

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS SOBRE LA REFORMACIÓN DE METANO CON DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y CALCIO SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Díaz F. Karina A.,
García B. Víctor M.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS SOBRE LA REFORMACIÓN DE METANO CON DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y CALCIO SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Juan Matos Lale
TUTOR ACADÉMICO: Prof. Samir Marzuka

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Díaz F. Karina A.,
García B. Victor M.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2005

Caracas, Octubre de 2005

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Karina A. Díaz F. y Victor M. García B., titulado:

“Estudio de las variables operativas sobre la reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel y calcio soportados en carbón activado”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.

Prof. Wadou Baré
Jurado

Prof. Johnny Vásquez
Jurado

Prof. Samir Marzuka
Tutor

Dr. Juan Matos Lale
Tutor

DEDICATORIA

A Dios, por darme las fuerzas para culminar esta carrera.

A mis padres Alicia Flores de Díaz y Alirio Díaz, que me han formado para llegar a ser lo que soy y quienes han sido guías y ejemplos de vida.

A mis hermanos Denise y Efrén, por su apoyo y su cariño.

A mi novio Víctor García, por su amor incondicional y paciencia, y por ser apoyo para concluir este proyecto.

A mis amigas: Ana Karina, Paola, María del Mar, Malena, Daniela, que son parte importante de este esfuerzo y un impulso para seguirse superando.

A mis compañeros de estudio, por los buenos y no tan buenos momentos que pasamos juntos.

Y a todas aquellas personas que tuvieron fe en mí, y que de alguna u otra forma estuvieron siempre conmigo.

Karina

A Dios, por darme las herramientas, y por ponerme en el camino a personas que me han enseñado a utilizarlas.

A mis padres: Mary Luz y José Manuel, por luchar cada minuto porque fuera mejor que Ustedes, por enseñarme a apreciar el valor de las cosas, y por inculcarme trabajo, sacrificio, honestidad, disciplina, lealtad, y un sin fin de valores que me han ayudado a llegar hasta donde estoy.

A mi hermano Danny por enseñarme a preguntarme el por qué de las cosas y por apoyarme en todo momento.

A mi novia Karina Díaz, porque de la mano hemos podido culminar una etapa importante en nuestras vidas.

Victor

AGRADECIMIENTOS

A Dios por siempre estar con nosotros e iluminarnos en el entendimiento para realizar este trabajo de tesis.

En especial, a nuestros padres que tanto amamos por el apoyo que nos dieron a lo largo de la carrera, la Sra. Alicia Flores de Díaz, el Sr. Alirio Díaz, la Sra. María Luz Barreiro y el Sr. José Manuel García.

A nuestra querida Universidad Central de Venezuela, porque no sólo nos formó académicamente, sino como personas.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.) por permitirnos la realización del presente trabajo.

Al Dr. Juan Matos Lale por permitirnos demostrarle nuestro talento.

Al Prof. Samir Marzuka por orientarnos durante la realización de la Tesis.

A los profesores José Francisco Fernández y Carlos Morales, porque no sólo nos brindaron sus conocimientos, sino su amistad.

A nuestros compañeros de la U.C.V.: Marimar, Peter y Casimiro (los yogüis) porque estuvieron con nosotros en los buenos y malos momentos.

A las compañeras del laboratorio: Dayana (Temple), Tulyan (Picardía), Michell (Incondicionalidad), Keysi (Alegría) y Keyla (Amistad).

A la Ing. Yraida Díaz, por brindarnos su apoyo y sus conocimientos en todo momento.

A la Sra. Mary Labady por ser siempre una mano amiga.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en nuestra formación como Ingenieros y como personas, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

Karina y Victor

Díaz F., Karina A.
García B., Victor M.

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS SOBRE LA
REFORMACIÓN DE METANO CON DIÓXIDO DE CARBONO
SOBRE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y CALCIO
SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVADO**

**Tutor Académico: Prof. Samir Marzuka. Tutor Industrial: Dr. Juan Matos.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2005, 121 p.**

Palabras Claves: gas natural, metano, reformación, dióxido de carbono, gas de síntesis, níquel, calcio, carbón activado.

Resumen. En Venezuela existen grandes reservas de gas natural que, estimadas para el año 2004, alcanzan 151000 billones de pies cúbicos situándolo como el noveno país con más reservas en el mundo y el primero en Latinoamérica, con un alto potencial para la producción y transformación de dicho gas.

El gas natural está constituido principalmente por metano, el cual puede transformarse en otro(s) compuesto(s) de mayor valor agregado; como por ejemplo el gas de síntesis (syngas), que es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en distintas proporciones. El syngas es la materia prima de muchos productos de interés, como el metanol que es un buen candidato para ser utilizado como fuente de hidrógeno en celdas de combustibles de automóviles; o el dimetil éter que puede ser utilizado como combustible limpio. Para transformar el gas natural (metano) en gas de síntesis existen tres procesos conocidos: transformación de metano con vapor de agua, oxidación parcial del metano y transformación de metano con dióxido de carbono. Este último proceso es de gran interés ambiental, debido a que se transforman dos gases (CH_4 y CO_2) que son los principales causantes del efecto invernadero, que trae como principal consecuencia el calentamiento global de la tierra.

Por lo expuesto anteriormente, el objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia de algunas variables de proceso (temperatura de reacción y de pre-tratamiento, naturaleza del gas pre-tratante y velocidad espacial) sobre el rendimiento de la reformación de metano en presencia de dióxido de carbono empleando el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M, en el cual se impregnó primero el níquel y luego el calcio, en las proporciones en peso indicadas dentro del paréntesis. Inicialmente se varió la temperatura de pre-tratamiento y de reacción, en un intervalo de 550°C hasta 800°C, con un intervalo de 50°C, para cada uno de los gases pre-tratantes (helio e hidrógeno), y de allí se tomaron los mejores sistemas para realizarles un estudio de la velocidad espacial a través de la masa del catalizador. De este último estudio, surgieron las condiciones óptimas de reacción, en las cuales se estudió el efecto del promotor y del soporte, sobre la actividad catalítica.

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo, manteniendo constantes la velocidad de calentamiento (10°C/min), la presión de operación de cada gas (14.5psi), el flujo de gas pre-tratante (50ml/min) y, los flujos de metano (80ml/min) y dióxido de carbono (80ml/min). Cabe destacar que antes de realizar las pruebas catalíticas, las muestras fueron pre-tratadas *in situ* durante una hora. La cinética de la reacción fue seguida por una hora y media, mediante un cromatógrafo con detector de ionización a la llama (FID), y la actividad catalítica fue expresada en términos de la conversión de metano como una función del tiempo de reacción.

Cuando se varió la temperatura de reacción y el tipo de pre-tratamiento se obtuvieron, en la mayoría de los casos, perfiles catalíticos oscilantes debidos principalmente al mecanismo que rige la reacción en estudio. Luego de analizados estos resultados, se tomaron como mejores sistemas, los catalizadores pre-tratados con helio e hidrógeno a la temperatura de 750°C, y el que se pre-trató con helio a 650°C. Los dos primeros se eligieron debido a su perfil cinético creciente, mientras que el de 650°C se escogió por su gran estabilidad. A estos tres catalizadores se les realizó el estudio de la velocidad espacial, y se observó que a 750°C se desactivaban muy rápidamente como consecuencia de la deposición de coque, mientras que el estudiado a 650°C presentaba una gran estabilidad para todas las masas estudiadas. Es por esto que se eligió como mejor sistema el pre-tratado con helio a una temperatura de 650°C y una masa de catalizador de 150mg. Por último, se estudió el efecto del promotor y del soporte. En el primer caso se obtuvo que el calcio inhibe en gran medida la deposición de coque, mientras que en el segundo caso se observó que los catalizadores soportados en carbón activado son mucho más activos que los soportados en alúmina.

En conclusión, el sistema Ni-Ca/AC presenta una gran estabilidad y actividad para la reformación de metano con dióxido de carbono, bajo pre-tratamiento con helio y a una temperatura de reacción moderada, lo cual es un resultado muy importante puesto que abre nuevas posibilidades de estudio en este tipo de sistema catalítico.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	
I.1 Planteamiento del Problema.....	1
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	
II.1 Objetivo General.....	3
II.2 Objetivos Específicos.....	3
CAPÍTULO III. MARCO TEÓRICO	
III.1 Gas Natural.....	4
III.2 Transformación Catalítica del Metano.....	5
III.2.1 Reformación con Vapor de Agua.....	6
III.2.2 Oxidación Parcial.....	7
III.2.3 Reformación con Dióxido de Carbono.....	8
III.2.4 Importancia del Gas de Síntesis.....	11
III.3 Catálisis.....	13
III.3.1 Clasificación de la catálisis.....	13
III.3.2 Catalizador.....	13
III.3.3 Carbón Activado.....	18
III.4 Adsorción.....	21
III.4.1 Etapas del proceso de Adsorción.....	21
III.4.2 Tipos de Adsorción.....	22
III.5 Antecedentes de la Reformación Catalítica del Metano.....	24
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
IV.1 Catalizadores.....	43
IV.1.1 Método de preparación.....	44
IV.1.2 Catalizadores seleccionados.....	44
IV.2 Caracterización de los catalizadores.....	45
IV.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	45

IV.2.2 Área Superficial y Porosimetría.....	46
IV.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	47
IV.3 Sistema de reacción.....	47
IV.4 Descripción de variables operativas y condiciones de reacción.....	50
IV.5 Procedimiento Experimental.....	51
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
V.1 Pruebas catalíticas.....	55
V.1.1 Influencia de la naturaleza del gas pre-tratante y de la temperatura de reacción.....	55
V.1.2 Efecto de la velocidad espacial.....	60
V.1.3 Efecto del promotor y del soporte.....	65
V.1.4 Efecto de las reacciones colaterales sobre el soporte catalítico.....	68
V.2 Caracterización.....	69
V.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	70
V.2.2 Área Superficial y Porosimetría.....	78
V.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	80
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
VI.1 Conclusiones.....	87
VI.1.1 Pruebas catalíticas.....	87
VI.1.2 Caracterización.....	88
VI.2 Recomendaciones.....	89
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90
APÉNDICES	
Apéndice A. Cálculos termodinámicos.....	93
Apéndice B. Propiedades del soporte, de los precursores de los catalizadores, y de los reactantes y productos de la transformación de metano con dióxido de carbono.....	103
Apéndice C. Cálculos previos para la preparación de los catalizadores.....	109

