

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA DE REUTILIZACIÓN  
DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Luis A., Rodríguez A.,  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA DE REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO**

TUTOR ACADÉMICO: Profesora Adriana García

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Luis A., Rodríguez A.,  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

Caracas, Octubre, 2014

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Luis Angelo Rodriguez Amaro, titulado:

**“PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA DE REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**

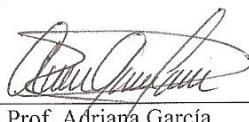
  
Prof. Carmen Milena López

Jurado



  
Prof. Juan Álvarez

Jurado

  
Prof. Adriana García

Tutora Académica

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecerle a Dios, mi madre Milagros y mi padre Cesar por darme la oportunidad de alcanzar este momento tan maravilloso en mi vida, lograr cumplir una meta muy importante de muchas de tengo proyectada en vida, los quiero mucho y espero cosechar muchos triunfos junto a ustedes. A las otras personas de mi familia les agradezco mucho el apoyo incondicional, especialmente a mi hermana Nairym que siempre está allí pendiente de mí, cuidándome y deseando que alcance todas mis metas.

A mi novia Kinverlyn que la amo mucho, gracias por compartir parte del estrés de la tesis y apoyarme siempre. TE AMO MUCHO MI GITANA BELLA.

A todos mis amigos de Santa Cruz y Caracas gracias por siempre escucharme, aunque no entendieran claramente de que les estaba hablando. Especialmente a mis compañeros de laboratorio Neyla, Kevin, Lianne, Roberto, Majier y Luis. A mi amiga Belén y a mis compañeros de residencia Mireya, Vanesa, Jesús y Enrique.

A mi tutora Adriana García, le agradezco mucho por dejarme trabajar en esta investigación, desde que hizo la presentación en las jornadas de gas natural de la EIQ quede atraído por este tema de regeneración de catalizadores a pesar de que antes yo decía que no quería hacer nada que tuviera que ver con catalizadores. Siempre estuvo pendiente de mi trabajo y me explico muchísimas cosas que no sabía, complementando los conocimientos que previamente me enseñó en la materia diseño de reactores en la cual fue una excelente profesora. Al CDCH-UCV por el financiamiento otorgado para esta investigación, a través del Proyecto de Grupo N° 08-8775-2013/1. Al Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la UCV. Al centro de análisis DRX de Oceanología del IVIC.

En fin agradezco a todos los que estuvieron de una forma u otra involucrados en mi paso a través de la mejor universidad del país, ¡viva mi UCV, la casa que vence las sombras!

**Luis A., Rodríguez A.**

## **PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA DE REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO**

**Tutor académico: Profa. Adriana García. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de  
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2014, 91 pp.**

**Palabras claves: Pasivos Ambientales, Reutilización, Catalizadores, Reformado  
de Metano, Caracterización.**

**Resumen.** El reformado de metano con vapor es la principal ruta de producción de gas de síntesis a nivel mundial, los catalizadores que se utilizan en este proceso son de níquel soportado en alúmina; sin embargo, estos catalizadores se desactivan con el tiempo por causas como la coquificación, el envenenamiento con azufre, el envejecimiento y la sinterización. Cuando esto ocurre son llamados catalizadores gastados o desactivados y se clasifica como un desecho industrial peligroso; así que, las empresas Venezolanas del sector siderúrgico, petroquímico y de refinación se han visto obligadas a firmar convenios con empresas extranjeras para encargarse de estos pasivos ambientales almacenados en sus instalaciones. Por esta razón, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es proponer una metodología de regeneración y reutilización de estos catalizadores gastados. Para ello se analiza el proceso industrial de reformado durante la operación, arranque y parada, se realizan al catalizador gastado pruebas de caracterización fisicoquímica por DRX, MEB y TPR, se regeneran los catalizadores por un método de lijado de la superficie y por remoción de la capa externa con ácido sulfúrico a 8 % y 80 % p/p de concentración, logrando alcanzar con el método de lijado una recuperación de la actividad del 56.15 %, mientras que con el método con ácido se logró una recuperación total de la actividad, pero este fue descartado por no lograr una impregnación correcta. De igual manera, se evaluó el catalizador gastado y el catalizador regenerado por el método de lijado soportados en estructurados de acero inoxidable, logrando alcanzar una conversión de metano de 80 % y 63.7 % y relaciones molares  $H_2/CO$  de 5.65 y 6.49 respectivamente. Lo cual implica, que al estructurar el catalizador gastado puede no solo recuperarse la actividad sino que también, puede incrementarse en comparación al catalizador fresco granulado. Sin embargo, es necesario realizar estudios manteniendo la velocidad espacial volumétrica, así como mejorar el método de reimpregnación para la recuperación por ácido a fin de seleccionar el mejor método.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
<b>CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>3</b>
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
I.2 OBJETIVOS .....	4
I.2.1 Objetivo general.....	4
I.2.2 Objetivos específicos .....	4
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>5</b>
II.1 REFORMADO. ....	5
II.1.1 Reformado de metano con vapor de agua.....	6
II.1.1.1 Variables más influyentes en el reformado.....	7
II.2 CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR. ....	8
II.3 DESACTIVACION DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA.....	9
II.3.1 Sinterización. ....	9
II.3.2 Coquificación.....	9
II.3.3 Envenenamiento.....	9
II.4 VELOCIDAD DE REACCIÓN Y RESTRICCIONES DIFUSIONALES.....	10
II.5 OPCIONES DE MANEJO Y REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS. ....	12
II.5.1 RECUPERACIÓN DE METALES.....	13
II.5.2 REGENERACIÓN IN SITU Y REUTILIZACIÓN.....	15
II.6 SOPORTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS .....	16
II.6.1 Forma del monolito metálico.....	17
<b>CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO .....</b>	<b>18</b>
III.1 ANÁLISIS DEL PROCESO INDUSTRIAL DE REFORMADO.....	18
III.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR NUEVO Y GASTADO.....	18
III.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	18
III.2.1.1 Software Match. ....	19
III.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR). ....	20
III.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB). ....	21

III.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL CATALIZADOR NUEVO Y GASTADO.....	21
III.3.1 Sistema del equipo de reformado escala banco de evaluación de catalizadores.....	22
III.3.2 Reacción de reformado en el equipo escala banco de evaluación de catalizadores.....	24
III.3.2.1 Puesta a punto del sistema de análisis.....	24
III.3.2.2 Carga del reactor.....	26
III.3.2.3 Pre-tratamiento del catalizador.....	27
III.3.2.4 Reacción de reformado de metano con vapor.....	27
III.4 PROPUESTA Y APLICACIÓN DE MÉTODOS DE REGENERACIÓN.....	28
III.4.1 Método 1. Regeneración mecánica.....	28
III.4.2 Método 2. Regeneración con ácido.....	28
III.5 GRANULADO DE LOS CATALIZADORES.....	29
III.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR REGENERADO.....	30
III.7 SOPORTE DE CATALIZADORES SOBRE ESTRUCTURADOS DE METAL.....	30
III.7.1 Elaboración de estructurados de acero inoxidable.....	30
III.7.2 Preparación del slurry para soportar el catalizador sobre estructuras de acero inoxidable.....	31
III.7.3 Tratamiento ácido del estructurado de acero inoxidable.....	31
III.7.4 Impregnación por wash-coating del catalizador sobre el estructurado de acero inoxidable.....	31
III.8 CARACTERIZACIÓN CATALÍTICA DEL CATALIZADOR REGENERADO EN GRANULADO Y ESTRUCTURADO, Y SELECCIÓN DE METODOLOGÍA MÁS ADECUADA.....	32
<b>CAPÍTULO IV. PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.....</b>	<b>33</b>
IV.1 DETERMINACIÓN DE LAS CAUSAS QUE DESACTIVAN EL CATALIZADOR.....	33
IV.1.1 Análisis del proceso industrial de reformado e influencia de los procedimientos habituales de arranque y parada sobre el catalizador.....	33
IV.1.1.1 Arranque de un reformador primario.....	35
IV.1.1.2 Parada de un reformador primario.....	36
IV.1.1.2.1 Parada sin descarga (Standby):.....	36

IV.1.1.2.2 Parada con descarga (Parada al frio): seguir los pasos a, b y c de la parada sin descarga (Standby).....	37
IV.1.1.3 Steaming del catalizador. ....	37
IV.1.1.4 Solución de problemas en el reformador primario.....	38
IV.1.2 Caracterización previa de los catalizadores frescos y gastados. ....	42
IV.1.2.1 Descripción de los catalizadores fresco y gastado. ....	42
IV.1.2.2 Difracción de Rayos X (DRX) del catalizador fresco y gastado. ....	43
IV.1.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del catalizador fresco y gastado. ....	47
IV.1.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador.....	53
IV.1.2.5 Barrido de temperaturas del reactor con el catalizador fresco. ....	54
IV.1.2.6 Pruebas catalítica del catalizador fresco y gastado. ....	59
IV.1.2.7 Análisis final sobre las causas de desactivación. ....	63
IV.2 APLICACIÓN DE LOS METODOS DE REGENERACIÓN. ....	63
IV.2.1 Método 1. Regeneración mecánica (Lijado).....	63
IV.2.1.1 Descripción del método.....	63
IV.2.1.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador regenerado.....	64
IV.2.1.3 Prueba catalítica. ....	66
IV.2.2 Método 2. Regeneración con ácido.....	67
IV.2.2.1 Descripción del método.....	67
IV.2.2.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador regenerado.....	68
IV.2.2.3 Prueba catalítica. ....	71
IV.2.3 Catalizador estructurado. ....	75
IV.2.3.1 Descripción. ....	75
IV.2.3.2 Prueba catalítica. ....	75
IV.3 RESUMEN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS. ....	82
IV.3.1 Selección de la metodología para la regeneración de los catalizadores.	83
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>86</b>
V.1 CONCLUSIONES .....	86
V.2 RECOMENDACIONES .....	88
<b>CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>89</b>
APÉNDICE .....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°. 1. Diversificación de productos a partir del syngas.....	6
Figura N°. 2. Factor de efectividad a lo largo del lecho de catalizador.....	12
Figura N°. 3. Estructura de acero inoxidable con forma de disco corrugado (izq.) y empaque comercial Mellapak® (der.) .....	17
Figura N°. 4. Interface del programa Match.....	20
Figura N°. 5. Diagrama de la planta de reformado escala banco de evaluación de catalizadores. ....	24
Figura N°. 6. Montaje del reactor tubular.....	26
Figura N°. 7. Diagrama del proceso de reformado.....	34
Figura N°. 8. Catalizador de reformado en estado Gastado (izq.) y Fresco (der.). ....	42
Figura N°. 9. Difractograma del catalizador Fresco F1.....	43
Figura N°. 10. Difractogramas de la capa externa (Arriba) e interna (Abajo) del catalizador Fresco F1.....	45
Figura N°. 11. Difractogramas del catalizador de reformado Fresco F1 (Arriba) y el Gastado G1 (Abajo).. ....	46
Figura N°. 12. Análisis semicuantitativo (EDS) del catalizador fresco F1.....	47
Figura N°. 13. MEB del catalizador fresco F1 (izq.) y el catalizador gastado G1 (der.).. ....	49
Figura N°. 14. Barrido del MEB a lo largo de la superficie del catalizador fresco (izq.) y gastado (der.).....	50
Figura N°. 15. Análisis semicuantitativo (EDS) (der.) de la superficie del catalizador gastado G1 (izq.).....	50
Figura N°.16. Mapeo (izq.) y análisis semicuantitativo (der.) de la superficie del catalizador fresco F1... ..	51
Figura N°. 17. Mapeo (izq.) y análisis semicuantitativo (der.) de la superficie del catalizador gastado G1.. ....	52
Figura N°. 18. Reducción a temperatura programada del catalizador fresco. ....	53
Figura N°. 19. Protocolo de calentamiento para el barrido de temperatura. ...	54
Figura N°. 20. Solución de sulfato de cobre: a) Inicial, b) Después de 8 horas de reacción a 850°C, c) Precipitado recolectado CuS.....	55

Figura N°. 21. Conversión de CH <sub>4</sub> para el catalizador fresco a $v=23370 \text{ h}^{-1}$ , comparada con la conversión en equilibrio termodinámico.....	56
Figura N°. 22. Variación de la relación molar H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> convertido, para el cat. fresco, en las experiencias con y sin “steaming” .....	56
Figura N°. 23. a) Cat. Fresco, b) Cat. Fresco después del barrido de temp. sin “steaming”, c) Cat. Fresco después del barrido de temp. y vel. espaciales (con “steaming” previo). .....	57
Figura N°. 24. Difractogramas del catalizador Fresco F1 antes de la reacción (Arriba) y luego de la reacción (Abajo).. .....	58
Figura N°. 25. Gráfico de conversión de metano para un sistema con catalizador Fresco y gastado.....	60
Figura N°. 26. a) Lijado con fresadora de la capa externa de la pastilla de catalizador gastado, b) Lijado de la capa externa de los orificios, c) Catalizador gastado y Regenerado por el método 1 (de izq. a der.), d) Catalizador gastado, regenerado por el método 1 y fresco (de izq. a der.). ....	64
Figura N°. 27. Difractogramas del catalizador gastado G1 (arriba) y el catalizador regenerado por método 1 de lijado (abajo).. .....	65
Figura N°. 28. Conversión de los catalizadores en estado Fresco, Gastado y Regenerado por el método 1.....	66
Figura N°. 29. Catalizador gastado regenerado con ácido sulfúrico al 8 % p/p: a) Pastilla después de la regeneración y c) Granulado y mezclado con Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado; Catalizador regenerado con ácido sulfúrico 80 % p/p: b) Pastilla después de la regeneración y d) Granulado y mezclado con Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado. ....	68
Figura N°.30. Difractogramas del catalizador gastado G1 (arriba) y del catalizador regenerado con ácido a 8 % p/p (abajo).....	69
Figura N°.31. Difractogramas del catalizador Gastado G1 (arriba) y el catalizador regenerado con ácido a 80 % p/p (abajo).....	70
Figura N°. 32. Conversión de los catalizadores en estado Fresco, Gastado y Regenerado por el método 2 a concentración acida 8 % p/p.....	71
Figura N°. 33. Conversión de los catalizadores en estado Fresco, Gastado y Regenerado por el método 2 a concentración acida 80 % p/p.....	73
Figura N°. 34. Estructura de acero inoxidable impregnada de catalizador por wash-coating (der.) y sin impregnar (izq.). .....	75
Figura N°. 35. Conversión del catalizador fresco F1 en granulado y estructurado. ....	76

Figura N°. 36. Conversión del catalizador regenerado por el método 1 en granulado y estructurado..	78
Figura N°. 37. Conversión de los catalizadores estructurados Fresco F1, Gastado G1 y Regenerado por el método 1.....	80
Figura N°. 38. Esquema industrial de regeneración de catalizadores gastados propuesto. ....	84
Figura N°.39. Comparación entre los resultado del barrido de la superficie del catalizador fresco (izq.) y el gastado (der.). ....	98
Figura N°. 40. Gráfico de conversión de metano para un sistema sin catalizador..	98
Figura N°. 41. Malla de tejido cuadrado. ....	100
Figura N°. 42. Vista transversal de la malla. ....	101

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Comparación de las condiciones óptimas para la máxima recuperación de níquel en catalizadores gastados. ....	14
Tabla N° 2. Condiciones de operación del cromatógrafo Varian 3300. ....	25
Tabla N° 3. Solución de problemas comunes que afectan el catalizador de reformado. ....	39
Tabla N° 4. Probabilidad FoM de que las fases detectadas coincidan con las reales presentes en el catalizador, según el difractograma de la Figura N° 9. ....	44
Tabla N° 5. Porcentaje en peso del catalizador fresco F1 en los puntos 1 y 2 de la Figura N° 12. ....	48
Tabla N° 6. Porcentaje en peso del catalizador gastado de la Figura N° 15. ...	51
Tabla N° 7. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de los catalizadores fresco y gastado. ....	61
Tabla N° 8. Actividades relativas (%A) de los catalizadores fresco y gastado... ..	61
Tabla N° 9. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado por el método 1. ....	66
Tabla N° 10. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado por el método 2 a concentración 8 % p/p de ácido. ....	71
Tabla N° 11. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado por el método 2 a concentración 80 % p/p de ácido. ....	73
Tabla N° 12. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO del catalizador regenerado fresco en granulado y en estructurado. ....	77
Tabla N° 13. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO del catalizador regenerado por el método 1 en granulado y en estructurado. ....	79
Tabla N° 14. Promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de los catalizadores estructurados en estado fresco, gastado y regenerado por el método 1. ....	81
Tabla N° 15. Resumen de los promedios de conversión y relación molar H <sub>2</sub> /CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado, en granulado y estructurado. ....	82

## INTRODUCCIÓN

A medida que transcurre el tiempo las tecnologías van evolucionando y actualmente procesos como el de reformado con vapor han logrado un gran interés para la producción de hidrógeno con el fin de satisfacer mercados como la industria petroquímica, siderúrgica, de mejoramiento y de refinado de petróleo, y en un país como Venezuela que posee el séptimo lugar a nivel mundial en reservas probadas de gas natural, no se puede desperdiciar este potencial industrial para producir hidrógeno mediante el reformado de metano con vapor. Sin embargo, el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado en este proceso se desactiva con el tiempo debido a venenos en la alimentación y condiciones de operación severas por lo que en este trabajo se estudiarán los factores que desactivan estos catalizadores y los posibles métodos de regeneración que se pueden aplicar para la reutilización de estos, ya que existen pocos trabajos orientados a la reutilización de catalizadores de níquel soportados sin modificar la integridad de este mismo. Para ello es necesario cumplir con el objetivo general del trabajo el cual es proponer una metodología para la reutilización de catalizadores de reformado de metano, para ello se deben cumplir los objetivos específicos del trabajo y así fundar una base para solucionar esta problemática de los catalizadores desactivados. Los objetivos específicos son el análisis del proceso industrial para determinar las variables que influyen sobre el catalizador, a través de la bibliografía disponible sobre este proceso y así obtener indicios de los problemas que se enfrenta el catalizador normalmente. La caracterización fisicoquímica de los catalizadores por medio del DRX, microscopía electrónica de barrido y reducción a temperatura programada para determinar cuáles son las causas de la desactivación. La caracterización catalítica del sólido en sus diferentes estados de actividad con el equipo de reformado escala banco de evaluación que se encuentra en el laboratorio de valorización de gas natural y corrientes de refinería. Identificar todas las metodologías técnicamente factibles que se pueden aplicar basada en la información obtenido en el análisis del proceso industrial y la caracterización fisicoquímica, a fin

de regenerar el catalizador gastado, y finalmente seleccionar la metodología que más se adecue a las condiciones del proceso, según los resultados alcanzados en los otros objetivos y así obtener el camino a seguir para resolver la problemática. El tomo está dividido en 6 capítulos, los cuales se desarrollan de la siguiente forma:

Capítulo I, se describen los fundamentos de la investigación como el planteamiento del problema, que originó la realización de este trabajo, y los objetivos que se debieron seguir para alcanzar la solución de la problemática.

Capítulo II, se desarrolla el marco teórico y antecedentes que fundamentan todos los aspectos relacionados al proceso de reformado, el catalizador, los estructurados y los métodos de regeneración.

Capítulo III, se describe la metodología que se siguió durante la realización del trabajo para alcanzar los objetivos planteados.

Capítulo IV, se analizan y discuten los resultados obtenidos en la investigación a fin de determinar con cual metodología se logran alcanzar los resultados esperados.

Capítulo V, se plantean las conclusiones a las que se llega a través del análisis y discusión de los resultados.

Capítulo VI, se indican las referencias bibliográficas que respaldan la información contenida en el trabajo.

## CAPÍTULO I

### FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

#### I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El reformado de metano es actualmente la principal ruta de producción de hidrógeno a nivel mundial, debido a la abundante disponibilidad de gas natural y su beneficio económico sobre otros procesos. Recientemente, este ha recibido una creciente atención debido a la progresiva demanda de hidrógeno como una de las materias primas más importantes en las industrias químicas, de refinado de petróleo y petroquímicas (Yu et al., 2007). Este proceso utiliza níquel como metal activo en un soporte de óxido metálico porque el níquel es económico, suficientemente activo, y permite una catálisis satisfactoria (Oza y Patel, 2012). Estos catalizadores se desactivan con el tiempo, y cuando la actividad decae sobre el nivel aceptable, tienen que ser regenerados. Sin embargo, cuando no es económico regenerarlos, son desechados como catalizadores gastados (Al-Sheeha et al., 2008). Por otro lado, Oza y Patel (2012) aclaran que el desecho de catalizadores en vertederos es inaceptable, ya que los metales pueden lixiviar en el agua subterránea, resultando en catástrofes ambientales. Por esta razón, las leyes ambientales sobre la disposición de catalizadores gastados se han vuelto más severas, como explican Marafi y Stanislaus (2003) los catalizadores gastados han sido clasificados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos como desechos industriales peligrosos. Algunas refinerías almacenan catalizador gastado en sitios especialmente diseñados, esperando el momento cuando mejores técnicas de tratamiento estén disponibles (Marafi y Stanislaus, 2003). En Venezuela, existen al menos nueve plantas de reformado de metano que vienen a atender las necesidades de empresas en el área petroquímica, siderúrgica, de refinación y mejoramiento de crudos pesados, por lo tanto, como lo establece la Legislación Ambiental Venezolana y siguiendo el Convenio de Basilea, estas empresas se han visto obligadas a firmar convenios con empresas extranjeras para resolver el problema de estos catalizadores gastados que se encontraban en sus

instalaciones como pasivos ambientales. A través de estudios anteriores se ha identificado que estos catalizadores posiblemente sufren una desactivación localizada en la capa externa, ya que como mencionan sobre la cinética del reformado los investigadores AL-Dhfeery y Jassem (2012), el factor de efectividad es  $\ll 1$  lo que significa que solo la superficie cerca al contorno exterior de la pastilla es efectivo, esto se debe principalmente a que la reacción superficial es muy rápida, lo que se traduce en que la porción central de la pastilla no es utilizado, por lo que en el presente trabajo, se estudiará la factibilidad técnica de la aplicación de métodos de regeneración para la reutilización de dichos sólidos a fin de incrementar su vida útil.

## **I.2 OBJETIVOS**

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo general y los objetivos específicos.

### **I.2.1 Objetivo general**

- ❖ Diseño de una metodología para la reutilización de catalizadores gastados en los reformadores de metano de plantas petroquímicas, de mejoramiento de crudos y de la industria siderúrgica.

### **I.2.2 Objetivos específicos**

- ❖ Analizar el Proceso Industrial a fin de determinar las variables más influyentes sobre el catalizador.
- ❖ Caracterizar fisicoquímicamente por difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido y reducción a temperatura programada los sólidos usados.
- ❖ Evaluar catalíticamente los sólidos empleados.
- ❖ Identificar las metodologías técnicamente factibles para la reutilización de los catalizadores previamente caracterizados.
- ❖ Seleccionar la metodología que más se adecúe a las condiciones del proceso.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

#### II.1 REFORMADO.

“El reformado catalítico de hidrocarburos con vapor de agua es una de las tecnologías más utilizadas para la obtención de hidrógeno. Otras técnicas de obtención de hidrógeno son la oxidación parcial y el reformado autotérmico” (Morlanés, 2007). Otro proceso que vale la pena mencionar es el reformado de metano con dióxido de carbono también llamado reformado de metano seco, la cual ha sido propuesta como una de las más prometedoras tecnologías para producir gas de síntesis y/o hidrógeno (Damyanova et al., 2012). Estas tecnologías producen primeramente un gas rico en monóxido de carbono e hidrógeno, denominado gas de síntesis que luego de un proceso de desplazamiento de agua que convierte el monóxido de carbono en dióxido de carbono y una purificación que generalmente es PSA (Pressure Swing Adsorption), se obtiene hidrógeno con hasta 99.8% de pureza.

El gas de síntesis (Syngas) es un intermediario importante. La mezcla de monóxido de carbono y el hidrógeno se utiliza para producir metanol, y a partir de este se pueden producir otros químicos importantes como el dimetil éter y el metil tertbutil éter que se usa como aditivo en gasolinas. El syngas también se utiliza para sintetizar una gran variedad de hidrocarburos como nafta y fuel oil, utilizando la tecnología de Fischer Tropsch.

Además el gas de síntesis es una importante fuente de hidrógeno, que se utiliza para producir amoníaco, que si se hace reaccionar con dióxido de carbono que es uno de los subproductos del syngas se produce urea. A continuación se observa en la Figura

Nº 1 los productos obtenibles a partir del gas de síntesis vía reformado de metano con vapor (Seguineau, 2008):



Figura Nº. 1. Diversificación de productos a partir del syngas.

En Venezuela, el estado Venezolano es quien se dedica a la producción de productos petroquímicos, a través de PEQUIVEN filial de PDVSA, empresas mixtas (Pequiven-privado) y empresas de capital totalmente privadas. Estas industrias se encuentran principalmente localizadas en los complejos petroquímicos; Zulia (TABLAZO), Morón (Carabobo), y Anzoátegui (JOSE).

### II.1.1 Reformado de metano con vapor de agua.

El reformado de metano con vapor (RMV) es el método más extensamente usado para producir hidrógeno. Fue previamente determinado que de un set grande de posibles reacciones, solo tres predominan: el reformado de metano (RMV), el desplazamiento de agua (DA) y la reacción global de reformado (Global RMV) (Oliveira et al., 2010).





Todas las reacciones del RMV son reversibles (entonces están limitadas por la termodinámica) y fuertemente endotérmicas. Por esta razón, los reactores de reformado son operados a muy alta temperatura (Oliveira et al., 2010). El reactor de reformado está conformado por una gran cantidad de tubos o reactores tubulares en cuyo interior alojan el lecho de catalizador, además todos estos tubos se encuentran en el interior de un horno que le suministra el calor que requiere la reacción.

#### II.1.1.1 Variables más influyentes en el reformado.

La composición de equilibrio varía con parámetros de reacción tales como, temperatura del catalizador, presión y relación vapor/carbono (De Sousa y Pisani, 2010)

Las condiciones favorables para promover la reacción de reformado son:

- Alta temperatura.

Una alta temperatura minimiza el metano residual en la corriente de gas reformado (De Sousa y Pisani, 2010). Debido a que la reacción principal es endotérmica y entonces a medida que aumenta la temperatura, aumenta la conversión de metano. Este aumento está limitado por el craqueo térmico. La salida del reformador alcanza temperaturas en el rango entre 600°C - 800°C (Sosa et al., 2003).

- Baja presión.

Las bajas presiones tienen mejor efecto en la promoción de la reacción de reformado, resultando en menor contenido de metano residual en el gas reformado. La producción de hidrógeno se realiza siempre a presión (28-36 bares) para evitar la necesidad de comprimir el hidrógeno producido para transportarlo a las unidades consumidoras (De Sousa y Pisani, 2010).

- Alta relación vapor/carbono (S/C).

Una alta relación vapor/carbono resulta beneficioso para promover la reacción de reformado, pero causa menor eficiencia térmica en la planta (acortamiento de la vida útil de los tubos) (METOR S.A., 2008). Es importante mantener siempre la relación en un valor de 3,0 o superior.

- Alta actividad del catalizador.

Los metales del grupo VIII de la tabla periódica (Pt, Pd, Ru, Ni y Co) además de ser los más activos para el proceso estudiado, son también los más resistentes frente a la oxidación. Así, si tenemos en cuenta tanto la actividad como la estabilidad del metal, y nos atenemos a criterios económicos, el níquel es el metal más adecuado y, por tanto, el más empleado en los catalizadores comerciales de reformado de hidrocarburos con vapor de agua.

## **II.2 CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR.**

Los catalizadores metálicos soportados juegan un papel importante en muchas industrias de procesamiento químico y casi 75 % de todos los procesos químicos industriales se basan en la catálisis (Sheik et al., 2013).

Al-Mansi y Abdel Monem (2002) menciona que por muchos años, el níquel ha sido considerado como uno de los metales más adecuados en el reformado de hidrocarburos con vapor de agua. Por lo que en el proceso de reformado de metano, se usan comúnmente catalizadores de níquel soportados en alúmina ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con un contenido de níquel entre 8-20%, donde este metal es la fase activa y por su parte la alúmina es un soporte de área relativamente baja ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que le provee la suficiente resistencia mecánica y térmica para resistir las severas condiciones del proceso. Además, a estos catalizadores se les suele agregar aditivos como metales alcalinos, que minimizan la acidez del catalizador reduciendo así la deposición de coque en la superficie.

