

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**



**CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS EN BASE A Ni, Ca Y Co PARA LA  
REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Alexia  
del Carmen Córdova  
González, para optar al título  
de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre de 2008

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE QUÍMICA**



**CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS EN BASE A Ni, Ca Y Co PARA LA  
REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR**

Presentado por la Bachiller:

**Alexia del C. Córdova G.**

Tutores:

**Dra. María Josefina Pérez de Scott**

**Dra. Mireya de Goldwasser**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Alexia  
del Carmen Córdova  
González, para optar al título  
de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre de 2008

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Catalizadores nanoestructurados en base a Ni, Ca y Co para la reformación de metano con vapor”** presentado por la Br. Alexia del Carmen Córdova González, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Prof. María J. Pérez de Scott  
(Directora)

---

Prof. Mireya de Goldwasser  
(Directora)

---

Prof. Carmelo Bolívar  
(Jurado)

---

Prof. Virginia Sazo  
(Jurado)

*Dedicado a mis padres, mi motivo,  
mi fuerza, mi inspiración, mi guía.  
Papi y Mami, los Amo...*

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el comportamiento catalítico de una serie de catalizadores de níquel soportados para la reacción de reformación de metano con vapor de agua.

Se sintetizaron dos catalizadores de referencia de níquel (10% p/p) soportados sobre alúmina y sílice por el método de impregnación incipiente. Asimismo, se sintetizaron dos catalizadores de níquel soportados sobre alúmina, utilizando un complejo de níquel- etilendiamina, por dos métodos diferentes: impregnación por humedad incipiente del complejo y síntesis y deposición de este en presencia del soporte. Finalmente se prepararon catalizadores bimetálicos, promovidos con calcio y cobalto, partiendo del catalizador de níquel preparado por síntesis y deposición del complejo níquel-etilendiamina en presencia del soporte. Los sólidos precursores fueron caracterizados mediante análisis químico, DRX, RTP, Área B.E.T., ATG-ATD y Microscopia Electrónica de Transmisión MET. La actividad catalítica fue evaluada con la reacción de Reformación de metano con vapor de agua.

Los resultados indicaron que de los catalizadores de referencia, el catalizador soportado sobre sílice no mostró actividad hacia la reacción de reformación de metano, mientras que el catalizador soportado sobre alúmina fue el que mostró el mejor comportamiento catalítico bajo las condiciones de estudio; el hecho de que la especie predominante en este catalizador sea el  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , podría implicar que este sea el precursor de la fase activa. Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados a partir del complejo Ni-etilendiamina sugieren que la utilización de sales precursoras de gran tamaño conduce a la obtención de partículas pequeñas; de los dos catalizadores preparados, el que dio mayor conversión de metano y mayor estabilidad, fue el preparado formando el complejo Ni-en in-situ, debido posiblemente a la mejor

dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte y a la menor relación NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que este presenta. Por otra parte, de los catalizadores promovidos con calcio, el catalizador preparado por impregnaciones sucesivas dio como resultado una mayor conversión y estabilidad en la reacción de reformación con vapor, mientras que el catalizador preparado por co-impregnación no mostró variaciones en la conversión, resultado que se puede justificar partiendo de que la relación NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en este último es mayor. El catalizador promovido con cobalto produjo un ligero aumento en la conversión de metano; igualmente, este resultado puede ser vinculado con la relación NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que en este sólido es menor que en el catalizador Ni(en), sin embargo, no puede descartarse que la incorporación de un segundo metal catalíticamente activo hacia la misma reacción, da lugar, en general, a la formación de una cantidad mayor de sitios activos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1. GAS NATURAL.....	3
2.1.1. <i>Origen del Gas Natural.....</i>	3
2.1.2. <i>Reseña histórica del Gas Natural en el mundo.....</i>	6
2.1.3. <i>Yacimientos de gas natural.....</i>	7
2.1.4. <i>Composición del Gas Natural.....</i>	10
2.1.5. <i>Ventajas del Gas Natural.....</i>	11
2.1.6. <i>Reservas de gas natural en Venezuela y el mundo.....</i>	12
2.1.7. <i>Grandes expectativas para el gas natural.....</i>	15
2.2. HIDRÓGENO, EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO.....	16
2.2.1. <i>Métodos de producción de hidrógeno.....</i>	17
2.2.2. <i>El hidrógeno y las pilas de combustible.....</i>	18
2.3. PROCESOS CATALÍTICOS DE CONVERSIÓN DE METANO.....	21
2.3.1. <i>Conversión térmica.....</i>	22
2.3.2. <i>Conversión directa.....</i>	22
2.3.3. <i>Conversión indirecta.....</i>	24
2.3.3.1. <i>Reformación de metano con CO<sub>2</sub> (RSM):.....</i>	24
2.3.3.2. <i>Oxidación parcial catalítica de metano (OPM).....</i>	26
2.3.3.3. <i>Reformación de metano con vapor de agua (RMV).....</i>	27
2.3.3.4. <i>Reformación autotérmica de metano (RAM).....</i>	29
2.4. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR.....	30
2.4.1. <i>Catalizadores de Ni en la reformación de metano con vapor.....</i>	32
2.4.2. <i>Factores que afectan el proceso de reformación de metano con vapor.....</i>	36
2.5. NANOCIENCIA, NANOTECNOLOGÍA Y NANOPARTÍCULAS.....	41
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>45</b>
.- OBJETIVO GENERAL.....	45
.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	45

<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>46</b>
4.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	46
4.1.1. Preparación de catalizadores 10% Ni/SiO <sub>2</sub> y 10% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	46
4.1.2. Preparación de catalizadores nanoestructurados de Ni con el complejo Ni-etilendiamina [Ni(en) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	47
4.1.2.1. Preparación del complejo ex-situ e impregnación .....	48
4.1.2.2. Preparación del complejo in situ .....	49
4.1.3. Preparación de catalizadores bimetálicos .....	50
4.1.3.1. Catalizadores promovidos con calcio .....	50
4.1.3.1.a. Catalizador preparado por co-impregnación .....	51
4.1.3.1.b. Catalizador preparado por impregnaciones sucesivas.....	52
4.1.3.2. Catalizador promovido con cobalto.....	52
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	55
4.2.1. Análisis químico .....	55
4.2.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	56
4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión .....	57
4.2.4. Área específica B.E.T.....	58
4.2.5. Reducción a temperatura programada (RTP) .....	60
4.2.6. Análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATG-ATD).....	61
4.2.6.1. Determinación de la cantidad de carbón mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG) .....	62
4.3. PRUEBAS CATALÍTICAS .....	64
4.3.1. Unidad de reacción .....	64
4.3.2. Método de análisis .....	65
4.3.3. Condiciones de reacción .....	66
4.3.4. Activación de catalizadores.....	67
4.3.5. Arranque de la reacción .....	67
4.3.6. Parada del sistema.....	68
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>69</b>
5.1. CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS.....	69
5.1.1. Análisis Químico.....	69



## TABLA DE CONTENIDO

---

5.1.2. Difracción de rayos X (DRX) .....	70
5.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	78
5.1.4. Área específica B.E.T.....	81
5.1.5. Reducción a temperatura programada (RTP) .....	83
5.1.6. Análisis Termogravimétrico-Termodiferencial (ATG-ATD) .....	91
5.1.6.1. ATG-ATD de catalizadores sintetizados .....	91
5.1.5.2. Determinación de la cantidad de carbón formado mediante ATG .....	98
5.2. PRUEBAS CATALÍTICAS .....	102
5.2.1. Puesta a punto y funcionamiento del sistema catalítico .....	102
5.2.2. Catalizadores de referencia. Selección del soporte .....	107
5.2.3. Catalizadores nanoestructurados.....	108
5.2.4. Catalizadores bimetálicos .....	112
5.2.4.1. Catalizadores promovidos con calcio .....	112
5.2.4.2. Catalizador promovido con cobalto.....	115
<b>6. CONCLUSIONES .....</b>	<b>117</b>
<b>7. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>119</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>120</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>126</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> TEORÍA ORGÁNICA DEL ORIGEN DEL PETRÓLEO Y GAS NATURAL .....	5
<b>FIGURA 2.</b> UBICACIÓN DEL PETRÓLEO Y GAS NATURAL .....	8
<b>FIGURA 3.</b> REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE GAS HÚMEDO Y DE GAS SECO .....	9
<b>FIGURA 4.</b> RESERVAS PROBADAS DE GAS NATURAL POR REGIONES .....	13
<b>FIGURA 5.</b> METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE PRECURSOR NI/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y NI/SIO <sub>2</sub> .....	47
<b>FIGURA 6.</b> MOLÉCULA DE COMPLEJO NI-ETILENDIAMINA .....	48
<b>FIGURA 7.</b> METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE CATALIZADOR NI(EN)(IMP) .....	49
<b>FIGURA 8.</b> METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE CATALIZADOR NI(EN) .....	50
<b>FIGURA 9.</b> METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE CATALIZADOR NICA .....	51
<b>FIGURA 10.</b> METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE CATALIZADOR NI(EN)+CA .....	52
<b>FIGURA 11.</b> MOLÉCULA DE COMPLEJO CO-ETILENDIAMINA .....	53
<b>FIGURA 12.</b> METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE CATALIZADOR NI(EN)+CO(EN) .....	54
<b>FIGURA 13.</b> UNIDAD DE REACCIÓN .....	65
<b>FIGURA 14.</b> PATRONES DE DRX DE (A) CATALIZADOR COMERCIAL, (B) CATALIZADORES DE REFERENCIA NI/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y NI/SIO <sub>2</sub> .....	71
<b>FIGURA 15.</b> PATRONES DE DRX DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS SOBRE ALÚMINA .....	73
<b>FIGURA 16.</b> PATRONES DE DRX DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON CALCIO .....	74
<b>FIGURA 17.</b> PATRONES DE DRX DE CATALIZADOR PROMOVIDO CON COBALTO .....	75
<b>FIGURA 18.</b> MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE (A) CATALIZADOR NI(EN)(IMP), (B) CATALIZADOR NI(EN) Y (C) CATALIZADOR NI/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
<b>FIGURA 19.</b> DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS .....	80
<b>FIGURA 20.</b> PERFILES DE RTP DE CATALIZADORES DE REFERENCIA Y COMERCIAL .....	84
<b>FIGURA 21.</b> PERFILES DE RTP DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS .....	86
<b>FIGURA 22.</b> PERFILES DE RTP DE LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS CON CALCIO .....	88

<b>FIGURA 23.</b> PERFIL DE RTP DEL CATALIZADOR PROMOVIDOS CON COBALTO .....	90
<b>FIGURA 24.</b> ATG-ATD DE CATALIZADOR NI/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	92
<b>FIGURA 25.</b> ATG DE CATALIZADOR NI/SIO <sub>2</sub> .....	93
<b>FIGURA 26.</b> ATG-ATD DE CATALIZADOR NI(EN) .....	94
<b>FIGURA 27.</b> ATG DE (A) CATALIZADOR NI(EN)+CA Y (B) CATALIZADOR NICA .....	96
<b>FIGURA 28.</b> ATG DE CATALIZADOR NI(EN)+CO(EN) .....	97
<b>FIGURA 29.</b> ATG-ATD DE CATALIZADOR COMERCIAL REDUCIDO .....	99
<b>FIGURA 30.</b> ATG-ATD DE CATALIZADOR COMERCIAL DESPUÉS DE REACCIÓN.....	99
<b>FIGURA 31.</b> CONVERSIONES DE METANO PARA CATALIZADORES HT-NI50 Y COMERCIAL.....	104
<b>FIGURA 32.</b> CONVERSIÓN DE METANO DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS .....	109
<b>FIGURA 33.</b> CONVERSIÓN DE METANO DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON CA .....	113
<b>FIGURA 34.</b> CONVERSIÓN DE METANO DE CATALIZADORES PROMOVIDO CON CO.....	115

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> COMPONENTES Y CARACTERÍSTICAS DEL GAS NATURAL .....	11
<b>TABLA 2.</b> CONDICIONES DEL CROMATÓGRAFO.....	66
<b>TABLA 3.</b> CONDICIONES DE REACCIÓN .....	66
<b>TABLA 4.</b> CONTENIDO METÁLICO DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS .....	69
<b>TABLA 5.</b> ÁNGULOS CARACTERÍSTICOS DE SÓLIDOS PUROS.....	71
<b>TABLA 6.</b> ÁNGULOS CARACTERÍSTICOS DE SÓLIDOS PUROS.....	76
<b>TABLA 7.</b> TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTALITO.....	77
<b>TABLA 8.</b> TAMAÑO PROMEDIO PONDERADO DE PARTÍCULA .....	81
<b>TABLA 9.</b> ÁREA ESPECÍFICA DE LOS CATALIZADORES CALCINADOS .....	82
<b>TABLA 10.</b> TEMPERATURAS Y CONSUMOS DE HIDRÓGENO DE LOS PICOS DE REDUCCIÓN DE CATALIZADORES DE REFERENCIA Y COMERCIAL.....	85

<b>TABLA 11.</b> TEMPERATURAS Y CONSUMOS DE HIDRÓGENO DE LOS PICOS DE REDUCCIÓN DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS .....	87
<b>TABLA 12.</b> TEMPERATURAS Y CONSUMOS DE HIDRÓGENO DE LOS PICOS DE REDUCCIÓN DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON CALCIO .....	89
<b>TABLA 13.</b> TEMPERATURAS Y CONSUMOS DE HIDRÓGENO DE LOS PICOS DE REDUCCIÓN DE CATALIZADOR PROMOVIDO CON COBALTO.....	90
<b>TABLA 14.</b> CANTIDAD DE CARBÓN GENERADO EN CATALIZADORES SINTETIZADOS Y CATALIZADOR COMERCIAL .....	101
<b>TABLA 15.</b> BLANCO DE REACTOR DE ACERO.....	103
<b>TABLA 16.</b> COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES HT-Ni50 Y COMERCIAL.....	105
<b>TABLA 17.</b> RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS TEÓRICAS PARA LA REACCIÓN DE RMV .....	105
<b>TABLA 18.</b> RELACIONES ESTEQUIOMÉTRICAS TEÓRICAS PARA LA REACCIÓN DE RMV, RDGA Y COMBINACIÓN DE AMBAS REACCIONES .....	106
<b>TABLA 19.</b> COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES DE REFERENCIA .....	107
<b>TABLA 20.</b> COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS .....	111
<b>TABLA 21.</b> COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADORES PROMOVIDOS CON Ca.....	113
<b>TABLA 22.</b> COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE CATALIZADOR PROMOVIDO CON Co .....	116

## **INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, los conocidos problemas ambientales tales como el calentamiento global, derivado del efecto invernadero, y sumado a esto, el conocido aumento de las reservas de gas natural, han realzado el interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de energía.

En este sentido y mirando hacia el futuro, el gas natural, debido principalmente a su bajo costo, sus numerosas reservas, su compatibilidad con el medio ambiente, y su alto contenido de metano, resulta la materia prima, fuente alterna y alternativa más eficiente para la producción, directa o indirecta de numerosos productos con alto valor agregado.

La conversión de hidrocarburos ligeros como el metano, componente mayoritario del gas natural ha resultado de gran interés para muchas industrias a nivel mundial debido a que a partir de su conversión se pueden obtener una gran variedad de productos, entre los que destaca el gas de síntesis, mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono y materia prima fundamental para diversos procesos de refinación, procesos petroquímicos, síntesis de hidrocarburos (Fischer-Tropsch), entre otros.

El proceso de conversión de metano más importante y más utilizado en la actualidad, es la reformación de metano con vapor de agua. Una de las ventajas más destacadas de este proceso es su elevada relación  $H_2/CO$ , que se traduce en ser la vía más económica para la producción de hidrógeno.

El hidrógeno es percibido como una fuente de energía ideal para la obtención de una energía renovable, más limpia y sostenible a futuro en el mundo, y las pilas de combustible desempeñarán un papel importante en este sistema de energía basado en hidrógeno, como dispositivos de energía flexibles, limpios, y eficientes, convenientes para uso en una amplia variedad de aplicaciones.

Los catalizadores de níquel soportados son los más usados industrialmente en la reformación de metano con vapor de agua; a pesar de que a relaciones bajas de vapor/metano en la alimentación sufren de la formación de carbón, conduciendo a la desactivación del catalizador, su bajo costo los convierte en la mejor alternativa en comparación con el uso de metales más costosos como catalizadores. Los catalizadores metálicos soportados son normalmente preparados por la técnica de impregnación húmeda de los distintos soportes, este método puede producir cierta heterogeneidad en la distribución de metal en la superficie, dando lugar a una menor dispersión de las especies metálicas que favorecen la formación de carbón. El uso de precursores que contienen el metal homogéneamente distribuido a través de la estructura catalítica, puede, después de las calcinaciones y reducciones, causar la formación de partículas metálicas más dispersadas y estables en la superficie, lo cual se puede lograr con la utilización de sales precursoras de gran tamaño. Asimismo, el uso de promotores catalíticos conduce a una mayor dispersión y a un incremento de la actividad y estabilidad del catalizador.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. GAS NATURAL

Hace más de medio siglo, el gas natural era visto como peligroso y se evitaba su extracción. Sin embargo, actualmente, es considerado como el combustible del siglo XXI, por contaminar mucho menos que otros, por sus variadas aplicaciones en diferentes ámbitos y por el descubrimiento de reservas cuantiosas que aseguran su uso por mucho tiempo.

Fundamentalmente, este tipo de fuente de energía, de origen fósil, es una mezcla de diferentes clases de gases que reaccionan muy bien con el oxígeno mediante su combustión. Tal como se extrae es inodoro, incoloro, no tóxico y más liviano que el aire. Se encuentra en las profundidades de la tierra, muchas veces compartiendo los mismos depósitos que el petróleo y el carbón. Cerca del 90% de su composición está dada por carbono e hidrógeno, del cual su mayor referente en cantidad es el metano, acompañado por otros gases, como el etano, propano, butano, nitrógeno y dióxido de carbono, aunque la capacidad energética de los dos últimos es nula.

Debido a que esta clase de recurso energético es compatible con el medio ambiente y se puede aplicar en múltiples actividades por su alta eficiencia, se ha convertido en la tercera fuente primaria de energía.

#### 2.1.1. Origen del Gas Natural

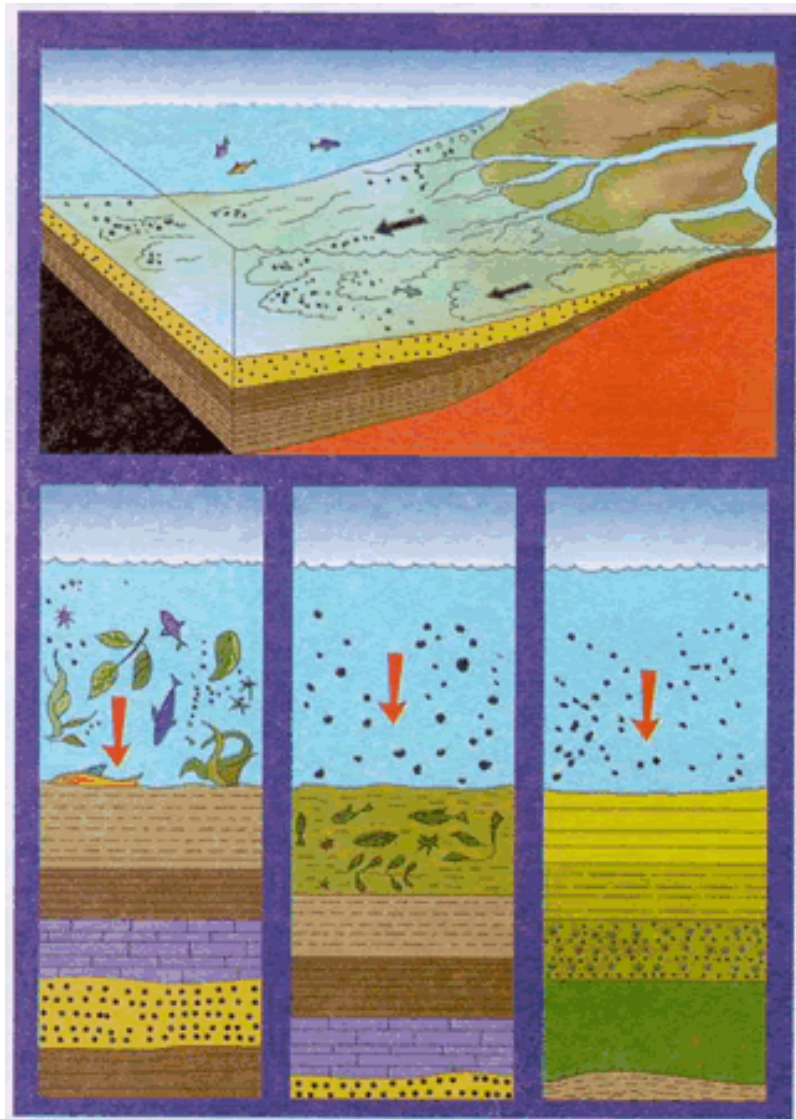
Muchas teorías han sido adelantadas acerca de los orígenes del petróleo y del gas natural. Las dos teorías más conocidas son la *inorgánica* y la *orgánica* <sup>[1]</sup>.

**Teoría inorgánica:** Explica el origen de estos hidrocarburos gracias a la combinación de elementos químicos como el carbono y el hidrógeno sometidos a altas temperaturas y presiones, ubicados en capas muy profundas de la tierra <sup>[2]</sup>. Fue ideada en el principio de los años 1800, cuando los científicos tenían la creencia de que el petróleo era un residuo arrojado desde la formación del sistema solar o, como resultado de acciones químicas profundas dentro de la tierra <sup>[1]</sup>.

**Teoría orgánica:** Según esta teoría, el petróleo y el gas natural se han formado por la transformación de la materia orgánica vegetal y animal, cuya estructura molecular ha sufrido alteraciones por efecto de altas temperaturas, acción de bacterias y microorganismos, altas presiones en el subsuelo y otros agentes a lo largo de millones de años <sup>[2]</sup>. Comenzó a desarrollarse a principios del siglo pasado, a medida que la industria del gas y petróleo crecía en tamaño e importancia económica y a medida que los geólogos fueron llamados para ubicar exactamente nuevos y grandes depósitos <sup>[1]</sup>.

Simplemente expuesta, la teoría orgánica es la de que el carbón y el hidrógeno necesarios para la formación del gas y el petróleo se originaron en las formas primitivas de vida sobre la tierra, o, en resumen, son de orígenes biológicos. Los restos de las plantas y animales fueron atrapados en el proceso de erosión y sedimentación y llevados río abajo a los mares, los cuales luego cubrieron largas porciones de la superficie de la tierra. Ellos y sus lodos y materiales acompañantes fueron esparcidos a lo largo de la orilla donde fueron cubiertos y comprimidos por el peso de muchísimas más capas sucesivas, depositadas sobre el tope de éstos. Con el tiempo, estas capas se convirtieron en rocas sedimentarias, tales como areniscas, lutita y dolomita, en donde frecuentemente son encontrados los depósitos de petróleo y gas. La figura 1 ejemplifica esta teoría <sup>[1]</sup>.





Fuente: Publicación de PDVSA [2]

**Figura 1. Teoría orgánica del origen del petróleo y gas natural**

El proceso completo de transformación, mediante el cual la materia orgánica se convierte en hidrocarburos, no se conoce, ya que no es posible reproducir en un laboratorio los millones de años que se requieren para transformar la materia orgánica en petróleo y gas natural [2]. Esta vino a ser la teoría más ampliamente aceptada y lo es aún hoy en día [1].

### 2.1.2. Reseña histórica del Gas Natural en el mundo

El descubrimiento del gas natural data de la antigüedad en el Medio Oriente. Hace miles de años, se pudo comprobar que existían fugas de gas natural que prendían fuego cuando se encendían, dando lugar a las llamadas "fuentes ardientes". En Persia, Grecia o la India, se levantaron templos para prácticas religiosas alrededor de estas "llamas eternas". Sin embargo, estas civilizaciones no reconocieron inmediatamente la importancia de su descubrimiento. Fue en China, alrededor del año 900 antes de nuestra era, donde se comprendió la importancia de este producto. Los chinos perforaron el primer pozo de gas natural que se conoce en el año 211 antes de nuestra era.

Reseñas chinas y japonesas de hace muchos siglos reportan la presencia de gas en las horadaciones de pozos en búsqueda de agua y de sal. En 1640 J.B. Van Helmont descubrió el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y originó el término gas, tomado del griego "caos". Del siglo XVII en adelante, especialmente en Europa, empezó a tomar auge el interés por descifrar y descubrir la presencia de flujos espontáneos de gas natural del subsuelo. Y en el norte del Hemisferio Occidental, en Canadá y los Estados Unidos, se comenzó a notar la existencia de mecurrios naturales de gas en muchos sitios que más tarde indujeron a los exploradores a la búsqueda de petróleo. La utilización y la comercialización del gas (1821) antecede por muchos años la iniciación de la industria petrolera (1859). En aquel año, el pueblo de Fredonia, estado de Nueva York, empezó a surtirse de gas natural para el alumbrado por medio de un gasoducto de plomo conectado a un pozo de gas, de unos nueve metros de profundidad, ubicado a orillas del riachuelo Canadaway. El iniciador de esta empresa fue William Aron Hart, quien abrió el pozo, instaló el gasoducto, llevó las derivaciones a hogares y comercios, y construyó el gasómetro para controlar presiones, volúmenes, entregas y mediciones. De aquí en adelante, la búsqueda de gas natural y la abertura de pozos con tales fines tomó importancia en los estados vecinos de Nueva York <sup>[3]</sup>.

La historia del gas natural en Venezuela comienza con el primer registro en 1918, año en el que, según datos de la época, se obtuvo una cantidad promedio de 8.500 metros cúbicos por día en la jurisdicción de Maracaibo.

Hasta 1932 la totalidad del gas producido se arrojaba a la atmósfera, pues no había justificación económica para estimular su uso ni se tenían criterios de transformación del mismo, pero a partir de ese año se comenzó a utilizar el gas, inyectándolo en los yacimientos de Quiriquire, estado Monagas para propiciar una mayor recuperación del petróleo.

A partir de 1946, se aumenta la inyección de gas en nuevos yacimientos para acelerar la extracción del petróleo y se comenzó a utilizar como combustible y materia prima en la industria química.

Actualmente, el gas natural ha logrado insertarse favorablemente en el mercado energético nacional y ha superado el estado de abandono en el que se encontraba como sub-producto de la explotación del petróleo. El impulso que ha tenido el gas se debe a su utilización en la generación de electricidad y al desarrollo de la industria petroquímica <sup>[2]</sup>.

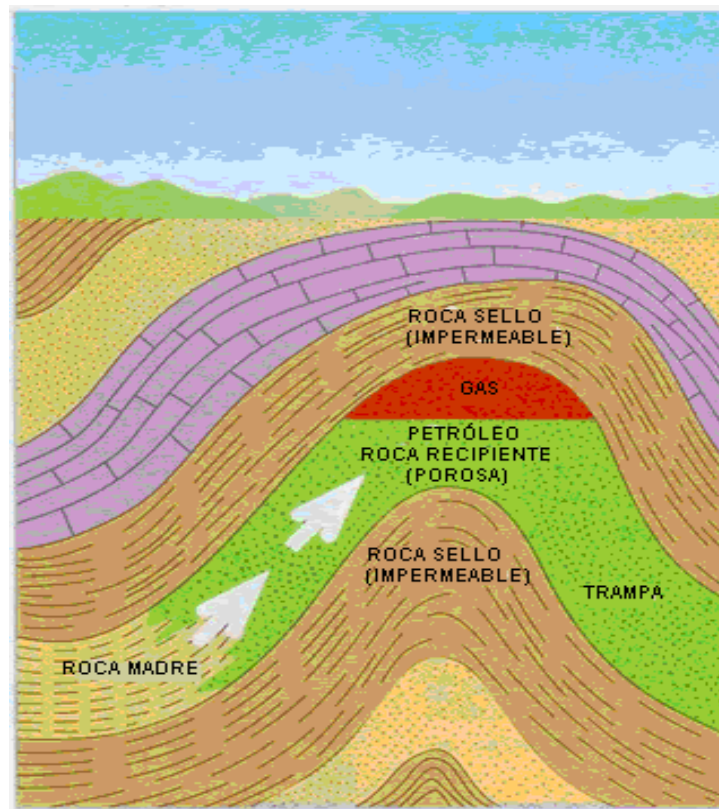
### **2.1.3. Yacimientos de gas natural**

El petróleo y el gas natural no se consiguen en las capas del subsuelo en forma de lagos, bolsas o ríos; están contenidos en los espacios porosos de ciertas y determinadas rocas. La existencia de estos estratos rocosos de hidrocarburos es escasa y determinar dónde se encuentran es la tarea fundamental de profesionales geólogos y geofísicos <sup>[2]</sup>.

De cientos de campos productores de hidrocarburos que se analizan, los

investigadores han llegado a la conclusión de que hacen falta las siguientes condiciones para que se de una acumulación de gas o petróleo [2]:

- La existencia de la **roca Madre**, el material del cual se forma u origina el gas natural.
- El proceso de **migración**, que es el movimiento de hidrocarburos de la roca madre a la roca recipiente, siguiendo vías de porosidad y permeabilidad que permitan su movimiento.
- El proceso de **sincronización Geológica**, para permitir que exista la trampa para el momento en que ocurra la migración.

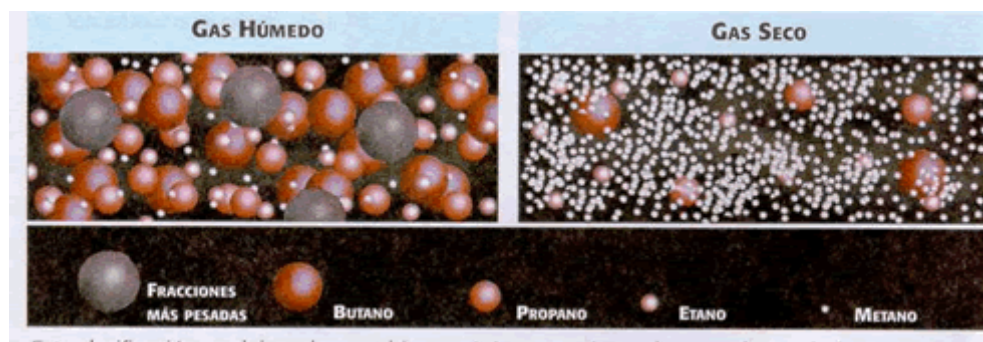


Fuente: Publicación de PDVSA [2]

**Figura 2. Ubicación del petróleo y gas natural**

De acuerdo a las condiciones en que se encuentra en el yacimiento, la proporción de sus componentes, su contenido de azufre y los productos que se obtienen de su procesamiento, recibe varias denominaciones <sup>[4]</sup>:

- **Gas asociado:** Es el gas que se encuentra en un yacimiento donde predominan los hidrocarburos líquidos en forma de petróleo o condensado. Puede encontrarse disuelto en el petróleo o formando una capa de gas en la parte alta del yacimiento.
- **Gas no asociado:** Llamado también gas libre. Es el producto único o con una proporción baja de hidrocarburos líquidos que se encuentra en el yacimiento.
- **Gas dulce:** Es el que tiene un contenido bajo de compuestos de azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno.
- **Gas agrio:** Es el que tiene un contenido alto de compuestos de azufre, especialmente sulfuro de hidrógeno.
- **Gas húmedo:** Es el que tiene un contenido alto de fracciones de propano hasta heptano.
- **Gas seco:** Es el que tiene un contenido bajo de fracciones de propano hasta heptano <sup>[4]</sup>.