Apéndice D. Cálculo de las conversiones catalíticas de metano.....	112
Apéndice E. Isotermas de adsorción.....	114
Apéndice F. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	120

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N°1. Reservas mundiales de Gas Natural.....	4
Tabla N°2. Clasificación del carbón activado según el diámetro de poros.....	19
Tabla N°3. Comparación entre la Adsorción Física y Química.....	23
Tabla N°4. Selectividad hacia el CO en la reacción de CH ₄ con CO ₂ sobre varios catalizadores a una conversión de CO ₂ del 50%.....	25
Tabla N°5. Condiciones de operación para el estudio en la actividad del Ni.....	26
Tabla N°6. Comparación de las actividades de los catalizadores de algunos metales de transición (Ni, Co y Fe).....	28
Tabla N°7. Actividades de los catalizadores de 5% w/w Ni en CaAlO en la reacción de reformación de CH ₄ con CO ₂ (T _R =700°C, W/F=1.4kg·s/mol, CH ₄ /CO ₂ =1/1).....	33
Tabla N°8. Efecto de la modificación de los catalizadores de níquel para la reformación de metano con CO ₂	35
Tabla N°9. Catalizadores preparados en trabajos previos.....	43
Tabla N°10. Áreas superficiales calculadas por el método Langmuir.....	78
Tabla N°11. Volúmenes y diámetros de poro de las muestras seleccionadas.....	80
Tabla N°12. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reformación de Metano con Dióxido de Carbono.....	96
Tabla N°13. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reformación con Vapor de Agua.....	97
Tabla N°14. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Oxidación Parcial.....	98

Tabla N°15. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reacción Inversa de Desplazamiento Gas-Agua (RWGS).....	99
Tabla N°16. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reacción de Desplazamiento Gas-Agua (WGS).....	100
Tabla N°17. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reacción Inversa de Boudouard.....	101
Tabla N°18. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Descomposición de Metano.....	102
Tabla N°19. Características del carbón activado Merck.....	104
Tabla N°20. Características fisicoquímicas de la fase activa y el promotor.....	104
Tabla N°21. Características del metano.....	105
Tabla N°22. Características del dióxido de carbono.....	106
Tabla N°23. Características del monóxido de carbono.....	107
Tabla N°24. Características del hidrógeno.....	108
Tabla N°25. Masa a impregnar de sal de níquel y sal de calcio.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura N°1. Varias rutas directas e indirectas para la producción de químicos útiles a partir del gas natural.....	5
Figura N°2. Energía libre Gibbs como función de la temperatura para las cinco reacciones de interés.....	10
Figura N°3. Representación esquemática. (a) Grafito. (b) Carbón activado.....	18
Figura N°4. Representación esquemática del carbón activado según su topología. (a) Grafitizable. (b) No Grafitizable.....	20
Figura N°5. Algunas aplicaciones del carbón activado.....	21
Figura N°6. Representación esquemática de las tres etapas del proceso de adsorción.....	22
Figura N°7. Efecto de temperatura de reacción en las actividades de varios catalizadores, en la reacción de CH ₄ con CO ₂ . Condiciones: masa de catalizador 500mg, velocidad de alimentación 60ml/min y relación molar de alimentación CH ₄ /CO ₂ = 1.....	24
Figura N°8. Comparación de las conversiones de los catalizadores de Ni, Co y Fe. Condiciones: temperatura de reacción= 800°C, masa de catalizador 30mg, alimentación CH ₄ /CO ₂ =84Torr/84Torr.	27
Figura N°9. Variación de la velocidad con respecto al tiempo para varios catalizadores de níquel.....	30
Figura N°10. Influencia del orden de impregnación en la producción de CO + H ₂ a 650 y 850°C. (a) Ni y CeO ₂ (promotor). (b) Ni y La ₂ O ₃ (promotor). (c) Ni y los óxidos de Mg y Ca (promotores).	32
Figura N°11. Desempeño catalítico de los catalizadores soportados en CeO ₂ . Temperatura: 1123K, W/F: 2g·h/mol. (a) Ni y Co, reducción: 0.5 h. (b) Fe y Co, reducción: 4h.	38
Figura N°12. Dependencia de la temperatura en los catalizadores de Ni y Co en el estado estacionario. W/F: 2g·h/mol.....	39

Figura N°13. Efecto de la temperatura inicial de reacción para el catalizador Ni/CeO ₂ . W/F: 2g·h/mol.....	40
Figura N°14. Actividad catalítica de los catalizadores simples.....	41
Figura N°15. Actividad catalítica de los catalizadores mixtos.....	42
Figura N°16. Espectrómetro NICOLETTE Magna-IR 560.....	46
Figura N°17. Medidor de propiedades texturales MICROMERITICS TriStar 3000.....	46
Figura N°18. Espectrómetro ESCALAB 220i-XL.....	47
Figura N°19. Diagrama de flujo del sistema de reacción.....	48
Figura N°20. Fotografía real del sistema de reacción.....	49
Figura N°21. Fotografía real del sistema de cromatografía.....	49
Figura N°22. Efecto de la temperatura de reacción y de pre-tratamiento sobre la actividad catalítica de 100mg del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M bajo flujo de helio.....	57
Figura N°23. Efecto de la temperatura de reacción y de pre-tratamiento sobre la actividad catalítica de 100mg catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M bajo flujo de hidrógeno.....	59
Figura N°24. Efecto de la velocidad espacial, a través del cambio de masa, para el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M . (a) A 750°C con H ₂ . (b) A 750°C con He. (c) A 650°C con He.....	61
Figura N°25. Comparación de la masa de catalizador a una temperatura de 650°C con helio como gas pre-tratante para: (a) Inicio de la reacción (0min). (b) Intermedio de la reacción (45min). (c) Final de la reacción (90min).....	63
Figura N°26. Comparación entre los mejores sistemas en la reformación seca de metano para el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M	64
Figura N°27. Efecto del promotor sobre la actividad catalítica de 150mg de catalizador bajo flujo de helio a una temperatura de 650°C.....	65
Figura N°28. Estudio del promotor sobre la actividad catalítica de 150mg de catalizador bajo flujo de helio a 650°C durante largos tiempos de reacción.....	66

Figura N°29. Efecto del soporte sobre la actividad catalítica de 150mg de catalizador Ni(5%)/AC _M bajo flujo de helio a una temperatura de 650°C.....	67
Figura N°30. Efecto de las reacciones colaterales sobre el soporte catalítico (monolitos de carbón) a 650°C..	68
Figura N°31. Espectro infrarrojo del nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O). (a) Secado por 2 horas. (b) Descompuesto térmicamente....	71
Figura N°32. Espectro infrarrojo del nitrato de calcio tetrahidratado (Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O). (a) Sin secar. (b) Descompuesto térmicamente.....	72
Figura N°33. Espectro infrarrojo de la mezcla de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de calcio tetrahidratado. (a) Secado por 2 horas. (b) Descompuesto térmicamente.....	73
Figura N°34. Espectro infrarrojo del carbón activado Merck.....	75
Figura N°35. Espectro infrarrojo. (a) Carbón activado Merck. (b) Catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M virgen. (c) Catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M pre-tratado	76
Figura N°36. Espectro infrarrojo del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M durante el tiempo de reacción estudiado.....	77
Figura N°37. Espectro de XPS del orbital atómico 1s del carbono (C1s) de las diferentes muestras.....	81
Figura N°38. Espectro de XPS del orbital atómico 1s del oxígeno (O1s) de las diferentes muestras.....	82
Figura N°39. Espectro de XPS del orbital atómico 2p del níquel (Ni2p) de las diferentes muestras.....	83
Figura N°40. Espectro de XPS del orbital atómico 2p del calcio (Ca2p) de las diferentes muestras.....	83
Figura N°41. Deconvolución del espectro de XPS del orbital atómico 1s del carbono (C1s). (a) Carbón activado Merck. (b) Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M virgen....	85
Figura N°42. Deconvolución del espectro de XPS del orbital atómico 1s del carbono (C1s). (a) 0 minutos. (b) 45 minutos. (c) 90 minutos.....	86
Figura N°43. Isoterma de adsorción del blanco (Carbón activado Merck).....	115

Figura N°44. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M virgen.....	116
Figura N°45. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M a los 0 minutos de iniciada la reacción.....	117
Figura N°46. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M a los 45 minutos de iniciada la reacción.....	118
Figura N°47. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M a los 90 minutos de iniciada la reacción.....	119
Figura N°48. Espectros XPS totales de las diferentes muestras.....	121

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1 Planteamiento del Problema

En Venezuela existen grandes reservas de gas natural que, estimadas para el año 2004, alcanzan 151000 billones de pies cúbicos situándolo como el noveno país con más reservas en el mundo y el primero en Latinoamérica. Todo esto hace que sea un país con un alto potencial en la producción y transformación de dicho gas.

El gas natural está constituido principalmente por metano, el cual puede transformarse en otro(s) compuesto(s) de mayor valor agregado; como por ejemplo el gas de síntesis (syngas), que es una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en distintas proporciones. El syngas es la materia prima de muchos productos de interés, como el metanol que es un buen candidato para ser utilizado como fuente de hidrógeno en celdas de combustibles de automóviles, y el dimetil éter que puede ser utilizado como combustible limpio. Para transformar el gas natural (metano) en gas de síntesis existen tres procesos conocidos: 1) Transformación de Metano con Vapor de Agua, 2) Oxidación Parcial del Metano y 3) Transformación de Metano con Dióxido de Carbono.