### **II.3 DESACTIVACION DE CATALIZADORES DE REFORMADO DE METANO CON VAPOR DE AGUA.**

Los catalizadores de Ni tienen un tiempo de vida de 5-7 años por las severas condiciones en el reformador (Oza y Patel, 2012). Además estos están sujetos a muchos mecanismos de desactivación, principalmente la coquificación, envenenamiento y la sinterización.

#### **II.3.1 Sinterización.**

La sinterización es el proceso de aglomeración de las partículas de la fase activa en partículas más grandes, lo cual lleva a la pérdida de superficie activa y por ende a una reducción en la actividad. El grado de sinterización se incrementa fuertemente con la temperatura y es particularmente grande en presencia de agua (Hashemnejad y Parvari, 2011). En general, y en presencia de vapor de agua, se puede considerar que la sinterización es significativa a una temperatura Tamman de 1/3-1/2 del punto de fusión del sólido (1455 °C) (Morlanés, 2007). Es decir, ocurre en el rango de 485-728 °C, aproximadamente.

#### **II.3.2 Coquificación.**

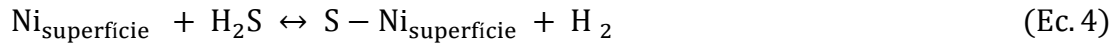
Uno de los mayores problemas del reformado  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  es el alto potencial termodinámico para la formación de coque (Souza y Schmal, s.f.). Además, este proceso puede resultar en un incremento de la caída de presión y tubos calientes. Se deben usar altas relaciones Vapor/Carbono para controlar la formación de coque.

#### **II.3.3 Envenenamiento.**

Otro gran problema de la aplicación de estos catalizadores es el envenenamiento por azufre. El azufre es un fuerte veneno para el catalizador de níquel, fácilmente bloquea los sitios activos del níquel.

El azufre es un fuerte y común veneno para el catalizador de níquel que se usa en el reformado con vapor, por lo que un catalizador de níquel envenenado por azufre

esencialmente no tiene actividad por debajo de los 700°C. Todos los compuestos azufrados en la alimentación son convertidos a sulfuro de hidrógeno bajo las condiciones de reformado. El azufre se quimisorbe en la superficie de níquel como se muestra en la siguiente ecuación (Hashemnejad y Parvari, 2011):



#### **II.4 VELOCIDAD DE REACCIÓN Y RESTRICCIONES DIFUSIONALES.**

La velocidad de reacción es la cantidad de un componente seleccionado que se convierte o se produce por unidad de tiempo por cantidad unitaria de una variable de referencia, en un sistema que reacciona químicamente (Avery, 1976).

Las etapas de la velocidad global de reacción son:

- (a) Transporte de reactivos desde el seno del fluido a la interfase fluido-sólido.  
Difusión externa de los reactivos.
- (b) Transporte de los reactivos dentro de la partícula catalítica, si ésta es porosa.  
Difusión interna de los reactivos.
- (c) Adsorción de los reactivos sobre los centros activos de la partícula.
- (d) Reacción de los reactivos.
- (e) Desorción de los productos de la reacción.
- (f) Transporte de los productos desde los centros activos a la superficie de la partícula. Difusión interna de los productos.
- (g) Transporte de los productos desde la interfase fluido - sólido hasta el seno del fluido. Difusión externa de los productos.

Levenspiel (1990) menciona que las reacciones químicas varían mucho entre unas y otras, y también varían con la temperatura por lo que generalmente una de las etapas (las de transporte de materia o las de reacción química) presenta mayor contribución a la resistencia global, por lo que se dice que la etapa más lenta es la etapa controlante de la velocidad, y puede considerarse que es la única que influye sobre la misma.

Las etapas de difusión externa no controlan, ya que para el caso de la reformado se tienen generalmente elevadas velocidades espaciales másicas, entre 40000 y 70000  $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , y se requieren tamaños de partícula del catalizador relativamente grandes para reducir la pérdida de presión a través del lecho catalítico (Morlanés, 2007). Por lo que se reduce el gradiente de concentración en la interfase fluido-sólido minimizando así el efecto de la difusión externa.

Para este proceso las restricciones al transporte de masa se relacionan principalmente con la difusión interna. Ya que la reacción se realiza a muy altas temperaturas, la velocidad de reacción superficial será muy alta comparada con la de la velocidad de transferencia de masa de los reactivos hacia el interior del catalizador. La concentración de los reactivos en el interior del catalizador es baja porque estos son consumidos por la reacción tan rápido como llegan, significa que la reacción ocurre antes que los reactivos hayan difundido lejos dentro del interior. Además, la influencia de la difusión interna se acentúa cuando el catalizador se encuentra en forma de gránulos o pastillas grandes, o bien el diámetro de los poros es pequeño (Morlanés, 2007; AL-Dhfeery y Jassem, 2012).

La relación entre la velocidad verdadera o global de la reacción y la velocidad intrínseca de la misma reacción es el factor de eficiencia, tal como lo muestra la siguiente ecuación (Avery, 1976):

$$\text{Velocidad Global} = \eta * \text{Velocidad Intrínseca} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde:

$\eta$ : Factor de eficiencia o efectividad.

AL-Dhfeery y Jassem (2012) mencionan que para el reformado, el factor de efectividad tiene valores bajos en un rango de 0.006 a 0.001 a lo largo del lecho de catalizador como se puede apreciar en la Figura N° 2 debido a muchos factores como pastillas grandes, baja difusividad y altos valores de la constante de reacción. El factor de efectividad es  $\ll 1$  lo que significa que solo la superficie cerca al contorno

exterior de la pastilla es efectivo. En este caso, el catalizador en la porción central de la pastilla no es utilizado.

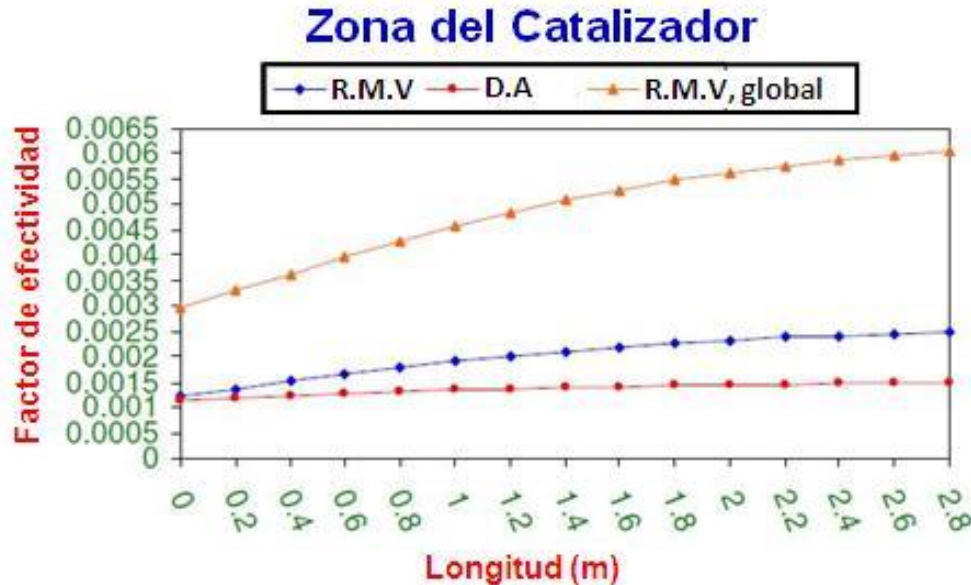


Figura N°. 2. Factor de efectividad a lo largo del lecho de catalizador. (P=32 bar, T=1369.7 K).

## II.5 OPCIONES DE MANEJO Y REUTILIZACIÓN DE CATALIZADORES GASTADOS.

Los catalizadores se desactivan con el tiempo y estos catalizadores gastados son usualmente descartados como desechos sólidos. La cantidad de catalizador gastado, descargado desde las diferentes unidades de proceso depende mucho de la cantidad de catalizador fresco utilizado, su tiempo de vida útil y la formación de depósitos durante su uso en los reactores (Marafi, 2003).

Anteriormente, estos catalizadores gastados eran desechados en vertederos, pero esto es inaceptable, porque el metal presente en estos puede ser lixiviado en el agua subterránea, resultando en catástrofes ambientales (Oza y Patel, 2012). Por esta razón se tenía que impermeabilizar los vertederos, pero esto resulta costoso a las industrias y además debido a las regulaciones ambientales la responsabilidad a largo plazo quedaba a cargo de los dueños de los vertederos, haciéndose así inviable esta opción.

Las empresas del sector químico, siderúrgico y de refinación han tenido que recurrir a otros métodos para manejar esta situación, pero muchos de estos métodos los ofrecen solo en algunos países, siendo necesario entonces el transporte de los catalizadores gastados; el problema de esto es que los catalizadores gastados fueron catalogados como desechos industriales peligrosos y existen estrictos acuerdos internacionales como el Convenio de Basilea que controla los movimientos transfronterizos de desechos peligrosos. Por esta razón Marafi (2003) expresa que algunas refinerías almacenan catalizador gastado en sitios especialmente diseñados, esperando el momento cuando mejores técnicas de tratamiento estén disponibles.

Como resultado de estas estrictas regulaciones ambientales sobre el manejo y disposición de catalizadores gastados, las investigaciones sobre el desarrollo de procesos para el reciclaje y reutilización de los catalizadores gastados desechados han recibido considerable atención (Oza y Patel, 2012). Existen varias alternativas, pero este trabajo se centrará en solo dos, la recuperación de metales, y la regeneración y reutilización.

### **II.5.1 RECUPERACIÓN DE METALES.**

Marafi (2003) asevera que la recuperación de metales y otros compuestos del catalizador gastado es posible, y la tecnología para la recuperación está bien establecida. Además explica que en el proceso hidrometalúrgico se disuelven los catalizadores con un ácido o una base para lixiviar los metales. Estos metales son recuperados como compuestos metálicos o metales que se pueden comercializar. Sin embargo, la viabilidad de este proceso depende de diferentes factores como el precio y pureza de los metales recuperados, y los costos de transporte.

El lixiviado requiere la máxima solubilización de la muestra en un medio apropiado para el otro paso central, la separación de los elementos solubilizados. Esto presenta una oportunidad para un nuevo negocio de rejuvenecimiento del catalizador gastado en un material ambientalmente seguro. Esta opción no provee una solución completa para todos los tipos de catalizadores. En algunos casos solo es posible la recuperación

parcial, por lo cual queda una porción restante para ser tratada o dispuesta por otros métodos (Oza y Patel, 2012).

Entre los parámetros estudiados en la lixiviación están la concentración del ácido, relación solido-liquido, temperatura y tiempo de digestión. Existen numerosos estudios sobre la extracción de níquel de catalizadores gastados resultantes de los procesos industriales usando ácidos. Se encuentran algunos que usan ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido oxálico, ácido sulfúrico y otras mezclas de ácidos como el agua regia. Aunque el ácido sulfúrico es el que ha ofrecido los más altos porcentajes de recuperación. A continuación se comparan en la Tabla N° 1 algunos estudios que usan ácido sulfúrico (Idris et al., 2010).

Tabla N° 1. Comparación de las condiciones óptimas para la máxima recuperación de níquel en catalizadores gastados.

Investigadores	Tipo de Catalizador	Conc. de ácido	Rel. Solido/Liquido	Temp. (°C)	Tiempo de digestión (h)	Recuperación (%)
<i>Abdel-Aal and Rashad</i>	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de proceso de fertilizantes.	Ácido sulfúrico 50%	1:20	85	2.5	94
<i>Al-Mansi and Abdel-Monem</i>	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de reformado de metano con vapor.	Ácido sulfúrico 50%	1:12	100	>5	99
<i>Mulak et al.</i>	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de proceso de fertilizantes.	Ácido sulfúrico 18%	1:800	70	1	≈77
<i>Sahu et al.</i>	NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de unidad de producción de urea.	Ácido sulfúrico 8%	Dens. Pulpa = 10% (100 g/L)	90	2	≈98
<i>Idris et al.</i>	NiO/TiO de proceso de hidrogenación.	Ácido sulfúrico 67%	1:14	80	2.33	85

La reacción que ocurre con respecto al NiO es la siguiente (Idris et al., 2010):

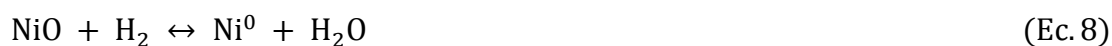


## II.5.2 REGENERACIÓN IN SITU Y REUTILIZACIÓN.

Esta es la opción preferida para minimizar los problemas ambientales de los catalizadores gastados, pero no siempre es posible. La aplicación de esta opción para el tratamiento del catalizador gastado depende mucho de la causa de desactivación del catalizador. Los catalizadores desactivados por simple deposición de coque son usualmente regenerados por combustión de coque bajo controladas condiciones de temperatura y luego son reutilizados. Esto puede ser repetido un par de veces hasta que se pierda el área superficial activa por sinterización, disminuyendo así la actividad. En adición a esto, los catalizadores desactivados por sinterización pueden ser reactivados y reutilizados (Marafi et al., 2003).

En estudios realizados acerca del reformador del complejo petroquímico de Razi (Irán), específicamente sobre los catalizadores gastados Hashemnejad y Parvari (2011) aseveran que las condiciones de reacción empleadas aquí son más severas en términos de azufre y deposición de carbón. Además, que la enorme cantidad de azufre y carbón sobre el catalizador que se sitúa al tope de la torre es visible.

Por otro lado, Hashemnejad y Parvari (2011) revelan que la regeneración del catalizador de níquel es efectiva con la inyección de una corriente de vapor a 700 °C. La regeneración se llevó a cabo por 2 horas. El hidrógeno es agregado al vapor para prevenir una atmosfera totalmente oxidativa. Las siguientes reacciones toman lugar en la superficie del catalizador:



El catalizador recupera más del 80 % de su actividad a una relación H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> de 350 (Hashemnejad y Parvari, 2011). Sin embargo, en este proceso de regeneración las altas temperaturas incrementan el riesgo de sinterización, por esta razón es necesario que se investiguen otras formas de regenerar estos catalizadores gastados.

En el presente trabajo uno de los métodos de regeneración de catalizadores que se proponen usa el principio de la hidrometalurgia pero no para recuperar todo el metal del catalizador sino para extraer solo el metal en la superficie del catalizador que se encuentra envenenado por el azufre, este método se detalla en la metodología.

## **II.6 SOPORTES ESTRUCTURADOS METÁLICOS**

Los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador (Olejnik, 2010). Existen estructurados de varios tipos de materiales entre los más destacados se encuentran los cerámicos y los metálicos, estos últimos en comparación a los catalizadores convencionales en pastilla, tienen la ventaja de producir bajas caídas de presión y menores gradientes de temperatura, dada su alta conductividad térmica (Ryu et al, 2007). Los catalizadores estructurados actualmente son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos, formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes (Olejnik, 2010). Las propiedades que presentan los catalizadores monolíticos son los siguientes (García, A., 2005):

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

- Poseen una estructura compacta que facilita su manejo, permite la libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de atracción de los catalizadores granulares.

### II.6.1 Forma del monolito metálico

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral, los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente (Olejnik, 2010). García, A. (2005) estudia la forma de los soportes metálicos y concluye que usando discos corrugados de acero inoxidable en el reformado combinado de metano con  $O_2$  y  $CO_2$ , los cuales son similares al soporte comercial Mellapak® de Sulzer, se obtienen altas conversiones de metano y dióxido de carbono, al mismo tiempo que se desfavorecen reacciones colaterales. En la siguiente Figura N° 3, se puede apreciar la comparación entre los empaques mencionados.

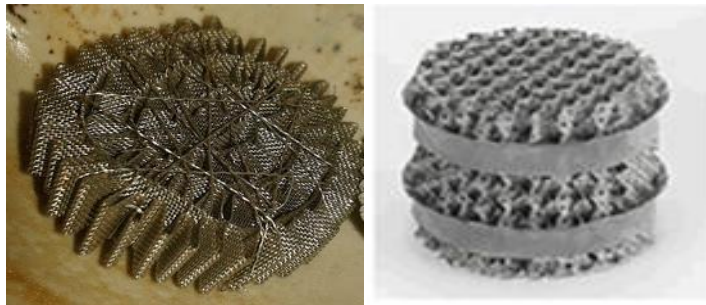


Figura N°. 3. Estructura de acero inoxidable con forma de disco corrugado (izq.) y empaque comercial Mellapak® (der.)

## **CAPÍTULO III**

### **MARCO METODOLÓGICO**

#### **III.1 ANÁLISIS DEL PROCESO INDUSTRIAL DE REFORMADO.**

Se realizó el estudio y análisis de la información disponible sobre el proceso de reformado catalítica con vapor de agua presente en la bibliografía, específicamente las variables más influyentes sobre el catalizador del reformador como el arranque y parada de la planta, condiciones de operación, la desactivación junto a sus causas y consecuencias, los problemas difusionales que afectan la cinética de las reacciones de reformado, esto a fin de sentar las bases del proceso y adicionalmente junto a la caracterización de los catalizadores gastados lograr identificar el impacto en la desactivación de los catalizadores y para así delimitar los métodos de regeneración que fueron utilizados.

#### **III.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR NUEVO Y GASTADO**

Estuvo compuesta por un conjunto de técnicas de análisis para determinar, las fases presentes en la superficie del catalizador, la interacción de las especies reducibles con el soporte, morfología y análisis químico del catalizador sin uso (Fresco) y del catalizador desactivado (Gastado), a fin de confirmar cuales son los fenómenos específicos que causaron la desactivación del catalizador y si solo afectan la superficie de este.

##### **III.2.1 Difracción de rayos X (DRX).**

Esta técnica se aplicó a fin de identificar materiales sobre sustratos tanto amorfos como monocristalinos, pudiendo realizar identificación de fases y cambios de fase en la superficie del catalizador a través de los difractogramas obtenidos y así identificar

las causas de su desactivación. El equipo DRX utilizado es marca BRUKER, AXS modelo D-8 con lámpara de cobre (1.541874 Å).

#### III.2.1.1 Software Match.

Mach! es un programa de Crystal Impact para la identificación de fases a partir de una base de datos de difracción de rayos X. Por comparación del patrón de difracción de una muestra desconocida con el patrón de compuestos conocidos guardados en la base de datos, es capaz de identificar las fases presentes en la muestra desconocida. La base de datos utilizada es la que viene por defecto en la versión de prueba, la AMCSD 16.06.09.

El Figure-of-merit (FoM), es un valor básico por el cual el buscador de Match se basa por completo. Este es un valor numérico que describe la calidad de la concordancia entre un cierto patrón de referencia de la base de datos y el patrón de la muestra desconocida. El cálculo del FoM se realiza por la suma de una variedad de criterios que poseen un peso específico cada uno y estos son:

- Diferencia del valor 2-theta entre los picos correlacionados.
- Diferencia de intensidad entre los picos correlacionados.
- Diferencia entre el número de picos correlacionados y el número total de picos en el patrón desconocido.
- Diferencia entre el número de picos que han sido correlacionados en relación al número de picos que debieron haber sido correlacionados.
- Factor de escalamiento de la intensidad.

El procedimiento que se utilizó para identificar las fases en el patrón de difracción (difractograma) fue primero abrir el archivo de extensión .RAW de la muestra caracterizada en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) en el programa Match v.1.9e (versión de prueba), luego con el botón “Restrains” se abre una ventana en la cual se filtraron por composición los elementos (aparece una tabla periódica) que según criterio propio podrían estar presentes en la muestra analizada,

ya que de lo contrario el programa encontraría en su extensa base de datos un montón de fases complejas con elementos que realmente no están presentes en la muestra y se presiona “Retrieve” para cerrar la ventana y guardar las restricciones de composición seleccionadas, presionar el botón “Start search-match process” para que el programa encuentre, analice y ordene en una lista de forma decreciente según su FoM las fases que mejor correlacionan el patrón desconocido y el de los compuestos en la base de datos. Al seleccionar con un clic una fase, esta muestra líneas verticales de colores que representan la fase, con doble clic se seleccionaron según su FoM y criterio propio las fases que podrían estar presentes. A continuación en la siguiente Figura N° 4 se muestra la interface del programa, señalando los botones mencionados anteriormente.

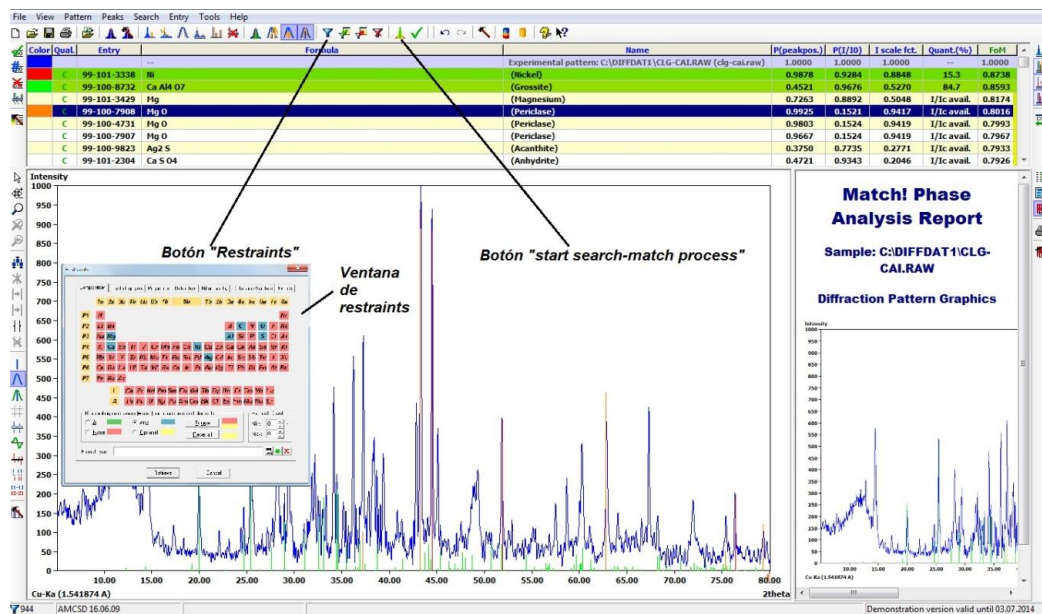


Figura N°. 4. Interface del programa Match.

### III.2.2 Reducción a temperatura programada (TPR).

Esta técnica se emplea generalmente para estudiar la reducibilidad de las partículas de óxidos metálicos soportadas en otros materiales, así como el tipo y grado de interacción entre estas partículas soportadas y el material empleado como soporte; para este trabajo el TPR se utilizó principalmente para determinar el grado de

interacción, confirmar la existencia de espinelas u otras especies, en el catalizador nuevo y para determinar cambios en las especies reducibles presentes en los catalizadores gastados.

### **III.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Es una técnica no destructiva para determinar cambios en la morfología de los catalizadores, que 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  $1 \mu\text{m}$ . Además el microscopio de barrido cuenta con un detector de energía dispersiva, que permite recolectar los rayos x generados por la muestra y realizar análisis químico de EDS. El equipo utilizado es marca Hitachi, modelo S-2400 y se operó a un voltaje 18kV.

Esta técnica se utilizó para confirmar los resultados obtenidos en el DRX y el TPR sobre los elementos químicos que conforman las especies presentes en el soporte del catalizador (composición) y la cantidad en que están presentes (análisis semicuantitativo) en puntos específicos del catalizador por medio del detector EDS incorporado en el MEB, además, se realizó un mapeo de un corte transversal del catalizador para determinar si sus componentes se encuentran en igual proporción en cualquier zona del catalizador.

### **III.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL CATALIZADOR NUEVO Y GASTADO.**

Para obtener datos de la actividad del catalizador nuevo y gastado, se realizó experimentos en el reactor tubular del equipo de reformado escala banco de evaluación de catalizadores que se encuentra en el Laboratorio de Valorización de Gas Natural y Corrientes de Refinería, para determinar qué nivel de desactivación presenta el catalizador gastado con respecto al nuevo por medio de la conversión de metano en gas de síntesis. Por otro lado, también se experimentó con el catalizador nuevo y gastado, ambos soportados en estructurados de acero inoxidable.

### III.3.1 Sistema del equipo de reformado escala banco de evaluación de catalizadores.

Este está conformado por equipos, válvulas e instrumentos de control que se utilizan para llevar a cabo la reacción de reformado de metano con vapor y analizar la mezcla de gases de reacción (solo el CH<sub>4</sub> debido a que el vapor puede dañar el equipo de análisis) y de los productos gaseosos formados (H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>), este sistema se muestra en la Figura N° 5 y se divide en los siguientes bloques (García, L., 2008):

- Bloque de alimentación:
  - **Gases de reacción:** Metano (CH<sub>4</sub>) y vapor de agua.
  - **Gas reductor:** Hidrógeno (H<sub>2</sub>), utilizado para reducir los catalizadores y obtener las especies metálicas activas.
  - **Gas de arrastre:** Argón (Ar), usado como gas portador en el cromatógrafo y gas diluyente en la mezcla de reacción.
  - **Controlador de flujo másico:** Utilizado para mantener un flujo másico estable en el sistema. Mantiene los flujos másicos en su set point.
  - **Válvulas y rotámetros:** Son utilizados para regular y medir los flujos de los gases.
  
- Bloque de Pre-Tratamiento de los Reactivos:
  - **Mezcladores:** permiten el mezclado de gases de reacción y gas de arrastre antes de entrar al reactor.
  - **Saturador:** es un tubo con bulbos lleno de agua y sumergido en un baño de maría, en donde se satura de vapor el gas de alimentación (metano y diluyente).

- Bloque de Reacción:
  - **Horno:** éste proporciona el calor necesario para llevar a cabo las reacciones químicas.
  - **Reactor:** construido en acero inoxidable para que soporte las altas temperaturas de reacción, y se ubicó dentro del horno durante las reacciones.
  - **Termocuplas:** utilizadas para medir la temperatura en el horno y en el reactor.
  - **Controlador de temperatura:** Utilizado para mantener un rango de temperatura en el sistema de reacción. Mantiene la temperatura en su set point.
  
- Bloque de Separación:
  - **Condensador:** Usado para condensar el vapor de agua a la salida del reactor y evitar que pase al sistema de análisis.
  
- Bloque de Análisis:
  - **Cromatógrafo de gases:** modelo Varian 3300 con columna empacada de Carbosieve SII 80/100, mediante éste equipo, se realiza análisis de la mezcla de gases antes y después de la etapa de reacción.

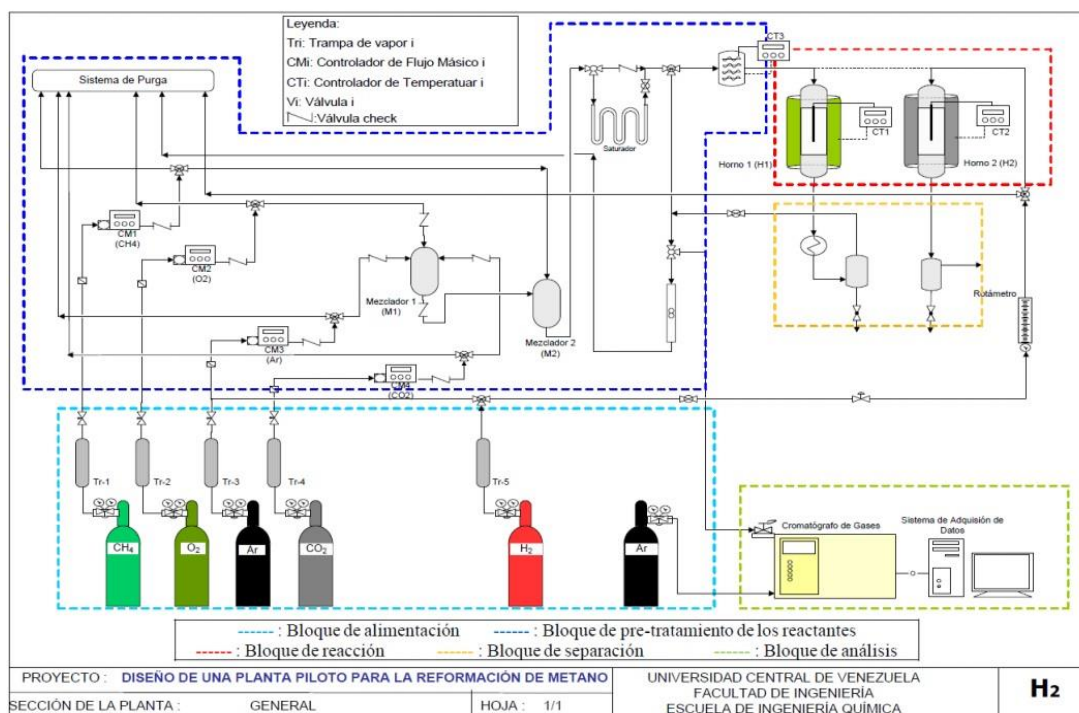


Figura N°. 5. Diagrama de la planta de reformado escala banco de evaluación de catalizadores (García, A., 2009).

