,58]. Estos soportes ofrecen gran estabilidad y resistencia mecánica al sistema catalítico; sin embargo, la formación de carbón y el envenenamiento por azufre son los principales problemas de desactivación asociados a estos catalizadores, en especial los de Ni.

2.8.2.- Sistemas catalíticos soportados

Estos sistemas catalíticos están conformados por elementos metálicos de transición del grupo VIII de la tabla periódica (Co, Ni, Ag, Cu, Fe) o metales nobles (Ru, Rh, Pd, Pt) soportados sobre una gran variedad de óxidos de elementos alcalinos, alcalinotérreos, de transición y tierras raras (γ -Al₂O₃, MgO, Eu₂O₃, La₂O₃, SiO₂, CeO₂, ZrO₂, CaO, NiO etc.), incluyendo el uso de materiales mesoporosos, como la SBA-15 [57,58]. Los catalizadores metálicos soportados generalmente tienen fuerte tendencia para quimisorber H₂, O₂, CO e hidrocarburos ligeros. Por tal razón, ellos se utilizan frecuentemente en reacciones de hidro y deshidrogenación y en otras reacciones que involucran hidrocarburos y CO como las reacciones de reformado catalítico [59].

2.8.3- Preparación de Sistemas Catalíticos Soportados

La elección del soporte para ser utilizado en las reacciones de reformado ($T > 700^\circ\text{C}$) lleva a la necesidad de operar con materiales que sean estables a elevada temperatura y presión y que presenten una resistencia mecánica elevada. Los principales métodos de preparación de catalizadores soportados para el reformado de hidrocarburos comúnmente reportados en la literatura, se basan en los métodos típicos de impregnación por humedad incipiente y co-

precipitación [60]. Entre las metodologías de preparación de catalizadores de reformado se ha reportado también el método de cristalización en fase sólida (SPC) [61,62]. Recientemente la aplicación de materiales mesoporosos como soporte catalítico empleado en catalizadores de reformación, ha permitido emplear métodos de preparación sofisticados basados en metodologías de acomplejamiento tipo Sol-Gel. Se ha encontrado que el empleo de catalizadores Ni-Co soportados en diferentes proporciones sobre materiales mesoporosos al parecer mejora el grado de dispersión de las fases activas en el sistema catalítico, permitiendo obtener buenos desempeños en la reacción [58].

Los sólidos más utilizados para soportar las partículas de níquel en las reacciones de reformado de HC son la Al_2O_3 y SiO_2 , pero éstos presentan serios problemas de desactivación por sinterización de las partículas de níquel y la deposición de carbón [63]. Recientemente se ha reportado que la estructura del soporte ejerce una influencia importante en la actividad catalítica del Ni cuando utilizados en el reformado de metano con dióxido de carbono.

S. Al-Fates y col [64]. Estudiaron el efecto como promotor de la adición de La en forma de La_2O_3 a un catalizador de $\text{Ni}/(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$, en diferentes concentraciones. Este sólido no solo incrementó la actividad catalítica del reformado seco de metano, también disminuyó la formación de carbón, igualmente facilitó la adsorción de CO_2 , disminuyendo la sinterización de las partículas de Ni a través de las especies $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Estos autores, también reportaron que la presencia de La como promotor disminuye la acidez del soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), disminuyendo la formación de carbón pirolítico, y favoreciendo la quimisorción y disociación de CO_2 y subsecuentemente eliminando el carbón formado por la reacción inversa de Boudouard.

Z. Hou y col. [65], reportaron catalizadores formados por metales de transición del grupo VIII ((Ru (5 % p/p) , Rh (5 % p/p), Pt (5 % p/p), Pd, (5 % p/p) Ir (5 % p/p), Ni (10 % p/p), Co(10 % p/p)) sobre una $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, obteniendo altas conversiones con los catalizadores de Ni y Co pero

con apreciable deposición de carbón, en contraposición con los catalizadores de metales nobles donde la formación de carbón resultó despreciable, aun cuando presentaron menor actividad.

Wei y col. [66], reportaron que algunos soportes en el orden de las nano-partículas tales como: ZrO_2 (15-25 nm), MgO (10-20 nm) y Al_2O_3 (5-19 nm), presentaban excelentes actividades y estabilidades.

2.8.4.- Precursores catalíticos

Los procesos de reformado de HC como ya mencionado se llevan a cabo a condiciones severas lo que trae como consecuencia, no solo la formación de carbón sino otros mecanismos de desactivación del catalizador como sinterización de las partículas metálicas con pérdida de la superficie activa, oxidación de las partículas metálicas, y fuerte interacción metal-soporte. Estos mecanismos de desactivación dependen de las características del catalizador, del tipo de combustible a reformar y de las condiciones de operación [67]. Debido a lo anteriormente señalado, un buen catalizador de reformado de HC debe presentar las siguientes características:

- ✓ Alta resistencia mecánica
- ✓ Alta estabilidad térmica
- ✓ Alta resistencia a la formación de carbón
- ✓ Alta actividad catalítica
- ✓ Alta selectividad hacia la gasificación de hidrocarburos

En este sentido, se ha venido empleando óxidos mixtos tipo perovskita (ABO_3) y/o mezclas de óxidos tipos hidrotalcitas como precursores o soportes catalíticos de reformación de HC [68]. El empleo de precursores catalíticos tipo ABO_3 , $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ e hidrotalcitas en los procesos de reformado permite obtener en las condiciones de reacción, un catalizador in situ en el cual la fase activa, generalmente representada por metales nobles y no-nobles, se dispersen espontánea y eficientemente sobre la matriz de los óxidos que se generan a raíz del drástico cambio estructural que experimenta la estructura original debido al tratamiento térmico. El tamaño de partícula metálica que puede generarse en un sistema catalítico de esta naturaleza puede alcanzar órdenes

de magnitud manométricas. Estos óxidos refractarios se caracterizan por ser estables química, térmica e hidrotérmicamente, poseen alta resistencia mecánica y presentan propiedades de conductividad iónica. Durante la etapa de su preparación se pueden incorporar una amplia variedad de fases activas representadas por elementos de metales de transición del grupo VIII de la tabla periódica los cuales, permiten obtener precursores con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de alguno de sus cationes por otros de radio iónico similar siempre que cumpla con el principio de electroneutralidad.

2.8.4.- Óxido tipo perovskitas

Los sólidos tipo perovskitas son compuestos ternarios de fórmula ABX_3 que debido a su gran estabilidad son muy abundantes en la naturaleza. El nombre perovskita procede del mineral $CaTiO_3$, que posee una estructura cúbica perteneciente al grupo puntual $Pm\bar{3}m$. Se ha demostrado que la estructura de este compuesto es ortorrómbica, conservándose el nombre para la estructura cúbica ideal.

En este tipo de estructuras el elemento A es el catión más voluminoso, B el catión menos voluminoso y X es el anión, que para el caso de óxidos es el O^{2-} . En la figura 19 (a), se muestra la coordinación octaédrica del catión B. Para la formación de estas estructuras es necesario que se cumplan varios requisitos relativos a su cristaloquímica.

La relación de los radios iónicos definida por Goldschmidt como Factor “t” o Factor de Tolerancia t (ec.50) define la estabilidad y los márgenes de distorsión de estas estructuras [69,70]:

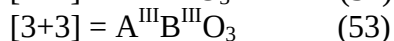
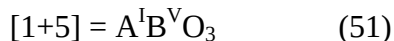
$$t = \frac{(r_A + r_x)}{\sqrt{2}(r_B + r_x)} \quad (50)$$

Donde t es el Factor de Tolerancia (ec. 50) el cual limita los márgenes de distorsión de la red cristalina de los sólidos tipo perovskita. Donde r_A , r_B y r_x representan los radios iónicos de los elementos A, B y X respectivamente. Para la estructura ideal, t es la unidad, y para las estructuras

distorsionadas t se sitúa en valores $0.75 < t < 1$. En este último caso, la estructura distorsiona a otros sistemas de menor simetría (tetragonal y romboédrico, o simetría menores principalmente).

✓ El catión “A” debe ser estable en coordinación dodecaédrica (o en 8+4 o 6+6) y el catión “B” debe ser estable en coordinación octaédrica. Esto limita las posibilidades a los cationes más grandes, que son los que presentan estas coordinaciones.

✓ Estequiométricamente, debe cumplirse con el principio de electroneutralidad. Para los óxidos con estructura perovskita ABO_3 la valencia total (a+b) deberá ser 6. Por lo tanto, existen tres posibilidades para ello:



Hasta los momentos se desconocen las perovskitas con $A > B$. Estos tres tipos de combinaciones para los óxidos, cubren un amplio rango de compuestos. Las combinaciones posibles con todos los elementos de la tabla periódica son varios miles. Además, pueden existir combinaciones de varios cationes A o B para dar estructuras del tipo $(AA')(BB')O_3$, dando una gran variedad de posibilidades: $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-x}B'_xO_3$, $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$, etc.

En el caso que existan cationes con una coordinación diferente a la octaédrica, éstos pueden ocupar estas posiciones de manera ordenada o de manera aleatoria. Estas estructuras permiten predecir que se pueden sintetizar perovskitas con más de dos componentes metálicos mediante la sustitución parcial de algunos de sus cationes. El radio iónico de los cationes A y B tienen un papel importante en la sustitución parcial de los mismos ya que al sustituir A por A' o B por B' en la estructura original, se requiere que el tamaño de los elementos sustituidos sean similares a los de los cationes originales, para conferirle estabilidad a la estructura resultante. Por ejemplo:

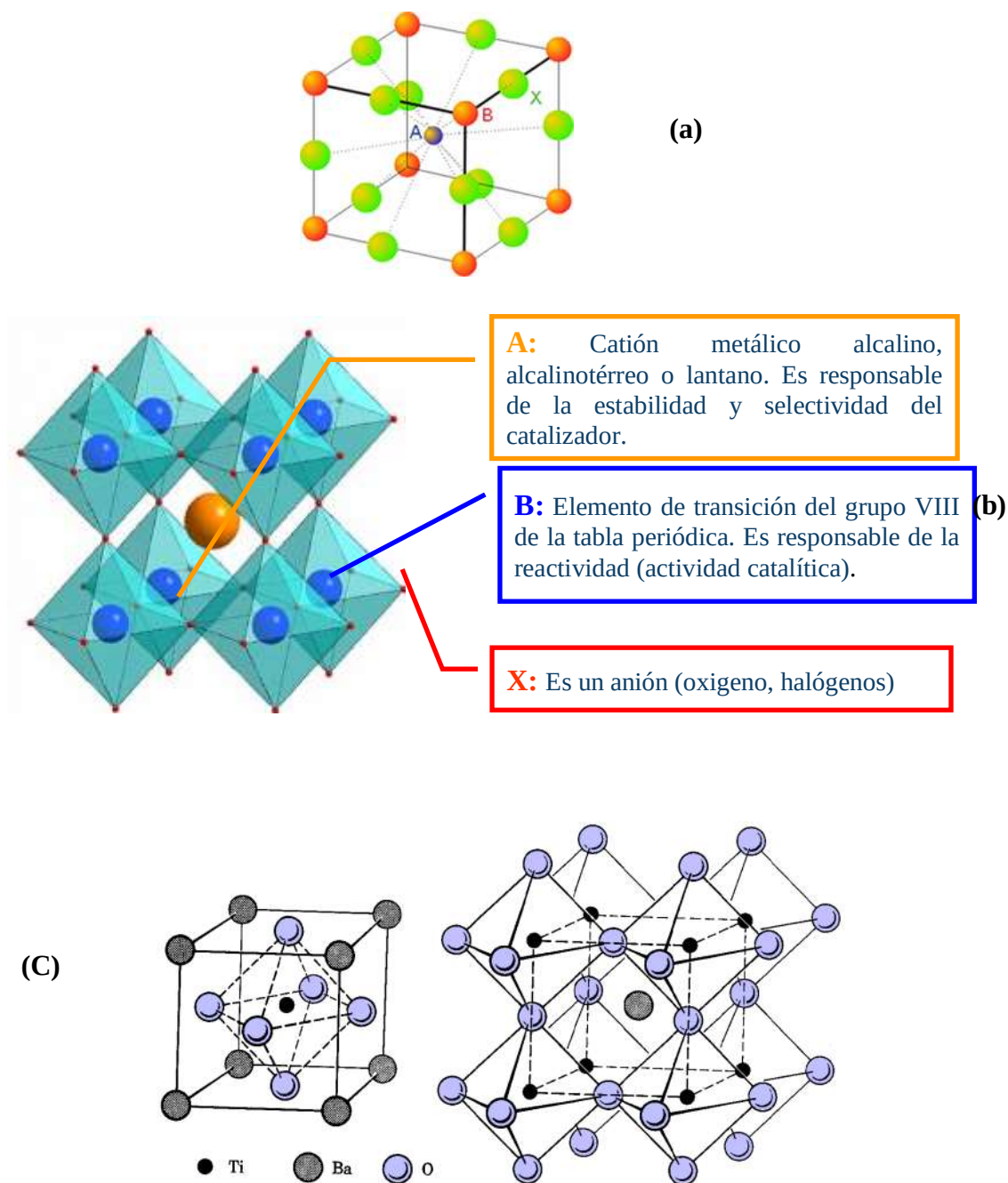


Figura 19. Estructura de una perovskita ideal: (a) Unidad básica estructural tipo ABX_3 , (b) Representación del modelo ideal demostrando la coordinación del átomo B. (c) Ejemplo de estructura de una perovskita tipo $BaTiO_3$

$AB_{1-x}B'_xO_3$ (donde B y B' son metales de transición diferentes) ó $A_{1-x}A'_xBO_3$ (siendo A un metal de la serie lantánidos y A' un metal alcalino o alcalino terreo de radio iónico similar).

En las perovskitas sobre todo en aquellas tipos óxidos, la presencia de un defecto y la no-estequiometría son muy comunes. Vacancias en las posiciones A, B y X (si se trata de una perovskita tipo ABX_3) y excesos aniónicos están permitidas. El tipo de defecto más comúnmente encontrado en las perovskitas se relaciona con la posición X. Estas son de gran importancia en el comportamiento catalítico de muchos de estos sólidos.

En la superficie de los sólidos tipos perovskitas, los iones B pueden perder uno o más ligando de oxígenos, constituyéndose en orbitales coordinativamente insaturado o sitios favorables geométrica y electrónicamente favorable a la quimiadsorción y transferencia de carga.

2.8.5.- Distorsiones de la estructura tipo perovskita.

Como fue señalado, una de las primeras herramientas para predecir las distorsiones de la estructura tipo perovskita es el factor de tolerancia de Goldschmidt [69,70], el cual determina el tamaño óptimo del catión A basado completamente en consideraciones geométricas y en los tamaños de los aniones y cationes B (ec. 50). La red octaédrica de la estructura tipo perovskita crea una cavidad del tamaño iónico del catión A, obteniéndose la estructura cúbica ideal ($t = 1$). Teóricamente, si un catión A es demasiado pequeño causará que la cavidad colapse al tratar de maximizar el contacto catión-anión, mientras que un catión A demasiado grande causará que la red se distorsione para permitir que ésta se expanda. Estas distorsiones retienen la estructura tipo perovskita cuando el factor de tolerancia tiene un valor entre $0.75 < t < 1$ [71], dando lugar a otras simetrías como ortorrómbicas y romboédricas (Figura 19) y algunas veces tetragonal, monoclinica y triclinica.

Para el caso de los óxidos, generalmente la distorsión ortorrómbica se obtiene para valores de t comprendidos entre 0.75 – 0.9, se caracteriza por presentar una inclinación de los octaedros BO_6 alrededor del catión B y por la coordinación octaédrica del catión A en vez de dodecaédrica, la cual origina un alargamiento de la celda cúbica (Figura 20.a). Para valores de t en el rango 0.9 –

1, se favorece la formación de la simetría romboédrica, caracterizada por elongaciones y contracciones de los octaedros BO_6 adyacentes (Figura 20.b), donde el catión A adquiere coordinación 6, deformando la celda cúbica por el desplazamiento de los oxígenos.

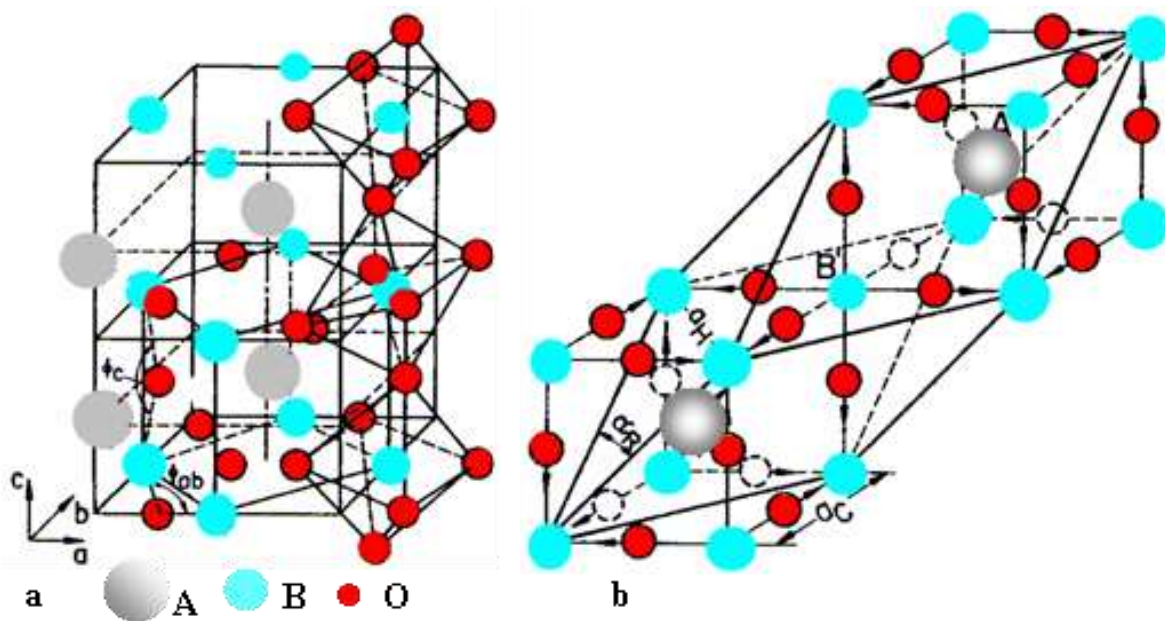


Figura 20. Estructura óxido tipo perovskita de simetría: Ortorrómbica (a) y Romboédrica (b).

2.8.6.- Aspectos superficiales de los óxidos tipo perovskita

Voorhoeve y col. [72] clasificaron las propiedades catalíticas de los óxidos tipo perovskita en catálisis suprafacial e intrafacial. La catálisis suprafacial tiene lugar en la superficie más externa del sólido, donde el metal de transición provee de 5 orbitales atómicos d de energías degeneradas y de 3 orbitales p provenientes del oxígeno (p_x , p_y , p_z) (Figura 21). Aquí los orbitales dxz , dyz y dz^2 están coordinativamente insaturados y presentan simetrías perpendiculares a la superficie. Estos orbitales, representan sitios favorables para la quimisorción de los reactivos en donde ocurre el debilitamiento y alargamiento de los enlaces moleculares hasta la eventual disociación y reacción intramolecular de los reactivos. Contrarios son los orbitales atómicos dxy y dx^2-y^2 que desfavorecen la quimisorción de las

moléculas reactivas por sus simetrías casi paralelas a la superficie. En el proceso intrafacial el catalizador participa como reactivo, siendo parcialmente consumido y regenerado, indicando la importancia que juega la movilidad de los oxígenos de la red.

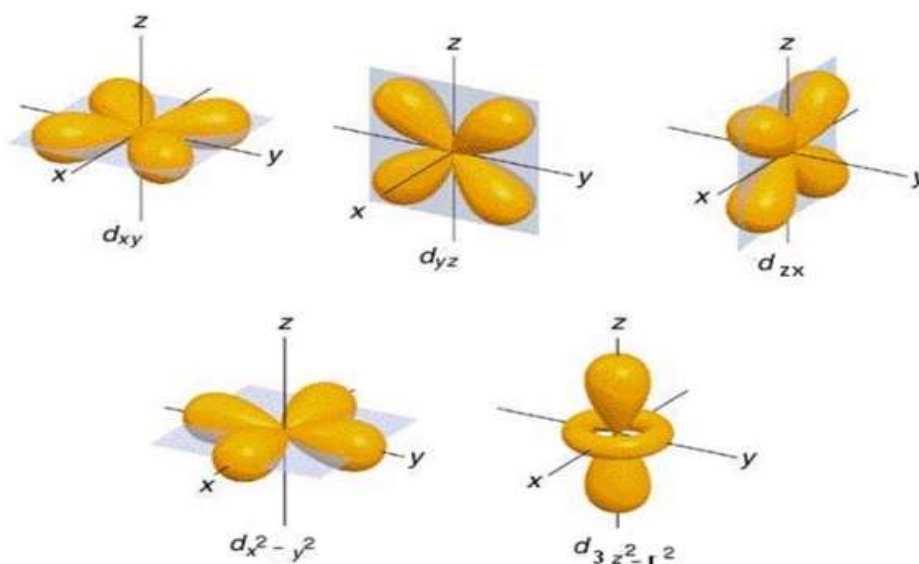


Figura 21. Orbitales atómicos **d** del metal de transición y **p** del oxígeno en ABO_3 , [73].

2.8.7.- Propiedades de los óxidos tipo perovskitas.

Las perovskitas presentan propiedades que permiten ser utilizados en diversos procesos. Entre estas propiedades podemos mencionar:

- ✓ Tienen altas resistencias mecánicas, además de alta resistencia térmica. Pueden ser calcinados a muy altas temperaturas ($>750\text{ }^{\circ}\text{C}$) sin perder sus propiedades.
- ✓ Pueden poseer propiedades dieléctricas, ferromagnéticas, fluorescencia y ser superconductoras.
- ✓ Algunos óxidos presentan magnetorresistencia; es decir, no cambia su resistencia eléctrica frente a un campo magnético.

- ✓ También puede observarse en algunos óxidos tipo perovskitas, que a bajas temperaturas, su comportamiento ferromagnético cambia a paramagnético, y de metal pasa a aislante.
- ✓ Posibilidad de sintetizar otras perovskitas con más de dos componentes, mediante la sustitución parcial de uno de sus cationes por otros iones metálicos de radio iónico similar.
- ✓ Gran movilidad de los oxígenos en la red.

2.8.8.- Principales Usos de Óxidos Tipos Perovskitas.

De acuerdo a las propiedades previamente mencionadas estos materiales pueden ser utilizados en:

- ✓ **En el campo de la catálisis;** En reacciones de oxidación de hidrocarburos, tanto total como parcial. En la reducción de NO_x . En la hidrogenación e hidrogenólisis de hidrocarburos. Son usadas como precursores para obtener catalizadores de metales soportados, ya que reducciones de estos sólidos se llevan a cabo con el fin de producir una alta dispersión del metal en la superficie de un óxido simple o complejo dependiendo de la perovskita de partida. Sin embargo, debido a sus bajas áreas (generalmente $< 15 \text{ m}^2/\text{g}$) prácticamente no ha sido usadas como soportes.
- ✓ En la fabricación de electrodos (cátodos o ánodos) de celdas de combustibles de electrolitos sólidos.
- ✓ En la fabricación de sensores de oxígeno.
- ✓ Se aplican en medidores de campo magnético, cabezales para la lectura de disco magnéticos o micrófonos magnetos resistivo.

2.8.9.- Métodos de Síntesis de Óxidos Tipos Perovskitas.[74]

Existen diversos métodos convencionales y no convencionales, algunos de ellos muy conocidos para la síntesis de materiales sólidos y todos ellos pueden ser aplicados para la preparación de materiales cerámicos, entre los que se encuentran los óxidos tipos perovskitas. Cada método de síntesis posee sus propias ventajas y desventajas.

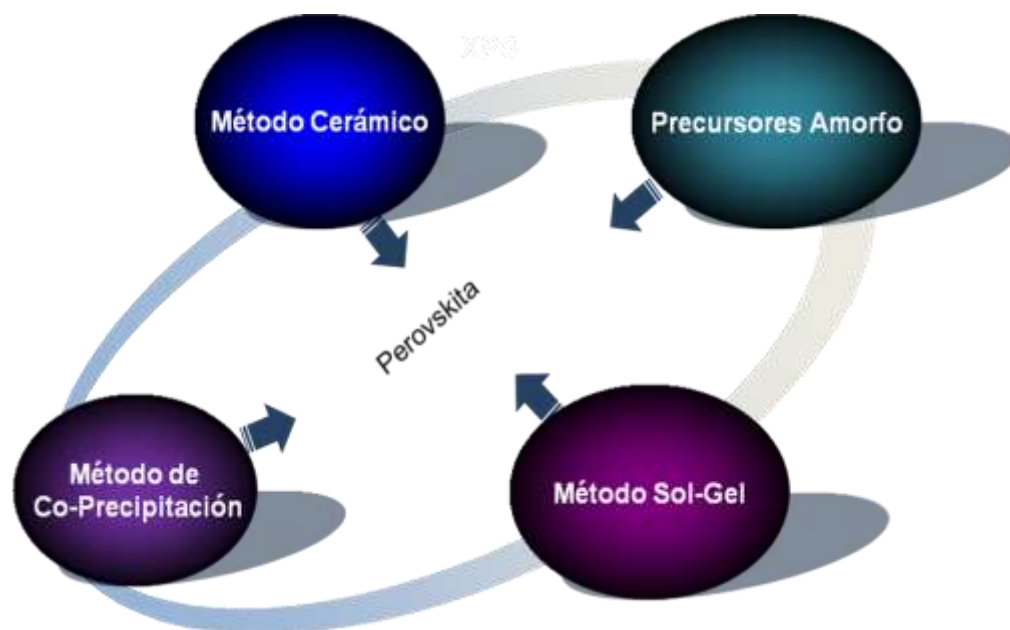


Figura 22. Métodos de Preparación de Perovskitas [74]

Las diversas rutas de preparación de las perovskitas juegan un papel muy importante en las propiedades químicas y físicas del producto resultante, ya que controlan, no sólo la estructura final, sino la morfología, el tamaño de partícula y el área específica del material final obtenido. Los métodos de síntesis más comunes para la obtención de óxidos tipos perovskitas como se muestra en el esquema se discuten a continuación:

✓ **Método Cerámico:** Es un método convencional para la obtención de materiales perovskíticos. Este consiste en una reacción en estado sólido que se lleva a cabo en etapas repetitivas. En una primera etapa, los reactivos con los precursores metálicos (hidróxidos, carbonatos, nitratos u óxidos de los metales A y B) en cantidades estequiometrias apropiadas, se mezclan en un mortero hasta obtener un polvo fino, lo más homogéneo posible. Con este polvo, en una segunda etapa, se hacen pastillas utilizando altas presiones de aproximadamente 10 TM, para luego someterlas en una última etapa de calentamiento lento y uniforme en atmósfera de

oxígeno hasta alcanzar altas temperaturas (≥ 1100 °C) por más de 20 horas. Luego las pastillas se dejan enfriar hasta temperatura ambiente, seguido de un proceso de pulverización, compactación y calentamiento al menos por tres veces más. El método cerámico es una de las metodologías de síntesis que presenta mayores inconvenientes, debido a que el producto resultante posee una amplia distribución en el tamaño de partículas, baja homogeneidad y la necesidad de emplear altas temperatura de calcinación, ocasionando en las mayorías de los casos disminución del área específica de las muestras sintetizadas. Generalmente el método no es reproducible.

✓ **Método de co-precipitación:** Es otra metodología convencional de síntesis para la obtención de materiales cerámicos. Ésta consiste en la precipitación de los productos con una solución acuosa de carbonato de sodio partiendo de soluciones acuosas que tiene cantidades estequiométricas de los cationes en la posición A y B en formas de nitratos. El precipitado resultante se lava con agua destilada para eliminar los restos de sodio, CO_3^{2-} y NO_3^- . Posteriormente, el sólido se filtra y se somete a un tratamiento térmico de calcinación hasta formar la estructura del óxido tipo perovskita. Esta metodología de síntesis es una de las más sencillas y requiere menores temperaturas de calcinación. Sin embargo, en este método resulta difícil de controlar y proporcionar una buena distribución catiónica dentro del producto, originando defectos estructurales por deficiencias catiónicas y presentando además problemas de homogeneidad.

✓ **Métodos de precursores amorfos:** En este método los cationes A y B se encuentran distribuidos al azar formando un precursor amorfo. Este se prepara por el método de liofilización, donde el precursor líquido se congela a la temperatura del nitrógeno líquido y luego se seca en un aparato llamado freezdryer que opera a bajas presiones (generalmente entre 7 y 8 torr) hasta convertir el material seco en un polvo muy fino. Luego este sólido se le hace un pre-tratamiento térmico de calcinación. A través de esta metodología se pueden obtener perovskitas con alta homogeneidad y buena estequiometría sin recurrir a temperaturas extremas de calcinación.

✓ **Método Sol-Gel.** Es una excelente opción para producir materiales de alta calidad y pureza, debido a la ausencia de pasos como la trituración y la compresión, además la temperatura usada

para la elaboración de los materiales es baja comparada con otros métodos convencionales. El método sol-gel es flexible para la elaboración de materiales cerámicos en polvos, fibras, monolitos, películas etc. **La figura 22**, muestra las etapas del método sol-gel así como los diferentes productos que se obtienen a partir de este método. El auge del método sol-gel en la preparación de catalizadores se debe a las múltiples ventajas que ofrece en relación a los sólidos sintetizados por métodos convencionales.

El proceso sol-gel como su nombre lo indica consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica) a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) con tamaño de partículas de aproximadamente 1-1000 nm y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones, el acomplejamiento del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar dicho gel. La **tabla 7** resume las ventajas y desventajas más resaltantes de esta metodología.

Básicamente existen dos tipos de procesos sol-gel los cuales dependen de la clase de ligando unido al metal envuelto en el óxido final: La técnica de los alcóxidos y la técnica del gel-carboxilato o autocombustión.

✓ **Técnica de los alcóxidos:** El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Por ello se debe trabajar en atmósfera controlada. Los alcóxidos metálicos pertenecen a la familia de los metal-orgánicos los cuales son compuestos que poseen un ligando orgánico unido a un átomo metálico a través de un puente de oxígeno en forma $M-(OP)_x$. Entre los más usados tenemos: terbutóxido de aluminio, $Al(OC_4H_9)_3$ y el tetraetóxido de silicio (TOS) $Si(OC_2H_5)_4$.

✓ **Técnica del gel carboxilato o Autocombustión:** El precursor es un gel-carboxilato, es decir los cationes metálicos reaccionan con carboxilatos para formar los complejos carboxilatos.

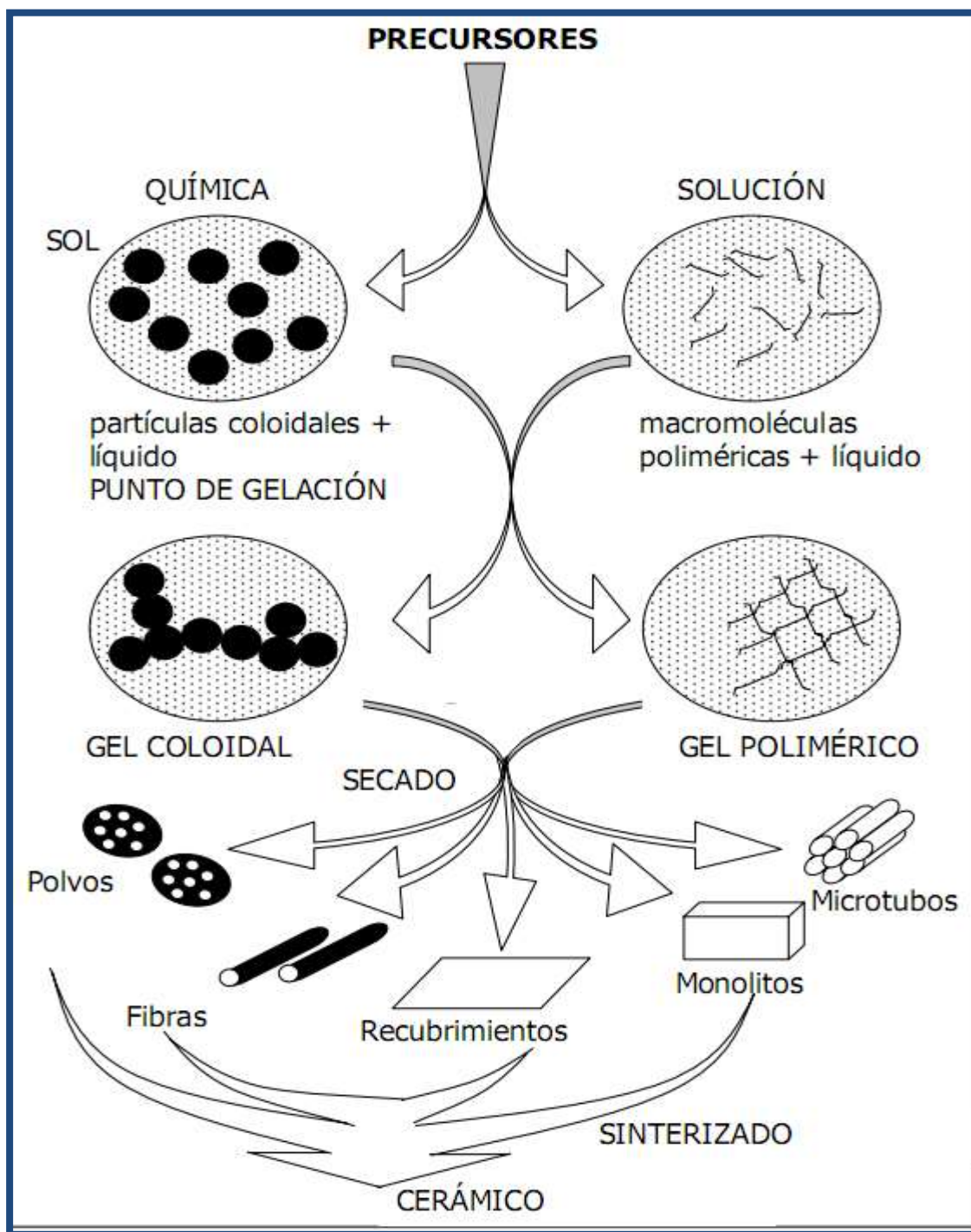


Figura 23. Etapas del método sol-gel para los diferentes productos obtenidos.

Tabla 7. Ventajas y Desventajas del Método Sol-Gel

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
✓ Mejor homogeneidad de los productos comparada con los métodos tradicionales. ✓ Alta pureza de los productos obtenidos. ✓ Bajas temperaturas de preparación: ▪ Ahorro de energía. ▪ Minimiza las pérdidas por evaporación. ▪ Minimiza la contaminación del aire. ▪ Sistemas formados por fases mejor distribuidas. ✓ Formación de nuevos materiales cristalinos a partir de nuevos materiales amorfo ✓ Mejores materiales cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles. ✓ Resistencia a altas temperaturas de los sólidos obtenidos. ✓ Amplia variedad de precursores. ✓ Efectividad para sintetizar óxidos metálicos multicomponentes con buena estequiometría.	✓ Alto costo de los precursores. ✓ Largos procesos de síntesis. ✓ Presencias de grupos oxidrilos residuales.

Dependiendo de la naturaleza del ligando este método se clasifican en:

- ✓ Método de ácido hidroxicarboxílicos.
- ✓ Método de la glicina.
- ✓ Método precursores poliméricos.
- ✓ Método de ácido propiónico

Dado que la metodología a emplear en este trabajo es el método de la glicina. Se describirá dicha metodología únicamente.

Método de la glicina:

La molécula de la glicina dentro de este método cumple dos funciones principales:

1. Actúa como agente acomplejante de los cationes metálicos.

La glicina tiene un grupo ácido carboxílico en un extremo y un grupo amino en el otro extremo, ambos grupos pudiendo participar en la formación del complejo, como se muestra en la **figura 24**.

2. Otra función de la glicina es que se utiliza como combustible para la reacción de combustión. La combustión espontánea del precursor comienza a aproximadamente 180 °C.

Debido a estas dos importantes funciones de la glicina, esta se empleará en la síntesis de los óxidos tipos perovskitas en este trabajo de tesis doctoral.

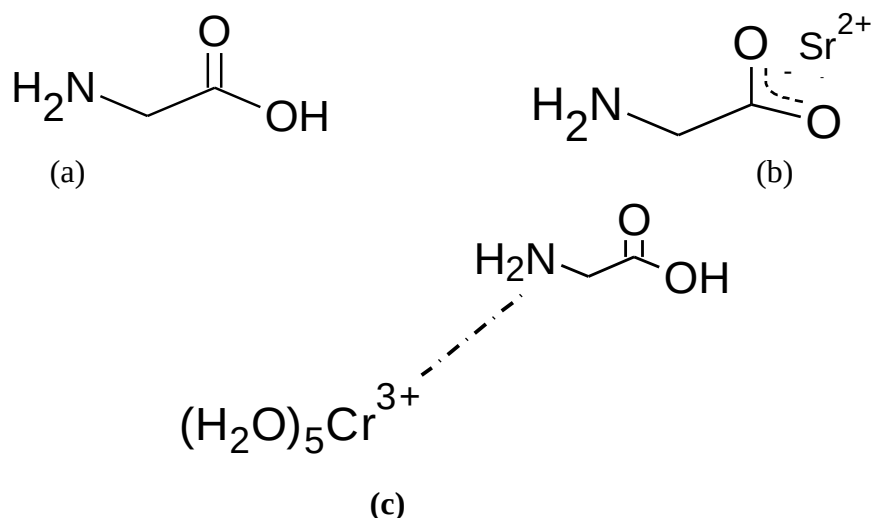


Figura 24. (a) Molécula de la glicina, (b,c) complejo metal-Glicina [74]

2.8.10.- Óxidos tipos Ruddlesden–Popper [75,76]

La búsqueda de nuevos materiales con actividad en el área de la catálisis es un campo de investigación muy activo. Entre estos materiales se encuentran los compuestos pertenecientes a las llamadas fases de Ruddlesden-Popper de fórmula general, $\text{A}_2[\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{4+n}]$ con $n=1,2,3,\infty$. Al igual que las perovskitas del tipo ABO_3 los sólidos Ruddlesden-Popper se utilizan como precursores catalíticos, por tener la ventaja de ser fuentes de catalizadores con alta dispersión metálica.

Estos sólidos presentan una estructura laminar donde bloques con estructura tipo NaCl se alternan con capas tipo perovskitas. Estas estructuras al ser reducidas de manera controlada, producen catalizadores con partículas metálicas altamente dispersas las cuales resultan muy activas en las diferentes reacciones que envuelven a los hidrocarburos (C_nH_m) como por ejemplo, reformado seco con CO_2 , reformado con vapor de agua y oxidación parcial. La actividad observada para estos sólidos se debe a que el tamaño de las partículas metálicas que se generan alcanza el orden de los nanómetros. Estas estructuras han sido muy poco estudiadas para este tipo de reacción. En estas estructuras los cationes A, A' y B pueden ser:

A: Metal Alcalino.

A': Metal alcalino, alcalinotérreo o tierras raras.

B: Metal de transición.

La **figura 25** muestra la estructura de este compuesto para el caso particular cuando $n=2$ y la estructura adopta la fórmula $A_3B_2O_7$.

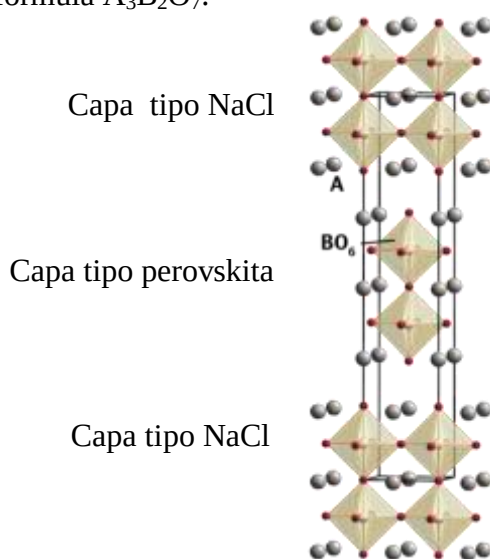


Figura 25. Estructura cristalina para el compuesto de fórmula general $A_3B_2O_7$. [75]

Cuando $n = 1, 2, 3, 4$ y ∞ , las estructuras de los compuestos adoptan la forma particular mostrada en la **figura 26**.

La serie de compuestos Ruddlesden-Popper de fórmula general $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$, donde $n = 1, 2$, y 3 , serán objeto de estudio en este trabajo. Su gran interés radica en que estos sólidos son considerados una alternativa a los sólidos tipos perovskitas como precursores catalíticos en la reacción de reformado de hidrocarburos, así como también, su uso potencial como electrodos (cátodo) en celdas combustibles de nuevas generación. Estos compuestos están formados por bloques de perovskitas $LaNiO_3$ que se alternan con bloques LaO estructura tipo roca de sal o NaCl como se observa en la **figura 25**. El potencial de estos sólidos radica en que ellos presentan defectos químicos dentro de su red cristalina por defecto o exceso de oxígeno, es decir, hipo o

hiper estequiometría [77]. Estos sólidos según el contenido variable de oxígeno presentan las siguientes fórmulas químicas: $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7+\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$, pudiendo presentar dos estructuras cristalográficas: tetragonal u ortorrómbica **figura 27**.

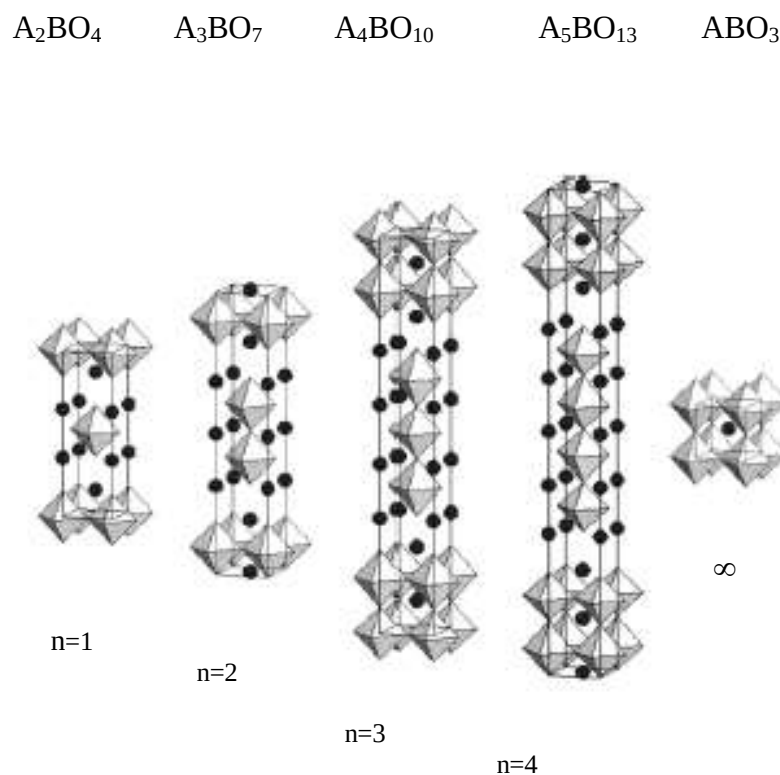


Figura 26. Estructura de sólidos $\text{A}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$. [76]

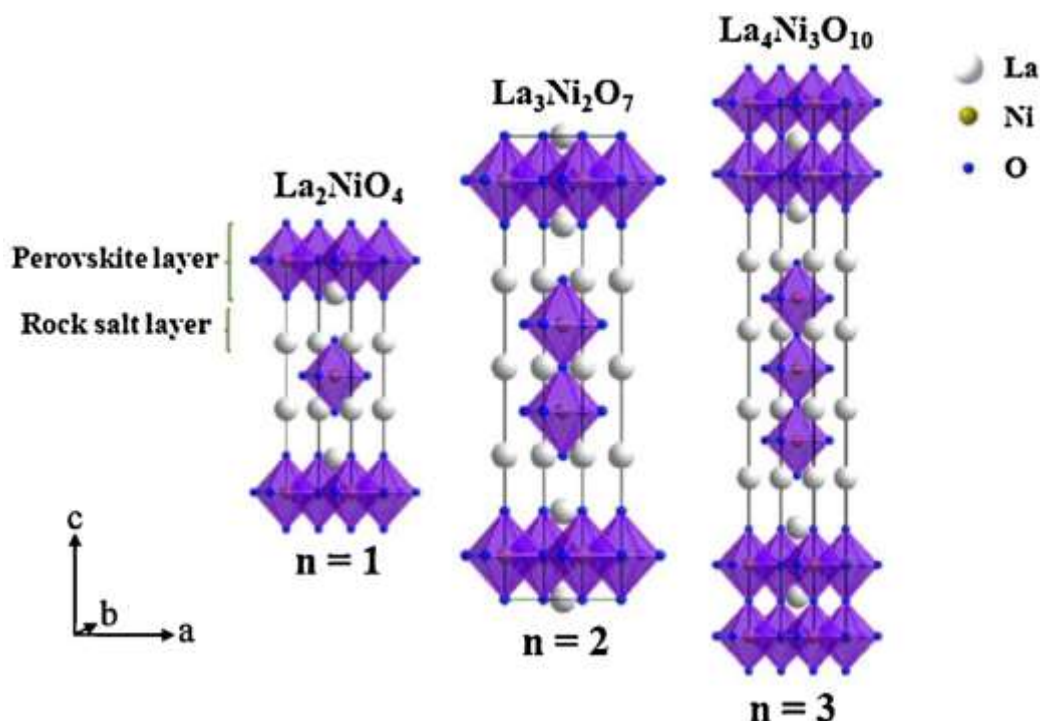


Figura 27. Estructura cristalina de los compuestos Ruddlesden-Popper tipo $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ donde $n = 1, 2$ y 3 . [77].

2.11.-. Precursores catalíticos tipos Hidrotalcitas [78,79].

Los compuestos tipo hidrotalcita (HTlc's) o hidróxidos dobles laminares (LDH's) representan un amplio grupo de compuestos inorgánicos, que se engloban en el grupo más amplio de las arcillas aniónicas. La hidrotalcita es un mineral conocido desde mediados del siglo XIX y químicamente es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio. La primera fórmula exacta de la hidrotalcita se publicó a principios del siglo XX, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y en un principio se pensó que este mineral era una mezcla de hidróxidos. Posteriormente se fueron descubriendo y estudiando otros minerales isomorfos como la piroaurita y la sjögrenita, elucidándose sus estructuras completas antes que la de la propia hidrotalcita debido a que de ésta no se pudo disponer de monocristales sino un tiempo después.

Varias propiedades hacen que las HTlc's presenten un gran interés desde el punto de vista químico y desde el punto de vista de la catálisis:

- ✓ Alta área específica.
- ✓ Propiedades básicas.
- ✓ Formación de mezclas muy homogéneas de óxidos metálicos altamente dispersos por calcinación del material original.
- ✓ “Materiales con memoria”, que permite la reconstrucción de la estructura por hidratación.

Para entender la estructura de estos compuestos es necesario partir de la estructura de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la que el Mg en coordinación octaédrica (metal en coordinación con 6 grupos OH^-) forma capas infinitas, superpuestas unas a otras y unidas por enlaces de hidrógeno. Cuando parte de los iones Mg^{2+} se sustituyen por cationes trivalentes que no difieren mucho en tamaño, (Ejemplo, Al^{3+} o Fe^{3+}), se generan cargas positivas en la capa tipo brucita. Estas cargas positivas deben de ser compensadas y esto se hace con iones CO_3^{2-} , los cuales se colocan entre las capas tipo brucita. En esta región de intercapas también se sitúa el H_2O de cristalización como puede observarse en la **figura 28**. Las capas de brucita pueden adquirir dos simetrías: romboédrica o hexagonal.

La fórmula general de las HTlc's se representa como:



donde M(II) es un catión divalente, M(III) un catión trivalente y A es un anión. Las combinaciones de los distintos cationes, así como los valores de x, m y de los distintos aniones A_n^- se discute a continuación:

Los cationes M(II) y M(III) que pueden acomodarse en los huecos octaédricos de la capa brucita no pueden diferir mucho en sus radios iónicos del Mg^{2+} para formar HTlc's'[80]. En la Tabla 8 se detallan los radios iónicos de algunos cationes que forman estructuras tipo hidrotalcita. En el caso de iones que posean estados de oxidación II y III se pueden obtener HTlc's con los metales en ambos estados de valencias.

Como ya mencionado, el apilamiento de las láminas tipo brucita puede adquirir cualquiera de estas dos simetrías: romboédrica o hexagonal. Las dos formas sólo se pueden distinguir por difracción de rayos x ya que presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica a óxidos mixtos. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la más estable a temperaturas elevadas. Según su simetría las láminas pueden representarse como en la **figura 29**, donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC (dos láminas por celda unidad con simetría hexagonal), y BC-CA-AB-BC (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica).

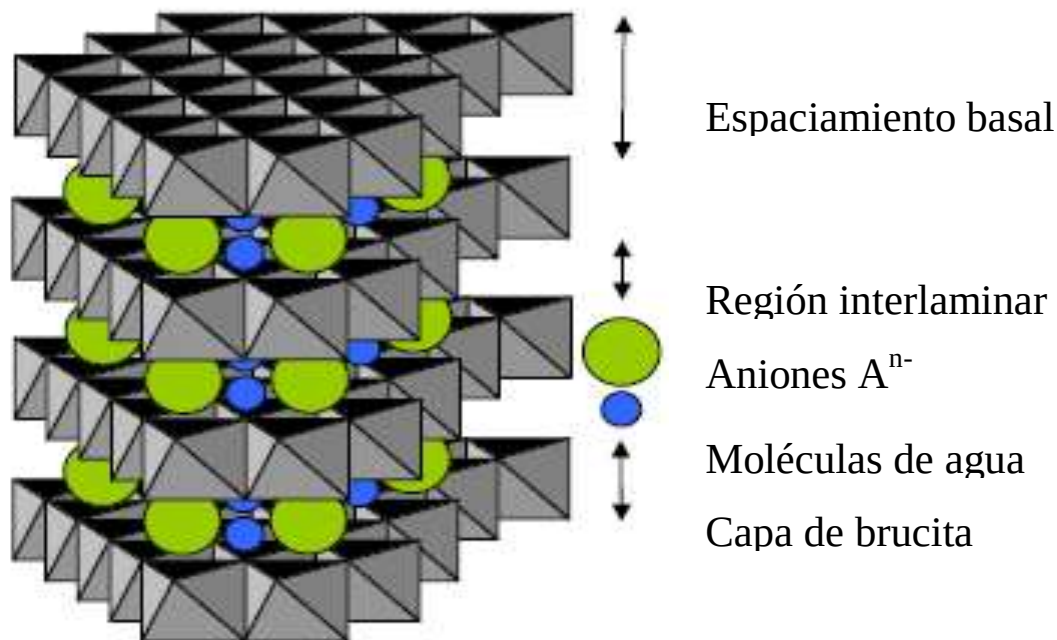
Para ambas simetrías la celda unidad se caracteriza por los parámetros de celda a y c. En la simetría romboédrica (3R) $c=3c'$ mientras que en la simetría hexagonal (2H) $c=2c'$ y donde c' es el espesor de una lámina formada por una capa de brucita y una intercapa.

Entre todos los cationes, el Be^{2+} no forma este tipo de estructura debido a su pequeño tamaño. El Cd^{2+} y el Ca^{2+} solamente se han podido detectar en estructura HT en cantidades de trazas. El Cu^{2+} sólo es estable cuando se encuentra en presencia de otro catión divalente, en caso contrario, se segrega de la estructura formando una estructura octaédrica en las proximidades de la estructura hidrotalcita. Respecto a los cationes trivalentes, V^{3+} y Ti^{3+} se oxidan fácilmente en aire.

Para las hidrotalcitas el parámetro x se define según la relación:

$$x = \frac{M(\text{III})}{M(\text{II}) + M(\text{II})} \quad (54)$$

Aunque se conocen hidrotalcitas con valores de x en el intervalo 0.1-0.5 (relación M(II)/M(III) entre 9 y 1), lo más común es que x se encuentre en el rango 0.2-0.33 (M(II)/M(III)). Para valores de x fuera de estos rangos se obtienen fases puras de los cationes, generalmente amorfas y por tanto no detectables por difracción de rayos x. Un alto contenido en uno de los cationes hace que se formen núcleos que hagan crecer la fase tipo hidróxido segregada de la estructura. La distribución de los cationes Al^{3+} en estas estructuras se hace de manera aleatoria y apartado uno del otro. Este hecho se atribuye a la repulsión de las cargas positivas.