Este último proceso es de gran interés ambiental, debido a que se transforman dos gases (CH_4 y CO_2) que son los principales causantes del efecto invernadero, que trae como consecuencia el calentamiento global de la tierra, el cual puede inducir el deshielo de los polos y el aumento consecuente del nivel del mar, provocando así la inundación de ciudades costeras y ribereñas. Por ello, es necesario que los gobiernos y todas las sociedades empiecen a aplicar medidas para evitar y disminuir estos riesgos.

Por lo expuesto anteriormente, se va a estudiar la influencia de las variables de proceso sobre el rendimiento de la transformación de metano en presencia de dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel y calcio soportados en carbón activado, empleando temperaturas moderadas y presión atmosférica. Con este proyecto se espera obtener las condiciones óptimas de reacción para el catalizador seleccionado y la reacción en estudio.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS

Una vez realizado el planteamiento del problema y tomando en cuenta trabajos previos ⁽¹⁾, se pueden plantear los objetivos del presente Trabajo de Grado.

II.1 Objetivo General

Estudiar la influencia de las variables de proceso [Tipo de pre-tratamiento (Naturaleza del gas y temperatura de pre-tratamiento), temperatura de reacción y velocidad espacial] sobre la conversión de metano, en presencia de dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel (Ni^{+2} , fase activa) y calcio (Ca^{+2} , promotor) soportados en carbón activado, empleando el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M.

II.2 Objetivos Específicos

- 1) Hallar las condiciones óptimas del sistema de reacción en términos de las variables de estudio.
- 2) Comparar el catalizador mixto Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M con sus respectivos catalizadores simples.
- 3) Hacer un estudio comparativo, en cuanto al rendimiento de la reacción, entre el catalizador soportado en carbón activado y el soportado en alúmina.
- 4) Caracterizar el catalizador seleccionado, antes y después de realizar las pruebas catalíticas.

CAPÍTULO III. MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los principales aspectos de carácter teórico relacionados con el Trabajo Especial de Grado.

III.1 Gas Natural

El gas natural se define como la mezcla natural de gases del tipo hidrocarburos y no hidrocarburos que se encuentra en las formaciones geológicas que se localizan bajo la superficie terrestre, las cuales, a menudo, almacenan petróleo ⁽²⁾. Las reservas mundiales de gas natural para el año 2004 son mostradas a continuación:

Tabla N°1. Reservas mundiales de Gas Natural ⁽³⁾.

País	Reservas (Billones de pie ³)	Porcentaje mundial (%)
1. Rusia	1680000	27.8
2. Irán	940000	15.6
3. Qatar	910000	15.1
4. Arabia Saudita	235000	3.9
5. Emiratos Arabes Unidos	212000	3.5
6. Estados Unidos de América	189000	3.1
7. Nigeria	176000	2.9
8. Argelia	161000	2.7
9. Venezuela	151000	2.5
10. Irak	110000	1.8

En la tabla mostrada anteriormente se observa claramente que Venezuela tiene un gran potencial en la industria del gas natural, ya que es el país con más reservas en Latinoamérica y el noveno país con más reservas en todo el mundo. Adicionalmente,

si se compara con los Estados Unidos de América (E.U.A.), se observa que la cantidad de gas natural per cápita en E.U.A. ($0.6 \times 10^9 \text{ pie}^3$) es menor que la de Venezuela ($6.0 \times 10^9 \text{ pie}^3$), y además este último cuenta con la gran ventaja de poseer un clima tropical durante todo el año.

Por otra parte, para obtener un producto comercial es necesario procesar el gas natural que producen los pozos de gas o de petróleo. Este gas procesado es en su mayoría metano (entre un 75% y un 85%), el cual es el hidrocarburo más simple, el primer miembro de la serie parafínica (alcanos) y se utiliza principalmente como combustible y en síntesis orgánicas como fuente de muchos productos químicos ⁽⁴⁾.

III.2 Transformación Catalítica del Metano

Para convertir el metano en productos de mayor valor agregado, existen vías directas e indirectas, como se muestra en la Figura N°1.

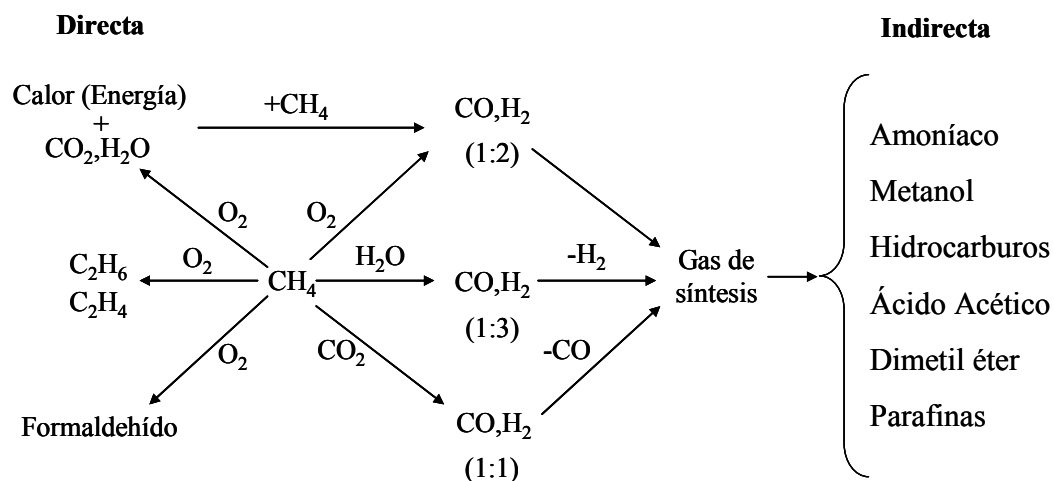


Figura N°1. Varias rutas directas e indirectas para la producción de químicos útiles a partir del gas natural ⁽⁵⁾.

Las vías directas son procesos de una sola etapa, en la cual el gas natural reacciona con oxígeno (u otras especies oxidantes) para dar directamente el producto deseado. Todos los procesos directos, exceptuando la combustión completa, se encuentran aún en la etapa de investigación debido principalmente a que la conversión y/o selectividad no son lo suficientemente altas para que la reacción sea de interés comercial ⁽⁵⁾.

Por otro lado, las vías indirectas son procesos de dos pasos, en donde en primer lugar el gas natural es convertido en gas de síntesis, que no es más que una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en varias proporciones. Esto se realiza vía reformación con vapor, oxidación parcial, reformación con CO₂ o una combinación de dos de estas reacciones ⁽⁵⁾. Finalmente, el gas de síntesis es convertido en el producto deseado, entre los cuales se pueden mencionar: metanol, parafinas y dimetil éter, los cuales serán explicados en la sección III.2.4.

A continuación se desarrollará en detalle la primera etapa de los procesos indirectos; ya que es la de mayor interés para el presente Trabajo Especial de Grado.

III.2.1 Reformación con Vapor de Agua

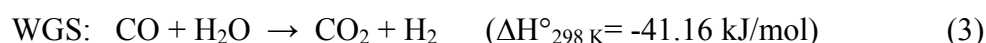
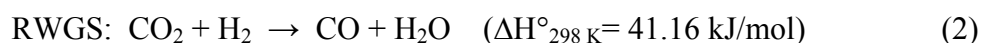
Este proceso es extensamente utilizado en la industria para producir gas de síntesis, y la estequiometría que rige esta reacción es la siguiente:



El primer proceso industrial de reformación de metano con vapor fue desarrollado en 1930 por Standard Oil of New Jersey (en la actualidad Exxon Mobil Oil Corporation). Este proceso abrió las puertas a la conversión de metano a gas de síntesis de forma comercial.

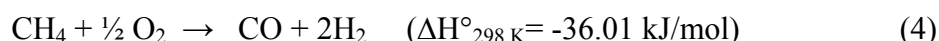
La reacción en cuestión, a pesar de ser usada a escala industrial, tiene como principales inconvenientes la baja selectividad hacia CO, la alta relación H₂/CO y el gran consumo energético debido a su alta endotermicidad. Todo esto la hace inadecuada tanto para la síntesis de metanol como para la de alcanos y alquenos, por el proceso de Fischer -Tropsch.

Ahora bien, si se desea producir gas de síntesis utilizable, es necesario reducir la relación H₂/CO. Para ello se agrega CO₂, promoviendo de esta manera la Reacción Inversa de Desplazamiento Gas - Agua (RWGS: Reverse Water Gas Shift). Si por el contrario, se quiere producir hidrógeno, se debe introducir un exceso de agua para promover la Reacción de Desplazamiento Gas - Agua. A continuación se muestra la estequiometría de ambas reacciones:



III.2.2 Oxidación Parcial

La estequiometría que rige este proceso es la siguiente:



En el 2002 Hang Hu y colaboradores mencionan que en 1946 se reportó, por primera vez, la formación de gas de síntesis vía oxidación parcial de metano sobre catalizadores refractarios soportados en níquel al 10% w/w y a temperaturas entre 973 y 1173K ⁽⁶⁾.

La reformación catalítica oxidativa de metano, puede ser considerada como una alternativa a la reformación con vapor, debido a su exotermicidad controlable,

alta conversión, alta selectividad hacia CO, muy corto tiempo de residencia y conveniente relación $H_2/CO = 2$ tanto para la síntesis de Fischer-Tropsch como para la de metanol. Sin embargo, también tiene ciertas desventajas como lo son explosiones, altos costos del oxígeno y formaciones de carbón elevadas. Por estas desventajas la oxidación parcial no se ha establecido a escala industrial.

III.2.3 Reformación con Dióxido de Carbono

El dióxido de carbono es el producto de la combustión de compuestos que contienen carbono y de procesos de degradación orgánica. Se encuentra presente en el aire en una extensión de 0.033% en volumen, como resultado de la putrefacción de la vegetación, la respiración de los organismos y la combustión. Una pequeña cantidad proviene de fuentes naturales del suelo. El dióxido de carbono se genera fácilmente por la acción de un ácido sobre un carbonato o por calentamiento del mismo; es también un producto en la fermentación de carbohidratos y levaduras ⁽⁴⁾.