### III.3.2 Reacción de reformado en el equipo escala banco de evaluación de catalizadores.

Esta sección se divide en 4 etapas, las cuales son: Puesta a punto del sistema de análisis, Carga del reactor, Pre-tratamiento del catalizador y la Reacción de reformado de metano con vapor, los cuales se detallan a continuación:

#### III.3.2.1 Puesta a punto del sistema de análisis.

Esta etapa consistió en acondicionar el equipo de análisis a fin de obtener resultados de fácil interpretación en el software asociado al cromatógrafo Varian 3300 y principalmente para mantener la integridad del equipo. Uno de los elementos más importantes del cromatógrafo es el detector de conductividad térmica (TCD), por lo que se le realizó una limpieza antes de empezar a utilizar el equipo para las reacciones de este trabajo, esta se efectuó inyectando argón del sistema saturado con acetona a un flujo entre 20-30 mL/min, con unas temperaturas en el equipo de 150 °C

en la columna, 150 °C en el inyector y 350 °C en el detector, todo esto siempre con el filamento del detector apagado. Otro aspecto importante es que la columna esté libre de impurezas, por lo que también se le realizó una limpieza a esta, se efectuó con la salida de la columna abierta por 24 horas pasando un flujo de argón del cromatógrafo de 20-30 mL/min a una temperatura de columna de 200 °C.

Las condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis de los gases de reacción son las siguientes reportadas en la Tabla N° 2:

Tabla N° 2. Condiciones de operación del cromatógrafo Varian 3300.

<b>Condición</b>	<b>Valor</b>
Sensibilidad	4
Atenuación	8
Temperatura de la columna (°C)	150
Temperatura del inyector (°C)	150
Temperatura del detector (°C)	200
Temperatura del filamento TCD (°C)	250
Corriente del filamento TCD (mA)	78
Flujo del argón que pasa por la columna (mL/min)	20-30
Flujo del argón que pasa directo al detector (mL/min)	20-30

Adicionalmente durante esta etapa se realizó una prueba de fugas en el sistema, un perfil de temperatura al horno eléctrico de la planta para hallar la zona isotérmica y de mayor temperatura de este, también se recibió un entrenamiento sobre cómo utilizar el software para encender las resistencias que mantienen la mezcla de reacción sin condensación del vapor y el software de adquisición de datos asociado al cromatógrafo, con este último además se pueden configurar inyecciones automáticas para análisis cada lapso de tiempo que se desee para el seguimiento de las reacciones.

### III.3.2.2 Carga del reactor.

Esta etapa consiste en el montaje del reactor y la carga de catalizador. En primer lugar se abre y descarga el reactor en caso de haber quedado cargado en su último uso, luego se procede a cargar el reactor colocando una malla circular de 100 mesh en el fondo, se rellena con perlas cerámicas hasta la zona del reactor donde coincide con la zona isotérmica del horno, se colocan una malla circular de 100 mesh seguida de una de 120 mesh, se pesa entre 1-1.3 g de catalizador granulado y se agrega uniformemente de manera que no queden lugares por donde haya acanalamiento (en caso de estructurado se envuelven los bordes del estructurado con lana mineral y se introduce con un embolo de manera que no exista acanalamiento por las paredes del reactor), se colocan una malla circular de 120 mesh seguida por una de 100 mesh, se rellena con 50 ml de carborundo y se cierra el reactor con un torquimetro. Se debe comprobar que el reactor quedo bien cerrado, es decir que no posea fugas significativas. El flujo de los gases de reacción depende de la velocidad espacial y de la masa de catalizador dentro del reactor. En la siguiente Figura N° 6, se observa cómo queda el montaje del reactor.

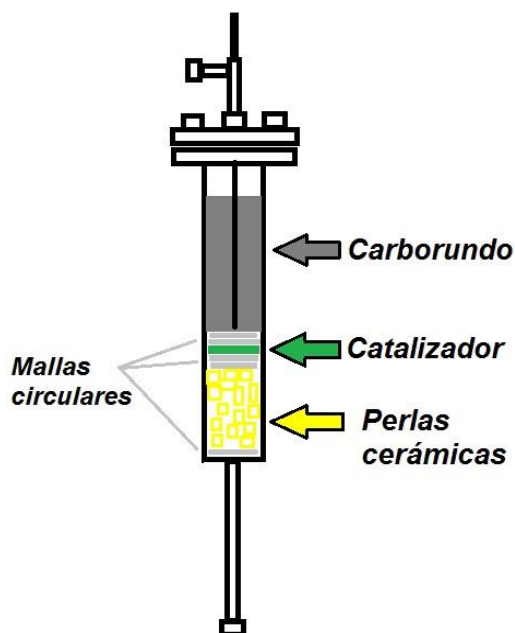


Figura N°. 6. Montaje del reactor tubular.

### III.3.2.3 Pre-tratamiento del catalizador.

Para que ocurra la reacción de reformado es necesario que la especie activa del catalizador se encuentre en su forma elemental o reducida ( $\text{Ni}^0$ ), para ello es necesario realizar una reducción “in situ” del catalizador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con un flujo de 100 mL/min de hidrógeno a una temperatura de 750 °C por 2 horas.

### III.3.2.4 Reacción de reformado de metano con vapor.

Los catalizadores fueron evaluados en un reactor tubular de lecho fijo donde ocurre el reformado de metano con vapor a presión atmosférica, a una temperatura de 700 °C la cual reporta Ojeda (2008) como la que presenta mayor selectividad hacia el  $\text{H}_2$ , una relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=4$  y una velocidad espacial volumétrica de 8000  $\text{h}^{-1}$ . Se utilizó un factor de dilución de 30 % de Argón y se monitoreo la reacción por 24 horas.

Los experimentos se realizaron a las condiciones mencionadas anteriormente con el catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en granulado de tamaño 0.5-1 mm y estructurado sobre acero inoxidable, todo este procedimiento se realizó a fin de comparar el grado de desactivación del catalizador gastado con respecto al fresco y estudiar cómo influye el estructurar ambos. Por lo que en esta fase se realizaron 4 reacciones en total:

1. Reacción de reformado de metano usando el catalizador fresco F1 en granulado.
2. Reacción de reformado de metano usando el catalizador gastado G1 en granulado.
3. Reacción de reformado de metano usando el catalizador fresco F1 estructurado sobre acero inoxidable. Luego fue llamado F1E.
4. Reacción de reformado de metano usando el catalizador gastado G1 estructurado sobre acero inoxidable. Luego fue llamado G1E.

### **III.4 PROPUESTA Y APLICACIÓN DE MÉTODOS DE REGENERACIÓN.**

Se formularon solo métodos técnicamente factibles y acorde con los conocimientos obtenidos sobre los catalizadores de reformado, y que además no requieran grandes cantidades de energía en forma de calor. De acuerdo con esto se mencionan los siguientes métodos.

#### **III.4.1 Método 1. Regeneración mecánica.**

Consistió en un proceso mecánico de lijado en el cual se extrajo la capa externa del catalizador gastado con una herramienta (Fresadora) para desgastar la superficie del catalizador, la cual corresponde a la porción desactivada. Este lijado incluyó la capa externa de los orificios que posee el catalizador en su centro, los cuales sirven para disminuir la caída de presión en el lecho catalítico y aumentar el área de contacto. Este procedimiento fue realizado junto a la caracterización por DRX y microscopia electrónica de barrido.

#### **III.4.2 Método 2. Regeneración con ácido.**

Este método se fundamentó en la recuperación hidrometalúrgica de metales y consistió en la lixiviación del níquel ubicado en la capa externa desactivada del catalizador entero por medio de una reacción química con ácido a una temperatura, concentración de ácido sulfúrico, relación solido-líquido y tiempo de digestión definido. El níquel quedara disuelto en el ácido como sulfato de níquel y la superficie externa del solido solo con alúmina y pequeñas trazas de níquel. La principal razón por la que se aplicó este método es debido a que también se eliminó el azufre que fue quimisorbido en el níquel de la capa externa. Luego de esto se re-impregnó con acetato de níquel sobre el catalizador regenerado el níquel que fue removido.

Las condiciones de la experiencia con la cual se regeneró el catalizador gastado fueron:

- $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Relación Solido/Liquido=1/12 (en peso)
- Tiempo de digestión= 50 min
- Concentración 1=8% p/p de  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Concentración 2=80% p/p de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Luego de los 50 min de digestión, se sacan de los beaker con ácido las pastillas de catalizador regeneradas, se lavan y se secan a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min. Finalmente se realizó una segunda vez todo el procedimiento de regeneración a las pastillas y se pesaron para confirmar que se removió masa de estas (ver Apéndice A).

Se calculó y pesó la cantidad de acetato de níquel tetrahidratado requerido para reimpregnar por wash-coating el óxido de níquel removido. Se intentó reimpregnar los catalizadores regenerados pero tuvo poca adherencia incluso agregando Nyacol, por lo que la solución de acetato restante se calcino a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas para formar níquel soportado en alúmina y este se mezcló con el catalizador regenerado previo granulado quedando una mezcla de sólidos (ver Apéndice A).

### **III.5 GRANULADO DE LOS CATALIZADORES.**

Consistió en triturar y tamizar el catalizador hasta conseguir gránulos de un tamaño uniforme entre 0.5-1 mm. Debido a que el reactor del laboratorio posee un diámetro mucho menor al reactor tubular usado en la industria, entonces no se pudieron usar los catalizadores enteros sino reducidos a gránulos, de tal manera que conservando la velocidad espacial, para la cantidad de masa de catalizador utilizado en el reactor no se requiera flujos excesivos de alimentación y no se maximice la caída de presión. Rase (1977) recomienda mantener una relación  $D/D_p$  (Diámetro del reactor/Diámetro de partícula)  $>$  de 10, y  $L/D_p$  (Longitud de lecho/Diámetro de partícula  $>$  100, para reducir efectos de acanalamiento en el lecho y mantener un flujo completamente desarrollado con baja desviación al flujo pistón ideal.

### **III.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CATALIZADOR REGENERADO.**

Consistió en aplicar las técnicas de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX), y microscopia electrónica de barrido (MEB) al catalizador regenerado por los métodos 1 y 2, para verificar que se eliminaron los contaminantes que desactivan el catalizador y que no se produjo ninguna otro cambio sustancial que pudiera afectar la actividad e integridad del catalizador.

### **III.7 SOPORTE DE CATALIZADORES SOBRE ESTRUCTURADOS DE METAL.**

Consistió en preparar suspensiones o slurrys con el catalizador fresco F1, gastado G1 y regenerado por el método más efectivo de regeneración, a fin de soportarlos sobre estructuras de acero inoxidable empleando el método de impregnación por “wash-coating” para comparar el desempeño de los catalizadores soportados y granulados, y así establecer el método de regeneración más adecuado y la efectividad adicional que le otorga el soporte metálico.

#### **III.7.1 Elaboración de estructurados de acero inoxidable.**

Se construyeron las estructuras con una forma similar al empaque comercial Mellapak® siguiendo los siguientes pasos:

- (a) Cortar tiras de 0.5 cm x 60 cm de la malla de 100 mesh.
- (b) Sacar hilos metálicos de 50 cm de la malla de 80 mesh.
- (c) Corrugar las tiras de malla 100 mesh cortadas.
- (d) Juntar una tira lisa de la malla 100 mesh con una corrugada y se enrolla como un caracol, dejando la plana por el lado interior.
- (e) Confirmar que el tamaño del disco corrugado sea suficientemente grande como para abarcar el diámetro del reactor tubular, dejando solo una pequeña holgura.

- (f) Amarrar el disco corrugado con el hilo metálico.
- (g) Lavar con agua jabonosa y luego con abundante agua.
- (h) Lavar con acetona y secar en la estufa a 80 °C.

### **III.7.2 Preparación del slurry para soportar el catalizador sobre estructuras de acero inoxidable.**

La composición en peso del slurry que se preparó es 18% de catalizador pulverizado a un tamaño de partícula menor a 90  $\mu\text{m}$ , 8% de Nyacol y 74% de agua destilada. Estos componentes se vertieron en un beaker y se agitó por 24 horas a 350 rpm. El slurry formado debe poseer un aspecto viscoso.

### **III.7.3 Tratamiento ácido del estructurado de acero inoxidable.**

Las estructuras elaboradas se les realizó un pre-tratamiento con ácido para aumentar la rugosidad de su superficie y así mejorar la adherencia del slurry a la superficie metálica.

En primer lugar se lavan las estructuras con agua jabonosa, luego con acetona y se secan en la estufa a 80 °C. Después se sumergen en ácido clorhídrico (HCl) 1M por 24 horas, se lavan con agua destilada hasta que el pH sea neutro y finalmente se secan en la estufa por 12 horas.

### **III.7.4 Impregnación por wash-coating del catalizador sobre el estructurado de acero inoxidable.**

Para el recubrimiento de los estructurados se utilizó el método de wash-coating el cual consiste en sumergir dichas estructuras en una suspensión acuosa del catalizador (slurry) siguiendo la metodología propuesta por Olejnik (2010) con algunas modificaciones:

- (a) Sumergir el soporte estructurado previo tratamiento ácido en el slurry por 80 segundos, esto emuló la inmersión con la bomba perfusora.

- (b) Secar en la estufa por 10 min a 80 °C.
- (c) Realizar una segunda inmersión del soporte en el slurry por 80 segundos.
- (d) Secar en la estufa por 10 min a 80 °C.
- (e) Calcinar en la mufla a 500 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 4 °C/min.

### **III.8 CARACTERIZACIÓN CATALÍTICA DEL CATALIZADOR REGENERADO EN GRANULADO Y ESTRUCTURADO, Y SELECCIÓN DE METODOLOGÍA MÁS ADECUADA.**

Se realizaron las reacciones de reformado de igual forma que en la sección III.3 pero con los siguientes catalizadores:

1. Reacción de reformado de metano usando el catalizador G1 regenerado por el método 1 en granulado. Luego fue llamado G1R1.
2. Reacción de reformado de metano usando el catalizador G1 regenerado por el método 2 a 8% p/p de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en granulado. Luego fue llamado G1R2A.
3. Reacción de reformado de metano usando el catalizador G1 regenerado por el método 2 a 80% p/p de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en granulado. Luego fue llamado G1R2B.
4. Reacción de reformado de metano usando el catalizador G1 regenerado por el método 1 estructurado sobre acero inoxidable. Luego fue llamado G1R1E.

Los resultados fueron comparados con los obtenidos con el catalizador nuevo en granulado y estructurado a fin de determinar con cual metodología se obtuvo la mayor recuperación de la actividad del catalizador.

## CAPÍTULO IV

### PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación se presentan los principales resultados de la investigación, así como su respectivo análisis.

#### **IV.1 DETERMINACIÓN DE LAS CAUSAS QUE DESACTIVAN EL CATALIZADOR.**

Es necesario estudiar todos los aspectos referentes a las variables que afectan a los catalizadores, así como las diferencias entre las fases y morfología, desactivación del catalizador gastado y la actividad de los catalizadores frescos y gastados, para ello se inicia el siguiente análisis del proceso de reformado.

##### **IV.1.1 Análisis del proceso industrial de reformado e influencia de los procedimientos habituales de arranque y parada sobre el catalizador.**

El reformado de metano con vapor es un proceso catalítico donde la reacción principal es endotérmica, generalmente se utilizan presiones de operación entre la atmosférica y 42 Kg/cm<sup>2</sup>, temperaturas de salida entre 700 y 850 °C. El catalizador comúnmente es de óxido de níquel sobre alúmina, este debe ser reducido con hidrógeno o con la misma alimentación de gas natural a fin de obtener la fase activa del catalizador cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción. Uno de los elementos más importantes del proceso de reformado es el catalizador por lo que hay que tener en cuentas dos aspectos:

- **El manejo:** los catalizadores de reformado deben ser manejados con cuidado dentro de barriles metálicos, evitando golpes o que por roce se generen partículas finas que ocasionan caídas de presión en el reactor y mantener la integridad de las pastillas, también se debe evitar exponerlos a la lluvia por lo que deben estar bien tapados.

- **La carga:** se han desarrollado diversos métodos para llenar los tubos del reformador con el catalizador, entre ellos están el de calcetines de plástico y el Unidense™ que son cepillos con celdas flexibles, sin embargo, este último requiere de personal entrenado en este sistema para alcanzar su máximo potencial (Hawkins, s.f.). Los principales objetivos de estos métodos son obtener una carga uniforme del catalizador en los tubos, una caída de presión que no puede ser mayor a 5% de la presión media de los tubos (Richter et al., 2010), y evitar la fractura del catalizador por lo que no debe caer en caída libre a más de 3 pies.

La unidad de producción de hidrógeno, como comúnmente se le llama al reformador en las refinerías y mejoradores, se compone de tres secciones principales: la preparación de la alimentación, donde son removidas las impurezas que podrían desactivar el catalizador. La sección de reacción, en la cual se produce el gas de síntesis, y la sección de tratamiento y conversión de la corriente de salida, donde se incrementa la cantidad de hidrógeno a través de la reacción de desplazamiento de gas agua y se remueve el metano que no reaccionó y el CO<sub>2</sub> producido. En la Figura N° 7 se presenta un esquema del proceso (Rosal, s.f.).

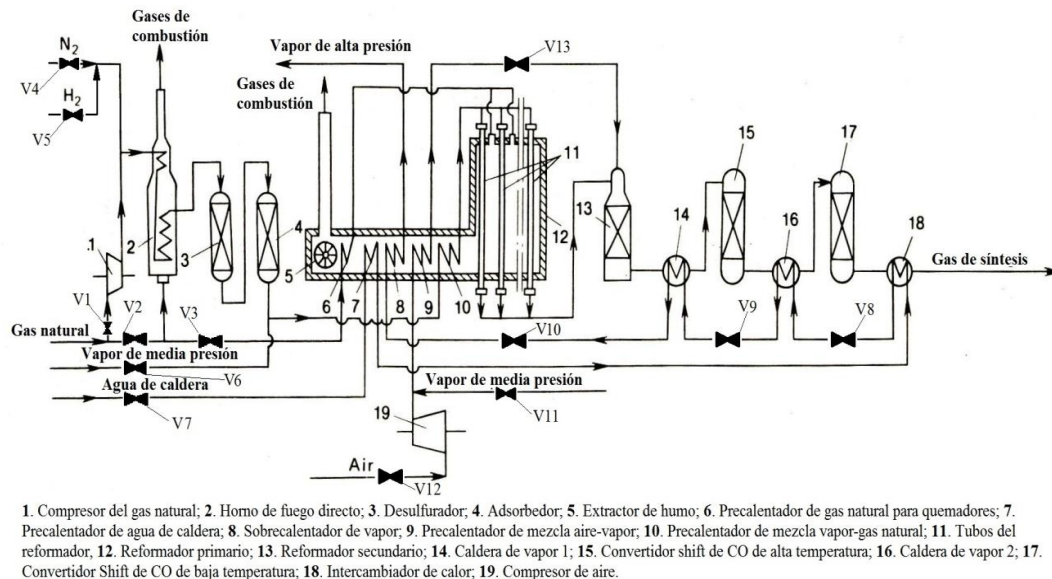


Figura N°. 7. Diagrama del proceso de reformado.

Existen tres etapas en la operación de una unidad de reformado, que tienen un efecto marcado en la actividad del catalizador: el arranque, la parada y el steaming, por lo que se describirán a continuación.

#### IV.1.1.1 Arranque de un reformador primario.

El arranque comienza con la reducción del catalizador, de la siguiente forma:

- **Reducción:** el catalizador debe ser reducido con una alimentación de gas natural con un contenido de azufre menor a 0.5 ppm (en peso).
- **Arranque:** Para iniciar el proceso de reformado de una planta similar a la que se muestra en la Figura N° 7 se siguen los siguientes pasos.
  - (a) Primero se debe abrir la válvula del nitrógeno V4 para purgar todo el sistema y eliminar el aire dentro de los tubos del reformador (11).
  - (b) Con el compresor de aire (19) encendido enviando flujo a los quemadores y con la válvula V3 del metano abierta hacia los quemadores, se tiene que calentar el reformador primario (12) a una tasa de 50-150 °C/h; esto se puede realizar mientras fluye el nitrógeno que luego se sustituirá por vapor de media presión al abrir la válvula V6 de dicho servicio o inyectando directamente el vapor de media presión desde un inicio del arranque sin usar nitrógeno durante el calentamiento, asegurando siempre que la temperatura sea al menos 25-50 °C por encima del punto de rocío del vapor a la presión del sistema, ya que de lo contrario puede ocurrir condensación del vapor y quebrar el catalizador (Hawkins, s.f.).
  - (c) Abrir más la válvula de vapor de media presión V6 hasta aumentar el flujo de vapor a un 40-50% del flujo de diseño mientras se ponen en funcionamiento todos los quemadores y se logre alcanzar la temperatura de diseño. Típicamente se incrementa el flujo de vapor antes que la alimentación para mantener siempre altas relaciones S/C y evitar la formación de coque (Anderson y Osborne, 2013).

- (d) Chequear regularmente la temperatura de pared en los tubos del reformador para evitar sobrecalentamiento y revisar que el desulfurador (3) y el adsorbedor (4) donde se purifica la alimentación de gas natural estén operativos.
- (e) Abrir la válvula V1 de alimentación del gas natural para inyectarlo a aproximadamente un 10% del flujo de diseño, asegurando que la relación vapor/carbono (S/C) sea entre 7-10 mol/mol.
- (f) Con las válvulas respectivas (V1 y V6), aumentar gradualmente la alimentación de gas natural y el flujo de vapor de media presión, estabilizando primero a 30-50 % del flujo de diseño del gas natural, luego al 75 % y finalmente al flujo de diseño. Este aumento puede tardar entre 2 y 6 horas, siempre asegurando aumentar primero el flujo de vapor y luego el de gas natural a fin de mantener siempre una relación S/C igual o mayor a la de diseño. Por otra parte con la válvula V3 de flujo de gas natural para los quemadores, incrementar la combustión en el reformador primario (12) para garantizar que la temperatura de salida no caiga por debajo de 650 °C cuando inicie la reacción endotérmica de reformación.

#### IV.1.1.2 Parada de un reformador primario.

##### *IV.1.1.2.1 Parada sin descarga (Standby):*

- (a) Cerrar lentamente la válvula V1 de alimentación de gas natural para reducir su flujo, manteniendo el flujo de vapor de media presión por varias horas. Esto es llamado “Steaming”.
- (b) Cerrar la válvula V3 del gas natural u otro gas combustible, para así disminuir el calentamiento de los tubos a medida que se reduce el flujo de gas natural.
- (c) Continuar el steaming a un flujo reducido de vapor de media presión y un calentamiento por encima del punto de rocío del vapor, manipulando la válvula V6 de vapor de media presión y la del gas natural V3. Típicamente

se disminuye el flujo de alimentación antes que el de vapor para mantener siempre altas relaciones S/C y evitar la formación de coque (Anderson y Osborne, 2013).

*IV.1.1.2.2 Parada con descarga (Parada al frío): seguir los pasos a, b y c de la parada sin descarga (Standby).*

- (d) Con un enfriamiento permitido en los tubos del reformador (11) de hasta 100 °C/h, se baja la temperatura hasta al menos 30 °C por encima del punto de rocío del vapor cerrando la válvula V3 del gas natural que alimentan a los quemadores.
- (e) Reemplazar el vapor por nitrógeno, cerrando la válvula V6 de vapor de media presión y abriendo la válvula V4 del nitrógeno. Continuar enfriando hasta temperaturas por debajo de 100 °C. Una práctica usual es utilizar aire durante esta etapa en lugar de nitrógeno para purgar el sistema y así oxidar el catalizador para hacerlo lo más estable posible para su descarga.
- (f) El catalizador puede dejarse a esas condiciones o ser descargado por el tope o fondo de los tubos.

IV.1.1.3 Steaming del catalizador.

Este se puede utilizar para varias tareas, entre ellas se encuentra estabilizar el catalizador oxidando el níquel soportado cuando se piensa descargar de los tubos; también se utiliza para remover coque, esto se puede obtener inyectando solo vapor o con una mezcla aire-vapor, y otro uso aunque no tan efectivo si la desactivación es muy profunda es la remoción de azufre, el vapor se utiliza mezclado con hidrógeno a una relación 10:1 molar por un máximo de 72 horas.

De acuerdo a los análisis de los procesos antes descritos, a continuación se presenta un resumen de los principales problemas que pueden presentarse en una unidad de reformado.

#### IV.1.1.4 Solución de problemas en el reformador primario.

En la siguiente Tabla N° 3 se describen los posibles problemas que se pueden presentar en el catalizador de reformado durante el arranque, operación o parada del reformador, sus posibles consecuencias y su respectiva corrección.

Tabla N° 3. Solución de problemas comunes que afectan el catalizador de reformado.

<b>Problema</b>	<b>Envenenamiento por azufre</b>	<b>Formación de coque</b>	<b>Sinterización del níquel</b>	<b>Espinelización</b>	<b>Distribución de flujo deficiente</b>
<b>Descripción</b>	<p>Los sitios activos son ocupados por la quimisorción de azufre, provocando una fuga de metano por la baja conversión.</p>	<p>El coque recubre los sitios activos y poros del catalizador, provocando una fuga de metano por la baja conversión. Puede ser causado cuando una alimentación de hidrocarburos pesados es introducida o por un flujo erróneo de alimentación, principalmente en plantas de bajas relaciones S/C (Hawkins, s.f.)</p>	<p>Los pequeños cristales cercanos de níquel se unen en uno más grande por estar el catalizador sometido a altas temperaturas por un tiempo prolongado, generando así una fuga de metano por la baja conversión.</p>	<p>Formación en la pastilla del catalizador de <math>\text{NiAl}_2\text{O}_4</math>, el cual no tiene actividad y es difícilmente reducible a la temperatura regular de reducción, por lo que su formación reduce la conversión. Es causado por un mal procedimiento del steaming y altas temperaturas (&gt;760 °C). El catalizador luce de color azul cuando ocurre la espinelización.</p>	<p>Es la canalización, que produce una fuga de metano o la obstrucción de los tubos del reformador y puede ser causado por una carga inadecuada del catalizador, diseño pobre del distribuidor de la alimentación (Anderson y Osborne, 2013) o formación de coque que aumentan la caída de presión. Además reduce la eficiencia de la planta, por la baja presión de succión en el compresor del gas de síntesis (Anderson y Osborne, 2013).</p>

Continuación de la Tabla N° 3. Solución de problemas comunes que afectan el catalizador de reformado.

<b>Problema</b>	<b>Envenenamiento por azufre</b>	<b>Formación de coque</b>	<b>Sinterización del níquel</b>	<b>Espinelización</b>	<b>Distribución de flujo deficiente</b>
<b>Consecuencias</b>	<p>Cuando un catalizador esta envenenado se inhibe la reacción principal endotérmica por lo que aumenta la temperatura de pared en los tubos (se observan manchas blancas), que puede causar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fractura de los tubos.</li> <li>-Formación de coque y por ende una alta caída de presión (Anderson y Osborne, 2013).</li> <li>- Sinterización si no se corrige esta situación en un corto periodo.</li> </ul>	<p>Al inhibirse la reacción principal endotérmica aumenta la temperatura de los tubos, lo que provoca:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Aumenta la caída de presión (Anderson y Osborne, 2013).</li> <li>- Riesgo en la integridad de los tubos (fractura).</li> <li>- Sinterización si no se corrige esta situación en un corto periodo.</li> </ul>	<p>Un catalizador sinterizado tiene baja conversión por lo que se puede observar un enrojecimiento de los tubos por la alta temperatura a la que están expuestos sin que ocurra la reacción principal endotérmica que absorbe dicho calor, por lo que puede generar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Riesgo en la integridad de los tubos.</li> <li>-Formación de coque y por ende aumento de la caída de presión.</li> </ul>	<p>Una baja conversión lleva a incrementos en la temperatura de los tubos lo que puede ocasionar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Formación de coque y por ende aumento de la caída de presión.</li> <li>-Sinterización.</li> </ul>	<p>Canalización:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Baja conversión.</li> <li>-Aumento de la temperatura en los tubos lo que puede generar coque y sinterización.</li> </ul> <p>Obstrucción:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Aumento de la caída de presión.</li> <li>-Aumento de la temperatura de los tubos debido a que no fluye la alimentación a lo largo del tubo, pudiendo causar esto formación de coque antes de la obstrucción, sinterización y poner en riesgo los tubos.</li> </ul>

Continuación de la Tabla N° 3. Solución de problemas comunes que afectan el catalizador de reformado.