Fuente: Publicación de PDVSA [2]

**Figura 3. Representación gráfica de gas húmedo y de gas seco**

#### 2.1.4. Composición del Gas Natural

La composición real de un determinado gas se obtiene y aprecia por medio de análisis cualitativo y cuantitativo. Estos análisis enumeran los componentes presentes y el porcentaje de cada componente en la composición total. Además de los hidrocarburos presentes, mediante análisis se detecta la presencia o no de otras sustancias que merecen atención debido a que pueden ocasionar trastornos en las operaciones de manejo, tratamiento y procesamiento industrial del gas.

La Tabla 1 muestra la variación de porcentajes que podrían tener los componentes del gas, sabiendo que su composición varía dependiendo de la ubicación y yacimiento donde se encuentra. Se indica que el componente principal del gas natural es el metano. Los otros hidrocarburos, unos en forma de gas y otros como líquidos, son parte del gas en menores porcentajes. Sin embargo, por medio del porcentaje real que enseñe el análisis de muestras de gas de un yacimiento se podrá calcular la cantidad de líquidos susceptibles de extracción y las posibilidades de comercialización.

Además, se notará también que el gas natural puede contener otros gases fuera de la serie parafínica de hidrocarburos. El sulfuro de hidrógeno aparece en el gas de muchos yacimientos petrolíferos y gasíferos, generalmente desde trazas hasta 10 %, pero también en cantidades excepcionalmente mayores. Este gas es muy tóxico y en pequeñísimas cantidades, 0,01 a 0,10 % en la atmósfera, puede causar severa y dolorosa irritación de la vista y hasta la muerte rápida. De allí que si en las operaciones hay que manejar gas y/o crudos que contengan sulfuro de hidrógeno se deben tomar todas las precauciones y medidas de seguridad correspondientes.

El gas natural de ciertos yacimientos, puede contener pequeñas cantidades de helio. Este gas, por su incombustibilidad, es de mucha utilidad en la aeronáutica para llenar globos aerostáticos <sup>[3]</sup>.

**Tabla 1. Componentes y características del Gas Natural**

<b>Componente</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Estado</b>	<b>Variación de porcentaje molecular</b>
Metano	CH <sub>4</sub>	Gas	55,00 - 98,00
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Gas	0,10 - 20,00
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Gas	0,05 - 12,00
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gas	0,05 - 3,00
Iso-butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Gas	0,02 - 2,00
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Líquido	0,01 - 0,80
Iso-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Líquido	0,01 - 0,80
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Líquido	0,01 - 0,50
Heptano +	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Líquido	0,01 - 0,40
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Gas	0,10 - 0,50
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	Gas	0,20 - 30,00
Oxígeno	O <sub>2</sub>	Gas	0,09 - 0,30
Sulfuro de hidrógeno	H <sub>2</sub> S	Gas	trazas - 28,00
Helio	He	Gas	trazas - 4,00

Fuente: El pozo ilustrado [3]

### 2.1.5. Ventajas del Gas Natural

El desarrollo y perfeccionamiento de la tecnología del gas han contribuido decididamente a que esta fuente natural de energía sea factor importante en la vida moderna, tanto para las industrias como para el hogar.

Como combustible, ofrece ventajas que sobrepasan las características, disponibilidad, eficiencia y manejo de otros combustibles y líquidos [3].

- Es limpio. No produce hollín ni mugre. Por lo tanto, los equipos en que se usa como combustible no requieren mantenimiento especial.

- Puede manejarse a presiones deseadas de entrega en los sitios de consumo.
- Su poder calorífico y combustión son altamente satisfactorios.
- Volumétricamente es susceptible a la compresión o expansión, en función a la relación presión-temperatura que se le desee imponer.
- Puede ser transportado por sistemas de tuberías madres, troncales y ramales, especialmente diseñadas, que permiten mantener rangos de volúmenes a presiones deseadas.
- Su entrega a clientes puede ser continua y directa a los artefactos donde debe consumirse, utilizando controles y reguladores, sin requerimientos de almacenaje en sitio o preocupación por volúmenes almacenados en el hogar, la oficina, el taller, la planta o fabrica.
- La reversibilidad gas-liquido-gas lo hace apto para el envasado en pequeños y seguros recipientes, fáciles de manejar, transportar e instalar para suplir combustibles en sitios no servidos por red de tuberías de distribución. El gas licuado puede también transportarse en barcos, desde áreas remotas de producción y procesamiento a grandes terminales de almacenamiento que surten a industrias y a miles de clientes particulares.
- Por su eficiencia y poder calórico, su costo por volumen es muy económico.
- Las características de funcionamiento limpio y eficiente, su rendimiento y precio económico han logrado que cada día se expanda el mercado de Gas Natural para Vehículos (GNV). Se ha comprobado que como combustible el gas metano es muchísimo menos contaminante del ambiente que otros, como la gasolina y el Diesel.

#### **2.1.6. Reservas de gas natural en Venezuela y el mundo**

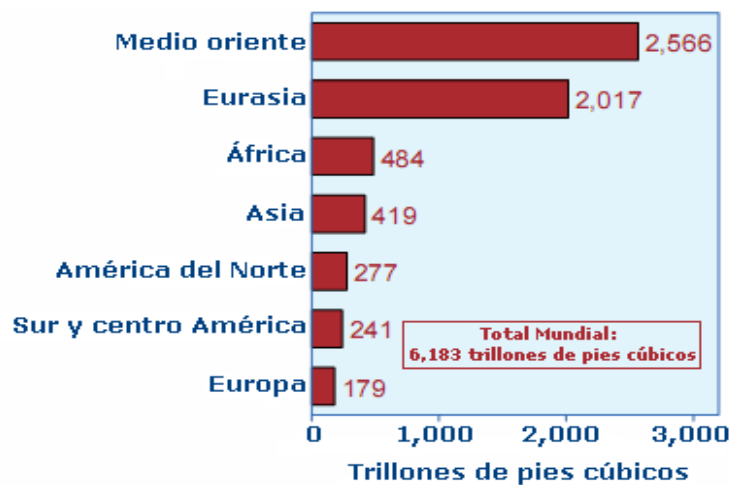
Dadas las ventajas medioambientales y operacionales imputables al gas natural, es que en el mundo entero su utilización ha ido aumentando año a año. El gas natural



representa casi la cuarta parte del consumo total de energía en el mundo, con valores similares al consumo de energía procedente del carbón y sólo por detrás del petróleo. Este recurso supera ampliamente otras fuentes primarias de energía tales como la energía eléctrica, la de origen hidráulico y la nuclear.

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

Para el año 2007, las reservas de gas natural se totalizaron en 6183 trillones de pies cúbicos <sup>[5]</sup>. La figura 4 muestra la distribución de las reservas de gas natural en el mundo por regiones.



*Fuente: International Energy Outlook 2007 [5]*

**Figura 4. Reservas probadas de gas natural por regiones**

Actualmente la principal reserva se encuentra en los países de Oriente Medio, seguido por Europa Oriental y Latinoamérica ubicada en el quinto lugar.

En América Latina, Venezuela es el país con más reservas probadas, seguido por Bolivia y Trinidad & Tobago. Las reservas venezolanas representan el 55% de las reservas de la región [6].

Venezuela cuenta con 147 billones de pies cúbicos (BPC) (4,15 Billones de m<sup>3</sup>) de gas en reservas probadas, además posee recursos entre 40 y 60 BPC por confirmar. Estas cifras ubican a Venezuela en el primer lugar entre los países de América Latina, novena a escala mundial y séptima respecto a los países que integran la OPEP.

De las reservas probadas de gas natural en Venezuela, el 91% corresponde a gas natural asociado. El mayor volumen de reservas del país (70%) está localizado en el oriente, 23% corresponde al occidente (62 BPC) y el resto a costa afuera 7%.

Las reservas más importantes de gas libre se encuentran costa afuera, siendo las áreas más avanzadas en exploración las correspondientes al Proyecto Mariscal Sucre en el norte de la Península de Paria y las de la Plataforma Deltana, ambas en el oriente del país. La zona del Golfo de Venezuela, en el occidente venezolano, tiene un potencial elevado que comenzará a ser explorado en el marco del Proyecto Rafael Urdaneta. En tierra firme existen reservas de gas en el eje norte llanero donde ya se está explotando el campo Yucal Placer Norte, donde al cierre del año 2004 se registró una producción diaria de 60 MMPCD y se espera alcanzar una producción de 300 MMPCD aproximadamente. En el pie de monte andino se está explorando en el Bloque de Barrancas, donde se espera alcanzar una producción de 70 MMPCD. Venezuela también dispone de reservas de gas en proceso de exploración e inicio de explotación en la zona de la Vela de Coro, con una producción inicial de 30 MMPCD para fines del año 2005 [6].

### 2.1.7. Grandes expectativas para el gas natural

En las próximas décadas, el mundo afrontará dos asuntos energéticos cruciales: la necesidad de contar con más electricidad y de disponer de más energía líquida para alimentar los motores de combustión interna. Estas nuevas necesidades surgen a raíz de un crecimiento esperado de la población mundial y de la creciente demanda en energía de los países en desarrollo. El gas natural desempeña un papel importante en lo que respecta a la satisfacción de esas necesidades, tanto en la generación de electricidad como en el suministro de más combustible para automóviles y afines.

Cuando la producción proveniente de campos petroleros convencionales alcance su punto máximo y comience a declinar, el mundo recurrirá al gas natural y al petróleo pesado para satisfacer la creciente demanda de combustible líquido.

El gas natural será un favorito seguro porque puede ser utilizado como combustible en forma gaseosa o transformarse en líquido (proceso GTL) para reemplazar a la gasolina, el diesel o combustible de aeronaves. La combustión del gas natural, en cualquiera de las dos formas es menos perjudicial para el medio ambiente que la combustión de los combustibles líquidos refinados a partir del petróleo crudo convencional o del petróleo crudo pesado <sup>[7]</sup>.

El alto contenido de hidrógeno en el gas natural y las comparativamente bajas emisiones de CO<sub>2</sub> liberado por su combustión, favorecen claramente al gas natural para el futuro, preparando una transición a lo que podría convertirse en una nueva “economía del hidrógeno”.

## 2.2. HIDRÓGENO, EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO

La demanda energética mundial, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Desde el punto de vista ambiental, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero, responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta.

Esta situación no resulta sostenible a mediano plazo y se apunta de forma insistente a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable. Una de las respuestas a esta crisis que se avecina es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas pilas de combustible.

Así, el término economía del hidrógeno responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible es agua.

El átomo del hidrógeno es el más pequeño de todos los elementos químicos conocidos, y su molécula está constituida por la asociación de dos átomos de hidrógeno. El hidrógeno es la materia más abundante del universo, en la tierra no se encuentra en estado libre, pero aparece combinado en numerosas moléculas <sup>[8]</sup>.

Existe por tanto un gran interés por desarrollar la utilización del hidrógeno como combustible, tanto por sus ventajas medioambientales, al estar considerado como el combustible más limpio de los conocidos en la actualidad, como por su inagotable fuente de suministro. Las pilas de combustible transforman directamente en electricidad la energía generada por la reacción química que se produce cuando se combina el hidrógeno con el oxígeno del aire. Mientras esté alimentada de hidrógeno y de oxígeno, la pila de combustible genera energía eléctrica continuamente. Este proceso ofrece un excelente rendimiento, es silencioso y desprende únicamente vapor de agua por lo que es respetuoso con el medio ambiente.

### **2.2.1. Métodos de producción de hidrógeno [8]**

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles mediante alguno de los siguientes procesos:

- Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras
- Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y carbón

Ambos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis. El gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, que pueden ser tan exigentes como algunas celdas de combustible que requieren valores muy altos.

El hidrógeno también puede producirse mediante:

- **Electrólisis del agua:** Este proceso alternativo actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno.
- **Gasificación de biomasa:** la biomasa, al ser renovable, es una de las fuentes más prometedoras.
- **Otros métodos en desarrollo:** Algas y bacterias fotosintéticas pueden producir hidrógeno bajo determinadas condiciones. Los pigmentos en las algas absorben la energía del sol y las enzimas de la célula actúan como catalizadores para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. Otra vía en desarrollo son los ciclos termoquímicos que consisten en una combinación de reacciones químicas a alta temperatura que producen la ruptura de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno.

### **2.2.2. El hidrógeno y las pilas de combustible**

Más que en el uso directo del hidrógeno como combustible, la revolución energética que supone la economía del hidrógeno se basa en el uso de este gas por medio de las llamadas pilas o celdas de combustible.

En principio, una celda de combustible opera como una batería. Genera electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión. El hidrógeno requerido se puede obtener del gas natural. A diferencia de las baterías, una celda de combustible no se agota ni requiere recarga. Producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible y el único subproducto que se genera es agua 100% pura <sup>[9]</sup>.

Una celda de combustible consiste en dos electrodos separados por un electrolito. El oxígeno pasa sobre un electrodo y el hidrógeno sobre el otro. Cuando el hidrógeno es ionizado pierde un electrón y al ocurrir esto, ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. El hidrógeno migra hacia el otro electrodo a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material

conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil. Para generar cantidades utilizables de corriente las celdas de combustibles son "amontonadas" en un emparedado de varias capas.

Las celdas de combustible son una familia de tecnologías que usan diferentes electrólitos y que operan a diferentes temperaturas. Cada miembro de esa familia tiende a ser más apropiada para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, las celdas de combustible de membrana eléctrica polimérica han demostrado ser apropiadas para su aplicación en autos, mientras que las celdas de combustible de carbonatos fundidos parecen ser más apropiadas para uso con turbinas a gas.

Las Celdas de Combustible podrían reemplazar a los motores de combustión interna en automóviles, autobuses, camiones, embarcaciones y locomotoras. Estas podrían dar la potencia del superauto del mañana; más limpios, silenciosos, más eficientes que los autos a gasolina y con menores tiempos de recarga de combustible que los autos eléctricos movidos por baterías. Los beneficios serían extraordinarios en términos de seguridad de energía y aire limpio.

Cientos de compañías en todo el mundo están trabajando en celdas de combustible. El país que desarrolle tecnología para Celdas de Combustible tendrá la llave para la siguiente generación de producción de energía <sup>[9]</sup>.

- **Ventajas <sup>[10]</sup>:**

.- Bajo impacto medioambiental. Al no haber combustión a alta temperatura, no se producen hidrocarburos sin oxidar, ni óxidos de nitrógeno. El factor de reducción de estos contaminantes químicos varía entre el 99 y 99,5 % (según el método de obtención del hidrógeno). Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de dióxido de carbono se reducen drásticamente. Si el

hidrógeno se obtiene a partir de fuentes renovables, las emisiones netas serían nulas. En aplicaciones portátiles y de transporte, sólo se emite agua como producto. Por otro lado, el nivel de contaminación acústica es muy reducido y puede ubicarse en lugares densamente poblados.

.- Flexibilidad de combustibles. El hidrógeno que se alimenta a la pila puede ser obtenido a partir de una amplia variedad de procedimientos y combustibles primarios, así como a partir de fuentes de energía renovables (eólica, solar, etc.).

• **Desventajas** <sup>[10]</sup>:

.- La producción, transporte, distribución y almacenamiento de las cantidades de hidrógeno que hacen falta no está todavía resuelta.

.- Elevados costos de operación y de fabricación de las pilas.

.- Vida limitada de la pila.

.- La carga de combustible y puesta en marcha de los vehículos basados en pilas de combustible no es tan rápida como en el caso de los motores de combustión interna.

.-La tecnología no está todavía lo suficientemente desarrollada y no hay muchos productos comerciales disponibles.

.- Poco seguro en espacios confinados.



### 2.3. PROCESOS CATALÍTICOS DE CONVERSIÓN DE METANO

La situación actual en el mercado del gas ha dado lugar a un intenso esfuerzo en el desarrollo de nuevas alternativas para la valorización del gas natural. La conversión de hidrocarburos ligeros, como es el caso del metano, a hidrocarburos con un mayor valor agregado ha resultado de gran interés para muchas industrias a nivel mundial. A partir de su conversión se pueden obtener, directa o indirectamente, diversos productos, aldehídos, alcoholes, hidrocarburos mayores de C<sub>1</sub>, hidrógeno, gas de síntesis, etc.

El gas de síntesis, que es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono principalmente, es materia prima fundamental para los procesos de refinación, como hidrotratamiento e hidrocrackeo, y para los procesos petroquímicos, como la síntesis de metanol, metanol a gasolina y la síntesis de amoníaco. El gas de síntesis es también materia prima clave para la síntesis de hidrocarburos vía síntesis Fischer-Tropsch, ya que, las restricciones ambientales en el mercado de combustibles abren una ventana de oportunidades para la comercialización de combustibles sintéticos de gas natural (tecnología GTL, gas a líquido). La fabricación de gas de síntesis representa alrededor del 60% de la inversión en gran escala de plantas de GTL. De esta manera, la optimización de la producción de gas de síntesis es beneficiosa para la viabilidad económica de las plantas GTL <sup>[11]</sup>.

Las principales reacciones de conversión de metano para producir materias primas con un valor agregado más elevado son:

- Conversión térmica
- Conversión directa
- Conversión indirecta

### 2.3.1. Conversión térmica <sup>[12]</sup>

La conversión térmica se lleva a cabo sin la adición de un co-reactante y con la única acción del calor de acuerdo a la reacción (1).



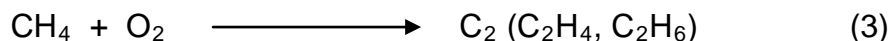
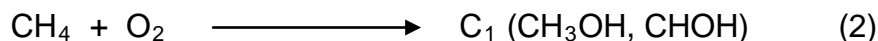
Con este proceso se obtienen productos de mayor valor agregado pero con un costo energético muy elevado ( $T > 1600^\circ\text{C}$ ) y junto con los productos principales también se observa la formación de carbón, lo que conlleva a que el proceso se encuentre en desuso actualmente.

### 2.3.2. Conversión directa

En este tipo de proceso la conversión de los reactivos a productos se consigue en un solo paso de reacción por lo que se evita un costo adicional por la formación de un intermediario. Debido a esto se esperarían obtener mayores ventajas con este proceso que con la conversión indirecta, sin embargo, sus conversiones a productos de mayor valor agregado son bajas. Las reacciones de conversión directa más estudiadas son <sup>[13]</sup>:

- **Conversión directa del metano con oxígeno (acoplamiento oxidativo) <sup>[13]</sup>:**

Ocurre vía acoplamiento oxidativo, y el catalizador empleado, la concentración de oxígeno dentro del sistema, la temperatura y la ruta empleada son los factores determinantes del tipo de producto obtenido. La reacción ocurre vía un conjunto de reacciones en fase homogénea y heterogénea, cuyo proceso inicial es la formación del radical metilo. Las reacciones completas se muestran a continuación:



Normalmente se obtienen conversiones de metano del 20% y una selectividad hacia productos del 80%, siendo la mitad correspondiente a los alcanos y la otra mitad a los alquenos.

- **Conversión directa vía clorometano** <sup>[14]</sup>

En este proceso se emplean catalizadores ácidos soportados bajo la siguiente reacción:

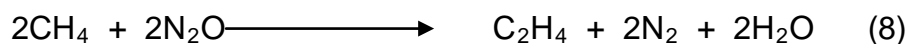
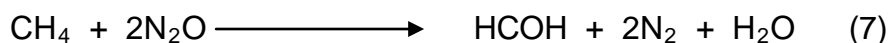
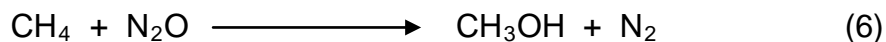


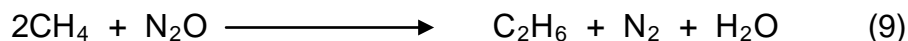
Es posible que si la selectividad hacia el clorometano es alta, la hidrólisis de este resulta en una vía hacia la obtención de metanol de acuerdo a la siguiente reacción:



- **Conversión directa de metano con N<sub>2</sub>O como co-reactante:**

Con este proceso se obtienen alcoholes y aldehídos a partir del C<sub>1</sub> y alcanos y alquenos a partir del C<sub>2</sub> como se demuestra en las reacciones a continuación:





Los catalizadores comúnmente utilizados para este proceso son óxidos simples o mezclas de óxidos soportados sobre zeolitas o catalizadores de Pb o Sn soportados. El catalizador y soporte y la relación  $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ , son los factores de los cuales depende la selectividad hacia los productos obtenidos.

Otras reacciones que se han estudiado son:

- **Conversión directa vía acoplamiento alcano-alqueno**
- **Conversión a aromáticos sin oxidantes**

### 2.3.3. Conversión indirecta

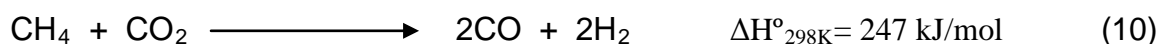
En este proceso la conversión de metano involucra una primera etapa para la obtención de gas de síntesis ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) y una segunda etapa donde se convierte éste a productos de mayor valor agregado a través de procesos como la síntesis Fischer-Tropsch y la síntesis de metanol entre los más importantes.

Han sido muchos los estudios e investigaciones realizadas sobre los procesos de conversión o reformación de metano a gas de síntesis, de estos, los más importantes son los siguientes:

- Reformación de metano con  $\text{CO}_2$  o reformación seca de metano (DRM)
- Oxidación parcial de metano (POM)
- Reformación autotérmica de metano (ATR)
- Reformación de metano con vapor (SRM)

#### 2.3.3.1. Reformación de metano con $\text{CO}_2$ (RSM):

La reformación de metano usando el dióxido de carbono como agente oxidante para producir gas de síntesis (Ec. 10) ha sido objeto de considerable atención en los últimos años. Su baja proporción H<sub>2</sub>/CO es utilizada preferentemente para la producción de olefinas <sup>[15]</sup>.



Debido a que la reacción es altamente endotérmica, el proceso puede ser usado con diferentes fines tales como: sistema de transferencia de energía solar a energía química y en el almacenamiento de energía en forma de CO y H<sub>2</sub>. Las dos principales desventajas del proceso son las siguientes: 1) el requisito de temperaturas tan altas como 800 °C necesarios para obtener altas conversiones y 2) la desactivación del catalizador debido a la deposición de carbón. Las principales razones para la formación de coque son la descomposición de metano (reacción 11) y la reacción de Boudouard (reacción 12); la primera reacción se favorece a altas temperaturas y presiones bajas, mientras que la segunda es favorecida a bajas temperaturas y altas presiones <sup>[15]</sup>.



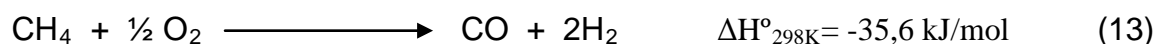
La reacción de reformación de metano ha sido investigada sobre catalizadores soportados utilizando metales nobles y metales de transición. El orden reportado de actividad es el siguiente: Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu, siendo los metales nobles menos sensibles a la desactivación por deposición de carbón <sup>[15]</sup>. Sin embargo, los metales de transición, como Ni, Fe y Co, se prefieren a menudo teniendo en cuenta el alto costo y la limitada disponibilidad de los metales nobles. Entre estos metales, el níquel podría ser el óptimo componente activo de un potencial catalizador <sup>[16]</sup>.

Industrialmente el metal de elección es el níquel debido a su disponibilidad, alta actividad en la reacción de reformación de metano, interesantes propiedades redox y un costo relativamente bajo. Sin embargo, es difícil evitar la sinterización de níquel y la deposición de carbono a altas temperaturas. A pesar de esto se ha demostrado que una alta dispersión de las especies de metal sobre un soporte puede reducir la formación de coque [15].

Desde el punto de vista industrial, es conveniente para el funcionamiento del proceso de reformación seca de metano una temperatura relativamente baja y con un cociente  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  cerca de la unidad sin usar gas de dilución [15].

### 2.3.3.2. Oxidación parcial catalítica de metano (OPM)

Con el fin de desarrollar un proceso más económico de conversión de metano a gas de síntesis, la oxidación parcial de metano (POM) aparece como una atractiva alternativa (ecuación 13). La oxidación parcial catalítica es un proceso en el que es posible obtener una eficiente y económica conversión de metano a gas de síntesis, debido a la alta conversión, selectividad y adecuado cociente  $\text{H}_2/\text{CO}$  cercano a 2 el cual es conveniente para su uso en la producción de metanol y síntesis Fischer-Trpsch [17].



La formación de coque también es un problema de interés en el proceso de oxidación parcial de metano y ocurre a través de las reacciones 11 y 12 mencionadas anteriormente. Este problema es particularmente grave para los catalizadores en base a níquel. Otros metales como Pt, Pd, Rh y Ru han sido probados y han mostrado mayor resistencia a la formación de carbón en comparación con los catalizadores de Ni. Sin embargo, estos metales son muy caros. El níquel, por el contrario, es mucho más

barato, y es conocido por ser un excelente catalizador para la producción de gas de síntesis, aunque desafortunadamente también para la formación de carbón [18].

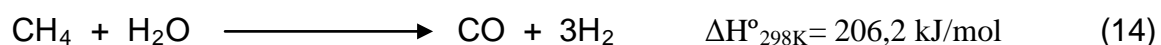
Se ha reportado que los catalizadores soportados podrían desempeñar un papel importante en cuanto a la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores. Catalizadores de Rh, soportados sobre alúmina, exhiben una alta estabilidad y una excelente actividad y selectividad para la reacción [19].

Para mejorar el rendimiento de los catalizadores de níquel y cobalto soportados para la conversión de metano a gas de síntesis, el efecto del promotor ha sido ampliamente estudiado, demostrándose que el calcio actúa como un buen promotor para los catalizadores de níquel, mejorando su estabilidad hacia la formación de carbón [20].

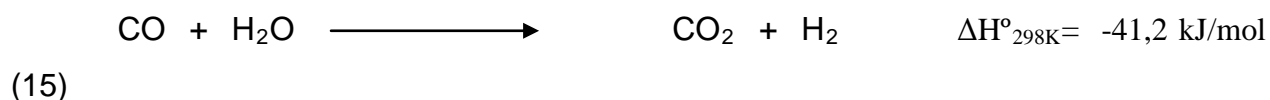
### 2.3.3.3. Reformación de metano con vapor de agua (RMV)

El proceso de reformación de metano con vapor, desarrollado en la década de 1930, es el proceso a gran escala más importante para la producción de hidrógeno y/o monóxido de carbono. Las reacciones principales implicadas en el proceso de SRM son [21].

- Reacción de reformación con vapor:



- Reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS):



La reacción 14 es fuertemente endotérmica, y conduce a aumentos significativos en las velocidades de flujo molares y productos de reacción. La conversión de equilibrio de la reacción de reformación por lo tanto se beneficia de temperaturas altas y presiones bajas, mientras que la reacción 15 de desplazamiento de gas de agua, siendo exotérmica y no teniendo ningún cambio del número de moles, está termodinámicamente favorecida por las bajas temperaturas y es independiente de la presión [22].

La reformación de metano con vapor se lleva a cabo normalmente a temperaturas por encima de 500 °C, por lo general, alrededor de 700-800 °C. Para obtener altas conversiones de metano y para evitar la deposición de carbono por el craqueo de metano (ec. 11) o por la reacción de Boudouard (ec. 12), son introducidas cantidades de vapor en exceso. Comúnmente el reactor catalítico de lecho fijo es alimentado con la mezcla de los gases CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O en una relación molar de 1:3 o 1:4. El catalizador comercial está compuesto de níquel soportado sobre alúmina y el reactor consiste de tubos verticales (entre 10 y 900), con diámetros internos entre de 7 a 16 cm. y longitudes de 6 a 12 m. La temperatura máxima que puede soportar el reactor está limitada por las condiciones metalúrgicas de los tubos, ya que las altas temperaturas en los tubos metálicos pueden generar tensión. El metano y el vapor son continuamente alimentados en la zona catalítica externa y el gas de barrido en la zona de impregnación se lleva el hidrógeno impregnado [23].

A pesar de su importancia industrial y de sus importantes ventajas tales como el favorable cociente H<sub>2</sub>/CO igual a 3 y su baja tendencia para formar carbón sobre los catalizadores, el proceso convencional de SMR sufre de varias desventajas significativas [21].

- **Limitación de equilibrio termodinámico:** La reversibilidad de las reacciones de reformación y su rapidez bajo condiciones normales de funcionamiento limitan la



producción de hidrógeno a los valores de equilibrio termodinámico.

- **Formación de carbón y desactivación de catalizador:** La formación de carbón, aunque menor que en el caso de la reformación seca o de la oxidación parcial, puede desactivar los catalizadores de reformación con vapor, lo que conduce a una baja eficacia, y posiblemente hasta incluso se pueden llegar a bloquear los reformadores y aumentar las caídas de presión a través del lecho catalítico, sin embargo en este proceso este problema no se presenta muy a menudo.
- **Transferencia de calor y gradientes de temperatura:** Para mantener las altas temperaturas del reactor (normalmente  $> 850$  °C), el calor debe ser transferido a través de las paredes de los tubos. Sólo el 50% del calor de combustión es usado directamente para las reacciones de reformación de vapor. Además, los altos gradientes de temperatura requieren costosas aleaciones de metales para la fabricación de tubos.
- **Emisiones ambientales:** Los hornos emiten NO<sub>x</sub> durante la quema de combustibles. Además, el CO<sub>2</sub> es producido tanto en el horno como debido al proceso de reformación, limitando las ventajas ambientales de hidrógeno como un combustible limpio.

#### 2.3.3.4. Reformación autotérmica de metano (RAM)

La reformación autotérmica de metano ha sido utilizada en la industria de la producción de gas de síntesis desde finales de los años 1950 y durante los años de 1990 también se llevaron a cabo nuevos desarrollos e investigaciones.