Como el dióxido de carbono y el metano son gases que contribuyen en gran medida al efecto invernadero, la reformación de metano con este compuesto es un proceso de gran interés en cuanto a implicaciones ambientales, ya que este efecto es el principal causante del calentamiento global de la tierra. Esta vía, surge como alternativa a los dos procesos mencionados anteriormente, y su estequiometría es la siguiente:



La reformación de metano con dióxido de carbono es atractiva debido a que presenta una alta selectividad hacia CO y una baja relación $H_2/CO \leq 1$ la cual es ideal para la producción de dimetil éter y de valiosos productos químicos, tales como la síntesis de alcanos de cadena larga mediante el proceso Fischer-Tropsch.

La reacción de reformación de metano con dióxido de carbono es altamente endotérmica y es favorecida a altas temperaturas y presiones bajas. A partir de la estequiometría de la reacción, la relación H_2/CO esperada es de 1.0, pero la Reacción Inversa de Desplazamiento de Gas - Agua (Ec. 2), hace que esta relación pueda ser menor que la unidad ⁽⁷⁾.

La desactivación de los catalizadores debido a la deposición del carbón, es uno de los mayores problemas encontrados hacia la aplicación de este proceso a escala industrial. Es por ello que numerosos catalizadores soportados (especialmente de níquel y metales nobles) han sido probados, exhibiendo ambos un comportamiento catalítico prometedor, pero estos últimos presentan menos sensibilidad hacia la coquificación. Sin embargo, el hecho de que los metales nobles sean costosos y de disponibilidad limitada, hacen que para la comunidad científica catalítica sea un desafío desarrollar catalizadores de níquel resistentes a la deposición del carbón sin que pierdan actividad y selectividad ⁽⁸⁾.

A los catalizadores basados en níquel se les puede adicionar óxidos de metales alcalinos (sodio, potasio y rubidio) o alcalinotérreos (magnesio, bario, calcio y estroncio) con el fin de prevenir la coquificación. Además se puede variar la naturaleza del soporte catalítico, ya que diversos estudios han indicado que éste puede influir en la actividad y resistencia a la coquificación.

Ahora bien, luego de analizar las ventajas y desventajas de cada una de las vías para transformar el metano en gas de síntesis, es conveniente analizar desde el punto de vista termodinámico cada una de estas reacciones, así como también las reacciones que pueden afectar estos procesos. Es por ello que la Figura N°2 muestra el cambio de energía libre de Gibbs como función de la temperatura para las reacciones de síntesis siguiendo la metodología de cálculo que se muestra en el Apéndice A.

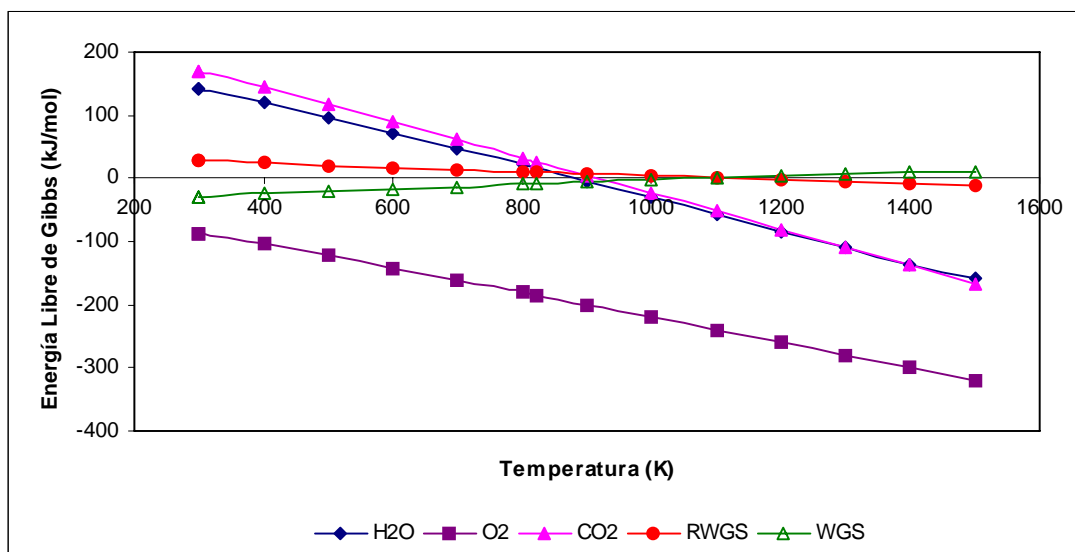


Figura N°2. Energía libre de Gibbs como función de la temperatura para las cinco reacciones de interés (Ver Apéndice A).

Analizando cada una de las reacciones se puede observar que la Oxidación Parcial (Ec. 4) no es conveniente, ya que el soporte empleado en el presente proyecto es el Carbón Activado, y si se empleara esta vía, simplemente se quemaría el soporte. En cuanto a la Reformación con Vapor de Agua (Ec. 1) se tendrían que usar temperaturas muy altas (cercas a 1100K), para así minimizar el efecto negativo que sobre ella ejerce la Reacción de Desplazamiento Gas - Agua (Ec. 3), pero lo ideal es trabajar en condiciones moderadas de reacción. Por último la Reformación con Dióxido de Carbono representa la vía más adecuada de transformar el metano, ya que además de ser una reacción amigable con el medio ambiente, se obtiene una buena relación H_2/CO menor o igual a la unidad. El único aspecto a tener presente, en cuanto a la termodinámica, radica en el hecho de que se debe operar a temperaturas inferiores a los 1100K, ya que allí se hace espontánea la Reacción Inversa de Desplazamiento Gas - Agua (Ec. 2), la cual disminuye la relación hidrógeno a monóxido de carbono. Esto es un punto a favor, ya que permite trabajar en condiciones moderadas de reacción, que es lo deseado.

Adicionalmente se deben tener en cuenta las siguientes reacciones:



Su importancia radica en que ellas podrían afectar a los catalizadores en estudio, debido a que a temperaturas superiores a 980K se hace espontánea la reacción inversa de Boudouard (Ec. 6), y por encima de los 800K se hace espontánea la descomposición de metano (Ec. 7).

III.2.4 Importancia del Gas de Síntesis

A) Proceso de obtención de metanol

Para fines industriales se obtiene por una reacción catalítica entre hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis) según la estequiometría mostrada a continuación:



Su principal uso es como fuente de hidrógeno en celdas de combustibles para automóviles. Adicionalmente se utiliza para síntesis orgánica, especialmente de formaldehído, como anticongelante para automóviles, como disolvente para productos celulósicos y resinas naturales, y como desnaturalizante para alcohol etílico. También tiene algunas aplicaciones en la limpieza de metales ⁽⁴⁾.

B) Proceso de obtención de parafinas (Fischer-Tropsch)

La reacción Fischer-Tropsch es una ruta interesante para transformar gas de síntesis a alcanos, principalmente C₅-C₁₁, de cadena lineal ⁽⁹⁾. La reacción involucrada es la siguiente:



Si la reacción de Fischer-Tropsch para la formación de alcanos (Ec. 9) ocurre simultáneamente con la Reacción de Desplazamiento Gas - Agua (Ec. 3) la relación H₂/CO es menor o igual que la unidad y con la siguiente estequiometría ⁽¹⁰⁾:



Esta reacción es de suma importancia, ya que durante la reformación de metano con dióxido de carbono el gas de síntesis formado tiene una relación H₂/CO menor o igual a uno.

C) Proceso de dimetil éter

Este producto también es conocido como éter dimetílico, y se obtiene por una reacción del gas de síntesis con una relación H₂/CO igual a la unidad según la estequiometría mostrada a continuación:



Uno de sus principales usos es como gasolina verde, ya que tiene un alto octanaje y es poco contaminante.

III.3 Catálisis

La catálisis es el fenómeno en el cual una sustancia aumenta la velocidad de una reacción química sin aparecer en su estequiometría, permitiendo también que el proceso sea selectivo hacia determinados productos ⁽¹¹⁾. Como el presente Trabajo Especial de Grado está íntimamente relacionado con esta área de la química, a continuación se describirán algunas de sus características más importantes.

III.3.1 Clasificación de la catálisis

Comúnmente la catálisis se clasifica en dos grupos generales: reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas. El primero es aquel en el que todas las sustancias que intervienen, incluido el catalizador, están en la misma fase. Casi todas estas transformaciones tienen lugar en fase gaseosa o en fase líquida, siendo éstas últimas las más numerosas y de mayor importancia industrial ⁽¹²⁾. Por otra parte, la catálisis heterogénea es aquella en la que interviene más de una fase; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa. De estos dos tipos de catálisis, la heterogénea es la más común. La sencillez y lo completo de la separación de la mezcla de productos fluidos del catalizador sólido, permite la regeneración de éstos, lo que hace que la catálisis heterogénea sea económicamente atractiva, más aún porque muchos catalizadores son muy valiosos y es imperativo reutilizarlos ⁽¹³⁾.

III.3.2 Catalizador

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, interviniendo químicamente sobre las etapas intermedias de reacción y finalmente se libera en una forma químicamente inalterada. Sin embargo, a partir de un período de

utilización, pueden tener lugar cambios irreversibles en el catalizador, provocando fenómenos de desactivación ⁽¹⁴⁾.

A) Componentes

Los componentes principales de la mayoría de los catalizadores sólidos son tres: la fase activa, el promotor y el soporte catalítico. A continuación se presentan de forma detallada cada uno de ellos.

A.1) Fase Activa

Como su nombre lo indica, es la sustancia encargada de la actividad catalítica. Ésta por sí sola, puede acelerar una reacción química, pero normalmente se impregna en el soporte catalítico para aumentar el área de contacto entre el catalizador y los reactantes.