<b>Problema</b>	<b>Envenenamiento por azufre</b>	<b>Formación de coque</b>	<b>Sinterización del níquel</b>	<b>Espinelización</b>	<b>Distribución de flujo deficiente</b>
<b>Corrección</b>	<p>Revisar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Si la alimentación posee un alto contenido en azufre.</li> <li>-Si existe alguna falla en el hidrosulfurador o el adsorbedor aguas abajo.</li> <li>-Si los catalizadores del tope que son más resistentes al envenenamiento están aún activos.</li> </ul> <p>En algunos casos un steaming mezclado con hidrógeno a relación 10:1 molar puede solucionar el problema.</p> <p>En otro caso hacer una parada* y cambiar el catalizador.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Revisar si la alimentación tiene un alto contenido en hidrocarburos pesados.</li> <li>-Realizar un steaming con solo vapor o mezclado con aire.</li> </ul> <p>En caso de no corregirse, hacer una parada* y cambiar el catalizador.</p>	<p>Investigar la causa del incremento de temperatura, podría ser a raíz de un descontrol en los quemadores, este calentamiento debe ser controlado para rápidamente mantener una temperatura de pared que le dé una razonable vida útil a los tubos (Anderson y Osborne, 2013), por formación de coque, envenenamiento o una distribución de flujo deficiente.</p>	<p>Investigar cual fue el causante del aumento de la temperatura en los tubos o el procedimiento erróneo que se realizó durante el steaming.</p> <p>La espinelización es irreversible a las condiciones de operación del reformador primario.</p>	<p>En caso de formación de coque hacer un steaming.</p> <p>En otro caso se debe hacer una parada* y reemplazar el catalizador, asegurándose de obtener una distribución uniforme del catalizador sin una caída de presión mayor al 3-5% de la presión media de los tubos.</p>

\*Se refiere a una parada con descarga o parada en frío.

Estos problemas de envenenamiento por azufre, formación de coque, sinterización del níquel, espinelización y una mala distribución de flujo (puede desencadenar los demás, excepto envenenamiento) que se mencionan en la Tabla N° 3 y afectan el catalizador durante la operación, arranque y parada, se tomaran en cuenta como posibles causantes de la desactivación de los catalizadores gastados, siendo los resultados de la caracterización fisicoquímica los que definan si es consecuencia de uno de ellos o una mezcla de varios estos problemas que se mencionan.

#### **IV.1.2 Caracterización previa de los catalizadores frescos y gastados.**

Se realizó la caracterización fisicoquímica y prueba catalítica de los catalizadores frescos y gastados a fin de estudiar los cambios en las fases de la superficie, morfológicos, de interacción soporte-especie reducible, de composición química que sufre el catalizador en cada uno de estos estados y su contribución a la pérdida de la actividad del catalizador gastado, para ello primeramente se describen estos catalizadores.

##### **IV.1.2.1 Descripción de los catalizadores fresco y gastado.**

El catalizador de reformado analizado es un sólido con forma de pastilla cilíndrica perforada, con un diámetro de 1.9 cm y una altura de 1.6 cm, los orificios que posee son uno circular en el centro de la pastilla de 0.5 cm y alrededor tiene nueve orificios circulares de 0.3 cm, a continuación se presenta la Figura N° 8, donde se muestra el catalizador de reformado descrito en estado fresco y gastado.



Figura N°. 8. Catalizador de reformado en estado Gastado (izq.) y Fresco (der.).

Como se aprecia en la Figura N° 8, los catalizadores gastados y frescos tienen un aspecto diferente, principalmente en su coloración. El catalizador fresco tiene un tono más oscuro que generalmente es el color del níquel en su estado reducido, mientras que el gastado tiene una capa de color verdoso, lo que indica entre otras cosas que el níquel está en su forma oxidada (NiO).

#### IV.1.2.2 Difracción de Rayos X (DRX) del catalizador fresco y gastado.

Fue necesario determinar cuales son las fases presentes en el catalizador Fresco (F1), es decir en un catalizador que no ha sido utilizado en el proceso de reformado anteriormente, mediante el análisis del patrón de DRX mostrado en la Figura N° 9.

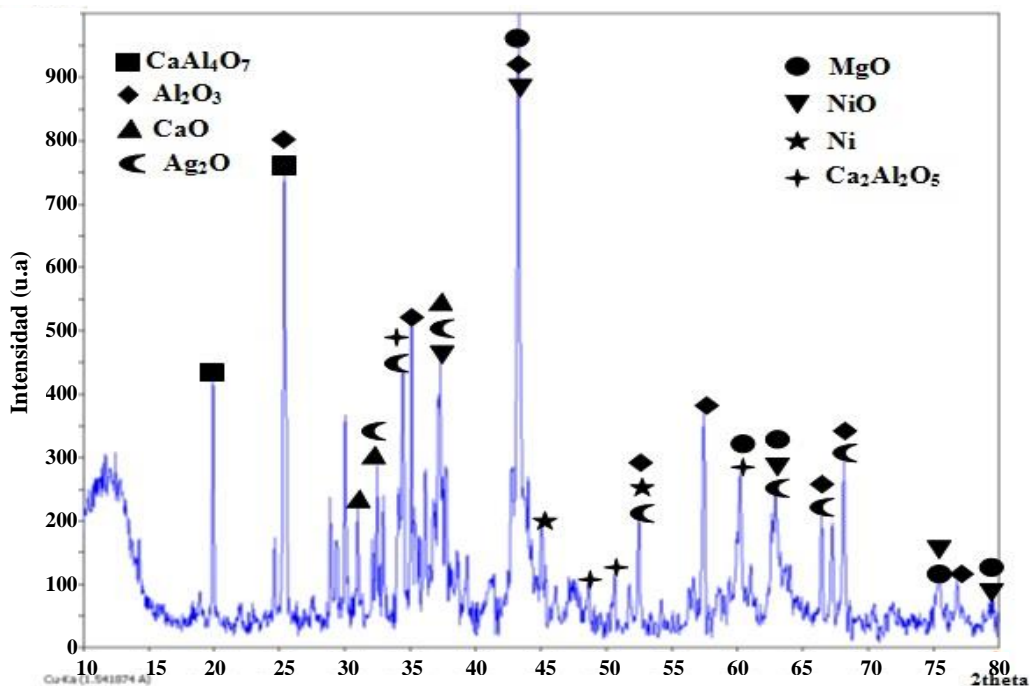


Figura N° 9. Difractograma del catalizador Fresco F1. Haz DRX: Cu-Kα (1.541874) Å.

Por su apariencia ligeramente verdosa (Figura N° 8) se intuye que el catalizador además de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  posee NiO, lo cual se confirma en el difractograma de la Figura N° 9 y es acorde al reporte de Oliveira et al. (2010) donde asevera que el níquel es el metal activo para el RMV. Por otro lado es posible que este catalizador posea espinelas como el  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  y  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$  que sirven como soporte, como reportan en su

trabajo Hashemnejad y Parvari (2011), las cuales aumentan la velocidad de gasificación del coque (Morlanés, 2007). El pico de mayor intensidad aparentemente le pertenece al MgO y se observa otra especie alcalinotérrea como el CaO, ambos son promotores y se usan para disminuir la formación de coque debido a la fuerte interacción soporte-metal (Damyanova et al., 2012), adicionalmente el CaO decrece la movilidad atómica del metal sobre el soporte, es decir decrece el grado de sinterización (Bartholomew, 2001). Por último, existe la posibilidad de que este catalizador contenga Ag<sub>2</sub>O, probablemente para favorecer la reducción del NiO (Morlanés, 2007).

Como se menciona en la metodología, el FoM (Figure of Merit) del programa Match es una representación de la probabilidad de que los picos que aparecen en el difractograma realmente le pertenecen a las fases mencionadas, siendo el número 1 equivalente al 100%; en la Tabla N° 4 que se muestra a continuación se enlistan las fases anteriormente mencionadas en el difractograma de la Figura N° 9 junto a sus FoM respectivas, en el cual se puede apreciar que las fases que tienen más altas probabilidades de estar presentes son los aluminatos de calcio y el níquel.

Tabla N° 4. Probabilidad FoM de que las fases detectadas coincidan con las reales presentes en el catalizador, según el difractograma de la Figura N° 9.

Fase	Código Match*	FoM
CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	99-100-8732	0.8552
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99-101-2046	0.7394
CaO	99-100-7851	0.7639
Ag <sub>2</sub> O	99-101-0833	0.7473
MgO	99-100-4701 99-100-7851	0.7837
NiO	99-101-0564	0.7598
Ni	99-101-1166	0.8149
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99-100-2471	0.8038

\*Base de datos AMCSD 16.06.09

Por otra parte en esta investigación fue necesario analizar si varían las fases en puntos diferentes de la pastilla o es totalmente uniforme, por lo que a continuación se

muestra la comparación entre los patrones DRX de la capa externa del catalizador de reformado fresco F1 y su capa interna en la Figura N° 10.

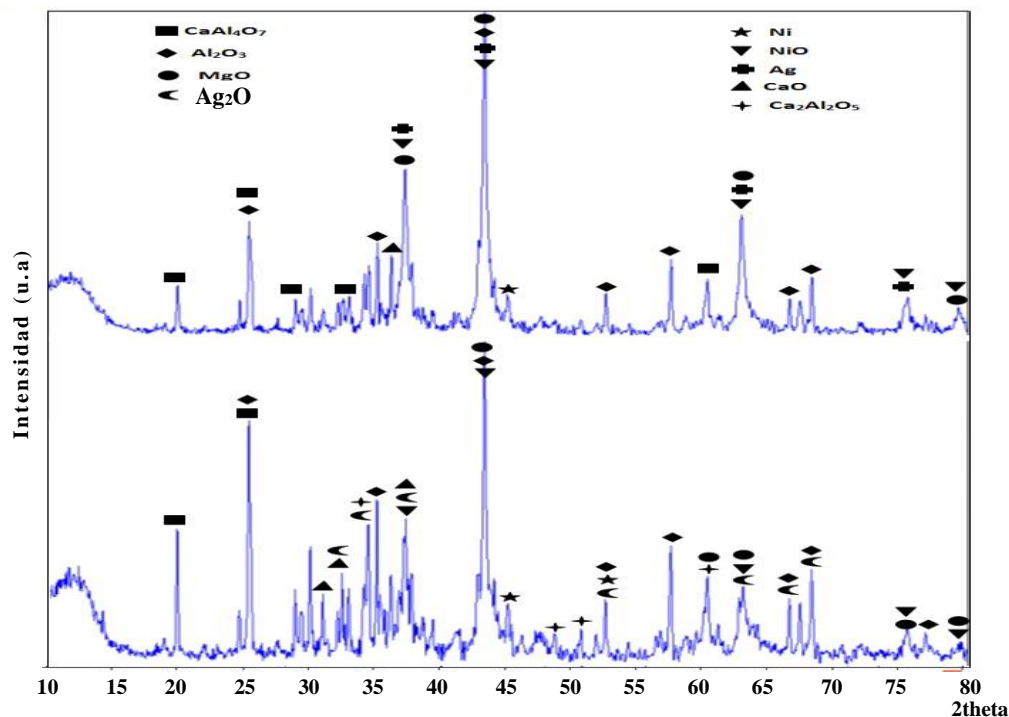


Figura N°. 10. Difractogramas de la capa externa (Arriba) e interna (Abajo) del catalizador Fresco F1. Haz DRX: Cu-K $\alpha$  (1.541874) Å.

Como puede apreciarse en la Figura N° 10, no existen diferencias significativas entre las fases de la capa externa e interna del catalizador fresco, destacan solo algunas como la presencia en la capa interna del  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ , el cual se debió haber formado a partir del  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  en el proceso de calcinación cuando fue sintetizado por el proveedor, y la de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Por otro lado, en la capa externa del catalizador se encuentra la plata (Ag) en su forma reducida, que como se mencionó anteriormente favorece la reducción del óxido de níquel a su estado elemental (Morlanés, 2007). Además la intensidad de los picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  es mayor en la capa interna, por lo que los cristales de estos son más grandes en dicha capa, en concordancia con la caracterización realizada por Hashemnejad y Parvari (2011) a catalizadores similares.

Uno de los principales objetivos de este trabajo es investigar qué es lo que desactiva el catalizador por lo que es preciso observar la diferencia de las fases presentes en la superficie del Catalizador Fresco y el Catalizador Gastado, como se muestra en la siguiente Figura N° 11, que contiene los respectivos patrones de DRX.

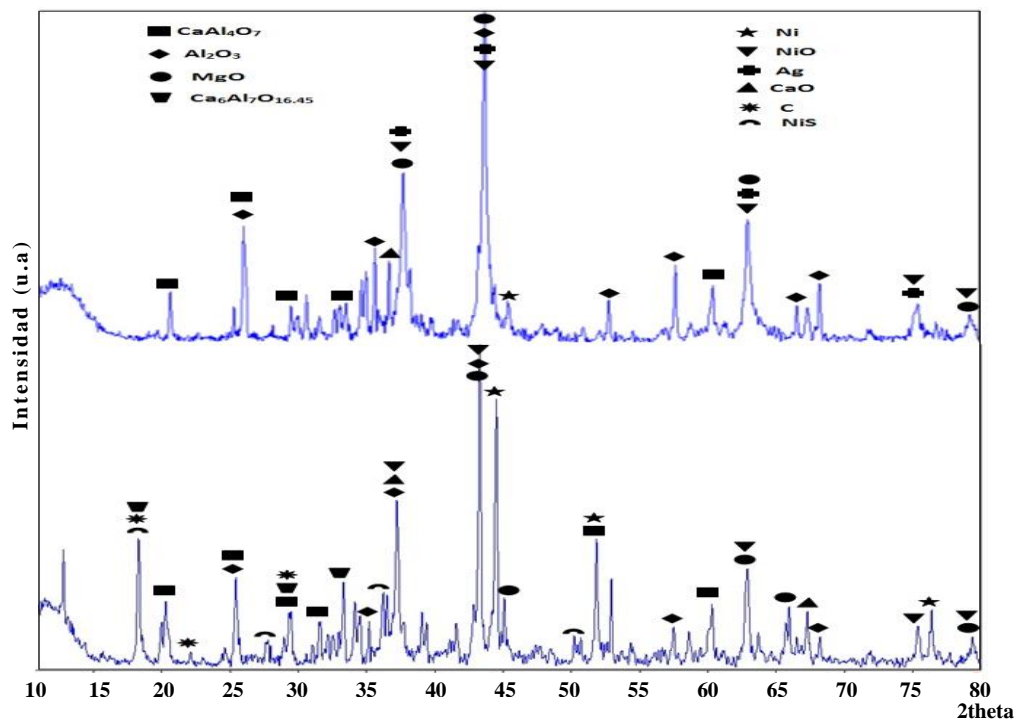


Figura N° 11. Difractogramas del catalizador de reformado Fresco F1 (Arriba) y el Gastado G1 (Abajo). Haz DRX: Cu-K $\alpha$  (1.541874) Å.

El catalizador gastado G1 estudiado en este trabajo posee una capa de color verdoso que se intuye sea consecuencia de la desactivación del catalizador y/o la oxidación del níquel. Como se puede apreciar en la Figura N° 11, en el difractograma que le pertenece al catalizador gastado existe la presencia de elementos desactivantes como el coque y de compuestos sulfurados (NiS) producto del envenenamiento por una fuerte quimisorción del azufre sobre los sitios activos (níquel), bloqueando así los sitios para la reacción catalítica (Bartholomew, 2001), en general ambos (Coque y Azufre) disminuyen la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie y por ende la conversión. Adicionalmente, los picos pertenecientes al Ni tienen mayor intensidad en el catalizador gastado, lo que revela una posible aglomeración de las

partículas de estos cristales (Hashemnejad y Parvari, 2011), comúnmente conocida como sinterización producto de la exposición prolongada del catalizador a altas temperaturas y que puede haber sido causada por uno o varios de los problemas discutidos en la Tabla N° 3 de la sección de análisis del proceso industrial, como el envenenamiento, la formación de coque o distribución de flujo deficiente.

#### IV.1.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del catalizador fresco y gastado.

Para reforzar los resultados obtenidos en los DRX adicionalmente se le realizaron diferentes análisis de microscopia electrónica de barrido a los catalizadores en estado fresco y gastado, a continuación se muestra en la Figura N° 12 el análisis semicuantitativo por EDS del catalizador fresco.

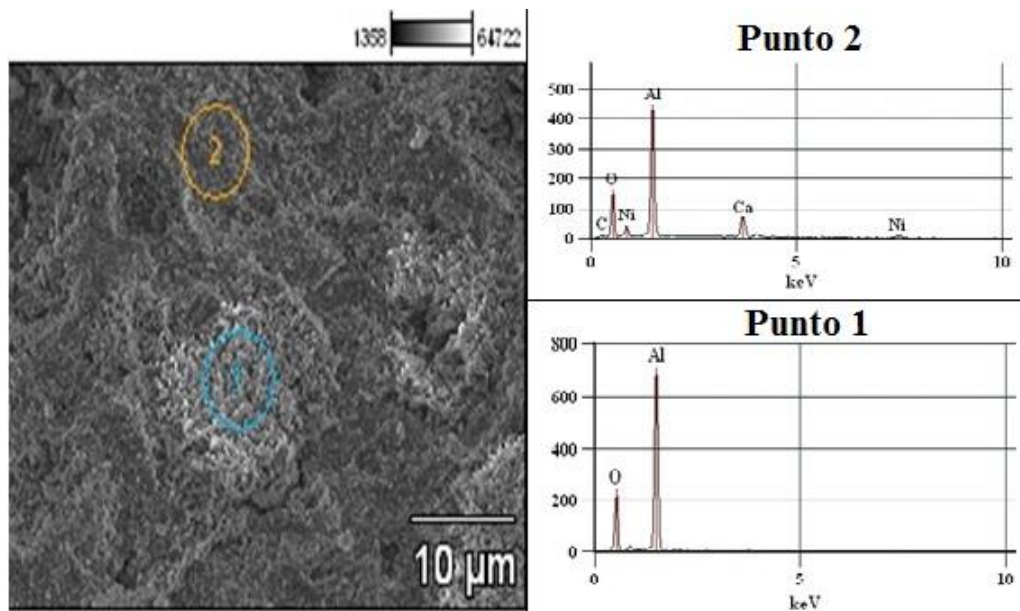


Figura N°. 12. Análisis semicuantitativo (EDS) del catalizador fresco F1. Voltaje: 18 kV, Magnificación: 1000.

Tabla N° 5. Porcentaje en peso del catalizador fresco F1 en los puntos 1 y 2 de la Figura N° 12.

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Ni</b>
<b>Punto 1</b>		45.13	54.87		
<b>Punto 2</b>	9.06	35.92	31.78	10.70	12.54

Como indica la Figura N° 12, la zona clara de la superficie de catalizador marcada como “Punto 1”, es una zona donde se detecta solo aluminio y oxígeno, es decir, posiblemente se trate de alúmina ya que esta presenta un color blanco en su estado puro y además coincide con la identificación de fases hecha por Nazemi et al (2011), en la cual afirma que la zona más clara (blanca) pertenece al  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y la gris a la alúmina; cabe destacar que en los análisis por DRX no se detectó la presencia de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , sin embargo los picos de esta fase podrían estar solapadas con las otras especies lo que hace difícil su identificación, por lo que no se descarta su presencia y se requirió de un TPR para aclarar este hecho. Por otro lado, en el área marcada por el “Punto 2” además de aluminio y oxígeno que reafirma la posible presencia de alúmina, se encontraron elementos como níquel y calcio en concordancia a las fases de Ni, NiO, CaO,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  y otros aluminatos de calcio encontradas en los DRX, además en la Tabla N° 5 se observa el porcentaje en peso de los elementos encontrados, entre los cuales está el Ni con un 12.54% en peso acorde al rango que menciona Sheik et al. (2013) de 2.5-20% en peso. La presencia de carbón en el “Punto 2” es un hecho singular dado que el catalizador al estar en estado fresco nunca fue usado en reacción por lo que no se pudo formar coque por esta razón, sin embargo, existe posibilidad que sean restos de alguna sustancia orgánica usada durante la síntesis del mismo.

Posteriormente fue necesario comparar la superficie del catalizador fresco F1 y gastado G1 como se muestra en la Figura N° 13, a fin de distinguir aspectos visibles que los diferencien entre sí.

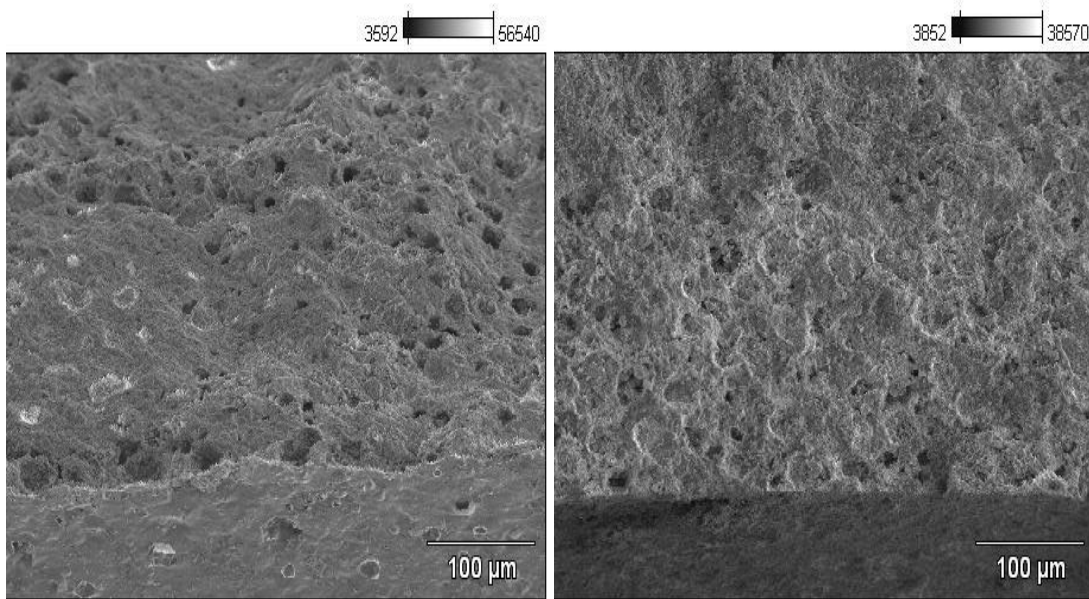


Figura N°. 13. MEB del catalizador fresco F1 (izq.) y el catalizador gastado G1 (der.). Voltaje: 18 kV, Magnificación: 100.

Como se puede apreciar en ambas imágenes, el catalizador gastado presenta una superficie visiblemente más compacta que el catalizador fresco, esta superficie compacta del catalizador gastado podría ser consecuencia de algún tipo de colapso de la estructura debido a alguna condición extrema a la que pudo estar expuesto el catalizador, como por ejemplo, el colapso de la estructura del soporte por efecto térmico que expone Maina et al. (2009) en su investigación, el cual reduce la dispersión metálica del catalizador. También podría ser producto de una “carga inadecuada” del catalizador o un flujo de alimentación muy alto.

Para confirmar la existencia de las diferentes especies nombradas en el análisis de los DRX de los catalizadores frescos y gastados se hicieron pruebas de EDS, este detector esta acoplado al microscopio electrónico de barrido. Para ello se hizo un barrido de la superficie del catalizador como se muestra en la siguiente Figura N° 14.

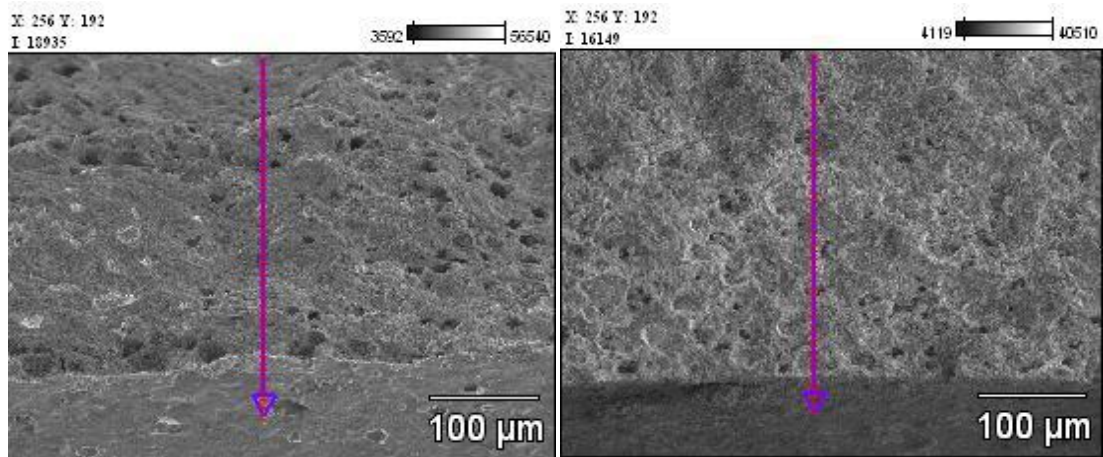


Figura N°. 14. Barrido del MEB a lo largo de la superficie del catalizador fresco (izq.) y gastado (der.).  
 Voltaje: 18 kV, Magnificación: 100.

Este tipo de análisis permite conocer como varía la composición de un catalizador a lo largo de su superficie, si existe algún gradiente o es completamente uniforme. Los resultados de este barrido no muestran una tendencia clara por posible falla del equipo, lo que se hace imposible detectar si la cantidad de níquel varía a lo largo de la pastilla de catalizador (ver Apéndice B).

A fin de hallar la posible causa de desactivación del catalizador gastado G1, se le hizo el análisis semicuantitativo que se muestra a continuación en la Figura N° 15.

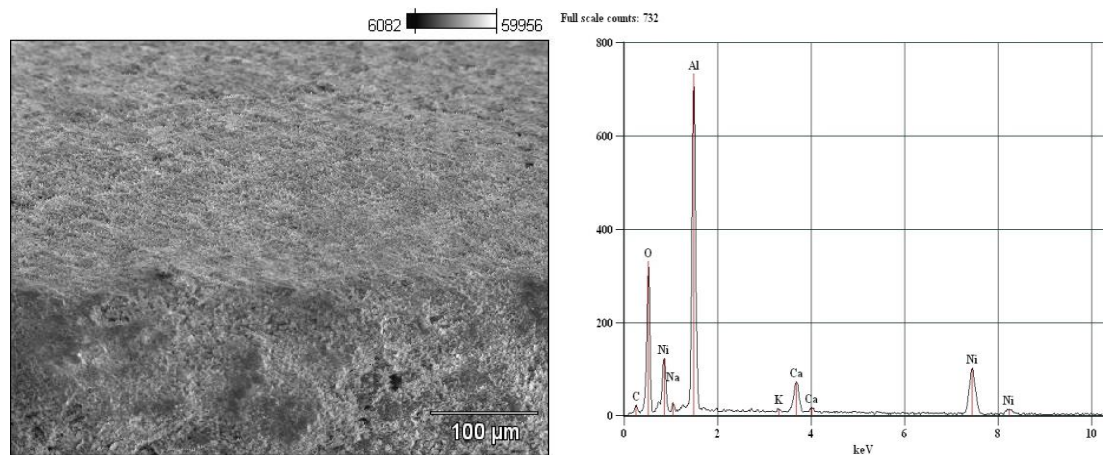


Figura N°. 15. Análisis semicuantitativo (EDS) (der.) de la superficie del catalizador gastado G1 (izq.).  
 Voltaje: 18 kV, Magnificación: 100, Ángulo: 50°.

Tabla N° 6. Porcentaje en peso del catalizador gastado de la Figura N° 15.

Elemento	C	O	Na	Al	K	Ca	Ni	Total
% Peso	7.98	34.14	1.22	30.19	0.29	5.59	20.58	100.00

Al observar la Figura N° 15 y la Tabla N° 5, se puede notar que al igual que varias figuras anteriores, se encontró la presencia de aluminio y oxígeno, níquel y calcio que confirman la posible existencia de las fases Ni, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y aluminatos de calcio. Por otro lado, también se detectó carbono que podría ser causa de la formación de coque como se mencionó anteriormente y también una pequeña cantidad de elementos alcalinos como potasio y sodio, el potasio es más efectivo que el sodio en la reducción de coque pero al mismo tiempo disminuye mucho más la actividad específica en el proceso de reformado que el sodio (Morlanés, 2007).