La RAM combina los procesos de oxidación parcial de metano (OPM) y la reformación de metano con vapor (RMV) <sup>[24]</sup>. La tecnología RAM es la preferida y más efectiva en cuanto a costos para la conversión de gas natural en gas de síntesis para plantas GTL. El proceso de ATR produce un gas de síntesis con una proporción H<sub>2</sub>/CO

igual a 2, que es conveniente para el uso subsecuente en la Síntesis Fischer-Tropsch. Esta proporción  $H_2/CO$  puede ser conseguida por la recirculación de  $CO_2$  o un gas rico en  $CO_2$ , de manera tal de reducir la cantidad de vapor en la alimentación [24].

El catalizador comercial para la RAM es un catalizador de níquel para reformación con vapor adaptado a las condiciones de RAM. Recientemente, había un interés renovado en el desarrollo de catalizadores para la reformación autotérmica para la producción de hidrógeno para abastecer las celdas de combustible. La mayoría de estos estudios están basados en catalizadores de Ni soportado sobre diferentes soportes. Estos estudios revelaron que el soporte juega un importante papel en cuanto a la estabilidad de los catalizadores de Ni en condiciones de reformación autotérmica se refiere [24].

La secuencia en actividad de los catalizadores metálicos soportados sobre alúmina para la reformación autotérmica de metano es  $Rh > Pd > Ni > Pt > Co$ . Aunque es menos activo que el Rh, el Ni es más barato, y la utilización de grandes cantidades de Ni es todavía más viables que la utilización de metales preciosos y hace que este sea el catalizador más usado para las reacciones de reformación autotérmica [25].

## 2.4. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad [26].

La **actividad** puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de

temperatura, presión, concentración, etc.

La **selectividad** es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de reacción posibles. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias.

Por último, la **estabilidad** es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tipo de reacción).

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son <sup>[26]</sup>:

- a) **El agente activo:** Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la velocidad de la reacción química.
  
- b) **El soporte:** Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo.

- c) **Promotores:** Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas catalíticamente, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo, aumentan significativamente su eficiencia. En general, se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo.

Los metales activos tratados generalmente como catalizadores del proceso de reformación de metano con vapor, son el Ni y metales nobles, como el Ru, Rh, Pd, Ir y Pt. De este grupo, el níquel, a pesar de no ser el más activo, es el más ampliamente utilizado debido a su bajo costo, el dinamismo de su actividad y los conocimientos acerca de su comportamiento en procesos industriales de reformación con vapor [27], sin embargo, el Ni y otros metales como el Fe y Co son activos hacia la formación de carbón [28].

Normalmente, el catalizador utilizado para el proceso de reformación de metano con vapor, se basa en níquel o cobalto soportado sobre alúmina o aluminato de magnesio, promovidos con metales alcalinos o alcalinotérreos y metales preciosos (Rh, Ru, Pt, Pd, Re) soportados sobre alúmina o sobre óxidos de tierras raras, especialmente cerio [29].

#### **2.4.1. Catalizadores de Ni en la reformación de metano con vapor**

Los catalizadores de níquel resultan los más adecuados para las reacciones de reformación de metano con vapor de agua debido a características expuestas ya en la sección anterior. Numerosos han sido los estudios realizados sobre estos catalizadores en este proceso bajo diferentes condiciones tales como método de preparación, soporte

utilizado, promotor añadido y condiciones de reacción entre las más importantes. A continuación se citan algunos trabajos relacionados con el área de estudio:

- **S. Rakass y Colaboradores** <sup>[30]</sup>, estudiaron el rendimiento de la reacción de reformación de metano con vapor usando catalizadores de Ni no soportados (partículas micrométricas de níquel en polvo puro con estructura filamentosa abierta y con una alta proporción entre superficie externa/interna). Los análisis demostraron que la conversión de CH<sub>4</sub> se incrementa y la deposición de carbón disminuye significativamente con la disminución de la relación molar CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O. Con una relación 1:2 de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O, se alcanzó el equilibrio termodinámico, se obtuvo una conversión de metano del 98±2 % a una temperatura de 700 °C y no se observó formación de carbón durante el proceso, lo cual se compara favorablemente con sistemas que utilizan catalizadores de Ni soportados.

De acuerdo al estudio realizado, el incremento de la conversión de metano comenzó a observarse a temperaturas de reacción de 400 a 700 °C. De este modo, la alta conversión de metano y rendimiento de hidrógeno sugieren que el catalizador es muy activo a bajas y medianas temperaturas para la reacción de reformación con vapor.

Para relaciones molares de CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O de 1:1, 3:2 y 2:1, se obtuvieron conversiones de metano experimentales más bajas que las esperadas teóricamente. Los autores concluyeron que esta disminución de la conversión de metano no se debió exclusivamente a la deposición de carbón en la superficie del catalizador, sino también a factores cinéticos que impidieron que la reacción alcanzara el equilibrio.

- **K. O. Christensen y Colaboradores** <sup>[31]</sup>, estudiaron el efecto del soporte y el

tamaño de las partículas de níquel en la formación de carbón en la reacción de reformación de metano con vapor empleando catalizadores de NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni soportado sobre sólidos tipo hidrotalcitas y bajo las siguientes condiciones de reacción: temperatura de 823 K, presión total de 20 bar y relación vapor:carbón de 0,08 a 2,4. Los catalizadores de Ni soportados sobre sólidos tipo hidrotalcita tenían un tamaño de cristal más pequeño y una mayor resistencia a la formación de carbón en comparación con los catalizadores de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultados que indican una alta relación entre el tamaño de los cristales de Ni y la resistencia a la formación de carbón.

Las pruebas de sinterización se realizaron sobre catalizadores de Ni soportados sobre sólidos tipo hidrotalcitas y se compararon con el catalizador industrial Ni/CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a 903 K y 20 bar de presión. Los resultados demostraron que el crecimiento de las partículas de catalizadores derivados de hidrotalcita era más grande que para el catalizador industrial, pero los catalizadores derivados de hidrotalcita mostraron tamaños más pequeños de cristales Ni estabilizados.

- **Y. Matsumura y Colaboradores** <sup>[32]</sup>, estudiaron el efecto de los soportes SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> en catalizadores de Ni para la reacción de reformación de metano con vapor a una temperatura de 500 °C. Los autores determinaron que la actividad del catalizador soportado sobre sílice y reducido con H<sub>2</sub> a 500 °C disminuye con la oxidación de las partículas de Ni por la acción del vapor durante la reacción. Para el catalizador soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, reportaron una reducción menor con H<sub>2</sub> a 500 °C comparado con el catalizador soportado sobre sílice y que este es inactivo para la reacción de reformación a la temperatura de reacción, sin embargo, el catalizador reducido a 700 °C es bastante activo mientras que el níquel es parcialmente oxidado durante la reacción. El

catalizador soportado sobre zirconia mostró una tendencia diferente, éste resultó ser el más efectivo en la reformación con vapor a 500 °C; en la etapa inicial de la reacción únicamente con metano a 500 °C, los grupos hidroxilos en la superficie de estos catalizadores reaccionan fácilmente con el metano para producir hidrógeno y dióxido de carbono y sugiere que los grupos hidroxilos desempeñan un papel importante en el mecanismo de la reformación con vapor a dióxido de carbono. Por otra parte, los autores encontraron que en la superficie del catalizador de níquel soportado sobre zircona en la reacción sólo con vapor a 500 °C se pueden acumular cantidades significativas de agua, lo que se traduce en la formación de mayores cantidades de hidrógeno y dióxido de carbono en reacciones siguientes con metano.

- **J. Dias y Colaboradores** <sup>[33]</sup>, investigaron las ventajas de la adición de aire en la reformación de metano con vapor con catalizadores de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinando que la adición de aire a la alimentación ofrece algunas ventajas. La primera ventaja es la disminución de las cantidades de carbón depositadas sobre el catalizador; lo que se produce en si es una disminución en el diámetro de las partículas de carbón filamentosas con el aumento de la relación molar O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, lo que indica que hay una disminución en el diámetro promedio de las partículas activas de metal, debido a la presencia de oxígeno.

Otra ventaja de la adición de aire a la alimentación es la reducción de la endotermicidad del proceso (disminución de la energía consumida por la reacción), a fin de que el hidrógeno pueda ser generado sin consumo de energía externa, lo que hace viable la producción de este gas para su uso como combustible y haciendo de este proceso una alternativa viable para su aplicación industrial.

### **2.4.2. Factores que afectan el proceso de reformación de metano con vapor**

La reacción de reformación de metano con vapor de agua se ve afectada por dos variables importantes: la disminución de la temperatura en el lecho catalítico y la formación de carbón.

#### ***Transferencia de calor***

La reformación de metano con vapor de agua es una reacción altamente endotérmica (reacción 14), razón por la cual se hace necesario la operación de este proceso a elevadas temperaturas.

La consecuencia directa de este efecto es que la reacción se llevará a cabo a una temperatura menor de la deseada, debido a que cuando la reacción tiene lugar en la superficie del lecho catalítico, se absorbe energía de los alrededores ocasionando la disminución de la temperatura en el punto donde se está llevando a cabo la misma; esta disminución tiende a recompensarse absorbiendo calor de los alrededores y al ocurrir esto se evidencia un descenso de la temperatura en toda la superficie del catalizador.

#### ***Formación de carbón***

Normalmente, cuando los hidrocarburos están expuestos a las altas temperaturas, suele ocurrir la formación de depósitos de carbón superficial. Así, durante la producción de gas de síntesis a partir de gas natural, los depósitos de carbón pueden formarse por la descomposición del metano alimentado (reacción 11), o a través de la reacción de Boudouard (reacción 12) <sup>[34]</sup> como se mencionó anteriormente.

Las acumulaciones significativas de carbón pueden originarse con el tiempo,



ocasionando el bloqueo de los sitios activos del catalizador, decreciendo así la actividad, y a largo plazo, el tiempo de vida del catalizador <sup>[35]</sup>.

En investigaciones realizadas por Rostrup-Nielsen y colaboradores <sup>[36]</sup>, se identificaron tres tipos diferentes de carbón los cuales se pueden formar durante las reacciones de reformación:

- **Carbón filamentosos**

Este tipo de carbón también es llamado carbón Whisker y se forma generalmente a temperaturas de 450 °C o mayores.

La formación del carbón filamentosos normalmente ocurre por la reacción de hidrocarburos sobre metales de transición; este crece típicamente en forma de filamento tubular con una partícula del metal utilizado como catalizador en el tope, pudiendo bloquear el reactor y haciendo que la presión se eleve a niveles inaceptables.

- **Carbón de encapsulamiento**

Se forma a temperaturas inferiores a los 500 °C. El encapsulamiento y la desactivación de la superficie del catalizador se origina cuando los hidrocarburos adsorbidos reaccionan originando una capa de depósitos no reactivos. Los depósitos formados en la superficie pueden contener varias estructuras ordenadas, formadas posiblemente vía deshidrogenación, migración de la superficie y crecimiento.

- **Carbón pirolítico**

Se origina por el craqueo de hidrocarburos a temperaturas cercanas a los 650 °C Este se origina a través de un proceso de radicales libres, pudiéndose formar alquitrán, polímeros y coque. Otros depósitos son formados por condensación de material de alto peso molecular en superficies frías del catalizador o del intercambiador de calor.

Normalmente se encuentra como densos esquistos en la pared del tubo o como depósitos que contienen encapsuladas a las partículas del catalizador y llenan eventualmente los espacios vacíos entre las partículas.

Altas relaciones vapor:carbón en la alimentación del reactor pueden ser usadas para controlar la formación de carbón, pero en operaciones comerciales, esto se traduce en altos costos de producción <sup>[34]</sup>. Otra alternativa es la adición de pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> en la alimentación <sup>[35]</sup>.

La modificación del catalizador, a través de la introducción de metales alcalinos, puede mejorar también la resistencia a la formación de carbón en el mismo <sup>[34]</sup>. Las investigaciones más recientes revelan el uso de metales más exóticos como la plata, germanio y berilio, la adición de oro y el uso de metales preciosos como promotores catalíticos <sup>[35]</sup>.

- **J, da S. Lisboa y Colaboradores** <sup>[11]</sup>, estudiaron la influencia de la adición de promotores a catalizadores para la reformación de metano con vapor. Los autores utilizaron catalizadores de Ni soportados sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , preparados por el método de impregnación por humedad incipiente con contenidos de 5, 10 y 20% en peso y modificados por la adición de promotores de Ca y Mg, preparados también por el método de impregnación por humedad incipiente. La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por los métodos de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y oxidación a temperatura programada (TPO). Los resultados muestran que la adición de Ca y Mg como promotores favorece la reacción de reformación con vapor sin que ocurran cambios en el mecanismo de reacción.

En los catalizadores promovidos con Ca, el Ni está presente como NiO con la

incorporación de iones  $\text{Al}^{3+}$  procedentes de la disolución de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  durante la etapa de impregnación y como NiO con menos interacción con el soporte. Por otra parte, La adición de Mg hace que el carbón que se forma sea fácilmente reoxidable ya que este presenta una alta relación H/C, siendo capaz de explicar el efecto beneficioso de este promotor.

Los perfiles de TPO para los catalizadores promovidos mostraron la formación de un solo tipo de carbón en los catalizadores con contenidos de Ni del 5 y 10% y dos tipos de carbón en los otros catalizadores.

- **N. Parizotto y Colaboradores** <sup>[28]</sup>, investigaron el efecto de la plata en el control de la formación de carbón en la reformación de metano con vapor con catalizadores de Ni soportados sobre alúmina. El contenido de Ni en los catalizadores fue de 5 y 15% y fueron preparados por el método de co-impregnación utilizando  $\gamma$ -alúmina como soporte; el contenido de plata en los catalizadores varió en el rango de 0,1 a 0,6% en peso. Los análisis mostraron que la Ag causó una fuerte modificación en las propiedades de la superficie de las muestras relacionadas con la adsorción de CO y con la estabilidad a la deposición de carbón. Los autores atribuyeron la alta estabilidad de los catalizadores de Ni promovidos con Ag a cambios superficiales en la estructura de los sitios de Ni como resultado de la combinación de diferentes efectos: i) cambios de los sitios de Ni que participan en la nucleación de la estructura del carbón y ii) Equilibrio de los diferentes pasos de la velocidad de reacción que disminuyen la velocidad de formación de carbón.
  
- **C. E. Quincoces y colaboradores** <sup>[37]</sup>, prepararon una serie de catalizadores de

níquel soportados sobre alúmina e hicieron modificaciones con la incorporación de óxido de calcio con la finalidad de mejorar la estabilidad y la resistencia hacia la deposición de carbón durante la reacción de reformación de metano con dióxido de carbono. Los catalizadores fueron preparados con un contenido de Ni de 15% p/p y contenidos variables de Ca de 1 a 5%; los mismos fueron caracterizados por DRX, BET, RTP, OTP y quimisorción de H<sub>2</sub>. Los resultados mostraron que los catalizadores promovidos mostraron una alta actividad y estabilidad en comparación con el catalizador no promovido.

De los catalizadores promovidos, el catalizador con 3% de CaO dio lugar a una menor formación de carbón whisker con respecto al catalizador no promovido e indujo a la formación de especies que son hidrogenadas a bajas temperaturas. Los autores concluyeron que la mayor actividad, estabilidad y resistencia a la formación de carbón de los catalizadores promovidos, puede ser atribuido al incremento de la basicidad del soporte con la adición del promotor básico, el cual favorece la adsorción de CO<sub>2</sub> y promueve la reacción inversa de Boudouard disminuyendo la cantidad de carbón depositado, y/o disminuye la capacidad del níquel para disociar el metano.

- **Z. Hou y Colaboradores** <sup>[38]</sup>, estudiaron la influencia de la adición de cantidades variables de calcio en la actividad de catalizadores de níquel sobre diferentes soportes para la reacción de reformación seca de metano. Los catalizadores fueron caracterizados por DRX, RTP y XPS.

Los autores reportaron que los catalizadores Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con calcio incrementan la actividad y disminuyen ligeramente la cantidad de carbón formado durante la reacción; sin embargo, los catalizadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub> mostraron el efecto contrario. Estos resultados indican que la influencia del calcio

como promotor depende de las propiedades del soporte debido a sus diferentes propiedades químicas y sus estructuras.

Los autores estudiaron la actividad del catalizador Ni/  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido con diferentes cantidades de calcio en la reacción de RSM. Ellos encontraron que los catalizadores con pequeñas cantidades de Ca (relación molar  $\leq 0,04$  Ca/Ni) presentan buena estabilidad, baja influencia sobre la cantidad de carbón formado y altas conversiones. Asimismo, encontraron que la conversión final aumenta a medida que aumenta la cantidad de Ca hasta una relación molar Ca/Ni=0,04 y que a valores mayores, la conversión comienza a disminuir.

Los análisis de DRX mostraron que el calcio podría mejorar la dispersión de las partículas de níquel y retardar la sinterización del mismo durante la reacción, debido a que el tamaño de las partículas de níquel disminuye con la adición de calcio hasta relaciones molares Ca/Ni  $\leq 0,2$ .

Los análisis de RTP sugieren que el calcio podría fortalecer la interacción metal-soporte, especialmente en los catalizadores promovidos con pequeñas cantidades de calcio, y esta fuerte interacción impide la sinterización del níquel durante la reacción incrementando así la estabilidad.

## 2.5. NANOCIENCIA, NANOTECNOLOGÍA Y NANOPARTÍCULAS

**Nanociencia** es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escalas atómicas, moleculares y macromoleculares, en donde las propiedades difieren considerablemente de los que se encuentran en una escala mayor. La **nanotecnología** es el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas a través del control de la forma y el tamaño a escala de nanómetros <sup>[39]</sup>.

Los teóricos coinciden en que los primeros pasos en materia de Nanotecnología tuvieron su génesis en la histórica conferencia, impartida en la Universidad Tecnológica de California, el 29 de diciembre de 1959, por el prestigioso físico Richard Feynman, donde planteó la necesidad de experimentar en el inexplorado mundo que existía a escala molecular, atómica y subatómica, y adelantaba la enorme cantidad de aplicaciones técnicas que se derivarían de estos estudios <sup>[40]</sup>.

La nanotecnología no es una simple tecnología o disciplina científica. Se trata de una agrupación multidisciplinaria de procesos físicos, químicos, biológicos, electrónicos y de ingeniería, materiales, aplicaciones y conceptos en los cuales el rasgo de característica de definición es el tamaño. El prefijo nano viene de la palabra griega, *nano* “para enano”. Un nanómetro (1nm) es igual a la billonésima parte de un metro,  $10^{-9}$  metros. Para dar una idea de esta tangibles escala, un cabello humano es de aproximadamente 80.000 nm de ancho y un glóbulo rojo es de aproximadamente 7.000 nm de ancho <sup>[40]</sup>.

La nanotecnología se caracteriza por el uso de partículas muy pequeñas (< 100 nm) las cuales son llamadas **nanopartículas** o partículas ultrafinas. Las nanopartículas típicamente tienen tamaños definidos entre 0,2 y 100 nm <sup>[40]</sup>.

A consecuencia de su tamaño, las nanopartículas tienen proporcionalmente áreas superficiales más grandes y por consiguiente proporcionalmente más átomos superficiales que el mismo material con un mayor tamaño y esto puede afectar las propiedades electrónicas del material, que a su vez afecta sus propiedades reactivas ópticas, catalíticas y otras <sup>[40]</sup>.

El uso de nanomateriales basados en óxidos metálicos de tierras raras permite la preparación de capas delgadas activas, lo que puede suponer una disminución en la

utilización de metales preciosos. Estos nanomateriales también permiten la preparación de los sólidos más dispersos que son muy estables, reduciendo al mínimo el número de pasos de revestimiento y las pérdidas debidas a floculación de las dispersiones <sup>[41]</sup>.

- **M. Watanabe y Colaboradores** <sup>[42]</sup> prepararon catalizadores de nanopartículas de ni soportadas sobre esferas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (diámetros  $< 3 \mu\text{m}$ ) por pulverización de una solución mixta de nitratos de níquel y aluminio en plasma a presión atmosférica. Se formaron partículas de Ni altamente dispersas (diámetros  $< 10 \text{ nm}$ ) en las superficies de las esferas por la reducción con  $\text{H}_2$  de los pequeños cristales de NiO, rodeados por las nanopartículas de óxidos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados mostraron que el catalizador presentó rendimientos superiores para la reacción en cuanto a la actividad y la resistencia a la deposición de carbón incluso a bajas relaciones molares de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  (Vapor/Metano  $< 2$ ).
- **P. Florez y Colaboradores** <sup>[43]</sup> estudiaron el efecto catalizadores nanoestructurados de níquel, en la Reformación Seca de Metano. Para ello se sintetizaron cuatro catalizadores utilizando métodos reportados en la literatura apropiados para la obtención de nanopartículas o adaptaciones de ellos. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante Reducción a Temperatura Programada (RTP), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Termodiferencial (ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico y Área Específica y se estudió su actividad catalítica en la reacción de Reformación de Metano con  $\text{CO}_2$ . Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de acero a presión atmosférica en un sistema de flujo continuo en condiciones de no-equilibrio a  $600^\circ\text{C}$  y una velocidad espacial de  $60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Todos los catalizadores preparados mostraron una muy baja formación de carbón, incluso mejor que la obtenida con el catalizador comercial, a excepción del catalizador

Ni(OH) preparado por precipitación –deposición.



### 3. OBJETIVOS

#### **.- OBJETIVO GENERAL**

Preparar catalizadores en base a níquel y estudiar el efecto del soporte, promotor y método de preparación en su comportamiento hacia la reacción de reformación de metano con vapor de agua.

#### **.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- .- Preparar catalizadores de referencia de Ni/SiO<sub>2</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- .- Preparar catalizadores nanoestructurados en base a níquel utilizando el complejo Ni-etilendiamina por dos métodos:
  - (i) Preparando el complejo ex-situ e impregnándolo
  - (ii) Preparando el complejo in-situ
- .- Estudiar el efecto de la adición de promotores de calcio y cobalto al catalizador nanoestructurado más activo.
- .- Caracterizar los catalizadores sintetizados mediante las técnicas DRX, RTP, ATG-ATD, MET, Área específica B.E.T. y análisis químico.
- .- Evaluar el comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados en la reacción de reformación de metano con vapor de agua.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Antes de comenzar a describir la metodología experimental seguida para la realización de este trabajo especial de grado, se definirán algunos términos que se utilizarán recurrentemente en el texto.

Es conocido que un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad a la que se alcanza el equilibrio de una reacción. El catalizador será homogéneo si se encuentra en la misma fase a la que se encuentran los reactivos y productos o heterogéneo si se encuentra en una fase diferente. Este es el caso de los catalizadores utilizados en el presente estudio.

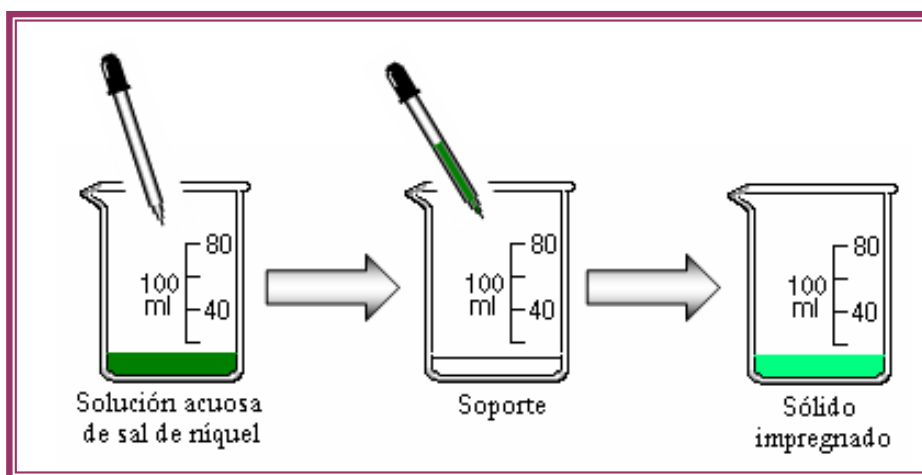
Un catalizador heterogéneo, a su vez, está formado por una fase activa (que es la verdadera “sustancia catalítica” o catalizador) y un soporte (que simplemente, y como su nombre lo indica, se encarga de sostenerlo en la mayoría de los casos).

La fase activa en un catalizador heterogéneo proviene, en general, de una sal del elemento activo que se conoce con el nombre de sal precursora. Cuando la sal precursora es impregnada en el soporte se obtiene un sólido que, una vez pre-tratado bajo condiciones adecuadas, se convierte en el catalizador soportado.

Para efectos de simplificar la escritura del presente capítulo y los posteriores, se llamará catalizador al sólido conformado por la sal precursora y el soporte y a los sólido pre-tratados, sea completa o parcialmente (calcinados y reducidos o solo calcinados).

#### 4.1.1. Preparación de catalizadores 10% Ni/SiO<sub>2</sub> y 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los catalizadores de referencia fueron preparados por la técnica de impregnación por humedad incipiente, que consiste en añadir al soporte (sílice o alúmina) una solución que contiene al componente activo en un volumen tal que no exceda el volumen de los poros del soporte, siguiendo el método propuesto por **Gómez-Polo y colaboradores** <sup>[43]</sup>, a partir de una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como promotor, con la cantidad necesaria para obtener catalizadores con 10% p/p en contenido de metal. Seguidamente, el sólido obtenido fue secado a temperatura ambiente durante 12 horas, luego a 120 °C en una estufa por 24 horas y finalmente se calcinó en flujo de oxígeno (30 mL/min) a una temperatura de 500 °C por 3 horas con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (**figura 5**).

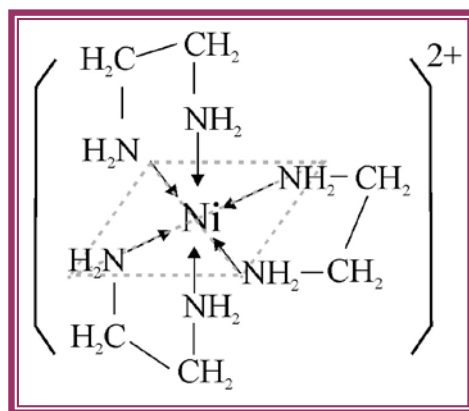


**Figura 5. Metodología de preparación de precursor  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$**

#### **4.1.2. Preparación de catalizadores nanoestructurados de Ni con el complejo Ni-etilendiamina $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$**

Los catalizadores nanoestructurados fueron preparados utilizando el complejo

níquel etilendiamina, en cantidad suficiente para obtener sólidos con 10% en peso del metal. El uso del complejo Ni-etilendiamina (**figura 6**) tiene por objeto la obtención de nanopartículas de Ni. El método consiste en utilizar una sal de gran tamaño, con lo que se busca que, por impedimento estérico, los átomos metálicos que la conforman queden alejados. La incorporación del níquel se llevó a cabo por dos vías: preparando el complejo de níquel e impregnando al soporte por el método de humedad Incipiente y utilizando un método de impregnación en exceso de solución que permite la obtención de nanopartículas soportadas.



**Figura 6. Molécula de complejo Ni-etilendiamina**

#### 4.1.2.1. Preparación del complejo ex-situ e impregnación

Para la preparación se utilizó la sal compleja de níquel-etilendiamina, siguiendo el procedimiento descrito por **M. Farago y colaboradores** <sup>[45]</sup>. La etilendiamina fue añadida a una solución de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O), con una relación estequiométrica en/Ni = 3.

La sal resultante, [Ni(en)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> abreviada Ni(en), se cristalizó por evaporación de agua al vacío a 70 °C en un rotavaporador. Una vez cristalizada, la solución del complejo Ni(en) se disolvió en un volumen mínimo de agua, se impregnó por el método

de exceso de solución sobre el soporte para posteriormente evaporar el exceso de agua por una noche. Finalmente el sólido húmedo se secó durante 1 día a 120 °C y se calcinó con flujo de oxígeno (30 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 500 °C, manteniendo esta temperatura por 3 horas. Este sólido se denominó Ni(en)(imp) (**figura 7**).

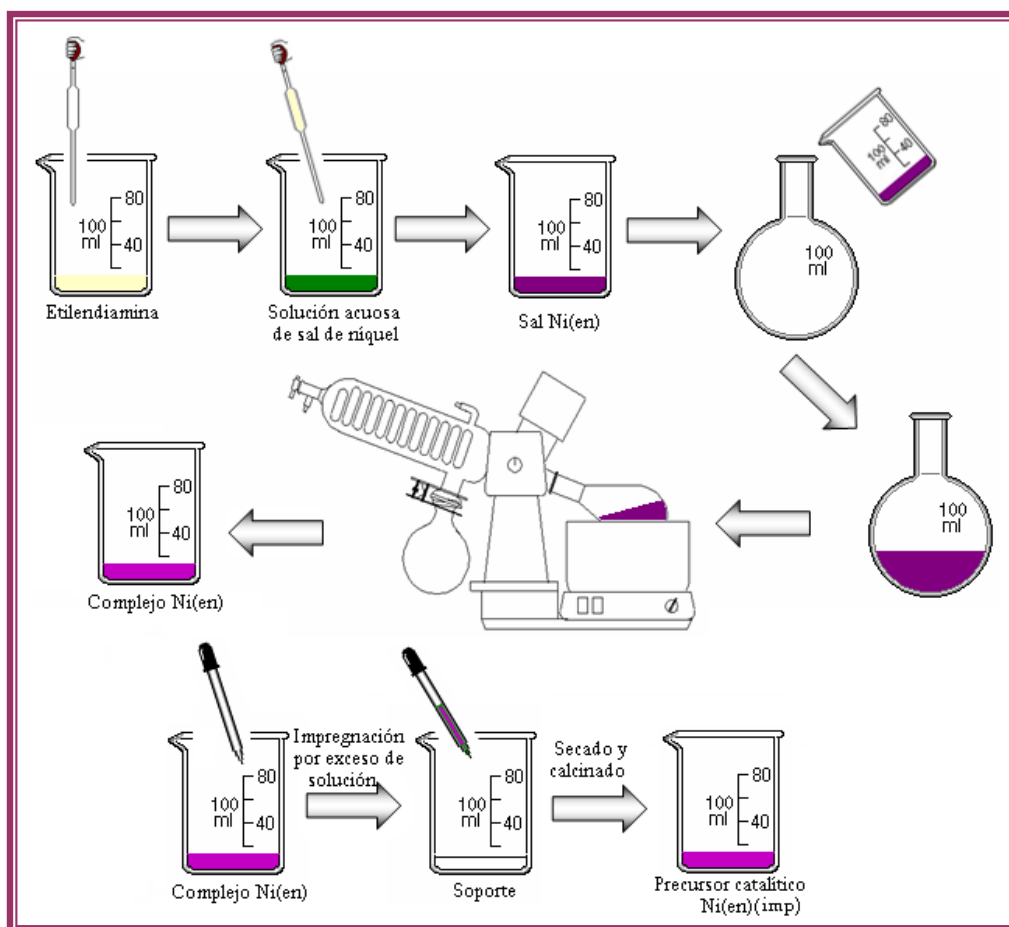
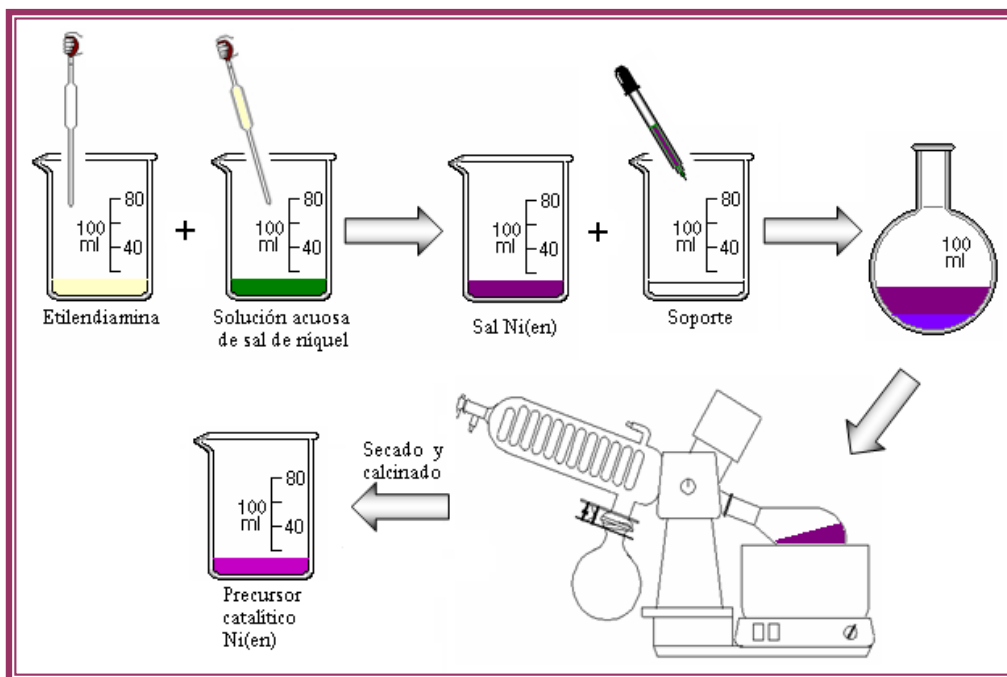


Figura 7. Metodología de preparación de catalizador Ni(en)(imp)

#### 4.1.2.2. Preparación del complejo in situ

Para la preparación se siguió el procedimiento utilizado por **F. Wyrwalski y colaboradores** <sup>[46]</sup> en la preparación de catalizadores Co/ZrO<sub>2</sub> para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles. Para ello, una determinada cantidad de soporte se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O) y etilendiamina (en), con una relación en/Ni= 3; el agua de la solución se evaporó a 70 °C en vacío en un rotavaporador. Luego el sólido obtenido fue secado en una estufa a 120 °C por 1 día y calcinado a 500 °C por 3 horas en una corriente de oxígeno de 30 mL/min con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. La nomenclatura usada para este sólido fue Ni(en) (**figura 8**).