En el presente trabajo la fase activa utilizada es el níquel, el cual es un elemento metálico de la primera serie de transición, cuya reactividad química es moderada. Se encuentra en el grupo VIII de la tabla periódica; es particularmente resistente a la corrosión, y por ello una de sus aplicaciones principales es como baño protector. En la mayoría de los compuestos el estado de oxidación más común es +2 ⁽⁴⁾.

A.2) Promotor

Es una sustancia que se añade al catalizador durante su preparación para mejorar la actividad, selectividad o estabilidad de la reacción deseada. El promotor está presente en cantidades pequeñas en comparación con la fase activa del catalizador, y en sí tiene poca actividad ⁽¹⁵⁾.

Dependiendo de la propiedad del catalizador que se mejore, los promotores se pueden clasificar en: Estructurales y Químicos ⁽¹¹⁾.

❖ Promotores Estructurales. Estabilizan el catalizador, disminuyendo la acidez de Lewis del soporte, y como consecuencia retardan la formación de coque.

❖ Promotores Químicos. Tienen como función incrementar la actividad o selectividad del catalizador, actuando sobre la naturaleza química de la superficie.

Para nuestro sistema el promotor utilizado es óxido de calcio (CaO) el cual es una sustancia amorfa y blanca que se obtiene por calentamiento (calcinación) del carbonato cálcico ⁽⁴⁾. El óxido de calcio junto con los óxidos de magnesio, sodio y potasio; son los más utilizados como promotores en la catálisis heterogénea, debido a que son bases de Lewis fuertes. El óxido de calcio actúa como un promotor estructural, es decir disminuye la formación de coque en el catalizador.

A.3) Soporte catalítico

El soporte proporciona al catalizador un área superficial elevada y la resistencia mecánica y térmica, pudiendo ser inactivo desde el punto de vista químico. Es bien sabido que el aumento en el área superficial de un sólido tiene un efecto pronunciado en su capacidad para adsorber gases y, por lo tanto, en su actividad como catalizador ⁽¹⁵⁾. Algunos de los soportes más utilizados son: sílice, alúmina, zeolitas y carbón activado. Más adelante se profundizará en éste último, ya que será el soporte utilizado en este Trabajo Especial de Grado.

B) Características ⁽¹⁶⁾

❖ El catalizador no sufre ningún cambio al concluir la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.

❖ Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo uno sobre los demás. La selección adecuada del catalizador permite controlar correctamente este factor.

❖ La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador.

C) Propiedades

Las propiedades más importantes que debe presentar un catalizador pueden clasificarse en cinco tipos: texturales, estabilidad térmica, resistencia mecánica, actividad y selectividad y resistencia a la desactivación, las cuales son explicadas a continuación.

❖ Texturales: deben tener altas áreas superficiales, ya que la actividad catalítica se relaciona directamente con el área superficial específica del catalizador, y un diámetro de poros uniforme a fin de evitar problemas difusionales.

❖ Estabilidad térmica: es conveniente que sean resistentes a cambios de temperatura, tanto en las condiciones de reacción como en las de regeneración; para así evitar el rompimiento del catalizador y la sinterización de la fase activa.

❖ Resistencia mecánica: se refiere a la resistencia que debe tener el catalizador, en cuanto al deterioro mecánico, particularmente en condiciones de presión elevadas. Debe poseer la resistencia mecánica adecuada para que no se rompa durante la reacción o en su regeneración.

❖ Actividad y selectividad: lo deseable es que un catalizador muestre altas actividades en tiempos cortos de reacción. Además deben presentar una selectividad controlada para que no se produzcan reacciones paralelas que puedan afectar la reacción de interés.

❖ Resistencia a la desactivación: deben retardar la formación de coque, para así alargar el tiempo de vida del catalizador. Esto se puede lograr añadiendo un promotor a los catalizadores soportados.

D) Mecanismo

Se cree que los catalizadores funcionan a través de un complejo químico inestable formado entre el catalizador y las moléculas de los reactivos. Consecuencia de la disociación del complejo se producen nuevos compuestos, con la subsecuente regeneración del catalizador.

El mecanismo seguido por una reacción catalítica consta de los cinco pasos siguientes ⁽¹⁶⁾:

- ❖ Difusión externa del gas a la superficie.
- ❖ Adsorción de uno o más de los reactivos.
- ❖ Reacción en fase adsorbida (reacción superficial: en general es la etapa limitante por su energía de activación más elevada).
- ❖ Desorción de los productos formados.
- ❖ Evolución de los productos hacia la fase fluida.

Desde el punto de vista fisico-químico, se puede apreciar que la velocidad de una reacción química es proporcional a la constante de rapidez (k), según la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp^{(-E / RT)} \quad (12)$$

Debido a la forma exponencial de la ecuación, una pequeña disminución en la energía de activación (E), puede ocasionar un gran aumento en la velocidad de la reacción ⁽²⁾. Exactamente esto es lo que ocurre en presencia de un catalizador.

III.3.3 Carbón Activado

El carbón activado es una forma microcristalina de carbón que presenta las mismas capas laminares bidimensionales del grafito, pero que al contrario de éste, los planos paralelos no están orientados con respecto al eje perpendicular, además están separados por una distancia mayor que la observada en el grafito ⁽¹⁷⁾.

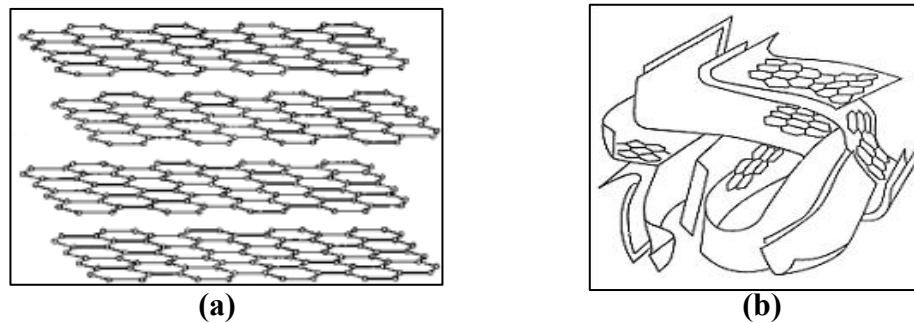


Figura N°3. Representación esquemática. (a) Grafito. (b) Carbón activado.

En otras palabras, el carbón activado está conformado por un enrejado de capas laminares desordenadas, constituidas y entrelazadas por anillos de 6 átomos de carbono, en donde su estructura final dependerá del precursor carbonáceo y del método de activación.

El Carbón Activado (AC) se clasifica según sus características químicas y según sus características físicas.

A) Características Físicas

Esta categoría tiene a su vez dos clasificaciones, de acuerdo a su porosidad y su topología.

A.1) Según su porosidad

Los carbones activados según el diámetro promedio de poros se clasifican en: macroporosos, mesoporosos, microporosos, supermicroporosos y ultramicroporosos. A continuación se muestra una tabla resumen con los valores del diámetro de poros para cada categoría.

Tabla N°2. Clasificación del carbón activado según el diámetro de poros ⁽¹⁷⁾.

Tipo de poro	Diámetro de poro, Φ (Å)
Macroporos	$\Phi > 500$
Mesoporos	$20 < \Phi < 500$
Microporos	$\Phi < 20$
Supermicroporos	$7 < \Phi < 10$
Ultramicroporos	$\Phi < 7$

La relación entre el diámetro de poros y el área superficial es inversa. Es decir, el carbón activado con mayor área superficial es el ultramicroporoso, y viceversa.

A.2) Según su topología

Para el caso de los carbones activados, su topología deriva de las características físicas del grafito y, comparándola con éste, se pueden clasificar en dos grupos: grafitizables y no grafitizables.

Los grafitizables poseen una estructura de láminas ordenadas similar a la del grafito, mientras que las no grafitizables se refiere a carbones que contengan en su estructura mayormente átomos de carbonos en redes planas hexagonales desordenadas ⁽¹⁷⁾.

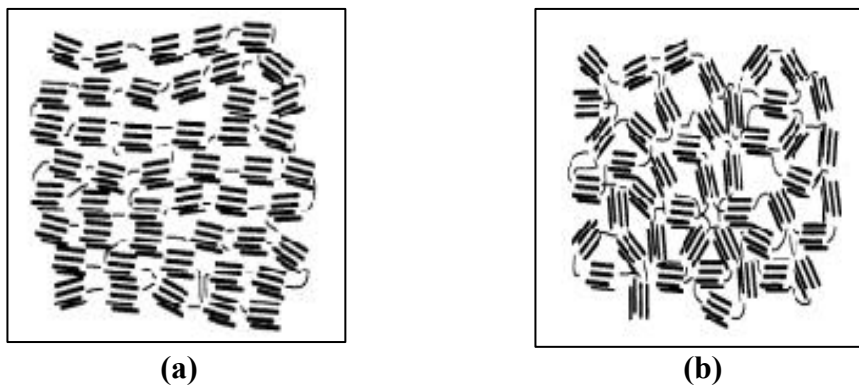


Figura N°4. Representación esquemática del carbón activado según su topología. (a) Grafitizable. (b) No Grafitizable.

B) Características Químicas

Los carbones activados se clasifican de acuerdo a los grupos oxigenados superficiales presentes en la estructura del carbón activado, como básicos o ácidos, dependiendo de la temperatura de activación a la cual se prepara el carbón ⁽¹⁷⁾.

Los ácidos son obtenidos a bajas temperaturas (entre 400 y 500°C). Entre los grupos ácidos más comunes se encuentran: carboxilos, quinonas, lactonas y peróxidos. Los básicos se preparan a temperaturas más elevadas (entre 700 y 1000°C) y los grupos superficiales básicos más comunes son: pironas, éteres y carbonilos.