Adicionalmente, se realizó con el microscopio electrónico de barrido una técnica de caracterización conocida como “mapping” al catalizador fresco F1 junto con un análisis semicuantitativo de esa misma zona analizada con el mapping, como se puede observar en la siguiente Figura N° 16.

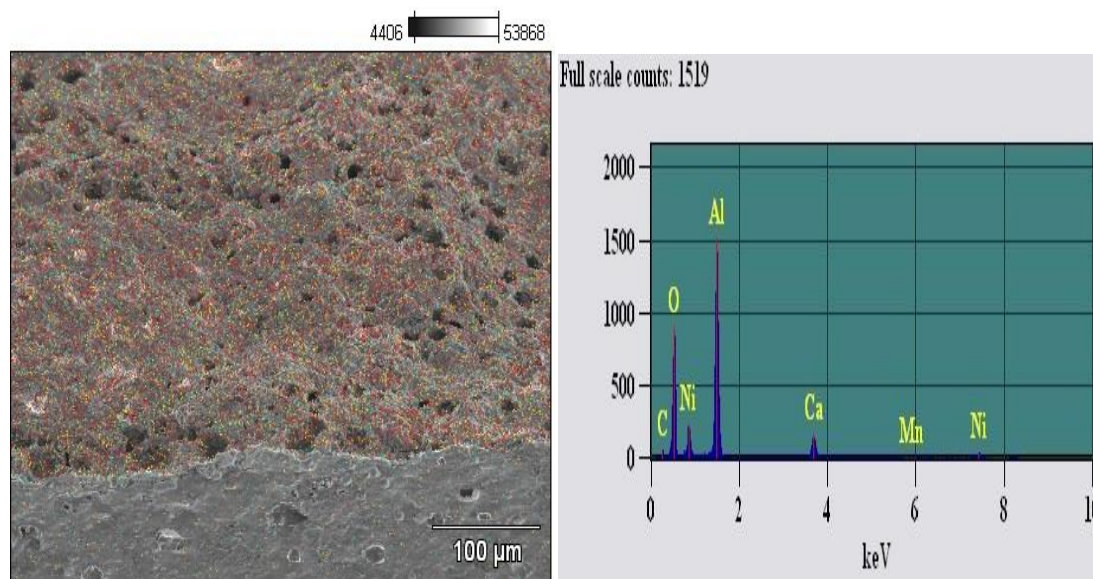


Figura N° 16. Mapeo (izq.) y análisis semicuantitativo (der.) de la superficie del catalizador fresco F1. Rojo: Aluminio, Amarillo: Oxígeno, Azul claro: Níquel. Voltaje: 18 kV, Magnificación: 100.

Acorde a los resultados obtenidos en las figuras anteriores, en esta Figura N° 16 se observa una superficie con una cantidad predominante de puntos de color rojo y amarillo, correspondientes al aluminio y oxígeno respectivamente, y que además poseen en el análisis semicuantitativo las mayores intensidades (counts), fortaleciendo de esta forma lo que se especula hasta ahora, la presencia de alúmina y/o aluminatos de calcio. También se observa en el mapping una pequeña cantidad de puntos de níquel bien dispersados en la superficie del catalizador, lo cual es congruente a lo que menciona Dimitrijewits et al. (2001) en su trabajo, “La actividad de un catalizador soportado depende fuertemente del grado de dispersión del metal activo correspondiente en la matriz y de la naturaleza de los centros activos”. Por otro lado, en el análisis semicuantitativo se observa la presencia de manganeso y de carbono, ambos posiblemente sean residuos de la síntesis del catalizador. Es de resaltar que la sección inferior del mapeo no presenta puntos posiblemente debido a que el ángulo en que se le realizó la microscopía a la muestra no permitió analizar toda la superficie.

Por último se le realizó también un mapping y análisis semicuantitativo al catalizador gastado G1, como se puede ver en la siguiente Figura N° 17.

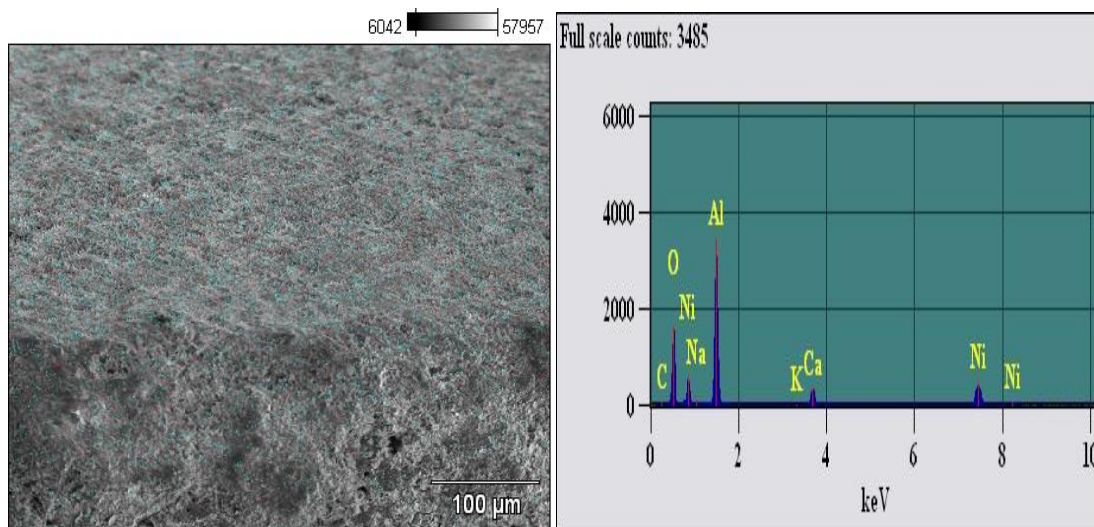


Figura N°. 17. Mapeo (izq.) y análisis semicuantitativo (der.) de la superficie del catalizador gastado G1. Rojo: Aluminio, Azul claro: Níquel. Voltaje: 18 kV, Magnificación: 100.

La Figura N° 17 indica que al igual que la muestra de catalizador fresco, esta muestra gastada (G1) presenta aluminio y níquel, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las otras figuras analizadas. Por otra parte, el análisis semicuantitativo es similar al mostrado en la Figura N° 15, en la que se habló sobre la presencia de calcio como parte de las fases CaO y los aluminatos de calcio, mientras que el potasio y el sodio son aditivos para reducir la formación de coque. El carbono presente puede ser originado por restos de la posible sustancia orgánica con que se sintetizó el catalizador o coque que se adhirió a la superficie de este durante el proceso de reformado ya que como menciona Morlanés (2007), los procesos de reformado de hidrocarburos con vapor para la obtención de hidrógeno, implican un riesgo de formación de coque, que puede causar serios problemas durante el proceso.

#### IV.1.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador.

A fin de conocer que especies reducibles se encuentran en la superficie del catalizador de reformado estudiado, se le hizo un TPR a este como se aprecia en la siguiente Figura N° 18.

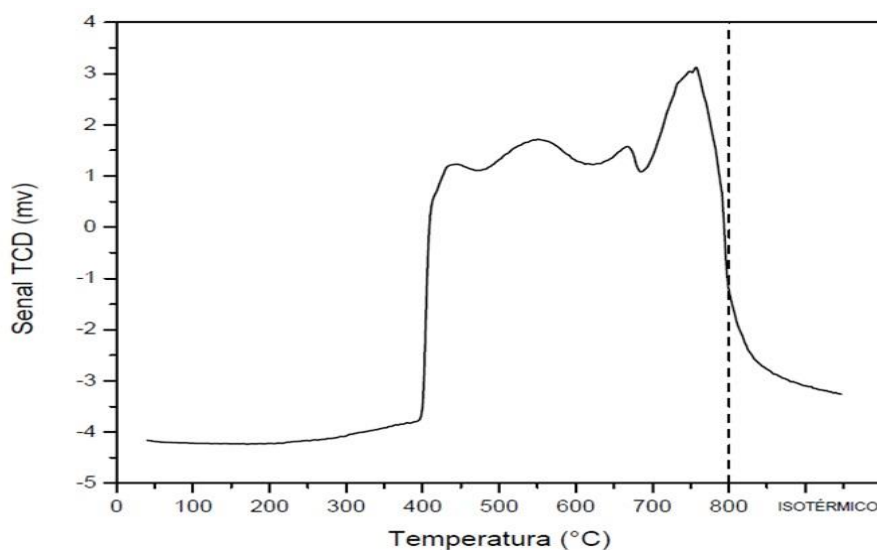


Figura N° 18. Reducción a temperatura programada del catalizador fresco.

Esta figura señala que existen posibles especies de óxido de níquel disperso con baja a alta interacción con el soporte representada por los máximos a 440 °C (713 K), 550

°C (823 K) y 670 °C (943 K) respectivamente. Los máximos observados están dentro del intervalo que reporta Dos Santos et al. (2005) de 600-1000 K para la reducción del óxido de níquel disperso interactuando con el soporte y son similares a los observados en las curvas TPR que Morlanés (2007) obtiene para catalizadores NiCaAl sintetizados. El pico de mayor intensidad (señal TCD) que aparece en la figura a 750 °C (1023 K) es atribuido a la reducción de compuestos de mayor interacción con el soporte, el cual podría ser un aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), ya que estos aparecen entre 1000-1273 K (Dos santos et al., 2005).

#### IV.1.2.5 Barrido de temperaturas del reactor con el catalizador fresco.

Para encontrar la temperatura de reacción a la que se deben realizar las corridas para comparar los catalizadores, se realizó un barrido de temperatura desde 600 °C a 850 °C al catalizador fresco F1, aplicando el método de punto de retorno, aumentando y disminuyendo la temperatura, y comenzando y terminando en el mismo punto, de esta manera se garantiza que la disminución en la actividad se debe únicamente a una disminución de la temperatura y no a una desactivación del catalizador. El criterio de selección fue alcanzar una conversión por encima de 20 % con este catalizador fresco a fin de obtener luego una conversión con el catalizador gastado por encima de 0 % para poder compararlos, y el otro criterio es que se encuentre lejos del equilibrio.

La reducción se realizó bajo flujo de  $\text{H}_2$  (20 mL/min), calentando hasta 700 °C a razón de 2 °C/min y manteniendo la temperatura de 700 °C por 3 h.

Se utilizó el protocolo con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 1°C/min, esquematizado en la Figura N° 19.

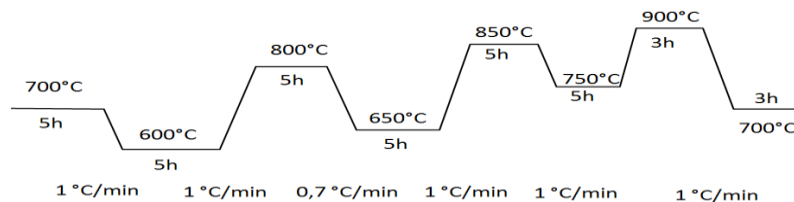


Figura N°. 19. Protocolo de calentamiento para el barrido de temperatura.

En esta etapa se realizaron dos corridas con el catalizador fresco F1. La primera bajo las condiciones de operación típica y la segunda realizando previo a la reacción, un tratamiento con vapor de agua o “steaming” a 600 °C durante 12 h, con una corriente de argón saturada con vapor de agua. La razón para el “steaming” fue la percepción del olor característico de H<sub>2</sub>S en la corriente de salida del reactor, al aumentar la temperatura a 800 °C, durante el primer barrido de temperatura. A fin de corroborar que el olor percibido era H<sub>2</sub>S, se hizo burbujear la corriente de gas a la salida del reactor en una solución de sulfato de cobre, observándose la formación de un precipitado de color oscuro, correspondiente a sulfuro de cobre (CuS), en la Figura N° 20 se puede apreciar la diferencia de coloración y el precipitado observado luego de las corridas a 800, 850 y 900 °C.

Es necesario destacar que la única fuente posible de H<sub>2</sub>S en el sistema es el catalizador, ya que los gases empleados, metano y argón son gases de ultra alta pureza (UAP) y en las pruebas hechas con anterioridad nunca se presentó el olor a compuestos azufrados.

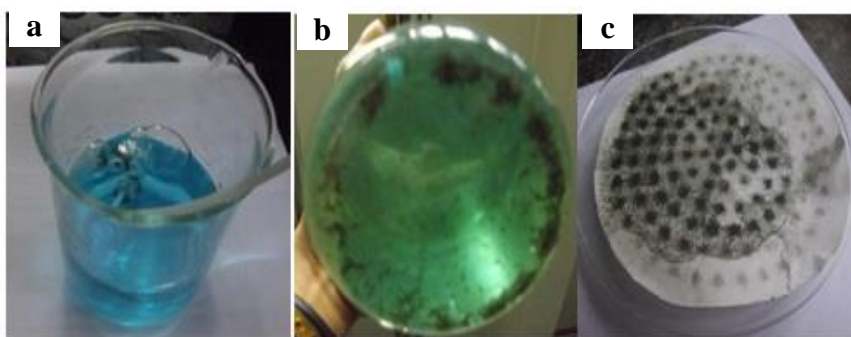


Figura N°. 20. Solución de sulfato de cobre: a) Inicial, b) Después de 8 horas de reacción a 850°C, c) Precipitado recolectado CuS.

Las conversiones de metano del catalizador fresco para las dos corridas nombradas anteriormente, se compararon con el equilibrio termodinámico, como se muestra en la siguiente Figura N° 21.

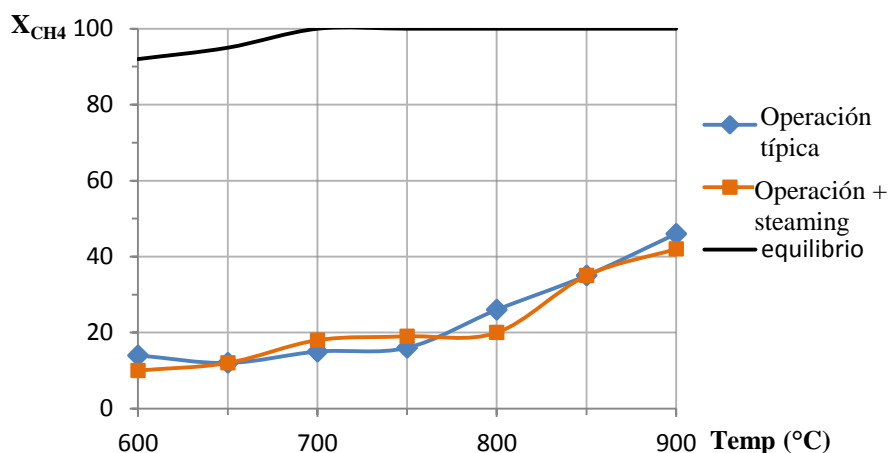


Figura N° 21. Conversión de CH<sub>4</sub> para el catalizador fresco a  $v=23370 \text{ h}^{-1}$ , comparada con la conversión en equilibrio termodinámico.

En la Figura N° 21, se puede observar que la conversión total de metano no varía apreciablemente en las dos experiencias realizadas. Sin embargo, se obtuvieron mayores diferencias en la relación molar H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> convertido, tal como se muestra en la Figura N° 22. Siendo mayor la relación H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> convertido en la experiencia con “steaming”, lo cual indica que este procedimiento hace al catalizador más selectivo hacia H<sub>2</sub>, posiblemente eliminando la fuente de formación de compuestos azufrados, ya que para esta experiencia no se percibió el olor de estos compuestos, ni se obtuvo el precipitado de CuS, observado en la experiencia sin “steaming”.

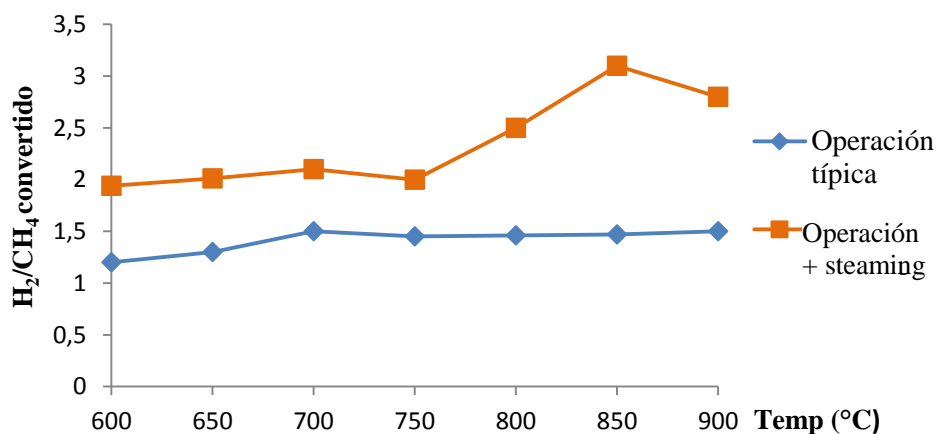


Figura N° 22. Variación de la relación molar H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> convertido, para el cat. fresco, en las experiencias con y sin “steaming”.

Basado en los resultados mostrados en la Figura N° 21 y Figura N° 22, y los resultados que obtuvo Ojeda (2008) se seleccionó una temperatura de 700 °C para la realización de las pruebas catalíticas.

A continuación en la Figura N° 23, se muestra la apariencia del catalizador fresco luego de cada condición a la que fue sometida en los experimentos de barrido de temperatura.



Figura N°. 23. a) Cat. Fresco, b) Cat. Fresco después del barrido de temp. sin “steaming”, c) Cat. Fresco después del barrido de temp. y vel. espaciales (con “steaming” previo).

Como se observa en la Figura N° 23, luego que el catalizador es sometido al barrido de temperatura obtiene un cambio de color, este puede ser producto de la reducción del níquel que como se mencionó anteriormente es de color gris. También se aprecia que luego de que este es sometido al steaming y el barrido de velocidades espaciales, este se pulveriza por la reducción de la resistencia mecánica que le causa el steaming y cambia a un color negro, el cual es una característica de la formación de coque.

Cabe destacar que para las pruebas catalíticas se utilizó una velocidad espacial volumétrica menor a la utilizada durante el barrido de temperatura en función de los resultados reportados en la bibliografía, donde se menciona que para estos catalizadores comerciales se usan velocidades entre 4000-8000 h<sup>-1</sup>, ya que requieren un mayor tiempo de contacto, y una temperatura de 700 °C (Ojeda, 2008). La velocidad espacial volumétrica elegida fue 8000 h<sup>-1</sup>.

Suplementariamente se hizo la caracterización del catalizador fresco después de las reacciones realizadas durante el barrido de temperatura y se compararon los

difractogramas del catalizador antes y después de la reacción, esto se refleja en la siguiente Figura N° 24.

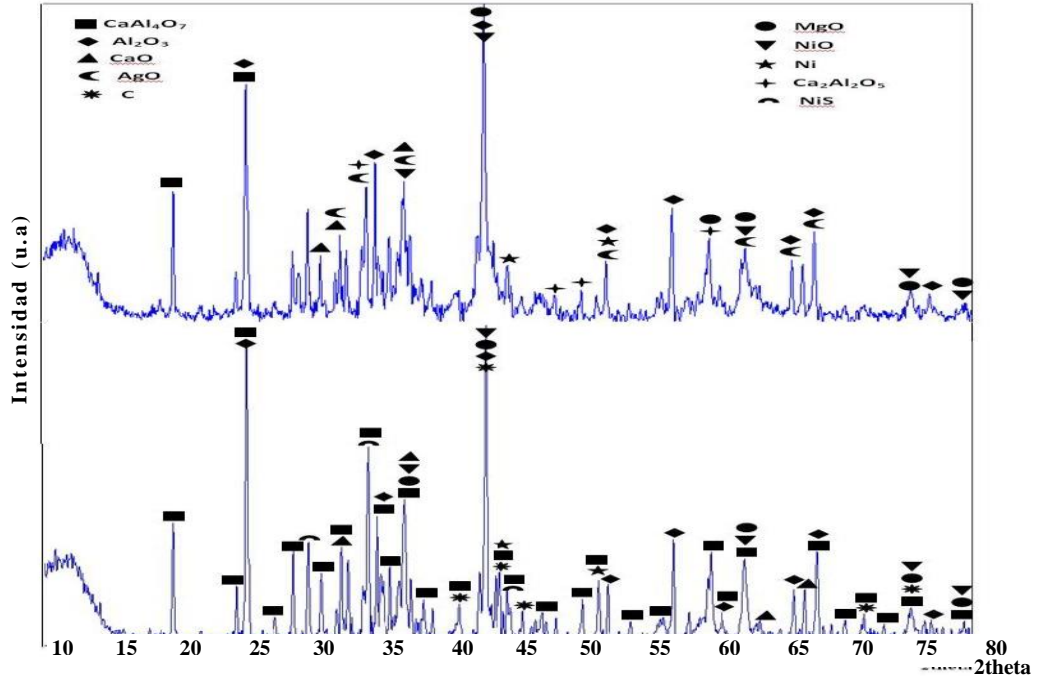


Figura N°. 24. Difractogramas del catalizador Fresco F1 antes de la reacción (Arriba) y luego de la reacción (Abajo). Condiciones de reacción: T=600-900 °C, P=1 atm, S/C=4. Haz DRX: Cu-K $\alpha$  (1.541874) Å.

En esta Figura N° 24, se observan algunos picos de mayor intensidad en el difractograma del catalizador luego de la reacción con respecto al catalizador fresco (antes de la reacción) lo que se traduce en un posible aumento del tamaño de los cristales, principalmente de las fases de los aluminatos de calcio, de forma similar al comportamiento observado difractograma la capa interna del catalizador fresco (Figura N° 10). Asimismo se observa la posible presencia de coque y sulfuro de níquel, destacando que este último no debería haberse formado por consecuencias de la reacción pues en el equipo del laboratorio se alimenta metano de ultra alta pureza (UAP). Cabe la posibilidad de que la presencia de azufre en el catalizador fresco se deba a algún residuo de síntesis, ya que según la bibliografía consultada este es uno de los venenos de estos tipos de catalizadores, el cual reacciona con el sitio activo y se forma sulfuro de níquel el cual es un compuesto estable y poco reactivo. Otra

posibilidad que se puede mencionar es que el catalizador venga de fábrica dopado con trazas de azufre para formar agrupaciones sobre la superficie del catalizador dejando islas con centros de níquel libres, es importante controlar el tamaño de las agrupaciones de azufre sobre los centros metálicos, ya que el reformado de metano requiere una isla de átomos de níquel de menor tamaño que la necesaria para la formación de coque (Morlanés, 2007).

#### IV.1.2.6 Pruebas catalítica del catalizador fresco y gastado.

En esta sección se estudiaron los resultados de la reacción de reformado de metano con vapor en la planta de reformado escala banco de evaluación de catalizadores que se encuentra en el Laboratorio de Valorización de Gas Natural y Corrientes de Refinería, con el reactor tubular sin catalizador, con el catalizador fresco F1 y con el catalizador gastado G1, estos dos últimos granulados a un tamaño de partícula de 0.5-1 mm.

Se realizó un ensayo en blanco (sin catalizador) para verificar que bajo las condiciones de reacción ningún otro componente del reactor a parte del catalizador incide sobre la conversión del metano por el proceso de reformado. La conversión de metano varió entre 2-10% durante los 95 minutos que se monitoreó la reacción, obteniéndose un promedio de conversión de 5.2% y una relación molar  $H_2/CO=2.97$  (ver Apéndice C), estos resultados probablemente no sean como consecuencia de la reacción de reformado de metano con vapor sino del craqueo térmico del metano, tal y como expone Morlanés (2007) cuando analiza su ensayo en blanco, “los productos que se obtienen a partir de 973 K (700 °C) no son los que se forman en la reacción de reformado con vapor, sino que son los correspondientes al craqueo de hidrocarburos”.

A continuación en la Figura N° 25 se presenta un gráfico de conversión vs. Tiempo donde se compara la actividad alcanzada por el catalizador fresco F1 y el catalizador gastado G1.

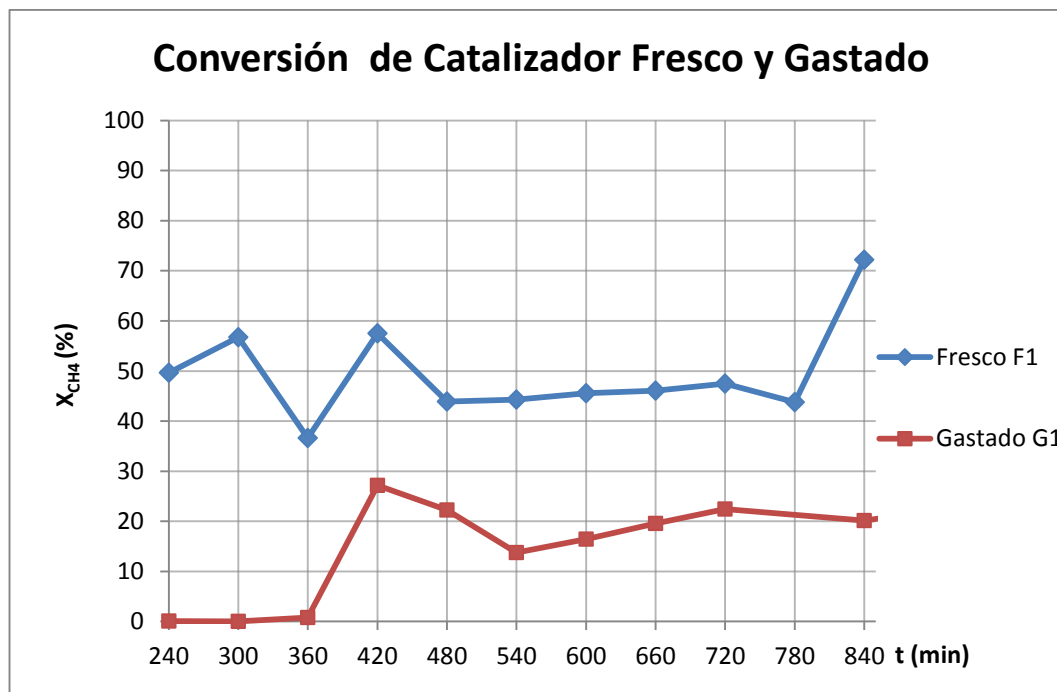


Figura N°. 25. Gráfico de conversión de metano para un sistema con catalizador Fresco y gastado.  
 Condiciones de Operación:  $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{ atm}$ ,  $S/C=4\text{ mol/mol}$  y  $V=8000\text{ h}^{-1}$ .

En la Figura N° 25, se observa que durante las 14 horas que se monitoreó la reacción, el catalizador gastado mantiene una conversión de metano menor al catalizador fresco como se esperaba, esto es atribuido a una posible mezcla de varios de los factores de desactivación que se encontraron y estudiaron en la sección de análisis del proceso industrial y caracterización fisicoquímica, entre ellos se puede mencionar como posibles factores de desactivación en la superficie o capas más externas del catalizador al azufre, el envejecimiento (colapso de estructura) y posiblemente la sinterización. Por otro lado, se debe mencionar que los resultados se muestran después de 240 min (4 horas) debido a que el tiempo por debajo de este pertenece al tiempo de inducción del catalizador fresco en granulado y son valores de conversión muy oscilantes o como para el caso del catalizador gastado por debajo de 420 min (7 horas) en algunos casos cercanos a cero. De esto último se distingue entonces que el catalizador gastado tiene un tiempo de inducción mayor al fresco, posiblemente motivo de la desactivación.

Tabla N° 7. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores fresco y gastado.

	X <sub>CH4</sub> (%)	Relación molar H <sub>2</sub> /CO
Catalizador fresco F1	55.48	6.66
Catalizador gastado G1	19.85	4.38

Como se puede apreciar en la Tabla N° 7, el promedio de conversión del catalizador gastado es menor al del fresco como era de esperarse al observar las tendencias de estos en la anterior Figura N° 25 y el estado en que se catalogaron, además es similar a la conversión de catalizador gastado (X<sub>CH4</sub>=10%) que reportan Hashemnejad y Parvari (2011) para un catalizador similar soportado en aluminatos de calcio y 18% en peso de Ni.

A fin de comparar la actividad de los catalizadores, fue necesario crear un parámetro que denominaremos Actividad Relativa (%A), y se obtiene por la división de la conversión del catalizador estudiado con la del fresco granulado (conv. Cat. Estudiado\*100 /conv. Cat. Fresco granulado), en la Tabla N° 8 se puede apreciar la del catalizador fresco y gastado.