**Figura 8. Metodología de preparación de catalizador Ni(en)**

### 4.1.3. Preparación de catalizadores bimetálicos

#### 4.1.3.1. Catalizadores promovidos con calcio

Se sintetizaron dos sólidos promovidos con calcio en cantidad suficiente para obtener catalizadores con un 10% en peso de níquel y con una relación molar Ca/Ni = 0,04 de acuerdo a la metodología propuesta por **Hou y colaboradores** [38]. Estos precursores fueron preparados por dos métodos diferentes, como se describe a continuación.

#### 4.1.3.1.a. Catalizador preparado por co-impregnación

La síntesis de este sólido se llevó a cabo siguiendo la metodología utilizada para la preparación del precursor Ni(en). La adición de la sal de Nitrato de calcio tetrahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se realizó simultáneamente con los demás reactivos manteniendo una relación molar Ca/Ni = 0,4. El sólido obtenido se secó en la estufa por 24 horas y luego se calcinó en las mismas condiciones que el catalizador Ni(en). Para designar este sólido se utilizó la nomenclatura NiCa (**figura 9**).

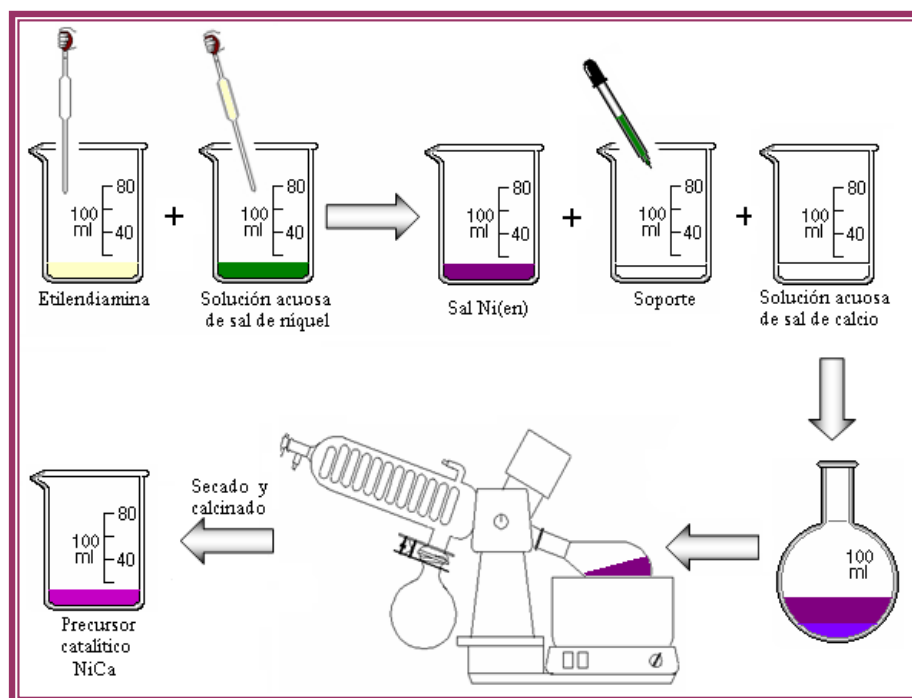


Figura 9. Metodología de preparación de catalizador NiCa

#### 4.1.3.1.b. Catalizador preparado por impregnaciones sucesivas

La síntesis de este sólido se realizó por el método de impregnaciones sucesivas con exceso de solución incorporando la sal precursora nitrato de calcio tetrahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  al precursor  $\text{Ni}(\text{en})$  manteniendo la misma relación molar  $\text{Ca}/\text{Ni}$  que en el sólido preparado por co-impregnación. Se dejó evaporar el exceso de solvente en la campana durante toda una noche, luego se secó en la estufa por 24 horas y se calcinó bajo las mismas condiciones que el sólido  $\text{Ni}(\text{en})$ . Para este sólido se utilizó la nomenclatura  $\text{Ni}(\text{en})+\text{Ca}$  (figura 10).

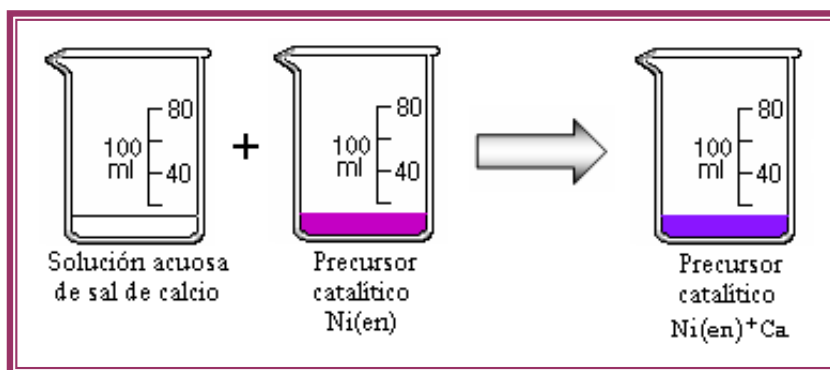
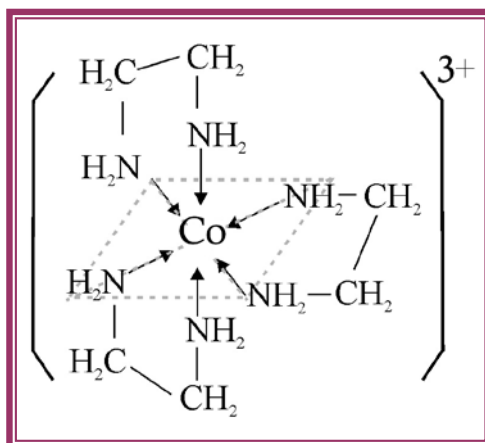


Figura 10. Metodología de preparación de catalizador  $\text{Ni}(\text{en})+\text{Ca}$

#### 4.1.3.2. Catalizador promovido con cobalto

El catalizador promovido con cobalto se sintetizó usando el método de impregnaciones sucesivas por exceso de solución. La sal de cobalto se incorporó al sólido  $\text{Ni}(\text{en})$  en la cantidad necesaria para obtener 1% en peso de cobalto. Con la finalidad de obtener nanopartículas de cobalto se utilizó la sal sintetizada a partir de la formación del complejo de Cobalto con la etilendiamina  $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$  (figura 11).



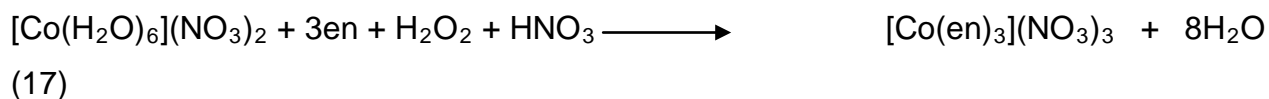


**Figura 11. Molécula de complejo Co-etilendiamina**

Para la obtención del complejo Co(en) se partió de una solución de nitrato de cobalto hexahidratado  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se agregaron cantidades estequiométricas de etilendiamina, ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, este último con la finalidad de oxidar el Co y obtener el complejo de  $\text{Co}^{3+}$  el cual es más estable.

Una vez impregnado el complejo de cobalto sobre el sólido Ni(en), se dejó evaporar el exceso de solvente en la campana durante toda una noche, luego se secó en la estufa por 24 horas y se calcinó bajo las mismas condiciones que el sólido Ni(en). La nomenclatura utilizada para el sólido fue Ni(en)+Co(en) (**figura 12**).

Reacción para la formación del complejo Co(en):



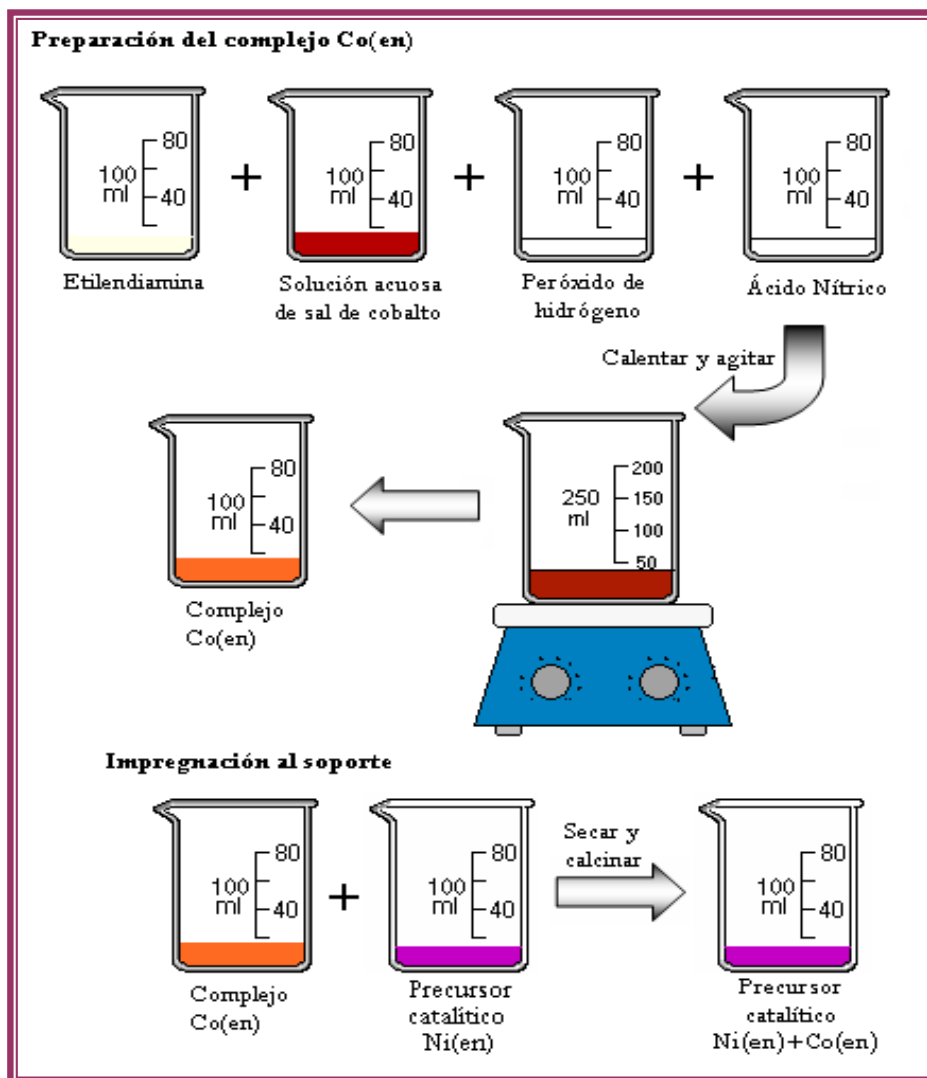
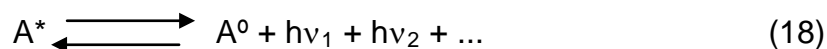


Figura 12. Metodología de preparación de catalizador Ni(en)+Co(en)

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 4.2.1. Análisis químico

Para el análisis químico los catalizadores se analizaron mediante la técnica de absorción atómica, la cual se basa en el fenómeno descrito por la ecuación de Plank:



Donde: h: Constante de Plank

$\nu$ : frecuencias de radiación

La ecuación 18 muestra que un átomo en estado excitado ( $A^*$ ) se encuentra en equilibrio con átomos en estado fundamental ( $A^0$ ) emitiendo una serie de radiaciones características ( $\nu_1, \nu_2, \dots$ ) para cada uno de los elementos. O de otra manera, que un átomo en estado elemental, se puede excitar por absorción de una radiación característica que puede ser empleada para identificar la concentración de los átomos en cuestión.

Las medidas pueden ser realizadas tanto en emisión como en absorción atómica y se realizan con el fin de determinar la composición química de los catalizadores sintetizados.

Los análisis químicos se realizaron en el Centro de Química Analítica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y en los laboratorios del Instituto de Geología y Minas INGEOMIN.

### 4.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es de importancia primordial en la elucidación de estructuras, así como en la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Cuando un haz estrecho de radiación de rayos X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo de incidencia  $\theta$ , una porción de ellos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos, donde otra fracción de radiación vuelve a dispersarse, y la que queda penetra en una tercera capa, y así sucesivamente. La radiación difractada emerge con un ángulo igual al de entrada, por lo que respecto al ángulo de incidencia, la radiación difractada sale con un ángulo  $2\theta$ .

Para aplicar la técnica de difracción de rayos X se realiza un barrido desde ángulos  $\theta$  pequeños hacia ángulos altos. La radiación difractada se recoge por un detector móvil que va siguiendo la dirección de los rayos difractados. Finalmente se obtiene un difractograma que representa la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo  $\theta$  o  $2\theta$ .

Mediante la utilización de esta técnica se obtiene información sobre las fases presentes en los catalizadores, grado de pureza y cristalinidad de los mismos, tamaño del cristal a partir de la anchura del pico de difracción, etc.

Los patrones de difracción se obtuvieron usando un difractómetro marca Philips modelo Xpert Pro provisto de una fuente de cobalto y los difractogramas fueron tomados a ángulos  $2\theta$  entre  $2^\circ$  y  $120^\circ$ .

El tamaño de cristales se determinó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 19), que relaciona el diámetro de la partícula cristalina con la anchura de pico del difractograma de rayos X.

$$d = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos\theta} \frac{180^\circ}{\pi} \quad (19)$$

Donde  $d$  = diámetro medio de partículas del cristal

$k$  = constante de Scherrer (suele tomar el valor de 0,9)

$\lambda$  = longitud de onda utilizada

$B$  = anchura del pico a media altura (radianes)

$\theta$  = ángulo a difracción.

#### 4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica de transmisión (MET) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la

muestra.

#### 4.2.4. Área específica B.E.T

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

La energía superficial intrínseca de cada sólido (adsorbente) hace que este tenga mayor o menor afinidad por las moléculas del gas (adsorbato). Cuando la energía de atracción supera las 20 kCal/mol, se habla de adsorción química y cuando esa energía es del orden de 10 o menos kCal/mol, se habla de adsorción física. La adsorción física se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de un gas inerte (nitrógeno) a una presión relativa determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. La celda que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (nitrógeno líquido) para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido y la cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas.

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

La cantidad de moléculas de un adsorbato que forma la monocapa (primera capa sobre la superficie del sólido), se determina a partir de la ecuación de B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller), la cual se expresa mediante la ecuación 20.

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P^{\circ} - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} * \frac{P}{P^{\circ}} \quad (20)$$

Donde: P = presión de equilibrio de adsorción

P° = Presión de saturación del nitrógeno en condiciones experimentales.

V<sub>ads</sub> = Volumen de gas adsorbido a la presión P.

V<sub>m</sub> = Volumen de gas de la monocapa.

C = Constante de adsorción.

La ecuación 20 representa una línea recta con pendiente igual a (C-1)/(V<sub>m</sub>\*C) y punto de corte con el eje de las ordenadas en 1/V<sub>m</sub>\*C. A partir de la pendiente y el punto de corte se determinan V<sub>m</sub> y C para luego calcular el valor de área específica mediante la ecuación 21:

$$S = \frac{V_m * A_m * n * 10^{-20}}{W_{\text{cat}} * 22400} \quad (21)$$

Donde: A<sub>m</sub> : Superficie cubierta por una molécula adsorbida, (A<sub>m</sub>(N<sub>2</sub>)=16,2Å)

n : Número de Avogadro, (6,02\*10<sup>23</sup> moléculas/mol)

S : Área específica (m<sup>2</sup>/g)

W<sub>cat</sub> : masa de catalizador (g)

Las medidas se realizaron en un equipo marca Micromeritics modelo Flor Sorb 2300 por el método de un solo punto. Este equipo mide directamente el área de la muestra. Para obtener el área específica, se divide el área obtenida por el peso del sólido estudiado. Los sólidos fueron sometidos a un proceso de pretratamiento con una mezcla gaseosa nitrógeno-helio a una temperatura de 300 °C por 2 horas.

#### 4.2.5. Reducción a temperatura programada (RTP)

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

El principio de funcionamiento de un equipo de RTP es simple; una mezcla de hidrógeno-gas inerte (argón o nitrógeno) es purificada para eliminar trazas de oxígeno y agua en las trampas respectivas, el flujo es regulado mediante un controlador de flujo y después de pasar por la rama de referencia de un detector de conductividad térmica, pasa a través del portamuestra que se encuentra introducido en un horno, alimentado mediante un programador de temperatura. A la salida del portamuestra, una trampa fría o conteniendo un tamiz molecular retiene el agua producida durante la reducción y a continuación el gas pasa por la rama de medición del detector. Una vez establecido el flujo de gas y el programa de temperatura seleccionado, en el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica registrada en un ordenador, conjuntamente con el valor puntual de temperatura, obteniéndose un registro de



consumo de hidrógeno vs. temperatura. Cada máximo obtenido en este registro estará asociado a un proceso de reducción diferente y caracterizado por una temperatura de máxima velocidad de reducción y el área bajo el máximo será proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo TermoQuest CE Instruments modelo TPDRO 1100. El gas usado para este análisis fue una mezcla de hidrógeno (10%) con argón como gas inerte, con una velocidad de flujo de 20 mL/min y en un rango de temperatura de 40 a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

#### **4.2.6. Análisis termogravimétrico-termodiferencial (ATG-ATD)**

El análisis térmico se define como un grupo de técnicas en donde se mide continuamente una propiedad de un material y se observa la influencia que tienen sobre él el ambiente que lo rodea y la temperatura, siendo evidente que estos dos son parámetros o variables de control. El gráfico que se obtiene al representar la variación de la propiedad del material bajo estudio y la temperatura, se denomina termograma o curva de análisis térmico. También adopta el nombre derivado de la técnica específicamente utilizada.

El análisis termogravimétrico (ATG) registra en forma continua y bajo una atmósfera conocida ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , aire), la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal, desde temperatura ambiente hasta valores cercanos a 1200 °C. La representación gráfica de la variación del peso de la muestra en función de la temperatura se conoce como termograma y proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa de la pérdida de masa sufrida por la muestra sometida a calentamiento.

El análisis termodiferencial (ATD) registra el calor absorbido o desprendido por

un sistema midiendo la diferencia de temperatura entre el sistema y un compuesto inerte de referencia, a medida que las temperaturas de ambos aumentan a velocidad constante. En el termograma diferencial se pueden apreciar máximos y mínimos representativos de procesos exotérmicos o endotérmicos.

Estos análisis sirvieron de referencia para la determinación de la temperatura óptima de calcinación de los sólidos precursores así como para la determinación de la cantidad de carbón formado en los sólidos después de reacción.

Los análisis de ATG-ATD se obtuvieron usando equipos marca TGA-DTA V1.1B TA Instruments modelo 2100. Como condiciones de análisis se usó flujo de aire de 60 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

#### **4.2.6.1. Determinación de la cantidad de carbón mediante la técnica de análisis termogravimétrico (ATG)**

La determinación mediante esta técnica del carbón depositado no es directa debido a que, si realizamos el análisis al catalizador después de reacción, no solo eliminamos el carbón como CO<sub>2</sub> si no que también oxidamos el componente activo (níquel metálico).

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

La variación de peso neta observada en la primera medida será la combinación de la pérdida de peso debida a la eliminación del carbón como CO<sub>2</sub> y la ganancia de

peso debida a la oxidación del níquel.

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

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

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

Donde:

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

Siendo:

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

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

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

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

### 4.3. PRUEBAS CATALÍTICAS

#### 4.3.1. Unidad de reacción

La actividad catalítica de los sólidos sintetizados se estudió en la reacción de reformación de metano con vapor de agua en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica como se muestra en la **figura 13**. Este sistema está conformado por un reactor de acero de 350 mm de longitud, 8 mm de diámetro interno y 13 mm de diámetro externo provisto de un lecho fijo conformado por carburo de silicio y lana de cuarzo, así como por un termopozo de 180 mm de longitud que se ubica en la parte superior del reactor y que llega hasta el nivel del lecho catalítico. El reactor se colocó dentro de un horno conectado a un controlador de temperatura provisto de dos termocuplas de Ni-NiCr, una insertada en el termopozo del reactor y cuya función es registrar la temperatura en el centro del lecho y la otra fijada dentro del horno y que mide la temperatura dentro del mismo. El sistema era alimentado con una mezcla de los gases reactivos  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  controlados mediante controladores de flujo másico y mezclados en la línea de reacción antes de combinarse con el agua, la cual era suministrada mediante una bomba perfusora con una jeringa de 50 mL de capacidad. El agua fue vaporizada mediante el calentamiento de la línea que conduce al reactor usando para ello cintas de calentamiento a temperaturas entre 150 y 200 °C. A la salida de la corriente de  $\text{N}_2$  se colocó una trampa de oxígeno con la finalidad de adsorber impurezas que pudiesen estar presentes en la bombona que suministra el gas a la unidad. Luego del reactor, un condensador permite la condensación y almacenamiento del agua sin reaccionar, de modo que sólo los gases ingresen hacia el cromatógrafo para su medida y análisis.

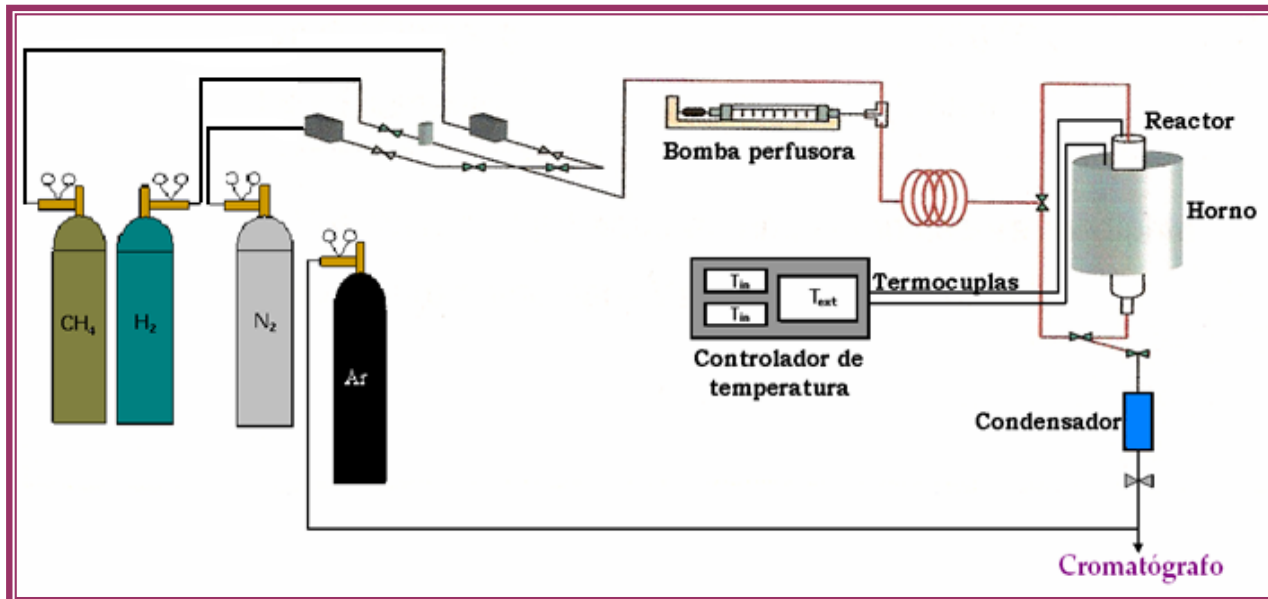


Figura 13. Unidad de reacción

#### 4.3.2. Método de análisis

La corriente de salida del reactor se analizó mediante un cromatógrafo Varian, modelo 3700, con argón como gas portador y provisto de un detector y dos columnas: Porapak Q y Carbosieve SII, en la columna Porapak Q se cuantificó el H<sub>2</sub>O y en la columna Carbosieve SII se cuantificaron el H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Los datos se registraron en una computadora mediante la utilización del software Varian Star Chromatography Workstation versión 5.3.

El agua en exceso que no reaccionó fue condensada y almacenada mediante la utilización de un separador a temperatura ambiente debido a que esta puede afectar el comportamiento y alterar la capacidad de separación de la columna Carbosieve.

Las condiciones usadas en el cromatógrafo para analizar la corriente de gases de entrada y salida del sistema de reacción fueron las siguientes:

**Tabla 2. Condiciones del cromatógrafo**

Sensibilidad	0,05
Temperatura del detector	200 °C
Temperatura de los puertos de inyección	150 °C
Temperatura de la columnas	170 °C
Flujo del gas de arrastre	15 mL/min
Temperatura del filamento	260 °C
Intensidad del filamento	66 mA

#### 4.3.3. Condiciones de reacción

El montaje del sistema de reacción y la puesta a punto del mismo fueron determinadas en trabajos previos. La tabla 3 muestra las condiciones óptimas obtenidas utilizadas en este trabajo.

**Tabla 3. Condiciones de reacción**

Temperatura de reacción	700 °C
Tiempo de reacción	8 h
Velocidad espacial	260 L/g.h
Peso de catalizador	75 mg
Flujo de CH <sub>4</sub>	138,5 mL/min
Flujo de N <sub>2</sub>	36,8 mL/min
Flujo de H <sub>2</sub> O líquida	6,1 mL/min
Flujo de H <sub>2</sub> O vapor	150,7 mL/min
Flujo total	326 mL/min

#### 4.3.4. Activación de catalizadores

Previo a la realización de cada prueba catalítica, los catalizadores fueron sometidos a un proceso de activación in situ. El catalizador comercial, utilizado como referencia, fue reducido por un tiempo de 3 horas con un flujo de hidrógeno de 60 mL/min a una temperatura de 450 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Asimismo, los sólidos sintetizados fueron sometidos a un proceso de reducción cuyas condiciones estuvieron determinadas por las pruebas de caracterización de RTP previamente realizadas.

#### 4.3.5. Arranque de la reacción

Una vez terminado el proceso de reducción del catalizador, se hizo pasar un flujo de N<sub>2</sub> a través del lecho catalítico para garantizar que no existiesen trazas de ningún otro gas (H<sub>2</sub> usado para el proceso de reducción del precursor), se encendieron las cintas de calentamiento para garantizar que toda la línea de reacción estuviera caliente al momento de comenzar a pasar el agua y se programó el controlador de temperatura a las condiciones de reacción (rampa de calentamiento, temperatura de reacción y tiempo de reacción). Seguidamente se abrió paso hacia el bypass y se comenzó a pasar el gas CH<sub>4</sub>, que junto con el N<sub>2</sub> se inyectaron al cromatógrafo con la finalidad de determinar la composición de la mezcla de reacción (moles de CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>). Una vez medidos los moles iniciales, aproximadamente 45 minutos antes de llegar a la temperatura de reacción se dio inicio al paso de agua a través de la línea de bypass, para garantizar la composición uniforme de la mezcla antes de dar inicio a la prueba catalítica. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se comenzó a pasar la mezcla de reacción por la línea del reactor, siendo este momento considerado como el inicio de la prueba catalítica.

#### **4.3.6. Parada del sistema**

Una vez finalizada la última inyección en el cromatógrafo, se detienen los flujos de alimentación de metano y agua y se aumenta el flujo de nitrógeno al máximo manteniendo las mantas de calentamiento también encendidas. Se programa el controlador de temperatura del horno para bajar la temperatura desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente, manteniendo el paso de flujo de nitrógeno por el reactor y finalmente se recolecta el catalizador para su posterior análisis.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS

#### 5.1.1. Análisis Químico

Los valores nominales y reales del contenido metálico de Ni y Ca o Co de los catalizadores sintetizados se resume en la tabla 4.