Entre la gran cantidad de aplicaciones que tiene el AC se muestran las siguientes ⁽¹⁷⁾:

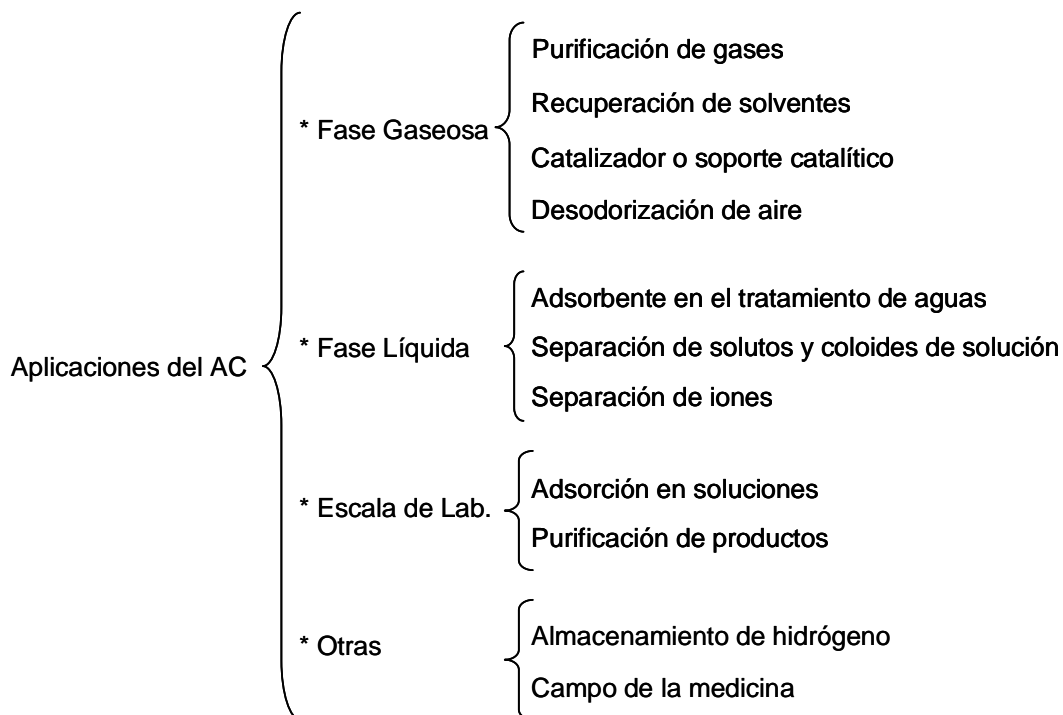


Figura N°5. Algunas aplicaciones del carbón activado.

III.4 Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos de un sólido atraen y retienen moléculas en su superficie a través de enlaces químicos y/o físicos. Se debe distinguir de la absorción, la cual está referida al almacenamiento de moléculas en el interior de un sólido sin formación de enlaces. Los adsorbentes más comunes en la industria son los carbones activados, sílica y alúmina, debido a que estos presentan una gran área superficial por unidad de peso ⁽¹⁶⁾.

III.4.1 Etapas del proceso de Adsorción

Las etapas del proceso de adsorción son tres, las cuales se muestran de forma esquemática en la Figura N°6. En primer lugar ocurre la difusión de sustancias hacia

la superficie externa del sólido donde son retenidas (a), luego dicha difusión se extiende hasta la abertura de los poros del adsorbente (b) y por último (c) son adsorbidas sobre las paredes en el interior de los poros del sólido ⁽¹⁷⁾.

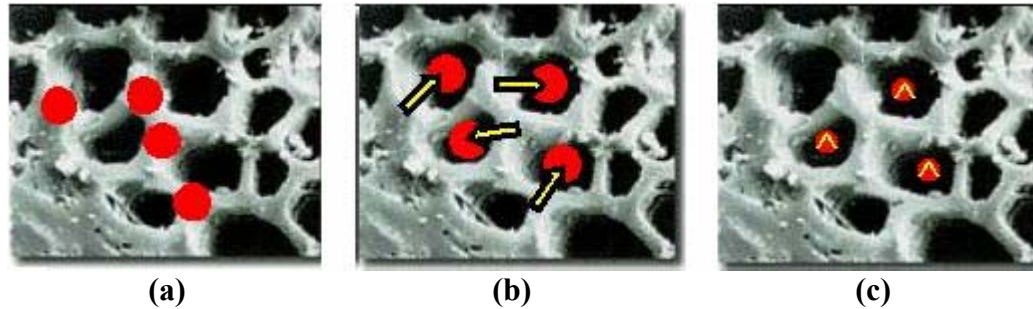


Figura N°6. Representación esquemática de las tres etapas del proceso de adsorción.

III.4.2 Tipos de Adsorción

Según la naturaleza de las fuerzas involucradas, se pueden distinguir dos tipos de adsorción, Química y Física, las cuales describiremos a continuación.

A) Adsorción Química

También es denominada quimisorción o adsorción activada. Es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente grande, y parecido al calor de una reacción química. La adsorción química tiene una gran importancia en la catálisis ⁽¹⁸⁾. Por lo general, se forma una única capa molecular adsorbida (monocapa) y la fuerza de adsorción disminuye a medida que aumenta la extensión de la superficie ocupada. Uno de sus principales usos es la fijación de colorantes en la lana.

B) Adsorción Física

También es llamada fisorción o adsorción de Van der Waals. Es un fenómeno fácilmente reversible, y se da como resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida. La cantidad de calor desprendido es pequeña y similar al calor de condensación. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. Por lo tanto, la fuerza de adhesión es generalmente mucho menor que la observada en la adsorción química. Por otro lado, si el sólido es muy poroso y contiene muchos capilares pequeños, la sustancia adsorbida penetrará en estos intersticios si es que la sustancia humedece al sólido. Uno de sus principales usos es la eliminación de olores y sabores desagradables del agua ⁽¹⁸⁾.

C) Comparación

A continuación se presenta la Tabla N°3 en la que se comparan estos dos tipos de adsorción:

Tabla N°3. Comparación entre la Adsorción Física y Química ⁽¹⁹⁾.

Criterio	Adsorción física	Adsorción química
Absorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Absorbato	Todos los vapores	Algunos gases
Cantidad adsorbida por unidad de masa	Alta	Baja
Cobertura superficial	Mono a multicapas	Monocapa
Calor liberado (ΔH)	Bajo ($< 10\text{kcal/mol}$)	Alto ($> 20\text{kcal/mol}$)
Energía de Activación	Baja ($< 1\text{kcal/mol}$)	Alta
Velocidad	Muy rápida	Lenta

III.5 Antecedentes de la Reformación Catalítica del Metano

A) Reacción catalítica de metano con dióxido de carbono

En 1979, T. Sodesawa y colaboradores ⁽²⁰⁾, estudiaron la reformación de Metano con CO₂, la cual no había sido estudiada al detalle para la época. Para ello siguieron tanto la conversión de CO₂ como la selectividad hacia el CO, sin utilizar catalizador y sobre los siguientes catalizadores: Ni (10% w/w)/SiO₂, CuO, Fe₂O₃. Éstos fueron calcinados bajo flujo de hidrógeno a 500°C por 1 hora antes de llevar a cabo la reacción, para la cual se usó una masa de catalizador de 500mg, un flujo de CH₄=CO₂=60ml/min y un reactor de cuarzo.

En la Figura N°7 se observa que el catalizador Ni/SiO₂ muestra una alta actividad a temperaturas relativamente bajas, en contraste con los otros dos catalizadores. Además se ve que la curva que corresponde al catalizador soportado en sílica se mantiene muy cerca del equilibrio en todo el intervalo de temperaturas.

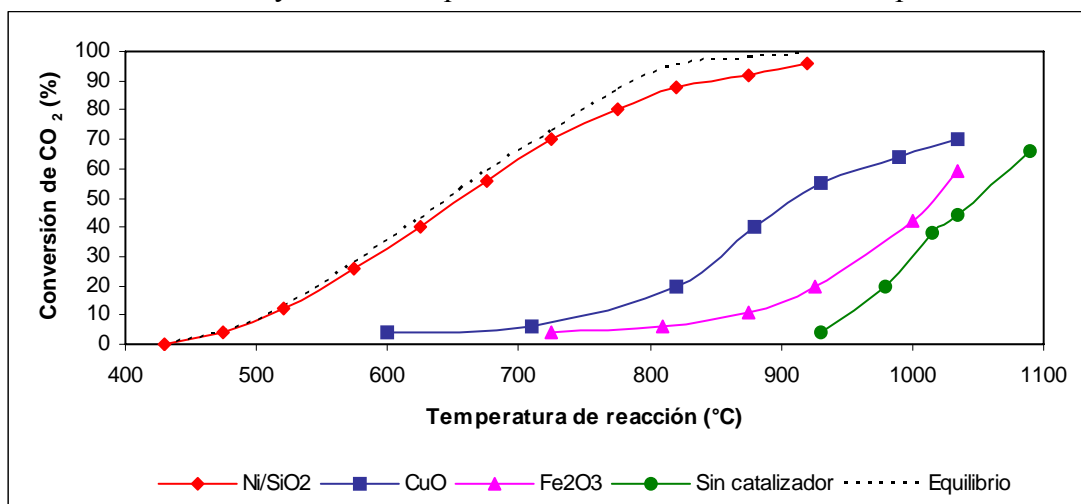


Figura N°7. Efecto de temperatura de reacción en las actividades de varios catalizadores, en la reacción de CH₄ con CO₂. Condiciones: masa de catalizador 500mg, velocidad de alimentación 60ml/min y relación molar de alimentación CH₄/CO₂ = 1. ⁽²⁰⁾

Tabla N°4. Selectividad hacia el CO en la reacción de CH₄ con CO₂ sobre varios catalizadores a una conversión de CO₂ del 50%^b.⁽²⁰⁾

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Selectividad hacia CO (%) ^a
Ni/SiO ₂	630	98
CuO	930	66
Fe ₂ O ₃	1015	54
Sin catalizador	1035	51

^a Estos valores fueron calculados como: $\frac{\text{conversión a CO}}{\text{conversión de CH}_4 + \text{CO}_2} \times 100$

^b Las condiciones de reacción son las mismas utilizadas en la Figura N°6.