Tabla N° 8. Actividades relativas (%A) de los catalizadores fresco y gastado

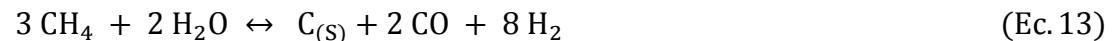
Catalizador	%A (%)
<b>Fresco F1 en granulado</b>	100
<b>Gastado G1 en granulado</b>	35.78

Estos valores mostrados en la Tabla N° 8, representan que tan activos son los catalizadores estudiados respecto al catalizador fresco granulado. Para el caso del catalizador gastado G1 la actividad relativa es %A=35.78 %, es decir, que el catalizador gastado granulado tiene solo un 35.78 % de la actividad que tiene el catalizador fresco granulado. Este mismo parámetro se usó para los catalizadores regenerados y estructurados.

Por otro lado, se propone el siguiente set de reacciones que pueden explicar los resultados obtenidos:



Combinando las reacciones anteriores se obtiene la siguiente ecuación:

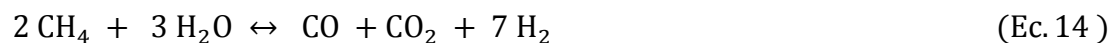


La relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  de esta ecuación anterior es 4, el cual es un valor análogo al obtenido experimentalmente con el catalizador gastado de 4.38, que se muestra en la Tabla N° 7. Este tipo de reacciones son acorde a lo esperado para este tipo de catalizador pues al estar desactivado se favorecen las reacciones de formación de coque (Ec. 11) que principalmente dependen de la temperatura. Además, la reacción de desplazamiento agua-gas (Ec. 2) es posible debido a que la temperatura de operación es menor a 800 °C, temperatura en la cual la reacción cambia a  $\Delta G > 0$ , por lo que se genera  $\text{CO}_2$  como producto de esta reacción y a su vez este es uno de los reactivos del reformado seco (Ec. 12).

Para el catalizador fresco posiblemente se dé el set de ecuaciones siguiente:



Combinando las reacciones anteriores se obtiene una nueva ecuación.



La relación molar  $H_2/CO$  de esta ecuación anterior es 7, el cual es un valor similar al obtenido experimentalmente con el catalizador fresco de 6.66, que se muestra en la Tabla N° 7.

#### IV.1.2.7 Análisis final sobre las causas de desactivación.

Basado en todo el análisis realizado en esta sección sobre las causas que desactivaron al catalizador gastado G1 en estudio, se puede señalar que posiblemente los principales causantes de la desactivación del catalizador sea el envenenamiento por azufre y la coquificación, aun así, esto no es concluyente pues como se mencionó anteriormente en la “Parada con descarga”, una práctica usual es utilizar aire en lugar de nitrógeno para purgar el sistema y oxidar el catalizador para estabilizarlo y descargarlo, lo que elimina parte del coque sobre el catalizador y otras sustancias que podrían estar desactivando el catalizador en gran medida y por tanto no fueron detectadas en la caracterización ni en las pruebas catalíticas. Sin embargo, a fines de esta investigación, se asumirán el envenenamiento por azufre y la deposición de coque en la capa externa del catalizador como las principales causas.

## **IV.2 APLICACIÓN DE LOS METODOS DE REGENERACIÓN.**

En base a la caracterización fisicoquímica realizada en la sección anterior y los conocimientos adquiridos sobre el proceso industrial de reformado se seleccionaron y aplicaron los métodos de regeneración, basados en la remoción de la capa externa y el aumento del área expuesta, los cuales se muestran a continuación.

### **IV.2.1 Método 1. Regeneración mecánica (Lijado).**

#### IV.2.1.1 Descripción del método.

Como se observa en la Figura N° 26, se eliminó minuciosamente con la fresadora una delgada capa externa del catalizador para eliminar los contaminantes que se encuentran en esta y así recuperar la actividad del catalizador.

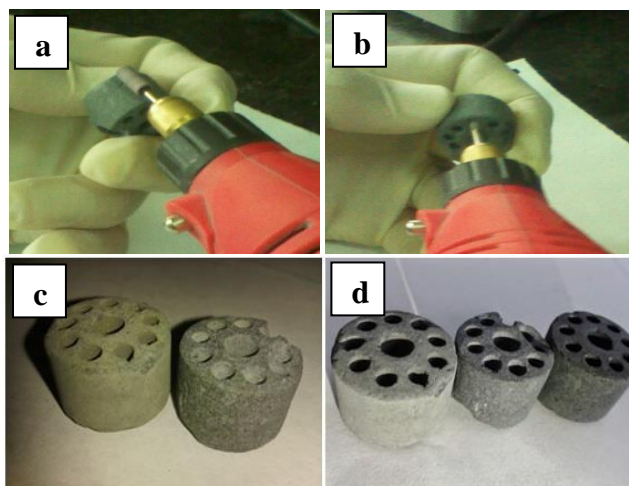


Figura N°. 26. a) Lijado con fresadora de la capa externa de la pastilla de catalizador gastado, b) Lijado de la capa externa de los orificios, c) Catalizador gastado y Regenerado por el método 1 (de izq. a der.), d) Catalizador gastado, regenerado por el método 1 y fresco (de izq. a der.).

La apariencia del catalizador gastado antes y después de esta regeneración con el método 1 de lijado se muestra en la sección “c” de esta Figura N° 26. La sección “d” de esta figura incluye además junto a estos, la apariencia que tiene el catalizador fresco. Por lo que se puede ver que luego de la regeneración la capa verdosa del catalizador gastado es eliminada, quedando de un color más parecido al color del catalizador fresco.

#### IV.2.1.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador regenerado.

Se realizó la caracterización de los catalizadores regenerados por el método 1 (lijado) a fin de estudiar los cambios en las fases de la superficie y morfológicos que sufre el catalizador y se comparó con el catalizador gastado, mediante el patrón de DRX de estos catalizadores, mostrados en la Figura N° 27.

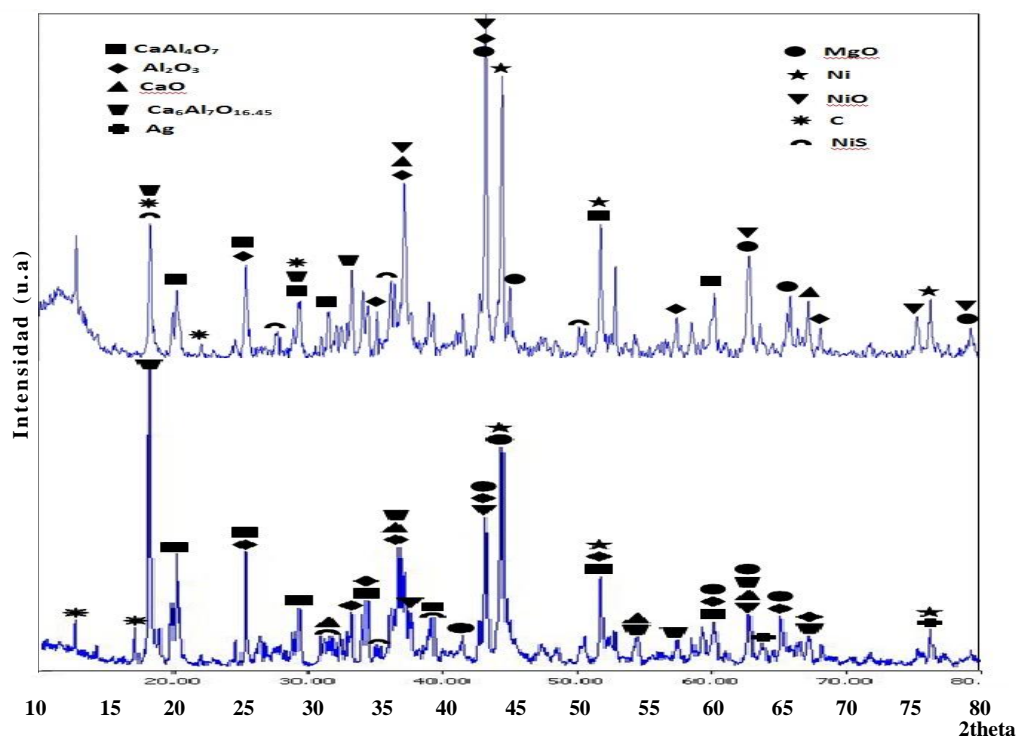


Figura N°. 27. Difractogramas del catalizador gastado G1 (arriba) y el catalizador regenerado por método 1 de lijado (abajo). Haz DRX: Cu-Ka (1.541874) Å.

Al observar la Figura N° 27 en ángulos por debajo de  $2\theta=20^\circ$  parece indicar que cuando se realizó la caracterización del catalizador regenerado, el equipo poseía menos ruido o en la superficie del catalizador gastado existía una porción de fase amorfa que cuando se hizo el lijado se eliminó. Por otro lado, se puede ver que a pesar de haber realizado la regeneración aún existen fases de coque y azufre quimisorbido al níquel en el difractograma del catalizador regenerado, lo que demuestra que con este método no se elimina el contaminante en su totalidad, pudo haber faltado un lijado más profundo, sin embargo, se observan muchos picos de menor intensidad en el catalizador regenerado con respecto al gastado, es decir, que posiblemente se eliminaron los cristales de mayor tamaño que predominaban en la capa externa (zona de mayor temperatura por gradiente térmico en la pastilla), por lo que se probablemente se recuperó parte del área superficial activa que se había perdido.

#### IV.2.1.3 Prueba catalítica.

A continuación se presenta en la Figura N° 28 la conversión del catalizador regenerado por el método 1 en granulado durante el tiempo de seguimiento, junto a los obtenidos por los catalizadores fresco y gastado (ambos en granulado), y en la Tabla N° 9 sus promedios de conversiones y relaciones molares H<sub>2</sub>/CO.

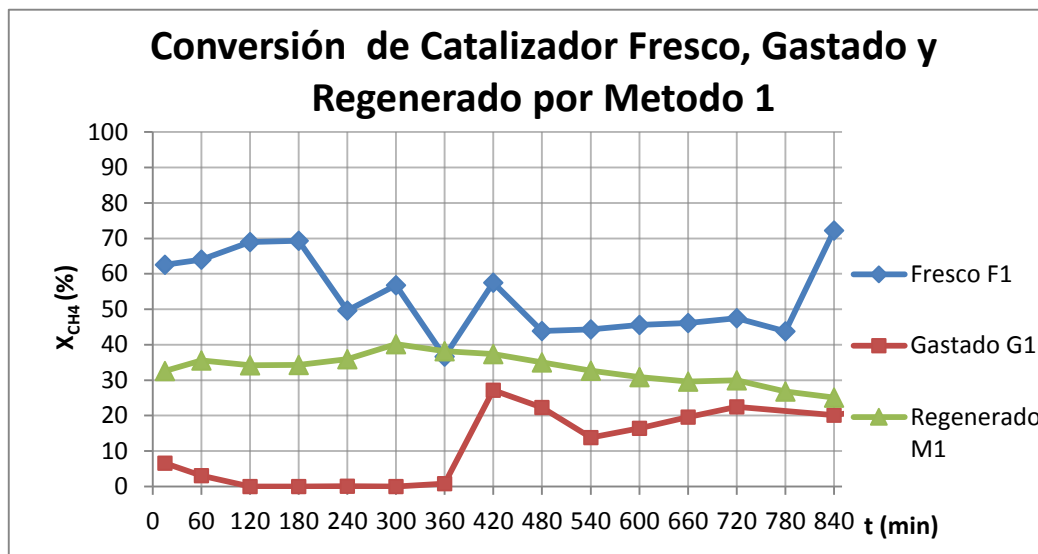


Figura N° 28. Conversión de los catalizadores en estado Fresco, Gastado y Regenerado por el método 1. Condiciones de Operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol y V=8000 h<sup>-1</sup>.

Tabla N° 9. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado por el método 1.

	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	Relación molar H <sub>2</sub> /CO	%A (%)
Catalizador fresco F1	55.48	6.66	100
Catalizador gastado G1	19.85	4.38	35.78
Catalizador regenerado por el método 1 (G1R1)	31.15	3.12	56.15

Al observar la Figura N° 28 y la Tabla N° 9 se confirma un aumento en la conversión del catalizador gastado tras su regeneración por el método 1 de lijado, lo que se traduce en una recuperación de la actividad, con una actividad relativa %A=56.15 que es superior a la calculada para el catalizador gastado sin regenerar (35.78%), lo que coincide con el análisis del difractograma del catalizador regenerado por este

método, en el que se determinó que probablemente se recuperó parte del área superficial activa que se había perdido durante su desactivación. Con este método no se alcanzó una recuperación de la actividad tan alta como la que reportan Hashemnejad y Parvari (2011) en las conclusiones de su trabajo de más de 80 % usando la regeneración in situ con vapor e hidrógeno a 700 °C, sin embargo para este método 1 de lijado no se requiere la utilización de hidrógeno y temperaturas altas, por lo que no se tendría que restar ese hidrógeno de la producción ni se necesitaría quemar más metano de la alimentación para generar calor adicional para la regeneración. Adicionalmente este catalizador regenerado parece no tener un tiempo de inducción (o uno muy corto) a diferencia del catalizador fresco y gastado, ya que la conversión se mantiene entre 20-40% desde los 15 min.

Por otro lado la relación molar H<sub>2</sub>/CO obtenida con el catalizador regenerado por el método 1 parece indicar que solo se lleva a cabo la siguiente reacción:



La relación molar H<sub>2</sub>/CO de esta ecuación anterior es 3, el cual es un valor equivalente al obtenido experimentalmente con el catalizador regenerado por el método de lijado de 3.12, que se muestra en la Tabla N° 9.

#### **IV.2.2 Método 2. Regeneración con ácido.**

##### IV.2.2.1 Descripción del método.

Los catalizadores gastados G1 fueron sumergidos en exceso de soluciones de ácido sulfúrico a 8 % y 80 % p/p de concentración, por 50 min a 80 °C, lo que eliminó la capa externa del catalizador como se muestra en la parte “a” y “b” de la Figura N° 29.

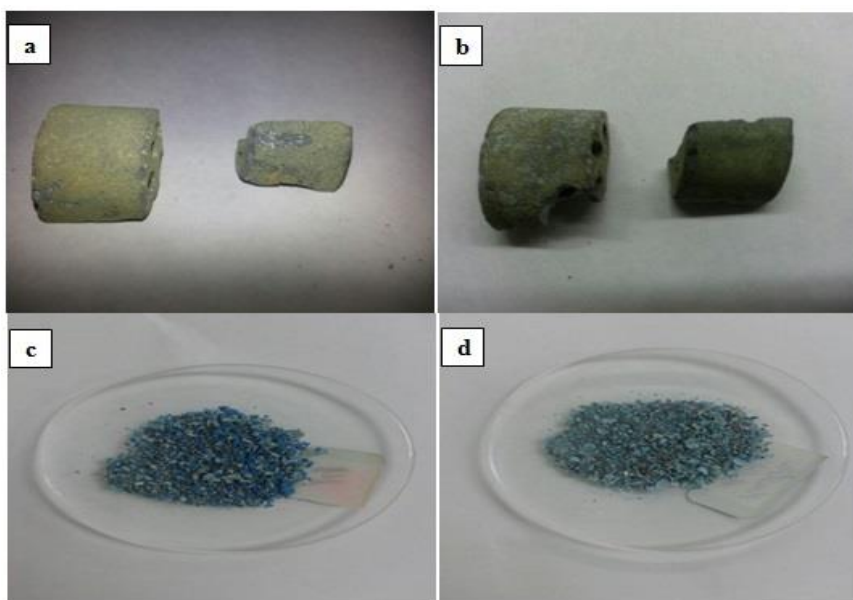


Figura N° 29. Catalizador gastado regenerado con ácido sulfúrico al 8 % p/p: a) Pastilla después de la regeneración y c) Granulado y mezclado con Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado; Catalizador regenerado con ácido sulfúrico 80 % p/p: b) Pastilla después de la regeneración y d) Granulado y mezclado con Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado.

En esta Figura N° 29, se puede ver la mezcla de sólidos que se tuvo que realizar entre el catalizador regenerado por ácido en granulado y el NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en el laboratorio por calcinación de la solución de acetato de níquel con nyacol, pues la impregnación no fue posible. Esta mezcla fue la que se utilizó para la caracterización catalítica.

#### IV.2.2.2 Caracterización fisicoquímica del catalizador regenerado.

Se realizó la caracterización de los catalizadores regenerados por el método 2 (ácido a 8 % y 80 %) a fin de estudiar los cambios en las fases de la superficie que sufre el catalizador y se comparó con el catalizador gastado. En las Figuras N° 30 y N° 31, se presentan los patrones de DRX del catalizador gastado G1 y del catalizador tratado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 % p/p.

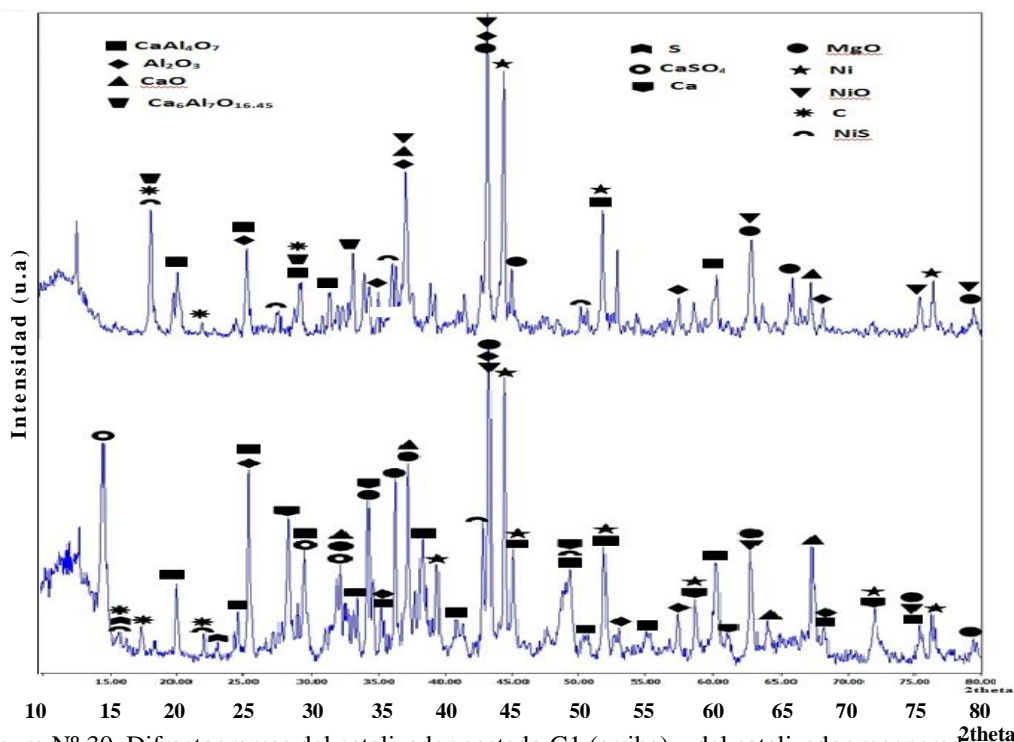


Figura N° 30. Difractogramas del catalizador gastado G1 (arriba) y del catalizador regenerado con ácido a 8 % p/p (abajo). Haz DRX: Cu-Ka (1.541874) Å.

Al examinar la Figura N° 30 encontramos que en el difractograma del catalizador regenerado aparece níquel en varios picos en los cuales durante el análisis del gastado no se habían detectado, probablemente estos sean pequeños cristales de níquel que se aglomeraron y crecieron mientras el ácido reaccionaba con otros cristales de níquel cercanos, pero que no fueron removidos. En las demás fases se observan también crecimiento de algunos cristales como el CaO y la alúmina, pero lo más destacado en esta figura fue la formación del sulfato de calcio sobre la superficie del catalizador como consecuencia del tratamiento con ácido sulfúrico, esto se observa en el pico de mayor intensidad del ángulo  $2\theta = 15^\circ$  y otros picos cercanos ( $29^\circ$  y  $32^\circ$ ). Por otra parte la presencia de azufre libre en la superficie del catalizador regenerado es un posible indicio de que se logró separar las moléculas de una porción de NiS de débil interacción con el soporte, ya que como se menciona en el trabajo de Poels et al. (1995), la adsorción de azufre en el níquel es más favorable que la formación de los sulfuros de níquel. Otra explicación sería que este azufre fuera un residuo de la síntesis del mismo.

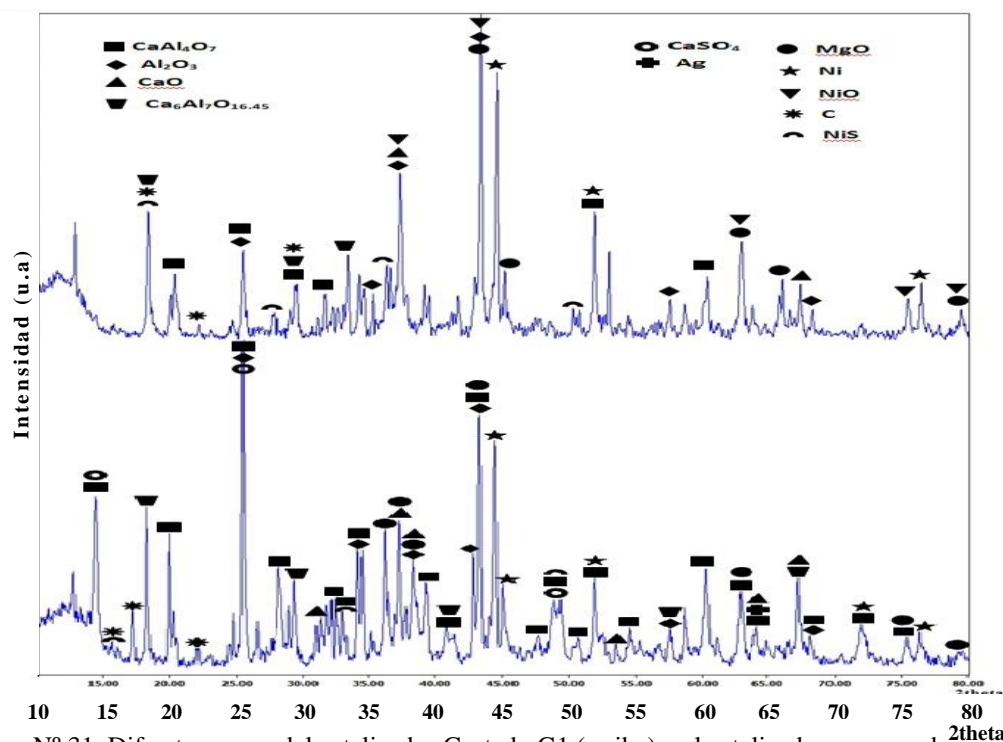


Figura N° 31. Difractogramas del catalizador Gastado G1 (arriba) y el catalizador regenerado con ácido a 80 % p/p (abajo). Haz DRX: Cu-Ka (1.541874) Å.

En la Figura N° 31 se observan resultados similares a los de la Figura N° 30 en cuanto a la formación de sulfato de calcio sobre la superficie, sin embargo, en este la presencia se hace más notable con el aumento en la intensidad del pico a  $2\theta = 25^\circ$ . Por otro lado se observa que al contrario de la imagen anterior que crecieron nuevos picos de níquel, en esta figura disminuyó la intensidad de los picos de níquel, no obstante desapareció completamente la presencia de óxido de níquel en este catalizador regenerado, lo cual es acorde a los resultados alcanzados por varios investigadores sobre la lixiviación de NiO con ácido sulfúrico, entre ellos Nazemi et al. (2011) explica que obtuvo una conversión cercana al 99 % para partículas gruesas (1-2.36 mm) en el que controla la etapa de reacción química para el proceso de lixiviación y además como el ácido está en exceso, la disolución del NiO y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ocurre al mismo tiempo.

#### IV.2.2.3 Prueba catalítica.

A continuación en la Figura N° 32 se puede apreciar la conversión obtenida con el catalizador regenerado con ácido sulfúrico al 8 % en peso durante el tiempo de seguimiento, junto a los obtenidos por los catalizadores fresco y gastado (ambos en granulado), y en la Tabla N° 10 sus promedios de conversiones y relaciones molares H<sub>2</sub>/CO.

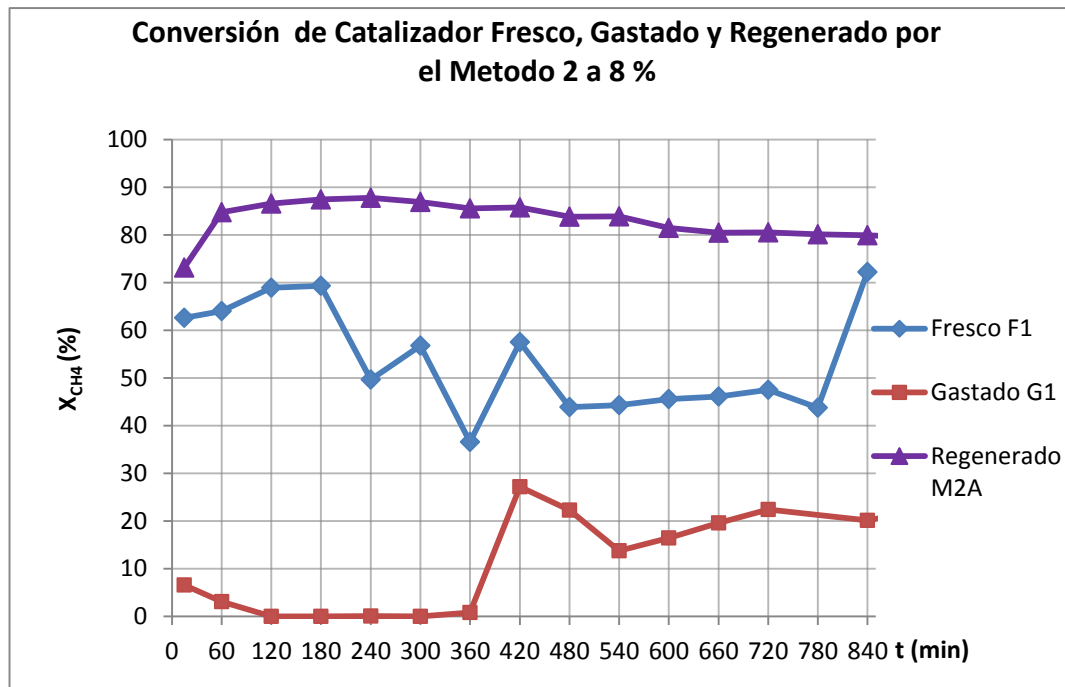


Figura N°. 32. Conversión de los catalizadores en estado Fresco, Gastado y Regenerado por el método 2 a concentración acida 8 % p/p. Condiciones de Operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol y  $v=8000 \text{ h}^{-1}$ .

Tabla N° 10. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado por el método 2 a concentración 8 % p/p de ácido.

	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	Relación molar H <sub>2</sub> /CO	%A (%)
Catalizador fresco F1	55.48	6.66	100
Catalizador gastado G1	19.85	4.38	35.78
Catalizador regenerado por el método 2 a 8% (G1R2A)	83.16	-	149.89

En la Figura N° 32 y la Tabla N° 10, se observa que la conversión del catalizador regenerado con ácido a 8% en peso es muy superior al obtenido con el catalizador gastado e incluso mayor que el fresco, dando como resultado una actividad relativa 49.89 % superior al catalizador de base (fresco granulado, %A=100%) lo que no es acorde a los resultados de la caracterización por DRX de este catalizador en el que se observó un posible crecimiento de los cristales de níquel, lo que generalmente significa una disminución del área superficial activa y por ende de la actividad; por lo tanto, este comportamiento de la conversión probablemente esté relacionado a la mezcla realizada con 1.4170 gramos del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en el laboratorio a partir de acetato de níquel (Apéndice A) bajo el procedimiento explicado en la metodología. El aspecto de la mezcla es el que se observó en la Figura N° 29c.

Posteriormente se realizó una espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) a la solución ácida luego de la regeneración, en la que se determinó una concentración de 907 ppm de Ni, equivalente a aproximadamente 3.8 mg de Ni removido de la pastilla. Esto quiere decir, que la diferencia de peso entre la pastilla antes y después de la regeneración con ácido no se debe únicamente a la remoción de níquel sino también de otros compuestos como el CaSO<sub>4</sub> encontrado en los DRX, por lo que la suposición de que solo se remueve níquel, para este caso esta errada. Posiblemente la alta conversión obtenida con este catalizador sea entonces consecuencia de la mayor cantidad de níquel que se le agregó al catalizador ( $\approx 0.70$  gr) en relación a la que realmente se removió.