Celda unitaria octaédrica

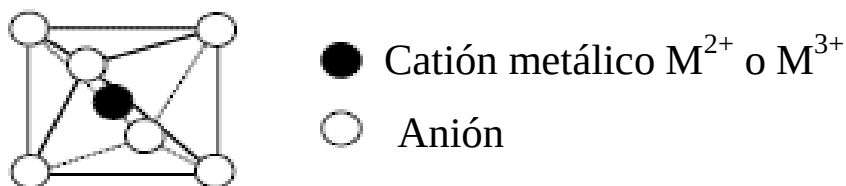


Figura 28. Representación de la estructura de la Hidrotalcita.[80]

El valor del parámetro de celda a ha sido tomado como índice de no-estequiometría respecto a la formación de las fases HTlc puras. La introducción de cationes distintos al Mg^{2+} hace que las capas de brucita se ensanchen o estrechen, según el tamaño del catión introducido y puede hacerse una correlación entre el parámetro x y la variación del parámetro a .

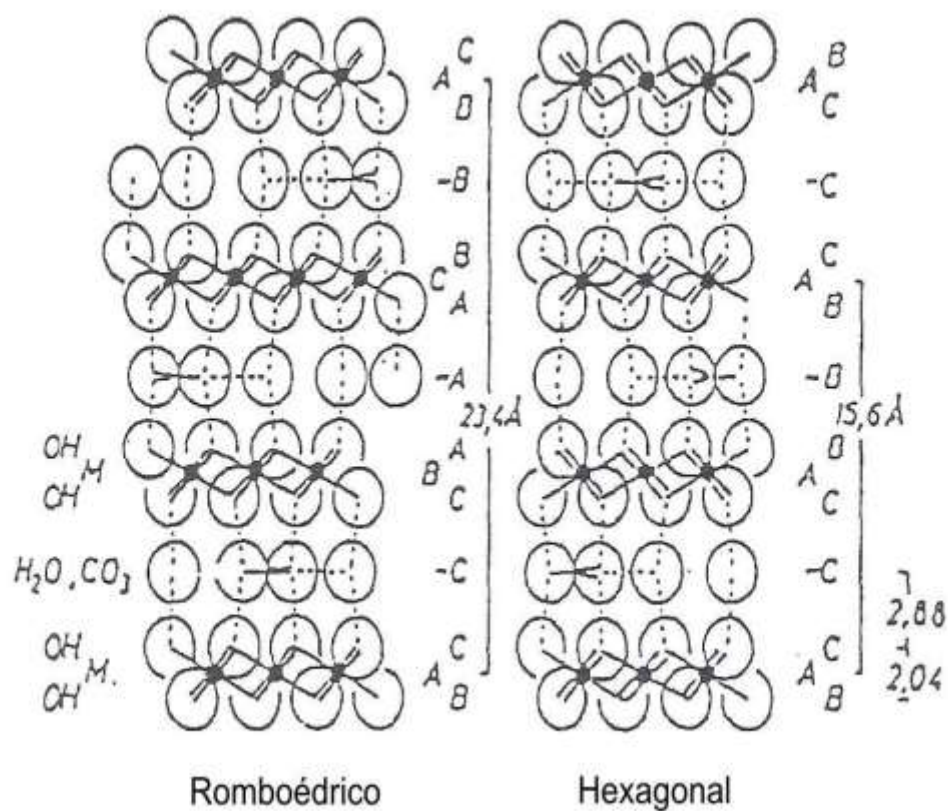


Figura 29. Estructuras de piroaurita y sjorgrenita [78].

No existen limitaciones para el tipo de anión que pueda compensar la carga de las capas tipo brucita. La única limitación es en la preparación de los materiales ya que la contaminación por carbonato es muy difícil de evitar. Entre los distintos aniones, cabe destacar los siguientes:

- ✓ Aniones inorgánicos: F^- , Cl^- , NO_3^- , OH^- , $[Fe(CN)_6]_4^-$, etc.
- ✓ Heteropoliácidos: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, etc.
- ✓ Ácidos orgánicos: adípico, oxálico, malónico, etc.

Esta capacidad de poder alojar casi cualquier tipo de anión ha sido muy estudiada en la inmovilización de catalizadores homogéneos organometálicos.

Tabla 8: Radios iónicos (Å) de algunos cationes divalentes y trivalentes.

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98

M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98

La posibilidad de reconstruir la estructura tipo HT por rehidratación de los óxidos con disoluciones acuosas que contienen otros aniones permite realizar intercambio aniónico. Sin embargo, los bajos valores observados para el CO_3^{2-} y el OH^- , así como también los elevados valores para el NO_3^- , y la diferencia entre ClO_4^- y SO_4^{2-} (los cuales poseen radios iónicos semejantes) no pueden ser explicados teniendo como base el tamaño del anión.

2.11.1- Método de Síntesis de los Sólidos tipo Hidrotalcitas

Los compuestos tipo hidrotalcita pueden ser sintetizados por varias técnicas tales como: precipitación a pH constante o co-precipitación, precipitación a pH variable, reacciones de deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción de la estructura, métodos electroquímicos, reacciones de hidrólisis y métodos sol -gel.

La co-precipitación es el método más utilizado para preparar grandes cantidades de compuesto tipo hidrotalcita y se fundamenta en que todos los cationes precipitan simultáneamente en una proporción dependiente de las soluciones de partida. Sin embargo, en algunos casos es posible

que no se requieran verdaderas condiciones de co-precipitación, tomando en cuenta que las diferencias en el pH de precipitación de los cationes solos se suavizan al estar en una mezcla; el envejecimiento y/o el tratamiento hidrotérmico pueden modificar las condiciones de precipitación impropias a través de reacciones de disolución/co-precipitación; en casos que no se requieran compuestos tipo hidrotalcita puros o que la presencia de otras especies pueda tener efectos beneficiosos.

Tabla 9: Valores de c' para diferentes aniones

Anión	c' (Å)
OH ⁻	7,55
CO ₃ ²⁻	7,65
F ⁻	7,66
Cl ⁻	7,86
Br ⁻	7,95
I ⁻	8,16
NO ₃ ⁻	8,79
SO ₄ ²⁻	8,58
ClO ₄ ⁻	9,20

A continuación se mencionan otros parámetros que tienen importancia en la precipitación de los compuestos tipo hidrotalcitas:

Variables estructurales:

- ✓ Tamaño del Catión.
- ✓ Valor de x .
- ✓ Estereoquímica del Catión.

- ✓ Mezcla de Cationes.
- ✓ Naturaleza del Anión.

Variables de la Preparación

- ✓ pH.
- ✓ Método de precipitación.
- ✓ Concentración de los Reactivos.
- ✓ Temperatura y condiciones de envejecimiento.
- ✓ Lavado y Secado.
- ✓ Presencia de Impurezas

La descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcitas proporciona mezclas de óxidos de gran interés industrial, como catalizadores y muchas otras aplicaciones y se lleva a cabo por dos transiciones endotérmicas. La primera transición se realiza entre 370 a 570 K, la cual corresponde a la pérdida de la intercapa de agua, mientras que la segunda tiene lugar a mayores temperaturas debido a la pérdida de los grupos hidroxilos de la lámina tipo brucita y la pérdida de los aniones. Esta última transición depende cuantitativa y cualitativamente de muchos factores, tales como la naturaleza y cantidades relativas de los cationes, el tipo de anión, cristalinidad y la atmósfera presente (para valencias variables de cationes, tales como, Co^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , etc.). Por ejemplo, la temperatura de eliminación de aniones puede variar entre 473K para los bromuros y 1200K para los sulfatos. Además, el calentamiento de las arcillas aniónicas en aire o nitrógeno, resulta en la formación de la espinela estequiométrica y de óxidos libres divalentes. La formación de la espinela depende considerablemente de la naturaleza del catión. Por ejemplo, se forma NiCr_2O_4 a 873K, mientras que el NiAl_2O_4 se forma a 1173K con poca influencia de la atmósfera present

2.12.- Sistemas Catalíticos Empleados en el Proceso de Reformación de Hidrocarburos.

2.12.1. Precursores catalítico tipo óxido perovskitas

2.12.1.1.- Reformado seco de metano

Numerosos trabajos realizados por el grupo de investigación de Química de C1 del CCPP de la UCV, [50,57,58,60,68,69,76] han estado orientados a la preparación de sistemas ABO_3 , $AA'BB'O_3$, y $A'BB'O_3$ ($A = La, Ca, Sr$ $B = Ru, Ni, Co, Fe$), empleando métodos de síntesis que han permitido obtener sólidos altamente cristalinos con la finalidad de estudiar su influencia y desempeño catalítico en la reformación seca de metano. Factores como el contenido metálico dentro del sistema ABO_3 mediante sustituciones parciales en la posición B, estabilidad de las estructuras en condiciones de reacción efectuado modificaciones en la posición A, optimización de variables experimentales (T, P, VE, relaciones CH_4/CO_2 , factor de dilución) y reactividad de estos sistemas, incluso en la reformación combinada de metano ($CH_4 + CO_2 + O_2$) han sido algunos de los temas abordados. De este conjunto de experiencias se ha logrado determinar que los sistemas óxidos tipo perovskitas son buenos precursores catalíticos para la reacción de reformación de metano con CO_2 ya que presentan en la mayoría de los casos, mejores desempeños catalíticos cuantificados por la actividad, selectividad y estabilidad, que catalizadores de reformación empleado comercialmente. El buen desempeño que presentan estos sistemas de reformación se atribuye a la formación de partículas metálicas altamente dispersas en condiciones de reacción, debido a los drásticos cambios estructurales que experimenta la estructura tipo perovskita original.

Orlando González, y col. [81]. Sintetizaron un nuevo material catalítico con alta dispersión metálica en el soporte el cual resultó muy estable para la producción de H_2 y CO a partir de la reformación seca de metano. Los autores sintetizaron por impregnación sobre un material mesoporoso de sílice (INT-MM1), una serie de catalizadores bimetálicos níquel-cobalto. La actividad catalítica fue comparada con un sólido tipo perovskita $LaCo_{0.4}Ni_{0.6}O_3$ sintetizado por el método sol-gel con igual contenido metálico.

Los autores observaron que los catalizadores soportados presentaban una buena actividad frente a la reacción de reformación seca, pero la selectividad hacia H_2 dependía de la composición

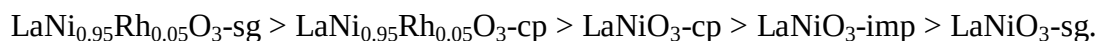
bimetálica de cada uno de los sólidos. La diversa distribución de productos observados se atribuyó a las características del soporte y de su interacción con la fase activa. Entre todos los sólidos investigados, el catalizador con una relación molar $\text{Co/Ni} = 0,64$ resultó ser el más selectivo hacia la producción de H_2 , alcanzando valores del 78%, mientras que el catalizador donde se usó como precursor el óxido tipo perovskita fue el sólido más activo, con una conversión promedio del 91%. Ambos catalizadores contenían el mismo cociente Co/Ni y presentaron una buena estabilidad superior a 100 h de reacción.

E. Pietri y col. [82], sintetizaron una serie de óxidos tipo perovskitas de fórmula LaMO_3 ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ni}, \text{Mn}$) para ser utilizadas como precursores catalíticos en la reacción de reformado de metano con CO_2 . Ellos estudiaron la actividad y selectividad del precursor catalítico LaRuO_3 cuando este era promovido por Ni en varias proporciones. Los autores observaron que en la mayoría de los catalizadores sintetizados, existe una tendencia hacia la producción de gas de síntesis, a excepción de los catalizadores LaMnO_3 y $\text{LaRu}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_3$, los cuales mostraron bajas conversiones de CH_4 y CO_2 en comparación con LaRuO_3 , $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$, $\text{LaRu}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ y LaNiO_3 . El sólido $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ mostró una mayor dispersión y como consecuencia una mayor conversión de CH_4 y CO_2 , 89 y 72% respectivamente, con una selectividad hacia CO cercana al 90%.

Goldwasser y col. [83,84], emplearon la metodología sol-gel para la preparación de una serie de precursores catalíticos modificando el catión A por calcio y elementos de tierras raras como el samario y el neodimio en la estructura tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ru}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ con la finalidad de generar nanopartículas de Ni-Ru bien dispersas en la matriz generadas después del colapso de la estructura Perovskita en el reformado seco de metano. Los resultados de caracterización mostraron que todos los sólidos presentaron alta homogeneidad y cristalinidad, además determinaron que la sustitución de La por calcio, samario y neodimio disminuía la energía del enlace La-O-M lo que se traduce en una disminución de la estabilidad de la estructura tipo perovskita. En este estudio se evidenció la presencia en todos los sólidos de nanopartículas de la fase activa Ni-Ru después de la etapa de reducción in situ. Todos los sólidos presentaron altas conversiones a la producción de gas de síntesis.

M.E Rivas y col. [85]. Llevaron a cabo la síntesis de una serie de óxidos mixtos tipos perovskitas empleando el método sol-gel, y de co-precipitación usando K_2CO_3 como agente co-precipitante, y utilizaron el método de impregnación para sintetizar una muestra de referencia de $LaNiO_3$ soportada sobre La_2O_3 . Todos los sólidos fueron probados en el reformado de metano con CO_2 . Se obtuvieron sólidos altamente homogéneos y cristalinos por los diferentes métodos de síntesis. La caracterización de los sólidos reveló la descomposición de la estructura tipo perovskita después de la reducción en atmósfera de H_2 resultando la formación de la fase activa metálica dispersada sobre La_2O_3 . Se observó además la presencia de una cantidad considerable de $La_2O_2CO_3$. La estabilidad mostrada por este sólido indica que esta fase contribuye en gran medida a la resistencia de este catalizador a la desactivación por carbón.

La secuencia de la actividad catalítica encontrada en este trabajo para la conversión del metano es la que muestra a continuación:



La secuencia encontrada indica que la sustitución parcial de Ni por Rh aumenta la conversión de metano. La explicación a estos resultados pareciese indicar que cuando Ni es sustituido parcialmente por el Rh, se forman clústeres de este metal altamente dispersos sobre la superficie del La_2O_3 . Por otro lado la presencia de Rh facilita la reducibilidad de los cationes de Ni presente en la perovskita produciendo así una alta dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte a menores temperaturas.

Yun-Jie Su y col. [86], Prepararon una serie de sólidos óxidos tipo perovskitas $LaNiO_3$ and $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ ($x \leq 0.5$) usando el método de pechini y los utilizaron en el reformado seco de metano para la producción de gas de síntesis (H_2 y CO). Sus resultados mostraron una alta actividad del sistema $LaNiO_3$ de 93 % a 800 °C. Igualmente llegaron a la conclusión que la sustitución en bajas concentraciones del La por Ce en la red de la perovskita producen catalizadores más activo y estables por la inhibición de la formación de carbón.

C. Batiot-Dupeyrat y col [87]. Sintetizaron el sólido precursor tipo Ruddlesden–Popper La_2NiO_4 por el método de auto combustión y lo utilizaron reducido y sin reducir previamente en el reformado seco de metano a 700 °C. Estos autores obtuvieron conversiones hacia CH_4 y CO_2

de 93 % y 83 % respectivamente, sin deposición de carbón después de 160 horas de reacción y relaciones molares de H_2/CO menores que 1. Estos resultados los explicaron suponiendo la presencia de la reacción inversa de gas de agua. En este trabajo se encontró que después de la etapa de reducción se obtenían partículas de níquel que en promedio estaban alrededor de los 7 nm de diámetro, las cuales resultaron menores que las obtenidas de un sistema soportado Ni (5%)/ La_2O_3 , (12 nm), siendo las primeras más activas que las correspondientes del sistema soportado.

2.12.1.2.- En el reformado Autotérmico (ATR)

Investigaciones recientes llevada a cabo por el Laboratorio Nacional de Argonne (ANL) [88] en USA, han demostrado que el uso de precursores catalíticos de estructuras tipo perovskita ABO_3 , tales como $LaNiO_3$, $LaCoO_3$ y de sus homólogo modificados en posición A y B, son materiales muy activos y estables a las condiciones de reacción en el proceso de ATR del iso-octano a 700°C, presentando buenos rendimientos hacia la producción de H_2 . Análisis de DRX, permitieron corroborar que estos materiales en condiciones de reducción y reacción se descomponen en partículas metálicas de Ni y Co soportadas sobre una matriz de La_2O_3 . Precursores de $LaCrO_3$, $LaMnO_3$ y $LaFeO_3$ probados a las mismas condiciones de reacción, presentaron pobres rendimientos hacia H_2 producido por mol de Iso-octano alimentado, y los respectivos análisis de DRX en condición de muestras usadas, permitieron demostrar que la estructura original de estas perovskitas se mantenía estable bajo las condiciones de ATR establecidas. La estabilidad encontrada en estos últimos materiales indujo a estos investigadores a efectuar modificaciones en los sitios A y B del precursor $LaNiO_3$ con mejores rendimientos hacia H_2 con la finalidad de mejorar la estabilidad catalítica de estos sistemas precursores. La tabla 6 muestra los rendimientos obtenidos para los sólidos basados en Ni. Las perovskitas de Ni modificada en su estructura en los sitios A y B mostraron un buen desempeño durante un período de prueba que superó las 300 horas de reacción, produciendo un reformado con ≈ 35 % de volumen en H_2 a partir de un combustible de referencia.

Este mismo sistema LaNiO_3 modificado en sus sitios A y B se sometió a condiciones de ATR empleando un combustible de prueba con un contenido de 50 ppm de azufre agregado como benzotiofeno, resultando en una rápida desactivación del sistema catalítico por envenenamiento. En la tabla 10 se observa el efecto de la modificación de los sitios A y B del sólido LaNiO_3 .

Alexander S. Mukasyan y col. [89], reformaron un combustible (denominado JP-8) formado por una mezcla de hidrocarburos pesados y aromáticos sobre una variedad de precursores de óxidos tipo perovskita ABO_3 . El combustible reformado estaba formado por una mezcla de hidrocarburos pesados tales como: 34.7 % de n-dodecano, 32.6 % n-decano, 16.7 % de metilciclohexeno, 16.0 % de terbutilbenceno y 1.4 tioxano como contaminación de azufre. En la serie de perovskitas tipo LaFeO_3 se sustituyó de forma parcial en la posición “A” La por Ce y en la posición “B” se sustituyeron cationes de Fe por Ni. El efecto de sustituir el La por el Ce mostró la habilidad de remover carbón a las condiciones de autotermicidad, mientras que la correspondiente sustitución en la posición B de Fe por Ni condujo al aumento de la actividad catalítica. Sin embargo, la presencia de átomos de azufre trajo como consecuencia la desactivación de los sólidos.

Tabla 10. Efectos de la modificación de los sitios A y B del sólido LaNiO_3 sobre los moles de H_2 producido por mol de Iso-octano reformado vía ATR.

Perovskita	Moles de H_2 /Moles de Iso-octano	
	700°C	600°C
LaNiO_3	14.3	10.8
LaNiO_3 modificada en B	12.6	10.0
LaNiO_3 modificada en A y B (I)	13.1	13.5
LaNiO_3 modificada en A y B (II)	13.2	11.3

Theodore R. Kraune y col. [90]. Estudiaron la reformación auto-térmica del iso-octano para producir hidrógeno utilizando precursores catalíticos tipos óxidos perovskita ABO_3 conteniendo tierras rara en la posición A y metales de la primera serie de transición en la posición B. Estos autores encontraron que los óxido binarios LaNiO_3 y LaCoO_3 producen altos rendimientos hacia H_2 , pero estructuralmente no eran estables, descomponiéndose en La_2O_3 , Ni/NiO y Co/CoO bajo la atmósfera reductora del reformador. Otros tres óxidos binarios: LaCrO_3 , LaFeO_3 , y LaMnO_3 , fueron estructuralmente estables pero significativamente menos activos que las perovskitas LaNiO_3 y LaCoO_3 . Estos investigadores, realizaron sustituciones parciales en la posición “B” para obtener las siguientes estructuras; $\text{La}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al})_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$. Esta nueva serie mostró altos rendimientos hacia la producción de H_2 , altas selectividades a CO_x y altas conversiones (entre 90-100%), la menos activa fue la sustituida por los cationes de aluminio Al. Se encontró que el sólido que contenía La, Cr y Ni era el más activos y más resistentes a la formación de carbón como comparado con los sólidos que contenían otras tierras raras (Er y Gd) mas no La. La explicación de este efecto se debe a que el Lantano es más básico que las otras tierras raras y por los tanto promueve la gasificación de carbón.

2.12.2. - Precursores catalítico tipo óxido hidrotalcitas

2.12.2.1. En el reformado seco de metano.

C. **Mirodatos y col. [91]**, reportaron el reformado de hidrocarburos livianos sobre dos tipos de catalizadores de Ni preparados por métodos diferentes, un catalizador de referencia Ni/SiO₂ sintetizado por impregnación y el precursor Ni/Mg(Al)O sintetizado por el método de co-precipitación como un sólido tipo hidrotalcita. Ambos fueron probados en la reformación seca de metano y propano. En la reformación seca del metano sobre el catalizador de referencia Ni/SiO₂, se observó una rápida desactivación en los primeros minutos de reacción seguida de un lento y lineal decrecimiento de la actividad. Para el sólido precursor tipo hidrotalcita, se observó una alta estabilidad y conversiones de 30% aproximadamente. Para la reformado seco de propano se observó que la conversión fue mucho más baja que en la reformación seca de metano (10% frente 30%). Con el catalizador de referencia Ni/SiO₂ se observa de nuevo desactivación inicial seguida de una conversión baja pero estable. En caso del sólido Ni/Mg(Al)O, la conversión permanece estable en toda la corrida catalítica. La desactivación del sólido de referencia al inicio de la reacción se atribuyó a la formación de nanotubos de carbono. Para el sistema basado en la hidrotalcita, estos autores señalan una fuerte interacción metal-soporte que mantienen a las partículas de Ni con mayor fuerza sobre la superficie del soporte evitando la formación de nanotubos de carbono quedando así las partículas Ni más accesibles para reaccionar con los gases de reacción.

Rafael Molina y col. [92]. Prepararon una mezcla de óxido Ni/Mg/Al/Ce por descomposición térmica de un compuesto tipo hidrotalcita obtenida por el método de co-precipitación a pH constante. A través de los patrones de DRX se demostró que cuando se sustituye el aluminio parcialmente por el cerio, los sólidos sintetizados no son totalmente cristalinos en comparación con la hidrotalcita original de Al, Ni y Mg. Los difractogramas de los óxidos que contenían cerio estaban compuestos de dos tipos de fase cristalina, NiO-MgO y CeO₂ (Fluorita), por otro lado, no se detectaron señales correspondientes a la Al₂O₃ sugiriendo que el aluminio formaba parte de la red cristalina de la fase NiO-MgO mediante una sustitución isomorfa del Al³⁺ por Mg²⁺ en el precursor de la hidrotalcita. La serie de sólidos que contenían Ce³⁺ presentaron mayores

actividades en la reformación seca que los sólidos que no lo contenían, evidenciando el efecto promotor del cerio sobre la actividad catalítica.

Pacheco y col. [79]. Estudiaron el comportamiento y la tendencia a la formación de carbón de dos tipos de catalizadores de níquel en la reacción de reformado de metano con vapor. Un primer tipo donde se utilizó como precursores sólidos tipo hidrotalcitas y otro donde el precursor era una solución sólida Ni-MgO. Estos fueron preparados por el método de co-precipitación. En el caso de las hidrotalcitas sintetizaron una serie con contenido variable de níquel, manteniendo constante las relaciones atómicas de la hidrotalcita ($Al/Mg=0.25$); mientras que en el caso de la solución sólida de Ni-MgO se preparó un solo catalizador cuyo contenido de níquel era comparable al del sólido de la serie tipo hidrotalcita con menor contenido metálico. Los catalizadores de la serie tipo hidrotalcita fueron los más activos en la reacción de reformado, de estos el que presentó mayor actividad fue el de mayor contenido de níquel (HT-Ni50), observándose una relación directa entre la actividad y el contenido de níquel, es decir, a mayor contenido de níquel mayor actividad catalítica. El catalizador proveniente de la solución sólida Ni-MgO, resultó ser mucho menos activo que el resto de los catalizadores.

A.Tsyganok y col. [93] Combinaron la oxidación parcial y el reformado seco de metano (PO-DRM), utilizando catalizadores de Ru, Rh y Pt soportados sobre mezclas de óxidos de Mg-Al, los cuales fueron preparados a partir de precursores tipo hidrotalcitas. Obtuvieron como resultado que el catalizador con rutenio mostró la mejor actividad catalítica de los tres metales que fueron sometidos a prueba mientras que la actividad más baja la presentó el platino. Por otra parte, se pudo evidenciar que la reducción de los óxidos de metales nobles a la fase metálica ocurre a temperaturas bajas debido a que los catalizadores se aproximan a su máxima actividad al inicio de la reacción.

2.12.2.2. En Reformación auto-térmica de HC (ATR)

K. Takehira y col. [94], usaron catalizadores de Ni y Mg sintetizados como compuestos tipo hidrotalcitas por el método de co-precipitación y los probaron en la reacción autotérmica de oxidación parcial de metano a gas de síntesis. Variando la cantidad de Ni y Mg, estos autores obtuvieron las conversiones más altas con el catalizador $Ni_{0.5}/Mg_{2.5}Al$ incluso a altas velocidades

espaciales y comparadas a las obtenidas empleando el mismo catalizador pero sintetizado por el método de impregnación. El buen comportamiento del catalizador $\text{Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}\text{Al}$ con respecto a los otros utilizados puede deberse a la mezclas de óxidos formadas por descomposición después de la etapa de calcinación. También pudieron determinar que las especies de Ni presentes en el catalizador sintetizado por el método de co-precipitación eran estables incluso en presencia de oxígeno, mientras que el sintetizado por el método de impregnación perdía su actividad rápidamente debido a la oxidación de las partículas de níquel.

F. Melo y col. [95]. Obtuvieron mezclas de óxidos por descomposición térmica de un sólido tipo hidrotalcita y las estudiaron en el reformado de hidrocarburos con vapor de agua para la producción de hidrógeno. Diferentes elementos se introdujeron en la estructura de los sólidos para ver la influencia de estos en la configuración electrónica del metal, la reducibilidad, tamaño de partículas, dispersión y en el área de los catalizadores desarrollados. El catalizador base contenía Ni, Mg y Al y fueron sustituidos por diferentes elementos. El Ni fue sustituido por otros metales activos para este proceso tales como: Co, Cu, Pd ó Ru; el Mg fue sustituido por Mn, Zn, Ca o Li; y el Al por Fe, Cr, La ó Ce. La muestra NiMgAl fue la más activa y también la más resistente a la formación de carbón con la excepción de PdMgAl y RuMgAl que no disuelven el carbón, también ellos presentan menor contenido de carbón después de la reacción. Cuando se hicieron las sustituciones total de Mg por Mn, Zn, Ca y Li, la muestra NiLiAl fue la más activa en el proceso de reformación de la nafta y la más resistente a la formación de carbón, a pesar de de presentar una área menor que la del NiMgAL y NiZnAl. La presencia de Li en la mezcla de óxidos hace que este sea más básico que la mezcla de óxidos de Mg, lo cual está asociado con un carácter más electropositivo del Li con respecto al Mg, originando centros básicos (especies O^{2-}) con una carga de densidad negativa mayor que la del óxido de magnesio y por lo tanto más fuerte. Es así, que el área específica y la alta área metálica específica no son suficientes para obtener una buena actividad, quedando demostrado que la composición del entorno al níquel también influye en la actividad catalítica. El Al del material base NiAlMg se remplazó por Cr, Fe, La y Ce para estudiar la actividad intrínseca del Ni en el proceso de reformado de la nafta. En este grupo, el sólido NiAlMg fue más activo en todo el intervalo de temperatura estudiada. Las muestras NiMgLa y NiMgCr presentaron un comportamiento catalítico similar pero con una

actividad por área activa del Ni mayor a la de NiMgAl, mientras las muestras NiMgFe y NiMgCe fueron la más resistente a la formación de carbón a pesar de ser menos activos en el proceso estudiado.

3.- Técnicas físico-químicas de caracterización

En este apartado se describen las diferentes técnicas fisicoquímicas de caracterización empleada para estudiar los cambios sufridos por los catalizadores durante su pretratamiento y después de reacción y tratar de conectar estos cambios con su comportamiento catalítico. Las técnicas empleadas fueron las siguientes: análisis químico por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES), difracción de rayos X (DRX), área superficial (BET), reducción a temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

3.1.- Análisis químico por espectroscopia de absorción atómica [96]

La cuantificación del contenido real de los metales presentes en los sólidos sintetizados fue realizada mediante la técnica de Absorción Atómica. La Espectroscopia de Absorción Atómica (A.A) es una técnica de análisis instrumental capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico. Esta técnica consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular.

En Absorción Atómica se mide la luz absorbida por los átomos en estado fundamental necesaria para que pasen a un estado excitado. En la emisión, la intensidad de emisión de una línea de espectro, debida a la transición de un electrón de un estado excitado a un estado fundamental de energía cero, es proporcional al número de átomos existentes en el estado fundamental.

El principio en el cual se basa esta técnica, es en el fenómeno descrito por la ecuación de Planck:

$$A^* \leftrightarrow A_0 + h\nu + h\nu + \quad (55)$$

donde, h es la constante de Planck y $\nu_1, \nu_2, \dots$ son 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 ($\nu_1, \nu_2, \dots$) para cada uno de los diferentes elementos. Las muestras para análisis deben estar perfectamente disgregadas en una disolución líquida para luego ser convertidas en aerosol por un sistema de nebulización. Las medidas se pueden realizar tanto en emisión como en absorción atómica, utilizando una llama como celda de adsorción. En el caso de Emisión la llama tiene un doble propósito: convierte la muestra (ya en aerosol) en vapor atómico y luego llevar térmicamente a los átomos a su estado excitado. Cuando estos átomos llegan a su estado base, emiten energía (luz) la cual es detectada por el instrumento. La intensidad de la luz, tanto emitida como absorbida, está directamente relacionada con la concentración de los elementos en solución. En Absorción atómica, la única función de la llama es convertir la muestra que se encuentra como aerosol en vapor atómico, el cual puede absorber luz de una fuente de luz primaria característica del elemento en estudio. Como fuente de emisión se emplea una fuente de cátodo hueco de la misma naturaleza del átomo a estudiar, la cual emite radiación que es absorbida por los átomos en estado fundamental, en una cuantía proporcional a la concentración del elemento a analizar en la celda de absorción (llama).

La relación entre la luz incidente (I_0) y la emergente (I) a la salida del medio absorbente, y la concentración C del elemento a medir, está dada por la Ley de Lambert y Beer.

$$\text{Log } I_0/I = K.L.C \quad (56)$$

donde K es una constante que depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza del material a medir, L representa el camino óptico (en cm) y C la concentración (en g/l). No se conocen desviaciones a esta ley cuando se aplica a materiales completamente homogéneos y a bajas concentraciones, pero aparecen variaciones cuando no es así. Para tomar en cuenta estos parámetros se traza una curva de calibración, representando gráficamente $\text{Log } I_0/I$ vs C .

Las medidas pueden ser realizadas por absorción ó emisión atómica, con el fin de determinar la composición química de los catalizadores sintetizados. Los análisis elementales se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias UCV y en los laboratorios del Instituto de Ciencias de la Tierra, UCV. Los modelos de los equipos

empleados fueron los siguientes: Espectrómetro de absorción atómica marca GBC, modelo AVANTA, utilizando un detector de tubo fotomultiplicador.

3.2.- Difracción de rayos X (DRX) [97]

Esta técnica proporciona de manera detallada y precisa información acerca de la naturaleza y posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. Con este estudio, se determinaron las fases presentes en los catalizadores, el grado de pureza y cristalinidad de los mismos así como el tamaño de partícula de la fase activa del precursor catalítico.

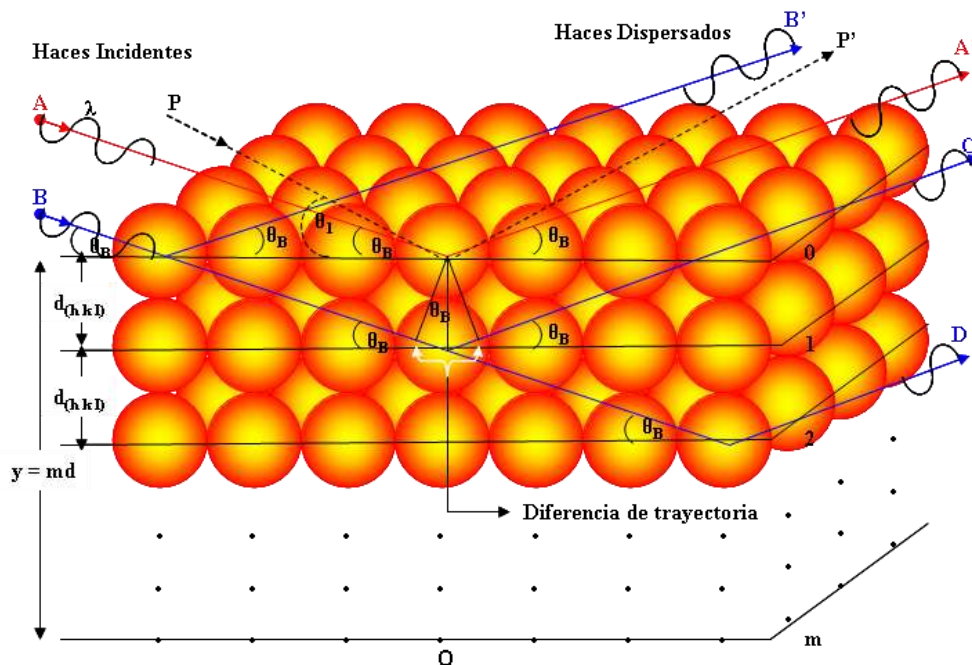


Figura 30. Difracción de rayos X sobre un cristal con $m + 1$ planos atómicos [97].

La difracción de rayos X en muestras bajo la forma de polvos se utiliza comúnmente para la identificación de un material cristalino ya que cada estructura cristalina genera un patrón único “huella digital” del ordenamiento espacial atómico (**Figura 30**). Los rayos X son radiaciones

electromagnéticas con longitudes de onda del orden de los ángstrom, los cuales se difractan al atravesar una red cristalina de dimensión y con $m + 1$ planos atómicos, separados por una distancia $d_{(hkl)}$ (Figura 30).

Cuando un rayo X de longitud de onda (λ) alcanza la superficie del cristal a cualquier ángulo θ (A, B o P), una parte de la radiación es dispersada por la capa o planos de átomos de la superficie (A', B', P'). La otra parte de la radiación penetra en la segunda capa de átomos y se dispersa otra fracción (B – C). La parte de radiación no dispersada pasa a la tercera capa y vuelve a dispersar otra fracción (B – D) y así sucesivamente (Figura 30). El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros espaciados por una distancia $d_{(hkl)}$ del cristal es la difracción del haz.

Para que dos rayos incidentes sobre la superficie metálica con un ángulo θ_B originen una interferencia constructiva, es necesario que la diferencia de trayectoria óptica entre estos dos rayos A y B (Figura 30) sea múltiplo de la longitud de onda, de manera, que la condición de interferencia constructiva viene dada por la Ley de Bragg (ec. 57), para los demás ángulos como el que forma el haz incidente P – P' con θ_1 tiene lugar interferencia destructiva [98].

$$\eta\lambda = 2d_{(hkl)}\text{Sen}\theta_B \quad (57)$$

Donde: η es un número entero, λ es la longitud de onda en nanómetros, $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar o distancia entre dos planos reticulares; depende del conjunto de planos h , k , l conocidos como índices de Miller [99], θ_B es el ángulo de incidencia del haz llamado ángulo de Bragg. Cuando el ángulo de reflexión alcanza un valor donde ocurre interferencia constructiva (Ley de Bragg) se produce una señal fuerte que es registrada por el detector como un pico en el espectro o difractograma de intensidad vs 2θ .

El patrón de difracción también se utiliza para extraer aspectos relevantes del material cristalino, como se indica a continuación:

- ✓ De la posición de las señales o “picos” (valores de 2θ) se puede extraer los valores de las dimensiones de la celda unitaria.
- ✓ De las reflexiones sistemáticamente ausentes se puede tener información de la simetría del material.
- ✓ Del “background” o fondo del patrón se puede obtener información de la presencia o ausencia de material amorfo.
- ✓ Las intensidades de los picos dan información concerniente a la estructura.

Las muestras para DRX se preparan a través del método de la cámara de polvo, que consiste en triturar finamente el sólido (50-100 mg) sobre un mortero para garantizar un tamaño homogéneo y abundante del grano y luego se coloca en el porta muestra para ser irradiado por rayos X ($K\alpha$ del Cu). La pulverización de la muestra tiene la finalidad de formar todos los planos de simetría o de reflexión del cristal por medio de las diferentes orientaciones del cristal en el espacio, los cuales mejoran la relación señal/ruido cuando se exponen a los rayos X, ya que aumenta la sensibilidad de cada señal.

Cada material cristalino se diferencia de otros materiales ya que posee un patrón de difracción de rayos X característico, esta “huella digital” es la que se utiliza para su identificación. Para realizar esta identificación, se requiere de la comparación del patrón de la muestra problema con otros patrones de referencias. Estos patrones conocidos como fichas PDF (Powder Diffraction File) son distribuidos por la Organización Internacional Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS). Los patrones en este trabajo se determinaron utilizando la base de datos PDF2 Data Base 97. La técnica de difracción de rayos-X de polvos cristalinos será usada también para determinar el tamaño promedio de las partículas de NiO. Este tamaño promedio de partícula será calculado usando la ecuación de Scherrer.

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (58)$$

Donde d es el diámetro medio de las partículas del cristal, k la constante de Scherrer cuyo valor es 0,90, λ es la longitud de onda que depende de la fuente que se emplee y B es el ancho del pico más intenso a media altura.

3.3.- Área Superficial Específica (BET)

La textura de un sólido indica la morfología interna de las partículas que lo componen: la existencia de lagunas, poros o cavidades; mientras que su estructura muestra la naturaleza y el arreglo de los átomos que constituyen, las fases presentes (fase amorfa o cristalina, defectos de red) [100].

La textura de un sólido está definida por:

- ✓ *Su superficie específica*: Se puede decir que es la superficie accesible, referida por unidad de masa, generalmente m^2/g .
- ✓ *Volumen poroso total*: es el volumen poroso accesible, referido por unidad de masa, habitualmente cm^3/g .
- ✓ *Forma de los poros*: los cuales pueden ser de diferentes tipos: cilíndricos, esféricos, en forma de rendijas o en forma de botella.
- ✓ *Distribución de radios de poros*: se refiere a la repartición de la superficie específica y del volumen poroso en función del radio de poros, ésta se expresa generalmente en $\text{m}^2/\text{g} \cdot \text{\AA}$ o en $\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{\AA}$.

Todas estas características son posibles de determinar a partir de las isothermas de adsorción y desorción de Nitrógeno sobre la superficie del sólido a estudiar. El conocimiento de estas propiedades es particularmente importante en catálisis heterogénea porque la actividad catalítica depende principalmente de la superficie activa disponible, y el número, forma y dimensiones de los poros, los cuales determinan la accesibilidad de los reactivos a la superficie, la selectividad, el envenenamiento del catalizador, la estabilidad del mismo, así como también los fenómenos de transferencia de masa y calor en el transcurso de la reacción.

3.3.1.- La Teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [101]

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller proponen una teoría de la adsorción física basada en las siguientes hipótesis [100, 101]:

- 1.- La adsorción es localizada sobre sitios bien definidos, cada uno de los cuales admite una sola molécula adsorbida, todos los sitios por lo tanto poseen la misma energía (superficie inhomogénea) y las moléculas adsorbidas no interactúan entre ellas.
- 2.- La adsorción se efectúa en multicapas, las moléculas adsorbidas en la primera capa sirven de sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente.
- 3.- Existe un equilibrio permanente entre el número de moléculas que son adsorbidas en la superficie y el número de moléculas que se desorben. La desorción es un proceso activo donde la energía de activación es E_1 para la primera capa adsorbida y E_L para las capas siguientes. E_1 es el calor diferencial de adsorción de las moléculas en la superficie del sólido y E_L es el calor latente de licuefacción del vapor a la temperatura considerada.

3.3.3.- Ecuación de BET

Para un gas dado adsorbido sobre un sólido dado a una temperatura fija, el volumen adsorbido no depende más que de la presión de equilibrio P . Si el gas se encuentra a una temperatura inferior de su temperatura crítica, se puede decir que el adsorbato es un vapor y se puede escribir:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T, gas, sólido} \quad (59)$$

El tratamiento matemático que esta hipótesis permite hacer con la relación (1) es de la forma siguiente, si el número de capas adsorbidas es muy grande:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + \frac{(C-1)P}{P_0} \right]} \quad (60)$$

Esta expresión, conocida como ecuación BET, es utilizada en la práctica bajo la forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (61)$$

Dónde:

V es el volumen de vapor adsorbido por 1 g de sólido a una presión P.

P₀ es la presión de vapor de saturación a la temperatura del ensayo.

V_m es el volumen de vapor necesario para recubrir enteramente la superficie del sólido en una capa molecular de adsorbato y se expresa en cm³/g de adsorbato.

C es una constante característica del sistema gas-sólido estudiado. La constante C está ligada al calor diferencial de adsorción, E₁ y al calor latente de licuefacción del adsorbato E_L, por la relación siguiente:

$$C = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad (62)$$

R es la constante de los gases perfectos y T es la temperatura absoluta.

Cuando se introducen los valores adecuados de C y V_m en la ecuación BET (61) se encuentran los seis tipos de isothermas representadas en la **Figura 31**. Sin embargo, la concordancia entre las isothermas teóricas y experimentales es generalmente limitada a un cierto dominio de presión. Esta situación resulta del hecho de que el modelo por Brunauer, Emmett y Teller, no toma en cuenta la heterogeneidad de la superficie del sólido que se manifiesta por débiles valores de presión, ni con las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas que modifican la isoterma

cuando la presión alcanza un valor suficiente para que esto ocurra. Es por esto que la ecuación BET es generalmente aplicable a presiones relativas P/P_0 comprendidas entre 0,05 y 0,35.

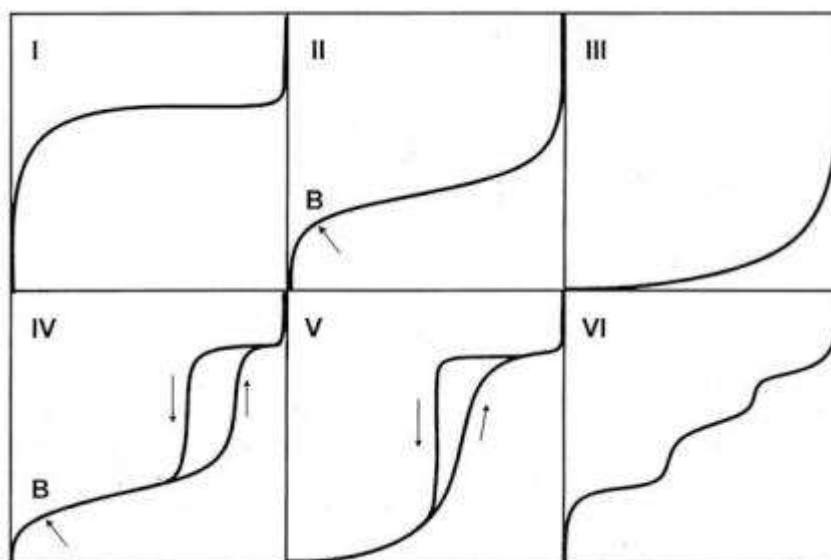


Figura 31: Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC

Al graficar los valores del primer miembro de la relación (61) en función de P/P_0 en el rango de presiones 0,05 y 0,35, se obtiene una recta donde la pendiente α y la ordenada al origen β , permiten determinar los valores de las constantes V_m y C por las relaciones:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (63)$$

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (64)$$

El valor C permite calcular, por medio de la relación (62) el calor de adsorción, E_1 , del vapor sobre el sólido examinado. Este valor de E_1 es bastante aproximado, sin embargo, es indicativo de la intensidad de las interacciones entre el sólido y el vapor. El valor V_m permite calcular la superficie específica del sólido estudiado. En efecto, como V_m es el volumen de vapor necesario para recubrir la superficie de un gramo de sólido con una capa monomolecular, la superficie

especifica S_{BET} del sólido, es igual a la superficie ocupada por una molécula de vapor σ , multiplicada por el número de moléculas contenidas en V_m . De acuerdo con esto:

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m \cdot N}{W_m} \quad (65)$$

Donde N es el Número de Avogadro ($6,025 \times 10^{23}$ moléculas/mol) y W_m es el volumen ocupado por una molécula de vapor ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Si la S_{BET} es expresada en m^2/g , σ en $\text{\AA}^2$ y V_m en cm^3/g la relación (65) cuando reemplazamos N y W_m por sus valores, quedará como:

$$S_{BET} = 0,269 \cdot \sigma \cdot V_m \quad (66)$$

El valor σ puede ser calculado a partir de la masa molecular y de la masa específica del vapor condensado. Para el N_2 a 77 K, el valor de σ es de $16,2 \text{ \AA}^2$ y en consecuencia en este caso se puede escribir:

$$S_{BET} = 4,37 \cdot V_m \quad (67)$$

Para otros vapores, existen tablas que dan las superficies moleculares σ a diferentes temperaturas.

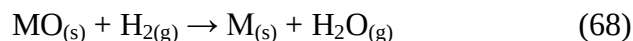
En este trabajo de tesis, las medidas correspondientes al área superficial se llevaron a cabo en un equipo marca Micromeritics, modelo tristar 3000, por el método multipunto, utilizando para ello nitrógeno de alta pureza como gas adsorbente a la temperatura de este en su forma líquida. Las muestras para análisis ($\sim 100 \text{ mg}$) se sometieron a un proceso de pre-tratamiento por 2 horas bajo flujo de nitrógeno a una temperatura de 300°C con la finalidad de eliminar el agua adsorbida.

3.4.- Reducción a temperatura programada (RTP)

Las medidas de reducción a temperatura programada (RTP) proveen información acerca de la reducibilidad de las especies activas presentes en los catalizadores. También son útiles para seleccionar las condiciones de reducción bajo las cuales se deben tratar los precursores catalíticos antes de la reacción. La técnica será también de gran utilidad para reconocer la presencia de diferentes fases precursoras, su estado de oxidación e interacción con el soporte.

La técnica de RTP es muy versátil para la caracterización de una amplia variedad de óxidos y precursores catalíticos [102], ésta permite estudiar la reducción de fases oxidadas monitoreando el consumo de hidrógeno (u otro gas reductor) o del agua producida en función de la temperatura. De esta manera, se obtiene un patrón de reducción o “huella digital” del material sólido a las condiciones experimentales seleccionadas [103].

La técnica de RTP consiste en exponer la muestra sólida a una rampa de temperatura lineal bajo atmósfera reductora constituida generalmente por H_2 diluido en un gas inerte como el Ar, donde la velocidad de red. El proceso de reducción metálica se puede describir como:



La representación gráfica del consumo de H_2 en función de la temperatura, definido como perfil de reducción de la muestra, depende de numerosos factores entre los cuales destacan:

1. *La velocidad de calentamiento*: Al aumentar la rampa de calentamiento se produce un cambio en el perfil de reducción, en el cual ocurre un desplazamiento de los máximos o picos de reducción hacia temperaturas más altas, disminuyendo la resolución del perfil. Dado que, a una temperatura determinada el gas reductor requiere de un tiempo de residencia para reaccionar con el óxido y como la temperatura está aumentando rápidamente, entonces disminuye el tiempo de residencia produciendo pequeñas cantidades de sólido reducido a esa determinada temperatura, el

efecto total es que el proceso de reducción se completa a temperaturas superiores de la real y la medición se hace incierta.

Por otra parte, el aumento rápido de la rampa de calentamiento también favorece el fenómeno de sinterización, confiriéndole mayor resistencia al sólido lo que se traduce en temperaturas más altas durante el proceso de reducción.

2. *Concentración del gas reactivo*: un aumento de la concentración de H_2 conlleva a un desplazamiento de la temperatura máxima o picos de reducción hacia valores más pequeños y viceversa. El aumento de la concentración de gas reductor satura la superficie y los diferentes tipos de poros que presenta el óxido, favoreciendo la reacción directa de la ecuación 67 (principio de Le Chatelier) haciendo que la reducción total ocurra más rápido.

3. *Flujo total de gas de entrada*: el aumento del flujo total desplazará los máximos de reducción a temperaturas más altas, ya que disminuye el tiempo de residencia del gas reductor sobre el sólido, como se discutió anteriormente.

Los análisis de reducción a temperatura programada en este trabajo, se llevaron a cabo en un equipo Termo-Quest de CE Instruments, modelo TPD/R/O 1100. Alrededor de 50 mg de muestra calcinada se cargaron en el reactor de cuarzo. Los RTP se realizaron usando 8 % de hidrógeno en argón bajo un flujo de 20 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Todas las muestras se trataron de la misma manera.

3.5.- Análisis termogravimétrico (TGA) [103]

Los análisis termogravimétricos (ATG) se registraron en forma continua bajo atmósfera de aire. Se determinó la variación en la masa de una muestra a medida que se aumenta la temperatura en forma lineal desde temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200 °C, obteniéndose una gráfica en función de la temperatura (un termograma) el cual proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa.

La TG (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa de temperatura permite colocar diferentes condiciones como por ejemplo, mantener la temperatura constante (isotérmico), calentamiento a velocidad constante (el más habitual junto al isoterma), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más utilizados son N_2 , aire, Ar, CO_2 , H_2 , Cl_2 , y SO_2 . Una característica fundamental de esta técnica es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc., mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, reducciones, oxidaciones, etc.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de una gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se representa el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. En este caso las unidades elegidas han sido % y T en $^{\circ}C$. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde si se conoce.

3.6.- Análisis térmico diferencial (DTA) [103]

En los análisis térmico diferencial (DTA) se registran los calores absorbidos o desprendidos por el sistema químico midiendo la diferencia de temperatura entre el sistema y un compuesto inerte de referencia (a menudo alúmina, carburo de silicio, o perlas de vidrio) a medida que las temperaturas de ambos aumentan a velocidad constante.

En un termograma diferencial se pueden apreciar máximos y mínimos. Los que aparecen por encima de cero en la escala de las ordenadas, son consecuencias de procesos exotérmicos

(liberación de energía) mientras que aquellos que se encuentran por debajo de cero, corresponden a procesos endotérmicos (absorción de energía). Estos cambios pueden ser el resultado de fenómenos tanto físicos como químicos.

Los análisis térmico diferencial se llevaron a cabo en este trabajo en un equipo marca TGA-DTA V1.1BTA Instruments, modelo 2100. Las condiciones de análisis que se usaron son las siguientes: atmósfera de aire, H_2 y N_2 , según el tipo de muestra que se va a analizar, con una velocidad de flujo de 100 ml/min, rampa de calentamiento de 10 °C/min, temperatura máxima de 1000 °C, con un peso de muestra variable dependiendo del sólido. Esta técnica se utilizó con un doble propósito: determinar las condiciones de pre-tratamiento de los precursores catalíticos y la determinación del carbón formado.

3.6.1- Análisis del carbón formado mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis de la cantidad de carbón depositado en el catalizador, se calculó acoplando dos mediciones de ATG. Para ambas mediciones se asumió 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 CO_2 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 en principio, un sólido equivalente al catalizador calcinado, donde la variación de peso corresponderá a la ganancia de peso proveniente del proceso de oxidación.

Cantidad de carbón

$$C = \frac{(1 - DR/R)}{DR/R} \quad (69)$$

Donde;

$$R = \frac{W_{cat.red.final}}{W_{cat.red.inicial}} \quad (70) \quad DR = \frac{W_{cat.reac.final}}{W_{cat.reac.inicial}} \quad (71)$$

$W_{cat.red.final}$ = Peso de catalizador reducido al final del ATG

$W_{cat.red.inicial}$ = Peso del catalizador reducido al inicio del ATG

$W_{cat.reac.final}$ = Peso del catalizador después de reacción al final del ATG

$W_{cat.reac.inicial}$ = Peso del catalizador después de reacción al inicio del ATG

3.7.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Este procedimiento analítico también se conoce popularmente como ESCA o espectroscopia electrónica para análisis químico. La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra, provoca por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones (Fig. 32a) con una energía de ligadura:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (72)$$

Dónde:

$h\nu$: es la energía de los fotones

E_K : la energía cinética del fotoelectrón producido

W : la función de trabajo del espectrómetro

E_B : la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) (Figura 32.b) [105].