**Tabla 4. Contenido Metálico de los catalizadores sintetizados**

Catalizador	% p/p metálico nominal			% p/p metálico real		
	Ni	Ca	Co	Ni	Ca	Co
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,00	-	-	7,5 ± 0,3	-	-
Ni/SiO <sub>2</sub>	10,00	-	-	7,34 ± 0,07	-	-
Ni(en)(imp)	10,00	-	-	7,2 ± 0,1	-	-
Ni(en)	10,00	-	-	7,2 ± 0,1	-	-
Ni(en)+Ca	10,00	0,27	-	7,2 ± 0,3	0,26 ± 0,03	-
NiCa	10,00	0,27	-	7,6 ± 0,1	0,21 ± 0,03	-
Ni(en)+Co(en)	10,00	-	1,00	6,5 ± 0,4	-	0,93 ± 0,01

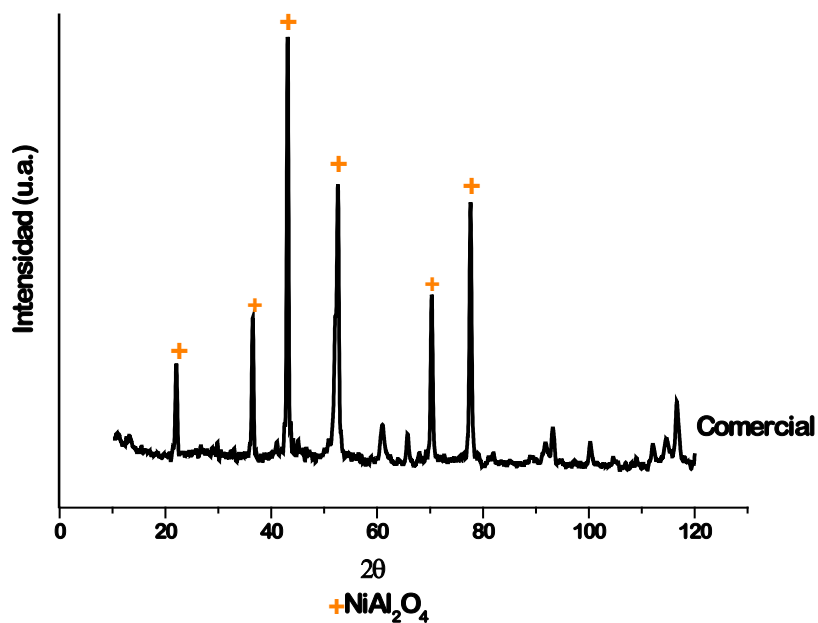
Se puede observar que el contenido metálico de níquel en todos los catalizadores es muy parecido, sin embargo, están un poco alejados del valor nominal. Los métodos de preparación utilizados para la preparación de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni(en)(imp) y Ni(en), no suponen pérdidas de la fase activa, en este caso el metal Ni, ya que no hay etapas de lavado, altas temperaturas de síntesis, precipitación, etc., por lo que se puede atribuir la diferencia existente entre los valores reales y nominales a errores de preparación, instrumentales y de medida al momento

de realizar la síntesis y determinación del contenido metálico de los catalizadores.

Los catalizadores Ni(en)+Ca, NiCa y Ni(en)+Co(en) fueron preparados partiendo del catalizador Ni(en). Las diferencias en el contenido de níquel metálico en estos sólidos se atribuyen a errores experimentales al momento de realizar la determinación de este metal. Por otra parte, el contenido de Ca y Co en los sólidos está muy cercano al valor nominal.

### 5.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 14 se presentan los patrones de difracción de rayos X del catalizador comercial y de los catalizadores de referencia sintetizados después de calcinación.



(a)

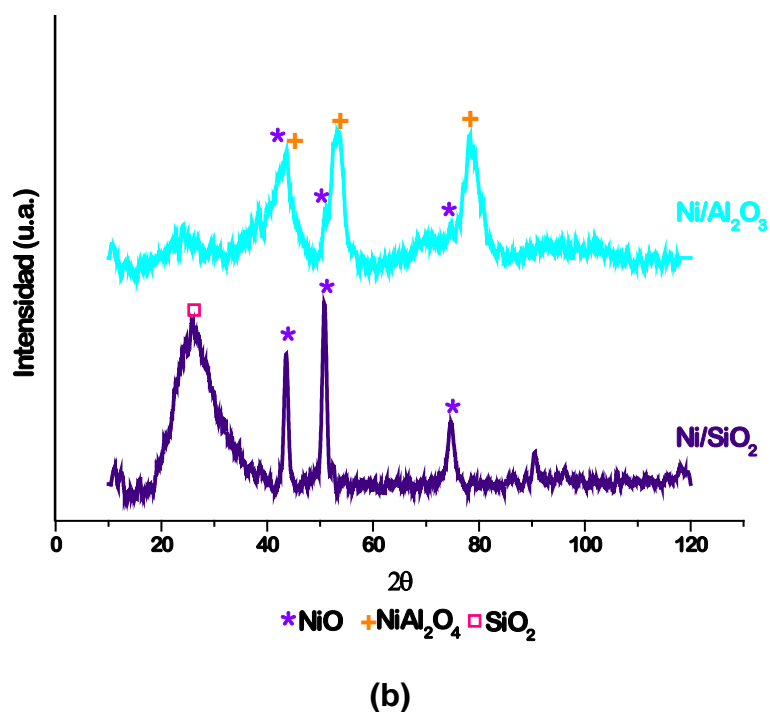


Figura 14. Patrones de DRX de (a) Catalizador comercial, (b) Catalizadores de referencia Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/SiO<sub>2</sub>

En la tabla 5 se muestran los picos característicos más intensos para los sólidos puros NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS – ICDD PDF-2 Data Base.

Tabla 5. Ángulos característicos de sólidos puros

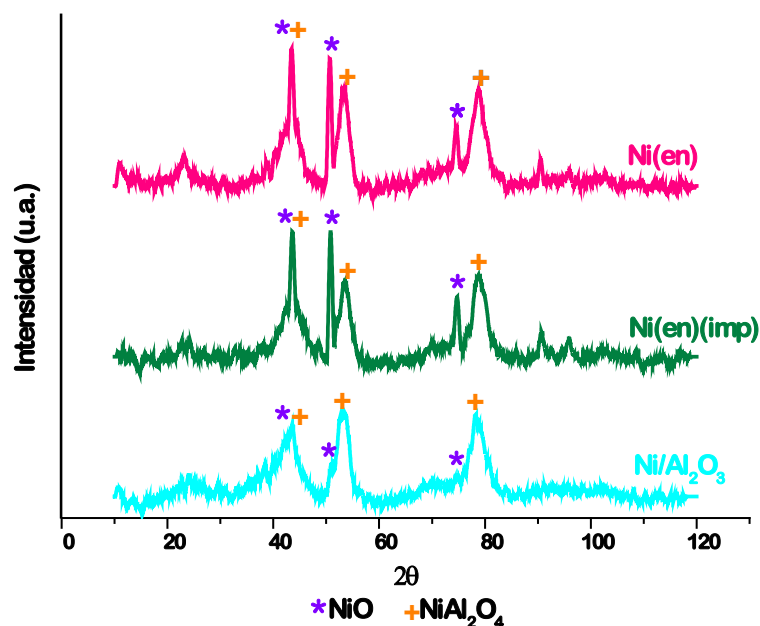
Compuesto	Ángulos 2θ más intensos	Ficha
NiO	43,56 - <b>50,73</b> - 74,56	PDF #780643
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	22,19 - 36,54 - <b>43,25</b> - 52,78 - 70,53 - 77,89	PDF #780552
SiO <sub>2</sub>	<b>24,32</b> - 31,01	PDF #861630

En la Figura 14(a) se observa que el catalizador comercial presenta un difractograma complejo muy bien definido cuyas señales más intensas se encuentran en ángulos  $2\theta$  22,1°, 36,6°, 43,2°, 52,2°, 70,4° y 77,7°, que de acuerdo a las señales observadas en la tabla 5, corresponden a la formación de la fase cristalina aluminato de níquel.

En la figura 14(b) se observa que el catalizador de referencia Ni/SiO<sub>2</sub> presenta 4 señales en ángulos  $2\theta$  iguales a 25,9°, 43,7°, 50,7° y 74,8°. La primera es una señal muy ancha y fuerte que corresponde al óxido de silicio, el cual presenta 2 señales intensas a ángulos  $2\theta$  de 24,3 y 31,0, mientras que las otras tres señales observadas corresponden a la formación del óxido de níquel NiO.

En el catalizador de referencia Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan las mismas señales que en el catalizador soportado sobre sílice y dos señales adicionales a ángulos  $2\theta$  52,9 y 78,2. Este sólido revela la presencia de la fase espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> producto de la fuerte interacción Níquel-Alúmina originada durante el proceso de calcinación del sólido. **Quincoces y col.**<sup>[37]</sup> encontraron que temperaturas de calcinación elevadas originan interacciones metal-soporte más fuertes y dan lugar a la formación de la fase aluminato de níquel. En este mismo sólido se observan tres señales que coinciden con las señales correspondientes al NiO mostradas en la tabla 5.

En la figura 15 se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores monometálicos Ni(en)(imp), Ni(en) y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



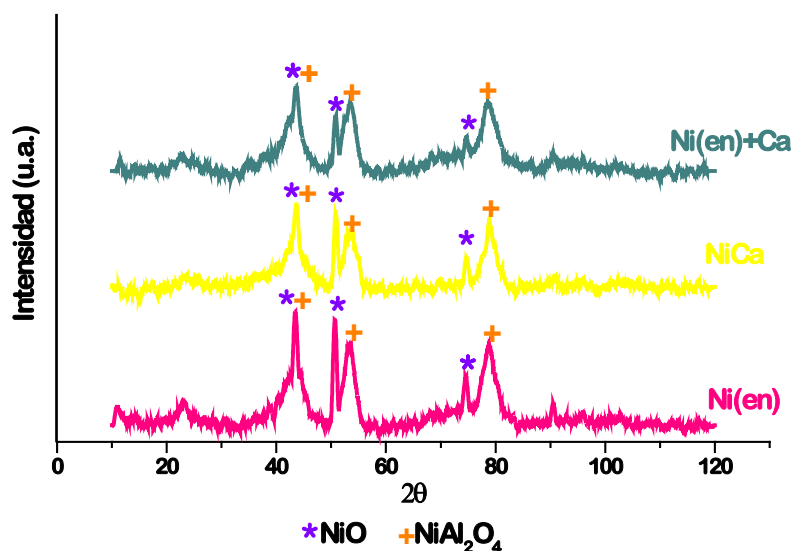
**Figura 15. Patrones de DRX de catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina**

Los catalizadores Ni(en)(imp) y Ni(en) presentan difractogramas muy semejantes con señales en ángulos  $2\theta$  iguales a  $43,4^\circ$ ,  $50,7^\circ$  y  $74,8^\circ$ , las cuales son atribuidas al óxido de níquel (ficha PDF#780643); igualmente presentan señales en ángulos  $2\theta$   $43,4^\circ$ ,  $53,2^\circ$  y  $78,9^\circ$  atribuibles a la presencia de la fase aluminato de níquel (ficha PDF#780552).

En los catalizadores nanoestructurados obtenidos a partir de la formación del complejo Ni(en) se observa, no solo la presencia de la espinela aluminato de níquel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como en el caso del catalizador de referencia Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sino que también está presente el óxido de níquel NiO. Este resultado se puede justificar asumiendo que la etilendiamina forme el complejo con parte del níquel y que este complejo forme, al descomponerse, el óxido de níquel NiO, mientras que la otra parte del níquel interaccione directamente con el soporte generando así el aluminato de níquel.

Los patrones de difracción del catalizador Ni(en) promovido con calcio se

muestran en la figura 16.



**Figura 16. Patrones de DRX de catalizadores promovidos con calcio**

Para los dos sólidos bimetálicos promovidos con calcio, se observa la presencia de las mismas fases NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> encontradas en el catalizador Ni(en) y no se pudo observar ninguna señal atribuible al calcio. La ausencia de señales de calcio en estos difractogramas puede explicarse debido a que este se encuentre altamente disperso o a su bajo contenido en los catalizadores sintetizados, de acuerdo con lo reportado por **Hou y col.**<sup>[38]</sup>. Estos autores observaron la presencia de la fase cristalina CaO en los sólidos en los que la relación Ca/Ni era igual o mayor a 0,2, mientras que para relaciones molares menores no se detectó ninguna señal de calcio. Por otra parte, se puede observar que no existen diferencias apreciables entre los difractogramas de los dos catalizadores promovidos con calcio, de manera que se puede decir que el método de preparación no tiene ningún efecto sobre las especies formadas.

En la figura 17 se muestran los patrones de difracción del catalizador Ni(en) y del catalizador Ni(en) promovido con cobalto. El patrón del sólido Co(en) es incluido con

fines comparativos.

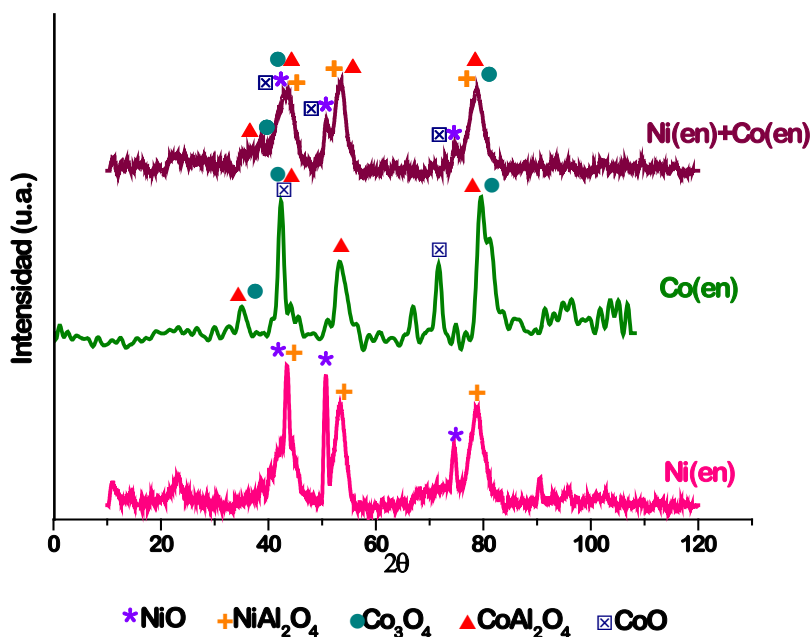


Figura 17. Patrones de DRX de catalizador promovido con cobalto

En el catalizador Ni(en)+Co(en) se pueden identificar las señales atribuidas al NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presentes en el catalizador de níquel sin promover. Los picos correspondientes a este precursor tienden a ser más anchos y de menor intensidad que los otros dos precursores de esta serie, posiblemente debido a la presencia del promotor, sin embargo, la asignación de las señales atribuibles a posibles fases de cobalto no puede hacerse sin ambigüedades. En la tabla 6 se muestran los picos característicos más intensos de las fases que pudieran estar presentes en el catalizador promovido con cobalto, obtenidos de la base de datos del International Centre for Diffraction Data JCPDS – ICDD PDF-2 Data Base.

**Tabla 6. Ángulos característicos de sólidos puros**

Compuesto	Ángulos $2\theta$ más intensos	Ficha
CoO	42,63 - <b>49,64</b> - 72,83	PDF #780431
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	36,53 - <b>43,13</b> - 52,62 - 77,64	PDF #761802
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,37 - <b>42,93</b> - 52,38 - 77,24	PDF #822252

Se puede ver que, aunado al hecho de que el contenido de cobalto es bajo, varias señales son comunes en dos o en las tres especies que se reportan en la tabla, por lo que en este caso, no es posible definir con certeza las fases de cobalto presentes.

En la tabla 7 se presenta el tamaño de los cristalitos de NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidos mediante el uso de la ecuación de Scherrer (ecuación 21). Cabe destacar que la ecuación de Scherrer no proporciona un valor real del tamaño de cristalito sino que es un valor aproximado que debe ser corregido con un factor que depende del equipo utilizado, sin embargo, en términos relativos nos permite comparar los tamaños obtenidos entre catalizadores estudiados con el mismo aparato.



**Tabla 7. Tamaño promedio de cristalito**

Sólido precursor	Tamaño de cristalito (nm)	
	NiO	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Catalizador Comercial	24,0	25,2
Ni/SiO <sub>2</sub>	10,4	--
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	3,6
Ni(en)(imp)	12,3	4,2
Ni(en)	12,6	3,8
Ni(en)+Ca	12,2	3,3
NiCa	12,3	4,3
Ni(en)+Co(en)	9,8	2,6

Se puede observar que para toda la serie de sólidos sintetizados el tamaño de cristales está en el orden de los nanómetros, siendo el tamaño de cristales en todos los sólidos menores al del catalizador comercial.

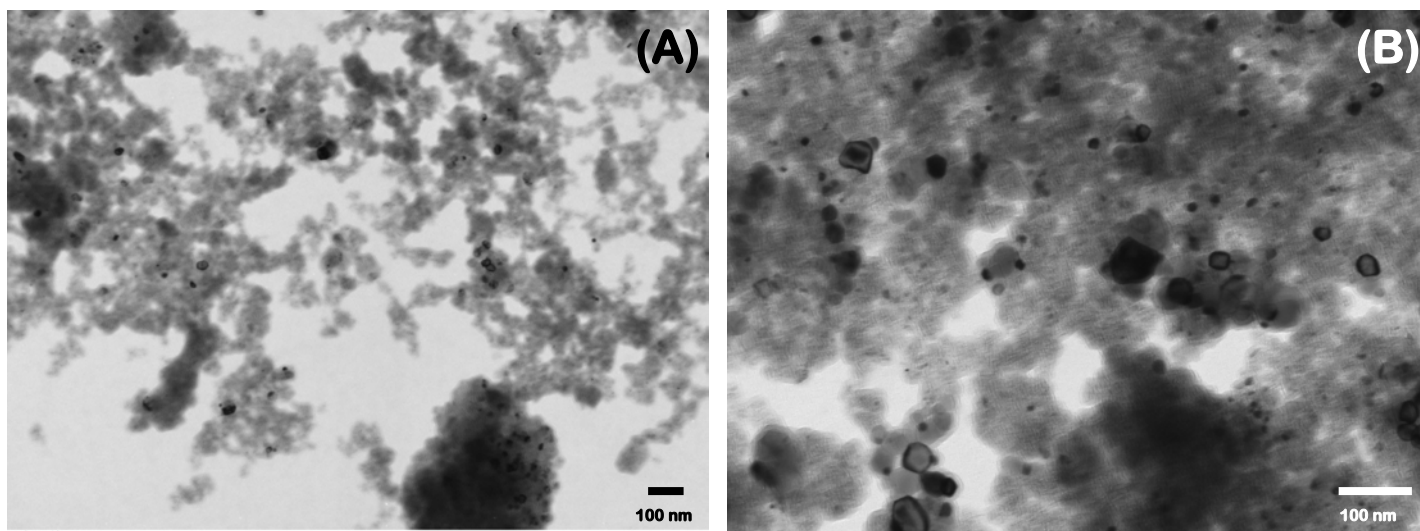
De acuerdo a estos resultados, el tamaño de los cristales del catalizador promovido con cobalto es menor que el del resto de los catalizadores. Este efecto se puede atribuir al método de preparación utilizado para la síntesis de este catalizador. Como se describió en la metodología experimental, para la síntesis de este sólido se utilizó el método de impregnaciones sucesivas. Es posible que durante la impregnación del cobalto, el níquel presente en el sólido se redisuelva y redisperse, logrando de esta manera una mayor dispersión, que da lugar a la formación de partículas más pequeñas.

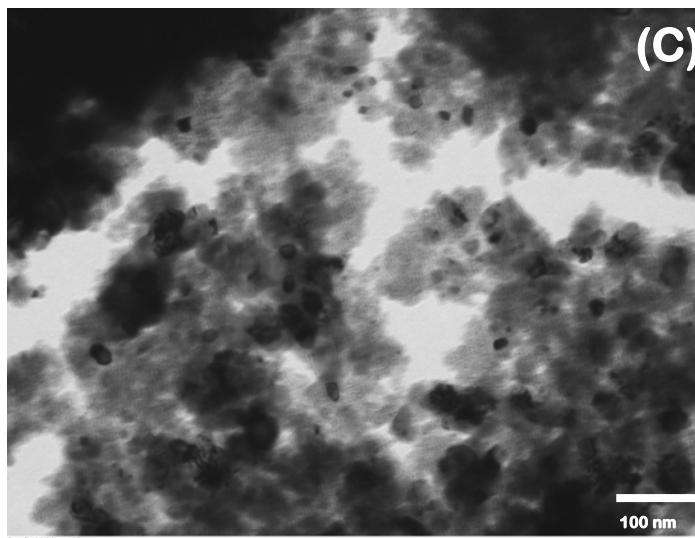
Se puede observar que el tamaño promedio del cristal del óxido de níquel es mayor al tamaño promedio de los cristales de aluminato de níquel. Diferentes razones podrían justificar estos resultados, una de ellas es que las partículas de NiO no

presentan fuerte interacción con el soporte, lo que puede causar la sinterización de las mismas por efecto de la temperatura en la etapa de calcinación. Por otra parte, las especies de aluminato de níquel se forman por la fuerte interacción del metal con el soporte, confiriéndole mayor estabilidad a estas especies, disminuyendo así la posibilidad de sinterización de las partículas.

### 5.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La figura 18 muestra las micrográficas obtenidas por MET correspondientes a los catalizadores monometálicos sintetizados.

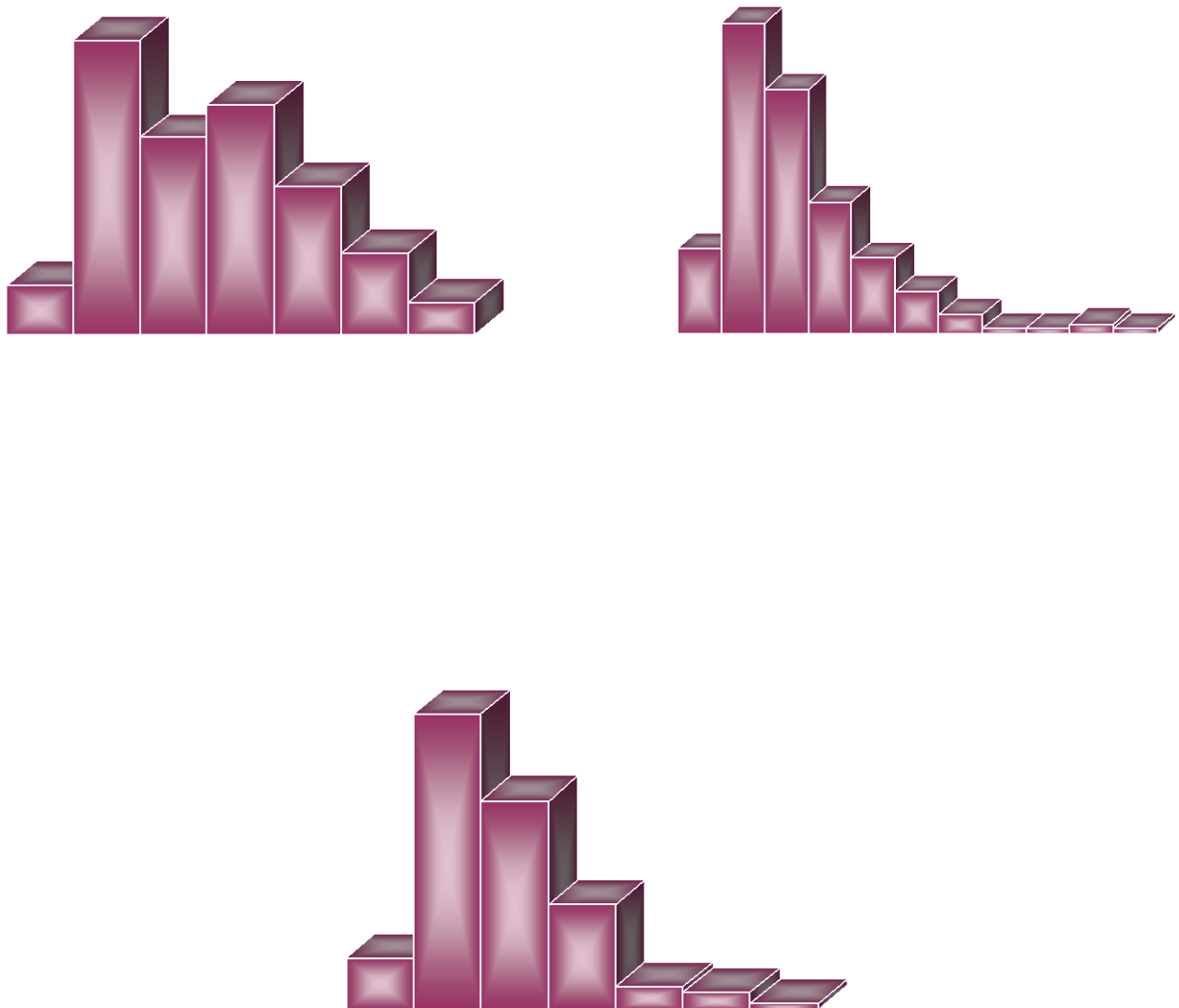




**Figura 18. Microscopía electrónica de transmisión de (A) Catalizador Ni(en)(imp), (B) Catalizador Ni(en) y (C) Catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Las micrografías de la figura 17 muestran la excelente dispersión obtenida en la síntesis de los catalizadores preparados tanto el catalizador de referencia como los preparados utilizando como sal precursora el complejo Níquel-etilendiamina  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-NH}_2)_3](\text{NO}_3)_2$ . Se esperaba que el tamaño de partícula fuese mayor en el catalizador de referencia Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin embargo, esto no fue lo que se obtuvo. La fuerte interacción del níquel con la alumina condujo, como se demostró por DRX, a la formación de la espinela aluminato de níquel que al ser una especie muy estable formo pequeñas partículas en el soporte.

En la figura 19 se muestra la distribución de partículas por tamaño obtenida mediante el análisis de las micrografías.



**Figura 19. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores monometálicos**

La distribución observada para los sólidos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni(en) es diferente a la obtenida para el sólido Ni(en)(imp); en este último la distribución de las partículas por su tamaño es más uniforme, observándose mas o menos la misma proporción de partículas en todo el rango de 5 a 25 nm, observándose además una cantidad considerable de partículas con tamaños entre 25 y 45 nm, lo cual no fue observado para los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni(en).

En la tabla 8 se muestra el tamaño promedio ponderado de partícula de los catalizadores, obtenido utilizando el programa "IMAGE TOOL".

**Tabla 8. Tamaño promedio ponderado de partícula**

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,1
Ni(en)(imp)	15,3
Ni(en)	13,6

Los tamaños de partícula obtenidos concuerdan bastante bien con los calculados a partir de los resultados DRX. En este caso, sin embargo, no se puede discriminar entre partículas de NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### **5.1.4. Área específica B.E.T.**

La tabla 9 presenta los valores de área específica obtenida para los catalizadores sintetizados después de calcinación.

**Tabla 9. Área específica de los catalizadores calcinados**

Sólido	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	% de pérdida de área
SiO <sub>2</sub>	205,5	--
Ni/SiO <sub>2</sub>	151,9	26,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	371,7	--
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	242,9	34,7
Ni(en)(imp)	255,7	31,2
Ni(en)	274,9	26,0
Ni(en)+Ca	251,7	32,3
NiCa	270,4	27,3
Ni(en)+Co(en)	238,6	35,8
Cat. Comercial	25,3	--

Se puede observar que el área específica de los soportes se ve influenciada por la presencia del o los metales que conforman la fase activa del precursor catalítico en todos los casos.

Se observa que el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> presenta una disminución del área específica respecto al soporte con el cual fue sintetizado, resultado que se atribuye al bloqueo parcial de los poros del soporte.

De la misma manera, en los catalizadores soportados sobre alúmina, se observa el mismo efecto: la incorporación de la fase activa produce la disminución del área específica del sólido.

Entre los catalizadores de Ni nanoestructurados preparados por métodos diferentes, se observa que la disminución del área no sigue un comportamiento lineal,

es decir, la proporción de pérdida de área no es la misma en todos los casos, obteniéndose el siguiente orden:  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni(en)(imp)} > \text{Ni(en)}$ . Este resultado se puede atribuir a la mayor dispersión en los catalizadores preparados a partir de la sal  $\text{Ni(en)}$ , lo que da lugar a un menor bloqueo de los poros del soporte en comparación con el catalizador  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  en el que no se puede controlar el tamaño de partículas y que generalmente genera partículas más aglomeradas y menos dispersas.

Los catalizadores bimetálicos fueron preparados a partir del precursor  $\text{Ni(en)}$  y se aprecia que la disminución del área ocurre en el siguiente orden:  $\text{Ni(en)} > \text{NiCa} > \text{Ni(en)+Ca} > \text{Ni(en)+Co(en)}$ . Como era de esperarse, el sólido con mayor contenido metálico, el catalizador  $\text{Ni(en)+Co(en)}$ , origina un mayor bloqueo de los poros del soporte, lo que se tradujo en una disminución del área específica del sólido. Asimismo, la presencia de una fase espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en el precursor  $\text{Ni(en)+Co(en)}$ , da lugar a la disminución del área específica del sólido debido al gran tamaño de la misma, en concordancia con lo reportado por **Florez y Colaboradores** <sup>[43]</sup>.

#### 5.1.5. Reducción a temperatura programada (RTP)

Los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de referencia y del catalizador comercial se muestran en la Figura 20. El patrón del sólido  $\text{NiO}$  es incluido con fines comparativos.

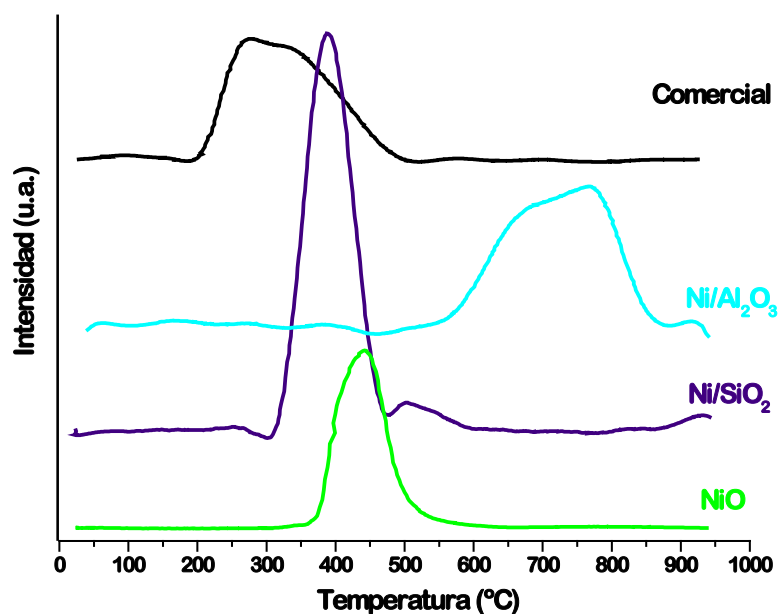


Figura 20. Perfiles de RTP de catalizadores de referencia y comercial

Se observa que el óxido de níquel, NiO, se reduce en un solo paso a Ni<sup>0</sup>, mostrando un T<sub>max</sub> en 427 °C. Este resultado ha sido reportado ya en la literatura [44]. El catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> muestra un termograma muy similar con un T<sub>max</sub> ligeramente inferior e igual a 399 °C mientras que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una señal alta que pareciera compuesta de por lo menos dos señales con T<sub>max</sub> en 670 y 775 °C.