Asimismo, se observa que el tiempo de inducción de este catalizador regenerado por ácido al 8 % es mucho menor (60 min) al de los catalizadores fresco y gastado.

Algo que se debe mencionar es que la columna del cromatógrafo Varian 3300 estaba obstruida, por consiguiente los tiempos de retención eran mayores a los obtenidos en otras experiencias y algunos picos aparecieron divididos lo que complicó la

identificación de los compuestos, principalmente el del CO, lo que imposibilitó la determinación de la relación H<sub>2</sub>/CO para el catalizador regenerado con ácido al 8 %.

Los resultados de la conversión del catalizador regenerado con ácido al 80 %, se muestran en la Figura N° 33.

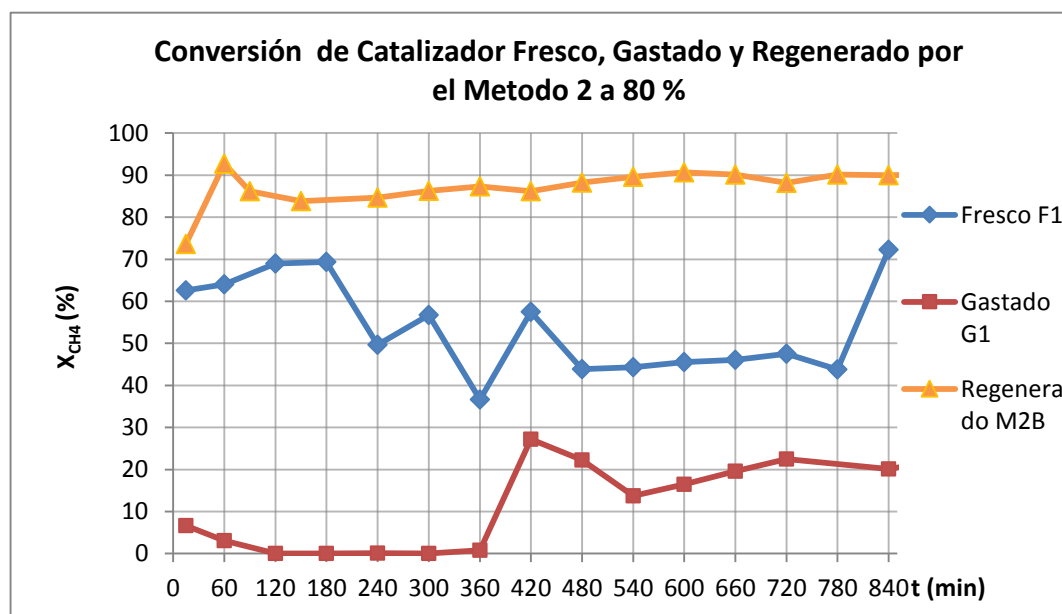


Figura N°. 33. Conversión de los catalizadores en estado Fresco, Gastado y Regenerado por el método 2 a concentración acida 80 % p/p. Condiciones de Operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol y  $v=8000 \text{ h}^{-1}$ .

Tabla N° 11. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado por el método 2 a concentración 80 % p/p de ácido.

	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	Relación molar H <sub>2</sub> /CO	%A (%)
Catalizador fresco F1	55.48	6.66	100
Catalizador gastado G1	19.85	4.38	35.78
Catalizador regenerado por el método 2 a 80% (G1R2B)	87.78	3.06	158.21

La Figura N° 33 y la Tabla N° 11 muestran que con el catalizador regenerado por el método 2 con ácido al 80 % en peso se obtuvieron resultados similares al que fue regenerado con ácido al 8 % p/p, es decir, que la conversión superó incluso a la obtenida con el catalizador fresco, un 58.21 % por encima del catalizador fresco

granulado en términos de actividad relativa, por lo que se intuye que de igual forma a lo comentado para la Figura N° 32, esto esté relacionado a la mezcla con 1.1169 gramos del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en el laboratorio a partir de acetato de níquel (Apéndice A), cuyo aspecto es el que se observó en la Figura N° 29d.

Al igual que para el catalizador regenerado con ácido 8 % p/p, posteriormente se le realizó un análisis por espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP) a la solución ácida luego de la regeneración, en la que se determinó una concentración de 3563 ppm de Ni, equivalente a aproximadamente 145.5 mg de Ni removido de la pastilla. Esto quiere decir, que la diferencia de peso entre la pastilla antes y después de la regeneración con ácido no se debe únicamente a la remoción de níquel sino también de otros compuestos como el CaSO<sub>4</sub> encontrado en los DRX, por lo que la suposición de que solo se remueve níquel, para este caso esta errada. De igual forma, posiblemente la alta conversión obtenida con este catalizador sea entonces consecuencia de la mayor cantidad de níquel que se le agregó al catalizador ( $\approx 0.85$  gr) en relación a la que realmente se removió.

Para este catalizador regenerado con ácido parece que solo se llevó a cabo la siguiente reacción:



La relación molar H<sub>2</sub>/CO de esta ecuación anterior es 3, el cual es un valor equivalente al obtenido experimentalmente con el catalizador regenerado por el método ácido (a 80 % de concentración) de 3.06, que se muestra en la Tabla N° 11.

Por otro lado, se observa que para este catalizador regenerado con ácido al 80 % el tiempo de inducción es de 90 min (1.5 horas), que es menor al tiempo de los catalizadores fresco y gastado. Este resultado es similar al obtenido para el catalizador regenerado con ácido al 8 %.

Cabe destacar que debido a la alteración de los resultados que conllevó la mezcla de estos catalizadores regenerados por el método 2 con el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en el laboratorio, en lugar de reimpregnar solo el níquel removido en la pastilla, este método debe ser replanteado para futuros experimentos de regeneración con ácido.

### **IV.2.3 Catalizador estructurado.**

#### IV.2.3.1 Descripción.

Previa construcción manual de las estructuras de acero inoxidable, tratamiento con ácido clorhídrico y preparación del slurry de catalizador, se impregnaron las estructuras con slurry por el método de wash-coating y se calcinaron. En la Figura N° 34 se puede apreciar cual es la apariencia de un estructurado sin recubrir y uno que fue impregnado con catalizador.



Figura N°. 34. Estructura de acero inoxidable impregnada de catalizador por wash-coating (der.) y sin impregnar (izq.).

#### IV.2.3.2 Prueba catalítica.

Se hizo el seguimiento de la reacción de reformado con el catalizador fresco estructurado y se comparó con los resultados obtenidos con el mismo catalizador fresco pero en granulado, en la Figura N° 35 se muestra esto.

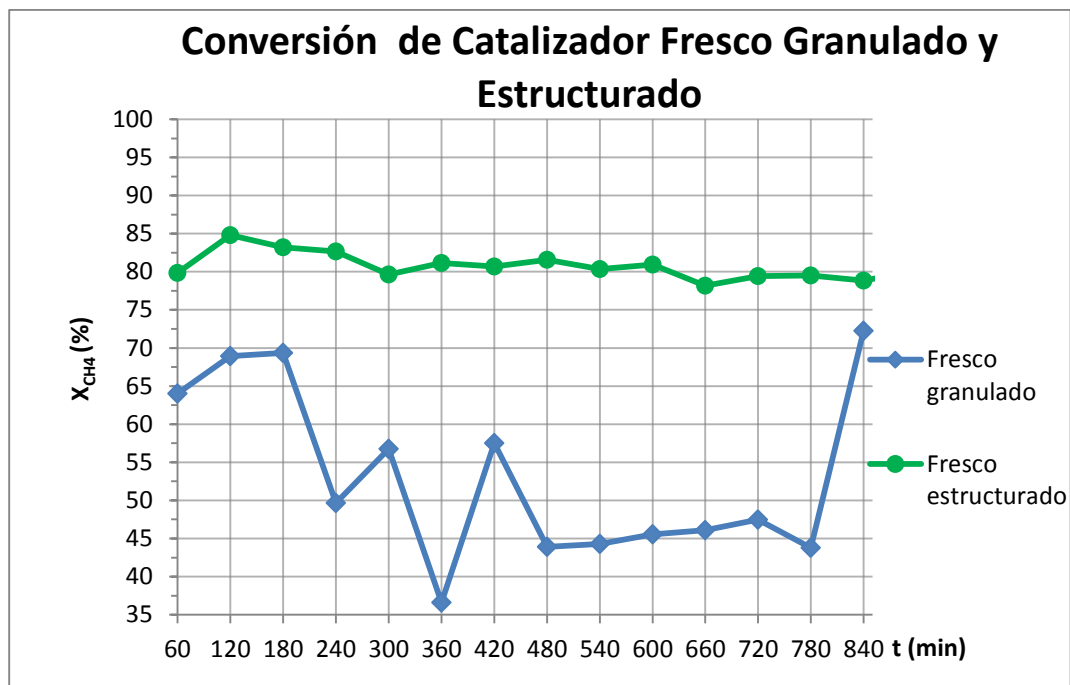


Figura N° 35. Conversión del catalizador fresco F1 en granulado y estructurado. Condiciones de Operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol.

Como se puede apreciar en la Figura N° 35, el tiempo de inducción del catalizador estructurado es 60 min (1 hora), es decir menor al del catalizador granulado que como mencionamos anteriormente es de 240 min (4 horas), lo que es análogo a lo reportado por García, A. (2011) en su trabajo, en el cual el catalizador de reformado en estructurado no requirió un tiempo de inducción. También se puede notar que la conversión obtenida a lo largo de la reacción es superior para el catalizador estructurado, esto se complementa con la conversión de metano promedio del catalizador fresco estructurado reportada en la Tabla N° 12, que es igualmente mayor al fresco granulado. Esto hace que la actividad relativa calculada para este catalizador sea 44.75 % superior al catalizador de base (fresco granulado, %A=100%).

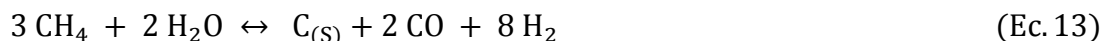
Tabla N° 12. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO del catalizador regenerado fresco en granulado y en estructurado.

	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	Relación molar H <sub>2</sub> /CO	%A (%)
Catalizador fresco F1	55.48	6.66	100
Catalizador fresco en estructurado F1E	80.31	3.77	144.75

Por otro lado la relación molar H<sub>2</sub>/CO de estos catalizadores da indicios de que probablemente para el catalizador fresco estructurado se haya llevado a cabo el set de reacciones siguientes:



Combinando las reacciones anteriores se obtiene la siguiente ecuación:



La relación molar H<sub>2</sub>/CO de esta ecuación anterior es 4, el cual es un valor cercano al obtenido experimentalmente con el catalizador fresco estructurado de 3.77, que se muestra en la Tabla N° 12. Además, al finalizar esta reacción se observó la presencia de coque y la destrucción de la estructura, lo que confirma que ocurre la reacción de descomposición de metano (Ec. 12). La destrucción de la estructura posiblemente se debe a una disminución de la resistencia mecánica de la estructura causada por la descalibración que tiene la mufla que se uso para calcinar (la temperatura real era mayor a la que se fijaba).

Como se mencionó en la metodología, además de regenerar el catalizador gastado G1, también se planteó considerar el efecto que tendría el impregnar este catalizador

regenerado sobre estructuras de acero inoxidable y a fin de comparar los tres estados del catalizador (fresco, gastado y regenerado) también se soportaron en estructurados los catalizadores frescos F1 y gastados G1.

Se realizaron experiencias con el catalizador regenerado por el método 1 en estructurado y se comparó con el obtenido con el mismo catalizador regenerado pero en granulado a fin de verificar qué efecto adicional proporciona estructurar este tipo de catalizadores, esto se evidencia en la Figura N° 36 a continuación.

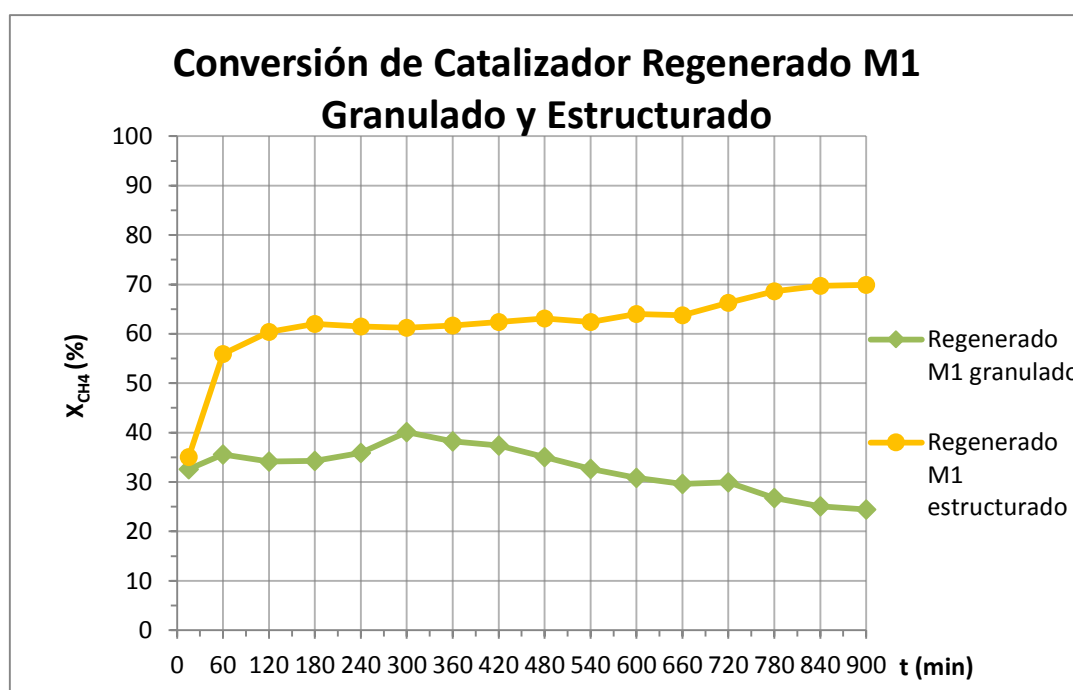


Figura N°. 36. Conversión del catalizador regenerado por el método 1 en granulado y estructurado. Condiciones de Operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol.

Para la comparación de la actividad del catalizador regenerado por el método 1 en granulado y estructurado que se muestra en la Figura N° 36, se presentó que el tiempo de inducción del catalizador estructurado es mayor al del granulado, lo que es opuesto al resultado obtenido para el catalizador gastado e investigaciones de otros autores. Al observar esta figura y la Tabla N° 13 se puede apreciar que la conversión del catalizador estructurado es mayor que la del catalizador granulado, esto podría ser por diferentes factores, principalmente el aumento del área superficial y la mejora en la

transferencia de calor que proporciona el soporte metálico, este también podría estar favoreciendo la reacción como concluye Olejnik (2010) en su trabajo donde reporta conversiones por encima del 70 % y una relación molar H<sub>2</sub>/CO mayor a 3.

Tabla N° 13. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO del catalizador regenerado por el método 1 en granulado y en estructurado.

	<b>X<sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)</b>	<b>Relación molar H<sub>2</sub>/CO</b>	<b>%A (%)</b>
Catalizador regenerado por el método 1 (G1R1)	31.15	3.12	56.15
Catalizador regenerado por el método 1 en estructurado G1R1E	63.68	6.49	114.78

Con respecto a la relación molar H<sub>2</sub>/CO de estos catalizadores se percibe que probablemente para el catalizador regenerado estructurado posiblemente se dieron el set de ecuaciones siguiente:



Combinando las reacciones anteriores se obtiene la siguiente ecuación.



Sin embargo, otro parámetro que durante las experiencias no fue tomado en cuenta es que aunque se impregnó las estructuras con aproximadamente 1 gr de catalizador para mantener la velocidad espacial másica (para reacciones en granulado se utilizó aprox. 1 gr de catalizador granulado de diámetro 0.5-1 mm) no se tomó en cuenta el volumen que ocupan las dos estructuras que se necesitan para una reacción con estructurados (ocupan una altura de aprox. 1 cm del reactor), por lo que se disminuyó la velocidad espacial volumétrica ya que el volumen que ocupa el catalizador granulado es mucho menor (1 mm de altura del reactor aprox.), esto hace que el tiempo de contacto sea mayor para el estructurado. Todo lo mencionado imposibilita

la correcta comparación entre el catalizador en granulado y en estructurado para este trabajo.

Solo se pueden comparar entre sí los catalizadores que fueron estructurados debido al error experimental asociado a la velocidad espacial volumétrica, por lo tanto, en la siguiente Figura N° 37 se comparan los catalizadores estructurados en estado fresco, gastado y regenerado por el método 1.

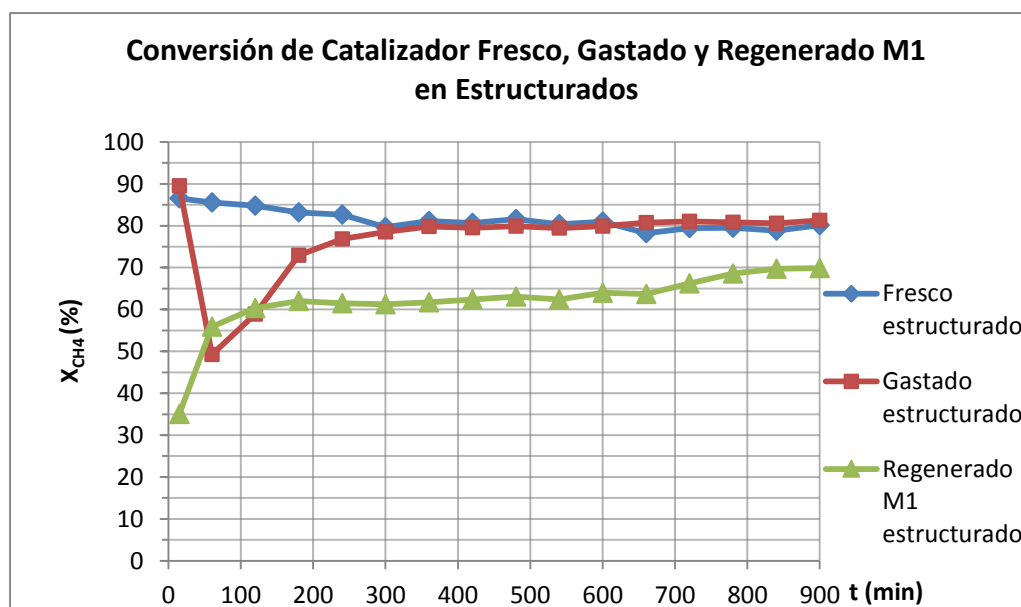


Figura N°. 37. Conversión de los catalizadores estructurados Fresco F1, Gastado G1 y Regenerado por el método 1. Condiciones de Operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol.

En la Figura N° 37 se puede ver que para el catalizador gastado estructurado finalizó el tiempo de inducción cerca del minuto 180 (3 horas), a diferencia de los otros catalizadores estructurados cuyo tiempo es menor a 1 hora, esto podría ser consecuencia de la desactivación. Por otro lado, en la Tabla N° 14, se observa una mejora en la conversión del catalizador regenerado estructurado con respecto al fresco granulado y esto se evidencia en la actividad relativa de %A=114.78 %, la cual es superior a la obtenida para el catalizador regenerado en granulado (%A=56.15).

Algo que destaca en la Figura N° 37 y la Tabla N° 14, es la conversión del catalizador gastado en estructurado que alcanza un valor muy cercano al catalizador estructurado

fresco, esto podría estar relacionado a la reducción de la posible espinela de níquel que se encontró en el TPR, debido a que al estructurar se disminuyen los gradientes de temperatura en el catalizador dentro del reactor, logrando alcanzar la temperatura necesaria para su reducción y así producir una alta conversión de metano.

Tabla N° 14. Promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores estructurados en estado fresco, gastado y regenerado por el método 1.

	<b>X<sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)</b>	<b>Relación molar H<sub>2</sub>/CO</b>	<b>%A (%)</b>
Catalizador fresco estructurado F1E	80.31	3.77	144.75
Catalizador gastado estructurado G1E	80.03	5.65	144.25
Catalizador regenerado por el método 1 en estructurado G1R1E	63.68	6.49	114.78

La relación molar H<sub>2</sub>/CO de esta ecuación anterior es 7, el cual es un valor similar al obtenido experimentalmente con el catalizador regenerado estructurado de 6.49, como se muestra en la Tabla N° 14.

Mientras que para el catalizador gastado estructurado posiblemente se haya dado el set de reacciones siguiente:



Combinando las reacciones anteriores se obtiene la siguiente ecuación:



La relación molar H<sub>2</sub>/CO de esta ecuación anterior es 5, el cual es un valor análogo al obtenido experimentalmente con el catalizador gastado estructurado de 5.65, como se muestra en la Tabla N° 14. Además, debido a la falta de actividad que tienen generalmente los catalizadores desactivados se favorecen las reacciones de formación

de coque como la de descomposición de metano (Ec. 11), como se observa en el posible set.

### IV.3 RESUMEN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS.

Finalmente se realizó un resumen donde se indican todos los promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores estudiados en este trabajo, esto se observa en la siguiente Tabla N° 15.

Tabla N° 15. Resumen de los promedios de conversión y relación molar H<sub>2</sub>/CO de los catalizadores en estado fresco, gastado y regenerado, en granulado y estructurado.

	Catalizador	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	Actividad Relativa (%)*	Relación molar H <sub>2</sub> /CO	Tiempo de inducción (h)
<b>Granulado</b>	<b>Fresco F1</b>	55.48	100	6.66	4
	<b>Gastado G1</b>	19.85	35.78	4.38	7
	<b>Regenerado por método 1 (G1R1)</b>	31.15	56.15	3.12	0
	<b>Regenerado por método 2 al 8% (G1R2A)</b>	83.16	149.89	0.91	1
	<b>Regenerado por método 2 al 80% (G1R2B)</b>	87.78	158.21	3.06	1.5
<b>Estructurado</b>	<b>Fresco F1E</b>	80.31	144.75	3.77	1
	<b>Gastado G1E</b>	80.03	144.25	5.65	3
	<b>Regenerado por método 1 (G1R1E)</b>	63.68	114.78	6.49	1

\* Respecto al catalizador fresco granulado para todos los catalizadores.

En la Tabla N° 15 se sintetiza el resultado de todas las caracterizaciones catalíticas que se realizaron en este trabajo para los catalizadores frescos, gastados y regenerados. Es importante destacar algunos aspectos de estas pruebas catalíticas, entre ellos están que para el catalizador gastado se obtuvo una conversión promedio de 19.85 %, que equivale a una actividad relativa de 35.78 % causada por una posible mezcla de factores desactivantes determinados en la caracterización fisicoquímica, como el envenenamiento del níquel por azufre y la coquificación. Al regenerar el

catalizador gastado con el método 1 de lijado de la capa externa del catalizador se obtuvo una conversión de 31.15 % equivalente a una actividad relativa de 56.15 %, es decir, que se recuperó parte de la actividad, lo que confirma que la capa externa es la que se desactiva y posiblemente si se hace un lijado más profundo se obtengan mejores resultados. Para los catalizadores regenerados por el método 2 con ácido a 8 % p/p y 80 % p/p, se obtuvieron conversiones mayores a 80 %, pero este método quedó descartado debido a que la mezcla de catalizador sintetizado en el laboratorio a partir de acetato de níquel y nyacol, poseía una mayor cantidad de níquel que la que realmente se removió según el análisis ICP de la solución ácida residual de la regeneración. Con respecto a los catalizadores estructurados, si se compararon entre sí dan resultados positivos con respecto a los granulados debido al aumento en el área expuesta que es aproximadamente  $89 \text{ cm}^2/\text{gr}$  para el estructurado mientras que para el granulado es casi un cuarto de eso (aprox.  $23 \text{ cm}^2/\text{gr}$ ) (ver Apéndice D), otro factor que podría estar influyendo es la transferencia de calor, pues el gradiente de temperaturas en las estructuras es pequeño. Esto aumenta la factibilidad de la regeneración de catalizadores por el método 1, pues el catalizador regenerado por el método 1 en estructurado logró alcanzar una conversión de 63.08 % equivalente a una actividad relativa de 114.78 % con respecto al catalizador fresco granulado. Por último se debe mencionar que con el catalizador gastado estructurado se logró una conversión similar a la del catalizador fresco estructurado, probablemente por la disminución del gradiente térmico del catalizador dentro del reactor que le proporciona el estructurado metálico, lo que provocó la posible reducción de las espinelas encontradas en el TPR.

#### **IV.3.1 Selección de la metodología para la regeneración de los catalizadores.**

Basado en las premisas de recuperar la actividad del catalizador gastado y obtener relaciones molares similares o mayores a la del fresco en granulado, se recomienda utilizar el método de regeneración por lijado mecánico de la capa externa del catalizador (método 1) para regenerar el catalizador gastado, combinado con el

estructurado de este mismo bajo el siguiente esquema industrial mostrado en la Figura N° 38.

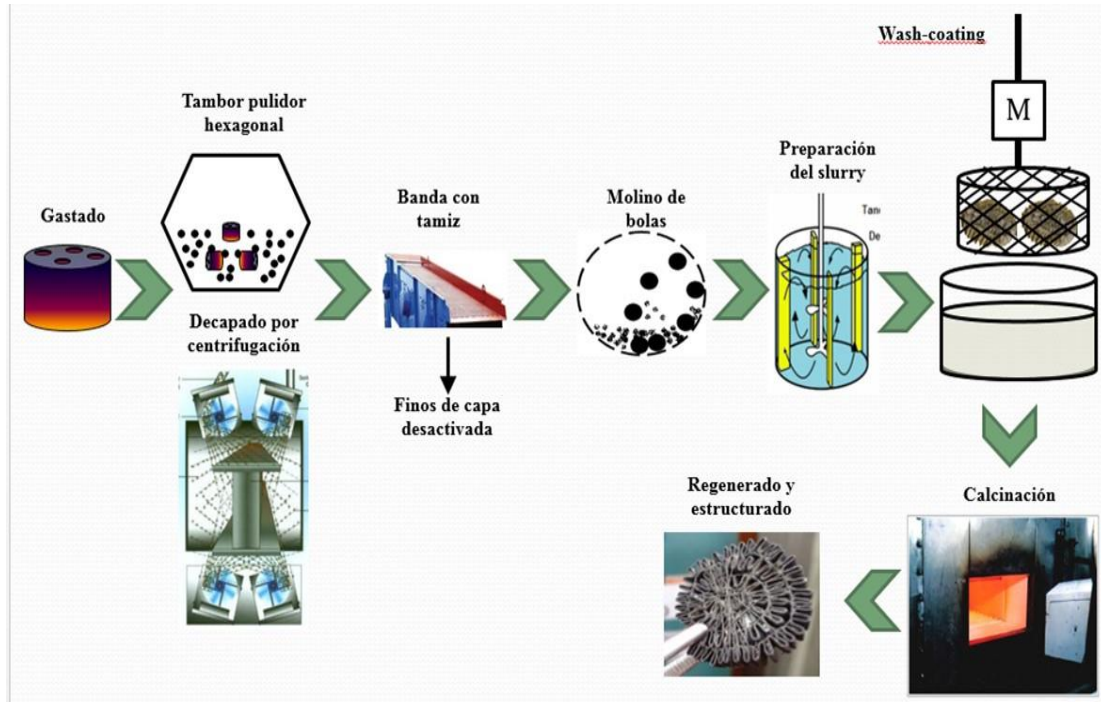


Figura N°. 38. Esquema industrial de regeneración de catalizadores gastados propuesto.