La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de alcanzar eventualmente el detector y de poder medirse. La mayor parte de las determinaciones de XPS de muestras sólidas generan información útil solo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material.

La utilidad de la técnica de XPS es el resultado de los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de ligadura de los electrones de niveles internos de los átomos.

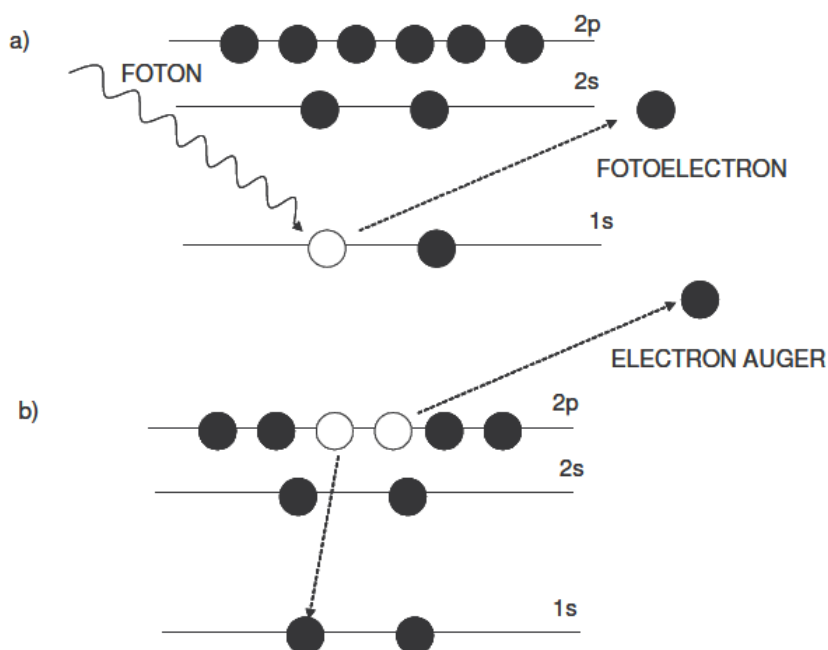


Figura 32. Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.

Las energías de ligaduras de los elementos internos se ven afectadas por los electrones de valencia y consecuentemente, por el entorno químicos del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de la carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no solo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de energía de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Desde este punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no solo a la sección eficaz fotoelectrónica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento que están presentes en la muestra.

En este trabajo de tesis, los estudios de XPS se realizaron en las instalaciones de INTEVEP-PDVSA utilizando un instrumento Specs – Leybold dotado con un analizador Phoibos 150. Los análisis se llevaron a cabo empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 240 watts. La línea C1s (284,6eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de ligadura (BE) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga. La concentración atómica superficial en cada una de las muestras analizadas se calculó con una serie de factores de sensibilidad, suponiendo una distribución homogénea de los elementos (Leon y Carrasa, 1989). Se utilizó el software CASAXPS para la manipulación de los datos.

3.8.- Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica se fundamenta en las vibraciones que

modulan el momento dipolar en las moléculas. Para cada grupo de átomos, un espectro de infrarrojo muestra bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen. Esta técnica permite obtener los espectros de absorción, emisión, y reflexión de la región de infrarrojo, los cuales son el resultado de un cambio neto en el momento bipolar de una molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación.

En este trabajo, los análisis de IR se realizaron en un espectrómetro Termo Nicolet modelo FT-IR 470 de doble haz, con barridos de longitud de ondas desde los 4000 cm^{-1} hasta los 400 cm^{-1} , usando pastillas de KBr con una relación aproximada de peso de muestra/ KBr de 1:3.

3.9.- Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se caracteriza porque el haz de electrones incidentes atraviesa el espécimen, de manera que la muestra debe ser lo más fina posible. El microscopio electrónico de transmisión (MET) examina cada vez una gran parte de la muestra y suministra imágenes en un plano (a escala de nanómetros y/o ángstrom). Esta técnica permite estudiar el tamaño de los cristales, dispersión de una fase en otra; se puede visualizar los fenómenos de sinterización o redispersión en catalizadores soportados, imágenes de red; permite observar arreglos de planos cristalográficos e intercrecimientos cristalinos, porosidad; meso y microporos y si el microscopio se acopla a un difractómetro de electrones se puede determinar el tipo de celda unitaria, los parámetros de red y tipo de estructura de los materiales cristalinos.

El microscopio electrónico de barrido permite observar la morfología de una muestra, utilizando los electrones secundarios producidos por la colisión inelástica de un electrón del haz incidente con un electrón del átomo de la muestra [106]. Durante esta colisión ocurre cierta transferencia de energía desde el electrón acelerado hacia el electrón del átomo creando un electrón “excitado”, esta energía adicional favorece su salida (generalmente de la capa K) hacia capas superiores, sufriendo colisiones elásticas e inelásticas hasta alcanzar la superficie, de donde puede escapar si tiene energía suficiente. Los electrones que logran escapar poseen una energía cinética muy

pequeña (~ 5 eV) y son llamados electrones secundarios, su baja energía los ubica en átomos muy cercanos a la superficie para que puedan escapar y formar la imagen en el MEB.

Su funcionamiento se basa en explorar punto por punto la superficie de la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. En este sentido, los electrones secundarios formados por la interacción haz incidente – espécimen, son recogidos y contados por un detector situado cerca del espécimen. Cada punto leído sobre el espécimen corresponde a un píxel en un monitor y mientras mayor sea el número de electrones contados por el detector, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la superficie de la muestra se presenta toda la imagen tridimensional en el monitor amplificada unas 100.000 veces o más. La propiedad más importante de este microscopio es su gran profundidad de campo, considerada como la distancia que permite observar en foco los componentes de la muestra contenida en dicha distancia.

Las imágenes obtenidas para algunos sólidos en este trabajo de tesis, se realizaron en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Una vez reducidos y sometidos al test catalítico, los sólidos se estudiaron por la técnica de microscopía electrónica de transmisión para investigar la dispersión metálica y la deposición de carbón. Inicialmente, se coloca el sólido en una solución de etanol-agua y se dispersa por ultrasonido hasta formar una suspensión, luego se coloca una gota de esta suspensión sobre una rejilla metálica y se deja secar. La rejilla consiste de una malla de cobre de 2 a 3 mm de diámetro cubierta con colodión. La rejilla con la muestra impregnada se colocó sobre el porta muestra y se inserta en la cámara del microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-500 para el análisis respectivo. Las condiciones del equipo fueron: voltaje de aceleración de 20 kV (kilovoltios), densidad de corriente 3.1×10^{-9} amp (amperios) y energía del haz 20 keV (kiloelectronvoltios).

OBJETIVOS

4.- OBJETIVOS

4.1.- Objetivo General

Los catalizadores clásicos empleados en el reformado de hidrocarburos por excelencia son catalizadores donde la fase activa se deposita sobre la superficie de un sólido inorgánico (entre los más usados están SiO_2 y Al_2O_3) que generalmente se sintetizan por el método de impregnación incipiente. Una desventaja de sintetizar precursores por esta vía, es que la fase activa no se distribuye homogéneamente sobre la superficie del soporte dando origen a la formación de aglomerados de las partículas activas. Esto trae como consecuencia la desactivación del catalizador por fenómenos como la sinterización de las partículas metálicas con el aumento de la temperatura, favoreciendo de esta manera la formación de carbón.

El empleo de precursores sólidos másicos ha aumentado considerablemente y han sido objeto de estudio de muchos centros de investigación. Las ventajas de emplear estos óxidos mixtos como precursores catalíticos, es que tanto los metales de la fase activa así como la fase del soporte, forman parte de una estructura o red cristalina que al destruirse mediante un proceso de reducción, la fase metálica activa queda altamente dispersa sobre la superficie de un determinado soporte normalmente un óxido, favoreciendo de esta manera, la actividad catalítica y disminuyendo la formación de carbón.

“El objetivo principal de este trabajo de tesis es sintetizar, caracterizar e investigar la actividad catalítica de sistemas precursores como óxidos mixtos tipo perovskitas, Ruddlesden–Popper e hidrotalcitas a base de Ni, para la producción de gas de síntesis e Hidrógeno.”

4.2.- Objetivos Específicos

Para alcanzar de manera satisfactoria el objetivo principal de este trabajo se planteó una serie de estudios específicos para su consecución, entre los cuales tenemos:

- 1.- Sintetizar óxidos tipos perovskitas a base de Ni promovidos con Niobio de composición $\text{LaNb}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0-1$), $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Nb}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($y=0-1$) por el método de auto-combustión.
2. Sintetizar óxidos tipo estructuras Ruddlesden–Popper de composición $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ y de composición $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_{3n+1}$, ($n=1, 2, 3$) promovidos con Nb, por el método de auto-combustión.
- 3.- Sintetizar un sólido de Ni soportado sobre La_2O_3 para estudiar su comportamiento catalítico y compararlo con los óxidos mixtos sintetizados y con un catalizador comercial actualmente utilizado para el reformado de metano.
- 4.- Sintetizar sólidos tipo hidrotalcitas de formula general $\text{Mg}_{6-x}\text{M}^{2+}_x(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.25$), ($\text{M}^{2+}=\text{Ni}^{2+}$) por el método de co-precipitación a pH constante.
- 5.- Modificar la hidrotalcita MgNiAl con metales nobles tales como: Rh, Ru, Pt para observar el efecto de esta sustitución sobre la reacción de reformado de HC.
- 6.- Caracterizar los catalizadores sintetizados por diferentes métodos espectroscópicos tales como: análisis químico por espectrometría de emisión atómica (ICP-AES), difracción de rayos X (DRX), área superficial (BET), reducción a temperatura programada (TPR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (MET).
- 7.- Todos los sólidos sintetizados se probaron en la reacción de reformado seco de metano y los mejores sólidos para esta reacción se ensayaron en el reformado autotérmico (ATR) de un hidrocarburo líquido, en nuestro caso el n-octano.
- 8- Se estudiaron las condiciones operacionales de temperatura, velocidad espacial, relación $\text{HC}/\text{H}_2\text{O}$ y HC/O_2 para encontrar las mejores condiciones para la reacción de reformado autotérmico

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1- Reactivos empleados

En la **tabla 11** se muestran las especificaciones de los reactivos usados para la síntesis de los sólidos precursores y los gases utilizados en la reacción de reformación seca de metano.

Tabla 11. Reactivos utilizados en la preparación de los precursores catalíticos y los gases utilizados en la reformación seca de metano y reformado autotérmico de n-octano

Reactivos	Pureza (%)	Uso	Fuente
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Reactivo	Merck
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Reactivo	Riedel-de Haën
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Reactivo	Riedel-de Haën
$[\text{NH}_4(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$	-	Reactivo	CBMM*
La_2O_3	99.5	Soporte	J. T. Baker
Arena de mar	Purificada	Soporte	Merck
Glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	99	Acomplejante	Sigma
Aire	-	Calcinación	AGA
Dióxido de carbono	99.998	Reactivo	AGA
Metano	99.9	Reactivo	AGA
Hidrógeno	99.9	Reducción	AGA
Monóxido de carbono	99.8	Producto	AGA
Argón	99.99	Diluyente	AGA

*Compañía brasileira de metalurgia y minería.

5.2.- Preparación de los catalizadores

5.2.1- Preparación de los sólidos tipos perovskitas y estructuras Ruddlesden–Popper [97,107]

En la **figura 33** se presenta esquemáticamente el método de auto combustión empleado para la preparación de los óxidos mixtos tipo perovskitas y estructuras Ruddlesden–Popper.

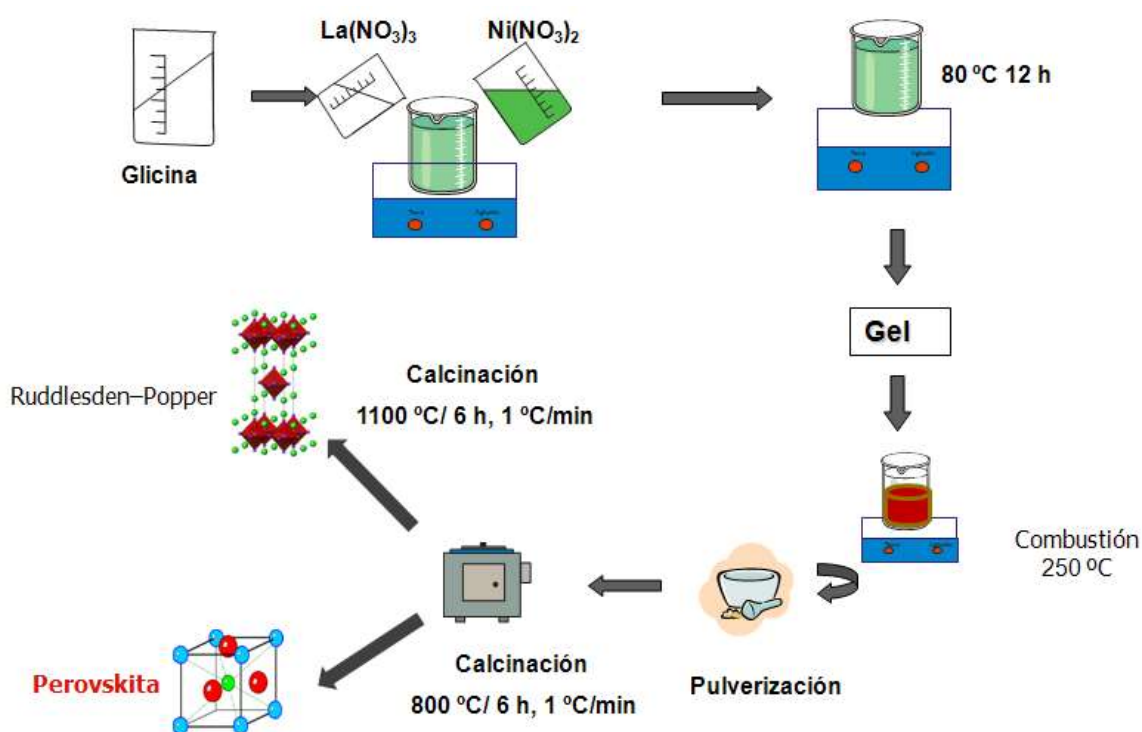


Figura 33. Metodología de síntesis los óxidos mixtos por el método de auto-combustión.

Los sólidos tipos perovskitas y Ruddlesden–Popper se sintetizaron por el proceso de nitrato de glicina o método de auto-combustión. Este método consiste en agregar a la sales de los nitratos metálicos que se encuentran en las proporciones estequiométricas deseadas, una cantidad de glicina tal que cumpla con la relación: $\text{NO}_3/\text{NH}_2=1$.

En nuestro caso, las sales de partida empleadas fueron: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{H}_2\text{O})$.

El procedimiento a seguir es el siguiente: Se mezclan en un beacker las sales de partida junto a la glicina. Luego se somete la mezcla a un calentamiento muy suave sobre una plancha de calentamiento ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) con agitación constante hasta lograr la disolución de los sólidos en su misma agua de ocusión. Se evapora lentamente el agua ($\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) con agitación constante durante toda la noche hasta obtener un gel. Posteriormente, para dar lugar a la reacción exotérmica o de autocombustión que permitirá la formación del polvo precursor, se aumenta la temperatura de calentamiento hasta aproximadamente unos 250°C . Posteriormente, los sólidos se someten a varias etapas de calcinación.

En el caso de los sólidos tipo perovskitas, estos se pre-calcinaron bajo atmósfera de aire (50 mL/min) a razón de 2°C/min hasta 700°C por 12 horas. Posteriormente, para eliminar cualquier contenido de material carbonaceo remanente, los sólidos se calcinaron a 800°C por 1 hora en atmósfera de aire y luego en flujo de oxígeno puro durante otra hora.

En el caso de los precursores tipo Ruddlesden–Popper estos se pre-calcinaron a 750°C por un período de 4 horas bajo atmósfera de aire para eliminar las posibles especies de carbón remanentes. Para obtener la fase tipo Ruddlesden–Popper se aumenta la temperatura entre $1050\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ bajo la misma atmósfera y dependiendo de la estructura que se quiere obtener, el sólido se calcina por diferente periodo de tiempo como se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de síntesis para los precursores tipo Ruddlesden–Popper

n	T ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo total
1	1100	4
2	1050	24
3	1050	48

5.2.2.- Preparación de los sólidos tipo Hidrotalcita [79, 108]

En la **figura 34** se presenta esquemáticamente el método empleado para la preparación de los óxidos mixtos tipo hidrotalcitas.

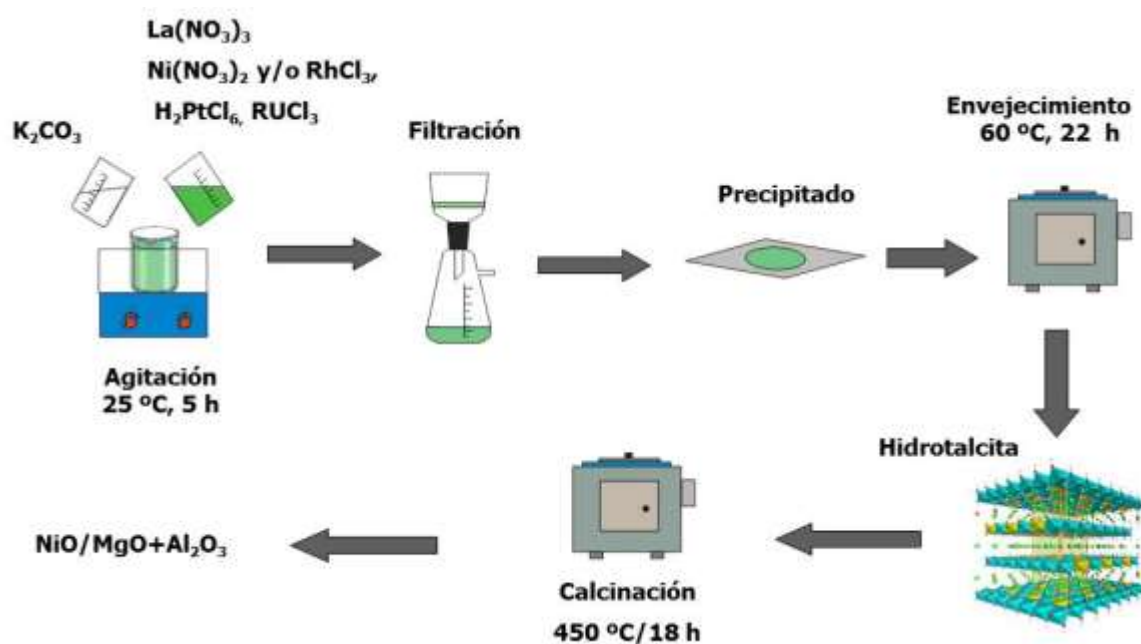


Figura 34. Esquema de co-precipitación con K_2CO_3 para preparación de los óxidos tipos hidrotalcitas

El proceso para la síntesis de los sólidos tipos hidrotalcita se basó en el método de co-precipitación a pH constante reportado por Corma y col.[108] y utilizado en trabajos anteriores en nuestro grupo de investigación del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la UCV. [79]

El método consiste en preparar dos soluciones: una solución acuosa A, la cual contiene nitrato de aluminio $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de magnesio $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, en proporciones que mantienen las relaciones: $(Mg+Ni)/Al=3$ y $Al/(Al+Mg+Ni)=0,25$. La solución B contiene $NaOH$ y K_2CO_3 en tales proporciones que se mantienen las relaciones: $CO_3^{2-}/(Al+Mg+Ni)=0,666$ y $OH/(Al+Mg+Ni)=2,25$.

Las soluciones A y B se agregan en un beaker gota a gota a la misma velocidad (aproximadamente 60 mL/h), alcanzándose un pH final de 13. El gel resultante se deja madurar en una estufa por 22 horas a 80°C. Luego se filtra y se lava con agua destilada hasta que el pH del lavado es de aproximadamente 7. El sólido resultante se seca a 120°C por 12 h, obteniéndose un polvo de color verde esmeralda correspondiente al precursor ($\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). El color del sólido se debe a la posición de los átomos de Ni en la estructura, los cuales forman un octaedro con los grupos hidroxilos, otorgándole dicho color. Finalmente, la mezcla de óxidos $\text{NiO/MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ se obtiene por calcinación de este precursor a 450°C por 18 h en flujo de aire.

5.2.3.- Preparación de sólidos tipo Hidrotalcita Ni-M-Mg-Al. (M= Pt, Ru, Rh)

Tomando como referencia la composición de la hidrotalcita $\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se sustituyó Mg por pequeñas cantidades de los respectivos metales nobles Pt, Ru y Rh, manteniendo las relaciones $\text{Mg} + \text{Ni}/\text{Al} = 3$ y $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg} + \text{Ni} + \text{M}) = 0,25$. La metodología de síntesis es misma descrita para la preparación de la hidrotalcita convencional.

5.3.-Pruebas catalíticas

5.3.1- Sistemas de reacción para las pruebas catalíticas

Los diferentes sólidos precursores sintetizados se probaron en el reformado seco de metano y en el reformado autotérmico de n-octano. Estas pruebas se realizaron en dos etapas: una primera etapa de activación y luego las pruebas catalíticas propiamente dichas.

5.3.2.- Etapa de activación

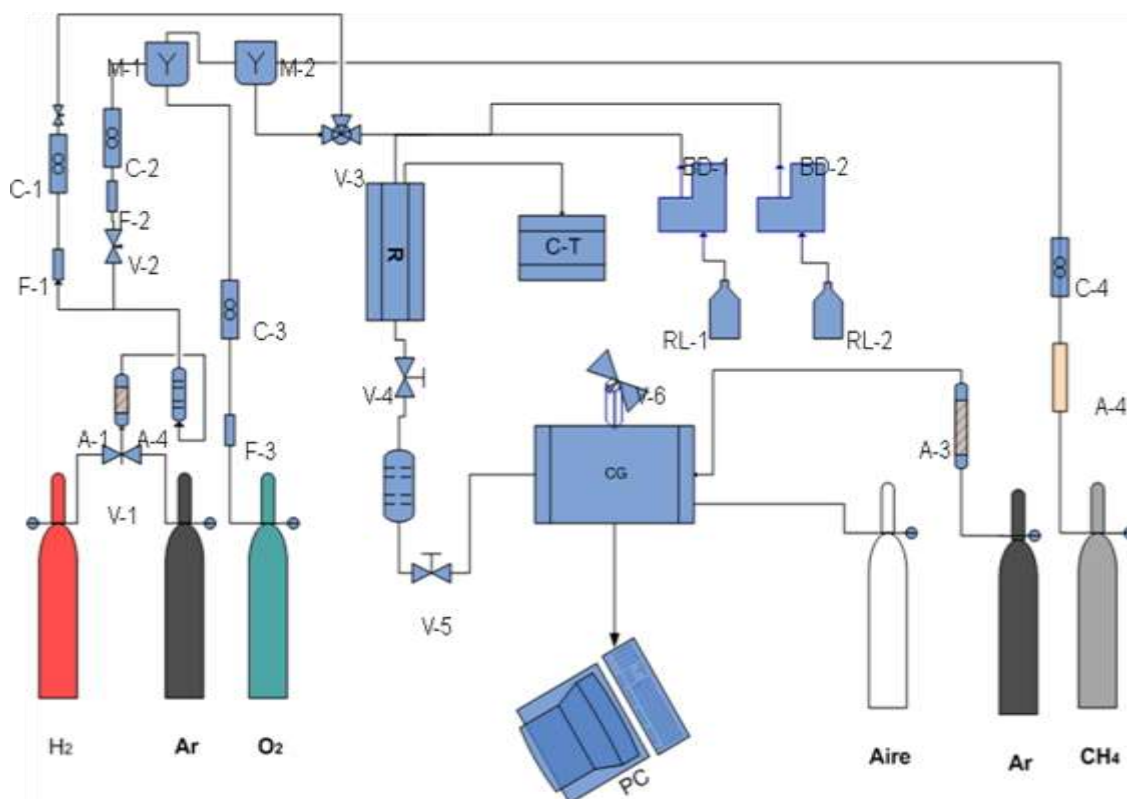
En esta etapa se generan los centros activos del catalizador los cuales están constituidos por las partículas metálicas de níquel y/o metal noble que forman cada sólido precursor.

Esta activación se lleva a cabo dentro de un sistema integral de flujo continuo bajo presión atmosférica, tal como se muestra en la **figura 35**. En esta etapa después de cargar el reactor con el sólido, éste se coloca en la unidad de reacción y se hace pasar una corriente de H_2 de

alta pureza a una velocidad de flujo de 20 mL/min por un tiempo de 5 horas. Luego se incrementa la temperatura del horno donde está ubicado el reactor a 700°C a razón de 4 °C/min. Finalizado el proceso de reducción, la temperatura se baja hasta la temperatura ambiente, aproximadamente a 30°C. Este procedimiento se realizó para el reformado seco de metano y el reformado autotérmico de n-octano.

5.3.3 Unidad de reacción para el reformado seco de metano.

Todos los ensayos catalíticos del reformado seco de metano se llevaron a cabo en una unidad integral de flujo continuo bajo presión atmosférica, tal como se muestra en la figura 35. Esta unidad consta de los cilindros de alimentación con los diferentes gases reactivos cuyo caudal es regulado con controladores de flujo máscicos C1, C2 y C3. Los gases se mezclan en dos mezcladores: en M1 se mezclan inicialmente argón y CO₂ y en M2 se incorpora la mezcla proveniente de M1 con el metano, formando la mezcla de todos los gases reactivos, los cuales van a circular a través del reactor (R) para llevar a cabo la reacción o pasar por el “by pass” hacia el cromatógrafo para medir las áreas iniciales o finales de los gases de reacción. Los mezcladores se utilizan para diluir los gases reactivos (CH₄ y CO₂) disminuyendo de esta manera la probabilidad de explosión del metano. Esta mezcla pasa a través de un reactor de acero de 350 mm de largo x ½ plg de diámetro externo. Antes de comenzar los ensayos catalíticos se procede a purgar el sistema con argón para eliminar dentro del sistema el exceso de hidrógeno remanente del proceso de reducción. Los ensayos catalíticos comienzan incrementando la temperatura desde la ambiente hasta alcanzar la temperatura de reacción. Los productos y reactivos en exceso se analizaron cada hora mediante inyecciones automáticas en línea. Las condiciones de reacción empleadas en el reformado seco de metano se muestran en la **tabla 13**.



A-1,2,3,4	Adsorbentes de gases	M-1,2	Mezcladores
C-1,2,3,4	Controladores de flujo	R	Reactor
V-1,2,3,4,5,6	Válvulas	C-T	Controlador de temperatura
F-1,2,3	Filtros	BD-1,2	Bombas dosificadoras
RL-1,2	Recipientes para líquidos	GC	Cromatógrafo de gases
		Pc	Ordenador

Figura 35.- Esquema de la unidad de reformado de hidrocarburos

Tabla 13. Condiciones de reacción para la reformado seco de metano.

Mezcla de reactivos	CH ₄ y CO ₂
Relación molar en la entrada	CH ₄ /CO ₂ =1
Barrido de temperatura	300-750 °C
Temperatura reacción	700 °C
Rampa de calentamiento	4 °C/min
Velocidad espacial	24 L/g h
Masa de catalizador	50 mg – diluido en 150 mg en arena
Presión	1 atm
Tiempo de reacción	Hasta alcanzar estado estacionario (tr = ~ 30h)

5.3.4.- Unidad de reacción para el reformado autotermico de n-octano.

Una vez realizadas las pruebas catalíticas de Reformación de Metano con CO₂, se eligieron los mejores catalizadores de cada serie de los precursores sintetizados para probarse en el reformado Autotérmico de n-octano.

Para tal fin se llevaron a cabo las siguientes etapas:

- ❖ Modificación y puesta a punto de la unidad de reacción de reformado seco.
- ❖ Encontrar las mejores condiciones de reacción para el reformado autotérmico de n-octano empleando el catalizador comercial.
- ❖ Realizar las corridas catalíticas con los precursores seleccionados.

5.3.5.- Modificación y puesta a punto del sistema de reformado autermico de HC para líquidos

A la unidad de reacción de flujo continuo donde se llevaron a cabo las reacciones de reformado seco de metano, se le realizó una serie de modificaciones que permitirían llevar a cabo otras reacciones de reformado tales como: la reacción de reformado con vapor, la oxidación parcial y la reacción de reformado autotérmica de hidrocarburos ligeros y pesados en estado líquido. Entre estas modificaciones tenemos:

- ✓ Instalación de dos bombas tipo de HPLC (BD1 y BD2) de alta presión, mediante las cuales se lleva a cabo la inyección de los reactivos líquidos (hidrocarburo y agua) al sistema.
- ✓ Instalación de dos contenedores de líquidos (RL1, RL2).
- ✓ Instalación de un controlador de flujo másico para regular el flujo de oxígeno.
- ✓ Instalación de válvulas check (antirretornos) en las líneas de flujo de los reactivos líquidos y gaseosos con la finalidad de prevenir el retorno de estos por una caída de presión en el reactor
- ✓ Incorporación de mantas de calentamientos para cubrir parte de la tubería por donde fluyen los reactivos líquidos, así como también los productos de reacción.
- ✓ Instalación de dos intercambiadores de calor después del reactor para recuperar los reactivos líquidos que no reaccionaron.

Adicionalmente, se diseñó un reactor tubular integral en acero inoxidable, con las siguientes dimensiones: 32 cm de largo y un ¼ de pulgada de diámetro, donde se llevaron a cabo las reacciones de reformado autotérmico de n-octano.

En esta unidad de reacción, una corrida catalítica típica consta de las siguientes etapas:

- ✓ Pesar la cantidad de sólido estimado para obtener una determinada velocidad espacial.
 - ✓ Reducción in situ de los precursores catalíticos bajo una atmósfera de hidrógeno.
- Dentro de la unidad de reacción y antes de comenzar propiamente ésta, a todos los sólidos se les hace pasar un flujo de H_2 de 20 mL/min, a una velocidad de calentamiento

de 4 °C/min hasta llevarlos a una temperatura de 700°C por 5 horas. Finalizado dicho proceso, se procede a purgar el sistema con argón para eliminar cualquier resto de hidrógeno dentro del sistema. Esta etapa de reducción se realiza con la finalidad de generar los sitios activos del catalizador mediante el colapso de la estructura másica de la cual el níquel formaba parte, quedando el níquel metálico disperso sobre el correspondiente soporte.

- ✓ Para comenzar la reacción se fijan los flujos de cada reactivo, en nuestro caso agua y n-octano, en las bombas tipo HPLC y se controla el flujo de oxígeno. Una vez hecho esto se procede de la siguiente manera:

1.- Se procede a aumentar la temperatura del sistema desde la ambiente hasta la temperatura de trabajo, a razón de 4°C/min bajo una atmósfera de argón y oxígeno.

2.- Una vez alcanzada la temperatura de operación, se encienden las bombas de inyección de los reactivos líquidos y se procede al análisis de los productos de reacción.

El sistema de análisis consta de un cromatógrafo en línea con el sistema de reacción el cual está provisto de dos detectores, un detector de conductividad térmica (TCD) y uno de ionización a la llama (FID). Este sistema posee dos columna, una columna empacada de carbosieve SII que permite separar y analizar los gases permanentes de reacción y una columna RT-Alúmina para el análisis de los hidrocarburos gaseosos. Cabe destacar que ambos análisis se realizan en línea de manera simultánea.

Finalizada la reacción se procede a la determinación de los reactivos de entrada haciendo uso del “bays pass” de la unidad.

En la **tabla 14** se presenta las condiciones utilizadas en las reacciones de reformado autotérmico de n-octano, las mismas se obtuvieron de la bibliografía [109].

Tabla 14.- Condiciones de reacción para el reformado autotérmico de n-octano

Mezcla de reactivos	$C_nH_m/H_2O = 6$ $C_nH_m/O_2 = \frac{1}{2}$
Temperatura °C	650
Rampa de calentamiento	4 °C/min
Velocidad espacial	100 h ⁻¹
Masa de catalizador	15 mg – diluido en 15 mg en arena
Presión	1 atm
Tiempo de reacción	Hasta alcanzar estado estacionario (tr = ~10-12 h)

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

6.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se muestran y analizan los resultados obtenidos en relación a la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de las series de sólidos sintetizados en este trabajo. Estos resultados se presentarán en bloques, uno por cada serie de sólidos sintetizados. Finalmente, se analizarán los ensayos catalíticos.

6.1. Óxidos tipo perovskitas.

En la **tabla 15** se muestran los precursores catalíticos sintetizado para la serie de óxidos tipo perovskitas de composición $\text{LaNb}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0-1$) y $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Nb}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ ($y=0-1$).

Tabla 15. Precursores catalíticos tipo perovskitas sintetizados.

Temperaturas de calcinación de los sólidos

Sólido Precursor	T _{Cal} (°C)
LaNiO_3	800
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	800
$\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	800
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	800
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$	800
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	800
$\text{LaNi}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_4$	800
$\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$	800
$\text{LaNi}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_4$	800
$\text{LaNi}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_4$	800
$\text{Ni}(25\%)/\text{La}_2\text{O}_3$	800
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	800

6.2.- Caracterización de los óxidos tipo perovskitas calcinados y activados.

6.2.1.- Análisis químico.

Las relaciones nominales y experimentales para cada precursor tipo perovskita se presentan en la **tabla 16**. Se determinó el contenido de La, Ni, Sr y Nb por ICP-AES.

Se puede observar que existe una buena concordancia entre los valores experimentales y nominales obtenidos para Ni, Sr, Nb y La, habiendo una mayor desviación en el caso del Nb, aun cuando está dentro del rango de error esperado. Las pequeñas discrepancias observadas en los valores del porcentaje de níquel y Sr se pueden atribuir a errores sistemáticos y/o aleatorios al momento de realizar la síntesis de los precursores catalíticos o al realizar los análisis elementales para cada metal. El exceso de Nb observado sugiere la posibilidad de que no todo el Nb está formando parte de la estructura tipo perovskita.

La similitud entre el contenido nominal y experimental de estos elementos sugiere una buena correlación con la fórmula molecular de estas estructuras. Los resultados indican que con el método de síntesis de la glicina es posible obtener sólidos con composiciones bastante cercanas a las requeridas y con un alto grado de pureza.

6.2.2- Difracción de rayos x (DRX), áreas superficiales específicas (BET) y diámetro de partícula (Dp)

A continuación se presentan los resultados de difracción de rayos X (DRX), diámetro de partículas (Dp) y área superficial específica BET determinados para la serie de óxidos tipo perovskitas sintetizados en este trabajo. Los resultados se resumen en la **tabla 17**.

Se observa que el método de auto-combustión favorece la cristalización del Ni bajo la forma de una estructura tipo perovskita mientras que para el Nb se forma una estructura tipo esquelita dependiendo del contenido de este en la estructura. La estructura tipo esquelita tiene una composición general del tipo ABO_4 como se muestra en la **figura 36**, [111], con simetría monoclinica a baja temperatura ~ 520 °C y simetría tetragonal a altas temperatura[110]

Tabla 16. Relaciones nominales y experimentales para los precursores tipo Perovskitas.

Sólido Precursor	Sr nom	%Ni nom	% La nom	%Nb nom	%Ni exp	% La exp	%Nb exp	Sr Exp
LaNiO ₃	-	23.90	56.50	-	24.30	48.90	-	-
LaNi _{0.9} Nb _{0.1} O ₃	-	21.00	55.80	3.70	20.10	54.60	4.10	-
LaNi _{0.8} Nb _{0.2} O ₃	-	18.60	55.00	7.36	17.83	53.56	8.20	-
LaNi _{0.7} Nb _{0.3} O ₃	-	16.06	54.30	10.90	14.72	54.00	9.70	-
LaNi _{0.6} Nb _{0.4} O ₃	-	13.58	53.5	14.33	13.89	52.70	14.30	-
LaNi _{0.5} Nb _{0.5} O ₃	-	11.17	52.87	17.68	10.75	51.89	17.79	-
LaNi _{0.4} Nb _{0.6} O ₄	-	8.82	52.19	20.9	7.62	51.31	21.30	-
LaNi _{0.3} Nb _{0.7} O ₄	-	6.53	51.53	24.12	6.23	52.88	25.60	-
LaNi _{0.2} Nb _{0.8} O ₄	-	4.30	50.88	27.22	3.20	53.60	28.25	-
LaNi _{0.1} Nb _{0.9} O ₄	-	2.12	50.25	30.00	1.50	49.30	29.00	-
Ni(25%)/La ₂ O ₃	-	25.00	-	-	24.96	-	-	-
La _{0.8} Sr _{0.2} Ni _{0.8} Nb _{0.2} O ₃	5.60							5.10

Los cationes en posición B en las estructuras tipo esquelita, están coordinados tetraédricamente al oxígeno, con todos los enlaces de An^+ coordinados octaédricamente, es decir $[NbO_4]^{3-}$ y $[La^{3+}]$. Los sitios A o B de estas estructuras pueden ser ocupados por más de un catión simultáneamente y pueden existir en diferentes estados de oxidación esto permite obtener, un número infinito estructuras tipo esquelita[112]. Además, es posible tener diferentes defectos estructurales como: vacantes catiónicas, vacantes aniónicas o cationes intersticiales. Un ordenamiento general ocurre a concentraciones suficientemente altas de estos defectos. La presencia de vacancias del catión A induce la distorsión del tetraédro BO_4 , produciendo en el caso de vacancias ordenadas, distorsiones bien definidas. La actividad catalítica de estos compuestos está fuertemente relacionada con la presencia de las vacancias catiónicas en posición A. Estas estructuras dependen marcadamente del contenido de Nb.

Tabla 17. Difracción de Rayos X, Área Superficial, diámetro de partículas de los sólidos tipo perovskita sintetizados.

Sólido Precursor	T _{Cal} (°C)	BET (m ² g ⁻¹)	Dp nm	Fase DRX
LaNiO ₃	800	4	15	LaNiO ₃
LaNi _{0.9} Nb _{0.1} O ₃	800	7.7	12	LaNiO ₃
LaNi _{0.8} Nb _{0.2} O ₃	800	11.4	8	LaNiO ₃ , LaNbO ₄
LaNi _{0.7} Nb _{0.3} O ₃	800	17.2	12	LaNiO ₃ , LaNbO ₄
LaNi _{0.6} Nb _{0.4} O ₃	800	18.8	8	LaNiO ₃ , LaNbO ₄
LaNi _{0.5} Nb _{0.5} O ₃	800	18.7	9	LaNiO ₃ , LaNbO ₄
LaNi _{0.4} Nb _{0.6} O ₄	800	14.9	8	LaNiO ₃ , LaNbO ₄
LaNi _{0.3} Nb _{0.7} O ₄	800	9.1	12	LaNiO ₃ , LaNbO ₄
LaNi _{0.2} Nb _{0.8} O ₄	800	7.5	8	La ₂ NiO ₄ , LaNbO ₄
LaNi _{0.1} Nb _{0.9} O ₄	800	6.3	11	LaNbO ₄
Ni(24%)/La ₂ O ₃	500	7.9	-	NiO, LaNiO ₃ , La ₂ O ₃
La _{0.8} Sr _{0.2} Ni _{0.8} Nb _{0.2} O ₃	800	12.5	-	LaNiO ₃ , La ₃ Ni ₂ O ₇ , Sr ₅ LaNb ₁₀ O ₃₀ , NiO

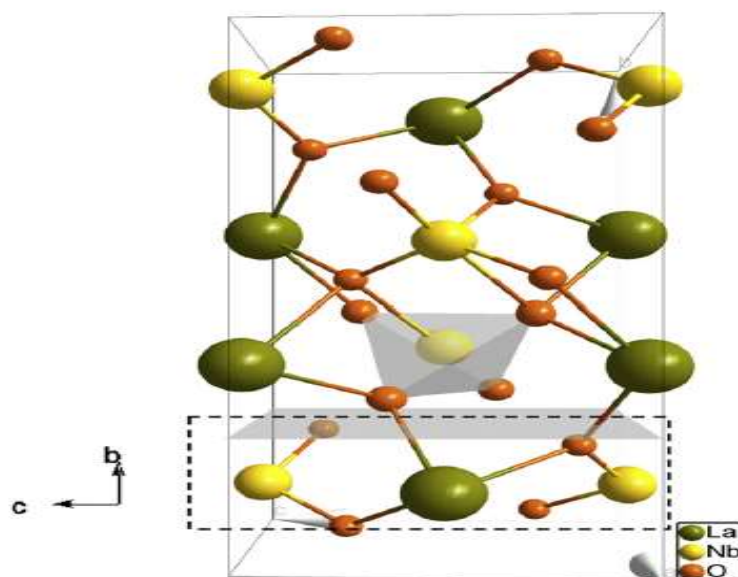


Figura 36. Estructura tipo esquelita LaNbO₄ [111]

En la **figura 37** se muestran los patrones de DRX de las perovskitas sintetizadas. Se puede observar que a medida que el valor de x tiende a uno, es decir, mayor contenido de Nb, la intensidad de los picos correspondientes a la estructura tipo LaNiO₃ comienzan a disminuir

para dar paso a picos correspondientes a una estructura tipo esquelita LaNbO_4 . Para pequeñas cantidades de Nb ($x \leq 0.3$) el Ni cristaliza bajo la estructura tipo perovskita LaNiO_3 mientras que para altos contenidos de Nb ($x \geq 0.7$), éste forma parte de la estructura tipo esquelita LaNbO_4 . Para el caso de los sólidos con $x=0$ hasta aquellos con $x=0.7$, las principales líneas de difracción aparecen a 32.8° , 47.0° y 58.0° características de una estructura ABO_3 romboédrica (PDF # 33-07-11). También se observan en estos sólidos reflexiones menos intensas correspondientes a la fase LaNbO_4 que como ya señalado, se intensifican a medida que aumenta el grado de sustitución de iones Ni^{3+} por iones Nb^{5+} .

Los resultados anteriores revelan que el Ni y Nb a pesar de que ambos pueden ocupar los sitios B no forman estructuras en conjunto, esto se puede deber a las diferentes coordinaciones que adquieren ambos iones (Ni^{3+} , Nb^{5+}) en esta posición. Ha sido reportado, que el Ni^{+3} sólo puede adquirir coordinación octaédrica (NiO_6) en posición B mientras que el Nb^{+5} puede adquirir diferentes coordinaciones. Las condiciones de síntesis utilizadas favorecieron la formación del tetraedro (NbO_4), impidiendo la sustitución parcial del Ni por Nb o viceversa [112].

Es interesante notar que a medida que se aumenta el contenido de Nb en la estructura, los picos del difractograma se ensanchan ligeramente, lo que indica que las partículas de los sólidos sustituidos con Nb son de menor tamaño. El tamaño de partícula se determinó usando la ecuación de Scherrer empleando para ello el pico más intenso correspondiente a cada fase [113]. Los valores se muestran en la tabla 17. Los valores de tamaño de partícula representan un valor promedio se puede observar que caen entre 8-15 nm, siendo menores para los sólidos sustituidos, sin embargo, no se observa una tendencia definida con el contenido de Nb.

Por otro lado, no se observaron señales correspondiente a las fases NiO y Nb_2O_5 , lo cual podría indicar que todo el Ni y el Nb estarían incorporados a las diferentes estructuras formadas o sus tamaños de partícula son muy pequeñas o amorfas para ser detectadas por esta técnica. La introducción de una pequeña cantidad de Sr por La en la posición A dentro del sistema $\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$, genera una mezcla de óxidos con solubilidad del Sr dentro de la

matriz del LaNbO_4 que genera vacancias de oxígenos en el sistema para compensar las deficiencias de cargas cuando Sr^{+2} sustituye al La^{+2} . Como señalado anteriormente, la actividad catalítica de estos compuestos está fuertemente relacionada con la presencia de las vacancias catiónicas en posición “A”.

En la **figura 38**, se muestra el patrón de difracción del precursor de Ni (24 % P/P en Ni) impregnado sobre el óxido de lantano por el método de humedad incipiente. Se puede observar que en la condiciones de muestras calcinada se favorece la formación de la fase correspondiente a la perovskita LaNiO_3 . Esta fase se forma durante el proceso de calcinación en atmósfera de aire a través de una reacción en estado sólido sobre la superficie del catalizador entre partículas de NiO y La_2O_3 , quedando restos de las fases NiO , La_2O_3 y formación en menor proporción de La(OH)_3 el cual se produce por hidratación del óxido de La.

Los resultados de área superficial específica BET para estos sólidos se recopilan en la tabla 17. Todos los sólidos sintetizados y calcinados a 800°C presentan valores bajos de área superficial ($4\text{--}19\text{ m}^2/\text{g}$) acorde con lo reportado [50,58, 60]. Podemos observar en la **figura 35** que el grado de sustitución “x” tiene influencia en el área superficial específica para la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Se observa que para valores de sustitución de $x \leq 0.6$ el área superficial específica aumenta. Este hecho se podría explicar por la presencia en estos sólidos de dos fases simultáneas que estarían contribuyendo a este aumento. Como se ha reportado, el área superficial específica para estas estructuras calcinadas a altas temperaturas, corresponde principalmente a la superficie externa de las partículas, la cual se aproxima a la geometría esférica, característica de sólidos no porosos. Para los sólidos con $x = 0.8$ y $x = 0.1$ donde se detectó la presencia de una sola fase, se observan los valores de área mas bajos de la serie. Esta serie alcanza su valor máximo en área superficial específica para $x = 0.4$.

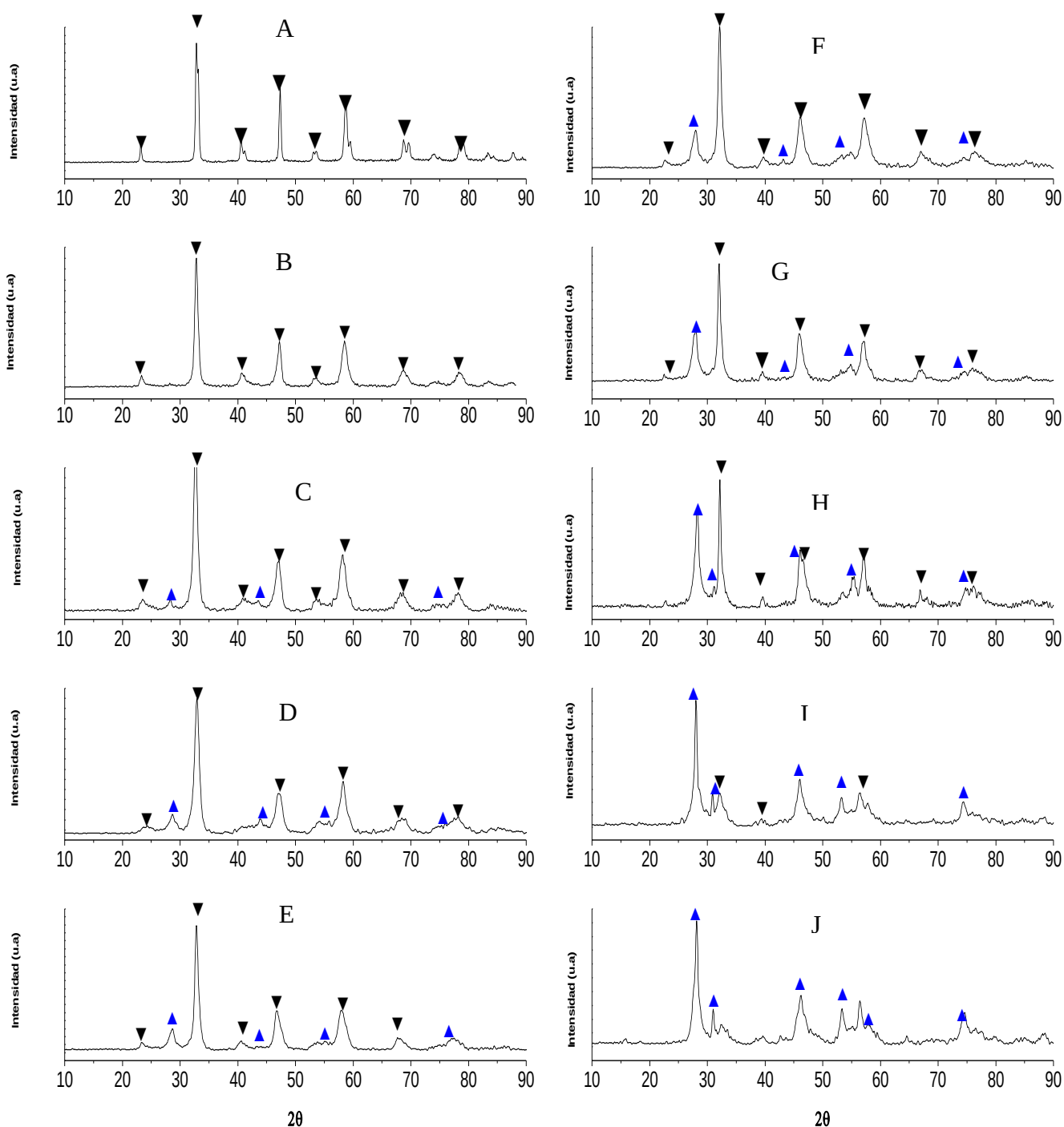


Figura 37. Patrones de DRX de los sólidos tipo perovskitas. (A) LaNiO_3 , (B) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, (C) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$, (D) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, (E) $\text{LaNi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$, (F) $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, (G) $\text{LaNi}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_3$, (H) $\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$, (I) $\text{LaNi}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$, (J) $\text{LaNi}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$: (▼) LaNiO_3 (▲) LaNbO_4

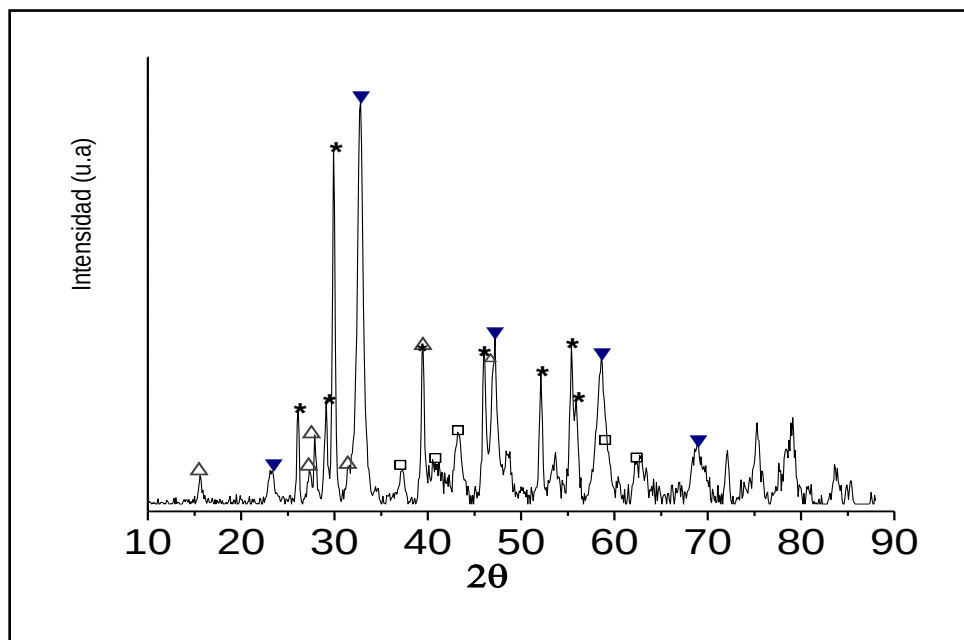


Figura 38. Patrón de DRX del precursor sintetizado por Impregnación Ni(24)/La₂O₃. (▼) LaNiO₃, (*) La₂O₃, (□) NiO, (△) La(OH)₃

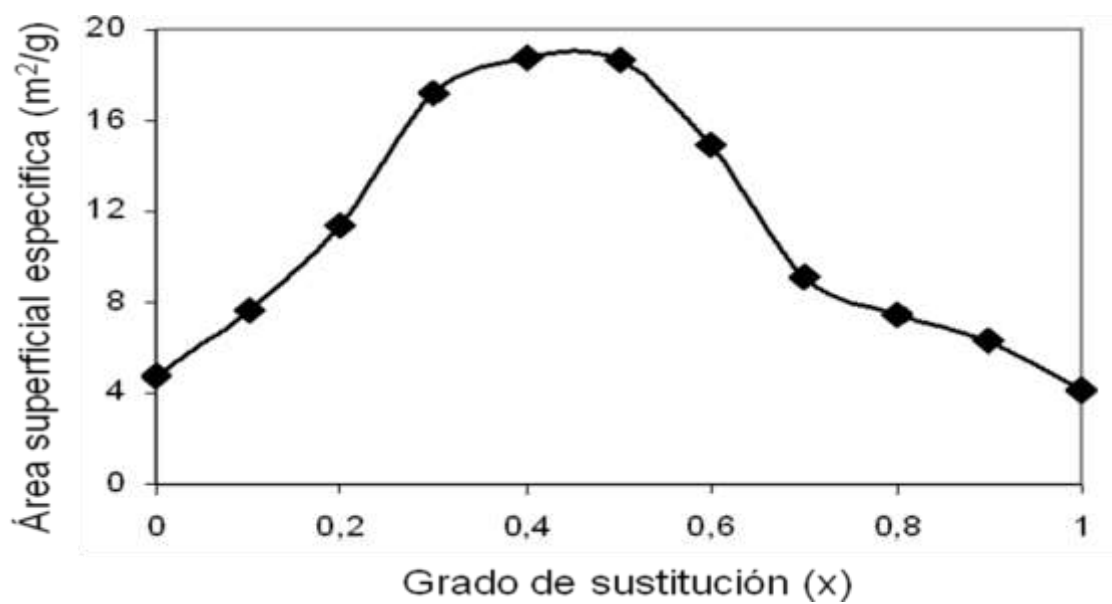


Figura 39. Grado de sustitución “x” en función del área específica

Para mostrar los cambios sufridos por estos sólidos una vez reducidos con hidrógeno, se presenta en la **figura 40** el perfil de DRX del precursor $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ después de reducción. Se observa que la fase tipo perovskita desaparece completamente después de reducción dando paso a las fases La_2O_3 (PDF # 83-2034) y Ni^0 (PDF # 87-0712) esta última fase con su pico característico a un ángulo 2θ igual 44.4° . Una vez reducidos estos sólidos, se obtienen las partículas de Ni^0 altamente dispersas sobre el La_2O_3 . Debido a la baja cantidad de Nb en este sólido, su presencia no pudo ser detectada por DRX.