Estos resultados son coherentes con los resultados ya discutidos en DRX. Mediante esta última técnica se encontró que en el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> sólo se encontraba presente la especie NiO mientras que en el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó la existencia del NiO y del aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). La estabilidad del aluminato, que es una especie formada por la fuerte interacción del Ni con el soporte, se evidencia en el perfil RTP por la mayor temperatura de reducción.



Aunque en el catalizador comercial se observó por DRX la presencia del aluminato, el perfil RTP mostró una señal ancha posiblemente conformada por al menos dos especies con  $T_{\max}$  bastante bajas alrededor de 260 y 335 °C. Este resultado pareciera mostrar que el catalizador comercial está pre-reducido y fue pasivado.

En la tabla 10 se presentan las temperaturas correspondientes a la señal máxima de cada pico de estos sólidos y del patrón NiO. Asimismo se muestran los correspondientes consumos de hidrógeno teóricos y experimentales y el % de reducibilidad.

**Tabla 10. Temperaturas y consumos de hidrógeno de los picos de reducción de catalizadores de referencia y comercial**

Sólido	Temperatura (°C)	Consumo <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )	Consumo <sub>teo</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )	% Reducibilidad
Comercial	260 - 335	1929,7	2220,1	88
Ni/SiO <sub>2</sub>	399	2008,0	1704,1	109
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	670 - 775	1633,7	1704,1	96
NiO	442	12200,2	13251,2	92

Los resultados obtenidos son coherentes con lo discutido anteriormente. El catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> se reduce completamente mientras que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanza una reducibilidad del 96%. El hecho de que no todo el Ni fue reducido en este catalizador puede ser explicado por el hecho de que el aluminato de níquel presente es de difícil reducción debido a su estabilidad. El catalizador comercial, a pesar de poseer

la menor temperatura de reducción, mostró menor consumo de  $H_2$ , lo que refuerza la hipótesis de que este catalizador está pre-reducido.

La figura 21 muestra los perfiles de RTP de los catalizadores nanoestructurados Ni(en)(imp) y Ni(en) y en la tabla 11, se muestran las temperaturas correspondientes a la señal máxima de cada pico. De igual manera se muestran los correspondientes consumos de hidrógeno para cada una de las señales de los sólidos y el consumo total experimental.

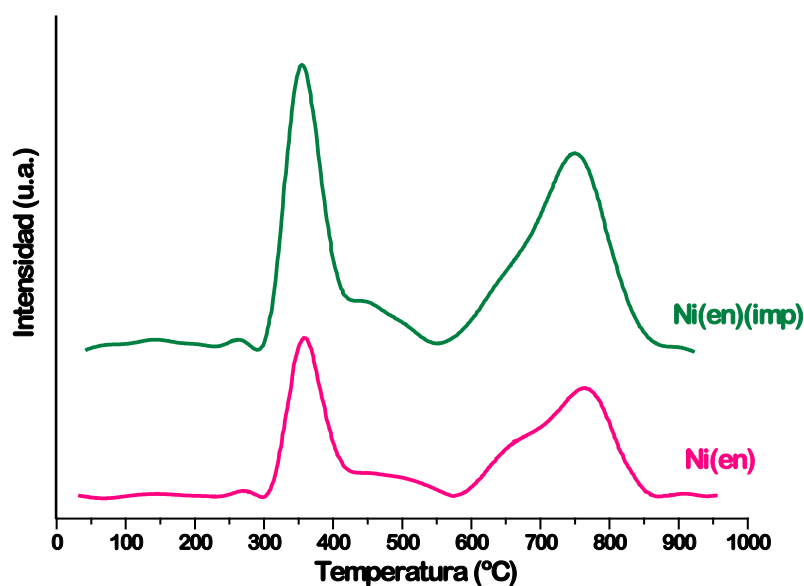


Figura 21. Perfiles de RTP de catalizadores nanoestructurados

**Tabla 11. Temperaturas y consumos de hidrógeno de los picos de reducción de catalizadores nanoestructurados**

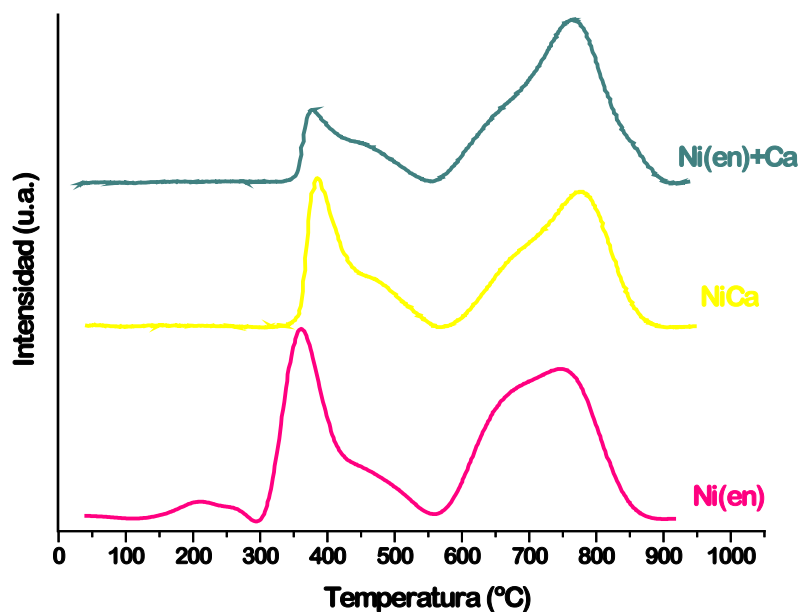
Sólido	Temperatura (°C)		Consumo <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )		Consumo total <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )
	Señal 1	Señal 2	Señal 1	Señal 2	
Ni(en)(imp)	350	757	671,5	926,4	1597,9
Ni(en)	347	763	626,4	913,3	1539,7

Los sólidos Ni(en)(imp) y Ni(en) presentan perfiles de RTP prácticamente iguales con diferencias mínimas en las temperaturas máximas de cada pico. Se observan dos picos principales de reducción, el primer pico alcanza su máximo de temperatura a 350 °C aproximadamente, mientras que el segundo pico lo hace a una temperatura de 750 °C.

Tal como se encontró para el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub>, el primer pico de reducción se atribuye a la presencia de partículas de NiO que presentan una interacción muy débil con el soporte. Este máximo, es el que presenta menor consumo de hidrógeno, lo que indica que la cantidad de esta especie en el catalizador es menor. Por otra parte, la presencia de un pico a mayor temperatura, se atribuye a la presencia de una especie que se encuentra en íntimo contacto con el soporte y que interactúa fuertemente con él. Esta especie puede atribuirse al aluminato de níquel, el cual es más estable debido a la fuerte interacción del níquel con la alúmina y por lo tanto debe reducirse a mayor temperatura. El consumo de hidrógeno correspondiente a la reducción de este pico es mayor al obtenido para la reducción del NiO, lo que parece indicar que esta especie se encuentra en mayor proporción. Nuevamente, este resultado está en concordancia con

el obtenido por DRX, donde se observó la presencia de las dos fases cristalinas NiO y NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Los perfiles de RTP de los catalizadores promovidos con calcio se muestran en la Figura 22.



**Figura 22. Perfiles de RTP de los catalizadores promovidos con calcio**

En los sólidos bimetálicos Ni(en)+Ca y NiCa se observan dos picos principales de reducción, un primer pico a temperatura máxima cercana a 380 °C, con un hombro en 465 °C y un segundo pico ancho más intenso que pareciera compuesto por al menos dos especies a temperaturas próximas a los 670 y 770 °C.

En la tabla 12 se presentan las temperaturas correspondientes a la señal máxima de estos sólidos. Asimismo se muestran los correspondientes consumos de hidrógeno.

**Tabla 12. Temperaturas y consumos de hidrógeno de los picos de reducción de catalizadores promovidos con calcio**

Sólido	Temperatura <sub>max</sub> (°C)		Consumo <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )		Consumo <sub>total</sub> <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )
	Señal 1 y 2	Señal 3 y 4	Señal 1 y 2	Señal 3 y 4	
Ni(en)+Ca	379 - 465	670 - 768	504,3	1882,6	2386,9
NiCa	385 - 465	670 - 775	826,1	1531,6	2357,7
Ni(en)	347	763	626,4	913,3	1539,7

Los perfiles de RTP de los sólidos promovidos con calcio muestran la presencia de dos consumos de hidrógeno correspondientes a la reducción del NiO, especie que no presenta fuerte interacción con el soporte y de una segunda especie, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la cual es más estable y por ende requiere mayores temperaturas de reducción, tal como se explicó para los sólidos Ni(en)(imp) y Ni(en).

Las temperaturas observadas para la reducción de las especies presentes son mayores que para el catalizador no promovido. De acuerdo a Hou y col.<sup>[38]</sup> esta tendencia sugiere que el calcio podría fortalecer la interacción entre el Ni y el soporte, desfavoreciendo la sinterización.

Los perfiles de RTP del catalizador promovido con cobalto se muestran en la figura 23. Esta figura incluye el perfil de RTP del catalizador Co(en) a manera de comparación. En la tabla 13 se presentan las temperaturas correspondientes a la señal máxima de estos sólidos y los correspondientes consumos de hidrógeno.

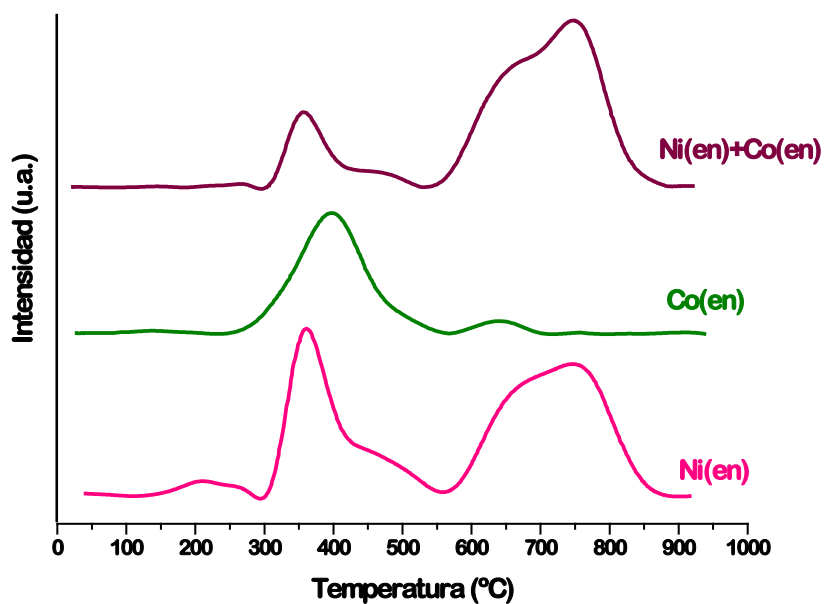


Figura 23. Perfil de RTP del catalizador promovido con cobalto

Tabla 13. Temperaturas y consumos de hidrógeno de los picos de reducción de catalizador promovido con cobalto

Sólido	Temperatura <sub>max</sub> (°C)		Consumo <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )		Consumo total <sub>exp</sub> H <sub>2</sub> (μmol/g <sub>cat</sub> )
	Señal 1 y 2	Señal 3 y 4	Señal 1 y 2	Señal 3 y 4	
NiCo(en)	350 - 465	665 - 750	558,8	2168,8	2727,6
Co(en)	395	625	1179,1	229,8	1408,9

El perfil de RTP del catalizador promovido con cobalto es bastante similar a los ya discutidos, observándose dos señales a baja temperatura con  $T_{\max}$  en 350 y 465 °C y una señal ancha compuesta por lo menos por dos señales en 665 y 750 °C, mientras que en el catalizador Co(en) aparecen dos señales a  $T_{\max}$  395 °C y una muy débil a  $T_{\max}$  en 625 °C. La señal con  $T_{\max}$  en 395 °C puede ser atribuida a la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mientras que la señal más débil es atribuible a la presencia de una pequeña cantidad de aluminato de cobalto. Aunque en general, se observan dos señales atribuidas a los dos pasos de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[20]</sup> ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{Co}\Theta \longrightarrow \text{Co}^\circ$ ), no siempre es así. En nuestro caso se observó la reducción de esta especie en un solo paso lo que podría atribuirse a una mayor interacción de esta especie con el soporte.

### 5.1.6. Análisis Termogravimétrico-Termodiferencial (ATG-ATD)

#### 5.1.6.1. ATG-ATD de catalizadores sintetizados

En la figura 24 se muestra el termograma del catalizador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

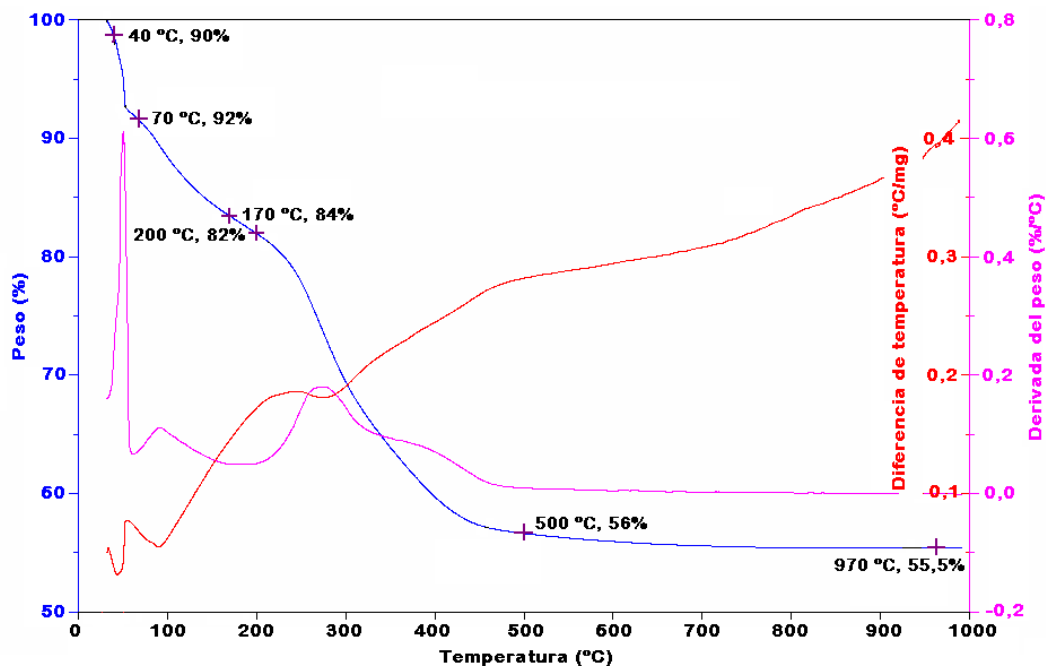


Figura 24. ATG-ATD de catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El análisis termogravimétrico para el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra tres pérdidas de peso. La primera pérdida se observa entre temperatura ambiente y 70 °C y puede ser atribuida a la pérdida de agua físicamente adsorbida. Una segunda pérdida se observa entre los 70 °C y 170 °C y se adjudica a la pérdida total del agua físicamente adsorbida y a la descomposición parcial de la sal. La tercera pérdida de peso es observada entre los 200 °C y 500 °C y es atribuible a la descomposición total de la sal de níquel. Las dos primeras pérdidas de peso están asociadas a procesos endotérmicos, como se puede comprobar en la curva de análisis termodiferencial que corresponden a la desorción del agua físicamente adsorbida. La pérdida total de peso experimental fue de 29%, mientras que la pérdida total de peso teórica corresponde a 35%. Esta diferencia se puede atribuir a dos razones, una de ellas es que no toda la sal precursora es transformada al óxido de níquel, sino que una parte forma aluminato de níquel. La



otra posibilidad sería que la pérdida experimental se calculó a partir de los 170 °C y la descomposición de la sal de níquel pudiese comenzar a temperaturas inferiores a 170 °C. Los resultados obtenidos por DRX y RTP parecen corroborar la primera hipótesis.

El termograma del catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> es mostrado en la figura 25.

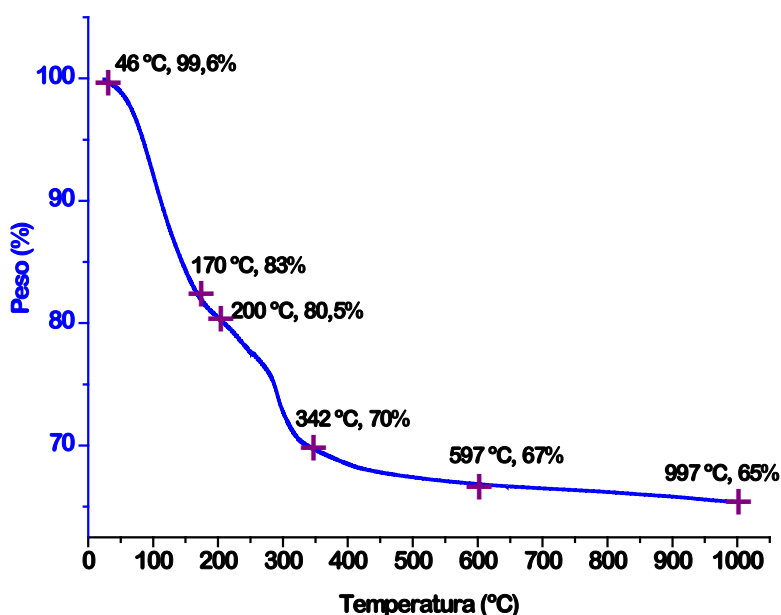


Figura 25. ATG de catalizador Ni/SiO<sub>2</sub>

Se muestran tres pérdidas de peso para el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub>. Se observa una primera pérdida que ocurre entre 26 °C y 170 °C y corresponde a la pérdida del agua adsorbida físicamente. Entre 200 °C y 342 °C ocurre la segunda pérdida de agua, la cual esta asociada a la completa desorción del agua y al inicio de la descomposición de la sal precursora nitrato de níquel. La tercera pérdida de peso ocurre entre 342 °C y 597 °C y es atribuible a la total descomposición de la sal precursora. Se obtuvo una pérdida

de peso experimental total de 18%, mientras que la pérdida teórica fue de 22%. En este caso, se podría decir que la diferencia en pérdida de peso teórica y la experimental cae dentro del error experimental. Es interesante notar que en este catalizador no se notó la presencia de otra especie distinta al NiO por DRX, por lo que se podría decir que la diferencia observada en el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si es atribuible a la formación del aluminato de níquel, aunque no puede descartarse una pequeña diferencia atribuible a que la descomposición de la sal comienza a temperaturas inferiores a 170 °C.

En la figura 26 se muestra el termograma obtenido para el catalizador Ni(en).

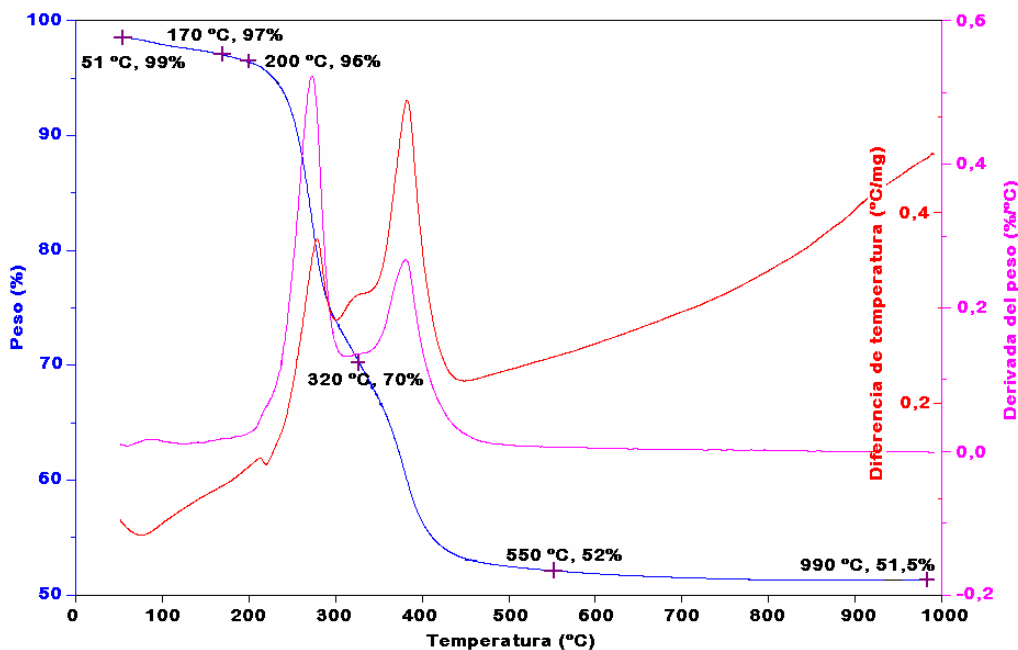
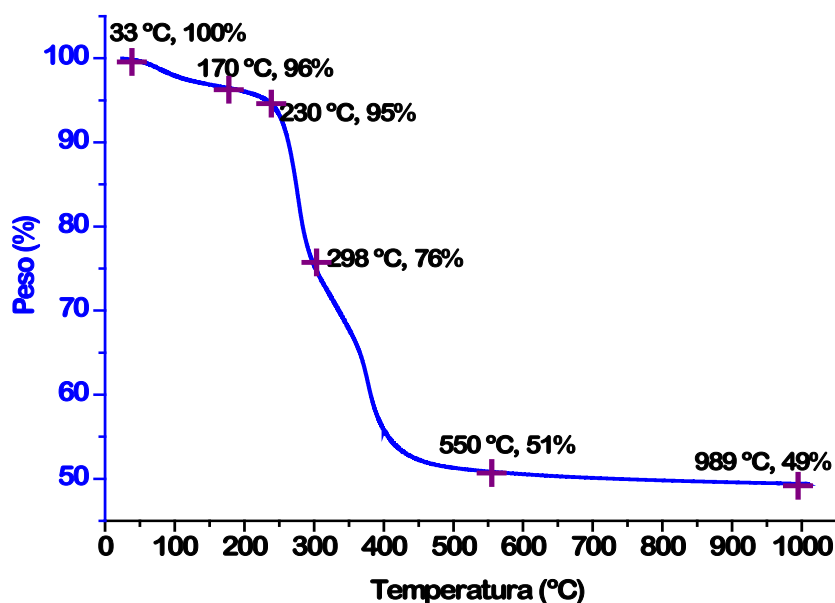


Figura 26. ATG-ATD de catalizador Ni(en)

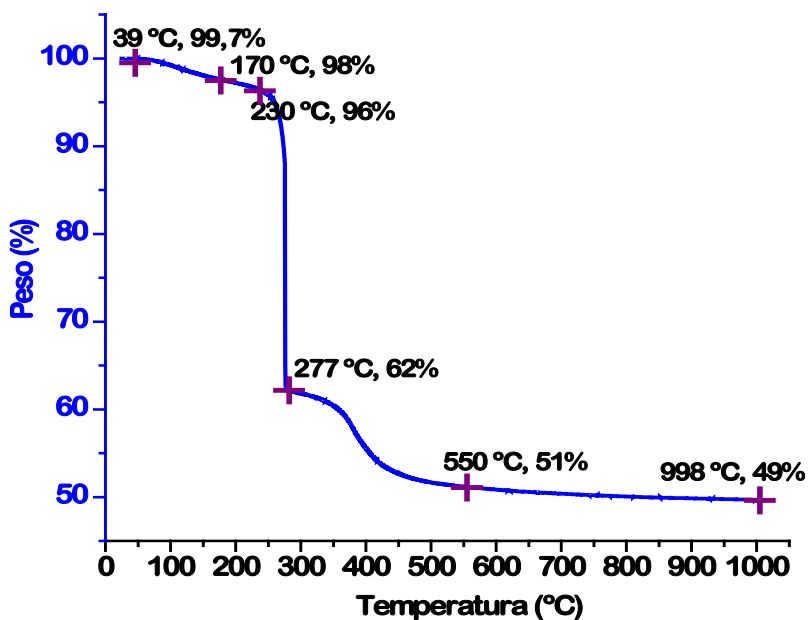
Se observan tres pérdidas de peso. La primera pérdida ocurre entre 51 °C y 170 °C y se atribuye a la desorción de agua físicamente adsorbida. La segunda pérdida ocurre entre 200 °C y 320 °C y es atribuible a la desorción completa del agua fisisorbida y al inicio de la descomposición del complejo. Finalmente se observa una tercera pérdida que ocurre entre 340 °C y 550 °C la cual se atribuye a la descomposición total

del complejo Ni(en). El análisis termodiferencial muestra 3 picos que corresponden a un proceso endotérmico y a dos procesos exotérmicos. El primer proceso observado es endotérmico y puede asociarse a la desorción de agua que ocurre entre 51 y 170 °C. Los dos siguientes procesos son altamente exotérmicos y están asociados a la descomposición del complejo Ni(en), la cual, en efecto, es bastante exotérmica. La pérdida de peso teórica para este proceso es de 50%, mientras que la pérdida experimental total es de 46%, esta diferencia es bastante pequeña y nuevamente se puede atribuir a que parte del complejo Ni(en) se comienza a descomponer antes de los 170 °C, temperatura que se tomó como inicio para el cálculo de la pérdida de peso o porque no todo el níquel se descompuso a NiO sino que parte de este interactuó con el soporte para formar el aluminato  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , como se pudo observar en el análisis DRX. El termograma obtenido para el catalizador Ni(en)(imp) es muy similar y se muestra en el apéndice

En la figura 27 se muestran los termogramas correspondientes a los catalizadores promovidos con calcio.



(a)



(b)

Figura 27. ATG de (a) Catalizador Ni(en)+Ca y (b) Catalizador NiCa

Ambos catalizadores muestran tres pérdidas de peso considerables entre 35 °C y 550 °C. La primera pérdida se atribuye a la desorción del agua adsorbida físicamente por parte de ambos sólidos y la tercera pérdida corresponde a la descomposición completa de la sal precursora, es decir, del complejo Ni(en). La segunda pérdida comienza a 230 °C para ambos sólidos y corresponde a la descomposición parcial del complejo Ni(en), sin embargo, para el catalizador Ni(en)+Ca la pérdida de peso no es tan violenta como ocurrió en el sólido NiCa. La pérdida de peso experimental para los dos catalizadores fue de 49%, igual que la pérdida teórica, pudiéndose decir que las sales de Ni y Ca se descomponen completamente a sus respectivos óxidos.

El termograma para el catalizador Ni(en)+Co(en) es mostrado en la figura 28.

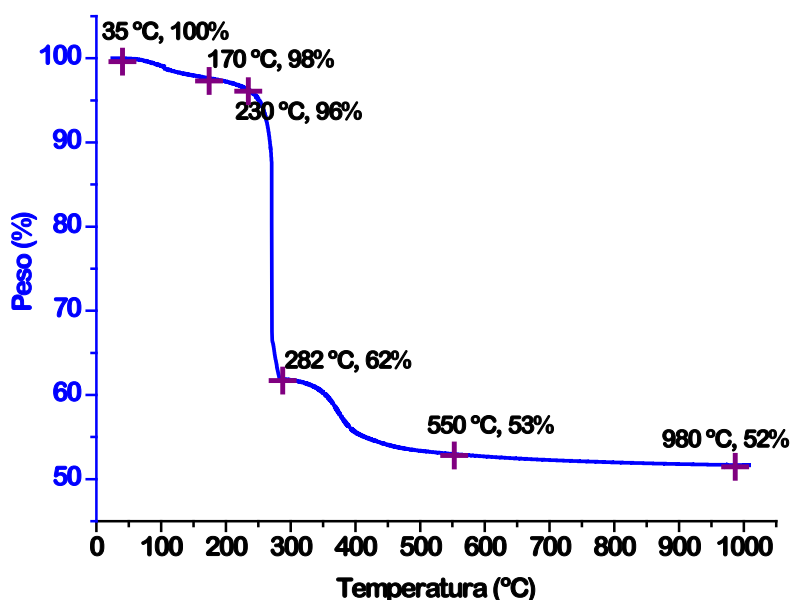


Figura 28. ATG de catalizador Ni(en)+Co(en)

En el termograma del catalizador promovido con Co se observan tres pérdidas de peso al igual que en los demás catalizadores. La primera pérdida entre 35 °C y 170 °C se atribuye a la desorción del agua fisisorbida. La segunda pérdida ocurre entre 230 °C y 282 °C y corresponde a la descomposición parcial de los complejos Ni(en) y Co(en) y la tercera pérdida que ocurre entre 282 °C y 550 °C se atribuye a la descomposición completa de los dos complejos. La pérdida teórica calculada fue de 44% y la pérdida experimental fue de 46%. De manera similar a lo ya discutido, esta diferencia se puede atribuir a que el o los complejos comiencen a descomponerse a temperaturas menores a 170 °C.

En base a los resultados anteriores, las condiciones de pre-tratamiento utilizadas para la calcinación de todos los catalizadores fueron:  $T_C = 500$  °C,  $t_C = 2$  horas y  $r_C = 5$  °C/min

### 5.1.5.2. Determinación de la cantidad de carbón formado mediante ATG

La cantidad de carbón formada durante una reacción, comúnmente está relacionada con dos reacciones, la reacción de Boudouard (reacción 12) y la reacción de descomposición de metano (reacción 11).

De acuerdo a estudios realizados por **Trimm y col.** <sup>[48]</sup>, la descomposición de metano puede producir tres tipos de especies de carbón.  $C_{\alpha}$ , que es una especie de carbón altamente reactiva formada por la disociación de metano en la superficie del catalizador. Este carbón a su vez, puede ser gasificado o convertido a una especie menos activa, por polimerización y se conoce como carbón amorfo o  $C_{\beta}$  el cual puede ser gasificado o disuelto en los cristales de níquel, dando lugar a la formación del carbón whisker y un tercer tipo de carbón es el carbón grafitico o  $C_{\gamma}$ .

Como se describió en la parte experimental, para cuantificar la cantidad de carbón formada durante la reacción, es necesario acoplar los resultados de dos termogramas: i) Uno que cuantifique la ganancia de peso experimentada al oxidar al Ni<sup>0</sup> y ii) Uno que cuantifique la pérdida de peso obtenida al eliminar el carbón como CO<sub>2</sub>.

En las figuras 29 y 30 se muestran como ejemplo los termogramas correspondientes al catalizador comercial reducido y después de reacción respectivamente, utilizados para la determinación de carbón generado durante las pruebas catalíticas. Los TGA de los demás catalizadores para este análisis son incluidos en el apéndice.