El esquema de proceso mostrado en la Figura N° 38, inicia removiendo la capa externa del catalizador gastado con un tambor pulidor hexagonal lleno de carborundo o con un decapado por centrifugación de granallas, después pasa a través de una banda transportadora que tiene integrada un tamiz por donde se separan los finos de capa desactivada que fueron removidos. Se introducen los catalizadores regenerados por eliminación de la capa externa en un molino de bolas para reducir su diámetro a  $< 90$  mm, con este se prepara el slurry de catalizador en un tanque agitado bajo el procedimiento seguido por Olejnik (2010). Seguidamente, se introduce el slurry en un tanque donde se realiza el método de impregnación por wash-coating con una especie de jaula de aberturas grandes llena de las estructuras metálicas previa elaboración y tratamiento ácido de estas (HCl 1M por 24 horas), que sube y baja dos veces por lote a una velocidad de 1.5 cm/min. Finalmente, las estructuras impregnadas pasan a un

horno donde se calcinan a 500 °C por 4 horas y se obtiene 1 catalizador regenerado y estructurado listo para su reinsertión al proceso de reformado.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### V.1 CONCLUSIONES

- ❖ Algunos de los problemas más comunes que enfrenta un catalizador durante el arranque, parada y operación del reformador son el envenenamiento por azufre, la formación de coque, la sinterización del níquel, la formación de espinelas y una distribución de flujo deficiente.
- ❖ La desactivación del catalizador gastado G1 probablemente se deba a una mezcla de factores como el envenenamiento del níquel por azufre y la coquificación.
- ❖ En la caracterización fisicoquímica se encontraron las fases: alúmina, óxido de níquel, níquel reducido, óxido de calcio, óxido de magnesio, aluminato de magnesio, coque, sulfuro de níquel y la posible presencia de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .
- ❖ Se recuperó la actividad del catalizador gastado G1 en un 56.15 % luego de la regeneración por el método 1 de lijado, aunque la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  de este catalizador fue de 3, mientras que para el fresco es 7.
- ❖ La conversión de los catalizadores regenerados por el método 2 con ácido sulfúrico al 8 % p/p y 80 % p/p fue superior a la del catalizador fresco, aunque las relaciones molares  $\text{H}_2/\text{CO}$  de estos no fueron superiores a 3.
- ❖ El estructurar los catalizadores mejoró la conversión de los catalizadores, logrando que la actividad del catalizador regenerado por el método 1 fue de un 114.78 %, es decir, superior al catalizador fresco granulado.
- ❖ El tiempo de inducción de los catalizadores estructurados es menor al de los catalizadores granulados y la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}$  mayor a 3.

- ❖ No son comparables los resultados obtenidos con los catalizadores estructurados y los catalizadores granulados debido que la velocidad espacial volumétrica utilizada es diferente.
- ❖ Los resultados obtenidos con el catalizador regenerado por el método 2 con ácido están alterados por la mezcla de estos con el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en el laboratorio, debido a que la reimpregnación del níquel removido en la pastilla no se logró.
- ❖ La metodología que más se adecua a las condiciones del proceso es la regeneración por el método 1 de lijado seguido de un proceso de estructurado.

## V.2 RECOMENDACIONES

- ❖ Cambiar el saturador de la planta de reformado escala banco de evaluación de catalizadores del laboratorio de valorización de gas natural y corrientes de refinería por una caldera que proporcione un flujo estable de vapor a fin de controlar mejor la relación vapor/carbono.
- ❖ Repetir los experimentos con una cantidad de catalizador granulado que ocupe un volumen similar al de los estructurados a fin de alcanzar una velocidad espacial volumétrica igual o colocar estructuras de acero inoxidable sin recubrir dentro del reactor (encima del catalizador granulado), de esta manera se tendría una velocidad espacial volumétrica y másica igual, a fin de comparar estos resultados con los catalizadores recubiertos de catalizador.
- ❖ Se debe investigar otro método de reimpregnación para los catalizadores regenerados con ácido para futuros experimentos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, M., Osborne, S. (2013). *Key lesson to optimize ammonia plant performance*. Nitrogen+Syngas. Recuperado el 13 de octubre de 2014, de [http://www.catalysts.clariant.com/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/N+S%20Opt%20Ammonia%20Jan13.pdf/\\$FILE/N+S%20Opt%20Ammonia%20Jan13.pdf](http://www.catalysts.clariant.com/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/N+S%20Opt%20Ammonia%20Jan13.pdf/$FILE/N+S%20Opt%20Ammonia%20Jan13.pdf).
- AL-Dhfeery, A., Jassem, A. (2012). Modeling and simulation of an industrial secondary reformer reactor in the fertilizer plants. *International Journal of Industrial Chemistry*. 3:14, 1-8.
- Al-Mansi, N., Abdel Monem N. (2002). Recovery of nickel oxide from spent catalyst. *Waste Management*. 22, 85–90.
- Al-Sheeha, H., Marafi, M., Stanislaus, A. (2008). Reclamation of alumina as boehmite from an alumina-supported spent catalyst. *Int. J. Miner. Process.* 88, 59–64.
- Avery, H. (1976). *Cinética Química Básica y Mecanismo de Reacción*. EE.UU.:Mc Graw Hill.
- Bartholomew, C. (1982). Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 24, 67-112.
- Bartholomew, C. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*. 212, 17–60.
- Damyanova, S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Fierro, J. (2012). Ni-based catalysts for reforming of methane with CO<sub>2</sub>. *International journal of hydrogen energy*. 37, 15966-5975.
- De Sousa, D., Pisani, O. (2010). *Modelado, simulación y control de una Unidad de Reformado Catalítica con Vapor empleada para la obtención de Gas de Síntesis*. Tesis de pregrado, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

Dimitrijewits, M., Arciprete, C., Becerra, A., Castro-Luna, A. (2001). *Reformado de metano con CO<sub>2</sub> sobre catalizadores de níquel: efectos de la técnica de preparación*. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 46(1), 65-75. Recuperado el 03 de octubre de 2014, de [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-16442001000100011&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16442001000100011&lng=es&tlng=es). 10.4067/S0366-16442001000100011.

Dos Santos, K., Barros, A., Pereira, M. (2005). Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Hidrogenação de Estireno. En K. Dos Santos (Ed.), *13<sup>th</sup> Congresso Brasileiro de Catalise. 3rd Congresso de Catalise do Mercosul* (pp. 1-3). Foz do Iguaçu, Parana, Brasil.

García, A. (2005). *Reformación combinada de metano sobre catalizadores perovskíticos microestructurados*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Venezuela.

García, A. (2009). *Sistemas de reacciones de reformado de metano sobre catalizadores a base de óxidos tipo Perovskitas soportados en estructuras metálicas*. Trabajo de Grado Maestría. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Venezuela.

García, A., Garcia, L., Goldwasser, M., Lopez, C. (2011). *Estructura metálica de catalizadores basados en perovskita La<sub>1-y</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> en metano reformado con CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>*. Avances en ciencias e ingeniería. 2 (2), 25–36.

García, L. (2008). Informe Proyecto CDCH UCV, N° 08-00-6607-2006, Estudio de la producción de hidrógeno a partir de la reformación autotérmica de metano, utilizando catalizadores estructurados.

Hashemnejad, S., Parvari, M. (2011). Deactivation and Regeneration of Nickel-Based Catalysts for Steam-Methane Reforming. *Chinese Journal of Catalysis*. 32, 273–279.

Hawkins, G. (s.f.). Avoiding syngas catalyst mal-operation. GBH Enterprises Ltd. Recuperado el 13 de octubre del 2014, de <http://www.gbhenterprises.com/avoid%20syn%20gas%20catalyst%20mal-operation%20wsv.pdf>.

Idris, J., Musa, M., Yin, C., Ku Hamid, K. H. (2010). Recovery of nickel from spent catalyst from palm oil hydrogenation process using acidic solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 16, 251–255.

Levenspiel, O. (1990). *Ingeniería de las reacciones químicas (2da Ed.)*. España: Editorial Reverté, S.A.

Maina, S., de Miguel, S., Scelza, O., Jablonski, E. (2009). Estudio de Catalizadores de Rutenio para la obtención de Gas de Síntesis a partir del Reformado Seco de Metano. *Información Tecnológica*. 20 (6), 21-28.

Marafi, M., Stanislaus, A. (2003). Options and processes for spent catalyst handling and utilization. *Journal of Hazardous Materials*. B101, 123–132.

Metor S.A. (2008). Descripción del Proceso de Producción de Metanol. Volumen 4. Sección 200: Reformación. Proyecto LOCTI, Ambiente de Simulación y Entrenamiento de Planta (ASEP).

Morlanés, N. (2007). *Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua*. ResearchGate. Recuperado el 20 de septiembre del 2014, de [http://www.researchgate.net/publication/50837489\\_Obtencion\\_de\\_hidrgeno\\_mediante\\_reformado\\_catalitico\\_de\\_nafta\\_con\\_vapor\\_de\\_agua](http://www.researchgate.net/publication/50837489_Obtencion_de_hidrgeno_mediante_reformado_catalitico_de_nafta_con_vapor_de_agua).

Nazemi, M., Rashchi, F., Mostoufi, N. (2011). A new approach for identifying the rate controlling step applied to the leaching of nickel from spent catalyst. *International Journal of Mineral Processing*. 100, 21–26.

Ojeda, I. (2008). *Estudio de la producción de Hidrógeno a partir de la reformación auto térmica de metano utilizando catalizadores estructurados*. Trabajo Especial de

Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Venezuela.

Olejnik, R. (2010). *Estudio del reformado autotérmico de metano empleando catalizadores estructurados Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la producción de gas de síntesis*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Venezuela.

Oliveira, E., Grande, C., Rodrigues, A. (2010). Methane steam reforming in large pore catalyst. *Chemical Engineering Science*. 65, 1539–1550.

Oza, R., Patel, S. (2012). Recovery of Nickel from Spent Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts using Acid Leaching, Chelation and Ultrasonication. *Research Journal of Recent Sciences*. 01, 434-443.

Poels, E., van Beek, W., den Hoed, W., Visser, C. (1995). Deactivation of fixed-bed nickel hydrogenation catalysts by sulfur. *Fuel*. 74 (12), 1800-1805.

Rase, H. (1977). *Chemical Reactor Design for Process Plants, Vol. 1: Principles and Techniques*. New York: Wiley.

Richter, P., Markowsky, P., Kruopys, P. (2010). *Estados unidos. US 20100175775 A1*.

Rosal, R. (s.f.). Planta de reformado de gas natural. Recuperado el 28 de septiembre del 2014, de [http://www2.uah.es/rosal/virtual/imagenes/\(4\)%20GasReformerUnit.jpg](http://www2.uah.es/rosal/virtual/imagenes/(4)%20GasReformerUnit.jpg).

Ryu, J., Lee, K., La, H., Kim, H., Yang, J., Jung, H. (2007). Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. *Journal of Power Sources*. 171(2), 499-505.

Seguineau, J. (2008). *About Gas Valorisation Routes*. En J. Seguineau (Ed.), *EFI Gas to Market & Energy Conversion Forum. Global Gas Flaring Reduction* (pp. 1-19). Amsterdam, Holanda.

Sheik, A., Ghosh, M., Sanjay, K., Subbaiah, T., Mishra, B. (2013). Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid médium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44, 34–39.

Sosa, M., Silveira, J., Fushimi, A. (2003). Reformado a vapor de gas natural para la obtención de hidrógeno - análisis exergético.

Souza, M., Schmal, M. (s.f.). *Supported nickel catalysts for steam reforming of methane*. ResearchGate. Recuperado el 01 de Octubre del 2014, de [http://www.researchgate.net/publication/237539597\\_SUPPORTED\\_NICKEL\\_CATALYSTS\\_FOR\\_STEAM\\_REFORMING\\_OF\\_METHANE](http://www.researchgate.net/publication/237539597_SUPPORTED_NICKEL_CATALYSTS_FOR_STEAM_REFORMING_OF_METHANE).

Yu, W., Ohmori, T., Kataoka, S., Yamamoto, T., Endo A., Nakaiwa, M., et al (2007). A comparative simulation study of methane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor using nitrogen and steam as sweep gases. *International journal of hydrogen energy*. 33, 685–692.

## APÉNDICE

### **APENDICE A. Cálculo de la cantidad de níquel que se debe reimpregnar al catalizar tratado con ácido sulfúrico al 8 % y 80% en peso.**

Primeramente se procedió a dividir en dos partes la pastilla del catalizador gastado G1 y se pesaron, dando resultados de 3.5730 gr para la primera mitad y 3.0456 gr para la segunda. Luego se prepararon las soluciones de ácido sulfúrico a 8% y 80% a partir de una solución madre de 95-97 % p/p.

*Procedimiento de regeneración con ácido sulfúrico:*

-Se hizo el montaje de una plancha de calentamiento con un beaker de 150 mL encima y un termómetro dentro de este.

-Se agregó la solución de ácido sulfúrico al 8 % preparada de tal forma que se cumpliera una relación sol/liq=1/12 (donde sol, es la masa de catalizador y liq, la masa de la solución ácida).

-Se sumergió la primera mitad de catalizador y se aumentó la temperatura hasta 80 °C.

-Se agitó a baja velocidad, evitando que la pastilla de agitación golpeará el catalizador.

-Después de 50 minutos se retiró el catalizador de la solución y se lavó con agua destilada.

-Se repitió todo el procedimiento para la segunda mitad en la solución de ácido al 80%.

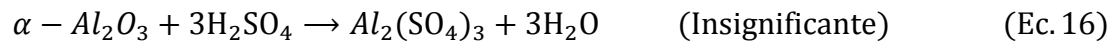
*Procedimiento post-regeneración ácida:*

Previo lavado, se secaron los catalizadores regenerados con ácido en la mufla a 200 °C, por 30 minutos y se dejaron enfriar para luego pesarlos, dando como resultado una masa de:

G1R2A=2.7282 gr (mitad #1 sumergida en ácido al 8% en peso)

G1R2B=2.3403 gr (mitad #2 sumergida en ácido al 80% en peso)

La cantidad de catalizador removida se considera que solo es óxido de níquel bajo la reacción de la Ec. 6, ya que la alúmina es muy estable frente a los ácidos debido a que es calcinada a temperaturas por encima de los 1000 °C lo que hace la conversión de la reacción de alúmina con ácido (Ec. 16) insignificante.

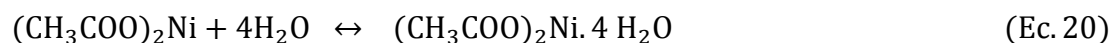


La cantidad de NiO removido se calcula por una simple resta:

NiO removido de G1R2A= 3.5730 gr -2.7282 gr= 0.8448 gr

NiO removido de G1R2B= 3.0456 gr -2.3403 gr= 0.7053 gr

-Como la superficie externa pierde NiO solo queda alúmina y entonces se debe reimpregnar esta superficie, se hizo a partir de acetato de níquel bajo la relación establecida entre las ecuaciones siguientes:



Si se establecen relaciones estequiométricas se tiene que

$$\frac{2 \text{ mol de NiO}}{2 \text{ mol de Ni}} * \frac{1 \text{ mol de Ni}}{1 \text{ mol de Ni}^{+2}} * \frac{1 \text{ mol de Ni}^{+2}}{1 \text{ mol de (CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni}} * \frac{1 \text{ mol de (CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni}}{1 \text{ mol (CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}$$

Quedando la relación

$$1 \text{ mol de NiO} = 1 \text{ mol de (CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \quad (\text{Ec. 21})$$

Y como

$$\text{Mol} = \frac{m}{\text{PM}} \quad (\text{Ec. 22})$$

Al insertar la Ec. 22 en la Ec. 21 y despejar la masa de acetato tetrahidratado se obtiene

$$m_{(\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{NiO}} * \text{PM}_{(\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}}{\text{PM}_{\text{NiO}}} \quad (\text{Ec. 23})$$

Donde:

$m_{(\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}$ : masa de acetato de níquel tetrahidratado que se requirió (gr).

$m_{\text{NiO}}$ : masa de oxido de níquel que se reimpregnó (gr).

$\text{PM}_{(\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}}$  : Peso molecular del acetato de níquel  $(248.86 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})$ .

$\text{PM}_{\text{NiO}}$ : Peso molecular del oxido de níquel  $(74.69 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})$ .

Usando la Ec. 23 se tiene

Para G1R2A:

$$m_{(\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}} = \frac{0.8448 \text{ gr} * 248.86 \text{ gr/mol}}{74.69 \text{ gr/mol}} = 2.8148 \text{ gr}$$

Para G1R2B:

$$m_{(\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Ni} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}} = \frac{0.7053 \text{ gr} * 248.86 \text{ gr/mol}}{74.69 \text{ gr/mol}} = 2.3500 \text{ gr}$$

Se agregó una pequeña cantidad de agua destilada y 2.8 mL de nyacol a la cantidad de acetato de níquel pesado para reimpregnar sobre las pastillas que se les removi6 la superficie pero se obtiene poca adherencia, por lo que se decidi6 hacer una mezcla de s6lidos en lugar de reimpregnar.

-Para la mezcla de s6lidos primero se debi6 sintetizar Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de la soluci6n de acetato de níquel con nyacol (al6mina coloidal) como se mencion6 anteriormente, para ello se calcin6 esta soluci6n a 700 °C por 2 horas en la mufla con una rampa de calentamiento de 7 °C/min, a esta temperatura la parte org6nica del acetato se descompone dejando el níquel sobre la al6mina del nyacol.

-El catalizados regenerado con 6cido a 8% y a 80% en peso se tritura a un tama6o de grano de 0.5-1 mm, en este proceso se obtuvo un 50.33% del catalizador G1R2A al tama6o deseado y 47.52% del G1R2B. Con estos porcentajes se calcul6 la cantidad de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizada que realmente se debe mezclar pues el anterior era para toda la masa de catalizador.

Masa de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se debe agregar realmente al G1R2A:

$$m_{Ni/Al_2O_3} = 2.8154 \text{ gr} * 50.33 \% = 1.4170 \text{ gr}$$

Masa de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se debe agregar realmente al G1R2B:

$$m_{Ni/Al_2O_3} = 2.3500 \text{ gr} * 47.52 \% = 1.1169 \text{ gr}$$

Entonces finalmente se mezcl6 este Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado con los catalizadores tratados con el 6cido a 8 % y 80 % en peso respectivamente.

**Apéndice B. Respuesta del barrido sobre el catalizador fresco y gastado por microscopia electrónica de barrido.**

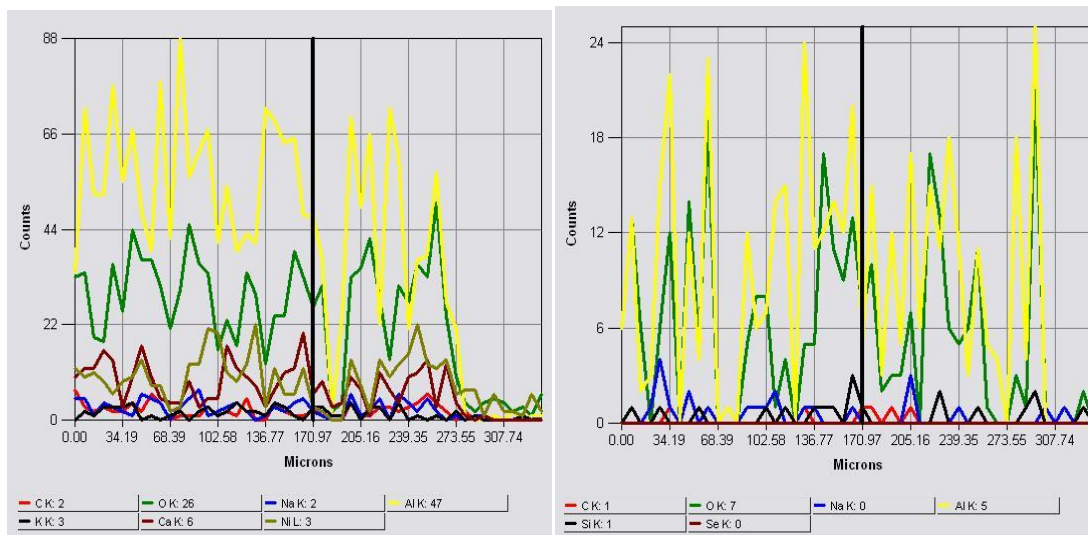


Figura N°.39. Comparación entre los resultado del barrido de la superficie del catalizador fresco (izq.) y el gastado (der.).

**Apéndice C. Grafico de conversión de metano sin catalizador (Blanco).**

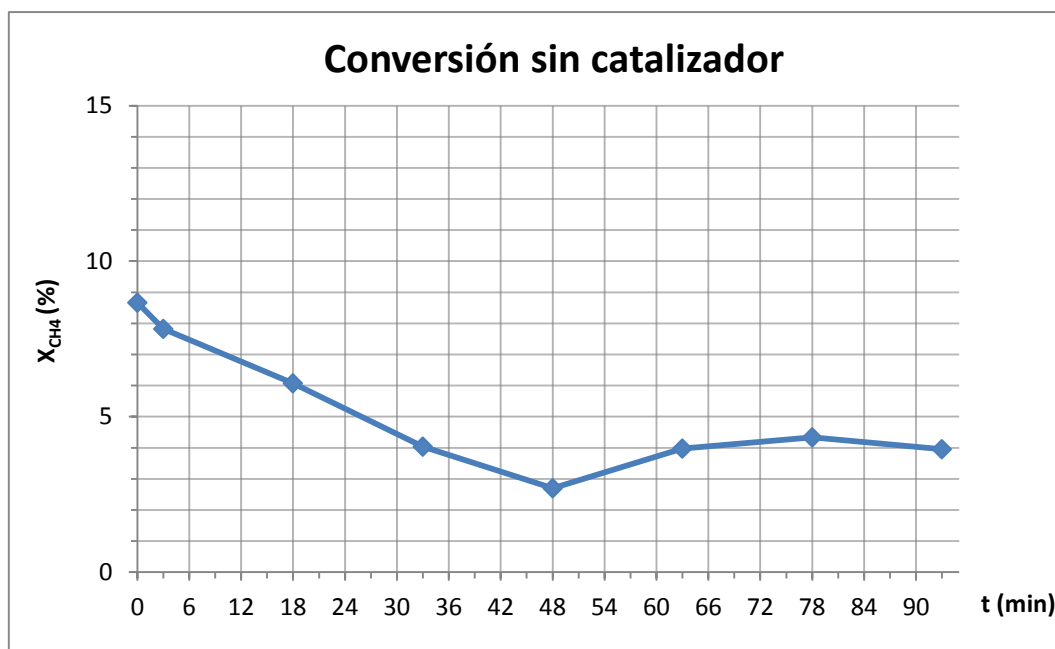


Figura N°. 40. Gráfico de conversión de metano para un sistema sin catalizador. Condiciones de operación: T=700 °C, P=1 atm, S/C=4 mol/mol y V=8000 h<sup>-1</sup>.

#### **Apéndice D. Cálculo aproximado del área superficial del catalizador en granulado y en estructurado.**

El primer paso fue determinar un promedio de la cantidad de catalizador que se utilizó en los experimentos, dando como resultado un promedio de 1.2383 gr de catalizador de tamaño de grano 0.5-1 mm, luego se contó manualmente el número de gránulos que tenía esa cantidad de catalizador y fueron 1301 gránulos.

Suponiendo que los granos tienen forma esférica y un diámetro promedio de 0.75 mm se calculó el área superficial de un grano y multiplicándolo por la cantidad de gránulos se obtuvo el total del área superficial.

$$A_{\text{total,granulado}} = n * \pi * d^2 \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde:

*A<sub>total,granulado</sub>*: Área superficial total del catalizador en granulado (mm<sup>2</sup>).

*n*: número de granulos que hay en 1.2383 gr de catalizador (1301 granulos).

*d*: diámetro promedio de los granos de catalizador (0.75 mm).

Aplicando la Ec. 24 se tiene

$$A_{\text{total,granulado}} = 1301 * \pi * 0.75^2 = 2299.06 \text{ mm}^2 \approx 23 \text{ cm}^2$$

-El cálculo del área superficial del estructurado se hizo bajo un conjunto de suposiciones pues no existe el reporte de un cálculo similar. El área superficial de un hilo de la malla de 100 mesh se calculó con la fórmula de un cilindro con tapas como se muestra a continuación.

$$A_{\text{Cil}} = \pi * d * \left( h + \frac{d}{2} \right) \quad (\text{Ec. 25})$$

Donde:

$A_{cu}$ : área de uno de los hilos de la malla ( $mm^2$ ).

$d$ : diámetro de los hilos de la malla ( $mm$ )

$h$ : largo de los hilos de la malla ( $mm$ ).

Para hacer cálculos de este tipo de mallas es necesario saber cómo es su estructura a nivel de la abertura, por lo que esto se muestra en la Figura N° 41 en ella se identifica “ $d$ ” como el diámetro del hilo de la malla y “ $w$ ” como la luz o separación entre los hilos.

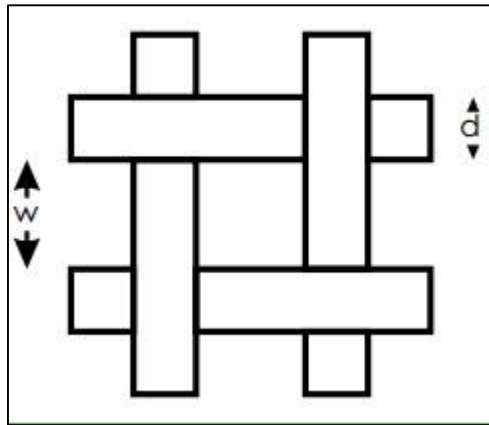


Figura N°. 41. Malla de tejido cuadrado.

Los datos de la malla de 100 mesh son:

$$d = 0.114 \text{ mm}$$

$$w = 0.14 \text{ mm}$$

$$L_1 = 600 \text{ mm (Largo de la malla plana)}$$

$$L_2 = 5 \text{ mm (Ancho de la malla plana)}$$

Cálculo del número de hilos a lo largo y ancho de la malla de 100 mesh.

$$N = \frac{L}{w + d} \tag{Ec. 26}$$

Donde:

$N$ : número de hilos (*Adim*).

$L$ : largo o ancho de la malla plana.

Utilizando esta Ec. 26 se tiene

-A lo Largo de la malla:

$$N_1 = \frac{600 \text{ mm}}{0.14 \text{ mm} + 0.114 \text{ mm}} \approx 2362 \text{ hilos}$$

-A lo Ancho de la malla:

$$N_2 = \frac{5 \text{ mm}}{0.14 \text{ mm} + 0.114 \text{ mm}} \approx 19 \text{ hilos}$$

Como se sabe los hilos de la malla están tejidos entre sí por lo que la longitud de la malla no es igual a la longitud de los hilos, en la Figura N° 42 se dibujó un triángulo rectángulo azul sobre la vista transversal de la malla a fin de aproximar la relación entre la longitud de la malla y la longitud de los hilos.



Figura N°. 42. Vista transversal de la malla.

Aplicando el teorema de Pitágoras al triángulo azul se tiene que la relación entre la longitud de los hilos y la longitud de la malla es  $x/w=1.286$ , es decir que los hilos tienen una longitud 1.286 veces mayor a la longitud de la malla, por lo que para el cálculo del área de los hilos, las longitudes reales son:

$$h_1=600 \text{ mm} * 1.286=771.6 \text{ mm de longitud de hilos a lo largo de la malla.}$$

$$h_2=5 \text{ mm} * 1.286=6.43 \text{ mm de longitud de hilos a lo ancho de la malla.}$$

El área por cada hilo a lo largo y ancho de la malla se calcula con la Ec. 25.

A lo largo de la malla:

$$A_{Cil,largo\ malla} = \pi * 0.114\ mm * \left( 771.6\ mm + \frac{0.114\ mm}{2} \right) = 276.36\ mm^2$$

A lo ancho de la malla:

$$A_{Cil,ancho\ malla} = \pi * 0.114\ mm * \left( 6.43\ mm + \frac{0.114\ mm}{2} \right) = 2.32\ mm^2$$

Multiplicando estas áreas por el número de hilos respectivos se obtiene el área total de la malla sin tomar en cuenta el área que obstruida en las intersecciones.

$$A_{total,sin\ intersecciones} = 19 * 276.36\ mm^2 + 2362 * 2.32\ mm^2 = 10730.68\ mm^2$$

El área obstruida por las intersecciones se calculó con la siguiente Ec. 27 suponiendo que solo se obstruye el área demarcada por el rectángulo amarillo de la Figura N° 42.

$$A_{Intersecciones} = N_1 * N_2 * \pi * \frac{d^2}{2} \quad (Ec. 27)$$

Donde:

$A_{Intersecciones}$ : área obstruida en las intersecciones ( $mm^2$ )

Aplicando esta Ec .27 se obtiene el área obstruida en las intersecciones entre los hilos a lo largo y los hilos a lo ancho.

$$A_{Intersecciones} = 2362 * 19 * \pi * \frac{0.114^2}{2} = 916.14\ mm^2$$

Al restar el área total sin intersecciones con el área obstruida por las intersecciones (recordando que se obstruye tanto el hilo a lo largo como a lo ancho, por lo que se

multiplica por 2) se obtiene una mejor aproximación al área superficial real del estructurado.

$$A_{total\ estructura} = 10730.68\ mm^2 - (2 * 916.14\ mm^2) = 8898.4\ mm^2 \approx 89\ cm^2$$