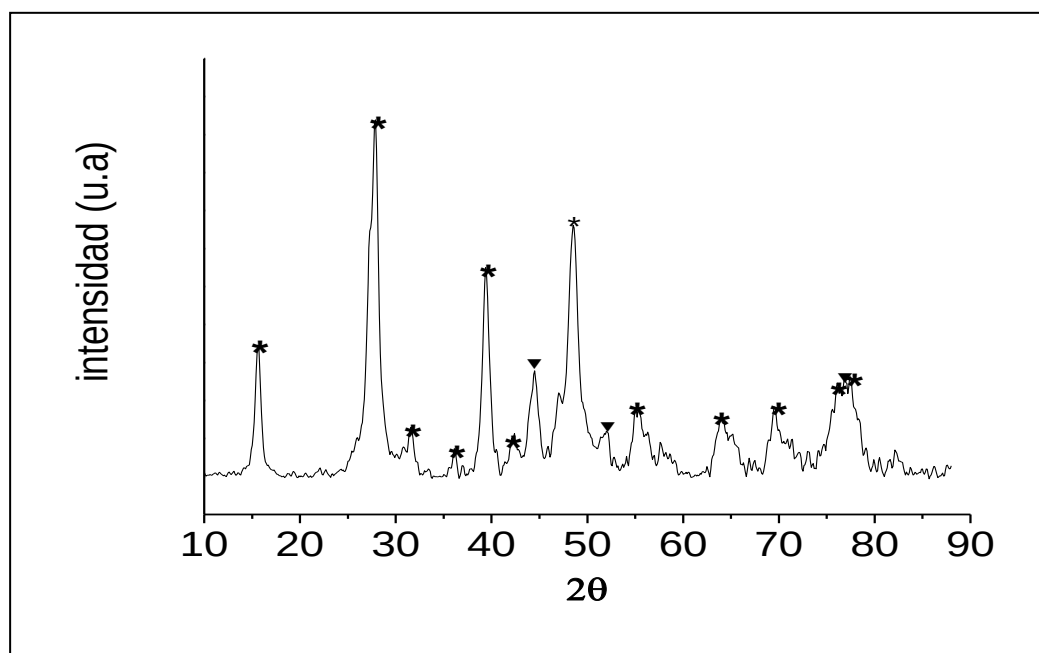


Figura 40. Patrón de DRX del precursor $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ reducido. (*) La_2O_3 , (▼) Ni^0

6.2.3.- Composición superficial por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, se estudió el estado químico y la composición superficial de algunas estructuras tipo perovskitas. Para ello, se seleccionaron tres estructuras representativas de esta serie: $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

En la **tabla 18** se presentan los valores de energía de ligadura en eV de los niveles atómicos internos $\text{La}3d_{5/2}$, $\text{Ni}3P_{1/2}$, $\text{Nb}3d_{5/2}$, $\text{Nb}3d_{3/2}$, $\text{C}1s$ y $\text{O}1s$ para los sólidos tipo perovskitas seleccionados. Estos valores de energía de ligadura de los diferentes niveles atómico están asociados al ambiente químico de cada elemento y a su correspondiente estado de oxidación.

Tabla 18. Energías de ligaduras para los niveles atómicos internos de los sólidos tipo perovskitas seleccionados.

Muestras calcinadas	$\text{La}3d_{5/2}$ (eV)	$\text{Ni}P_{1/2}$ (eV)	$\text{Nb}3d_{5/2}$ (eV)	$\text{Nb}3d_{3/2}$ (eV)	$\text{C}1s$ a- $\text{C}1s$ b (eV)	$\text{O}1s$ (eV)
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	833.8	nd	206.1	208.5	(286.2) (288.9)	332.1
						530.6
						528.3
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	834.3	873	206.3	208.8	(286.2) (289.2)	532.5
						530.9
						528.7
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	834.4	873	206.2	208.7	(286.1) (289.1)	531.8
						531.0
						529.3

En la **figura 41** se presentan los niveles internos $\text{La}3d$ y $\text{Ni}2P$ para las estructuras en estudio. Se observan tres zonas características: una zona correspondiente a los niveles $\text{La}3d_{5/2}$ con una energía de ligadura de 834 eV, una zona donde existe solapamiento de las señales $\text{La}3d_{3/2}$ y $\text{Ni}2P_{3/2}$ y una última asignada a la señal satélite correspondiente al $\text{Ni}2P_{1/2}$ a 873 eV. Debido al solapamiento de las señales $\text{La}3d_{3/2}$ y $\text{Ni}2P_{3/2}$, se seleccionó la energía menos intensa $\text{Ni}2P_{1/2}$ para calcular las energías de ligadura a 873 eV.

Debido a superposición de las señales $\text{La}3d_{3/2}$ y $\text{Ni}2P_{3/2}$ resulta complejo el análisis del perfil del níquel, sin embargo, A. Martínez-Arias y col reportan que las señales correspondiente al Ni en la estructura LaNiO_3 que caen en 855eV, son indicativas de la presencia de especies iónicas níquel $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ en un ambiente de oxígenos [114].

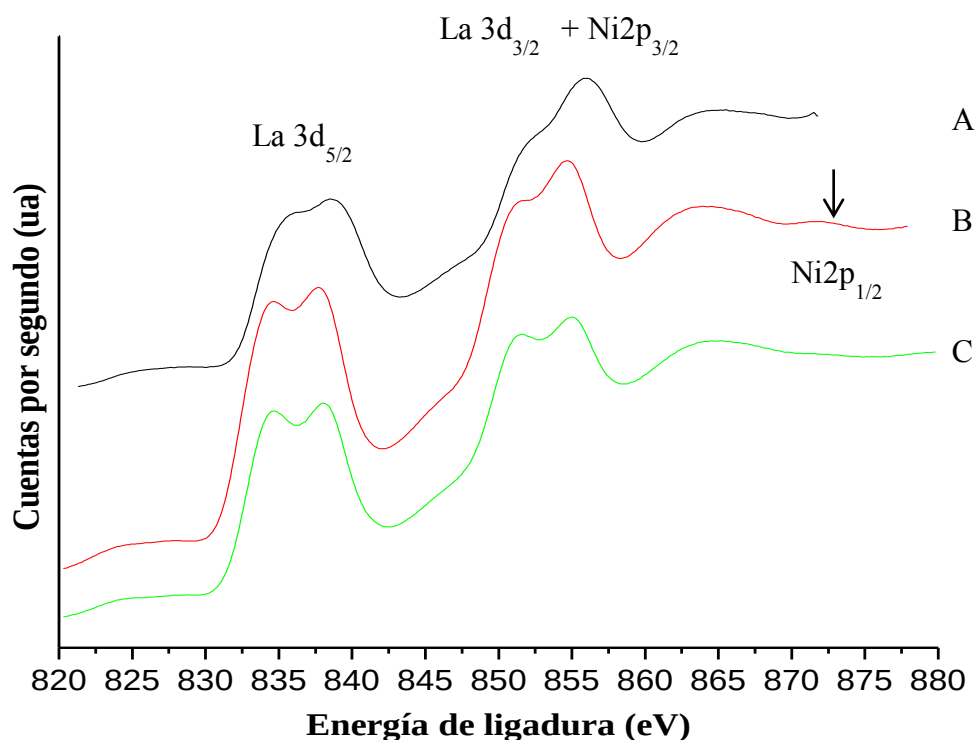


Figura 41. Espectros fotoelectrónicos de los niveles externos La3d, y Ni2P para los óxidos tipo perovskitas. (A) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, (B) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ (C) $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

La señal satélite $\text{Ni}2p_{1/2}$ que aparece a 873 eV está asignada exclusivamente a iones Ni^{2+} , la baja intensidad de esta señal sugiere que la superficie de estas estructuras está constituida esencialmente por iones Ni^{3+} , correspondientes a los óxidos tipo perovskitas. La cuantificación del níquel total en la superficie se dificultó debido a la superposición de las señales $\text{La}3d_{3/2}$, y $\text{Ni}2p_{3/2}$.

La **figura 41** también muestra la zona 3d del La. Se observa que no existen diferencias significativas en los espectros de las tres muestras en cuanto a esta zona. Se distinguen las dos señales correspondientes al nivel atómico interno $\text{La}3d_{3/2}$ ubicadas a 854,7 y 851,1 eV y las dos señales del nivel $\text{La}3d_{5/2}$ ubicadas a 837,5 y 834 eV, correspondiendo estos valores a iones La^{3+} asociados a redes cristalinas del tipo La_2O_3 y LaNiO_3 . Todos los valores coinciden con los reportados en la literatura [115].

Las señales 3d para el Nb se presentan en la **figura 42**. Se observan dos zonas de señales internas para la capa 3d. La primera señal es la correspondiente al nivel atómico $\text{Nb}3d_{5/2}$ localizada entre 204 – 210 eV. La segunda señal correspondiente al nivel atómico $\text{Nb}3d_{3/2}$ se observa con una interferencia proveniente del lantano, ya que la posición en energía de ligadura del doblete $\text{Nb}3d$ (aprox. 206-208 eV) está localizada en el medio de las dos señales $\text{La}4p_{3/2}$ (~195 eV) y $\text{La}4p_{1/2}$ (~210 eV), solapándose un poco con esta última señal secundaria. Con un ajuste de curvas o deconvolución fue posible diferenciar estas dos especies. El valor en energía de la señal $\text{Nb}3d_{3/2}$ el cual se localiza alrededor de 206 eV, sugiere que el elemento está presente como Nb(V) , lo cual coincide con el reportado en la literatura para Nb_2O_5 o estructuras tipo esquelitas como el $\text{LaNbO}_{4+\delta}$. Para la cuantificación del niobio en las muestras se utilizó la señal $\text{Nb}3p$ que no presenta solapamiento con otras señales. [116]

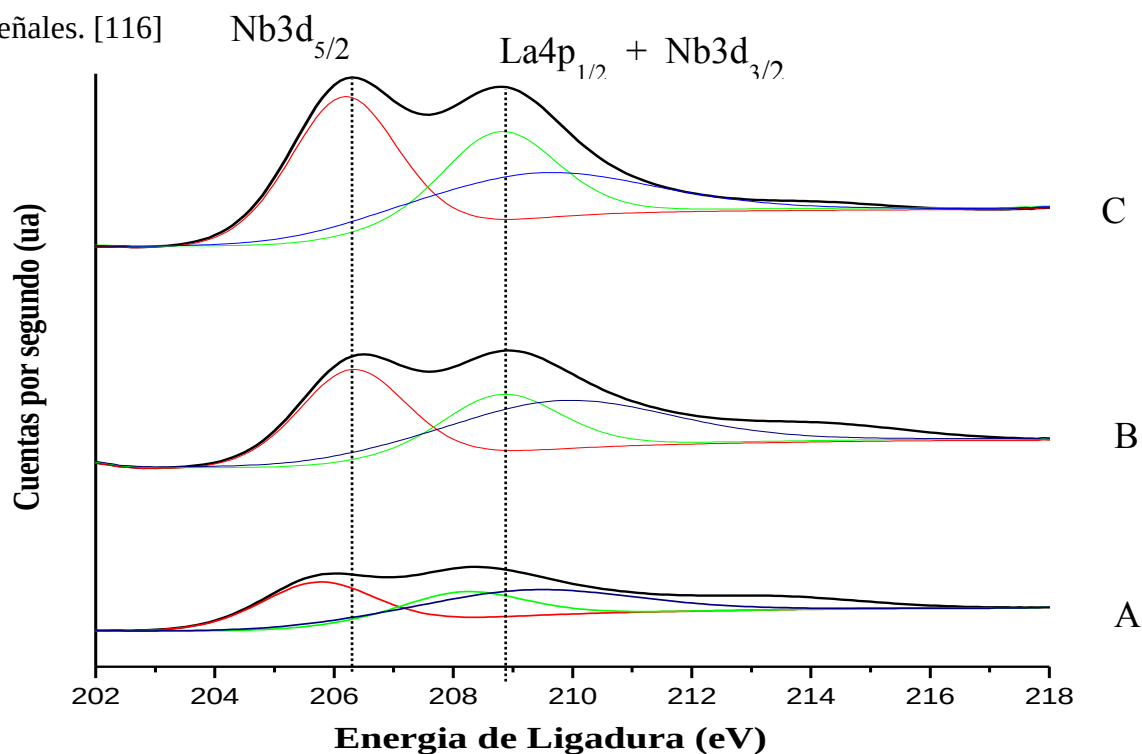


Figura 42. Espectros fotoelectrónicos de los niveles externos de $\text{Nb}3d$ para los óxidos tipo perovskitas (A) $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. (B) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ (C) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$.

Para el caso del oxígeno (**figura 43**), se observó una señal en la región para el orbital $\text{O}1s$ cuya envolvente demuestra que estamos ante la presencia de más de una especie de este

elemento en la superficie. El ajuste de curvas arrojó la presencia de tres especies de oxígeno que presentan entornos químicos diferentes. La asignación específica de estas señales es complicada debido a la gran variedad de especies reportadas para este elemento en este rango de energías. Sin embargo, de acuerdo con las asignaciones realizadas a los otros elementos analizados, la componente a menor energía de ligadura (~ 529 eV) pudiera asociarse según la literatura a especies de oxígenos asociados a una red cristalina del tipo La_2O_3 . La especie alrededor de 531 eV es muy común y se presenta en óxidos metálicos o en especies del tipo carbonatos, nitratos o agua, que están adsorbidas en la superficie del sólido. Finalmente, la componente de mayor energía (532 eV) se asocia al oxígeno unido al carbono presente en la superficie de las muestras, hecho que se evidencia también en la región de C1s. [114,117, 118]

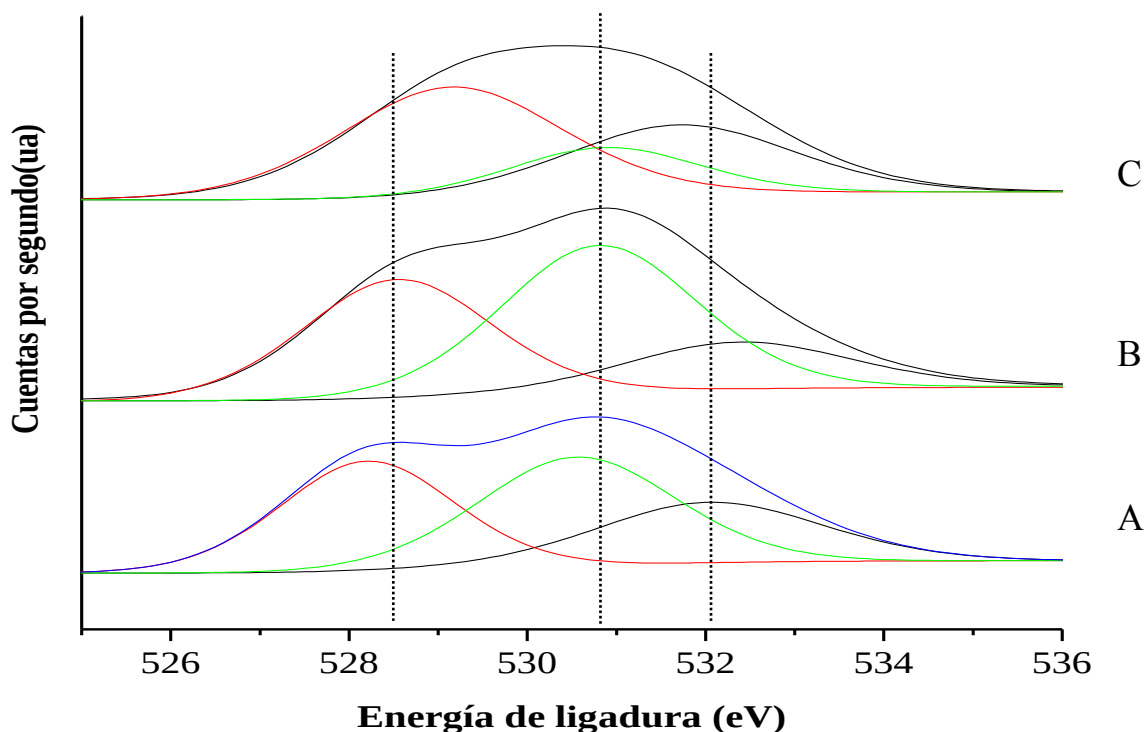


Figura 43. Espectros fotoelectrónicos de los niveles internos O1s para los óxidos tipo perovskitas (A) $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. (B) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ (C) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$.

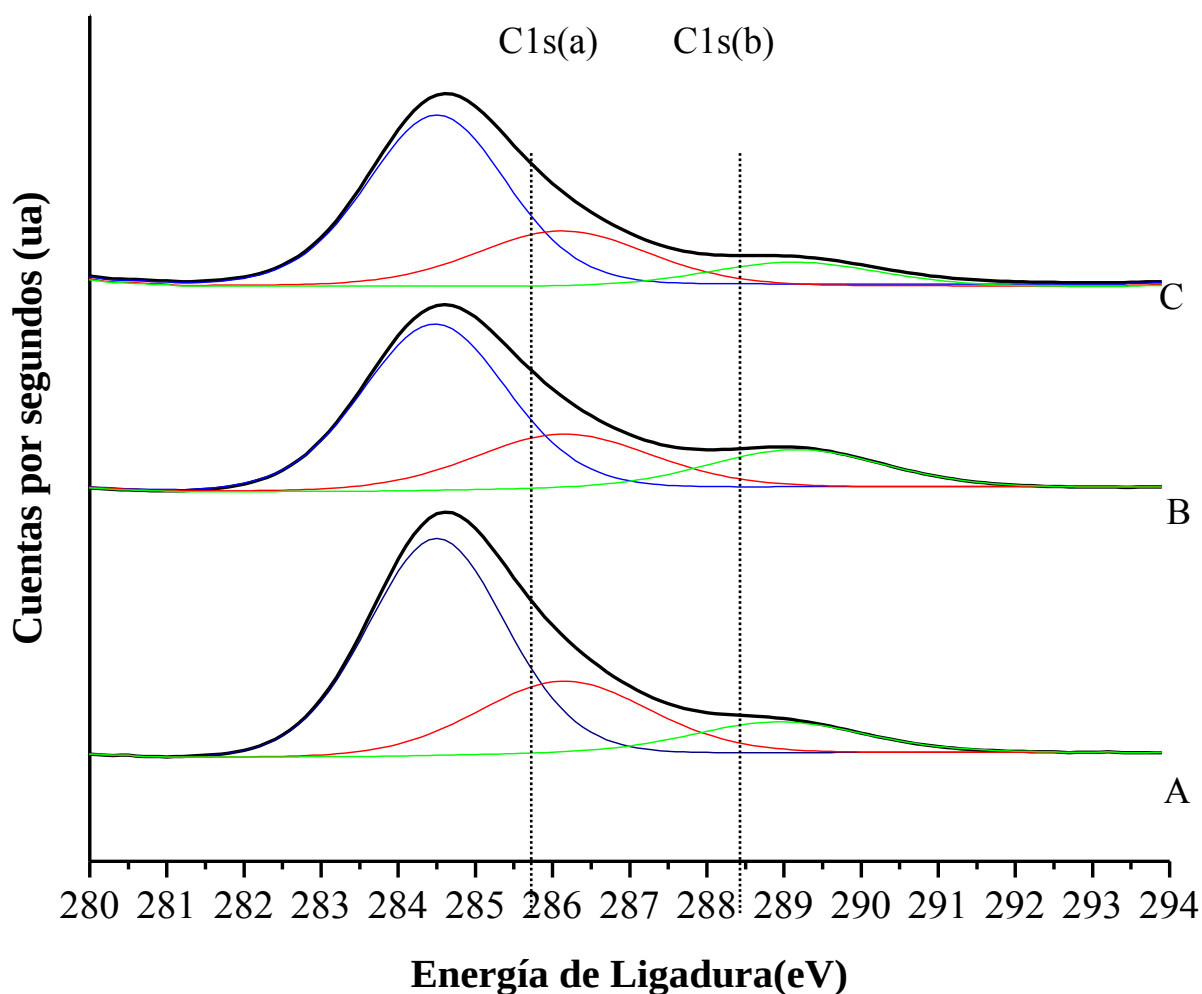


Figura 44. Espectros fotoelectrónicos de los niveles internos C1s para los óxidos tipo perovskitas (A) $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. (B) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ (C) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$.

La **figura 44** reporta las señales del nivel interno C1s. La señal C1s en 284.6eV corresponde al carbono adventicio o contaminante que siempre está presente en un análisis por XPS por el hecho de ser esta una técnica de análisis superficial. Esta señal también se corresponde con el carbono tipo grafito, alifático u aromático y se utiliza comúnmente en esta técnica para corregir el corrimiento en energía de ligadura del espectro ocasionado por el efecto carga en muestras poco conductoras [119].

En el grupo de muestras analizadas se observó a la izquierda de la señal C1s a 284.6 eV, la presencia de otras señales C1s cuyas posiciones en energía de ligadura se pudieron determinar a través de una desconvolución. Estos valores en $\sim 286,2\text{eV}$ y $\sim 289\text{eV}$ se corresponden con especies de carbono asociados a redes cristalinas como hidrocarburos, alcohol, éter (RCH_2OH , RCH_2OR), etc. Es importante recordar aquí, que los sólidos tipo perovskitas en base a La son materiales básicos que pueden ser fácilmente carbonatados o hidratados tras su exposición al medio ambiente. Este hecho también se vio reflejado en los espectros O1s mencionados anteriormente.

En la **tabla 19** se reportan las relaciones atómicas Ni/La y Nb/La de los elementos presentes en la superficie de los sólidos $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$. Se observa que las relaciones Ni/La y Nb/La están por debajo de los valores esperados para cada una de las muestra y depende marcadamente de la sustitución de iones de Ni por iones Nb. Como fue mencionado anteriormente, la sustitución de iones de Ni por iones Nb disminuye marcadamente el contenido de Ni en la superficie lo cual pareciera indicar que el Nb está más expuesto en la superficie del sólido que los iones Ni como es observado en la **tabla 19**.

Tabla 19. Relaciones atómicas superficiales de los sólidos precursores tipo perovskitas

$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$.

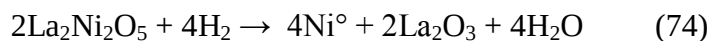
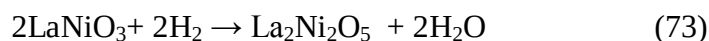
Precursores	Relaciones atómicas superficiales				Relaciones atómicas en el bulk			
	Ni/La	Nb/La	O/La	Ni/Nb	Ni/La	Nb/La	O/La	Ni/Nb
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	0.62	0.12	5.38	5.16	0.88	0.11	3.42	7.77
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	0.30	0.17	3.86	1.76	0.64	0.17	3.34	3.57
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	0.15	0.39	4.09	0.38	0.49	0.68	3.44	0.95

6.2.4.- Reducción a Temperatura Programada (RTP)

En el caso de catalizadores soportados, los perfiles de reducción tienen como finalidad estudiar su reducibilidad y temperaturas de reducción así como, el estudio de la distribución de especies en una muestra y el tipo de interacción entre el metal y el soporte. En los sólidos másicos como los óxidos tipo perovskitas, la reducción es la etapa donde se pierde la estructura de la red cristalina dando origen a una mezcla de óxidos sobre los cuales las partículas del metal en posición B reposan en su forma reducida.

En la **figura 45**, se reportan los perfiles de reducción obtenidos para los sólidos de la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, el sólido LaNiO_3 y el sólido obtenido por el método de impregnación.

Para los sólidos LaNiO_3 y el precursor obtenido por impregnación, se observan dos picos principales de reducción entre 340 y 500°C. El primer pico a una temperatura máxima de 420°C se asocia a la reducción de los iones Ni^{3+} a Ni^{2+} y corresponde a la formación de la fase $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ (Ec. 73). El segundo pico a 580°C se asocia a la reducción de los iones Ni^{2+} a Ni^0 (Ec.74).



G. Valderrama y col.[97] reportaron para el LaNiO_3 en un estudio de DRX de reducción “*in situ*”, las siguientes fases cristalinas: La_2O_3 , NiO y Ni metálico, sugiriendo la siguiente etapa de reacción:



Estos autores no observaron la fase NiO en el patrón de DRX obtenido y adjudicaron este hecho a la poca formación de esta fase y/o al tamaño de partícula, el cual podría estar por debajo del límite de detección de los rayos X. Sin embargo, afirman que esta fase estuvo presente y que se reduce totalmente antes de que la temperatura alcance los 500°C,

obteniéndose Ni metálico y La_2O_3 . Estos resultados confirman que tanto la perovskita como el precursor soportado estan bajo la forma de $\text{Ni}^\circ/\text{La}_2\text{O}_3$ a 610°C .

Los perfiles de reducción encontrados para los precursores de la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, muestran picos de reduccion a temperaturas por encima a las encontradas para la parovskita LaNiO_3 y el catalizador impregnado.

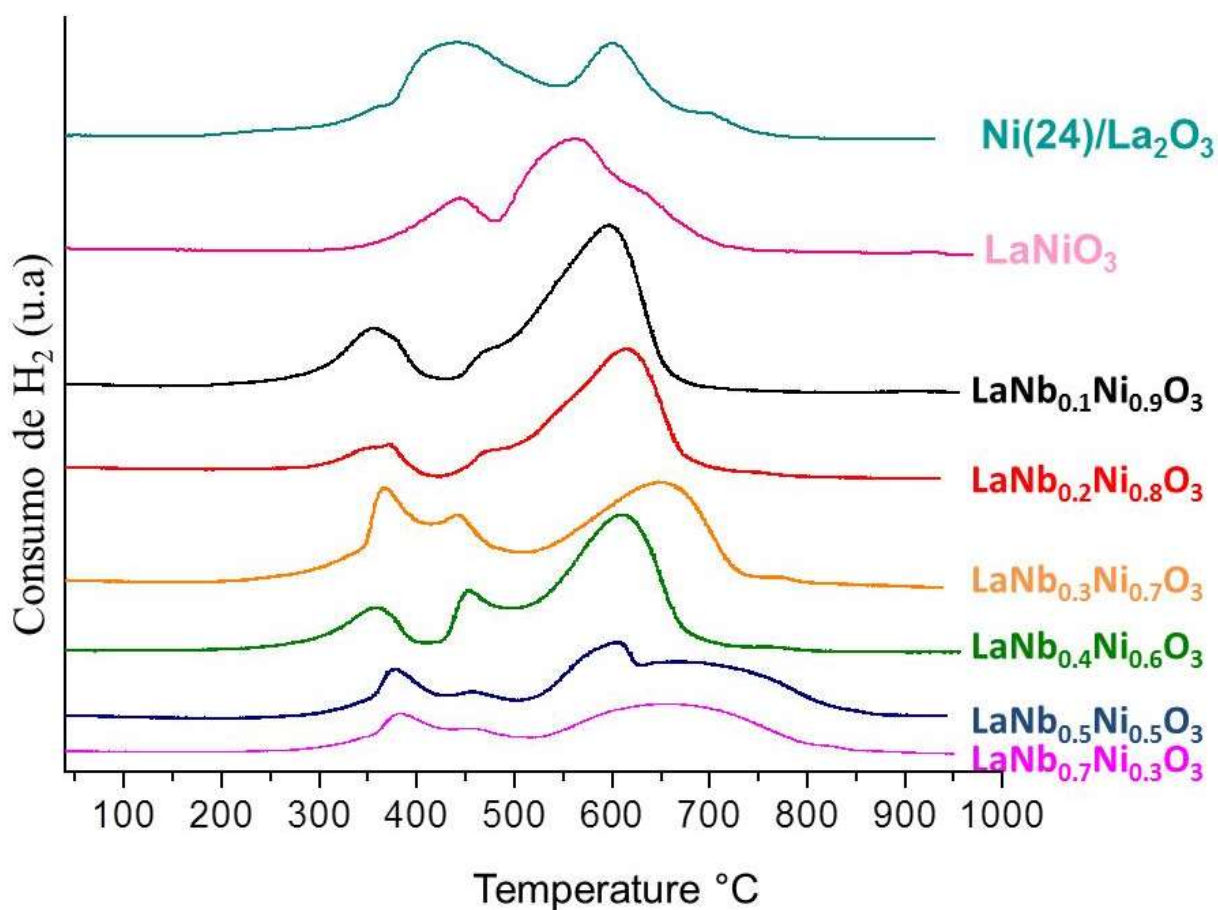


Figura 45. Perfiles de RTP de los sólidos sintetizados.

Este hecho sugiere que para los sólidos de esta serie la presencia de la fase esquelita tiene influencia en el proceso de reducción del Ni y que el grado de influencia está estrechamente relacionado con la cantidad de Nb en la estructura. Como fue observado por XPS, en presencia de Nb el contenido de Ni superficial disminuye marcadamente, sugiriendo que gran parte de los iones Ni remanentes están formando parte de la estructura tipo perovskita o las partículas de Ni son mas pequeñas y posiblemente mas dispersas por lo tanto, las

temperaturas de reducción deberían de ser mayores. Por otro lado, se observan picos de menores intensidades en la region entre 350°C y 550°C que sugiere la existencia de diferentes especies de Ni con diferentes grados de interacción con el soporte generado o partículas de diametro diferentes. El análisis RTP demostró la reducción del Ni^{2+} a Ni^0 como la única fase reducible, produciendo níquel metálico altamente disperso soportado sobre una mezcla de óxidos tales como La_2O_3 , LaNbO_4 y otros óxidos irreducibles presentes en los precursores como NbO_x .

6.2.5.- Espectroscopía de Infrarrojo.

La estructura tipo perovskita puede caracterizarse mediante espectroscopía de infrarrojo en la región entre 1000-300 cm^{-1} [84]. Los sólidos ABO_3 y A_2BO_4 presentan bandas de absorción bien definidas. Para una perovskita ideal las vibraciones internas normales activas se pueden clasificar como: $\Gamma_{\text{vib}}=3\text{F}_{1\text{u}}+\text{F}_{2\text{u}}$ de los cuales los modos $\text{F}_{1\text{u}}$ son los activos en el infrarrojo. Pueden describirse los cuatros modos vibracionales como sigue: $\nu_1(\text{F}_{1\text{u}})$ se presenta como una banda de alta frecuencia entre 600-800 cm^{-1} la cual es resultado de las vibraciones de alargamiento del enlace B-O del octaedro BO_6 . Aquí los dos átomos de oxígeno del vértice superior e inferior del octaedro vibran en el mismo sentido, mientras que el átomo central B vibran en el sentido contrario como se muestra en la **figura 47**. La banda $\nu_2(\text{F}_{1\text{u}})$ se presenta como una banda de baja frecuencia entre 300- 400 cm^{-1} y es el resultado del cambio por la deformación angular del enlace O-B-O. Aquí los tres atomos colinales vibran en mismo sentido[119]. $\nu_3(\text{F}_{1\text{u}})$ representa el movimiento de A en el retículo cristalino contra el octaedro BO_6 y el modo inactivo $\nu_4(\text{F}_{1\text{u}})$ es el resultado de la deformacion del angulo O-B-O. Sin embargo, como ν_4 es un modo inactivo y ν_3 se observa a muy bajas frecuencias, las peroskitas se caracterizan en el infrarrojo solo por las bandas de absorción ν_1 y ν_2 .

La tabla 20 muestra los valores de ν_1 y ν_2 de algunos de los sólidos sintetizados. Los sólidos de la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ presentaron dos bandas en el infrarrojo medio, la primera entre 654-576 cm^{-1} y la segunda comprendida entre 523-422 cm^{-1} . La **figura 46** muestra el

espectro de absorción para la perovskita $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$. Se observa una banda de absorción a 651cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de alargamiento entre el átomo central del octaedro NiO_6 y los átomos de oxígeno colineales con dicho elemento, es decir, los átomos de oxígeno ubicado en la posición superior e inferior del octaedro. Esta banda esta asociada a la fuerza de enlace entre el átomo central y los átomos de oxígeno. A medida que esta magnitud es mayor se espera que el enlace B-O sea más fuerte y por ende mejora la estabilidad de la estructura. La otra banda se observa a 440cm^{-1} la cual corresponde a la deformación producida por el cambio de angulo del enlace entre el átomo central y los oxígenos de los vértices del octaedro que ocasiona la absorción de radiación en esta región y es designada por ν_2 .

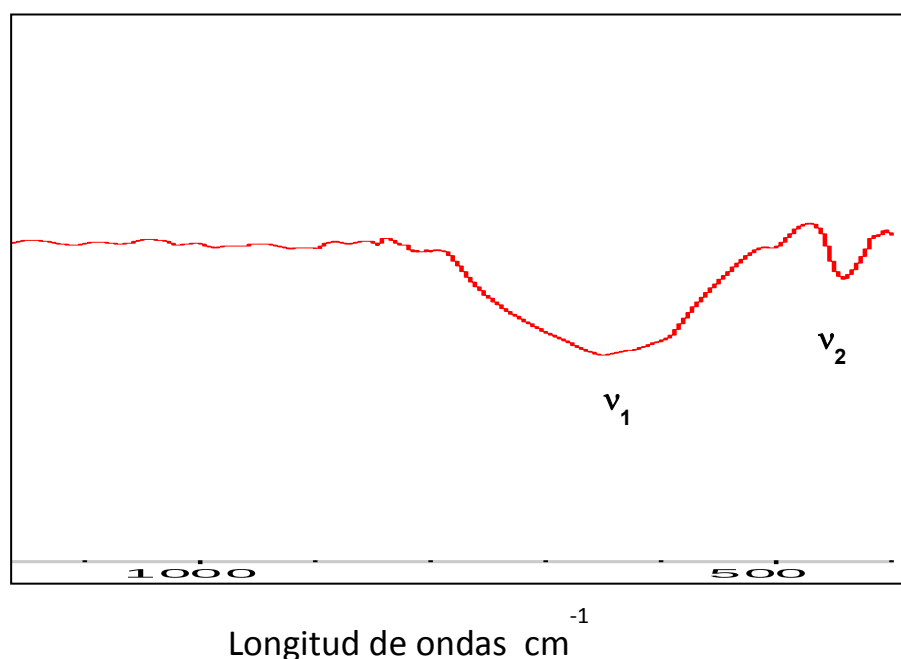


Figura 46. Espectro de infrarrojo de la perovskitas $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$

Como se muestra en la **tabla 20**, la mayoría de los sólidos de la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ presentan la banda correspondiente a ν_1 alrededor de 650cm^{-1} mientras que para la perovskita de referencia LaNiO_3 esta banda aparece alrededor de 576cm^{-1} , lo que indica que la sustitución de Ni por Nb produce estructuras termodinámicamente más estables.

El sólido $\text{LaNi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$ presentó el menor valor de ν_1 (602 cm^{-1}) de la serie. Como se observó en la **figura 45** este sólido presentó las temperaturas de reducción mas bajas, lo cual indica un enlace Ni-O menos fuerte y una menor estabilidad ante el proceso de reducción.

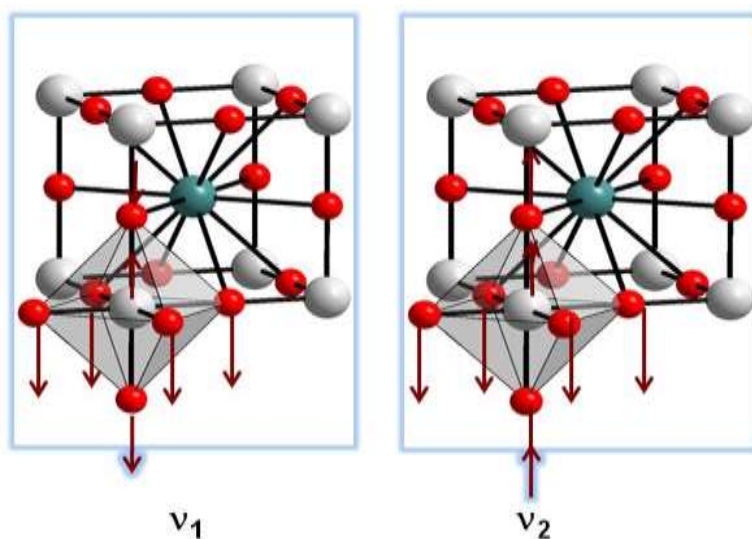


Figura 47. Esquema de las vibraciones activas en el infrarrojo del grupo BO_6 : ν_1 frecuencia (alta) de vibración de alargamiento, ν_2 frecuencia (baja) de vibración de deformación.

Tabla 20. Frecuencias de las bandas de absorción presentes en el IR para la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

Sólido	$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$
LaNiO_3	576	476
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	648	440
$\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	651	523
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	654	ND
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$	602	ND
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	654	422

6.2.5- Microscopía electrónica.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización de carácter no destructiva para el análisis cualitativo y cuantitativo de sólidos. Se basa en la medida de las longitudes de onda y de las intensidades de espectros de rayos X característicos, excitados por un haz de electrones de un diámetro de $1\mu\text{m}$. La técnica de microscopía electrónica de transmisión se caracteriza porque el haz de electrones incidentes atraviesa el espécimen, de manera que la muestra debe ser lo más fina posible.

El microscopio electrónico de transmisión (MET) examina cada vez una gran parte de la muestra y suministra imágenes en un plano (a escala de nanómetros y/o ángstrom), esta técnica permite estudiar: el tamaño de los cristales, dispersión de una fase en otra; se puede visualizar los fenómenos de sinterización o redispersión en catalizadores soportados, imágenes de red; permite observar arreglos de planos cristalográficos e intercrecimientos cristalinos, porosidad; meso y microporos y si el microscopio se acopla a un difractómetro de electrones se puede determinar el tipo de celda unitaria, los parámetros de red y tipo de estructura de los materiales cristalinos.

Debido a problemas con el equipo de Microscopia de Transmisión, solamente se realizaron estos estudios después de la etapa de calcinación a los siguientes sólidos: $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$ y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$. El estudio tiene como finalidad estudiar la morfología de la superficie de estos precursores. Las imágenes TEM de este estudio se muestran en la **figura 48**.

La **imagen 48a** corresponde al sólido $\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$. Se observa en esta imagen pequeñas partículas cristalinas de forma cubica con un tamaño de granos entre 37 y 90 nm dispersas sobre una matriz blanca como se indica en la **figura 49**. Cuando se aumenta el contenido de Nb como en el caso de la estructura $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ (**figura 48b**), no solamente cambia la distribución del tamaño de partícula a valores menores, en un intervalo 2.5 y 22.5 nm, sino que también la forma cubica de los granos cambia a una forma redondeada. La adición de Sr promueve la formación de partículas cúbicas de aproximadamente unos 40 nm como se indica en la **figura 49**.

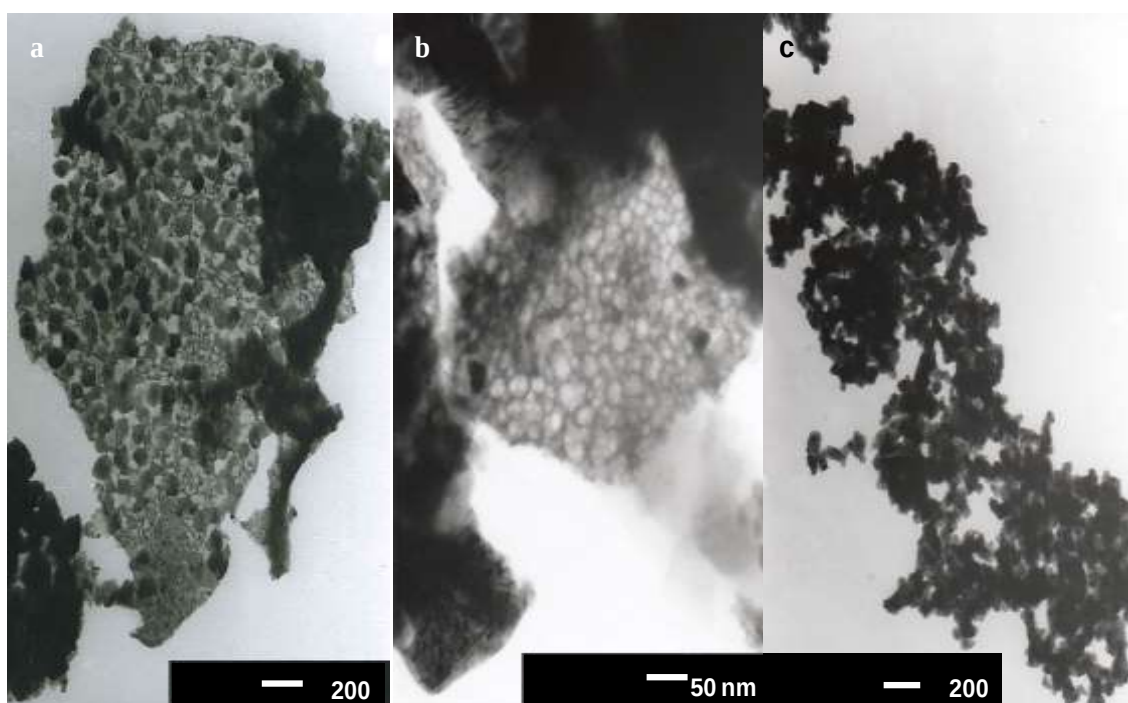


Figura 48.-Micrografías MET: (a) $\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$, (b) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, (c) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$

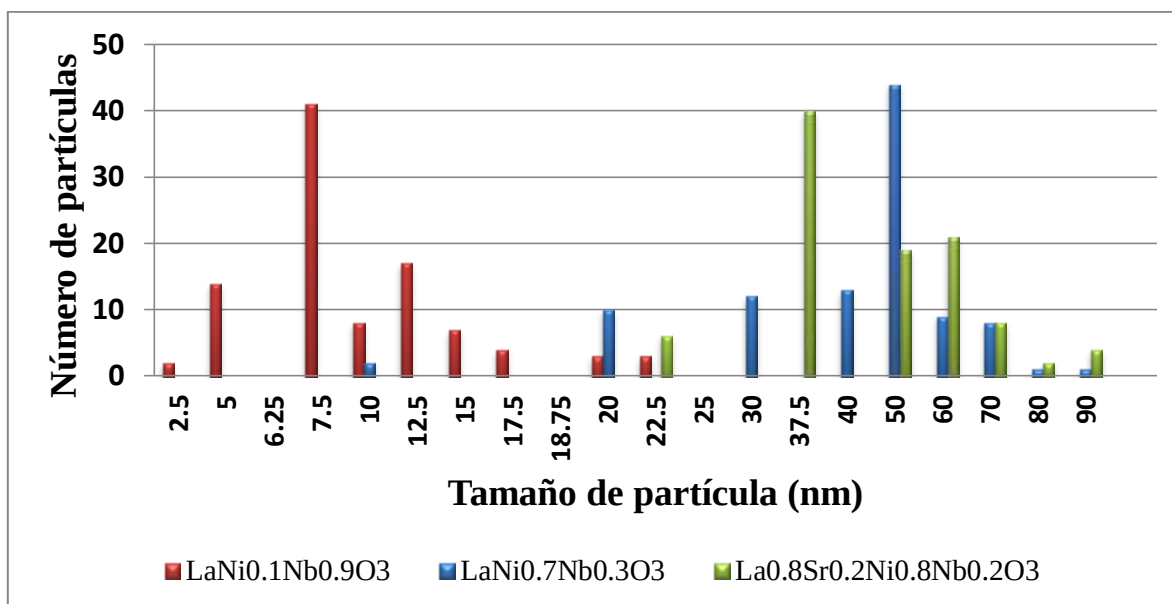


Figura 49. Distribución del tamaño de partículas obtenido por MET

6.3.- Caracterización de los óxidos tipo Ruddlesden-popper calcinados

6.3.1.- Análisis químico

Las relaciones nominales y experimentales para cada precursor tipo Ruddlesden–Popper se presentan en la **tabla 21**.

Se puede observar en este caso que las relaciones nominales y experimentales para el Ni no son tan cercanas como para el caso de los óxidos tipo perovskitas, siendo las experimentales siempre menores a las esperadas y para las estructuras más complejas, este error es mayor. Esta desviación se presenta igualmente en los contenidos de Nb y La, aunque en estos casos las desviaciones encontradas son menores.

Las discrepancias observadas en los porcentajes de níquel se podrían atribuir a errores sistemáticos aleatorios al momento de realizar la síntesis de los precursores catalíticos o a problemas en la entrada del metal en las estructuras. Recordemos que los óxidos tipo Ruddlesden–Popper poseen una estructura mucho más compleja que los óxidos tipo perovskitas ABO_3 , de hecho, éstas estructuras son estructuras tipo perovskita ABO_3 dobles alternadas con bloque AO tipo cloruro de sodio. El hecho de ser mucho más complejas

Estructuralmente, podría colocar una limitación en el porcentaje de intercambio de Ni y Nb dentro de la estructura inicial La_2NiO_4 , ya sea por problemas de estabilidad, problemas de repulsiones o radios iónicos.

Tabla 21. Relaciones nominales y experimentales para los precursores tipo Ruddlesden–Popper

Sólido Precursor	%Ni nom	% La nom	%Nb nom	%Ni exp	% La exp	%Nb exp
La_2NiO_4	14.60	69.36	-	11.00	79.56	-
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_4$	11.52	68.2	4.51	10.25	54.70	2.69
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	18.16	64.49	-	13.23	62.50	-
$\text{La}_3\text{NiNbO}_7$	8.62	61.26	13.65	6.09	65.12	12.01
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	19.74	62.30		14.67	61.80	
$\text{La}_4\text{Ni}_2\text{NbO}_{10}$	12.67	60.00	10	9.67	58.22	8.96

6.3.2- Difracción de rayos x (DRX), área superficial específica (BET) y diámetro de partícula (D_p) para los sólidos tipos Ruddlesden–Popper.

Los resultados de área superficial específica BET, diámetro de partícula y difracción de rayos X para todos los sólidos tipo Ruddlesden–Popper se resumen a continuación en la **tabla 22**.

Los valores de áreas obtenidos son bastantes bajos ($1\text{--}9\text{ m}^2/\text{g}$) y similares a los reportados para este tipo de sólido, aún más cuando se someten a altas temperatura de calcinación (1100°C). La superficie específica de estos sólidos calcinados a alta temperaturas, corresponde principalmente a la superficie exterior de las partículas las cuales se aproximan a una geometría esférica características de los materiales no porosos.

El sólido $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_4$ presenta un ligero aumento en el área específica lo cual se pudiera explicar por la presencia de las diferentes fases que integran a este sólido.

Tabla 22.- Difracción de Rayos X, Área Superficial, diámetro de partículas de los sólidos tipo Ruddlesden–Popper.

Sólido Precursor	T _{Cal} (°C)	BET (m ² g ⁻¹)	Dp (nm)	Fase DRX
La₂NiO₄	1100	5	37	LaNiO _{4.15}
La₂Ni_{0.8}Nb_{0.2}O₄	1100	9	24	NiO, La ₂ NiO ₄ , LaNbO ₄
La₃Ni₂O₇	1050	2	28	La ₃ Ni ₂ O ₇
La₃NiNbO₇	1050	2	26	NiO, LaNbO ₄
La₄Ni₃O₁₀	1050	1	16	La ₄ Ni ₃ O _{9.78}
La₄Ni₂NbO₁₀	1050	1	31	NiO, LaNbO ₄

Se encontró para los sólidos sin sustituir con Nb que las fases eran puras y cristalinas, mientras que aquellas sustituidas, resultaron en una mezcla de varias de fases difíciles de separar. En la **figura 50**, se muestran los patrones de difracción para las estructuras La₂NiO₄, La₂Ni₂O₇ y La₄Ni₃O₁₀ calcinadas. Se observan picos de difracción a valores de 2θ característicos de una estructura romboédrica para los sólidos La₂Ni₂O₇ y La₄Ni₃O₁₀ (*JCPDS 35-1243 y 35-1242*) mientras que para el sólido La₂NiO₄ se observan líneas correspondientes a una fase tetragonal (*JCPDS 34-0314*). La presencia de una línea base bastante estable es indicativo del elevado grado de cristalinidad y pureza de estos sólidos. Este resultado concuerda con lo reportado por G. Amow y col[103]. En líneas generales, se puede decir que los sólidos Ruddlesden–Popper sintetizados presentan buena cristalinidad ya que se obtuvieron picos bien definidos. Estos sólidos a diferencia de los óxidos tipo perovskitas presentan una estructura laminar en bloques con estructura tipo NaCl (sal de roca) alternadas con capas tipo perovskitas que en principio, por su alta cristalinidad deberían ser más estables que las perovskitas. Esta mayor estabilidad podría traer como consecuencia mayores temperaturas de reducción. Esto a su vez, permitiría bajo reducción una mayor dispersión de los cristales de Ni sobre la superficie del óxido de lantano o de la mezcla de óxidos en caso de los precursores con Nb.

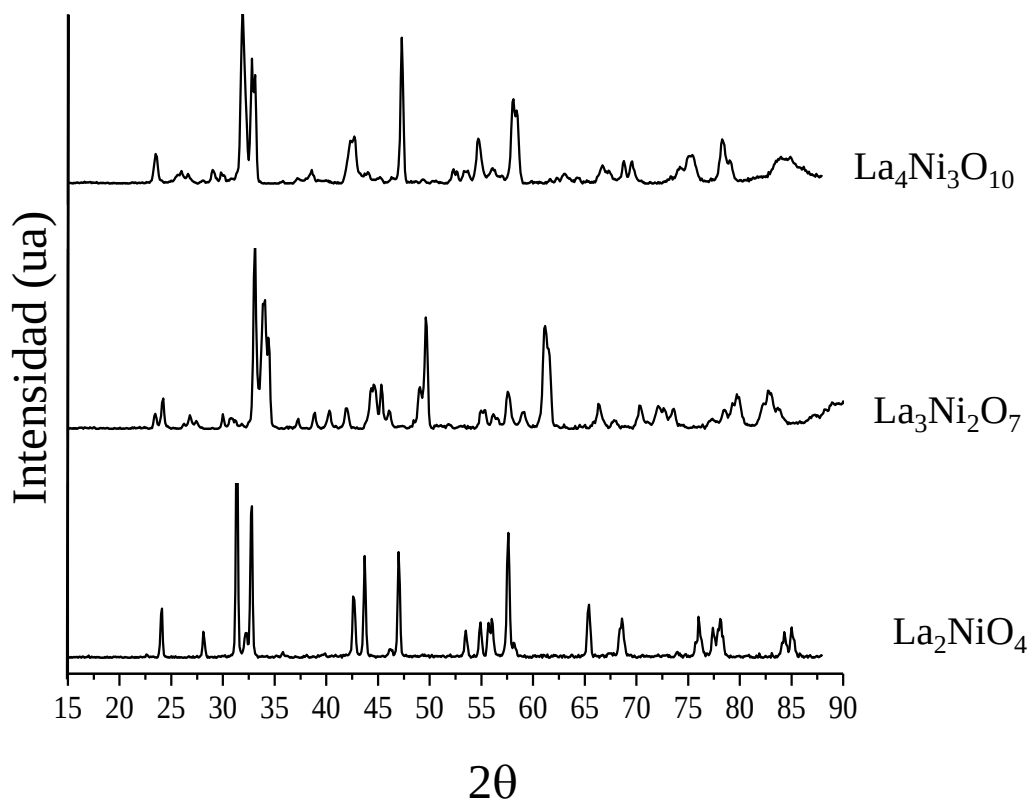


Figura 50.- Patrones de DRX de los precursores Ruddlesden–Popper La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ calcinados.