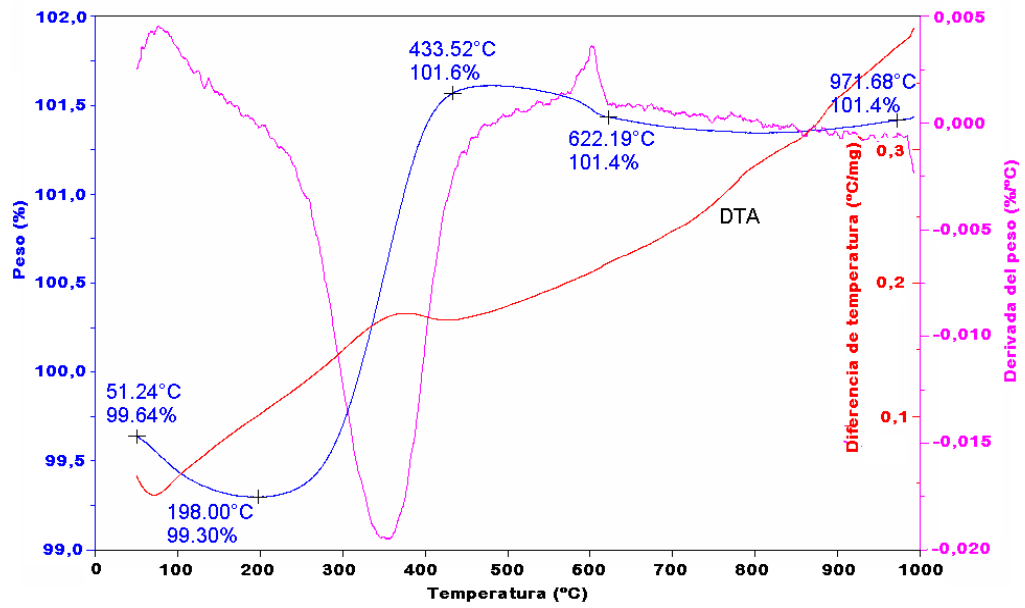


Figura 29. ATG-ATD de catalizador comercial reducido

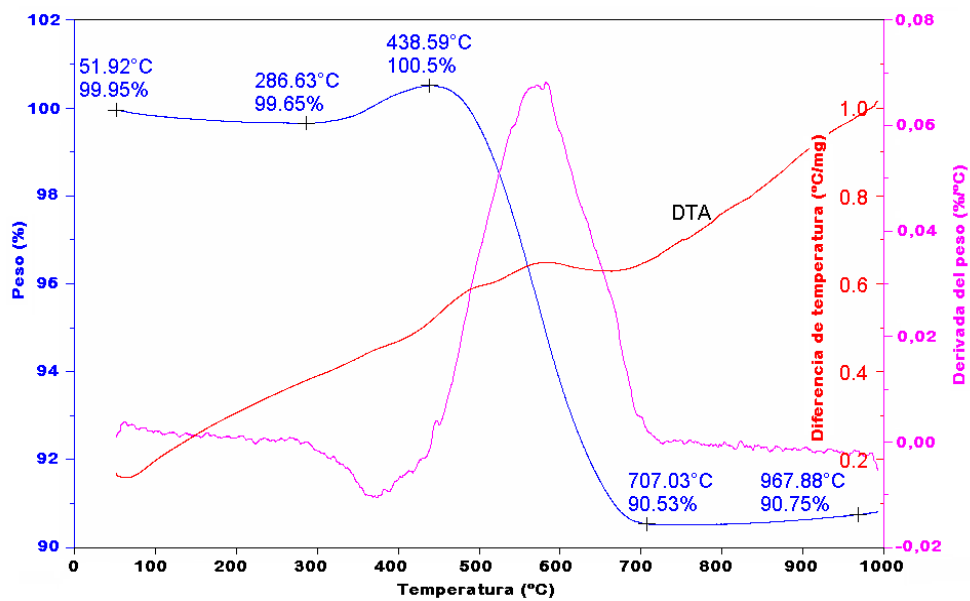


Figura 30. ATG-ATD de catalizador comercial después de reacción

La figura 29 corresponde al ATG-ATD del catalizador comercial reducido. En la curva correspondiente al ATG del catalizador se puede apreciar una pérdida de peso de 0,5% aproximadamente que ocurre entre 51 °C y 200 °C y se atribuye a la pérdida de agua adsorbida del ambiente. Luego de esta pérdida ocurre una ganancia de peso de 2,3% la cual se atribuye al proceso de oxidación de las partículas metálicas de la fase activa y corresponde a un proceso ligeramente exotérmico como puede observarse en la curva de ATD.

El ATG mostrado en la Figura 30 presenta como primer proceso, una ligera pérdida de peso de 0,3% que se atribuye a la desorción del agua adsorbida del ambiente, luego experimenta una leve ganancia de 0,85% entre 285 °C y 440 °C que se atribuye a la desactivación de la fase activa y un último proceso de pérdida gradual de peso que corresponde al 10% y ocurre entre 440 °C y 710 °C y se atribuyen a la oxidación del carbón formado durante la reacción. Esta última pérdida de peso, que es la más representativa, está asociada a un proceso exotérmico como se puede ver en la curva de ATD de la misma figura.

En la tabla 14 se muestran los resultados correspondientes a la cantidad de carbón generado durante la reacción calculados a partir de los termogramas realizados a los sólidos reducidos y después de reacción utilizando la ecuación 22. A este respecto cabe destacar que el análisis termogravimétrico correspondiente a los catalizadores reducidos no se pudo realizar, de modo que se recurrió al cálculo teórico de ganancia de peso del catalizador reducido y con estos valores se calculó la cantidad de carbón generado.



**Tabla 14. Cantidad de carbón generado en catalizadores sintetizados y catalizador comercial**

Catalizador	Cantidad de carbón (g <sub>carbón</sub> /g <sub>catalizador</sub> )
Comercial	1,28
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36
Ni(en)	0,28
Ni(en)(imp)	0,68
Ni(en)+Ca	3,16
NiCa	2,80
Ni(en)+Co(en)	0,48

Se puede observar que los catalizadores que menos carbón generan son el Ni(en), el catalizador de referencia Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el catalizador promovido con cobalto Ni(en)+Co(en). Estos tres catalizadores son también los que tienen un menor tamaño de partícula, por lo que la relación entre ambos parámetros se hace evidente. El catalizador Ni(en)+Ca también tiene tamaños de partícula muy pequeños, por lo que se esperaba que la cantidad de carbón formada fuese también pequeña. Sin embargo, se observa que este catalizador fue el que formó más carbón de acuerdo a la tabla. Este resultado tampoco se ajusta a lo observado experimentalmente, ya que si se formaron 3 gramos de carbón por gramo de catalizador, el sólido recuperado después de reacción hubiese sido mayoritariamente carbón y esto no se observó. El hecho de que los dos catalizadores promovidos con calcio arrojen resultados que no se corresponden con lo esperado, sugiere que ocurre una pérdida de peso adicional atribuible a alguna otra especie presente en el catalizador. La naturaleza de esta especie no está clara en este momento, por lo que estos catalizadores serán evaluados posteriormente con el objeto de aclarar este punto.

Diferentes autores estudiaron la formación de carbón en catalizadores de Ni promovidos con Ca. **Zhang y Verykios** <sup>[49]</sup> mostraron que la estabilidad de catalizadores de Ni sobre alumina mejoró con la adición de CaO al soporte, y que esta mayor estabilidad de los catalizadores promovidos se debió probablemente a la mayor reactividad del carbón formado bajo las condiciones de reacción. Por su parte, **Swaan y col.**<sup>[50]</sup> y **Wang y col.**<sup>[51]</sup> reportaron que la adición de Ca como promotor reduce la formación del carbón menos reactivo mejorando la resistencia a la formación de carbón.

## 5.2. PRUEBAS CATALÍTICAS

### 5.2.1. Puesta a punto y funcionamiento del sistema catalítico

En investigaciones previas a este trabajo experimental se realizó la puesta a punto del sistema de reformación con vapor utilizado y se establecieron las condiciones experimentales de reacción, tales como temperatura de reacción, velocidad espacial, flujo de gases de alimentación y relaciones molares de los mismos y de igual manera se establecieron las condiciones de las corridas cromatográficas las cuales se mostraron en el capítulo de metodología experimental.

Se llevó a cabo la calibración de los controladores de flujo másico de los gases de alimentación metano y nitrógeno y de la bomba perfusora que alimenta el agua a la unidad. De igual manera se realizó la determinación de los factores de respuesta de los gases de alimentación y gases producidos en función del metano. Las curvas de calibración correspondientes a estas mediciones se muestran en el apéndice.

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas se utilizó un reactor de acero como el descrito en el capítulo de metodología experimental. Para este reactor se realizaron pruebas en blanco bajo las condiciones de reacción a fin de determinar las posibles

interferencias del acero o del carburo de silicio en la reacción. En la tabla 15 se muestran los resultados de los blancos realizados.

**Tabla 15. Blanco de reactor de acero**

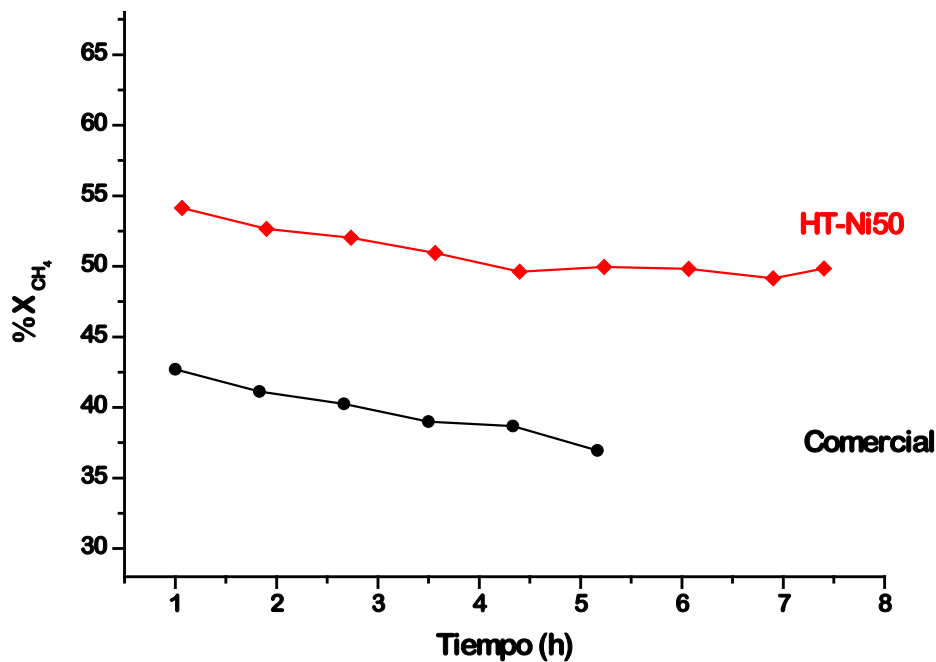
Prueba	% Conversión CH <sub>4</sub>
Blanco I	1,24
Blanco II	0,79

$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_e = 260\text{ L/h.g}$ ,  $F_i = 326\text{ mL/min}$ ,  $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$

Los valores obtenidos de conversión de metano para los dos blancos fueron obtenidos con un tiempo de reacción de 5 horas aproximadamente y es un promedio de las conversiones obtenidas para cada prueba, obteniéndose valores aleatorios en cada medida y en ocasiones muy cercanos a cero, en lugar de un valor constante, de modo que se puede asumir que representan un error despreciable frente a los errores típicos que se comenten en esta reacción catalítica.

Con la finalidad de examinar el buen funcionamiento del sistema y garantizar las condiciones óptimas de reacción, se estudió la actividad catalítica de dos sólidos, un catalizador comercial para reformación de metano con vapor y un catalizador tipo hidrotalcita sintetizado y evaluado anteriormente en el mismo equipo [52].

Los resultados de conversión de metano en función del tiempo para estos catalizadores se presentan en la figura 31.



**Figura 31. Conversiones de metano para catalizadores HT-Ni50 y comercial**

( $T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_e = 260\text{ L/h.g}$ ,  $F_t = 326\text{ mL/min}$ ,  $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$ )

Ambos catalizadores sufren desactivación, observándose una disminución de la conversión del 4% para el catalizador HT-Ni50, que alcanza una conversión de 51% en el estado estacionario y de un 6% para el catalizador comercial que alcanzó una conversión del 40% al cabo de 5 horas de reacción.

En la tabla 16 se resume el comportamiento catalítico de estos sólidos en la reacción de reformación de metano. En la misma tabla se incluyen los resultados reportados con anterioridad.<sup>[52]</sup>

**Tabla 16. Comportamiento catalítico de catalizadores HT-Ni50 y comercial**

Catalizador	%XCH <sub>4</sub> <sup>(*)</sup>	(H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> c	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )
Comercial <sup>a</sup>	37	1,9	3,9	4,9	3,3
Comercial <sup>b</sup>	41	1,4	3,4	5,4	3,2
HT-Ni50 <sup>a</sup>	50	1,8	3,8	4,9	3,3
HT-Ni50 <sup>b</sup>	48	1,3	3,3	5,0	3,2

<sup>a</sup> Resultados de este trabajo, <sup>b</sup> Resultados de Pacheco y col<sup>[52]</sup>.

<sup>(\*)</sup> t<sub>R</sub>=5 horas

(T<sub>R</sub> = 700 °C, V<sub>e</sub>= 260 L/h.g, F<sub>i</sub>= 326 mL/min, Peso<sub>cat</sub>= 75 mg)

La producción de gas de síntesis a partir de la reformación de metano con vapor (ecuación 14), presenta las relaciones estequiométricas mostradas en la tabla 17.



**Tabla 17. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de RMV**

Relación estequiométrica	RMV
(H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	1
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> c	3
H <sub>2</sub> /CO	3
H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )	3

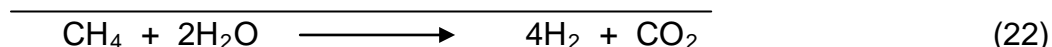
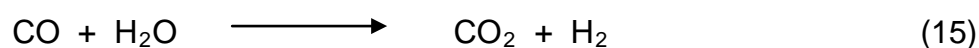
Haciendo una comparación entre las relaciones molares obtenidas para los catalizadores comercial y HT-Ni50 presentadas en la tabla 16 y las relaciones molares teóricas presentadas en la tabla 17, se hace evidente que la reacción de reformación de metano con vapor no es la única que ocurre durante la reacción sino que intervienen

otras reacciones. Se observa claramente en las relaciones  $H_2/CH_{4c}$ ,  $H_2/CO$  y  $H_2/(CO+CO_2)$  de la tabla 14, que se producen cantidades adicionales de  $H_2$  y  $CO_2$ .

Una reacción secundaria que generalmente ocurre en el proceso de RMV y que da lugar a la producción de  $H_2$  y  $CO_2$ , es la reacción de desplazamiento de gas agua (RDGA) (ecuación 15).



La ecuación 25 corresponde al resultado de la combinación de las reacciones 14 y 15.



Las relaciones estequiométricas teóricas obtenidas para las reacciones simples y la reacción producto de esta combinación se presentan en la tabla 18.

**Tabla 18. Relaciones estequiométricas teóricas para la reacción de RMV, RDGA y combinación de ambas reacciones**

Relación estequiométrica	RMV	RMV + RDGA	Rango
$(H_2O/CH_4)_c$	1	2	1 – 2
$H_2/CH_{4c}$	3	4	3 – 4
$H_2/CO$	3	$\infty$	3 - $\infty$
$H_2/(CO+CO_2)$	3	4	3 – 4

Observando nuevamente los valores experimentales obtenidos para las relaciones molares mostradas en la tabla 16 y comparándolos con las relaciones

teóricas resultantes de la combinación de las reacciones 14 y 15, se puede decir que ambas reacciones tienen lugar durante la reacción.

Por otra parte, en base a los valores reportados de conversión de metano y relaciones molares en la tabla 16, se puede decir que no existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos en este trabajo y en trabajos anteriores para los dos catalizadores estudiados. Este resultado sugiere que la utilización del reactor de acero no produce un efecto pronunciado y negativo en la reacción de reformación de metano con vapor y asimismo apunta a que el equipo se encontraba en las condiciones adecuadas para llevar a cabo las pruebas catalíticas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas para los catalizadores preparados.

### 5.2.2. Catalizadores de referencia. Selección del soporte

En la tabla 19 se presentan los resultados del comportamiento catalítico de los dos catalizadores de referencia.

**Tabla 19. Comportamiento catalítico de catalizadores de referencia**

Catalizador	%XCH <sub>4</sub>	(H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )
<b>Relac. Teóricas</b>	-	<b>1 - 2</b>	<b>3 - 4</b>	<b>3 - ∞</b>	<b>3 - 4</b>
Ni/SiO <sub>2</sub>	0	-	-	-	-
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	1,9	3,9	5,1	3,3

T<sub>R</sub> = 700 °C, V<sub>e</sub> = 260 L/h.g, F<sub>i</sub> = 326 mL/min, Peso<sub>cat</sub> = 75 mg

El catalizador que mostró la mayor conversión de metano bajo las condiciones de

estudio fue el catalizador soportado sobre alúmina, mientras que el catalizador soportado sobre sílice mostró una conversión muy pobre, por lo que se considera inactivo a las condiciones de reacción utilizadas. **Mirodatos y col.**<sup>[53]</sup> estudiaron la reformación seca de metano en catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y concluyeron que su desactivación era rápida debido a la baja interacción Ni-SiO<sub>2</sub>. Es posible que en nuestro catalizador el níquel se sinterice rápidamente generando baja conversión producto de una alta temperatura de reducción.

El catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó muy buena actividad hacia la reacción de RMV, pero no sólo hacia esta, sino también hacia la reacción de desplazamiento de gas agua de acuerdo a las relaciones molares experimentales obtenidas. El hecho de que la especie predominante en este catalizador sea el aluminato de níquel, podría implicar que sea esta la especie activa. En un trabajo anterior<sup>[43]</sup> en el que se prepararon varios catalizadores Ni-Al por varios métodos, también se pudo relacionar la presencia del aluminato de níquel con la actividad.

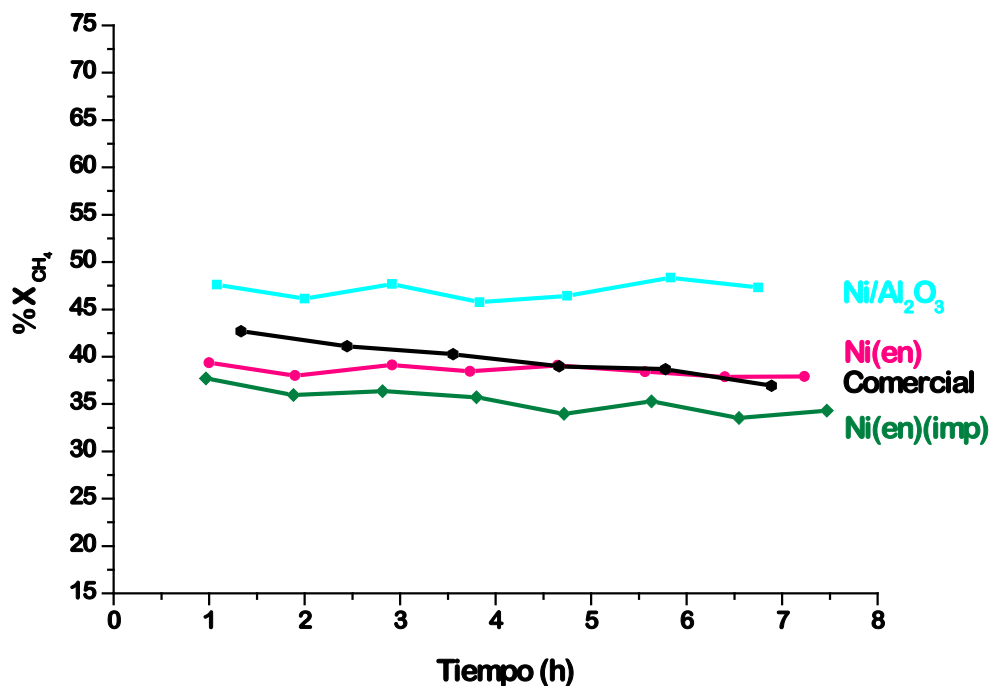
La fase espinela, aluminato de níquel, resulta de la fuerte interacción metal-soporte. Las condiciones de reacción tan severas utilizadas en esta reacción podrían explicar este comportamiento, debido a que especies con fuerte interacción con el soporte serían menos propensas a sinterizar a las altas temperaturas utilizadas.

En base a los resultados anteriormente presentados, el soporte utilizado para la síntesis de los catalizadores nanoestructurados mono y bimetálicos fue la alúmina.

### 5.2.3. Catalizadores nanoestructurados

En la figura 32 se muestran las conversiones de metano con el tiempo para los sólidos monometálicos sintetizados.





**Figura 32. Conversión de metano de catalizadores monometalícos**

$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_e = 260\text{ L/h.g}$ ,  $F_i = 326\text{ mL/min}$ ,  $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$

Se puede observar que los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni(en) fueron los más estables, manteniendo su conversión hasta finalizada la reacción, mientras que los catalizadores Ni(en)(imp) y comercial mostraron desactivación disminuyendo su conversión inicial en un 5% y 6% respectivamente. El catalizador que mostró mejor actividad fue el catalizador de referencia Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 47% de conversión de metano, mientras que el catalizador Ni(en) mostró un 39% de conversión. El Ni(en)(imp) fue el menos activo hacia la conversión de metano con 35% de conversión. Es interesante notar que los análisis de DRX mostraron la presencia nuevamente del NiO en los catalizadores menos activos e incluso inactivos (caso del catalizador de referencia Ni/SiO<sub>2</sub> donde todo el níquel está como NiO) a excepción del catalizador comercial mientras que se observó la presencia de la fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue el más activo. Este resultado corrobora lo ya discutido en la sección

anterior y evidencia la importancia de controlar la naturaleza de la especie de níquel que se deposite como fase activa.

**Bhattacharyya y col.**<sup>[47]</sup> reportaron que la deposición de carbón se ve disminuida con la formación de especies de aluminato de níquel. A su vez, reportaron que la estabilidad de estas especies resulta en la formación de pequeños cristales de níquel en la superficie del sólido, los cuales son relativamente estables hacia la sinterización y hacia la deposición de carbón. La conclusión alcanzada por estos autores explica la buena estabilidad del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero no lo que se observa con el catalizador comercial. Sin embargo, los resultados de ATG discutidos anteriormente para la determinación de carbón, si explican las diferencias en estabilidad observadas. Estos resultados mostraron que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue uno de los que menos carbón generó, junto con el catalizador Ni(en), mientras que el catalizador Ni(en)(imp) junto con el catalizador comercial reportaron mayores cantidades de carbón, justificando así la pérdida de actividad catalítica de estos dos sólidos. El caso del catalizador comercial es particular porque, aunque la especie predominante es el aluminato de níquel, su actividad y estabilidad no fue la mejor. En este caso los resultados de DRX mostraron que las partículas presentes eran las más grandes y, como consecuencia de esto, la generación de carbón también fue la mayor (como se evidencio mediante los análisis de TGA). Aunque estos resultados pueden explicar en parte lo observado con este catalizador, no es mucho más lo que se puede decir ya que se desconocen las características exactas de este sólido.

Comparando solamente los dos catalizadores nanoestructurados Ni(en) y Ni(en)(imp), preparados por diferentes métodos, se observa que el catalizador Ni(en) es más activo hacia la conversión de metano y más estable en la reacción de reformación de metano con vapor, resultado que es reflejo de la cantidad de carbón formada por cada uno de ellos, siendo evidentemente mayor la cantidad de carbón generado por el sólido Ni(en)(imp). Este resultado se puede explicar en base a la dispersión y tamaño

de partícula de estos dos catalizadores. El cálculo de tamaño del cristal obtenido por DRX utilizando la ecuación de Scherrer mostró que estos dos sólidos presentan tamaños de cristal muy parecido, prácticamente iguales, sin embargo, la distribución de tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica mostró resultados diferentes; ambos sólidos presentan tamaños de partículas semejantes pero con una distribución diferente. Para el catalizador Ni(en) se obtuvo una distribución de tamaño de partículas entre 5 y 15 nm mayoritariamente, mientras que el tamaño de las partículas del sólido Ni(en)(imp) fue más variable y en un mayor rango, presentando tamaños mayoritariamente entre 5 y 25 nm, lo que indica mayor contenido de partículas más grandes que el catalizador Ni(en). Como es sabido, el tamaño de partícula está asociado a la dispersión y esta a su vez se relaciona con la formación de carbón y con la actividad y estabilidad de un catalizador, siendo estas propiedades mejores para el sólido con menor tamaño de partícula, que es el caso del Ni(en).

En la tabla 20 se resume el comportamiento de los catalizadores monometálicos sintetizados y del catalizador comercial, durante la reacción de reformación de metano con vapor.

**Tabla 20. Comportamiento catalítico de catalizadores monometálicos**

Catalizador	%XCH <sub>4</sub>	(H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )
<b>Relac. Teóricas</b>	-	<b>1 - 2</b>	<b>3 - 4</b>	<b>3 - ∞</b>	<b>3 - 4</b>
Comercial	37 <sup>(*)</sup>	1,9	3,9	4,9	3,3
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	1,9	3,9	5,1	3,3
Ni(en(imp))	35 <sup>(*)</sup>	2,0	4,0	6,2	3,4
Ni(en)	39	1,9	3,9	5,7	3,4

T<sub>R</sub> = 700 °C, V<sub>e</sub> = 260 L/h.g, F<sub>i</sub> = 326 mL/min, Peso<sub>cat</sub> = 75 mg

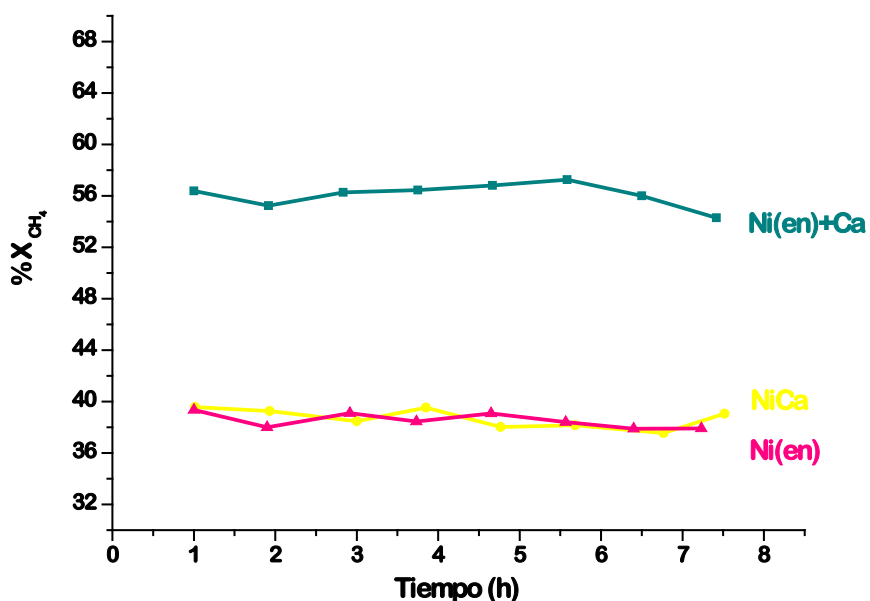
<sup>(\*)</sup> t<sub>R</sub> = 5 horas

Se puede observar que el comportamiento para estos cuatro catalizadores es muy parecido y que para todos, las relaciones molares calculadas a partir de la relación entre reactivos y productos, está dentro del rango reportado que combina las reacciones de RMV y RDGA, mostrando evidencia de que estas dos reacciones ocurren simultáneamente durante el proceso.

#### **5.2.4. Catalizadores bimetálicos**

##### **5.2.4.1. Catalizadores promovidos con calcio**

La figura 33 muestra la evolución de la conversión de metano con el tiempo para la reacción de reformación de metano con vapor empleando los catalizadores promovidos con calcio. En esta misma figura se incluye la evolución de la conversión observada para el sólido Ni(en) que fue la base para la síntesis de estos catalizadores y en la tabla 21 se resume el comportamiento catalítico de estos catalizadores para la reacción de RMV.



**Figura 33. Conversión de metano de catalizadores promovidos con Ca**

$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_e = 260\text{ L/h.g}$ ,  $F_t = 326\text{ mL/min}$ ,  $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$

La promoción con calcio tuvo un efecto marcado en la conversión cuando fue depositado en la superficie del soporte por impregnación sucesiva mientras que cuando fue incorporado por co-impregnación no se observó ningún efecto. La estabilidad, por otro lado no se vio afectada por la presencia de calcio.

**Tabla 21. Comportamiento catalítico de catalizadores promovidos con Ca**

Catalizador	%X <sub>CH<sub>4</sub></sub>	(H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> c	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )
Relac. Teóricas	-	1 - 2	3 - 4	3 - ∞	3 - 4
Ni(en)	39	1,9	3,9	5,7	3,4
Ni(en)+Ca	58	1,7	3,7	5,0	3,3
NiCa	39	2,1	4,1	7,0	3,5

$T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_e = 260\text{ L/h.g}$ ,  $F_t = 326\text{ mL/min}$ ,  $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$

El catalizador Ni(en)+Ca fue el que mejor actividad presentó con 58% de conversión, mejorando la actividad con respecto al catalizador Ni(en) que, igual que el catalizador NiCa, presentó una conversión de 39%.