En la Tabla N°4, se puede apreciar que el catalizador de níquel tiene una alta selectividad hacia la producción de CO, lo que implica que la deposición de carbón ha sido reducida con respecto a los otros dos catalizadores.

B) El rol del soporte catalítico en la actividad del níquel para la reformación de metano con CO₂

En 1988, A. Gadalla y B. Bower⁽²¹⁾, utilizaron datos termodinámicos para establecer las condiciones de operación necesarias para impedir la deposición del coque y la formación de carburos de níquel durante la reformación de metano con dióxido de carbono. Para ello estudiaron cinco catalizadores de níquel comerciales soportados en: gamma alúmina (γA), alúmina fundida (αA_(f)), alúmina y sílica (A₃S₂ + αA), aluminato de magnesio (MA) y aluminato de calcio (CA₆ + αA).

Los catalizadores fueron activados luego de ser reducidos por 10 horas con hidrógeno a 900°C y 1atm; los cambios en las fases fueron seguidos mediante Rayos X, efectos térmicos y área superficial específica.

Para cada catalizador variaron las relaciones de alimentación, velocidad espacial y temperaturas, como se muestra a continuación en la Tabla N°5

Tabla N°5. Condiciones de operación para el estudio en la actividad del Ni. ⁽²¹⁾

Catalizador	Temperatura (°C)	Relación de alimentación CO ₂ :CH ₄	Velocidad Espacial (h ⁻¹)
Ni-γA	940	3.55:1	8.6
Ni-γA	940	3.55:1	33.0
Ni-γA	940	3.55:1	56.0
Ni-γA	940	2.38:1	8.7
Ni-αA _(f)	938	3.01:1	7.3
Ni-(A ₃ S ₂ + αA)	900	3.39:1	7.6
Ni-(A ₃ S ₂ + αA)	942	2.33:1	9.9
Ni-MA	938	3.55:1	7.1
Ni-MA	940	2.38:1	7.9
Ni-(CA ₆ + αA)	942	3.00:1	9.6
Ni-(CA ₆ + αA)	938	2.01:1	49.0
Ni-(CA ₆ + αA)	938	1.16:1	38.0

La α-Al₂O₃ fundida, fue el único soporte catalítico estable donde no se observó ninguna disminución en la conversión, aunque se transformó a γ-Al₂O₃ provocando un efecto exotérmico y una drástica reducción en el área superficial. La α-Al₂O₃ en presencia de mullita (A₃S₂) causó una rápida e irreversible desactivación. Por otro lado, los catalizadores soportados en aluminato de magnesio y en aluminato de calcio dieron altas conversiones, las cuales se incrementaron con el tiempo debido a la formación de fases más activas que el níquel metálico. En ambos casos las reacciones fueron exotérmicas y vinieron acompañadas por una disminución en el área superficial.

C) Reducción del dióxido de carbono con metano sobre catalizadores de níquel

En 1989, O. Tokunaga y S. Ogasawara ⁽²²⁾, estudiaron la reacción de Reformación de Metano con Dióxido de Carbono, la cual fue llevada a cabo a una temperatura entre 400°C y 800°C, con catalizadores de Ni, Co y Fe al 10% w/w soportados en alúmina, los cuales fueron preparados por el método de impregnación convencional usando la solución de nitrato metálico correspondiente, y además fueron descompuestos a 500°C en aire y luego reducidos con hidrógeno.

Cuando se llevó a cabo la reformación a una temperatura de 800°C, utilizando 30mg de catalizador y con una relación equimolar de CO₂/CH₄ se encontró, como se muestra en la Figura N°8, que el orden de actividad del catalizador es el siguiente: Ni>Co>>Fe.

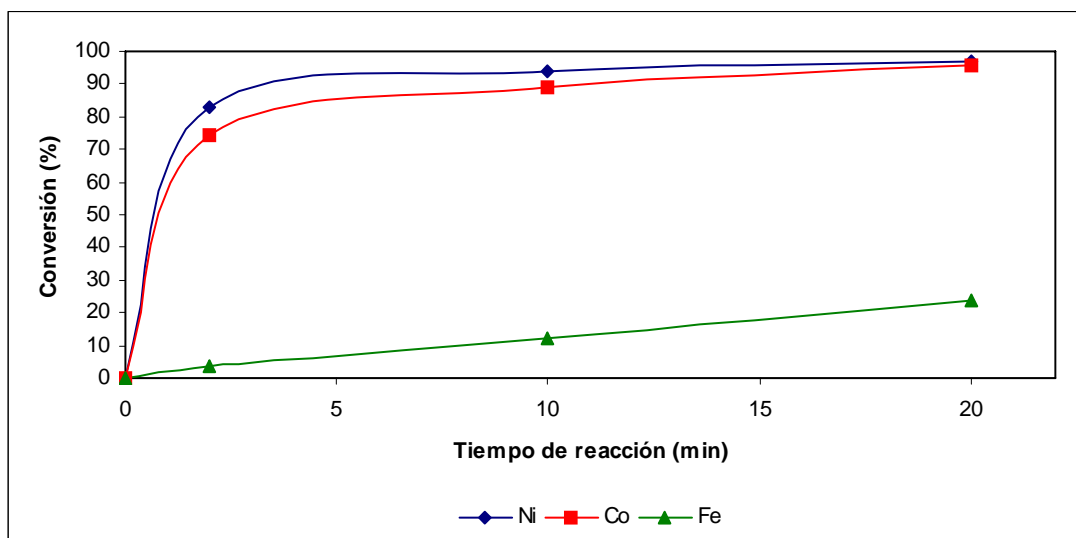


Figura N°8. Comparación de las conversiones de los catalizadores de Ni, Co y Fe. Condiciones: temperatura de reacción = 800°C, masa de catalizador 30mg, alimentación CH₄/CO₂=84Torr/84Torr. ⁽²²⁾

En cuanto a la selectividad, si el valor de la relación CO₂/CH₄ es uno, como en el caso del catalizador de níquel (Ver Tabla N°6), la reacción procedería

selectivamente, es decir la relación H_2/CO se acercaría a la unidad. Mientras que tomando valores más grandes o más pequeños que la unidad, como en los catalizadores de hierro y cobalto, podrían ocurrir otras reacciones que no fuesen la de interés.

Tabla N°6. Comparación de las actividades de los catalizadores de algunos metales de transición (Ni, Co y Fe). ⁽²²⁾

Catalizador	Conversión inicial (%) ^a	Relación molar CO_2/CH_4 ^b
10% w/w Ni/Alúmina	83.1	1.1
10% w/w Co/Alúmina	74.2	2.6
10% w/w Fe/Alúmina	3.4	0.8

^a 2 minutos después de iniciada la reacción.

^b Producto después de 20 minutos de reacción.

También se obtuvieron las expresiones de velocidad de reacción y la energía de activación aparente (22.0kcal/mol) de los catalizadores de níquel a partir de las velocidades iniciales en un intervalo de temperatura de 450°C-500°C.

Todo lo anterior llevó a concluir que el catalizador Ni/Al₂O₃ es el mejor para la reducción del dióxido de carbono con metano, en cuanto a la actividad y a la selectividad.

D) Reformación de metano con CO₂ sobre metales de transición

En 1993, J. Rostrup-Nielsen y J. Hansen ⁽²³⁾, estudiaron una serie de catalizadores basados en Ni, Ru, Rh, Pd, Ir y Pt, los cuales fueron preparados por impregnación con un contenido de metal promedio entre 0.9 y 1.4% w/w, y fueron reducidos a 550°C con hidrógeno seco por 4 horas. Las pruebas catalíticas fueron

llevadas a cabo en un sistema de flujo operado a presión atmosférica con un reactor tubular de lecho fijo y una cantidad de catalizador entre 10 y 50mg.

La tendencia de la actividad observada en la reformación con vapor muestra que el Ru y el Rh son los metales más activos; pero para la reformación con CO₂ esta tendencia es menos pronunciada. Estos dos metales muestran altas selectividades para operaciones libres de carbón. Para el Ru, esto puede ser debido a la alta actividad de reformación, combinado con bajas formaciones de coque; por lo tanto el Ru podría ser considerado como un candidato para la reformación con CO₂, siendo preferido por su bajo precio comparado al Rh, sin embargo, la disponibilidad del Ru es bastante baja para tener un gran impacto en el mercado de la reformación catalítica.

Todos los catalizadores mostraron constantes de equilibrio más pequeñas para la descomposición del metano, que lo calculado en base al grafito. Para los catalizadores de níquel, este efecto ha sido explicado por la contribución desde la superficie de la estructura del carbón siendo relacionadas al tamaño del cristal de Ni.

E) Reformación de metano con dióxido de carbono a gas de síntesis sobre catalizadores de níquel

En 1994, Z. Zhang y X. Verykios⁽²⁴⁾, estudiaron el efecto de la adición de un metal alcalinotérreo (como promotor) a los catalizadores de níquel. Para ello prepararon tres catalizadores: Ni/γ-Al₂O₃, Ni/CaO y Ni/CaO/γ-Al₂O₃, con un 17% w/w de níquel y un 10% w/w de calcio. Dichos catalizadores fueron calentados hasta 550°C bajo flujo de nitrógeno por una hora; posteriormente fueron reducidos bajo flujo de hidrógeno a 550°C por 5 horas y a 750°C por 2 horas.

La reacción se llevó a cabo a 750°C, con una masa de catalizador entre 5 y 20mg y una relación volumétrica CH₄/CO₂/He=20/20/60. A continuación se presenta

la Figura N°9 en donde se muestra la velocidad de reacción como una función del tiempo para cada uno de los catalizadores.