Para los sistemas sustituidos por niobio, La-Ni-Nb-O se obtuvieron difractogramas (**Figura 51**) bastante complejo y con diferentes fases presentes, cuya líneas principales corresponden a los óxidos: La_2NiO_4 (JCPDS 34-0314), LaNbO_4 (JCPDS 22-1125) y NiO (JCPDS 75-0197/021216). La mezclas de fases obtenidas para estos compuestos pudiera atribuirse a la diferencia de radios iónicos y de cargas, donde iones Nb^{+5} se esperan sustituyan isomórficamente dentro de la estructura a iones Ni^{+2} , por lo que ocurren rearrreglos que derivan en fases mas favorecidas como son: LaNbO_4 y NiO y no en la estructura tipo Ruddlesden–Popper como se esperaba. Es importante señalar que el sólido $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_4$ se calcinó a una temperatura de 1100°C mayor que el resto de la estructuras sustituidas por Nb, las cuales se calcinaron a 1050°C , lo que pudiera influir en

la formación de una fase adicional (La_2NiO_4) con respecto a estructuras $\text{La}_2\text{NiNbO}_4$ y $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{NbO}_4$.

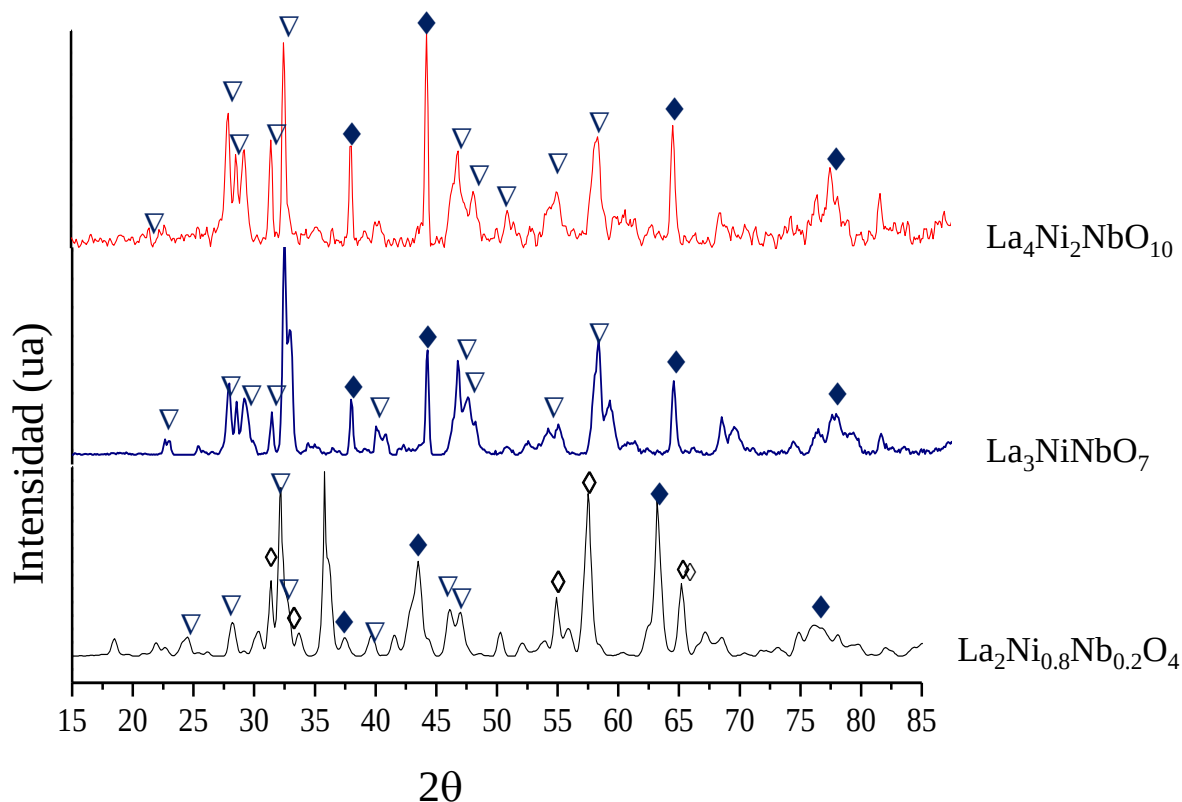


Figura 51.- Patrones de DRX de los precursores Ruddlesden–Popper calcinados.

$\text{La}_2\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_4$, $\text{La}_2\text{NiNbO}_4$ y $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Nb}_{0.8}\text{O}_4$: $\blacklozenge$ NiO , ∇ LaNbO_4 , $\diamond$ La_2NiO_4 .

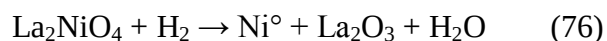
Los resultados de DRX revelan la presencia de sólidos no-esquimétricos, tal como lo mostró la ficha(JCPDS 34-0314) la cual indica que existe un exceso de oxígeno en la estructura del precursor del tipo $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ como reportado por otros estudios en los cuales se encontró un valor de δ de 0.15.

6.3.3.- Análisis termogravimétrico en atmósfera de hidrógeno para los sólidos tipo Ruddlesden–Popper

Ya que para su formación, los sólidos tipo Ruddlesden–Popper se calcinan a altas temperaturas, en nuestro caso, bajo atmósfera de aire entre 800-1100°C por 12 horas y luego con un flujo de oxígeno puro durante una hora más, este tipo de análisis no arroja ningún tipo de información ya que no permite observar ningún tipo de cambio en las estructuras con el aumento de temperatura bajo atmósfera de aire.

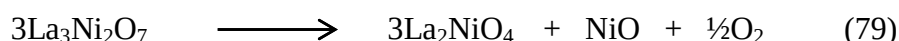
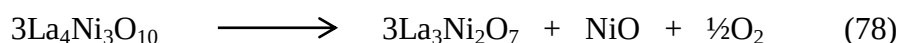
Sin embargo, con la finalidad de obtener información acerca del comportamiento de la serie Ruddlesden–Popper durante un proceso de reducción, se realizaron experimentos de análisis termogravimétrico en una *atmósfera reductora*, utilizando una mezcla de 10 % H₂ en argón.

Los resultados se presentan en las **figuras 52-56**. Al igual que la técnica de reducción a temperatura programada (RTP), con la técnica de análisis termogravimétrica (ATG) bajo una atmósfera reductora se pueden determinar las diferentes etapas de reducción para un determinado sólido. En la **figura 52**, se muestra para el sólido La₂NiO₄, la pérdida de masa (color negro) en función de la temperatura y la derivada del peso (color azul). Aquí se pueden observar, los máximos y mínimos de la pérdida de masa. A través de esta curva se observan tres (3) etapas de reducción para el precursor La₂NiO₄. Una primera etapa entre 476°C-560°C, la segunda y de menor intensidad entre 560°C-640°C y la última de mayor intensidad entre 640°C-780°C. Para este sólido se esperaría un solo evento de reducción como se indica en las siguientes ecuaciones:



Como se observado por DRX para este sólido, sólo la fase $\text{LaNiO}_{4.15}$ está presente. Sin embargo, con este análisis se observan tres eventos de reducción. Los dos primero se podrían atribuir a dos posibles causas. La primera de ellas podría ser la presencia de especies de Ni en forma de óxido de níquel NiO en pequeñas cantidades o trazas, con diámetros de partículas muy pequeñas (≤ 5 nm) no detectable en el análisis de DRX. La segunda podría atribuirse a tamaños de granos diferentes en la estructura. La última etapa de reducción entre 640°C - 780°C se atribuye al colapso de la estructura $\text{LaNiO}_{4.15}$ para generar níquel metálico disperso sobre La_2O_3

Las **figuras 53 y 54** muestran los ATG para los sólidos $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ respectivamente. En ambos sólidos se observan tres etapas de reducción similar a lo anteriormente encontrado, pero a temperaturas diferentes. El sólido $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ presenta tres eventos de reducción en los siguientes intervalos de temperaturas: 325 - 537°C , 337 - 691°C y 691 - 811°C . Para el sólido $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ los tres eventos ocurren a 325 - 563°C , 563 - 700°C y 700 - 795°C . Estas estructuras se desproporcionan en estructuras de menor valor de n debido a la pérdida de oxígeno de su red según el siguiente esquema [120]:



En presencia de una atmosfera reductora, estas desproporciones se deben a las pérdidas de oxígeno, formando en algunos casos estructuras no estequiometrias como $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$ lo que explicarían las varias etapas en el proceso de reducción.

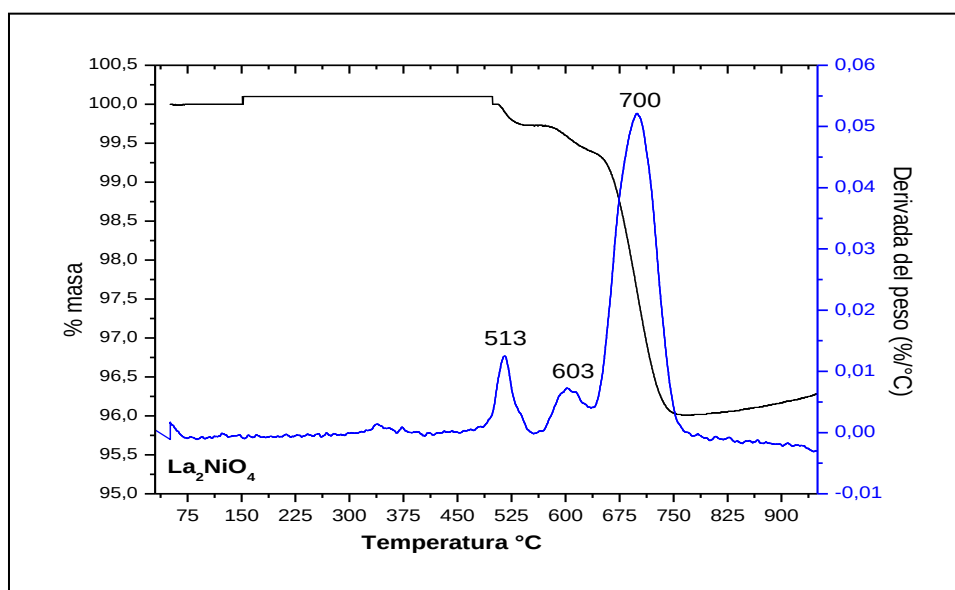


Figura 52. Curvas termogravimétrica para el sólido La_2NiO_4 en corriente de 10 % H_2/Ar .

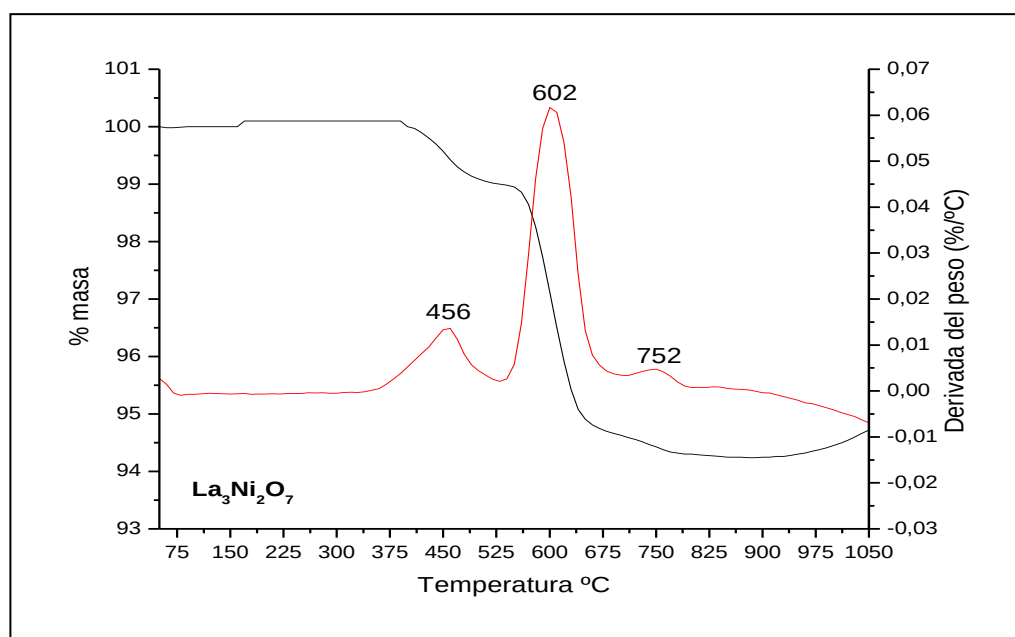


Figura 53. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ en corriente de 10 % H_2/Ar .

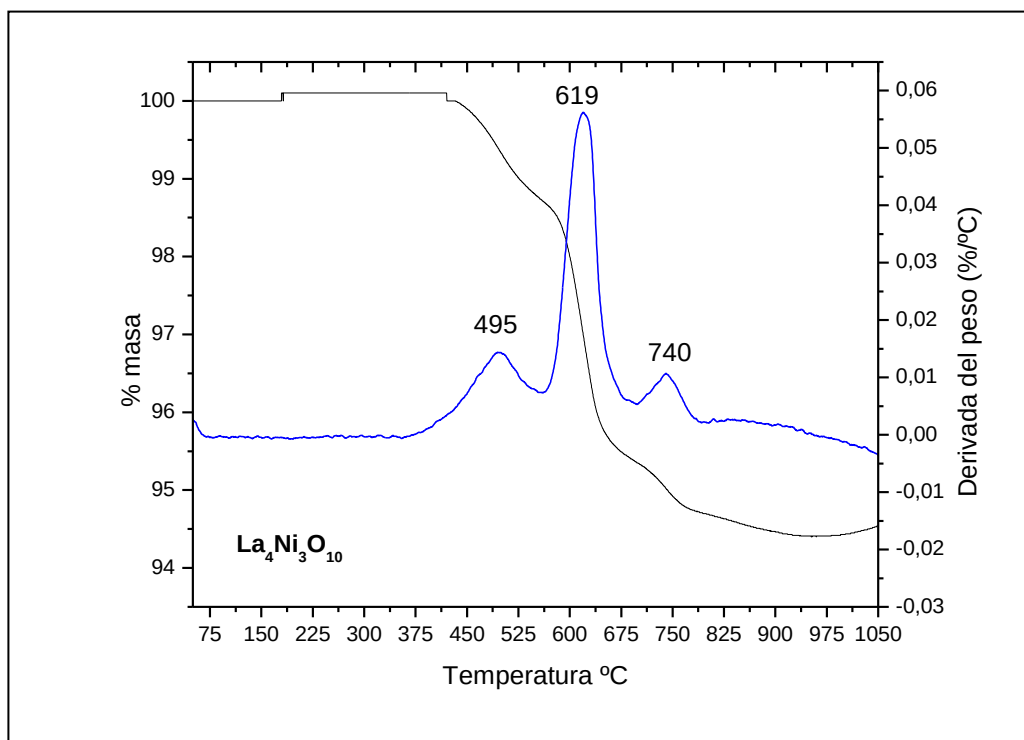


Figura 54. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ en corriente de 10 % H_2/Ar .

M. Greenblatt y col reportaron la reducción de la estructura $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ mediante medidas ATG en atmósfera reductora, ocurriendo la reacción de reducción en dos etapas con la formación final de La_2O_3 y Ni[121].

En la **figuras 55 y 56** se presentan las curvas termogravimétricas para los sólidos $\text{La}_3\text{NiNbO}_7$ y $\text{La}_4\text{Ni}_2\text{NbO}_{10}$ respectivamente. Como se observa, presentan múltiples etapas de reducción en diferentes intervalos de temperatura, lo cual indica que existen diferentes especies de Ni dentro de estas estructuras. Los análisis de DRX para estos sólidos mostraron diferentes fases, por lo tanto, se puede predecir que cada especie de níquel presente con un diferente tamaño de partícula va a tener un comportamiento diferente durante el proceso de reducción y una interacción proporcionada con el soporte, lo cual resulta en diferentes eventos de reducción para uno de estos precursores.

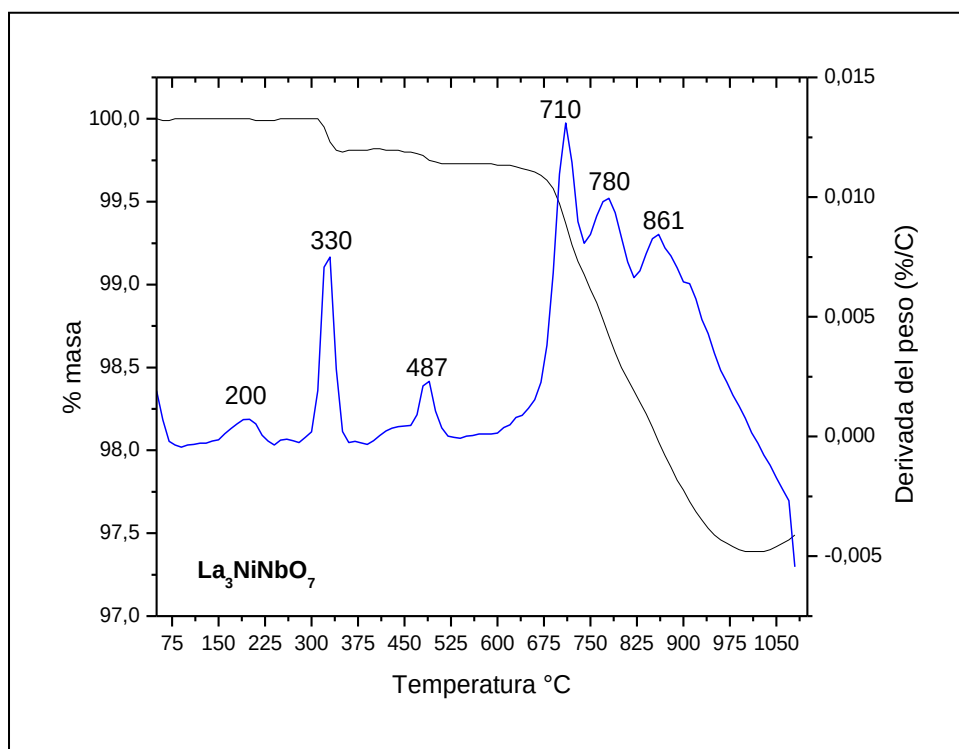


Figura 55. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_3\text{NiNbO}_7$ en 10 % H_2/Ar .

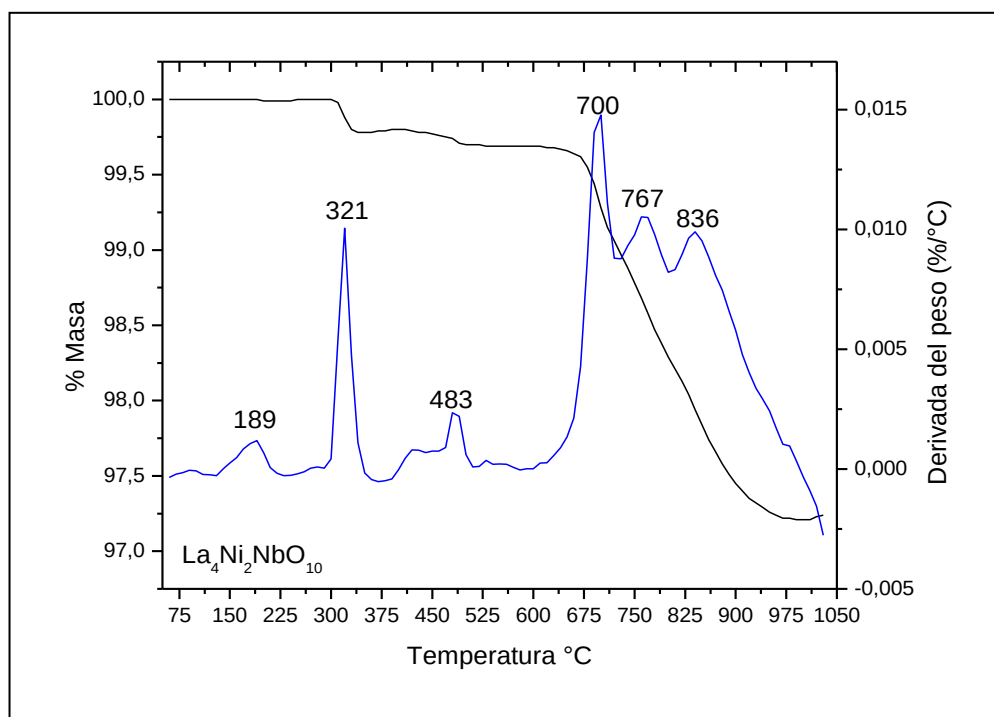


Figura 56. Curvas termogravimétrica para el sólido $\text{La}_4\text{Ni}_2\text{NbO}_{10}$ en corriente de 10 % H_2/Ar .

6.4.- Caracterización de los óxidos tipo hidrotalcitas

6.4.1 Síntesis de los sólidos tipo hidrotalcitas

En esta serie de precursores se sintetizaron cuatro sólidos por el método co-precipitación las siguientes hidrotalcitas, su temperatura de calcinación se muestran en la **tabla 23**.

Tabla 23. Precursores catalíticos tipo hidrotalcitas. Temperaturas de calcinación de los sólidos.

Sólido Precursor	T _{Cal} (°C)
HT-50	450
HT-50-Ru	450
HT-50-Pt	450
HT-50-Rh	450

6.4.2.- Análisis químico

Las relaciones nominales y experimentales entre los metales para cada precursor tipo hidrotalcita sintetizado se presentan en la **tabla 24**. Se observa que existe una buena concordancia entre los valores experimentales y nominales obtenidos tanto en el contenido de Ni como en la relaciones metálicas de Ru, Pt y Rh. La pequeña discrepancia observada en los valores del porcentaje de níquel se puede atribuir a errores sistemáticos y/o aleatorios al momento de realizar la síntesis de los precursores catalíticos o al realizar los análisis elementales para cada metal. Estos resultados confirman que la relación de parámetro $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{2+})$ se cumple perfectamente, ya que estos valores deben oscilar ente 0.2-0.35 molar, valores fuera de este intervalo por encima o por debajo, producirían los respectivos hidróxidos de los metales presentes en el precursor.

Tabla 24. Relaciones atómicas entre los metales para los precursores catalíticos sintetizados.

HT-50			HT-50 con Rh		
Resultados	Nominal	Experimental	Resultados	Nominal	Experimental
%Ni	37	34.0	%Ni	36	32.0
Ni/ (Al+Mg+Ni)	0.38	0.37	Ni/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.37	0.35
Mg/ (Al+Mg+Ni)	0.38	0.38	Mg/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.38	0.38
Al/ (Al+Mg+Ni)	0.25	0.25	Al/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.25	0.22
-			Rh/ (Al+Mg+Ni+Rh)	0.0038	0.0038
HT-50 con Ru			HT-50 con Pt		
Resultados	Nominal	Experimental I	Resultados	Nominal	Experimental
%Ni	36	31.3	%Ni	36	31.0
Ni/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.37	0.35	Ni/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.37	0.35
Mg/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.38	0.38	Mg/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.38	0.38
Al/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.25	0.22	Al/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.25	0.23
Ru/ (Al+Mg+Ni+Ru)	0.0038	0.0037	Rh/ (Al+Mg+Ni+Pt)	0.0038	0.0038

6.4.3- Difracción de rayos x, áreas superficiales específicas (BET) y diámetro de partícula (Dp) Sólidos tipo hidrotalcita

Los resultados de área superficial específica BET, diámetro de partícula y difracción de rayos X para los sólidos tipo Hidrotalcitas se resumen a continuación en la **tabla 25**:

Tabla 25.- Sólidos tipos Hidrotalcitas

Sólido Precursor	T _{Cal} (°C)	BET (m ² g ⁻¹)	Dp nm	Fase DRX
HT-50	450	176	11	MgNiO ₂
HT-50 con Ru	450	187	9	MgNiO ₂
HT-50 con Rh	450	198	3	MgNiO ₂
HT-50 con Pt	450	184	7	MgNiO ₂

En la **tabla 24**, se aprecia el cambio de estructura del precursor tipo hidrotalcitas HT-50 una vez calcinado, así como también los sólidos a los cuales se le realizó la sustitución del 1% por los diferentes metales nobles, la fase principal para todos ellos una vez calcinados resulto ser una solución sólida de óxido de níquel y magnesio MgNiO₂. Como todos conocemos, los óxidos simples de Ni(NiO) y Mg(MgO) tienen señales en ángulos de difracción muy cercanos a los de la estructura más compleja MgNiO₂ por lo que no se descarta la existencia de estos dos óxidos simples dentro de los sólidos ya calcinados.

Por otra parte, debido a la pequeña cantidad de metal noble intercambiado en las hidrotalcitas no se pudo detectar por DRX los óxidos o compuestos de estos metales, suponiendo entonces que todo el metal noble fue incorporado a la respectiva estructura tipo hidrotalcita o que su tamaño de partícula es muy pequeño. Las áreas específicas BET reportadas estan en rango de áreas reportadas diversas literaturas [93,123].

Los difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita presentan características comunes como son la presencia de picos de difracción intensos y agudos para valores bajos de

ángulos 2θ , mientras que los picos de difracción que aparecen a ángulos mayores son menos intensos y generalmente asimétricas [78].

La **Figura 57** muestra el difractograma del precursor óxido tipo hidrotalcita HT-50 preparada por el método de co-precipitación sin calcinar. En la **tabla 26** se presentan los ángulos 2θ para éste sólido y la ficha del patrón utilizado. En este difractograma se observan 9 picos de difracción importantes, 5 picos agudos y simétricos en ángulos 2θ $11,5^\circ$; $23,0^\circ$; $34,8^\circ$; $60,8^\circ$ y $62,1^\circ$; y 4 picos anchos y asimétricos. Los picos de difracción con intensidades más bajas, a ángulos 2θ $38,7^\circ$, $46,2^\circ$, $65,9^\circ$ y $74,9^\circ$ corresponden a una difracción desordenada producto de la difracción de planos que involucran a las especies de la intercapa de agua y carbonatos [124]. Este patrón de difracción es característico de una fase cristalina de compuestos tipo hidrotalcita de acuerdo a la comparación que se llevó a cabo con datos de la ficha JCPDS-ICDD PDF-350965. Se observa que este método origina hidrotalcitas de alta pureza y buena cristalinidad.

La **Figura 58**, muestra el patrón de difracción del precursor tipo hidrotalcita HT- 50 una vez calcinado. En la **tabla 27** se muestran los datos pertinentes a su difractograma y los datos JCPDS-ICDD-PDF de los patrones utilizados para comparar, los óxidos MgNiO_2 , óxido de níquel y óxido de magnesio. En este difractograma se aprecia el cambio de estructura del precursor tipo hidrotalcita HT-50 una vez calcinado, el cual como ya expresado forma la estructura de óxido doble MgNiO_2 . Sin embargo, como se puede observar en la **tabla 27**, los óxidos de Ni y Mg, tienen señales en ángulos de difracción muy cercanos a los de la estructura MgNiO_2 por lo que no se descarta también la existencia de estos dos óxidos simples.

El ancho observado en las bandas de difracción correspondientes a la mezcla de óxidos se debe a la baja cristalinidad inmediatamente después de la destrucción laminar del precursor, a la presencia de iones Al^{3+} que podrían estar disueltos en la estructura y a la disminución del tamaño del cristal de MgO en presencia de iones Al^{3+} disueltos que inhiben el crecimiento de dicha estructura.

En el difractograma de la **figura 59** se presenta los patrones de difracción de la hidrotalcita con Ru una vez reducida en H_2 . El comportamiento observado para esta hidrotalcita con Ru

es el mismo para todas las intercambiadas. Se puede observar que el pre-tratamiento de reducción con hidrógeno produce cambios en la estructura de la hidrotalcita original, encontrándose ahora dos fases principales, una atribuida al MgO con líneas de difracción principales en $2\theta = 36,6^\circ$; $43,4^\circ$; $63,2^\circ$ y $76,2^\circ$, la cuales están ligeramente desplazadas a valores de 2θ mayores y la otra fase correspondiente al Ni^0 con líneas de difracción principales en $2\theta = 44^\circ$; $51,9^\circ$ y $76,2^\circ$, como observado en la **tabla 28**. Esta última fase se forma debido a la reducción de las especies Ni^{+2} a Ni^0 que se encuentran dentro y fuera de la estructura tipo hidrotalcita, quedando depositadas sobre MgO y Al_2O_3 .

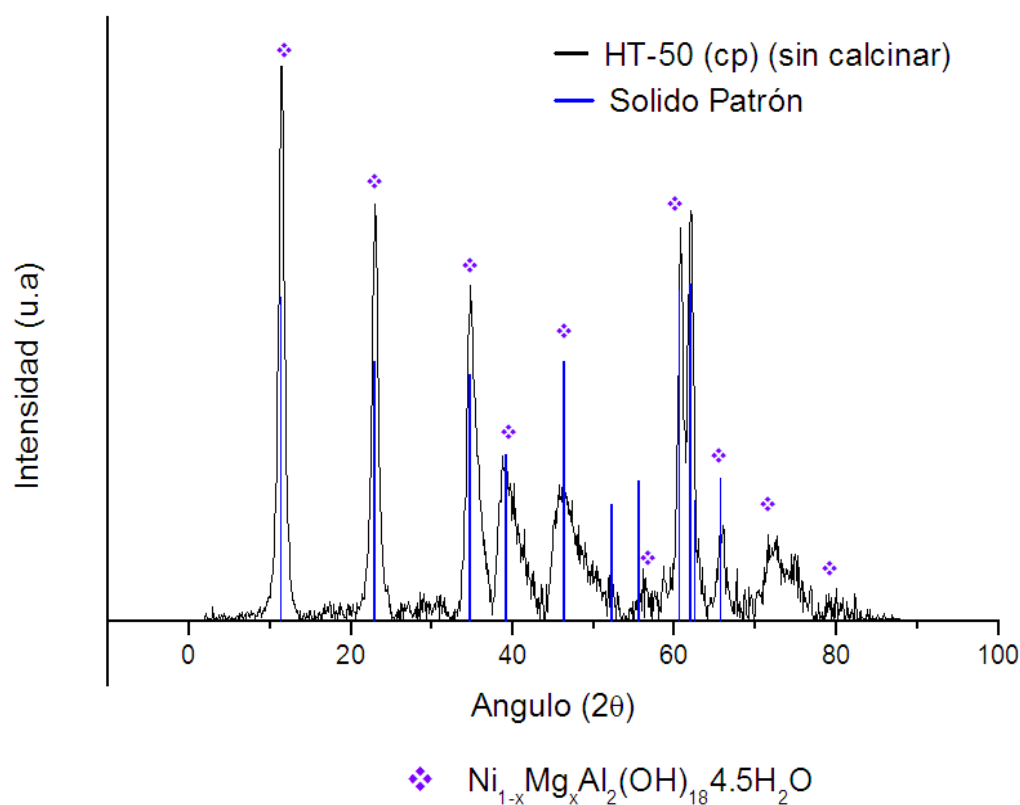


Figura 57.-Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 sin calcinar.

Tabla 26. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50 sintetizado y su patrón JCPDS-ICDD.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos								
HT- 50 sintetizado	11.5°	23.0°	34.8°	38.7°	46.3°	60.8°	62.1°	65.9°	74.9°
Patrón.									
Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ 4H JCPDS-ICDD PDF- 350965	11.3°	22.8°	34.7°	39.1°	46.3°	60.6°	62.5°	65.7°	75.0°

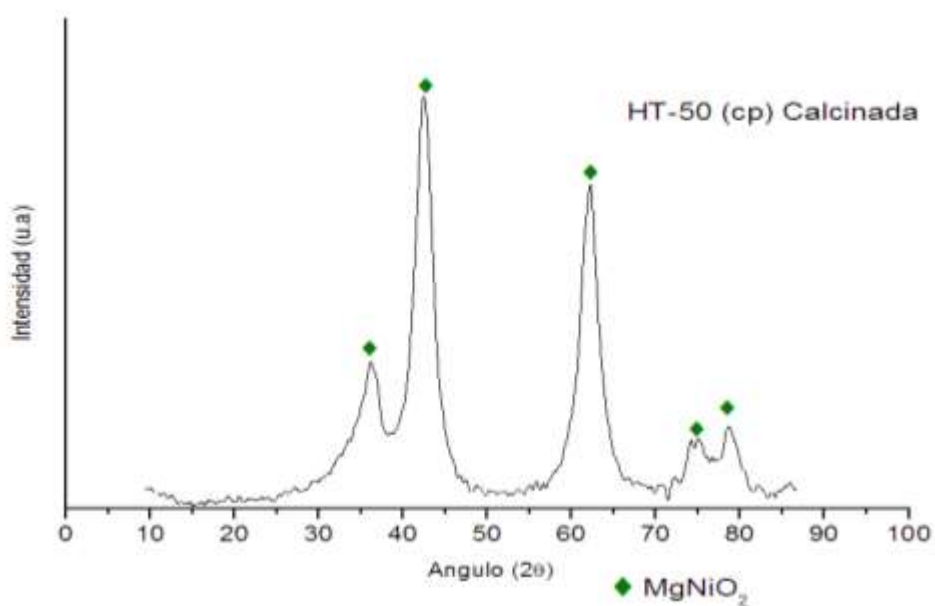


Figura 58. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 calcinado a 450 °C. JCPDS-utilizados PDF-240712, PDF-021216, PDF-011235

Tabla 27. Ángulos 2θ característicos del precursor tipo hidrotalcita HT-50 calcinado y patrones.

Compuesto	Ángulos 2θ más intensos				
HT- 50 calcinado	36.2°	42.3°	62.2°	74.9°	78.7°
Patrones					
MgNiO ₂ JCPDS-ICDD PDF-240712	37.1°	43.1°	62.6°	75.1°	79.0°
NiO JCPDS-ICDD PDF-021216	37.3°	43.3°	62.7°	75.4°	79.9°
MgO JCPDS-ICDD PDF-011235	37.1°	43.0°	62.3°	74.7°	79.1°

El ancho observado en las bandas de difracción correspondientes a la mezcla de óxidos se debe a la baja cristalinidad inmediatamente después de la destrucción laminar del precursor, a la presencia de iones Al^{3+} que podrían estar disueltos en la estructura y a la disminución del tamaño del cristal de MgO en presencia de iones Al^{3+} disueltos que inhiben el crecimiento de dicha estructura.

En el difractograma de la **figura 59** se presenta los patrones de difracción de la hidrotalcita con Ru una vez reducida en H_2 . El comportamiento observado para esta hidrotalcita con Ru es el mismo para todas las intercambiadas. Se puede observar que el pre-tratamiento de reducción con hidrógeno produce cambios en la estructura de la hidrotalcita original, encontrándose ahora dos fases principales, una atribuida al MgO con líneas de difracción principales en $2\theta = 36,6^\circ$; $43,4^\circ$; $63,2^\circ$ y $76,2^\circ$, la cuales están ligeramente desplazadas a valores de 2θ mayores y la otra fase correspondiente al Ni^0 con líneas de difracción principales en $2\theta = 44^\circ$; $51,9^\circ$ y $76,2^\circ$, como observado en la **tabla 28**. Esta última fase se forma debido a la reducción de las especies Ni^{+2} a Ni^0 que se encuentran dentro y fuera de la estructura tipo hidrotalcita, quedando depositadas sobre MgO y Al_2O_3 .

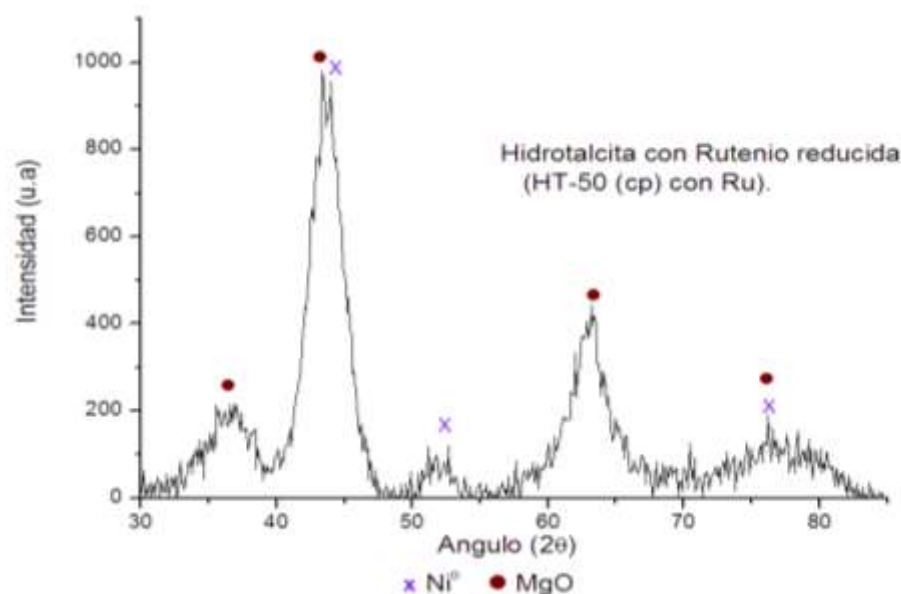


Figura 59. Difractograma del sólido tipo hidrotalcita HT- 50 con Ru reducido a 700 °C. JCPDS-utilizados PDF-040850, PDF-751525.

Tabla 28. Ángulos 2θ característicos del catalizador HT-50 con Ru reducido y patrones.

Compuesto	Fases presentes	Ángulos 2θ más intensos			
HT-50 con Rureducido	Ni ⁰	44°	51,9°	76.2°	-----
	MgO	36.6°	43.4°	63.2°	76.2°
Patrones					
Ni ⁰ JCPDS-ICDD PDF-040850	44.5°	51.8°	76.4°	-----	
MgO JCPDS-ICDD PDF-751525	37.1°	43.1°	62.7°	75.1°	

Debido al ancho de los picos de difracción del MgO, estos pudieran enmascarar los principales picos de la Al_2O_3 dificultando así su identificación. Además, debido al carácter

higroscópico de la hidrotalcita y al tiempo que transcurre desde el momento que se termina la reducción hasta que se realiza el análisis de DRX, la adsorción de moléculas de agua, hace que la línea base de estos difractogramas sean irregulares. No se detectaron picos de difracción correspondientes al metal noble Ru, Rh o Pt debido principalmente a la poca cantidad de este (1%) dentro del sólido, al ancho de los picos de difracción presentados por el MgO y a lo irregular de la línea base por el agua adsorbida.

6.4.3.1.- Cálculo de los Parámetros de Celda de la Hidrotalcita HT-50

En la **tabla 29** se presentan los valores de los parámetros de celda **a** y **c** calculados para la hidrotalcita original HT-50 sintetizada por coprecipitación y cuyos difractogramas se mostraron anteriormente.

El parámetro de celda “a” se define como la distancia entre cationes en una misma lamina y su valor es función de la naturaleza del catión, por lo tanto, depende del radio iónico y de la relación M^{2+}/M^{3+} , donde M se refiere a los cationes que forman las laminas de la hidrotalcita.

El parámetro de celda “c” define la distancia del espacio interlaminar y depende de la secuencia de apilamiento de las laminas; c es función del tamaño del anión y para algunos casos del grado de hidratación. Los parámetros de la celda unidad se definen en una hidrotalcita en función de los planos (003) y (110).

$$C=3d_{003} \quad (81)$$

$$a = 3d_{110} \quad (82)$$

El primero de estos planos (003) define la distancia del espaciado interlaminar y el plano (110) define o determina la distancia entre cationes dentro de una lamina [125]. Las distancias interlaminares “d” se calcularon a partir del pico asociado al plano correspondiente. La ecuación 83 describe este sistema cristalino:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (83)$$

h, k, l son los índices de Miller

A partir de los valores encontrados por DRX para los espaciados de los planos (003) y (110) se calcularon los parámetros cristalográficos de la hidrotalcita. Considerando un valor de ancho de capa de brucita de $b=4.77\text{Å}$ (patron ASTM 7-239, McKenzie, 1993) [126] y el espaciado del plano (003) encontrado, se calculó la distancia interlaminar entre capas “e” la cual viene dada como:

$$e = d_{003} - b \quad (84)$$

El apilamiento de las láminas tipo brucita puede tener dos simetrías distintas, romboédrica y hexagonal. Las dos formas sólo se pueden distinguir por difracción de rayos X, pues presentan las mismas propiedades, así como la descomposición térmica a óxidos mixtos. La simetría romboédrica es la de más fácil obtención, mientras que la fase hexagonal es la más estable a temperaturas elevadas.

Según su simetría, las láminas tipo brucita pueden ser romboédricas o hexagonales, donde se puede evidenciar la periodicidad de las láminas según la secuencia BC-CB-BC (dos láminas por celda unidad con simetría hexagonal) y BC-CA-AB-BC (3 láminas por celda unidad con simetría romboédrica).

Tabla 29. Parámetros de celda y valores de las diferentes distancias para el óxido tipo hidrotalcita HT- 50 sintetizado.

Sólidos	Parametro de celda (Å)		Distancia interlaminar entre capas (Å)	Distancia del espaciado interlaminar (Å)	Distancia entre cationes dentro de una lamina (Å)
	a	c	E	d (003)	d (110)
HT- 50	3.05	23.08	2.9	7.7	1.5
Estructura Romboédrica (Teórica)	3.05	23.40	3.0	7.8	1.5

De los resultados obtenidos para los parámetros de celda, distancia de espaciamiento interlaminar, distancia entre cationes y distancia interlaminar, podemos afirmar que la estructura tipo hidrotalcita HT-50, sintetizada corresponden a una **estructura romboédrica** como esperado por ser esta la estructura de fácil obtención.

Tabla 30. Estimación del diámetro de partícula de los catalizadores en condición de reducidos.

Sólido Precursor	Fase principales reducidos	Dp nm
HT-50	Ni ⁰ y MgO	3
HT-50 con Ru		3
HT-50 con Rh		3.2
HT-50 con Pt		3

En la **tabla 30** se observa que el diámetro de las partículas provenientes de los catalizadores modificados con metales nobles reducidos son de aproximadamente el mismo tamaño que la hidrotalcita original sin modificar, esto se puede deber a la poca cantidad de metal noble que se agregó (1%) a todos ellos.

Es importante destacar que el tamaño de partícula reportado en la **tabla 30** corresponde al catalizador como un todo y no a las partículas metálicas de Ni⁰. Para estos catalizadores no se pudo determinar este parámetro ya que las líneas de difracción más importantes del Ni⁰ se solapan con las líneas de difracción del MgO y a pesar de que se realizaron varios intentos moviendo las ventanas del equipo de DRX y realizando el análisis con un paso mucho más lento en el rango 2θ de interés, no se logró solucionar el solapamiento de las líneas de difracción entre estas dos fases.

6.4.4.- Análisis termogravimétrico en atmósfera aire para los sólidos tipo Hidrotalcitas.

En la **figura 60** se muestra el termograma del sólido tipo hidrotalcita HT-50 sintetizado por el método de co- precipitación. En él se observan dos pérdidas consecutivas, la primera entre 57-240 °C, la cual se atribuye a la remoción de agua de la intercapa de la estructura laminar de este sólido sin colapso de la estructura (Ec. 85) y una segunda pérdida que ocurre entre 230-420 °C, se atribuye a la deshidroxilación, debida a la pérdida de aniones de compensación, así como de hidroxilos de la capa de brucita, la descomposición de los carbonatos da como producto dióxido de carbono y la solución sólida o mezclas de óxidos (Ec. 85).

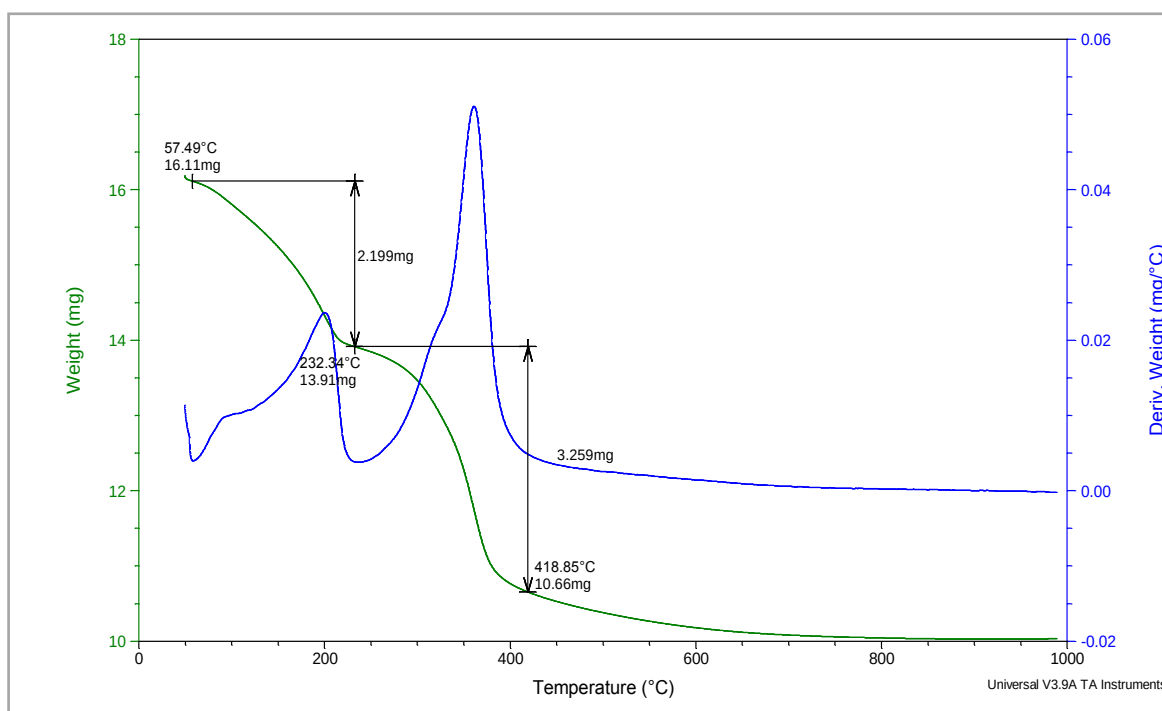
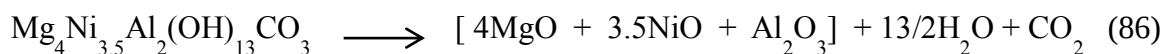
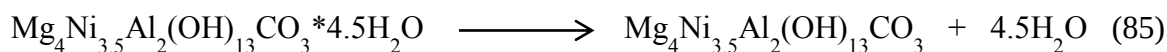


Figura 60. Termograma del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 sin calcinar.



En la **tabla 31** se puede observar que el porcentaje nominal para la primera pérdida de peso es ligeramente menor que el obtenido experimentalmente, lo cual se atribuye a la presencia de una mayor cantidad de agua que la indicada por la fórmula molecular del compuesto la cual pudo originarse por la adsorción de humedad del medio ambiente o también por el comienzo de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos dentro de este rango de temperatura.

Tabla 31. Pérdida de peso del precursor tipo hidrotalcita (NiMgAl) HT-50 sin calcinar.

Sólido	% Pérdida nominal.			%Pérdida experimental		
	Primera	Segunda	Total	Primera	Segunda	Total
HTNi50	10	30	40	14	23	37

Se observa que para la segunda pérdida el porcentaje nominal es mayor al experimental lo cual puede ser consecuencia de que el inicio de la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos (230-420^oC) ocurre dentro del rango de temperatura (57-240^oC) en la cual se está realizando la pérdida de agua. Con este análisis se determinó que la temperatura adecuada para calcinar el precursor HT- 50 era cercana a los 450 ^oC.

Los termogramas obtenidos para las hidrotalcitas modificadas con metales nobles mostraron las mismas tendencias que las observadas para la hidrotalcita HT-50 sin modificar. Las pérdidas de peso obtenidas para cada uno de ellos se muestran en las **tabla 32**.

En los termogramas para estas hidrotalcitas se pudo observar dos pérdidas de peso de igual magnitud y a temperatura cercanas. La primera pérdida se debe a la eliminación del agua de la intercapa de la estructura laminar de cada sólido y la segunda a la deshidroxilación y descomposición de los carbonatos.

Tabla 32. Pérdidas de peso de los precursores tipo hidrotalcita HT-50 sin calcinar con metales nobles.

Sólido	% Pérdida nominal			%Pérdida experimental		
	Primera	Segunda	Total	Primera	Segunda	Total
	10	30	40	12	23	35
HT- 50 con Rh	10	30	40	13	23	36
HT- 50 con Pt	10	30	40	12	22	34

6.5.- Reducción a temperatura programada (RTP)

En la **Figura 61** se muestra el perfil de Reducción a Temperatura Programada del sólido tipo hidrotalcita HT-50(cp) calcinado. No se observa ninguna señal de reducción hasta alcanzar una temperatura cercana a los 450°C, donde se inicia la reducción de este precursor. Podemos observar dos máximos, uno pequeño y cercano a 480°C y uno a 643°C con un mayor consumo de H₂ los cuales se atribuyen a la reducción del Ni²⁺ ya que esta es la única especie reducible en este sólido. La presencia en el TPR de dos señales de reducción podría ser el producto de la presencia de dos especies de Ni²⁺ en diferentes ambientes o con diferentes tamaños de partículas.

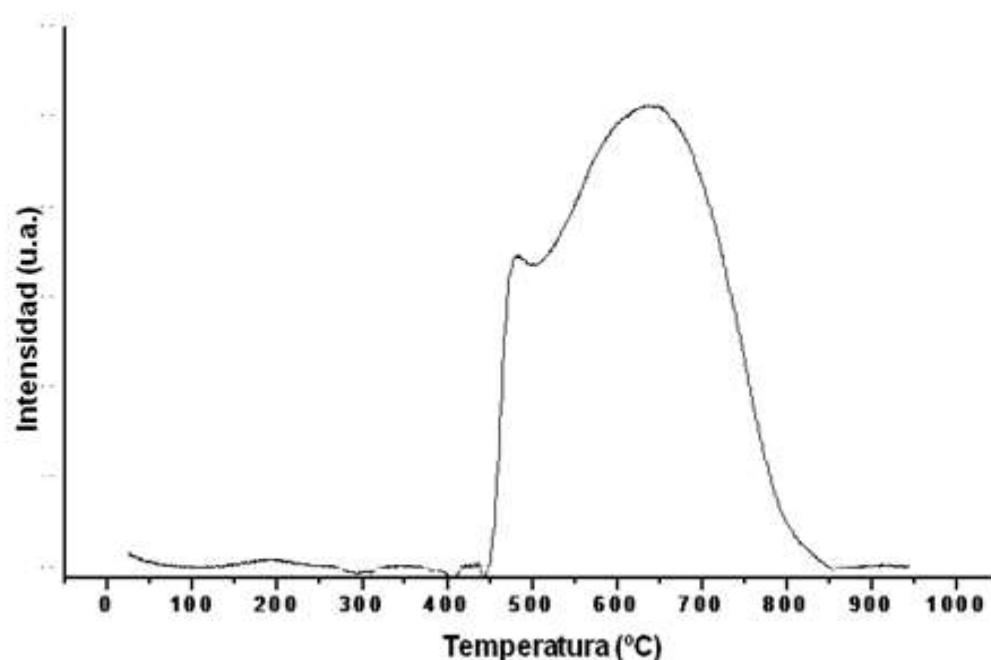


Figura 61. Perfil de RTP del precursor tipo hidrotalcita HT-50 calcinado.

El primer consumo de H_2 , cercano a $480^{\circ}C$ se podría atribuir a la especie Ni^{2+} formando un óxido de níquel libre. El segundo consumo de H_2 puede atribuirse a especies de Ni^{2+} formando una solución sólida de óxidos de NiMgAl Ni-Mg-Al el cual tendrá menor reducibilidad. A partir del análisis de TPR se pudo determinar que $700^{\circ}C$ era una temperatura adecuada para alcanzar total reducción en estos catalizadores.

6.6.- Espectroscopía de Infrarrojo de los solidos tipo hidrotalcitas

Con esta técnica se determinó la presencia de los grupos funcionales característicos de la estructura tipo hidrotalcita [125]. En la **figura 62** se muestran los espectros de infrarrojo IR obtenidos para el sólido tipo hidrotalcita HT-50 sin calcinar y calcinado a dos temperaturas diferentes. Para las hidrotalcitas sintetizadas con un metal noble el patrón de IR fue similar.