Estas diferencias en conversión pueden ser explicadas analizando en forma cualitativa los difractogramas obtenidos para cada sólido en la Figura 16. Se observa que la relación NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es diferente en cada caso y sigue el siguiente orden:

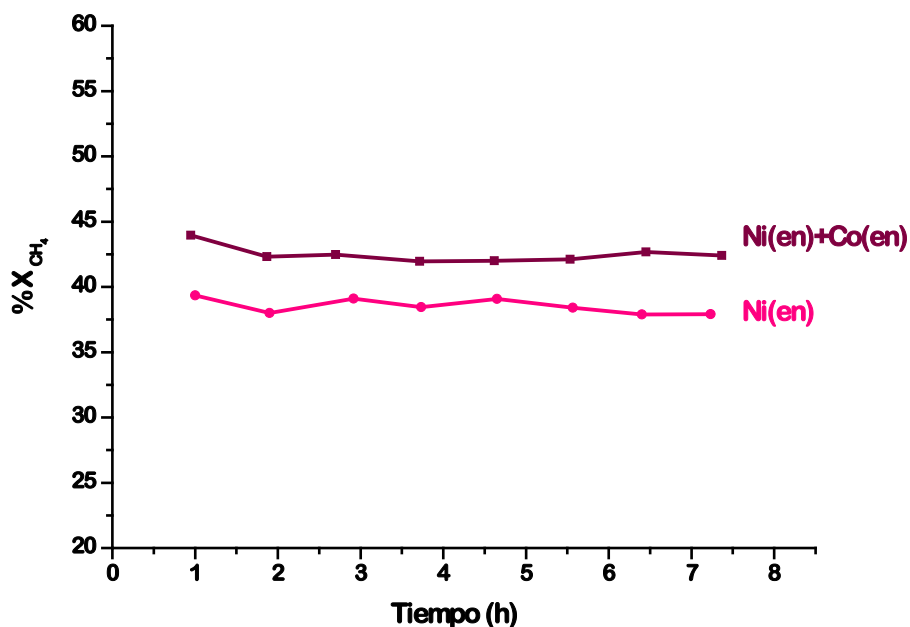
$$\text{Ni(en)} > \text{NiCa} > \text{Ni(en)} + \text{Ca}$$

Nuevamente se corrobora lo ya discutido anteriormente relacionado con que la presencia del aluminato en los catalizadores favorece su actividad. El hecho de que el catalizador preparado por co-impregnación sea el que presenta mayor relación NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (entre los catalizadores bimetálicos Ni – Ca) podría explicarse basándonos en la hipótesis de que como la preparación del complejo Ni(en) se realiza “in situ”, la presencia de Calcio favorece su formación quedando menos níquel libre para formar el NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Las relaciones molares mostradas en la tabla 21 demostraron que la mayor conversión de metano del catalizador Ni(en)+Ca se ve reflejada en la menor relación (H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>)<sub>c</sub> en comparación con la del catalizador Ni(en), a expensas de la reacción de desplazamiento gas agua que se ve menos favorecida. Para el catalizador NiCa el comportamiento es el contrario, la relación (H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>)<sub>c</sub> es mayor a 2 lo que refleja que la reacción de desplazamiento de gas agua esta favorecida en este catalizador. Este resultado parece indicar que la presencia del NiO favorece esta reacción, sin embargo, deben realizarse más experimentos para corroborar esta observación.

### 5.2.4.2. Catalizador promovido con cobalto

En la figura 34 se presenta la evolución de la conversión en función del tiempo correspondiente al catalizador promovido con cobalto.



**Figura 34. Conversión de metano de catalizadores promovido con Co**  
 $T_R = 700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_e = 260\text{ L/h.g}$ ,  $F_i = 326\text{ mL/min}$ ,  $\text{Peso}_{\text{cat}} = 75\text{ mg}$

Se puede observar el incremento de la conversión de metano con la incorporación de cobalto, obteniéndose un aumento del 4% con respecto al catalizador Ni(en). En cuanto a la estabilidad, se observa que la incorporación de cobalto no modifica esta propiedad, lo que también está de acuerdo con la cantidad de carbón generado por ambos sólidos durante la reacción que es muy semejante.

En este caso también se puede observar que la relación NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pareciera

ser menor en el catalizador promovido, lo que podría explicar su mayor actividad. No puede descartarse, sin embargo que la incorporación de un segundo metal catalíticamente activo hacia la misma reacción, da lugar, en general, a la formación de una cantidad mayor de sitios activos.

En la tabla 22 se resume el comportamiento catalítico de este sólido para la reformación de metano con vapor.

**Tabla 22. Comportamiento catalítico de catalizador promovido con Co**

Catalizador	%XCH <sub>4</sub>	(H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ) <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> <sub>c</sub>	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /(CO+CO <sub>2</sub> )
Relac. Teóricas	-	1 - 2	3 - 4	3 - ∞	3 - 4
Ni(en)	39	1,9	3,9	5,7	3,4
Ni(en)+Co(en)	43	1,9	3,9	6,5	3,4

$$T_R = 700 \text{ }^\circ\text{C}, V_e = 260 \text{ L/h.g}, F_i = 326 \text{ mL/min}, \text{Peso}_{\text{cat}} = 75 \text{ mg}$$

Las relaciones molares observadas en la tabla 22 para el catalizador promovido con cobalto, no se alejan de lo reportado para el catalizador Ni(en) a excepción de la relación H<sub>2</sub>/CO en la que se observa un valor mayor para el catalizador promovido en comparación con el no promovido Ni(en). Esta relación no era la esperada porque si lo que ocurre es que se favorece la reacción de desplazamiento gas agua, la relación H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) debía aumentar y la relación (H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>)<sub>c</sub> debería disminuir. Por otro lado, si lo que ocurre es que se favorece la descomposición del metano, la relación (H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>)<sub>c</sub> debería disminuir. Es por esta razón que se debe atribuir este resultado a un error de cálculo.



## 6. CONCLUSIONES

.- Todos los catalizadores preparados, incluyendo los de referencia, mostraron muy buena dispersión, con tamaños de partícula que permiten clasificarlos como catalizadores nanoestructurados.

.- De los catalizadores de referencia, el soportado sobre alúmina presentó muy buena actividad y estabilidad hacia la reacción de reformación de metano con vapor, mientras que el catalizador soportado sobre sílice, en el que el níquel estaba presente como NiO, no mostró actividad. La presencia como fase mayoritaria del  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  en el catalizador soportado sobre alúmina parece ser la responsable de la actividad catalítica.

.- Con la preparación de los catalizadores nanoestructurados en base a níquel utilizando el complejo Ni(en) se observó la presencia simultánea de la espinela aluminato de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  y del óxido de níquel NiO, lo que parece indicar que no todo el níquel formó el complejo sino parte del níquel interaccionó directamente con el soporte formando el aluminato de níquel.

.- La menor o mayor relación entre las especies NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  presentes en los catalizadores está relacionada con el método de síntesis empleado. Cuando la preparación del complejo se realiza in-situ, esta relación es menor.

.- La relación NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  también está relacionada con el comportamiento catalítico: mientras menor es esta relación, la actividad y estabilidad de los catalizadores es mayor.

.- La incorporación de Co y de Ca por la técnica de impregnaciones sucesivas

mejora la actividad catalítica de los catalizadores nanoestructurados y esto se encuentra relacionado con la menor relación entre las especies NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presentes en estos sólidos.

## 7. RECOMENDACIONES

.- Realizar ATG-ATD a los catalizadores sin calcinar, con una rampa de calentamiento baja (1°C/min), para poder observar detalladamente las pérdidas de peso que tienen lugar durante su tratamiento con oxígeno.

.- Realizar análisis de oxidación a temperatura programada a los catalizadores después de reacción para determinar el tipo y la cantidad de carbón generado.

.- Realizar análisis de microscopía electrónica a los catalizadores después de reacción para observar el tipo de carbón generado por los catalizadores.

.- Utilizar un sistema de entrada de vapor de agua que permita realizar pruebas catalíticas de mayor duración, con la finalidad de estudiar la estabilidad de los catalizadores.

.- Sintetizar catalizadores con contenido variable de los metales promotores (Ca y Co) para estudiar el efecto e influencia de la cantidad de promotor en la actividad, estabilidad y formación de carbón de los catalizadores.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] B. Berger, K. Anderson, (1992), *Petróleo Moderno: Un manual básico de la industria*, (Tercera edición), Oklahoma-Estados Unidos: PennWell Publishing Company.

[2] PDVSA. (2001). *Gas Natural: Aspectos básicos*. Caracas-Venezuela: Ediciones Divulgativas.

[3] Barberii, E. (2001). *El pozo ilustrado*. (Quinta edición). Caracas-Venezuela: Ediciones FONCIED.

[4] PDVSA. (2001). *Gas Natural: Composición y usos*. Caracas-Venezuela: Ediciones Divulgativas.

[5] Energy Information Administration. (2007). *International Energy Outlook 2007*. Consultado de la World Wide Web: [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484\(2007\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484(2007).pdf)

[6] PDVSA. (2007). *Reservas gasíferas*. Consultado en la World Wide Web: [http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid\\_obj\\_id=888&newsid\\_temas=95](http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid_obj_id=888&newsid_temas=95)

[7] Holditch, S. (2007). *Grandes expectativas para el gas natural*. Consultado en la World Wide Web: [www.sbl.com/media/services/resources/oilfieldreview/spanish03/win03/editorial .pdf](http://www.sbl.com/media/services/resources/oilfieldreview/spanish03/win03/editorial.pdf)

[8] Botas, J. A.; Calles, J. A.; Dufour, J.; San Miguel, G. (2007). *LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO: Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI*.

---

Consultado en la World Wide Web: [www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf](http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LAECONOMIADELHIDROGENO.pdf)

**[9]** Otero, Claudio R. (2007). Celdas de combustible. Consultado de la World Wide Web: [http://www.claudio-otero.cl/fuel\\_cells/](http://www.claudio-otero.cl/fuel_cells/)

**[10]** San Miguel, G.; Dufour, J.; Calles, J. A.; Botas, J. A. (2007). LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO-2: Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible. Consultado en la World Wide Web: [www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LA\\_ECONOMIA\\_HIDROGENO\\_2.pdf](http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LA_ECONOMIA_HIDROGENO_2.pdf)

**[11]** J, da S. Lisboa, D. Santos, F. Passos, F. Noronha, *Catalysis Today*, 101 (2005) 15 -21.

**[12]** J. R. Andersen, *Applied Catalysis*, 47 (1989) 177.

**[13]** J. Lunsford, *Catalysis Today*, 63 (2000) 165-174.

**[14]** G. A. Olah, B. Grupta, M. Farima, J. D. Felberg, A. Mussain, R. Karpeles, K. Lammertsma, A. K. Mehotra, *J. Amer. Soc.*, 107 (1985) 70-97

**[15]** G. Sierra Gallego, C. Batiot-Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez and F. Mondragón, *Applied Catalysis A: General*, (2007).

**[16]** M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, P. Bai, X. Liu and Zi-Feng Yan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 346-354.

- 
- [17] A. Fonseca Lucrédio, G. Jerkiewickz and E. Moreira Assaf, *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 90-95.
- [18] A. Koh, L. Chen, W. Leong, B. Johnson, T. Khimyak, J. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 725-730.
- [19] J. Li, F. Yang Huang, W. Weng, X. Pei, C. Luo, H. Lin, C. Huang and H. Wan, *Catalysis Today*, (2007).
- [20] X. Gao, C. Huang, N. Zhang, J.Li, W. Weng, H. Wan, *Catalysis Today*, (2007).
- [21] Z. Chen, F. Po, J. Grace, C. Jim Lim, S. Elnashaie, A. Mahecha-Botero, M. Rakib, Y. Shirasaki and I. Yasuda, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 170-182.
- [22] T. Caillot, P. Gelin, J. Dailly, G. Gauthier, C. Cayron, J. Laurencin, *Catalysis Today*, 128 (2007) 264-268.
- [23] F. Fernandes and A. Soares Jr., *Fuel*, 85 (2006) 569-57.
- [24] J. Ruiz, F. Passos, J. Bueno, E. Souza-Aguiar, L. Mattos and F. Noronha, *Applied Catalysis A: General*, (2007).
- [25] J. Dias, J. Assaf, *Applied Catalysis A: General*, (2007).
- [26] S. Droguett, (1998), Washington, Secretaria General de la Organización de

---

Estados Americanos.

[27] C. Pistonesi, A. Juan, B. Irigoyen, N. Amadeo, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 4427–4437.

[28] N. Parizotto, K. Rocha, S. Damyanova, F. Passos, D. Zanchet, C. Marques, J. Bueno, *Applied Catalysis A: General*, 330 (2007) 12-22.

[29] A. Ghenciu, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 389–399.

[30] S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree, N. Abatzoglou, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 485–496.

[31] K. O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, *Applied Catalysis A: General*, 314 (2006) 9–22.

[32] Y. Matsumura, T. Nakamori, *Applied Catalysis A: General*, 258 (2004) 107–114.

[33] J. Dias, J. Assaf, *Journal of Power Sources*, 137 (2004) 264–268.

[34] H. Oudghiri-Hassani, S. Rakass, N. Abatzoglou, P. Rowntree, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 850-855.

[35] J. Armor, D. Martenak, *Applied Catalysis A: General*, 206 (2001) 231–236.

- 
- [36] J. R. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *Journal of Catalysis*, 48 (1977) 155.
- [37] C. E. Quincoces, S. Dicundo, A. M. Alvarez, M. G. González, *Materials Letters*, 50 (2001) 21-27.
- [38] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 381-387.
- [39] F. Boccuni, B. Rondinone, C. Petyx, S. Lavicoli, *Journal of Cleaner Production*, (2007) 1-8.
- [40] R. Arencibia, J. Araújo, R. Torricella, *La Nanotecnología como disciplina científica: un estudio bibliométrico del web of science*. Disponible en la World Wide Web: [http://www.bvs.sld.cu/revistas/aci/vol13\\_4\\_05/aci04405.htm](http://www.bvs.sld.cu/revistas/aci/vol13_4_05/aci04405.htm).
- [41] M. G. Lines, *Journal of Alloys and Compounds*, 449 (2008) 242–245.
- [42] M. Watanabe, H. Yamashita, X. Chen, J. Yamanaka, M. Kotobuki, H. Suzuki, H. Uchida, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 237-245.
- [43] Florez P., TEG, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas-Venezuela (2007)
- [44] C. Gómez-Polo, A. Gil, S.A. Korili, J.I. Pérez-Landázabal, V. Recarte, R. Trujillano, M.A. Vicente, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- [45] M. E. Farago, J. M. James, V. C. G. Trew, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 820.
- [46] F. Wirwalsky, J. F. Lamonier, M. J. Pérez Zurita, F. Siffert, A. Aboukaïs, *Catal. Letter*, 108 (2006) 87.



- 
- [47] A. Bhattacharyya, V. W. Chang, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88 (1994) 207-213.
- [48] D. L. Trimm, *Catalysis Today*, 37 (1997) 233-238.
- [49] Z. L. Zhang, X. E. Verykios, *Catalysis Today*, 21 (1994) 589.
- [50] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Catalysis Today*, 21 (1994) 571.
- [51] S. Wang, G. Q. M. Lu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998), 269-277.
- [52] Ruiz F., TEG, UCV, Facultad de Ciencias, Caracas-Venezuela (2005).
- [53] A. Olafsen, C. Daniel, V. Schuurman, L. B. Raiberg, U. Olsbye, C. Mirodatos, *Catalysis Today*, 115 (2006) 179.

## APÉNDICE

## .- MÉTODO DE ANÁLISIS DE DATOS

Los cálculos se basaron en la determinación de conversiones, selectividades y productividad, los cuales fueron determinados a partir de las áreas cromatográficas, tal como se describe a continuación:

**Conversiones (%X):**

*Conversión de metano:*

$$\% X_{CH_4} = \left[ 1 - \frac{(A_{CH_4}/A_{N_2})_s}{(A_{CH_4}/A_{N_2})_e} \right] \times 100$$

*Conversión de agua:*

$$\% X_{H_2O} = \left[ \frac{(\eta_{H_2s}/\eta_{CH_4e}) - (2 * X_{CH_4})}{\gamma(H_2O/CH_4)_e} \right] \times 100$$

Por los inconvenientes experimentales que se tienen para la cuantificación del agua por cromatografía, la conversión de ésta se calculó asumiendo 100% de selectividad hacia hidrógeno y despejando la conversión de agua.

**Selectividades (%S):**

*Balance en Hidrógeno:*

$$\% S_{H_2}^H = \left[ \frac{2 \times (\eta_{H_2s}/\eta_{CH_4e})}{(2 \times \% X_{H_2O} \times \gamma(H_2O/CH_4)_e) + 4 \times \% X_{CH_4}} \right] \times 100$$

*Balance en Carbón:*

$$\% S_{CO}^C = \left( \frac{\eta_{CO_s}}{\eta_{CH_{4e}}} \times \frac{100}{\% X_{CH_4}} \right) \times 100$$

$$\% S_{CO_2}^C = \left( \frac{\eta_{CO_2_s}}{\eta_{CH_{4e}}} \times \frac{100}{\% X_{CH_4}} \right) \times 100$$

$$\% S_C^C = 100 - \% S_{CO}^C - \% S_{CO_2}^C$$

*Balance en Oxígeno:*

$$\% S_{CO}^O = \left[ \frac{(\eta_{CO_s} / \eta_{CH_{4e}})}{\% X_{H_2O} \times \gamma(H_2O/CH_4)_e} \right] \times 100$$

$$\% S_{CO_2}^O = \left[ \frac{2 \times (\eta_{CO_s} / \eta_{CH_{4e}})}{\% X_{H_2O} \times \gamma(H_2O/CH_4)_e} \right] \times 100$$

Donde:

$$\frac{\eta_{i_s}}{\eta_{CH_{4e}}} = \left( \frac{A_i}{A_{CH_4}} \right)_s \times f \left( \frac{i}{CH_4} \right) \times \left( \frac{P_{M_{CH_4}}}{P_{M_i}} \right) \times \left( \frac{100 - \% X_{CH_4}}{100} \right)$$

**Relación de Consumo H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>:**

$$\left( \frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{CH_4}} \right)_c = \left( \frac{\% X_{H_2O}}{\% X_{CH_4}} \right) \times \gamma(H_2O/CH_4)_e$$

### Relación de Producción de Hidrógeno:

Relación  $H_2/CH_4$ :

$$\frac{\eta_{H_{2s}}}{\eta_{CH_{4c}}} = \left( \frac{A_{H_2}}{A_{CH_4}} \right)_s \times f \left( \frac{H_2}{CH_4} \right) \times \left( \frac{P_{M_{CH_4}}}{P_{M_{H_2}}} \right) \times \left( \frac{100 - \% X_{CH_4}}{\% X_{CH_4}} \right)$$

Relación  $H_2/CO$ :

$$\left( \frac{\eta_{H_2}}{\eta_{CO}} \right)_s = \left( \frac{\eta_{H_{2s}}/\eta_{CH_{4e}}}{\eta_{CO_s}/\eta_{CH_{4e}}} \right)$$

Relación  $H_2/(CO + CO_2)$ :

$$\left( \frac{\eta_{H_2}}{(\eta_{CO} + \eta_{CO_2})} \right)_s = \left( \frac{(\eta_{H_{2s}}/\eta_{CH_{4e}})}{(\eta_{CO_s}/\eta_{CH_{4e}}) + (\eta_{CO_{2s}}/\eta_{CH_{4e}})} \right)$$

Donde:

$A_i$  = área del componente  $i$

$\eta_{i_s}$  = moles de la especie  $i$  en el cromatograma del gas de salida de la reacción

$\eta_{CH_{4e}}$  = moles de metano introducidos al sistema

$\gamma(H_2O/CH_4)_e$  = relación en la cual son introducidos los reactantes al sistema

$f \left( \frac{i}{CH_4} \right)$  = factor de respuesta del componente  $i$  respecto al metano

subíndices: e = entrada

s = salida

c = consumo

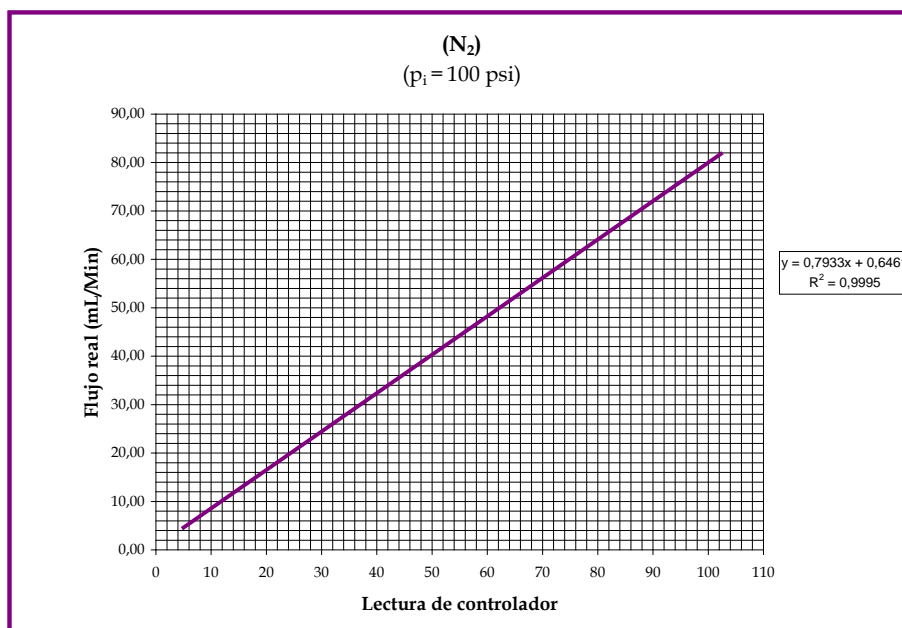
## .- FACTORES DE RESPUESTA

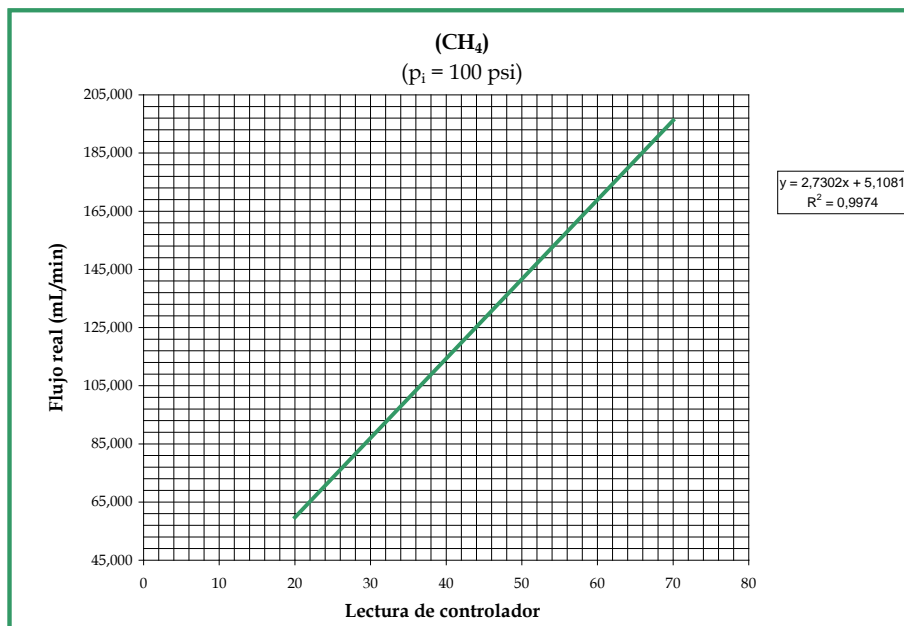
Los factores de respuesta de los diferentes componentes relativos al metano se determinaron mediante el empleo de mezclas de composición conocida y se muestran en la tabla 23

Tabla 23. Factores de respuesta

Relación de componentes	Factor de respuesta
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0,03
CO/CH <sub>4</sub>	5,65
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	9,50
N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	5,41

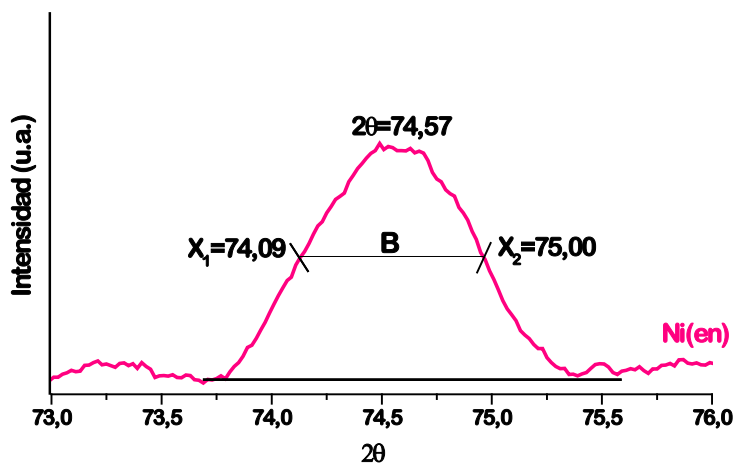
## .- CURVAS DE CALIBRACIÓN DE GASES DE ALIMENTACIÓN N<sub>2</sub> Y CH<sub>4</sub>





**.- ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL A PARTIR DE LA ECUACIÓN DE SCHERRER**

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

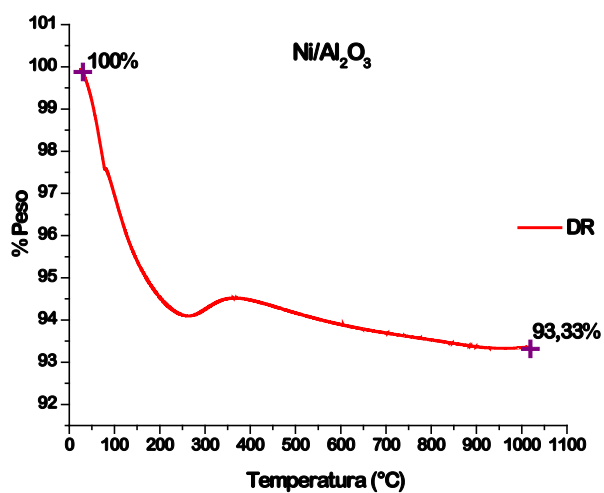
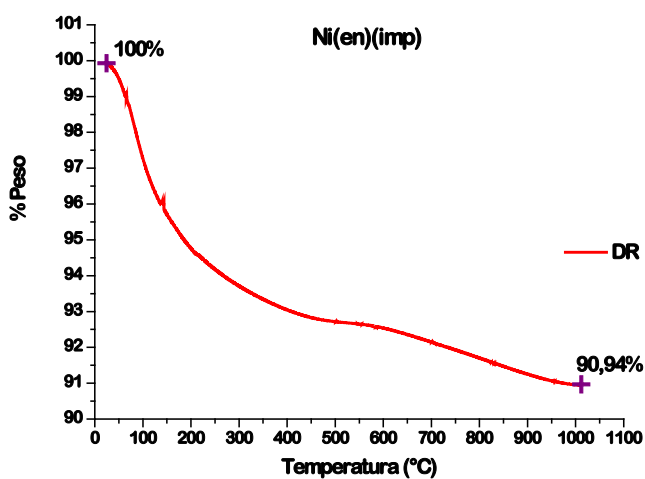


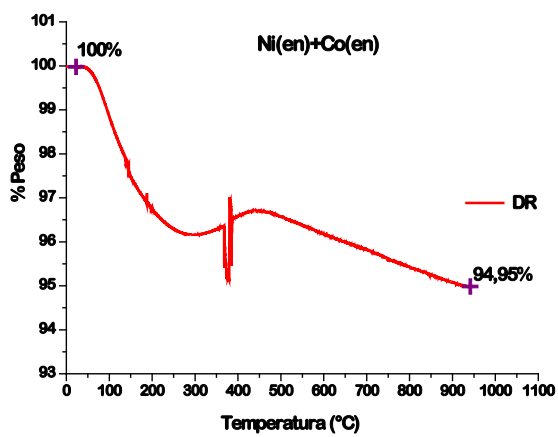
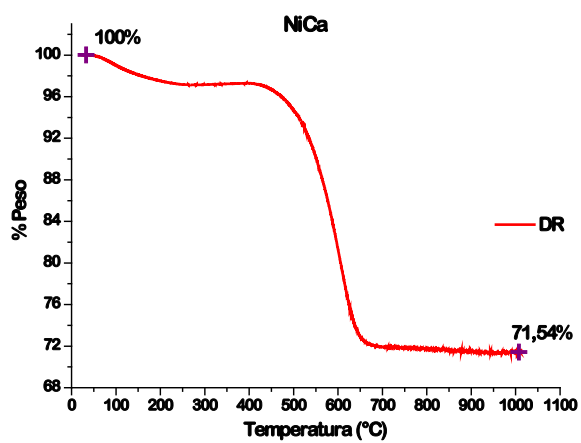
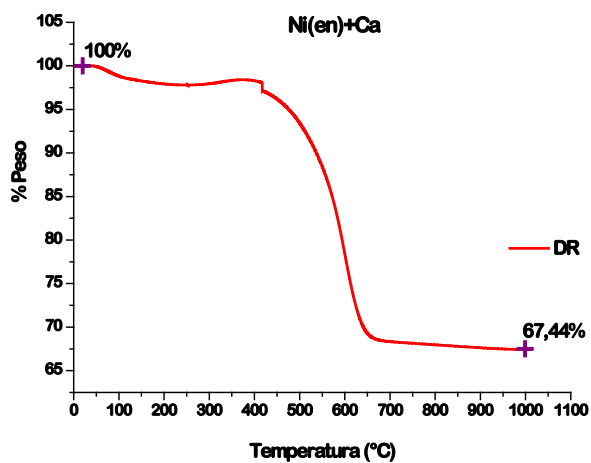
k = 0,9  
 B = 0,91  
 λ = 1,78897 Å  
 θ = 37,29

Tamaño de cristal:

$$d = \frac{0,9 \times 1,78897}{0,91 \times \cos(37,29)} \times \frac{180^\circ}{3,14} = 127,41 \text{ \AA} \approx 12,74 \text{ nm}$$

## .- TERMOGRAMAS DE CATALIZADORES SINTETIZADOS DESPUÉS DE REACCIÓN PARA ANÁLISIS DE CARBÓN





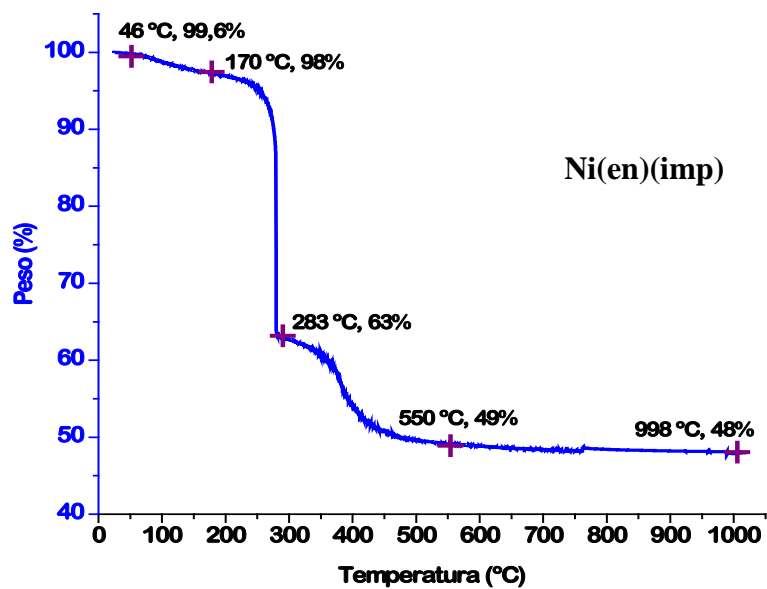


Los valores de % de ganancia teórica calculada para los catalizadores reducidos se presentan en la tabla 24.

**Tabla 24. Ganancia de peso teórica de catalizadores reducidos**

Catalizador	%Ganancia
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,04
Ni(en)	2,04
Ni(en)(imp)	2,04
Ni(en)+Ca	2,04
NiCa	2,04
Ni(en)+Co(en)	2,29

### .- TERMOGRAMA DE CATALIZADOR



.- CROMATOGRAMA TIPO DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN DE REFORMACIÓN DE METANO CON VAPOR