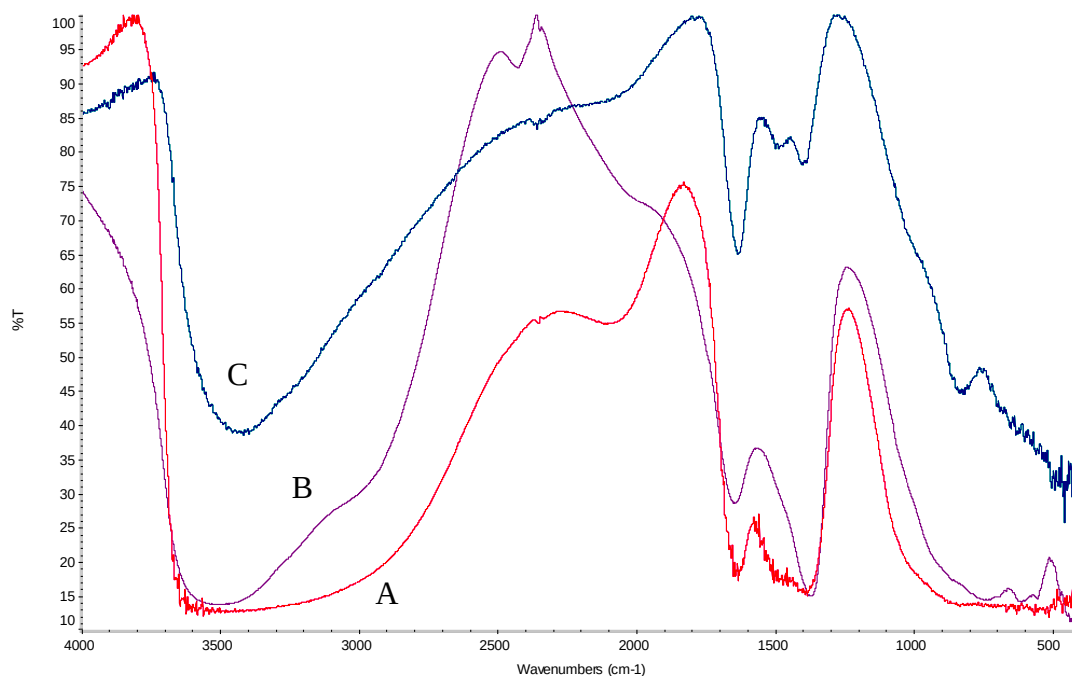


Figura 62. Espectro de infrarrojo (IR) obtenido para el sólido tipo HT-50(cp).
A) sin calcinar. B) calcinado a 450 °C. C) calcinado a 750 °C

Como podemos observar en la **figura 62** a medida que la temperatura de calcinación aumenta, las intensidades de las bandas disminuyen debido a la destrucción de la estructura tipo hidrotalcita. La banda del espectro relacionada con el agua interlaminar en la hidrotalcita HT-50 sin calcinar corresponde a una vibración cercana a 3460 cm^{-1} . Esta banda ancha que se encuentra en aproximadamente 3500 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los grupos OH^- unidos por puentes de hidrógeno con el agua, del tipo $\text{OH}^-\cdots\text{OH}_2$ y $\text{OH}_2^+\cdots\text{H}_2\text{O}$. También podría encontrarse en algunos casos para este mismo grupo OH^- libre, una banda aguda en el intervalo de $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$. Como podemos observar, al calcinar la muestra la banda disminuye de intensidad por la salida del agua de la misma. En algunos espectros de IR se podría encontrar un hombro pequeño a 3000 cm^{-1} que está relacionado con la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los carbonatos presentes en el espacio interlaminar, la cual desaparece al calcinar.

La pequeña banda cercana a los 2470 cm^{-1} puede atribuirse a moléculas de agua residual que están unidas a cuerpos de menor energía. El hombro observado alrededor de los 2200

cm^{-1} se debe a moléculas de agua interaccionando con los aniones de la intercapa a través de puentes de hidrogeno.

Por otra parte, la banda cercana a 1640 cm^{-1} es característica de la deformación del ángulo H-O-H de las moléculas de agua y disminuye ligeramente al calcinarse la muestra. Igualmente, la banda que aparece en aproximadamente $1370\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye al anión nitrato NO_3^- y disminuye bastante al calcar la muestra. Para las hidrotalcitas, la zona comprendida entre $500\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ es característica de los octaedros que forman la lámina, presentando picos a 772 , 923 y 1029 cm^{-1} para el enlace Al-OH y 635 cm^{-1} para el enlace Mg-OH. En algunos casos podemos encontrar bandas a 1196 , 1103 y 1020 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones de alargamiento de Al-OH y Mg-OH. Por otra parte, el anión carbonato de la estructura hidrotalcita presenta bandas de vibración cercanas a las del anión libre 680 , 880 , 1415 cm^{-1} . La presencia de un hombro sobre 1400 cm^{-1} se relaciona con una disminución de la simetría del carbonato y se debe al desplazamiento de este valor respecto al del anión libre (1450 cm^{-1}) por las restricciones del ion carbonato en el espacio interlaminar. Además, entre $1400\text{-}1500$ se encuentran las vibraciones stretching de C-O y C=O en CO_3^{2-} .

Es importante destacar, que en el caso de nuestra muestra, el sólido HT-50, no todas estas bandas características para un sólido tipo hidrotalcita fueron observadas. Sin embargo, para algunas de las otras hidrotalcitas, estas bandassí fueron observadas. En la **tabla 33** se resumen los números de onda de las bandas características de las hidrotalcitas y las observadas experimentalmente para el sólido HT-50.

Tabla 33. Bandas de IR teóricas y experimentales de la hidrotalcita HT-50..

Numero de onda (cm ⁻¹) Teórica	Numero de onda (cm ⁻¹) Experimental	Compuestos
3460	3400-3500	Agua interlaminar (OH-HOH)
3000	-	Puentes de hidrógeno entre agua y/o carbonatos
2200	2190	Interacción de moléculas de agua con los aniones de la intercapa.
1640	1620	Deformación del ángulo H-O-H de la molécula de agua
1415,1400,880, 680	1450, 1400	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)
1383	1372	Nitratos (NO ₃ ⁻)
635	620	Hidróxido de magnesio (Mg-OH)
1029, 923 y 772	-	Hidróxido de aluminio (Al-OH)

**PRUEBAS CATALITICAS DE
LOS PRECURSORES
PREPARADOS**

7. -PRUEBAS CATALÍTICAS

7.1.- Comportamiento catalítico de los sólidos precursores en la reacción de reformado seco de metano.

En esta sección se realiza un análisis de las pruebas catalíticas realizadas a todos los precursores catalíticos sintetizados. Previo a este análisis, se discuten a través de un estudio termodinámico de las reacciones que se podrían observar durante el reformado de metano con dióxido de carbono. También se presentan los resultados de las conversiones de equilibrio termodinámico determinadas haciendo uso de un software comercial.

7.1.1.- Análisis termodinámico de las posibles reacciones involucradas en reformado seco de metano.

Las principales reacciones que pueden ocurrir en la reacción de reformado seco de metano y que han sido reportadas en la literatura, se resumen en la tabla 31, [127,128,129]. La única reacción que se desea ocurra es la reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono, sin embargo, una vez formados los productos de esta reacción CO e H₂, la combinación de éstos con los reactivos hace que se produzcan reacciones colaterales. La extensión de estas reacciones colaterales está determinada o limitada por los equilibrios termodinámicos, siendo el cambio en la energía libre de Gibbs ΔG , el parámetro empleado para saber la espontaneidad o no de estas reacciones. Según este principio termodinámico, cuando el cambio de energía libre de Gibbs de reacción es negativo (ΔG_r) la reacción es espontánea mientras que lo contrario, indicaría una reacción limitada termodinámicamente. Para la serie de reacciones que se presentan en la **tabla 34**, se determinaron los cambios de energía libre de Gibbs a partir de los valores de energía libre de Gibbs estándar de formación reportados en la literatura [130, 131] y se presentan en la **figura 63** en función de la temperatura. Se puede observar, que por encima de los 600°C las reacciones más favorecidas termodinámicamente son: el reformado seco de metano, la descomposición de metano y reacción inversa de desplazamiento de gas de agua, mientras que el resto de las reacciones están limitadas termodinámicamente bajo esas condiciones. En el intervalo

entre los 600 y 700 °C se observa que algunas de estas reacciones pudieran estar cerca del equilibrio termodinámico. Para evaluar que tan cerca están estas reacciones del equilibrio termodinámicos, se realizaron cálculos de los $\text{Ln}K_{\text{eq}}$ vs temperatura y estas se presentan en el **figura 64**. Cabe mencionar que en el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos pueden variar, pero el valor de K_{eq} permanece invariante mientras la temperatura permanece constante. De esta manera, el valor de la constante de equilibrio a una cierta temperatura permite predecir el sentido en el que se favorece una determinada reacción, hacia los reactivos o hacia los productos.

Tabla 34. Principales reacciones encontradas en el reformado seco de metano con dióxido de carbono y sus ΔH_{298} .

Reacciones	ΔH_{298} (kJ/mol)
1. Reformado seco de metano	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+ 247
2. Reacción inversa de desplazamiento de gas de agua	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41
3. Reacción de metanación 1	
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
4. Reacción de metanación 2	
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2
5. Reacción de reducción de CO	
$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3
6. Reacción de reducción de CO_2	
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
7. Reacción de Boudouard	
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4
8. Descomposición de metano	
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	+ 74.9
9. Reacción de desplazamiento de gas de agua	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41

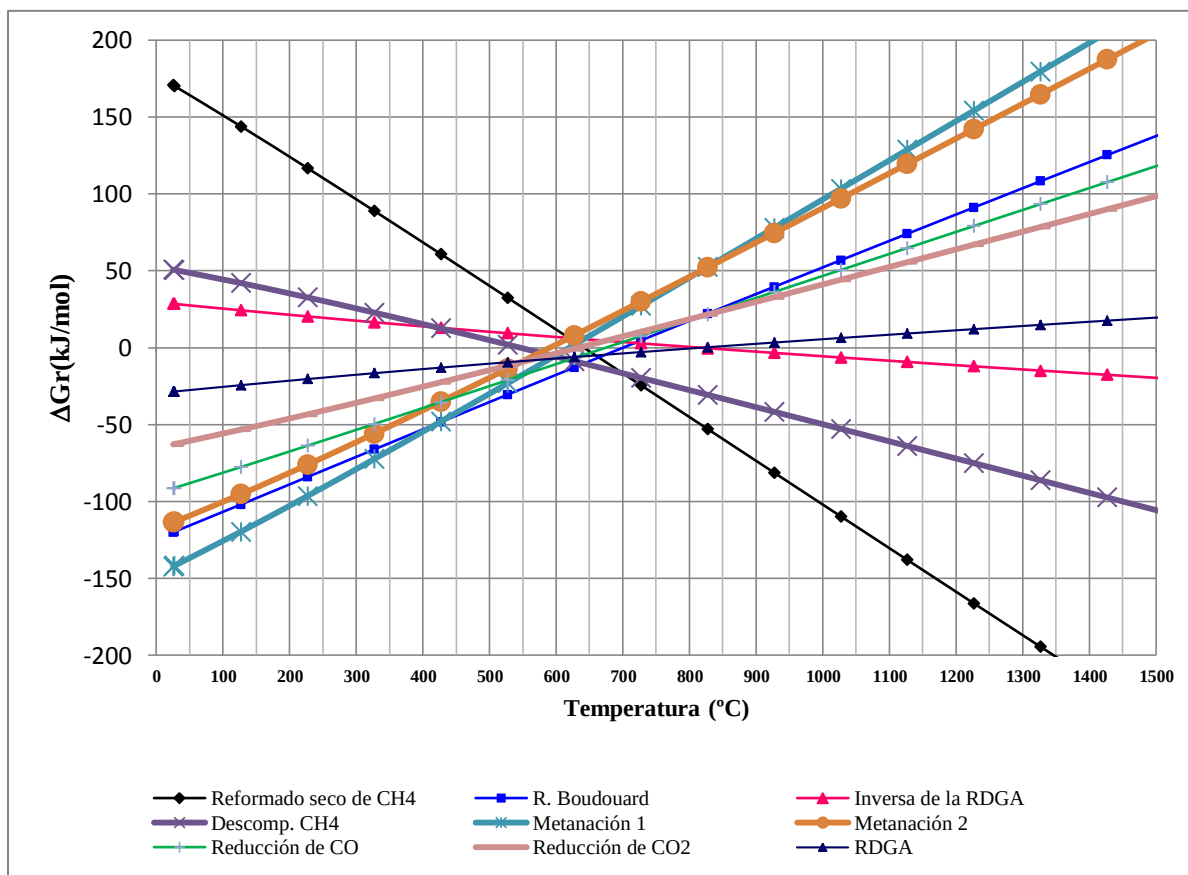


Figura 63. Cambio de energía libre de Gibbs de las principales reacciones

Conocer el valor de las constantes de equilibrio es muy importante en estos procesos ya que a partir de ellas, se pueden establecer las mejores condiciones de reacción para obtener con la mayor eficiencia el producto de interés. Un valor de K mayor de 1 indicaría que la reacción ha alcanzado el equilibrio y se ha formado una cantidad considerable de producto. Esto tendrá como consecuencia que el $\ln K$ será un valor positivo. Si el valor de K es menor de 1, implicará que la reacción alcanzó el equilibrio pero que la cantidad de producto formado es muy pequeña. Esto tendrá como consecuencia que el $\ln K$ será un valor negativo. Por último, si estamos en el equilibrio, el valor de K será igual a 1 y por lo tanto, su $\ln K$ será igual a cero, con la formación de producto y reactivos igualmente favorecida. Esta observación demuestra que la constante de equilibrio determina el grado de avance en que se produce cada reacción.

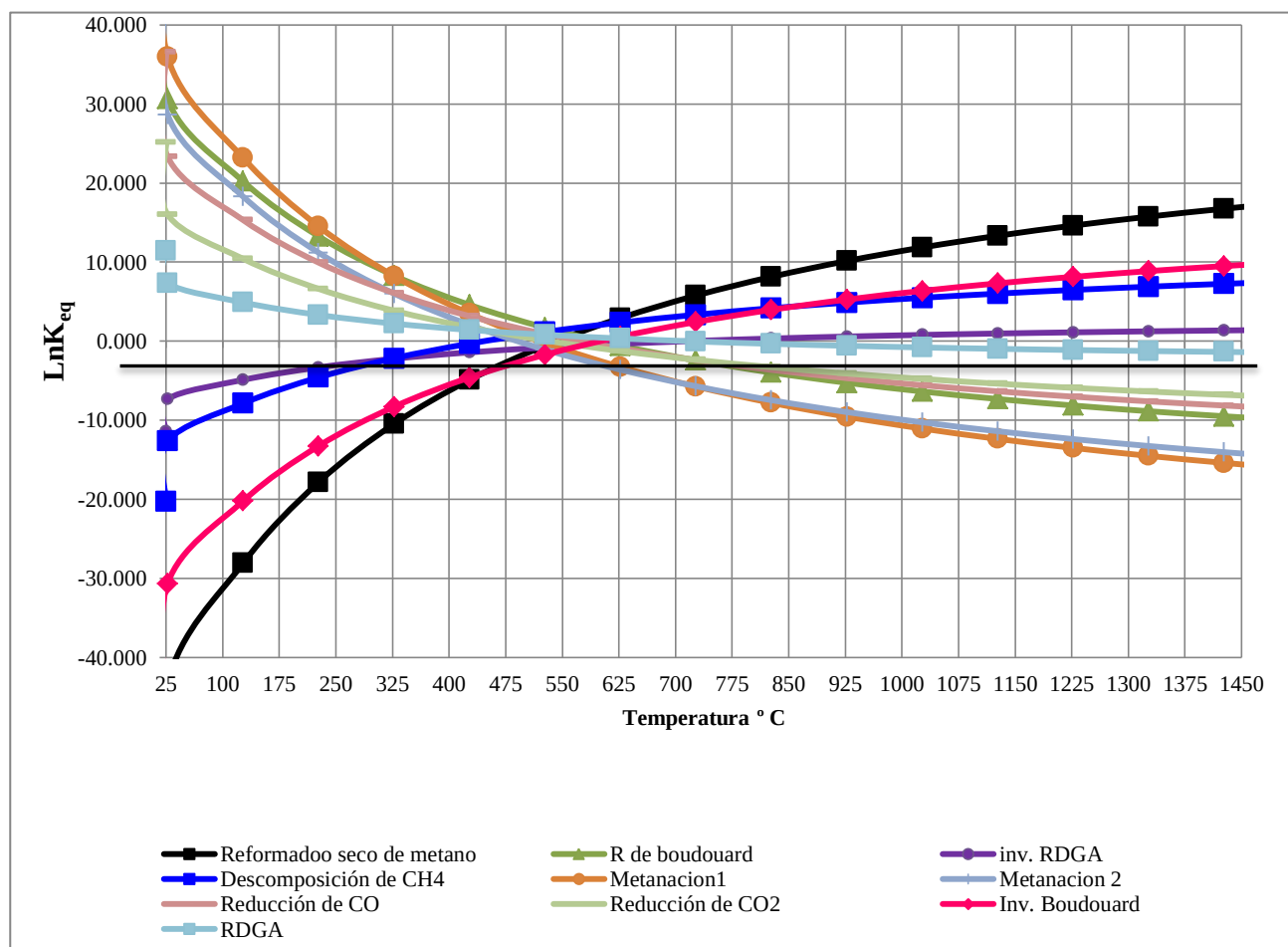


Figura 64 . $\ln K_{eq}$ vs. Temperatura para las principales reacciones encontradas en el reformado seco de metano con dióxido de carbono.

Para reacciones cuyas constantes de equilibrios están en la vecindad de 1, variar la relación molar de los reactivos tiene una influencia considerable en la distribución de los productos. Como se muestra en la **figura 64** la reacción de reformado seco de metano con CO_2 (reacción 1) se ve favorecida particularmente a temperaturas superiores a $700^\circ C$ ($K_{eq} \gg 1$). En cambio la reacción de desplazamiento de gas de agua y su inversa (reacciones 9 y 2) se verán muy afectadas en casi todo el intervalo de temperatura estudiado por tener sus $K_{eq} \approx 1$. Cualquier cambio significativo en la relación molar de H_2/CO en la reacción 1, afectará directamente el equilibrio de estas reacciones. Es así que el reformado seco de metano con CO_2 a altas temperaturas ($>600^\circ C$) estará acompañado por la aparición simultánea de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (reacción 2).

El carbón observado durante la reacción de reformado seco de metano puede formarse a través de las reacciones 5 a la 8 (**tabla 34**). Estas reacciones también se ven afectadas por el cambio en la relación molar de los reactivos en el intervalo de temperatura estudiado. La descomposición de metano (reacción 8) es la más favorecida para formar carbón a partir de los 550°C y a mayores temperaturas se favorece aún más ($\Delta H_{298}=+74,9\text{kJ/mol}$). La tendencia inversa se observa para reacción de boudouard (reacción 7, $\Delta H_{298}= -172,4$). Para el resto de las reacciones se observa que están favorecidas por debajo de los 527°C. En el caso de las reacciones de metanación (reacciones 3 y 4) estas están restringidas termodinámicamente por encima de los 527°C ya que presentan valores de LnK negativos, indicando que el equilibrio esta desplazado hacia los reactivos.

7.1.2.- Determinación mediante el uso del software comercial PRO II de las conversiones de equilibrio de CH_4 y CO_2 y distribución de productos en la reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono.

Las conversiones de equilibrio de CH_4 , CO_2 y la distribución de los moles de productos (H_2 , CO , H_2O y el C formado) en el equilibrio, se calcularon haciendo uso del software comercial PRO II. Los cálculos se realizaron utilizando las condiciones empleadas en las corridas catalíticas: temperatura entre 300- 900°C, presión atmosférica, relación molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2= 1$, flujo total de 40 mL/min, dilución de 80% con un gas inerte.

En este estudio se consideraron tres set de reacciones. En el primer set sólo se consideró la reacción de reformado seco de metano con CO_2 , en el segundo set se tomaron en cuenta las reacciones de reformado seco y la inversa de la RDGA y en el tercer set se consideraron las reacciones de reformado seco, la inversa de la RDGA y la descomposición de metano.

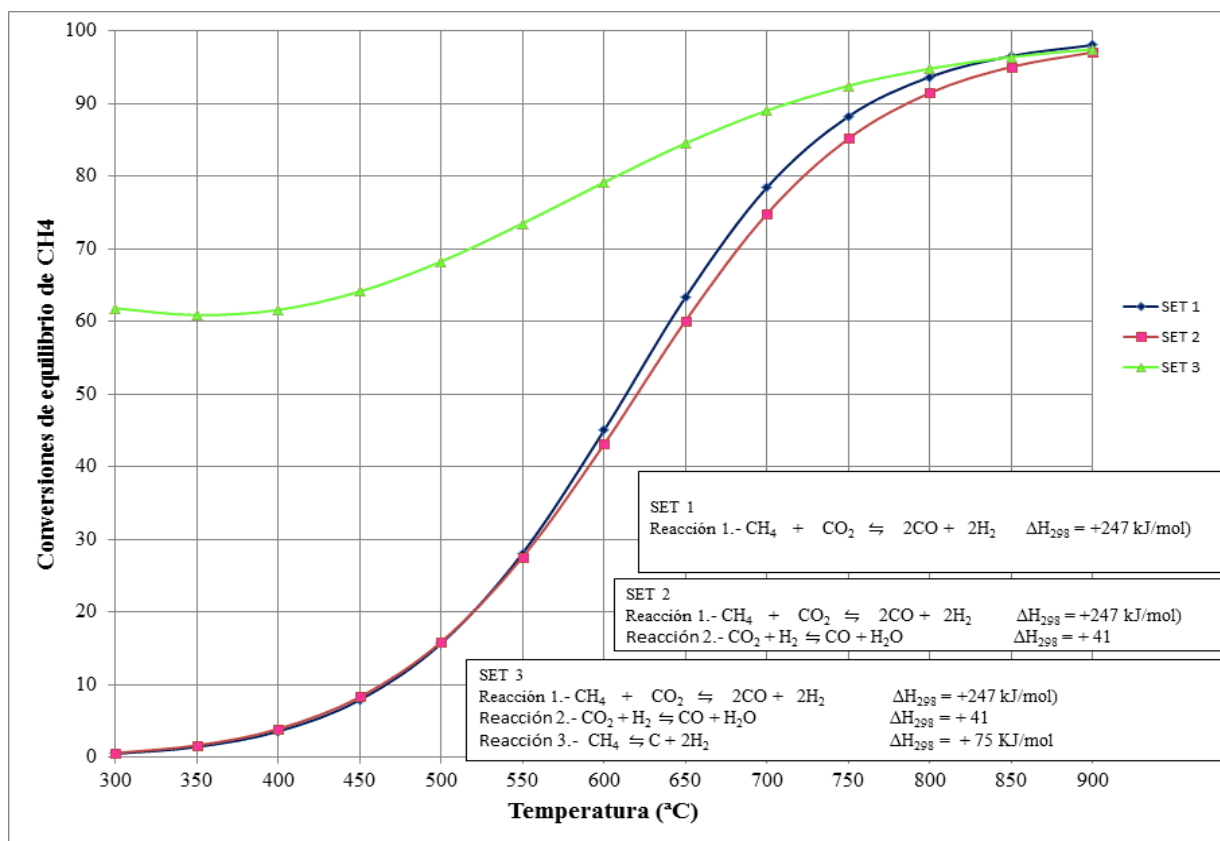


Figura 65. Conversiones de equilibrio de metano en función de la temperatura mediante el uso del software comercial PRO II.

La **figura 65** muestra el efecto de la temperatura de operación sobre la conversión de equilibrio de metano para los tres set de reacciones consideradas. Se observa en los tres casos, que la conversión de equilibrio de metano aumenta rápidamente con el incremento de la temperatura, alcanzando 99% de conversión a 900°C. Por otro lado, se puede observar que la conversión de metano para el set 3 aumenta mucho más rápidamente con la temperatura entre 300-700°C que los otros dos set de reacciones. Este hecho se puede atribuir al consumo simultáneo de metano por las reacciones de reformado seco y la descomposición de metano. Para el caso de los sets 1 y 2, la conversión de metano de equilibrio es prácticamente la misma, observándose una ligera diferencia a partir de los 600°C lo cual se atribuye a la competencia por el CO_2 que mantienen las dos reacciones consideradas en el set 2 que alterarían la relación molar de los reactivos (CH_4/CO_2).

Las conversiones de equilibrio en función de la temperatura para el dióxido de carbono, se exponen en la figura 66 para los tres set de reacciones. Se puede observar que para los set 1 y 2 la conversión de CO₂ aumenta al aumentar la temperatura siguiendo el mismo patrón en ambos casos, siendo el aumento ligeramente mayor para el caso de set 2 por estar formado por dos reacciones que consumen CO₂.

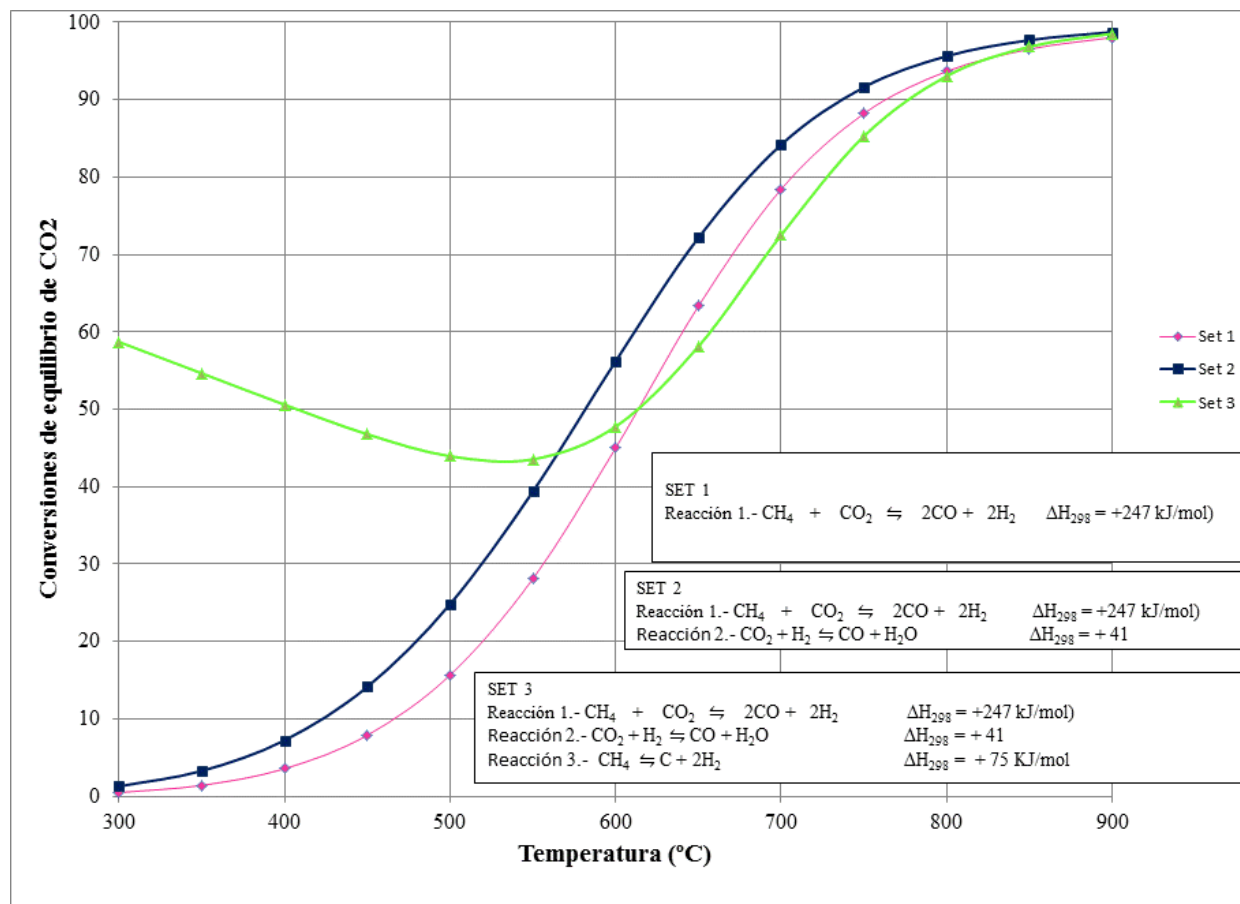


Figura 66. Conversiones de equilibrio de dióxido de carbono en función de la temperatura mediante el uso del software comercial PRO II

En el caso del set 3, se puede observar entre 300-550°C una conversión de CO₂ mayor que para los otros dos set y a partir de 550°C, la conversión de CO₂ comienza a aumentar hasta mostrar un patrón similar a lo observado para los otros dos set. La diferencia observada entre 300-500°C para el set 3 se podría atribuir a una mayor influencia de las reacciones de

descomposición de metano y la inversa de gas de agua (RDGA) por tener estas reacciones menores ΔH_{298} ($\Delta H_{298}=74,9\text{kJ/mol}$ y $\Delta H_{298}=41\text{kJ/mol}$ respectivamente) que la reacción de reformado de metano ($\Delta H_{298}=247\text{kJ/mol}$). En este rango de temperatura estas reacciones están más favorecidas, produciéndose una buena cantidad de H_2 que permite que la reacción inversa de gas de agua (RDGA) se desarrolle en una mayor extensión. A medida que la temperatura aumenta, las reacciones de reformado seco y en una menor extensión la reacción de metanación son las reacciones más importantes.

La distribución de moles de productos en el equilibrio para el reformado seco de metano con dióxido de carbono se muestra en la **figura 67**. Se observa un decrecimiento continuo de los moles de CH_4 y CO_2 con la aparición simultánea y creciente de los moles de productos, CO y H_2 . En la gráfica también se observa, que el equilibrio termodinámico de los reactantes y productos no cambia significativamente después de 800°C , sugiriendo que la reacción de reformado seco de metano debería llevarse a cabo a partir de esta temperatura, donde las conversiones son cercanas al 100% y el rendimiento de los productos alcanza un máximo. Adicionalmente, la producción de H_2O y de carbón disminuye considerablemente alrededor de esta temperatura.

Este estudio sugiere que a temperaturas elevadas se obtienen mejores rendimiento hacia los productos CO y H_2 y se disminuye considerablemente las reacciones paralelas. Sin embargo, cuando se emplea un catalizador a temperaturas elevadas en esta reacción se corre el riesgo de desactivación por sinterización de las partículas metálicas activas.

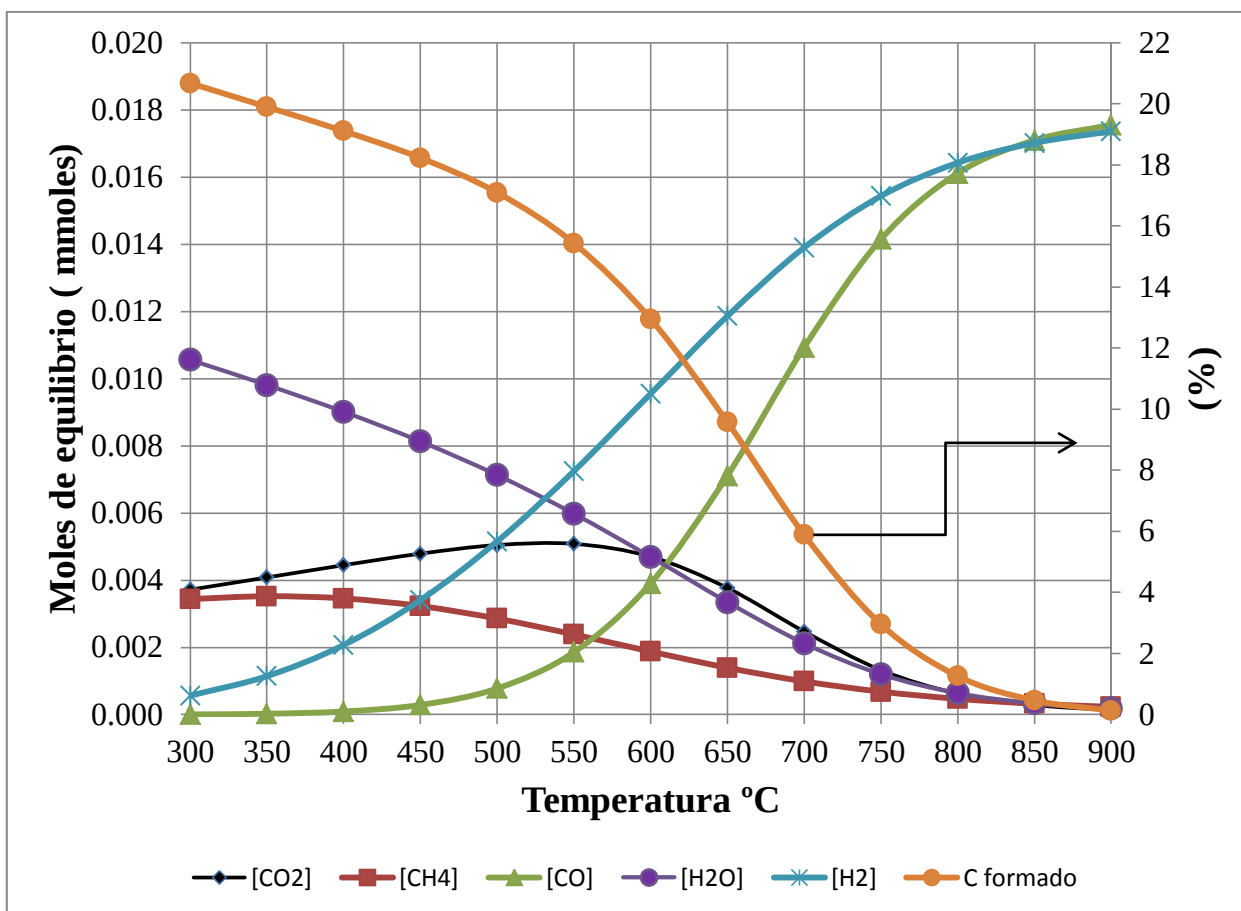


Figura 67. Distribución de producto del reformado seco de metano con dióxido de carbono en función de la temperatura mediante el uso del software comercial PRO II.

7.2.- Reacción seca de metano (RSM).

7.2.1.- Óxidos tipo perovskita.

7.2.2.- Activación de los precursores tipo perovskita.

Previo a las pruebas catalíticas con los sólidos tipo perovskitas $LaNi_{1-x}Nb_xO_3$, $LaNiO_3$ y el precursor $Ni(24\%)/La_2O_3$, los precursores se activaron “in situ” bajo atmósfera de hidrógeno a razón de 25 mL/min y una temperatura de 700 °C por 5 horas con la finalidad de colapsar las estructuras y generar la fase activa Ni^0 dispersa en el sustrato correspondiente.

7.2.3.- Ensayos catalíticos de los precursores tipo perovskitas y sólidos de referencia en el reformado seco de metano.

Previo a las pruebas catalíticas se realizó un barrido de temperatura para cada catalizador con el objetivo de determinar la dependencia entre la conversión y la temperatura de reacción. Una vez realizadas estas pruebas y dependiendo del catalizador, se estableció la temperatura de reacción la cual dependiendo del sólido, se localizó entre 650-700°C. Usando una carga fresca para cada precursor catalítico, se procedió al estudio de la estabilidad en función del tiempo. Para ello se realizaron las reacciones en un lapso de tiempo de 24 horas a las dos temperaturas escogidas de 650°C y 700°C, bajo los siguientes parámetro de reacción: $tr = \sim 24 \text{ h}$; $WHSV = 24 \text{ L/h}\cdot\text{g}$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; $Tr = 650 \text{ ó } 700^\circ\text{C}$; $Tred = 700^\circ\text{C}/5\text{h}$.

Una vez seleccionados los mejores catalizadores para esta reacción y con el fin de estudiar tanto la morfología de la superficie de los sólidos como determinar las fases presentes en las muestras después de reacción, los sólidos se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos x (DRX). Sólo para algunos de estos sólidos y por razones de disponibilidad, se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión (MET).

En las figuras 68 y 69 se presentan los resultados de conversión de metano y CO_2 en función de la temperatura para todos los sólidos tipo perovskitas sintetizados. En la mismas se aprecia que todos los catalizadores son activos y de comportamiento similar para el reformado de metano con dióxido de carbono a excepción de los sólidos con $x \geq 0.8$, en donde x representa el contenido de Nb.

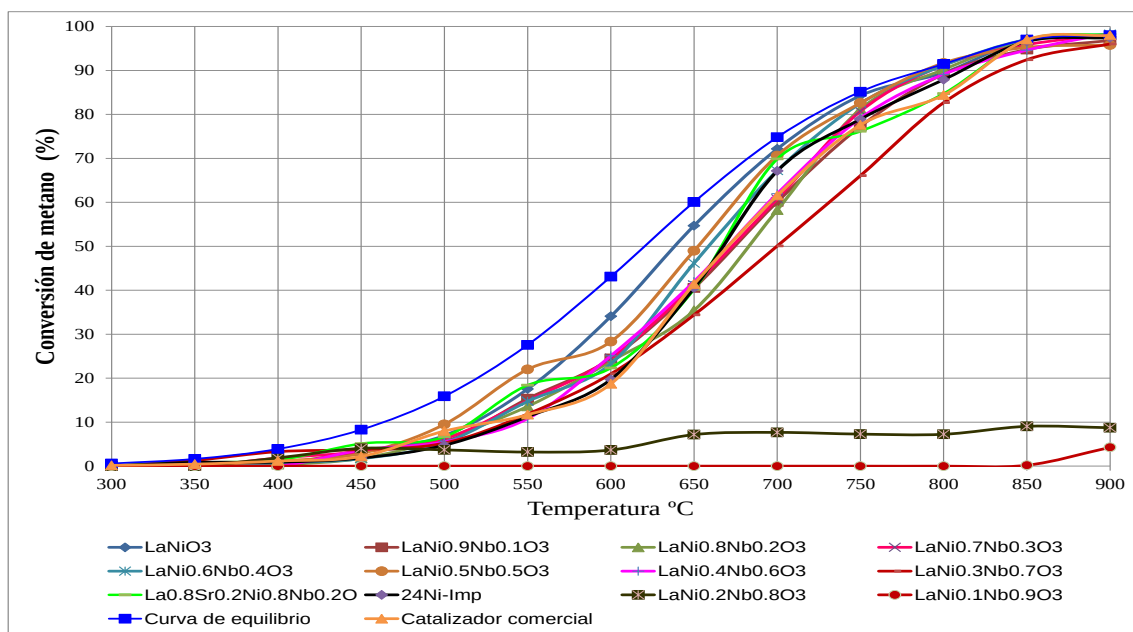


Figura 68. Conversión de metano en función de la temperatura para los óxidos tipo perovskitas, impregnado y comercial.

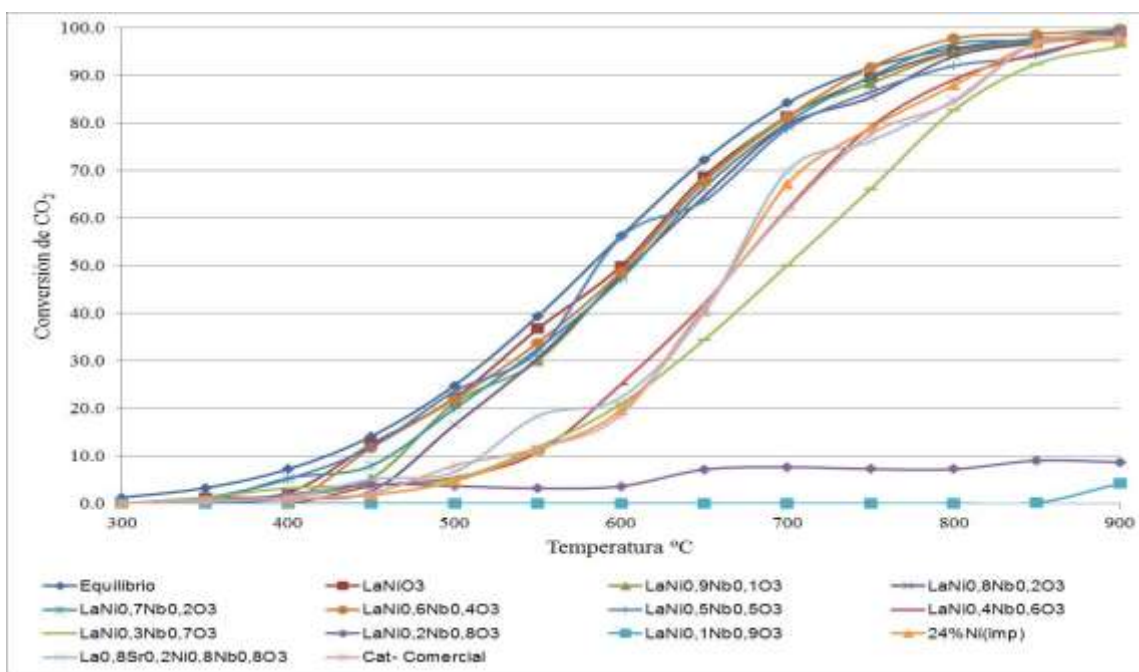


Figura 69. Conversión de dióxido de carbono en función de la temperatura para los óxidos tipo perovskitas, impregnado y comercial.

Dentro de la serie $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, el sólido con $x = 0.7$ presentó las conversiones más bajas en comparación con el resto de la serie. Igualmente, se aprecia que los catalizadores de

referencias LaNiO_3 , 24%Ni/ La_2O_3 y el sólido intercambiado con Sr, presentan actividades altas y similares a las de la serie con Nb cuando $x \geq 0.8$. Para algunos sólidos se observa que las conversiones de dióxido de carbono están muy cerca a las conversiones de equilibrio, esto posiblemente es el resultado de reacciones paralelas que consumen dióxido de carbono y que aumentarían su conversión.

Con respecto al contenido de Nb en las muestras $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ no se observa una tendencia clara, para los de mayor contenido de Nb ($x \geq 0.7$) la conversión se aleja del equilibrio con respecto a los otros sólidos, inclusive para cuando $x=0.8$ y $x=0.9$ los sólidos son prácticamente inactivos.

En la **figura 70** se muestran las conversiones de metano y dióxido de carbono de todos los precursores durante las pruebas catalíticas a 650°C . En la tabla 32 se muestran los valores encontrados para las conversiones y también se reportan las relaciones molares H_2/CO y H_2/CH_4 . Adicionalmente, se reporta la cantidad de carbón generado por cada sólido estudiado.

En la **tabla 35** se muestran las relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de reformado seco de metano con dióxido de carbono (reacción 1).

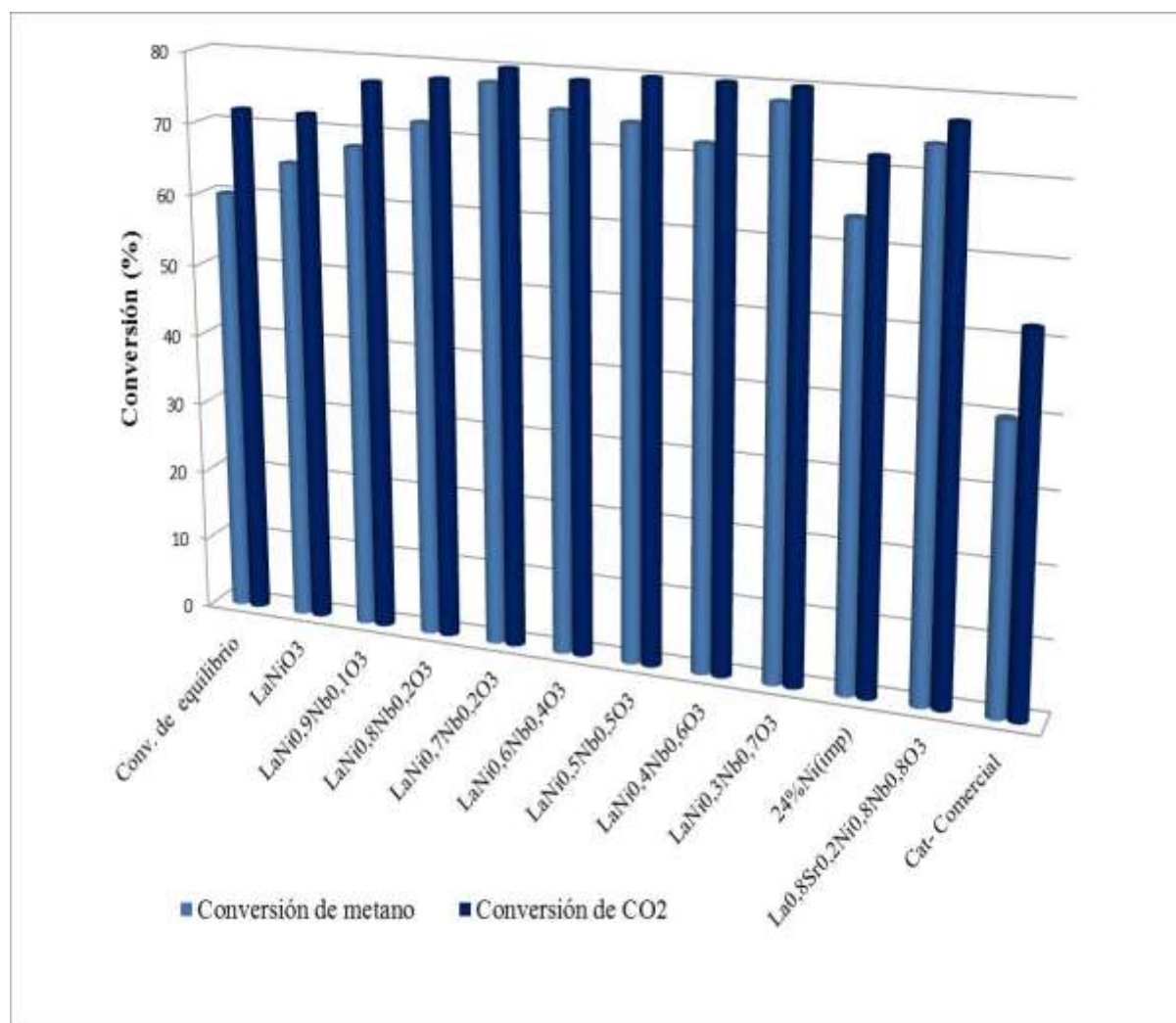


Figura 70. Conversiones de CH_4 y CO_2 para los precursores tipo perovskitas, catalizador impregnado y comercial a 650°C .

Condiciones: $\tau = \sim 24$ h; $\text{WHSV} = 24 \text{ L/h}\cdot\text{g}$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; $T_{\text{reduccion}} = 700^\circ\text{C}/5\text{h}$

Tabla 35. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, catalizador impregnado y comercial en el reformado seco de metano a 650°C.

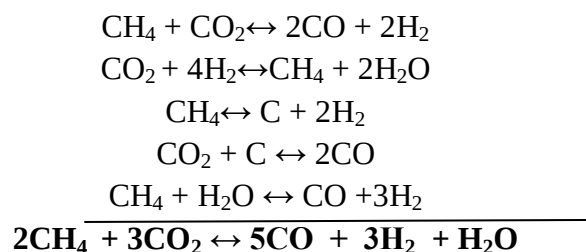
Sólido Precursor	Conversión		Relaciones Molares			Formación de C
	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	$\eta_{\text{H}_2}/\eta_{\text{CH}_4}$	$\eta_{\text{H}_2}/\eta_{\text{CO}}$	$\eta_{\text{CH}_4}/\eta_{\text{CO}_2}$	mgC/mgCat
LaNiO_3	65	72	1.4	0.87	0.95	4.59
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	68	77	1.5	0.92	0.94	3.28
$\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	72	78	1.6	0.91	0.89	2.83
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	78	80	1.4	0.98	1.04	0.65
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$	75	79	1.6	0.92	0.91	1.94
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	74	81	1.5	0.93	0.94	0.51
$\text{LaNi}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_4$	72	80	1.5	0.91	0.92	1.89
$\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$	58	67	1.5	0.92	0.92	0.68
24%Ni(imp)/ La_2O_3	64	72	1.5	0.88	0.9	3.00
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	74	77	1.6	0.96	0.95	1.32
Cat. Comercial	40	52	1.5	0.79	0.73	2.22

Condiciones: $\tau \sim 24$ h; WHSV=24 L/h·g; $F_t = 40$ mL/min; peso cat=100mg $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; $T_r = 650^\circ\text{C}$; $T_{\text{red}} = 700^\circ\text{C}/5\text{h}$;

Tabla 36. Relaciones estequiométricas teóricas para el reformado seco de metano con CO_2

Relaciones estequiométricas	Reformado seco de metano
CH_4/CO_2	1
H_2/CH_4	2
H_2/CO	1

Como se puede observar en la **tabla 35**, las relaciones molares obtenidas para los diferentes sólidos difieren ligeramente de las relaciones teóricas reportadas en la **tabla 36** sugiriendo que existen reacciones secundarias que están ocurriendo simultáneamente con la reacción de reformado seco de metano. Si se toman en cuenta solamente las reacciones más favorables desde el punto de vista termodinámico bajo las condiciones de reacción empleadas, se plantea la siguiente combinación de reacciones, las cuales pudieran explicar los resultados encontrados para los catalizadores tipo perovskitas.



Comparando los valores de las relaciones estequiométricas obtenidas experimentalmente a 650°C para los catalizadores tipo perovskitas (**tabla 35**) con los valores teóricos obtenidos utilizando las reacciones seca y combinada (**tabla 37**), podemos observar que los valores experimentales se encuentran entre los valores teóricos (tabla 36), determinados para ambas reacciones a 650°C y que dependiendo del catalizador utilizado, estas relaciones se acercan o alejan de estos valores. Se observa para todos los sólidos ensayados, que el CO_2 está siendo consumido en una mayor proporción que el metano (**figura 70**) y que el H_2 producido está siendo consumido generando una relación molar menor a la unidad, en este

caso la reacción más favorable es la reacción de metanación, que hace que disminuya la relación molar H_2/CO .

Tabla 37. Relaciones estequiométricas teóricas y experimentales para el reformado seco de metano y reacciones combinadas.

Relaciones estequiométricas	Valores teórico Reformado seco de metano	Valores teórico Reformado combinado	Valores experimentales
CH_4/CO_2	1	0.6	0.73 - 1.04
H_2/CH_4	2	1.5	1.2 - 1.6
H_2/CO	1	0.6	0.79 - 0.99

Aunque no se observa una tendencia clara con respecto a la sustitución de Ni por Nb para los sólidos probados a 650°C, los resultados parecieran demostrar que la formación de carbón se ve disminuida con la incorporación de pequeñas cantidades de Nb como comparado a los sólidos $LaNiO_3$ y 24%Ni(imp)/ La_2O_3 . El sólido que presentó mejor rendimiento para producción de H_2 fue el catalizador $LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ ($H_2/CO=0.98$) con una formación de carbón de 0.65 mgC/gcat. Sin embargo, el que presentó menor deposición de carbón fue el sólido $LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (0.51mgC/gcat) con una relación molar $H_2/CO = 0.93$, estos resultados superan considerablemente al catalizador comercial como se muestra en la **tabla 35**.

Con respecto al reformado de metano con CO_2 a 700°C, se observa para los precursores de las serie $LaNi_{1-x}Nb_xO_3$ una actividad importante la cual depende del contenido de niobio como fue reportado en la tabla 38 y **figura 71**.

Podemos observar que la actividad catalítica aumenta con el grado de sustitución x hasta un valor de $x \leq 0.5$, siendo el sólido $LaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ el que presenta la mayor actividad, con conversiones de CH_4 y CO_2 en el equilibrio de 96% y 80% respectivamente, las cuales se

mantienen constante por 24 h. Como se puede observar, los sólidos sustituidos con Nb presentan una mayor actividad que la perovskita original LaNiO_3 , lo cual podría indicar que el Nb promueve de alguna manera la actividad del Ni durante la reacción. La actividad de estos catalizadores se puede atribuir no solo al tamaño de partículas de los precursores, el cual resultó estar en una escala manométrica, sino también al tipo de estructura laminar que presentan, el cual al ser reducidas fácilmente generan partículas de Ni^0 altamente dispersas sobre la matriz del sólido. Además, de estas dos características tenemos en los sólidos intercambiados con Nb, fuertes interacciones entre la fase activa Ni metálico y las especies ácidas de Nb presentes (LaNbO_4 , La_2O_3). Se ha reportado que la acidez Lewis del soporte tiene un efecto importante sobre la fase metálica [132], favoreciendo sobre estos sitios la residencia a la desactivación ya que impide la formación de grandes aglomerados, es decir, desfavorece la sinterización del metal. Las selectividades obtenidas hacia la formación de CO e H_2 sobre los sólidos con $x \leq 0.5$ a 700°C , están cerca del equilibrio termodinámico y con una relación molar H_2/CO cercana a la unidad lo cual indica, que sobre éste precursor se disminuye el efecto de reacciones secundarias durante el reformado seco de metano.

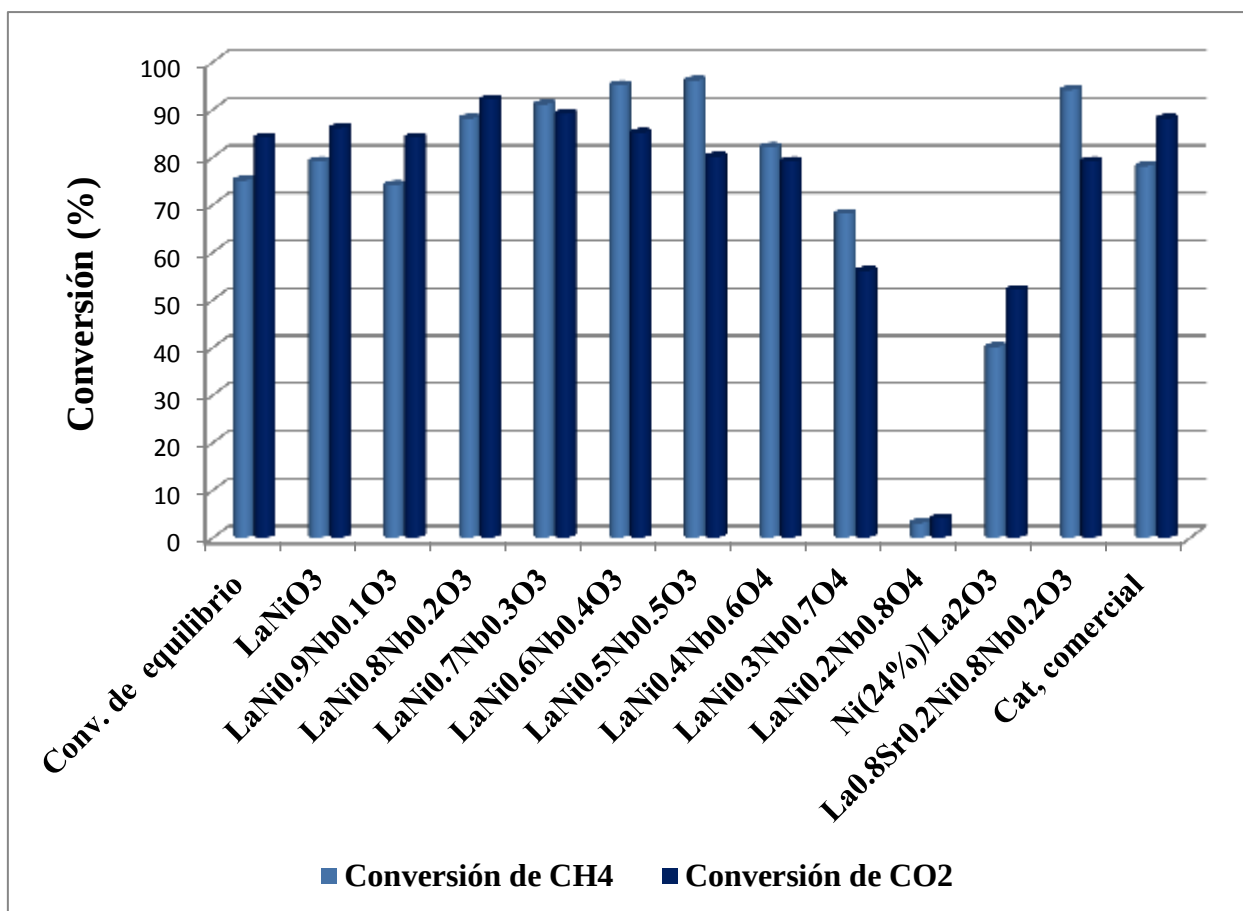


Figura 71.- Conversiones de CH₄ y CO₂ de los precursores tipo perovskitas LaNi_{1-x}Nb_xO₃, catalizador impregnado y comercial en el reformado seco de metano a 700°C. Condiciones: tr = ~ 24 h; WHSV = 24 L/h·g; CH₄/CO₂ = 1; T_{red} = 700 °C/5h

Tabla 38. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipo perovskitas $\text{LaNi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, catalizador impregnado y comercial en el reformado seco de metano a 700 °C

Sólido Precursor	Conversión		Relaciones Molares			Formación de C
	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	$\eta_{\text{H}_2}/\eta_{\text{CH}_4}$	$\eta_{\text{H}_2}/\eta_{\text{CO}}$	$\eta_{\text{CH}_4}/\eta_{\text{CO}}$	mgC/mgCat
LaNiO_3	83	89	1.50	0.83	0.99	1.93
$\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	75	89	2.00	0.96	0.96	1.47
$\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	85	83	2.15	1.03	1.12	1.52
$\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$	92	85	2.03	1.04	0.95	0.05
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$	95	85	1.63	0.86	0.83	1.26
$\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	96	78	1.63	0.86	0.81	1.21
$\text{LaNi}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_4$	86	77	0.85	0.9	0.92	0.33
$\text{LaNi}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_4$	68	56	0.71	0.60	0.7	0.80
$\text{LaNi}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_4$	3	4	-	0.88	0.9	0.13
24%Ni(imp)/ La_2O_3	43	67	1.62	0.79	0.73	2.52
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	94	79	1.6	0.86	0.77	0.15
Cat. Comercial	78	88	1.5	0.74	0.86	0.33

Condiciones: tr = ~ 30 h; WHSV = 24 L/h·g; Ft= 40 mL/min; peso Cat. 100mg $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; Tr = 700 °C; Tred = 700 °C/5h;

La formación de carbón a 700°C es ligeramente más baja comparada con la obtenida a 650°C. A 700°C la reacción más favorable para la formación de carbón es la reacción de descomposición de metano en C e H₂ ($\Delta H_{298}=74.9$ kJ/mol) la cual favorece la formación de H₂ como se evidencia por los altos rendimiento encontrados y relaciones molares H₂/CO cercanas a la unidad.

En relación al sólido dopado con Sr, este presenta altas conversiones de metano y de CO₂, del orden de 94% y 80% respectivamente. Estas altas conversiones se pudieran atribuir a la sustitución parcial del La por Sr lo cual genera vacancias de oxígenos

$\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Sr}^{2+}_x\text{Nb}^{5+}\text{O}^{2-}_{4-x/2}$ en el tetraedro de Nb facilitando así la adsorción de CO₂ que generaría la fase SrCO₃ que contribuye a inhibir la deposición de carbón.

Con la finalidad de estudiar la correlación entre la conversión y la cantidad de Nb sustituido en las estructuras, se realizó un gráfico representado en la **figura 72**, donde se representan las conversiones obtenidas para los sólidos $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ a las dos temperatura de trabajo (700 y 650 °C) en función de la relación atómica Ni/Nb (tabla 12) en la superficie de cada sólido. La tendencia observada es que a medida que se aumenta el contenido de Nb se observa un aumento de la conversión. La explicación de lo observado se podría atribuir al hecho de que a medida que aumenta el contenido de Nb en la superficie, disminuye el contenido de Ni, dispersándose este en la superficie del sólido. Sin embargo, existe un límite en la cantidad de Nb sustituido ya que para contenidos de Nb con $x \geq 0.8$, no se observó actividad apreciable como se mencionó anteriormente. En estos casos, esta baja actividad se debe al bajo contenido de Ni en la superficie, lo que llevaría a una muy alta dispersión en la superficie del soporte, dificultando su reducción para generar las partículas activas del metal.

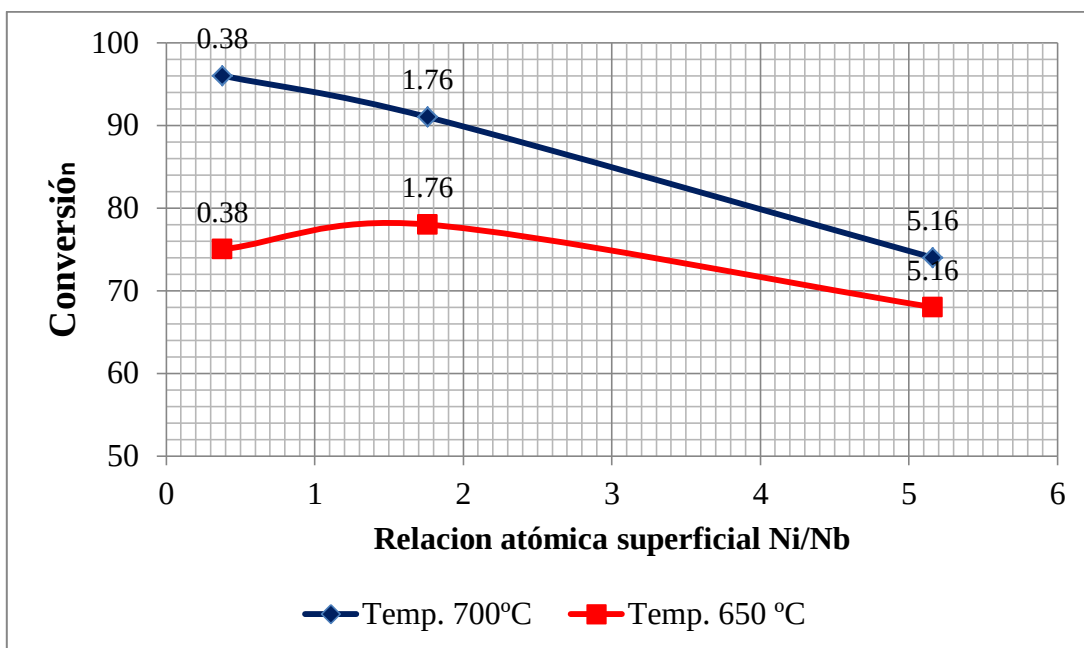


Figura 72. Conversión en función de la relación atómica en la superficie de los sólidos $\text{LaNi}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ a las temperaturas de operación

7.2.4.- Caracterización de los óxidos tipo perovskitas después de la reacción de reformado de metano con CO_2 .

7.2.4.1. Difracción de Rayos X para el sólido $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ después de reacción.

Para ver los cambios estructurales que sufre el precursor tipo perovskita una vez usado en la reacción de reformado de metano con CO_2 , se tomó uno de los sólidos utilizado por 24 horas en reacción y se le realizó DRX. En la **figura 73** se muestra el difractograma de rayos X del sólido $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ después de 24 h de reacción. Los resultados muestran que la estructura del catalizador es completamente diferente al sólido calcinado de partida. El patrón de DRX muestra que las fases resultantes después de reacción están constituidas por $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , SiO_2 y $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, no observándose la presencia de la fase correspondiente a Ni^0 ni la presencia de carbón. El hecho de no observarse en el difractograma la fase correspondiente al Ni^0 se pudiera atribuir a que las partículas de Ni^0 son muy pequeñas y por lo tanto, sus líneas características por la técnica de DRX no se observan. En el caso de

carbón, éste se pudiera haber formado en la muestra como carbón amorfo de tal manera que al igual que Ni^0 , no se observan sus líneas de difracción. Un problema adicional presente es la línea base bastante irregular la cual no permitió observar líneas de difracción de baja intensidad. Entre las diferentes fases de lantano presentes en el catalizador, tenemos la fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ la cual se formó en poca cantidad. A esta fase se le atribuye la capacidad de eliminar los depósitos carbonáceos desarrollados en la superficie de los cristales de Ni^0 durante reacción. También está presente una fase que corresponde al SiO_2 proveniente de la arena purificada usada como diluyente del lecho catalítico. La fase $\text{La}(\text{OH})_3$ se forma por la hidratación del La_2O_3 durante la manipulación de las muestras

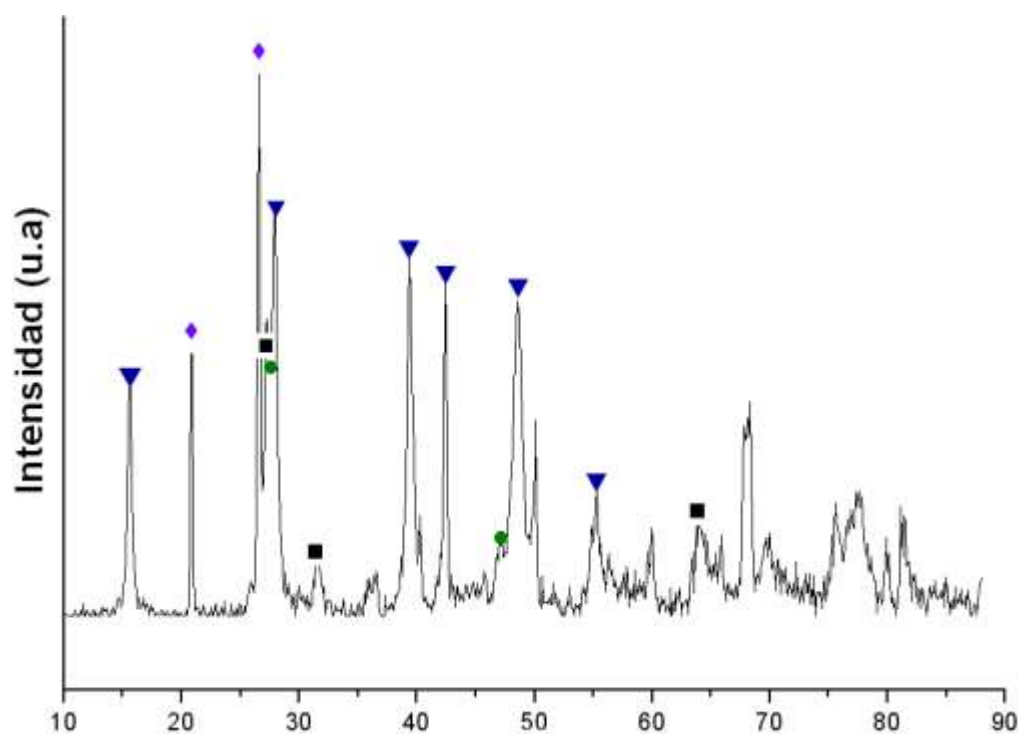


Figura 73.-Patrón de DRX del catalizador $\text{LaNb}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_3$, después de reacción, (▼) $\text{La}(\text{OH})_3$, (◆) SiO_2 , (■) La_2O_3 , (●) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

7.2.4.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión de los óxidos tipo perovskitas después de la reacción de reformado de metano con CO₂.

Con el objetivo de visualizar a nivel microscópico la estructura de los catalizadores después de 24 h de reacción, se estudió la morfología de algunos de ellos mediante la técnica de MET. Las imágenes TEM se presentan en la **figura 74** para los catalizadores LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O₃ y LaNi_{0.9}Nb_{0.1}O₃ respectivamente. Tanto para la imagen 74A como para la imagen 74C se puede apreciar la formación de nanotubos de carbón de pared múltiple formados durante la reacción de reformado de metano con CO₂. Estos nanotubos pudieran re-dispersar las partículas de níquel sobre la matriz del catalizador.

Los nanotubos de carbón encontrados presentan grandes longitudes y diferentes tipos de diámetros. Aparentemente, el crecimiento de los nanotubos de carbón se llevó a cabo por un mecanismo combinado de crecimiento desde la punta y de crecimiento desde la base de la partícula metálica. Este último mecanismo explicaría las diferencias en los diámetros de los nanotubos observados, ya que si se forman desde la base de la partícula de níquel y dado que existe una distribución de tamaños diferentes de partículas, pudiera esperarse una distribución en el diámetro de los nanotubos de carbón.

Por otra parte, se observa en estas imágenes partículas esféricas de níquel dentro de los canales de los nanotubos (zona transparente de los nanotubos). Este hecho hace pensar en un crecimiento desde la punta, ya que al crecer sobre la superficie del soporte las partículas de Ni pudieran quedar atrapadas en su interior como se aprecia en la imagen de campo oscuro tomada para el catalizador LaNi_{0.7}Nb_{0.3}O₃ (**figura 74B**). Este resultado sugiere que partiendo de precursores tipo perovskita que contienen tierras raras es posible obtener alta dispersión de la fase metálica, lo cual ha sido reportado como ventajoso en esta reacción.

Es así que mediante los estudios de TEM se pudo demostrar que el material carbonáceo depositado en la matriz tiene forma de filamentos o nanotubos de carbón. La presencia de estos nanotubos favorece el traslado de las partículas de níquel redispersandolas en la matriz

o encapsulándolas, esto último pudiera ser unas de las razones por la cual algunos catalizadores se desactivan a medida que la reacción ocurre.

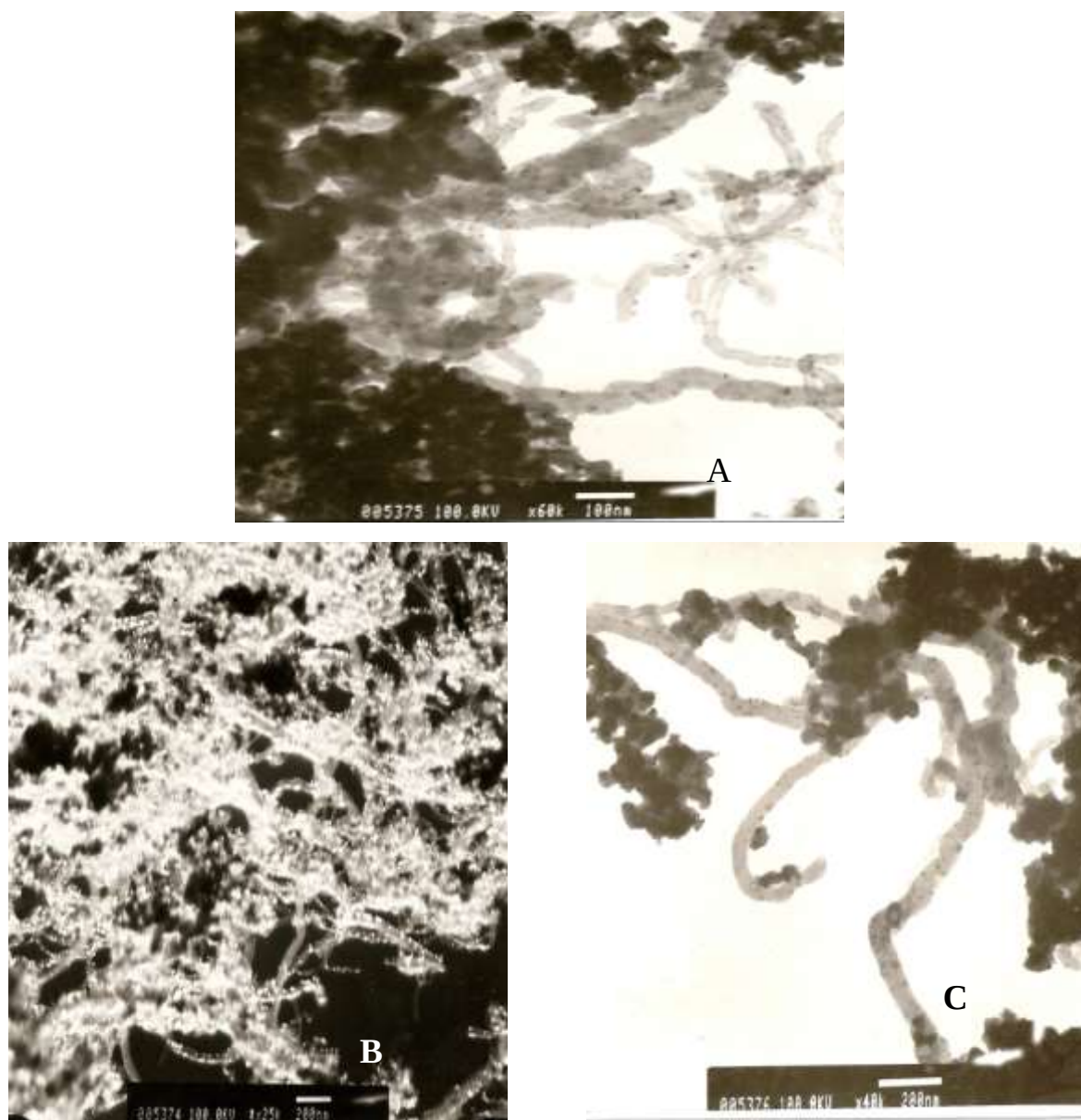


Figura 74.- Imágenes TEM de los catalizadores después de 20h de reacción: (A) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, (B) $\text{LaNi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ (campo oscuro), (C) $\text{LaNi}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$.

7.3.- Ensayos Catalíticos de los precursores tipo Ruddlesden–Popper en el reformado seco de metano.

Los ensayos catalíticos para los sólidos tipo Ruddlesden-Popper en el reformado seco de metano, se iniciaron realizando un barrido de temperatura en el intervalo comprendido entre 300-900°C. En la **figura 75** se observa que todos los sólidos comienzan a mostrar cierta actividad a partir de 450°C y a medida que se aumenta la temperatura de reacción, la conversión de metano se acerca en todos los casos a la conversión de equilibrio. Este hecho hace concluir que existen reacciones paralelas operando en conjunto con la reacción de reformado seco de metano.

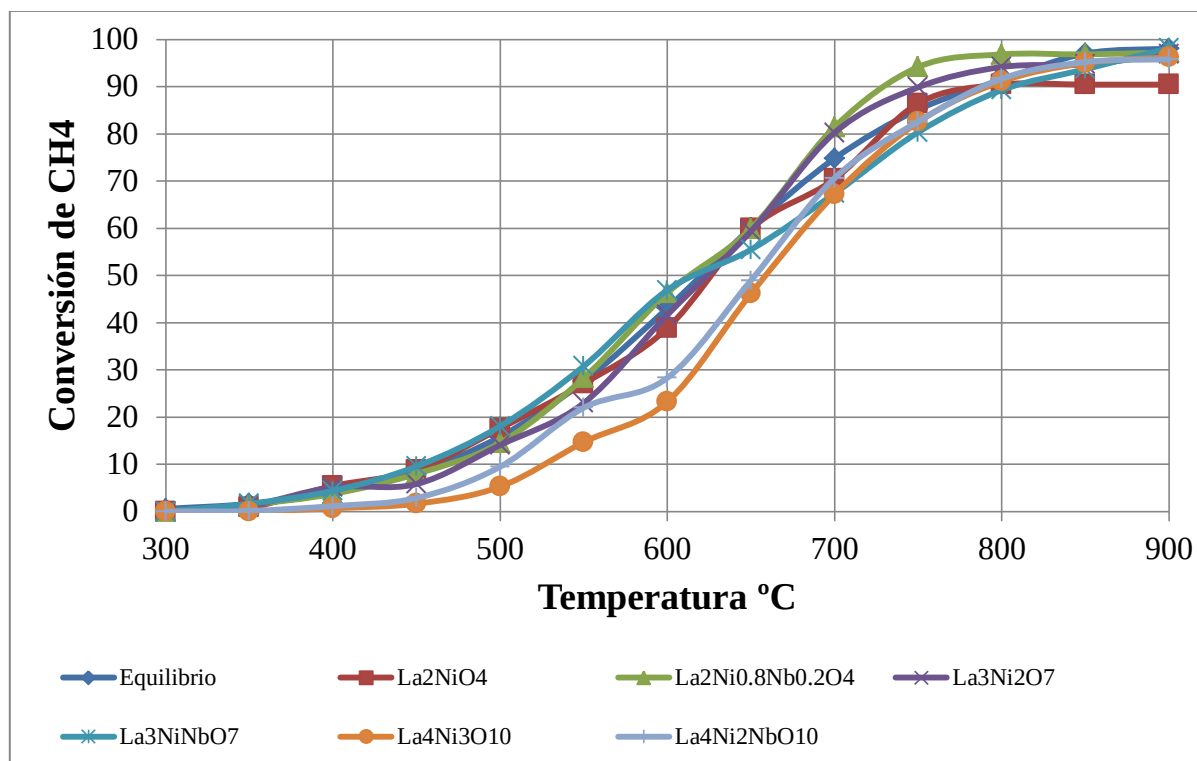


Figura 75. Conversión de metano en función de la temperatura para los óxidos tipo Ruddlesden-Popper.

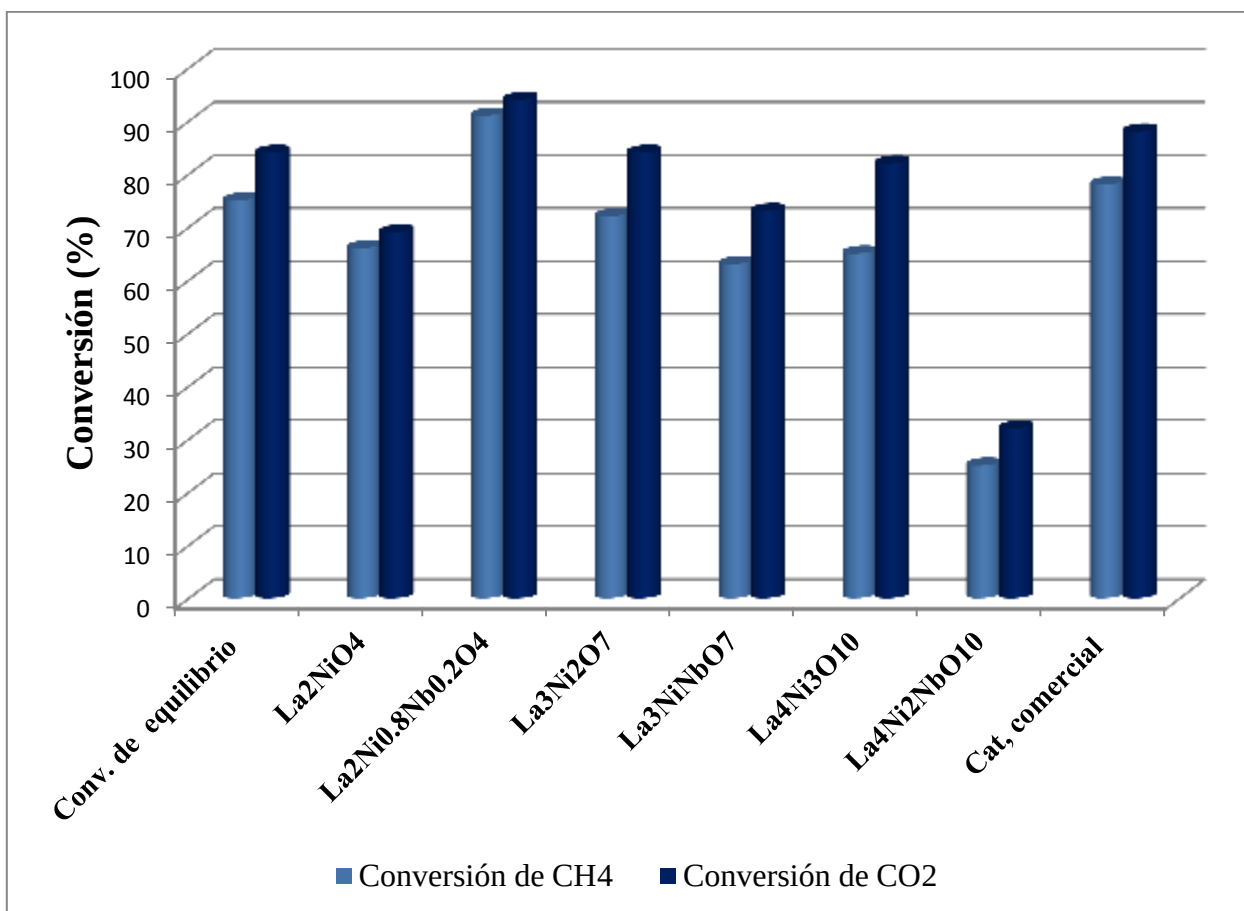


Figura 76.- Conversiones de CH₄ y CO₂ para los precursores tipo Ruddlesden–Popper en el reformado seco de metano a 700°C.

Condiciones: tr = ~ 24 h; WHSV = 24 L/h·g; CH₄/CO₂ = 1; Tred = 700 °C/5h

En la **tabla 39** se muestran las conversiones de metano y dióxido de carbono para las pruebas catalíticas de todos los precursores tipo Ruddlesden-Popper a 700°C, igualmente se reportan las relaciones molares de H₂/CO, H₂/CH₄ y la cantidad de carbon total generado en mg de C/mg de catalizador. La **gráfica 76** muestran el desempeño catalíticos para todos los sólidos de esta serie.

Es interesante destacar que para la serie de precursores tipo Ruddlesden–Popper, la conversión de metano resultó menor a la observada para la serie de precursores tipo perovskitas. Esto se podría atribuir a la mayor estabilidad observada para las estructuras laminares Ruddlesden–Popper comparada con los óxidos tipo perovskitas. Como visto

anteriormente, para la síntesis y formación de estas estructuras la temperatura de calcinación utilizada estuvo cercana a los 1000°C, por lo que se podría concluir que estas estructuras no colapsan completamente durante la etapa de activación del catalizador (700°C/5h), generando inicialmente menor densidad de sitios activos que los óxidos tipo perovskitas. Sin embargo, si comparamos estos sólidos con el catalizador comercial, sus actividades y estabilidades durante 24 horas de reacción son mejores, como se muestra en la **figura 77**.

Tabla 39. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipos Ruddlesden–Popper y catalizador comercial en el reformado seco de metano a 700°C.

Sólido Precursor	Conversión		Relaciones Molares			Formación de C
	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	η_{H_2}/η_{CH_4}	η_{H_2}/η_{CO}	η_{CH_4}/η_{CO}	mgC/mgCat
Conv. de equilibrio	75	84	-	0.90	1.50	0.00
La_2NiO_4	66	69	2	0.71	0.95	0.35
$La_2Ni_{0.8}Nb_{0.2}O_4$	91	94	1.4	0.97	0.96	0.04
$La_3Ni_2O_7$	72	84	2.0	0.94	0.90	0.14
La_3NiNbO_7	63	73	1.9	0.88	0.83	0.26
$La_4Ni_3O_{10}$	65	82	1.9	0.93	0.86	0.33
$La_4Ni_2NbO_{10}$	25	32	1.2	0.83	0.89	0.50
Cat. Comercial	78	88	1.5	0.74	0.86	0.33

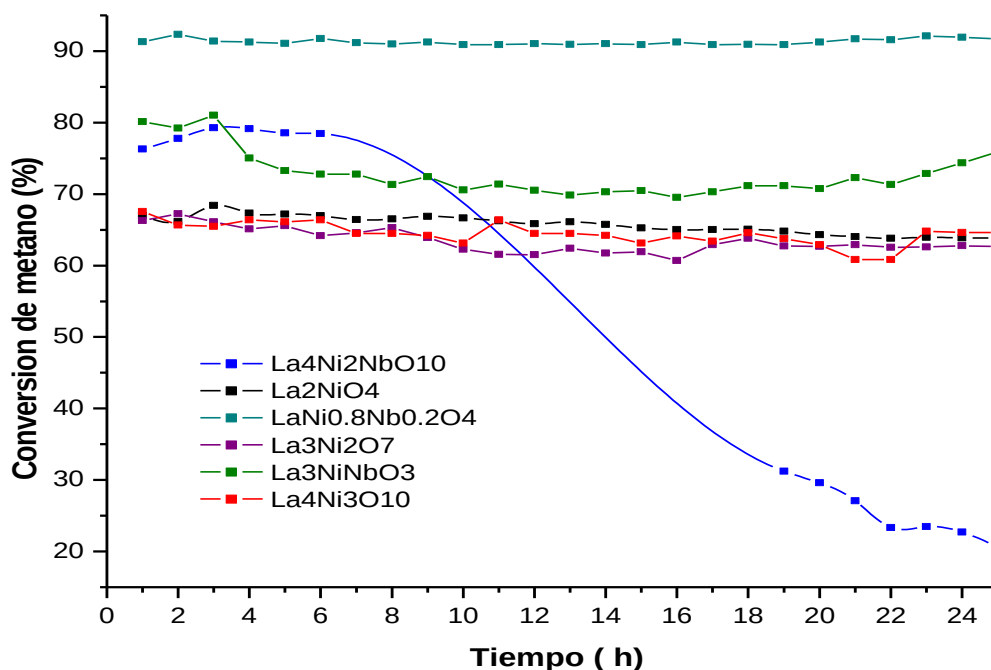


Figura 77.- Conversiones de CH_4 y CO_2 para los precursores tipo Ruddlesden-Popper en el reformado seco de metano a 700°C

Condiciones: $t_r \sim 24$ h; $\text{WHSV} = 24$ L/h·g; $F_t = 40$ mL/min; peso Cat. 100mg, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; $T_r = 700^\circ\text{C}$; $T_{\text{red}} = 700^\circ\text{C}/5\text{h}$;

Como se observa en la **figura 77**, las estructuras tipo Ruddlesden-Popper La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ presentaron un desempeño catalítico a 24 horas de reacción muy semejante y con buena estabilidad, siendo el sólido $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ el que presentó menor deposición de carbon de toda la serie. Esta menor deposición de carbon podría estar asociada a la mayor facilidad de reducción de esta estructura en comparación a sus homologos de la serie. Como señalado, el sólido $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ mostró la menor temperatura de reducción de la serie, esto implica que la estructura es mas proclive a colapsar a menores temperatura. Si esto es así, el sólido $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ posee en principio una mayor cantidad de partículas de níquel reducidas y dispersas sobre el óxido de La_2O_3 , es decir, mayor cantidad de centros activos para la reacción, lo que traduciría en una menor deposición de carbon.

Como se observa en la **figura 77** para los sólidos $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_4$ y $\text{La}_3\text{NiNbO}_7$, al sustituir cierta cantidad de Ni por Nb en estas estructuras, se observa que la actividad catalítica aumenta con un desempeño catalítico estable en el tiempo. Para el sólido $\text{La}_4\text{Ni}_2\text{NbO}_{10}$ la actividad se mantiene constante las primeras 6 horas de reacción para luego disminuir hasta alcanzar una conversión de aproximadamente 20% después de 24 horas de reacción. Este hecho se pudiera explicar si observamos que para este sólido se encontró un diámetro de partícula mayor (31 nm) al resto de la serie con un área superficial muy baja ($1 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo que pudieramos prever una mayor densidad de partículas de $\text{Ni}^\circ/\text{m}^2$. Esta mayor densidad de centros activos en la superficie del catalizador pudiera llevar a una sinterización más rápida de las partículas del níquel sobre la superficie del sólido, lo que traería como consecuencia mayor posibilidad de deposición de carbón. Esto quedó demostrado mediante los análisis de carbono con la técnica TGA.

Como se aprecia en la **tabla 39**, todos los sólidos probados en reacción presentan una conversión hacia CO_2 mayor en relación a la conversión de metano. Estos resultados indican que están operando reacciones colaterales simultáneamente con la reacción principal de reformado seco.

Bajo las condiciones de temperatura de reacción, las reacciones de reformado de metano con vapor de agua y la reacción de desplazamiento de gas de agua, ambas reacciones endotérmicas, son posibles. Sin embargo, dado que la conversión de metano es menor a la de CO_2 para todos los sólidos, pareciera que la reacción de desplazamiento de gas de agua es la reacción colateral que se está llevando a cabo simultáneamente con la reacción principal de reformado seco. Los valores encontrados para la relación H_2/CO son ligeramente menores que la unidad, lo que evidencia que el hidrógeno se podría estar consumiendo a través de esta reacción, siendo más marcada esta disminución para el sólido La_2NiO_4 con un valor H_2/CO de 0.7.

Por otra parte, podemos observar para casi todos los sólidos que la relación molar H_2/CH_4 es también menor al valor teórico esperado de 2. Una relación H_2/CH_4 menor que 2

indicaría que existe un consumo colateral de H_2 . Este resultado confirma que la reacción de desplazamiento de gas de agua podría llevarse a cabo en una cierta extensión junto con el reformado seco de metano

7.4.- Ensayos Catalíticos de los precursores tipo Hidrotalcita en el reformado seco de metano.

Como ya mencionado, la hidrotalcita HT-50 se sintetizó por el método de co-precipitación y se modificó con 1% de los metales nobles rodio, rutenio y platino. A estos sólidos se les realizó un barrido de temperatura como el realizado para los óxidos tipo Perovskitas y Ruddlesden–Popper en el intervalo comprendido entre 500-750°.

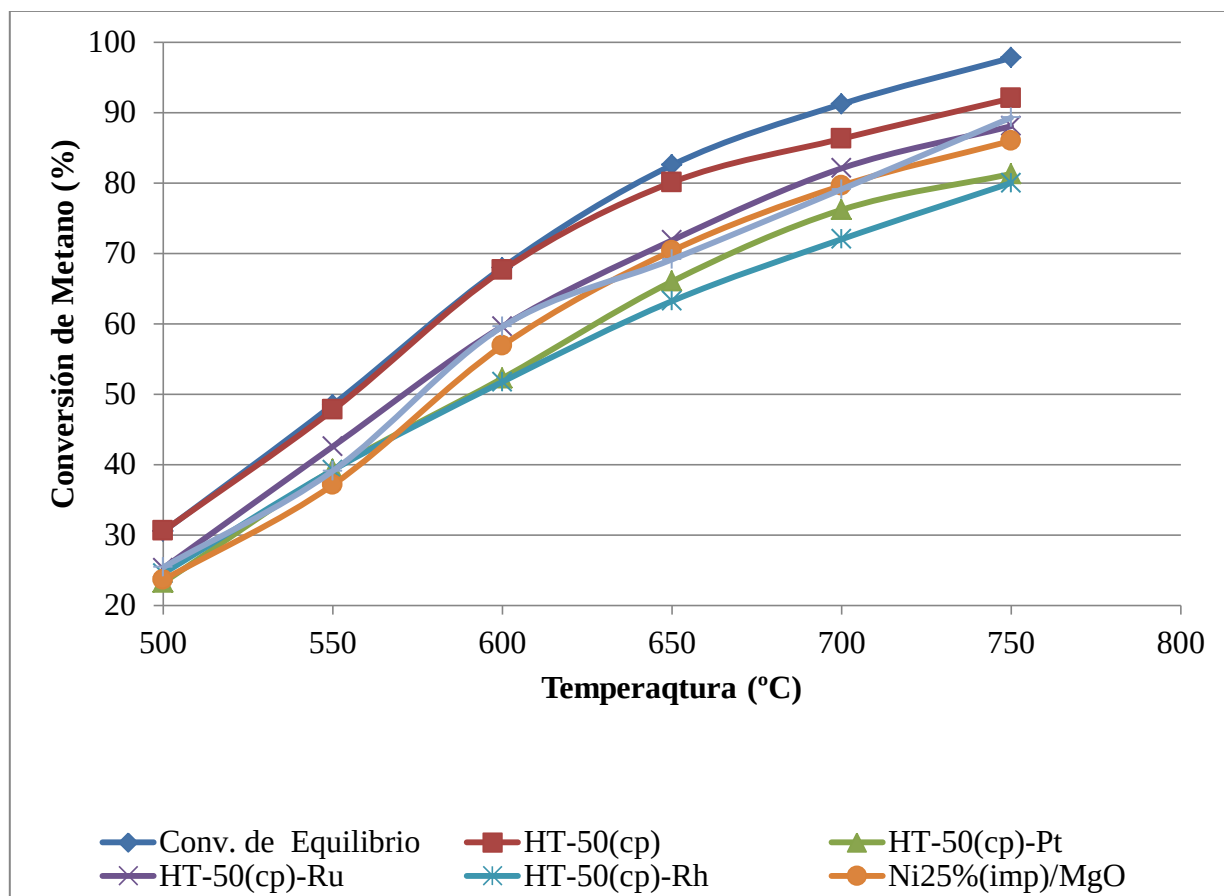


Figura 78. Variación de la conversión de metano con la temperatura de reacción para el catalizador HT-50 y HT-50 modificado con metales nobles.

La **figura 78** muestra el comportamiento catalítico encontrado en la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono para el catalizador HT-50 y HT-50 modificado con metales nobles. Igualmente se presenta la curva de equilibrio lograda a través del programa de simulación de procesos PROII. Podemos observar que 700°C es una temperatura de reacción adecuada para estos sólidos ya que todas las curvas se encuentran alejadas del equilibrio y además de poseen buenas conversiones a esa temperatura.

Con la finalidad de comparar el comportamiento catalítico de estos precursores catalíticos, se realizó la reacción de reformado seco de metano a 700°C con todos ellos bajo las mismas condiciones de reacción.

Por otra parte, con el fin de contrastar el desempeño catalítico de estos precursores catalíticos, se emplearon tres sólidos de referencias, dos sintetizados por el método de impregnación y soportados sobre MgO y Al_2O_3 y un catalizador comercial empleado en la industria en el reformado con vapor de agua.

Los resultados de conversión de metano y CO_2 para estos catalizadores se presentan en la **tabla 40 y la figura 79**.

Como se puede observar en la **tabla 40**, los catalizadores de la serie tipo hidrotalcitas presentan buenos desempeños catalíticos comparados con los sólidos de referencia y el catalizador comercial. Las conversiones de metano y dióxido de carbono presentan valores muy parecidos y permanecen estables aun después de 24 horas de reacción. Este hecho junto con los valores encontrados para la relación molar (H_2/CO) nos lleva a concluir que sobre las hidrotalcitas está ocurriendo esencialmente la reacción de reformado de metano con CO_2 , con una muy pequeña contribución de reacciones colaterales. Para el catalizador comercial y los catalizadores soportados, tenemos una contribución de reacciones colaterales más importantes.

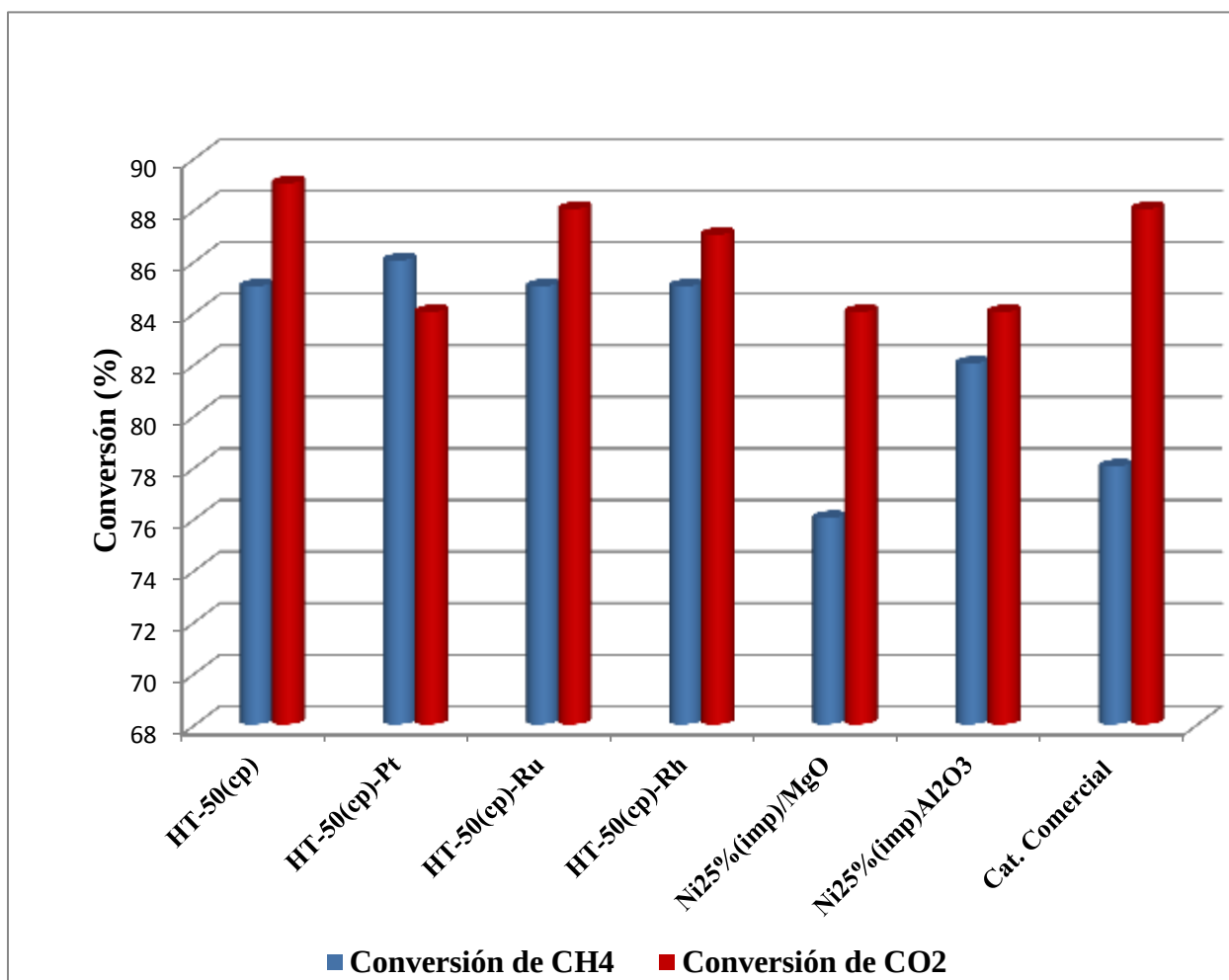


Figura 79.- Conversiones de CH₄ y CO₂ de los precursores tipo hidrotalcitas en el reformado seco de metano a 700°C:
tr = ~ 24 h; WHSV = 24 L/h·g; CH₄/CO₂ = 1; Tred = 700 °C-5h.

Tabla 40. Conversión de metano, dióxido de carbono y relaciones molares para los catalizadores tipos hidrotalcitas en el reformado seco de metano a 700°C

Sólido Precursor	Conversión		Relaciones Molares			Formación de Carbón
	X_{CH_4} (%)	X_{CO_2} (%)	η_{H_2}/η_{CH_4}	η_{H_2}/η_{CO}	η_{CH_4}/η_{CO}	mgC/mgCat
HT-50(cp)	85	89	1.6	0.94	0.95	0.36
HT-50(cp)-Pt	86	84	1.7	1.00	1.02	0.38
HT-50(cp)-Ru	85	88	1.5	0.97	0.97	0.12
HT-50(cp)-Rh	85	87	1.6	0.96	0.97	0.22
Ni25%(imp)/MgO	76	84	1.7	0.94	0.90	0.14
Ni25%(imp)Al ₂ O ₃	82	84	1.6	0.99	0.98	0.40
Cat. Comercial	78	88	1.5	0.74	0.86	0.33

Condiciones: tr = ~ 24 h; WHSV = 24 L/h·g; Ft= 40 mL/min; peso Cat. 100mg CH₄/CO₂ = 1; Tr = 700 °C;

Tred = 700 °C-5h;

Observando los resultados obtenidos con los catalizadores tipo hidrotalcita puro y modificados con metales nobles (Tabla 40), podemos concluir que esta modificación no altera los resultados en cuanto a conversiones de los reactivos o relaciones molares H₂/CO y CH₄/CO, sin embargo, si altera la cantidad de carbón formado. Dado que la cantidad de carbón que se forma, depende en gran medida del tamaño de partícula o clúster metálicos formados y de la dispersión de los mismos sobre la superficie del catalizador, este resultado podría sugerir que la introducción del metal noble dentro de la estructura HT favorece tamaños de partículas menores y mayor dispersión metálica. Estos efectos del metal noble dentro de la estructura HT podrían estar asociados con una reducción del Ni más rápida y

eficiente, posiblemente a través del efecto spillover, lo cual se traduciría en una disminución de la temperatura de reducción del Ni y una mejor dispersión metálica, retardando así la sinterización del mismo y manteniéndolo en estado metálico por más tiempo.

Por otra parte, al colapsar la estructura laminar de la hidrotalcita HT se genera una matriz compuesta de una solución sólida de NiMgAl de carácter fuertemente básico, donde quedan dispersas las partículas de níquel reducidas. Esta alta basicidad de la matriz ayuda a disolver el material carbonaceo mejorando la actividad y la estabilidad de los catalizadores.

En cuanto a los sólidos Ni25%(imp)/MgO y Ni25%(imp)/Al₂O₃ sintetizados por impregnación y usados como referencia, estos también presentaron un buen desempeño catalítico aun cuando al compararlos con los óxidos tipo hidrotalcitas su desempeño fue menor. Para el caso particular del catalizador Ni25%(imp)/Al₂O₃ este presentó buena actividad pero fuerte deposición de carbón, evidenciándose el carácter ácido de este soporte que favorece notablemente la reacción de descomposición de metano que genera gran cantidad de carbón.

De los catalizadores HT modificados con metales nobles, el catalizador modificado con platino generó la mayor deposición de carbón y el catalizador con rutenio la menor, siendo este último el que mostró el mejor desempeño catalítico de toda esta serie de catalizadores. Los resultados obtenidos indican que este sólido pudiera ser un catalizador potencial para ser utilizado a escala piloto a nivel industrial en la reacción de reformado de metano con CO₂.

7.5.- Comportamiento catalítico de los sólidos precursores tipo perovskitas en la reacción de reformado autotérmico de n-octano.

Para llevar a cabo los ensayos catalíticos de reformado autotérmico de n-octano se eligieron los mejores cuatro catalizadores de cada serie. Estos sólidos se seleccionaron en virtud a que ellos mostraron las mejores actividades en el reformado seco de metano y presentaron una menor formación de carbón. De la misma manera, con la finalidad de comparar las actividades y selectividades de los sólidos seleccionados para esta reacción, se realizó una

corrida catalítica con un catalizador comercial. En la **tabla 41** se presentan los sólidos precursores de cada grupo seleccionados para llevar a cabo el reformado autotérmico de n-octano.

Tabla 41.- Sólidos precursores seleccionados para el reformado autotérmico de n-octano.

Perovskitas	Ruddlesden–Popper	Hidrotalcitas
LaNiO ₃	La ₂ NiO ₄	HT-50
LaNi _{0.9} Nb _{0.1} O ₃	La ₃ Ni ₂ O ₇	HT-50-Ru
LaNi _{0.7} Nb _{0.3} O ₃	La ₄ Ni ₃ O ₁₀	HT-50-Rh
LaNi _{0.5} Nb _{0.5} O ₃	La ₂ Ni _{0.8} Nb _{0.2} O ₄	HT-50-Pt
Cat. Comercial	Cat. Comercial	Cat. Comercial

7.5.1.- Ensayos Catalíticos de los óxidos tipo perovskitas en la reacción autotérmica de n-octano.

La **figura 80** muestra los resultados en conversión y cantidad de carbón obtenido en la reacción autotérmica del n-octano para los catalizadores tipo perovskitas. Podemos observar que a medida que se incorpora Nb dentro del sistema, aumenta la conversión del n-octano de 35% para el catalizador sin Nb hasta 66% para el catalizador con igual carga de Ni y Nb. Por otra parte, la cantidad de carbón formado para los catalizadores con Nb es menor que para el catalizador sin Nb.

El hecho de que la conversión del n-octano mejora a medida que aumenta la cantidad de Nb dentro del catalizador, guarda relación con lo encontrado anteriormente para estos sólidos en la reacción de reformado seco de metano. Como señalado en esa oportunidad, la presencia de Nb aumenta la actividad de estos sólidos debido a las fuertes interacciones que se generan entre el Ni metálico y especies ácidas de Nb tales como NbO₄ and Nb₂O₃ dentro del soporte, las cuales, por poseer cierta acidez tipo Lewis, favorecen la resistencia

de las partículas metálicas de Ni sobre esos sitios e inhiben su sinterización, evitando la formación de closters de mayor tamaño que favorecen la formación de carbón. [Xiancai et al. [26]]. Por otra parte, como señalado anteriormente y visto por análisis TEM, el grado de sustitución x tiene una notable influencia no solo sobre el área específica de estos catalizadores, sino también en el tamaño de la partícula ya que al aumentar el contenido de Nb cambia la distribución de partículas a valores menores al igual que la forma de las mismas. Un valor adicional a tener en cuenta es el hecho de que por ser estos óxidos mixtos tipo perovskitas, al ser destruidos mediante el proceso de reducción, producen una fase activa de Ni altamente dispersa sobre la superficie del soporte, que favorece la actividad catalítica y disminuye la formación de carbón. Todo este conjunto de eventos hacen que mejore la conversión del n-octano sobre estos catalizadores.

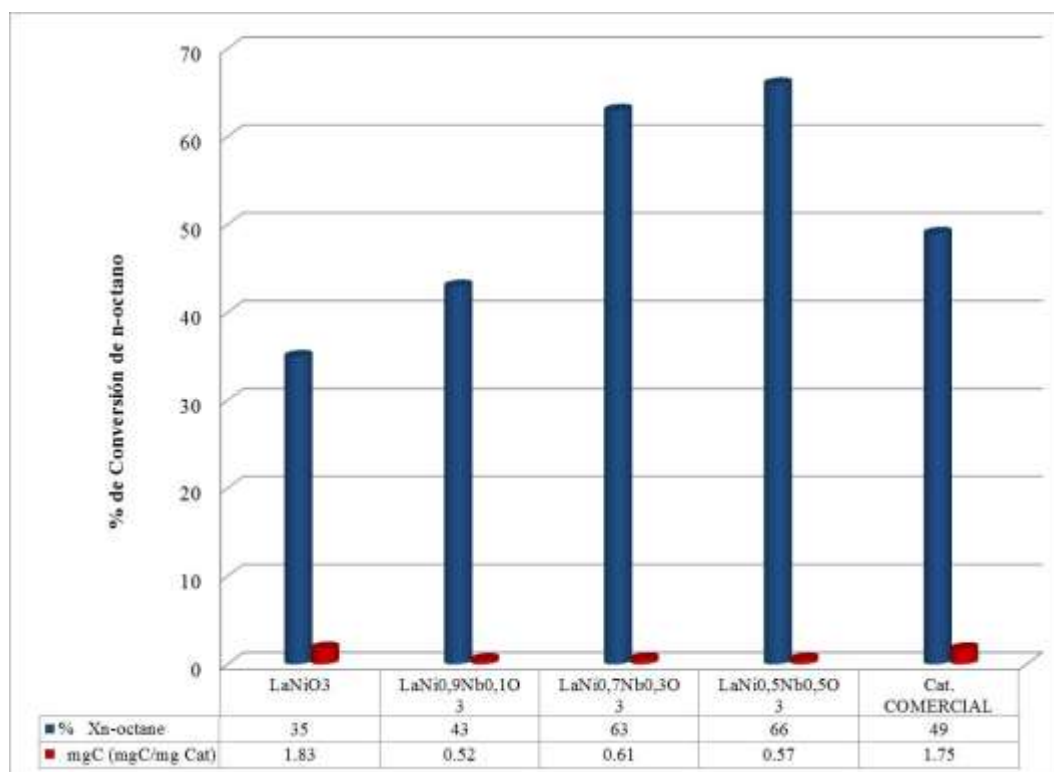


Figura 80. Porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado autotermico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo perovskitas

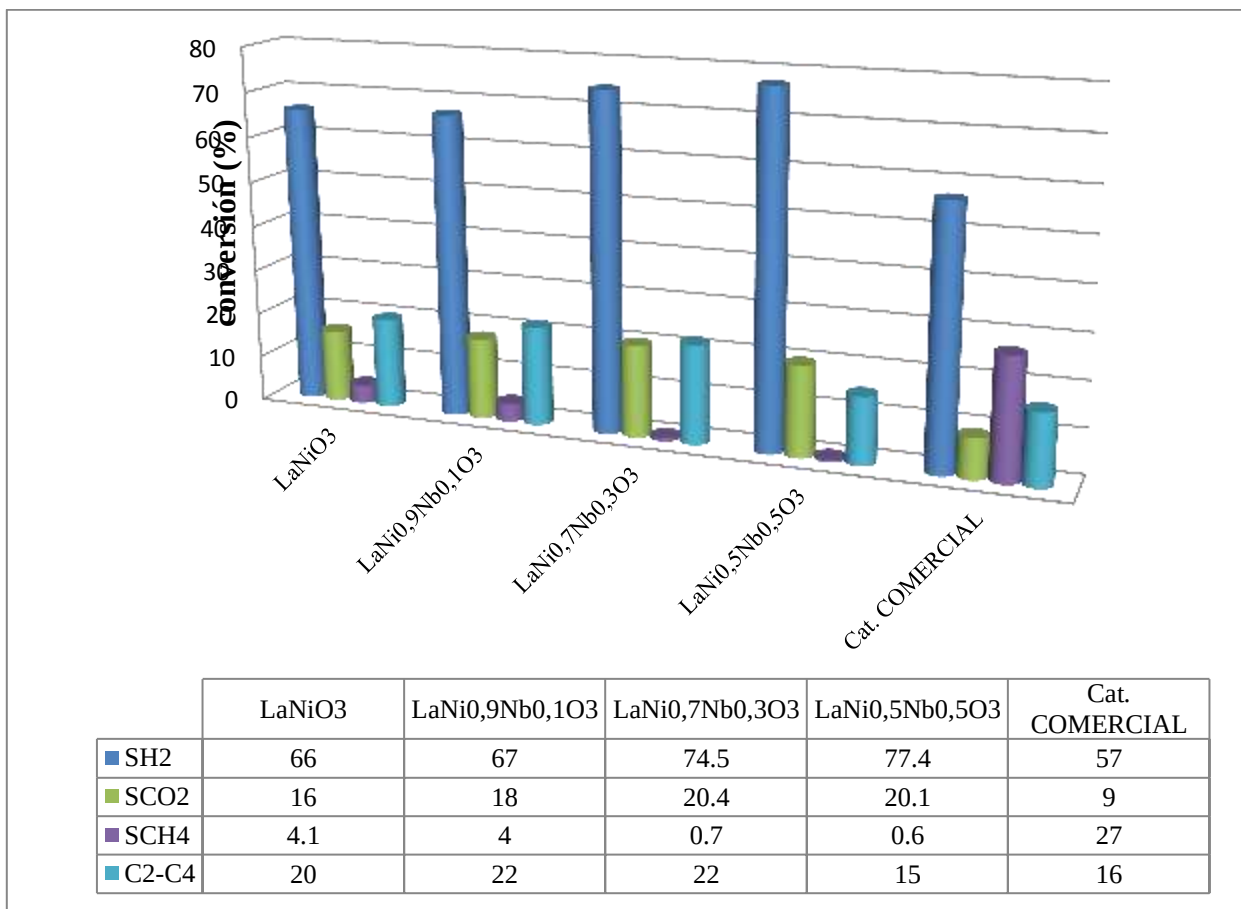
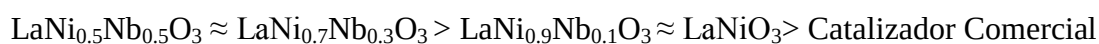


Figura 81. Selectividades de los diferentes productos en el en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo perovskitas.

La **figura 81** muestra las selectividades alcanzadas para cada producto con los catalizadores tipo perovskita en la reacción autotermica del n-octano. Podemos observar que la producción de hidrógeno sigue la siguiente tendencia:



Lo cual está de acuerdo a lo señalado anteriormente. Podemos observar que la producción de metano para el catalizador comercial está muy por encima de los valores encontrados para los óxidos tipo perovskitas, lo cual pudiera indicar que sobre este catalizador se podría estar llevando a cabo en una mayor extensión el proceso de metanación.



7.5.2.- Ensayos Catalíticos para los óxidos tipo hidrotalcitas en la reacción autotérmica de n-octano.

La **figura 82** muestra el porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado autotérmico de n-octano, para la serie de los óxidos mixtos tipo hidrotalcitas. En esta figura vemos que los materiales promovidos con metales nobles presentan conversiones de n-octano superiores a la muestra HT-50, siendo la muestra HT-50-Ru la que presentó la mayor actividad de la serie:

$$(67\%) \text{HT-50-Ru} > (58\%) \text{HT-50-Rh} \approx (54\%) \text{HT-50-Pt} > (52\%) \text{HT-50}$$

Por otra parte, la cantidad de carbon formado en estos catalizadores es superior a la observada para los catalizadores tipo perovskita promovidos con Nb en esta reacción.

Para explicar la tendencia observada en la actividad en esta reacción, podemos hacer referencia al área de estos sólidos, ya que todos ellos presentan áreas específicas altas, 176 m²/g para la muestra HT-50 y un poco mayor para las muestras sustituidas por metales nobles: 187 m²/g para la sustituida por Ru, 198 m²/g para la sustituida con Rh y 184 m²/g para la sustituida con Pt. Estas mayores áreas permitirían en principio a la fase activa lograr una mejor dispersión sobre la superficie del catalizador haciéndolos más activos. Sin embargo, no se pudo determinar el tamaño de partícula de estos metales que pudiera aclarar la tendencia observada.

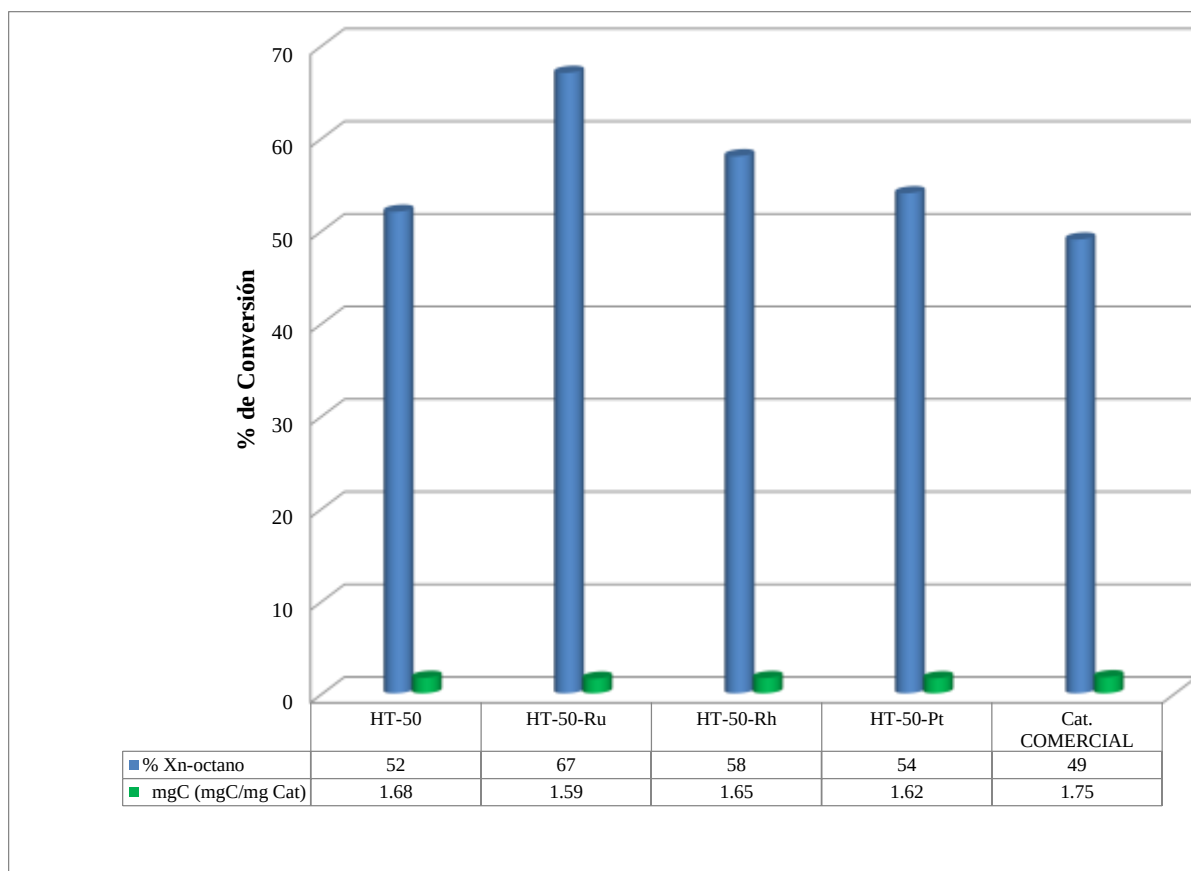


Figura 82. Porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo hidrotalcitas

Como se puede observar en la **figura 83**, todas las hidrotalcitas mostraron una selectividad hacia hidrogeno superior al 60%, muy por encima del catalizador comercial actualmente utilizado y con una menor producción de metano. En este caso el catalizador con Rh y el catalizador sin metal noble son los de mayor selectividad hacia H_2 , alcanzando un 77% en este producto.

Por los resultados de conversión y selectividad hacia H_2 observados para el catalizador HT-50 y aquellos con metales nobles, aparentemente el metal noble no tiene un efecto muy marcado sobre la producción de H_2 en esta reacción, ya que aun cuando aumenta ligeramente la conversión del n-octano, esta se ve dirigida hacia reacciones colaterales que fomentan productos no deseados tales como CO_2 , CO .

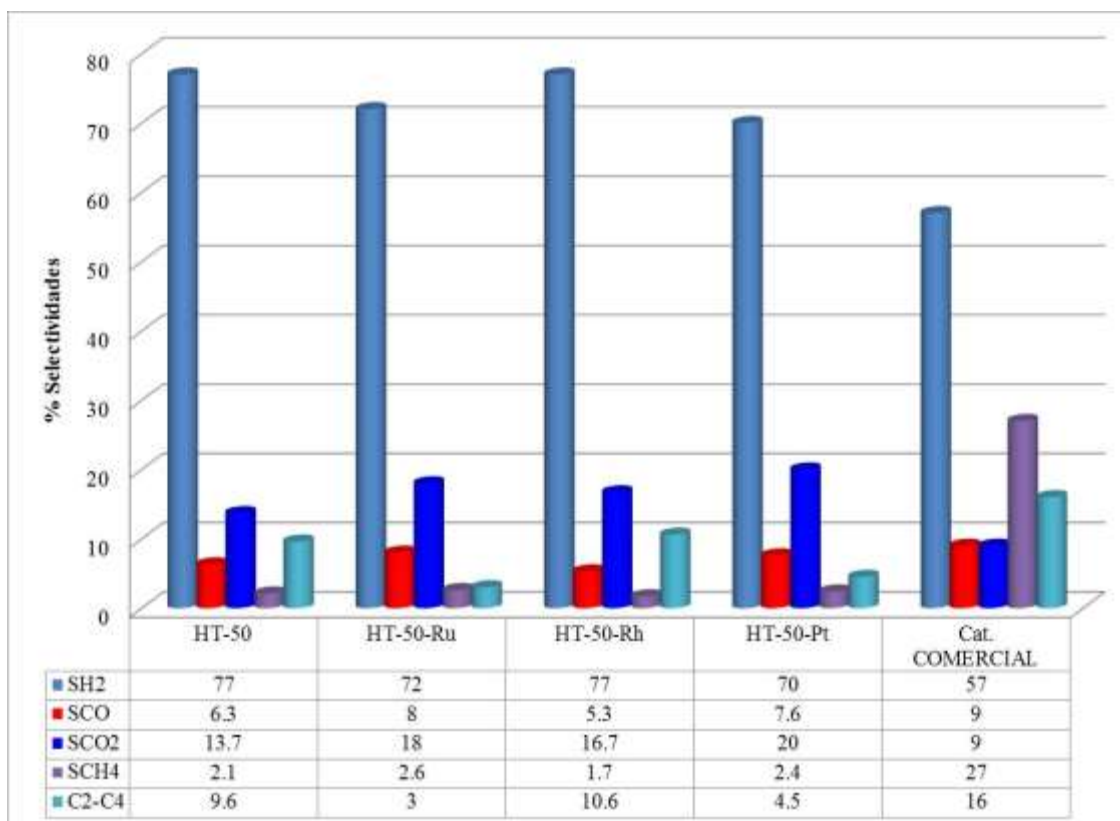


Figura 83. Selectividades de los diferentes productos en el en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos mixtos tipo hidrotalcitas.

Estos resultados no fueron los esperados ya que la introducción de cierta cantidad de metal noble en la HT-50, deberían en principio fomentar una mayor producción de H_2 en relación al catalizador original. Como mencionado anteriormente, la introducción de una pequeña cantidad de metal noble, favorece tamaños de partículas menores y mayor dispersión metálica. Estos efectos del metal noble dentro de la estructura HT podrían estar asociados con una reducción del Ni más rápida y eficiente a través del efecto spillover, lo cual haría que disminuya la temperatura de reducción del Ni y se alcance una mejor dispersión metálica, retardando así la sinterización del mismo y manteniéndolo en estado metálico por más tiempo.

Por otra parte, la cantidad de carbón formada por estos catalizadores es ligeramente menor que aquella obtenida para el catalizador comercial pero comparable entre sí.

La figura 83 muestra las selectividades alcanzadas para los diferentes productos obtenidos en esta reacción. Podemos ver que el orden de selectividad alcanzado para la producción de hidrógeno es:

$$\text{HT-50-Rh} \approx \text{HT-50} > \text{HT50-Ru} > \text{HT50-Pt} > \text{Comercial}$$

Siendo las hidrotalcitas HT-50-Rh y HT-50 un 26% más selectivas hacia hidrógeno que el catalizador comercial. De nuevo observamos que el catalizador comercial mantiene una selectividad hacia metano bastante alta en comparación a la todas las hidrotalcitas lo cual podría ser el producto de un proceso de metanación durante la reacción vía un consumo de H_2 y CO como visto anteriormente.

Podemos concluir, que en el reformado autotérmico de n-octano sobre la hidrotalcita HT, la introducción de un metal noble no juega un papel importante en la selectividad hacia H_2 aunque el catalizador HT-50 demuestra ser mucho mejor que el catalizador comercial.

7.5.3.- Ensayos Catalíticos para los óxidos tipo tipo Ruddlesden–Popper en la reacción autotérmica de n-octano

En la **figura 84** se muestran los resultados en conversión encontrados para los óxidos tipo Ruddlesden–Popper y el catalizador comercial en el reformado autotérmico de n-octano bajo las mismas condiciones operacionales que para los otros catalizadores ya mencionados.

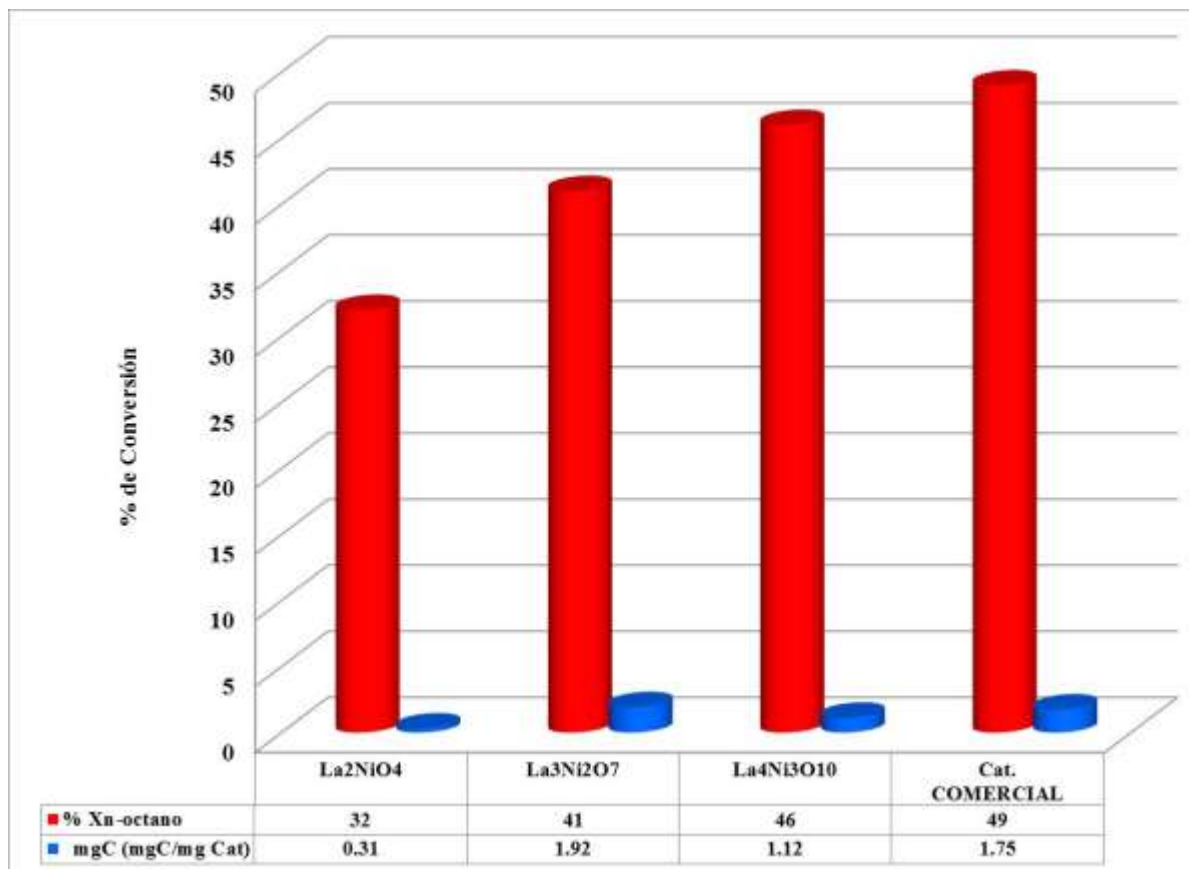


Figura 84. Porcentaje de conversión de n-octano y carbón formado en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos tipo Ruddlesden–Popper

Podemos observar en este caso que los sólidos sintetizados poseen menores conversiones que el catalizador comercial actualmente utilizado en reformados autotérmicos, aunque para uno de ellos la conversión es comparable. En cuanto a la formación de carbón, se encuentra que esta es menor que para el comercial, especialmente para el La₂NiO₄. Estos catalizadores resultaron ser los menos activos para esta reacción de todos los sólidos estudiados en este trabajo.

El resultado presentado por el sólido La₂NiO₄ a la luz de la conversión de n-octano mostrada y la baja formación de carbón, se podría interpretar como que en este catalizador

la disponibilidad de los centros activos o iones Ni metálicos es menor. En el caso del catalizador $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, este demuestra una conversión de n-octano cercana a la del catalizador comercial pero con un 36% menos de carbón. Dado que la formación de carbón requiere de clusters de Ni metálicos con un tamaño de al menos 12 átomos de Ni o mas muy cercanos, este resultado pareciese sugerir que el catalizador $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ mantiene una mejor dispersión metálica que el catalizador comercial lo cual hace que este tenga una menor formación de carbón.

La **figura 85** muestra las selectividades alcanzadas con los catalizadores tipo Ruddlesden–Popper. En el reformado autotérmico de n-octano. Podemos observar aquí que aun cuando el catalizador comercial mostro la mejor conversión, la selectividad hacia hidrogeno es la menor, con gran formación de metano con poco CO en relación a los otros catalizadores. Todos los catalizadores Ruddlesden–Popper alcanzaron buenas selectividades hacia H_2 , siendo la mejor la obtenida para el catalizador $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_7$. Igualmente estos catalizadores mostraron las mejores selectividades hacia productos $\text{C}_2\text{-C}_4$ de la serie.

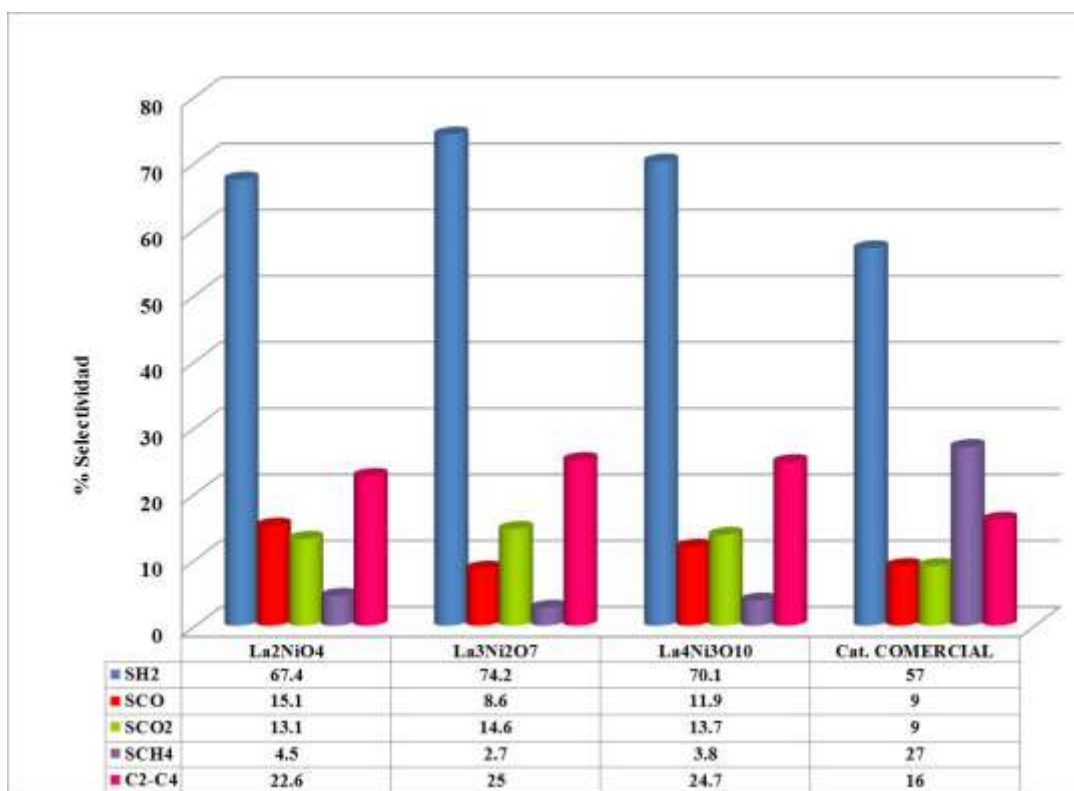


Figura 85. Selectividades de los diferentes productos en el en el reformado autotérmico de n-octano para la serie de los óxidos tipo Ruddlesden–Popper

8.- CONCLUSIONES

- El método de la glicina tiene una influencia importante sobre las estructuras de los sólidos sintetizados, las cuales dependen del contenido de Nb. Por este método se pudo obtener estructuras policristalinas tipo perovskitas y estructuras laminares tipo esquelita LaNbO_4 . Se observó que este método tiene efecto sobre la morfología de los granos produciendo partículas cúbicas del orden de los nanómetros y distribuidas homogéneamente.
- La reducción de los sólidos precursores origina una nueva serie de catalizadores, donde el Ni metálico proveniente de las estructuras laminares queda altamente disperso sobre la matriz del sólido formada por La_2O_3 y las fases de Nb que no se reducen. Las interacciones entre la fase activa y el soporte aunado a la alta dispersión que desfavorece la formación de aglomerados metálicos, promueven la actividad catalítica e inhiben la formación de carbón durante la reacción de reformación seca de metano, confiriéndole mayor estabilidad a los catalizadores.
- La selectividad hacia carbón es sensible al contenido de Nb en los precursores, produciéndose en menor proporción de peso de carbón por gramo de catalizador en aquellos catalizadores con mayor contenido de Nb.
- Mediante los estudios de RTP se demostró la estabilidad de los precursores preparados por el métodos de la glicina, observándose que la temperatura de reducción de los sólidos aumenta con la cantidad de Nb presente en ellos.
- Mediante los estudios de la superficie a través de XPS se determinó que el niobio podría estar presente en los sólidos como un soporte así como también especies superficiales (sitios redox). Cuando pequeñas cantidades se añaden al catalizador este notablemente mejora su actividad catalítica y se prolonga la vida del catalizador.

- Mediante los estudios de TEM se demostró que el material carbonáceo depositado en la matriz tiene forma de filamentos, lo cual conlleva a la formación de nanotubos de carbón. La presencia de estos nanotubos favorece el traslado de las partículas de níquel redispersándolas en la matriz o encapsulando algunas de ellas, lo cual causaría su desactivación.
- La introducción de cantidades pequeñas de Sr como dopante en la estructura $\text{LaNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ produce una mezcla de óxidos, con el Sr disuelto en la estructura orthoniobate de lantano LaNbO_4 debido a la similitud de los radios iónicos del La y Sr, generando un catalizador altamente activo.
- Se pudo evidenciar que Nb juega un papel importante en los catalizadores tipo perovskitas en la reacción de n-octano, a medida que se incorpora Nb dentro del sistema, aumenta la conversión de 35% para el catalizador sin Nb hasta 66% para el catalizador con igual carga de Ni y Nb disminuyendo la cantidad de carbón formado. A través del barrido de temperatura realizado a todos los sólidos sintetizados se pudo determinar una temperatura óptima de reacción de 700°C, basados en la selectividad, conversión alcanzada y la cantidad de carbón formada.
- Al modificar la hidrotalcita incorporándole metales nobles, éstos mejoran la reducibilidad del Ni debido al efecto “spillover”, el cual origina una reducción activada, lo que se traduce en una disminución en la temperatura de reducción del Ni, promoviendo una mejor dispersión metálica, retardando su sinterización y manteniéndolo en estado metálico por más tiempo, mejorando la actividad y la estabilidad del catalizador en el reformado de metano con CO_2 .
- De los catalizadores modificados con metales nobles, el catalizador modificado con platino generó la mayor deposición de carbón y el catalizador con rutenio la menor.
- El catalizador que contiene rutenio muestra el mejor desempeño catalítico de toda la serie de catalizadores sintetizados. Los resultados obtenidos indican que este sólido

puede ser un catalizador potencial para ser utilizado posteriormente a escala piloto a nivel industrial en la reacción de reformado de metano con CO_2

- A través del barrido de temperatura realizado a todos los sólidos sintetizados se pudo determinar una temperatura óptima de reacción de 700 °C, basados en la selectividad, conversión alcanzada y la cantidad de carbón formada.
- Los catalizadores preparados a partir de los sólidos tipo hidrotalcita, perovskitas y la estructuras Ruddlesden-Popper resultaron ser más activos y selectivos hacia la producción de hidrógeno que los catalizadores de referencia y el catalizador comercial, tanto en reformado seco como el reformado autotérmico de n-octano.
- Durante el reformado de metano con CO_2 para la serie $\text{LaNi}_x\text{Nb}_y\text{O}_3$, los catalizadores sintetizados por la técnica de la glicina tienden a desactivarse lentamente en el tiempo debido a la formación de carbón y otras reacciones colaterales cuando se llevan a cabo a 650 °C ; mientras que el sólido probados a 700 °C. la conversión permaneció constante durante las 24h, generando menos carbón y aumentando la selectividad hacia hidrógeno

9.-BIBLIOGRAFIAS

- [1] Matriz Energética Mundial. http://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/ consultada 25 de septiembre de 2013
- [2] M. Á. Laborde, F. R. González, Red Iberoamericana de Hidrógeno. (Cyted), La energía del hidrógeno (2010), 7-30
- [3] J. A. Botas, J.A Calles, J. Dufour, G. San Miguel, *Acta Científica y Tecnológica. Revista de la Asociación Española de Científicos* 9, (2005), 33-36
- [4] Integración de la producción de hidrógeno.
<http://es.scribd.com/doc/86683187/16/DESCRIPCION-DEL-PROCESO-AUTERMICO>.
Consultada el 17 de septiembre de 2013.
- [5] M. Momirlan, T.N.Veziroglu. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 795-802.
- [6] J.O'M. Bockris.. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 731-740.
- [7] C.J. Winter. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 681-685.
- [8] J.J. Brey, R. Brey, A.F. Carazo, I. Contreras, A.G. Hernández-Díaz, V. Gallardo. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 1231-1240.
- [9] L. H. Ting, L. H. Man, N. W.Yee. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3) (2012)489-496
- [10] F. Scott. *Environmental Health Perspectives* 111 (2003) A38-41
- [11] J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen. *Cat.tech* 6 (2002) 150-159.
- [12] S. Müller, M. Stidl, T. Pröll, R. Rauch, H. Hofbauer. *Conv. Bioref.* (2011) 1:55–61
- [13] B. P. Tarasova M. V. Lototskiib.. *Russian journal of general chemistry* vol. 77 no. 4 (2007)660-675
- [14] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12, (2008), 553–563
- [15] J. I. Linares Hurtado, B. Y. Moratilla Soria. Edición de: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI y Universidad Pontificia Comillas, Madrid, España (2007) 25-31

- [16] Qinhui Wang in *Handbook of Climate Change Mitigation* (2012) 1094-1104
- [17] J.H. Sinfelt, in *Catalysis, Science and Technology*, vol. 5 (1981), 257-268
- [18] F. Joensen, J.R Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources* 105 (2002) 195-201.
- [19] M. Krumpelt, T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, S. Ahmed., *Catal. Today*. 77 (2002) 3-16.
- [20] J.R Rostrup-Nielsen. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 3,(2001), 283-288.
- [21] T. Haga, Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima, *React. Kinet. Catal. Lett.* 63 (1998) 253-259.
- [22] D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson, *Fuel Processing Technology* 71 (2001). 139–148
- [23] P. S. Christensen, Christensen, I. Dybkjaer, J.H. Bak Hansen and I.I. Primdahl, *Stud. Surf.Sci.Catal*, **119** (1998), 883.
- [24] P.K. Bakkerud, *Catal. Today*, 106, (2005), 30–33
- [25] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu, *Solar Energy* 78 (2005) 647–660
- [26] M.A. Peña a, j.p. Gomez b, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 7-57
- [27] L. Trimm, Z.I. Onsan, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 43 (2001) 31.
- [28] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C.V. Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G. Thomsen., *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 3 (2011) 423-459
- [29] K.H. Hofstad, J.H.B.J. Hoebink, A. Holmen, G.B. Marin, *Catal. Today* 40 (1998) 157.
- [30] A.Docter, A. Lamm, *J. Power Sources* 84 (1999) 194.
- [31] M. Bodrov and L.O. Apel'baum, *Kinet.Katal.*, 8 (1967) 379.
- [32] R. Pérez, M. Martínez. (1995). *Ingeniería de Gas Natural*: Maracaibo, Venezuela: Ingenieros Consultores, SRL. pp. 3-4.
- [33] Empresa de Servicios de Ingeniería en Gas. (2011).. <http://www.esigas.com.ar/es/50-razones-para-usar-gas-natural>. Consultado el 16/03/2012.
- [34] *BP Statistical Review of World Energy*. (2013). <http://www.bp.com/statisticalreview>. Consultado el 02/07/2013.

[35]

http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespectostecnicos/gasnatural/reservas_gasiferas.html revisada 30-10-2013

[36] http://www.pdvsa.com/PESP/Pages_pespectostecnicos/gasnatural/usosdelgasnatural.html

[37] J.R. Rostrup-Nielsen. Catal Today 63 (2000) 159-164

[38] Y. Schuurman, V.C.H. Kroll, P. Ferreira-Aparicio, C. Mirodatos. Catal Today 38 (1997) 129-135

[39] Y. Schuurman, V.C.H. Kroll, P. Ferreira-Aparicio, C. Mirodatos. Catal Today 46 (1998) 185-192

[40] M. De Pontes, G.H. Yokomiso, A.T. Bell, J. of Catal. 104 (1987) 147.

[41]] Peña M. A., Gomez J. P., Fierro J.L.G., Applied catalysis A general, 144,(1996), 7-57.

[42] Cenger S. T., Yang Q. Y., Lee M. B. Beckerle J. D. and Jonson A. D., Stud. Surf. Sci. Catalysis. , 36 (1987).

[43] Barrios. A., T.E.G, UCV, Facultad de ciencias, Caracas-Venezuela 1996. [p-8]

[44] K. Tomishige, Y. Chen, K. Fujimoto. Journal of Catalysis, 182 (1999), 91-103

[45] Trimm D. L., Catal. Rev.-Sci. Eng. 16 (1977) 155

[46] Rostrup-Nielsen J. R., Trimm D. L., Journal Catalysis 48 (1977) 155.

[47] Wei J. M., Xu B. O., Li J. L., Cheng Z. X., Zhu Q. M., Applied catalysis a general, 196, (2000), L167-L172.

[48] Catal Today, 42 (1998) 211-215)

[49] V.A. Tsipouriari y X. Verikios. Catal Today, (2001), 83-90

[50] Goldwasser, M. Journal of Power Sources 234 (2013) 31-37

[51] I. Rodriguez-Ramos. international journal of hydrogen energy 36 (2011) 15212-15220

- [52] Urvich L. V., Iorish V. S., Yungman V. S. and Dorofeeva O. V.. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 75th Edition. Boca Raton: CRC Press: Chapter 5, 1995.
- [53] M. Haghighi, Z. Sun, J. Wu, J. Bromly, H. Wee, E. Ng, Y. Wang, D. Zhang, *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (2007) 1983–1990
- [54] Peters J. A. ARL. Technical Report 88-008. The Pennsylvania State University, 1998.
- [55] Tang S., Ji L., Zeng H. C., Tan K. L. and Li K. *J. Catal.*, 194 (2000) 424.
- [56] A. Faur Ghenciu, *Current Opinion In State and Materials science* 6, **2002**, 389-399.
- [57] I. Rivas, Tesis de licenciatura, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Junio de 2007.
- [58] Mireya R. Goldwasser, *Catalysis Today*, Volume 149, Issues 3–4, 30 January 10, Pages 388-393
- [59] John H. Sinfelt, *Bimetallic Catalyst*, John Wiley & Sons, NYC, 1983
- [60] M.R. Goldwasser, M.J. Pérez-Zurita, A., *I Escuela Iberoamericana*, Porlamar-Venezuela, 14-15 Septiembre 2002.
- [61] T. Hayakawa, S. Zuzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, *Appl. Catal. A: General*, 183 (2), (1999), 273-285.
- [62] T. Hayakawa, H. Harihara, A.G. Andersen, K. Suzuki, H. Yasuda, T. Tsunoda, S. Hamakawa, A.P.E. York, Y.S. Ion, M Shimizu, K. Takehira, *Appl. Catal. A*, 149 (1997) 391-397
- [63] DL. Trimm, *Catal Today*, 49(1-3), (1999), 3–10
- [64] Ahmed S. Al-Fatesh, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1) (2014) 28-37
- [65] Zhaoyin H, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 555 – 561
- [66] 31] J. M. Wei B. Q. Xu, J. L. Li, Z. X. Cheng, Q. M Zhu, *Appl. Catal. A: General*, 196, (2000) 167-172
- [67]] F. Melo, N. Morlanés, *Catalysis Today*. 133-135 (2008), 374-382.
- [68] M.E. Rivas, *Catal. Today*, (2008), 133-135, (2008), 367-373
- [69] E. Pietri de García, Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela (1994)
- [70] Goldschmidt V. M. *Skrif. Nor. Vidensk. Akad. Oslo I*, 8 (1926) 7

- [71] Ye C. Z., Yang J., Yao X. L. and Chen N. Y. Chin. Sci. Bull., 47 869 (2002) 458-469
- [72] Voorhoeve R. J. H. Advanced Materials in Catalysis, Burton J. J. and Garten R. L., Eds., Academic Press, New York, 5 (1977) 129.
- [73] <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment/structural-morphological-magneto-transport-and-thermal-properties-of-antimony-substituted-la-pr-2-3b> revisada en abril 2012
- [74] V. González. N, Tesis de licenciatura, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela (2001)
- [75] L. Mogni, F. Prado, A. Carneiro, Congreso CONAMET/SAM 2004
- [76] H. Romero, Tesis de Licenciatura, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela (2006)
- [77] Kuan-Ting Wu, Materials Research Bulletin 48 (2013) 3783–3789
- [78] F. Cavani, F. Trifiró,, A. Vaccari, *Catal. Today*, **11** (1991)172-301
- [79] F. pacheco y col. Tesis especial de grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela (2005)
- [80] Kok-Hui Goh, water research 42 (2008) 1343– 1368
- [81] M.R. Goldwasser, O. González, J. Lujano, E. Pietri , *Catalysis Today* 107–108 (2005) 436–443
- [82]] E. Pietri; A. Barrios; O. Gonzalez; M. Goldwasser; M.Perez-Zurita; M. Cubeiro; J.Goldwasser; L. Leclercq; L. Gingembre, *Stud. Surf. Sci. Catal*; 136 (2001) 381.
- [83] M.R. Goldwasser, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 228 (2005) 325–331
- [84] M.R. Goldwasser, *Applied Catalysis A: General* 255 (2003) 45–57
- [85] M.E. Rivas, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, E. Pietri, M.J. Perez-Zurita, A. Griboval-Constant, G. Leclercq, *Applied Catalysis A, General*, 344. (2007) 10-19.
- [86] Yun-Jie Su, Kuan-Lun Pan, Moo-Been Chang, *international journal of hydrogen energy* xxx (2014) 1-9
- [87] C. Batiot-Dupeyrat, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 200–209
- [88] T. Krause, J. Mawdsley, C. Rossingnol, J. Kopasz, D. Applegate, M. Ferrandon, J.D. Carter, M. Krumpelt, “Catalysts for Autothermal Reforming”, FY 2002 Progress Report, 332.(http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/33098_sec4-2.pdf) (2008)

- [89] Peter Dinka, A. S. Mukasyan, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 472–481.
- [90] J.R. Mawdsley, R. Theodore. Krause, *Applied Catalysis A: General* 334 (2008) 311–320.
- [91] C. Mirodatos, *Catalysis Today* 115 (2006) 179–185.
- [92] R. Molina, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 357–366.
- [93] A. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Suzuki, K Takehira, T Hayekawa. *Applied Catalysis* vol. 275 (2004) 149-155
- [94] K. Takehira, T. Shishido, P. Wang, T. Kosaka y K Takaki, *Journal of Catalysis* (2004) 221
- [95] F. **Melo and N. Morlanés**, *Catalysis Today* 133-135 (2008) 374-382
- [96] D. skoog, *Principio de Análisis Instrumental*, 5^{ta} Ed.. Madrid, Mc graw hill, (2000), 199-129
- [97] G. Varderrama. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela (2008)
- [98] Atkins P. W. “Physical Chemistry”, 5th Ed., Oxford University Press 1989, p. 728.
- [99] Show J. M. and Seidler P. F. *IBM, J. Res. & Dev.*, 45 (2001) 3
- [100] A. Lecloux, « Exploitation des isothermes d’adsorption et de désorption d’azote pour l’étude de la texture des solides poreux ». Colloque international tenu á l’Université de Liège. (1970)
- [101] Simón Yunes, , F. Machado y F. Imbert, *Cytel*, (2000) 52
- [102] Robertson S. D., McNicol B. D., De Baas J. M., Kloet S. C. and Jenkins J. W. *J. Catal.*, 37 (1975) 424.
- [103] R. López Cordero;”Taller de Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes”, CYTED., F. Machado y F. Imbert, Ed. Abril (2000)
- [104] D. skoog, *Principio de Análisis Instrumental*, 5^{ta} Ed.. Madrid, Mc graw hill, (2000), 864-874
- [105] S. Feliu, *Revista de Metalurgia de Madrid*, (1993) 29, 5, 307-319.
- [106] Goldstein J. L., Newbury D. E., Echlin P., Joy D., Roring A. D., Lyman C. E., Fiori C. and Lifshin E. 2nd Ed., New York, Plenum Press 1992.

- [107] G. Amow, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1205–1210
- [108] A. Corma, V. Journal of Catalysis 225 (2004) 316–326
- [109] Aidu Qi. *Applied Catalysis A: General* 293 (2005) 71–82
- [110] Jia-Hu Ouyang, *International Journal of hydrogen energy*, 39 (2014) 1457-1462
- [111] O.M. Lovvik, *International Journal of hydrogen energy*, 37 (2012) 6674-6685
- [112] T.H. Fang, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 866–870
- [113] S. Hamrouni. *Applied Surface Science* 292 (2014) 231–236
- [114] A. Martínez-Arias, *Journal of Rare Earths*, Vol. 30, No. 3, Mar. 2012, P. 210-216
- [115] S. Mickevičius, *Journal of Alloys and Compounds* 423 (2006) 107–111
- [116] Li Jian, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 1981–1988
- [117] L.D. Vella, J.A. Villoria, S. Specchia,*, N. Mota, J.L.G. Fierro, V. Specchia, *Catalysis Today* 171 (2011) 84–96
- [118] M.E. Rivas, C.E. Horib, J.L.G. Fierro, M.R. Goldwasser, A. Griboval-Constantd, *Journal of Power Sources* 184 (2008) 265–275
- [119] J. Sehested, *Journal of Catalysis*, Volume 217, Issue 2, 25 July 2003, Pages 417-426
- [120] D.O. Bannikov, V.A. Cherepanov, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2721–2727
- [121] Martha Greenblatt, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 955–960
- [122] Enrique J. Baran, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 152–154
- [123] Katsuomi Takehira, Tetsuya Shishido, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 43–54
- [124] M.J Holgado, V. Rives, and M.S. San Román. *Catalysis Today*, vol. 214 (2001), 219-228
- [125] J. Lisboa, D. Santos, F. Passos, F. Department de Engineering chemistry, Universidade Federal Fluminense (UFF). (2005) 20-31
- [126] M.J Holgado, V. Rives, and M.S. San Román. *Catalysis Today*, vol. 214 (2001), 219-228.
- [127] M. Khoshtinat Nikoo , N.A.S. Amin, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 678–691
- [128] Y. Cui, Huidong Zhang, H. Xu , W. Li, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 79–88
- [129] M. Safariamin, L. Tidahy, E. Abi-Aad, S. Siffert, C. R. *Chimie xx* ((2009)) 1-6
- [130] M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *international journal of hydrogen energy* 36 (2011) 15212-15220.
- [131] A. Serrano-Lotina, L. Daza, *international journal of hydrogen energy* 39 (2014) 4089-4094

- [132] W. Wu , K. Kawamoto , H, Kuramochi, J Mater Cycles Waste Manag (2006) 8:70–77

10.- APENDICES

A.1 Cálculo 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 composición conocida (CH₄, CO₂, H₂ y CO) y una vez ocurrida la elución de todos los componentes, se procedió a determinar las áreas de todos los picos eluidos. 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.

$$F_{ri} = C_i/A_i \text{ A.1}$$

F_{ri} = Factor de respuesta del componente i.

C_i = concentración del componente i (%molar)

A_i =Área cromatografica del componente i

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

Componente	
CH ₄	0.1838
CO ₂	1.6578
CO	1.0000
H ₂	0.0065

A.2 Método de análisis de datos para reformado con CO₂.

Cálculos de los parámetros catalíticos en el reformado seco de metano y el reformado autotermico.

A.2.1 Conversión del compuesto i.

Para el cálculo de la conversión de los reactivos, metano y dióxido de carbono en los productos hidrógeno y monóxido de carbono, se empleó la siguiente expresión:

$$X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) \quad (\text{ec. A.2.1})$$

➤ Porcentaje de conversión del compuesto i.

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

$$\%X_i = X_i * 100 \quad (\text{ec. A.2.2})$$

$$\%X_i = \left(1 - \frac{(A_i / A_{ref})_s}{(A_i / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad (\text{ec. A.2.3})$$

Estos porcentajes de conversión se calcularon tanto para metano como para dióxido de carbono:

➤ Porcentaje de Conversión de Metano.

$$\%X_{CH_4} = \left(1 - \frac{(A_{CH_4} / A_{ref})_s}{(A_{CH_4} / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad (\text{ec. A.2.4})$$

➤ **Porcentaje de conversión de Dióxido de Carbono.**

$$\%X_{CO_2} = \left(1 - \frac{(A_{CO_2} / A_{ref})_s}{(A_{CO_2} / A_{ref})_e} \right) * 100 \quad (\text{ec. A.2.5})$$

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

Por sencillez es útil expresar los flujos molares de los componentes de la mezcla gaseosa a través de relaciones molares del compuesto de interés respecto del compuesto de referencia.

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{ref}} = \frac{A_i}{A_{ref}} * f\left(\frac{i}{ref}\right) * \frac{PM_{ref}}{PM_i} \quad (\text{ec. A.2.6})$$

➤ **Relación Molar de Hidrógeno a Monóxido de Carbono.**

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

$$\frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_j} = \frac{A_i}{A_j} * \frac{f\left(\frac{i}{ref}\right)}{f\left(\frac{j}{ref}\right)} * \frac{PM_j}{PM_i} \quad (\text{ec. A.2.7})$$

$$\frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{CO}} = \frac{A_{H_2}}{A_{CO}} * \frac{f\left(\frac{H_2}{N_2}\right)}{f\left(\frac{CO}{N_2}\right)} * \frac{PM_{CO}}{PM_{H_2}} \quad (\text{ec. A.2.8})$$

➤ **Porcentajes de selectividad.**

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

➤ **Selectividad hacia Monóxido de Carbono.**

$$\%S_{CO}^C = \frac{(\dot{n}_{CO})_s}{(\dot{n}_{CH_4})_{conv} + (\dot{n}_{CO_2})_{conv}} \quad (\text{ec. A.2.9})$$

$$\%S_{CO}^C = \frac{A_{CO}}{A_{CH_4}} * \frac{f(CO/_{ref})}{f(CH_4/_{ref})} * \left[\frac{1}{(1+\gamma)X_i} \right] \quad (\text{ec. A.2.10})$$

Aunque la formación de carbón es una de las reacciones de competencia a la de reformación seca, se puede suponer que la cantidad de carbón que se forma sobre la superficie del catalizador es tan poca, que el carbono proveniente del metano convertido y el dióxido de carbono convertido pasan a formar parte del monóxido de carbono.

➤ **Selectividad hacia Hidrógeno.**

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

$$\%S_{H_2}^H = \frac{2 * \left(\frac{(\dot{n}_{H_2})_s}{(\dot{n}_{CH_4})_e} \right)}{4 * X_{CH_4}} * 100 \quad (\text{ec. A.2.11})$$

$$\%S_{H_2}^H = \frac{1}{2} * \frac{(\dot{n}_{H_2})_s}{(\dot{n}_{CH_4})_e} * \frac{1}{X_{CH_4}} * 100 \quad (\text{ec. A.2.12})$$

➤ **Actividad del catalizador**

La actividad catalítica es un indicativo del desempeño de un catalizador referido generalmente a la velocidad a la que el catalizador promueve la reacción deseada.

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

$$A_{\text{cat}} = \frac{X_{CH_4} * (\dot{n}_{CH_4})_e * 1000}{W_c} \quad (\text{ec. A.2.13})$$

➤ Leyenda

En la siguiente lista se describe el significado de cada uno de los símbolos en la anterior secuencia de ecuaciones

A_i	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i, (mV*s).
A_j	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto j, (mV*s).
A_{cat}	Actividad del catalizador, (mol*h/g).
A_{ref}	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia, (mV*s).
$(A_i)_e$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i a la entrada del reactor, (mV*s).
$(A_i)_s$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i a la salida del reactor, (mV*s).
$(A_{CH_4})_e$	Área reportada por el cromatógrafo para el metano a la entrada del reactor, (mV*s)
$(A_{CH_4})_s$	Área reportada por el cromatógrafo para el metano a la salida del reactor, (mV*s).
$(A_{\text{ref}})_e$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia a la entrada del reactor, (mV*s).
$(A_{\text{ref}})_s$	Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto de referencia a la salida del reactor, (mV*s)

$f(i/_{ref})$	Factor de respuesta del compuesto i respecto del compuesto de referencia, (adim)
$f(j/_{ref})$	Factor de respuesta del compuesto j respecto del compuesto de referencia, (adim)
$\dot{n}_i$	Flujo molar del compuesto i , (mol/min).
$\dot{n}_j$	Flujo molar del compuesto j , (mol/min).
$\dot{n}_{ref}$	Flujo molar del compuesto de referencia (mol/min).
PM_{ref}	Peso molecular del compuesto de referencia, (g/gmol).
PM_i	Peso molecular del compuesto i, (g/gmol).
$(\dot{n}_{CH_4})_{conv}$	Flujo molar de metano convertido, (mol/min).
$(\dot{n}_{CO_2})_{conv}$	Flujo molar de dióxido de carbono convertido, (mol/min).
$(\dot{n}_{CO})_s$	Flujo molar de monóxido de carbono a la salida del reactor, (mol/min).
$(\dot{n}_{H_2})_s$	Flujo molar de hidrógeno a la salida del reactor, (mol/min).
$(\dot{n}_{CH_4})_e$	Flujo molar de metano a la entrada del reactor, (mol/min).
S_{CO}^C	Selectividad de carbono hacia monóxido de carbono.
$\%S_{CO}^C$	Selectividad porcentual en carbón hacia monóxido de carbono.
$\%S_{H_2}^H$	Selectividad porcentual de hidrógeno, (%).
$V.E.$	Velocidad Espacial, (L/h.g)
W_{cat}	Masa de catalizador, (g)
X_i	Conversión del reactivo i.
$\%X_i$	Porcentaje de Conversión del Reactivo i.
$\%X_{CH_4}$	Porcentaje de conversión de metano.
$\%X_{CO_2}$	Porcentaje de conversión de dióxido de carbono.
γ	Relación molar de alimentación (moles de metano/moles de dióxido de

carbono).

n Factor de conversión, (1000mL/L/60 min/h)

ANEXOS Y PUBLICACIONES