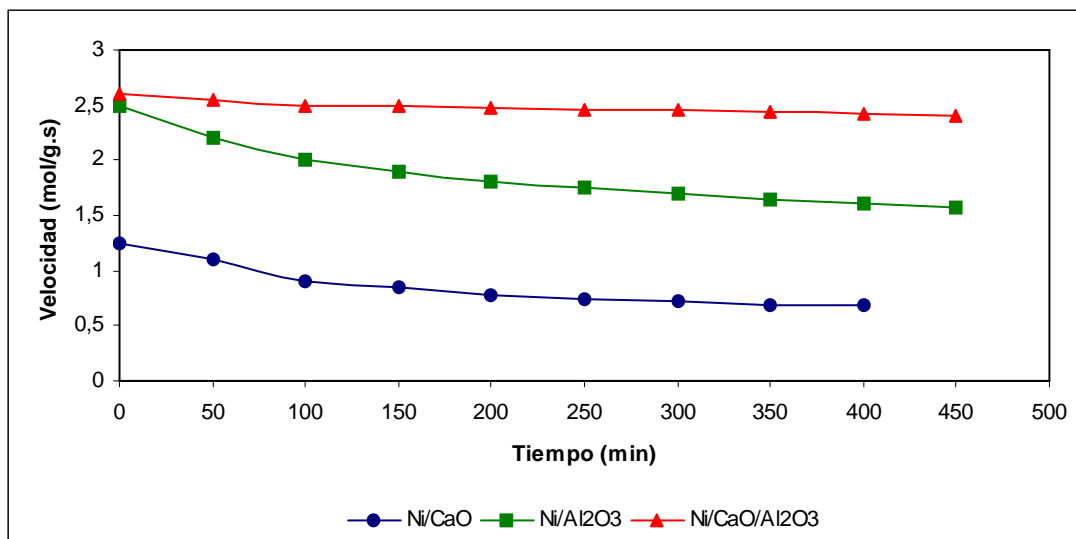


Figura N°9. Variación de la velocidad con respecto al tiempo para varios catalizadores de níquel.⁽²⁴⁾

En la Figura N°9 mostrada anteriormente, se aprecia que el catalizador soportado en Al₂O₃ presenta una alta velocidad de reacción comparada con la del catalizador soportado en CaO; sin embargo, su velocidad de desactivación es un poco mayor que la del Ni/CaO. Ahora bien, la adición del CaO como promotor al catalizador soportado en alúmina, no sólo incrementa la velocidad de reacción sino que también mejora la estabilidad del catalizador. Este aumento en la velocidad se podría deber a una disminución en la energía de activación aparente.

F) Efectos de los promotores y de los procedimientos de preparación en la reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores Ni/Al₂O₃

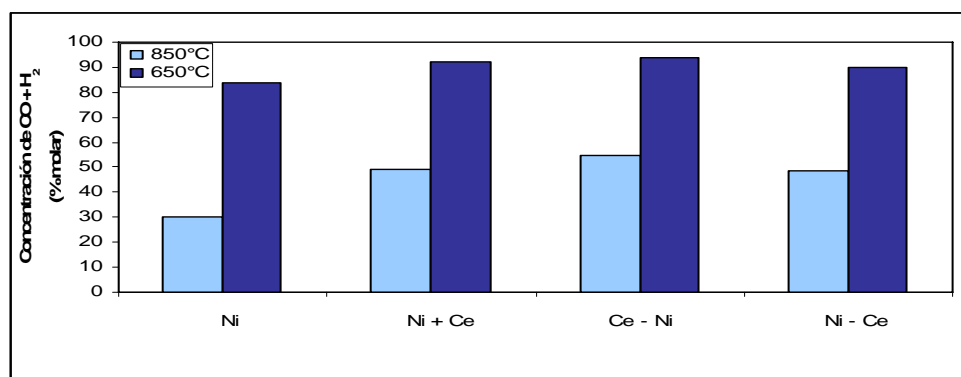
En 1996, Z. Cheng y colaboradores⁽²⁵⁾, estudiaron la reacción de reformación de CH₄ con CO₂ a una temperatura entre 650 y 850°C, a presión atmosférica y sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃ promovidos con óxidos alcalinotérreos (Mg y Ca) u óxidos

lantánidos (La y Ce), los cuales fueron preparados por co-impregnación o impregnación del níquel y del promotor en γ -Al₂O₃, variando el orden, y luego fueron reducidos (antes de la reacción) a 650°C con un flujo de 10% de hidrógeno en nitrógeno y a una velocidad de 240ml/min por 3 horas.

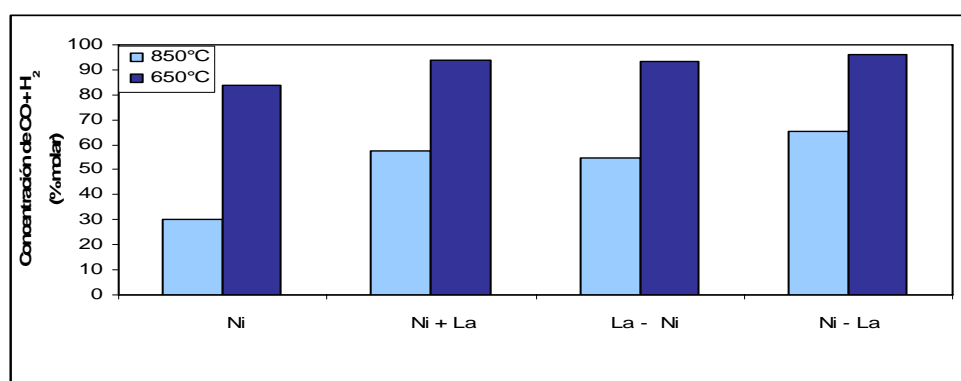
La reacción de reformación fue conducida en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 8mm, a presión atmosférica y utilizando 500mg de catalizador. El gas reactante CH₄ (99.9%)/CO₂ (99.8%)=1, fue pasado sobre los catalizadores a una velocidad de flujo de 280ml/min. Esta reacción fue iniciada desde 650°C a 850°C y finalizada luego de 3 horas.

Se puede observar en las Figuras N°10 (a) y N°10 (b), que el efecto de la promoción de óxidos lantánidos en la producción de gas de síntesis fue ligeramente sensible al orden de impregnación del níquel y del promotor en la alúmina. En el caso de los catalizadores promovidos con CeO₂, la impregnación de este óxido previo al níquel, resultó ser la mejor combinación para la producción de gas de síntesis. Adicionalmente el efecto de La₂O₃ fue mejor que el de CeO₂.

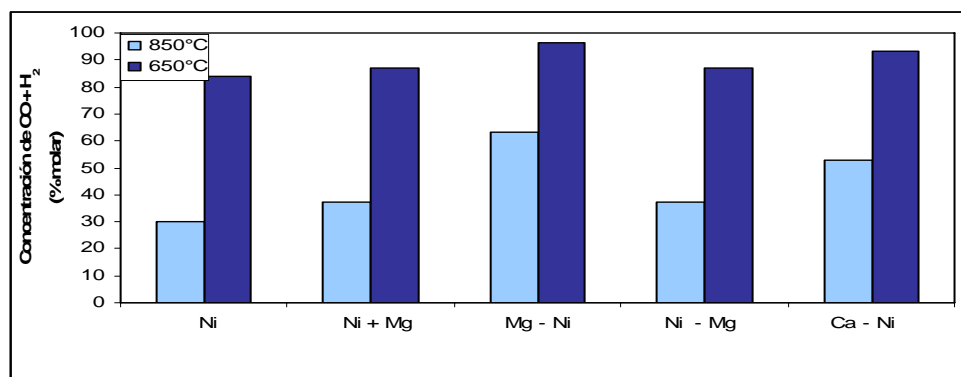
La adición de óxidos de metales alcalinotérreos como MgO o CaO al catalizador soportado en alúmina, también incrementó la concentración de gas de síntesis (Figura N°10 (c)). Sin embargo, el efecto de estos óxidos metálicos fue muy sensible a los métodos de preparación. Cuando el óxido de magnesio fue impregnado en Ni/Al₂O₃ el efecto de promoción en la producción de gas de síntesis fue muy pequeño; mientras la impregnación de Mg o Ca previo al níquel, resultó en un marcado incremento en la producción de gas de síntesis. El efecto de MgO fue más pronunciado que el de CaO.



(a)



(b)



(c)

Figura N°10. Influencia del orden de impregnación en la producción de CO + H₂ a 650 y 850°C. (a) Ni y CeO₂ (promotor). (b) Ni y La₂O₃ (promotor). (c). Ni y los óxidos de Mg y Ca (promotores).⁽²⁵⁾

En conclusión se tiene que para los óxidos de alcalinotérreos, el efecto de promoción observado es dramáticamente sensible a los métodos de preparación de catalizadores, mientras que los óxidos lantánidos no son muy sensibles a los métodos de preparación.

G) Reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel en aluminato de calcio - Efectos del método de preparación

En 1998, A. Lemonidou y M. Goula ⁽⁸⁾, estudiaron el efecto del método de preparación en los catalizadores de níquel (5% w/w) en aluminato de calcio ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1/2$) sobre el desempeño catalítico. Para ello fueron preparados cuatro catalizadores: 1 a través de la técnica de humedad incipiente y 3 mediante mezclado total (variando la temperatura de calcinación). Los catalizadores fueron caracterizados por las siguientes técnicas: Área Superficial B.E.T, Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Temperatura Programada Reducida (TPR).

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a presión atmosférica, con una relación equimolar de CH_4 y CO_2 , a una temperatura de 700°C y por un período de 2 horas. Los resultados de las pruebas catalíticas son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla N°7. Actividades de los catalizadores de 5% w/w Ni en CaAlO en la reacción de reformación de CH_4 con CO_2 ($T_R=700^\circ\text{C}$, $W/F=1.4\text{kg}\cdot\text{s}/\text{mol}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$).⁽⁸⁾

Catalizador	Conversión de CH_4 (%)	Conversión de CO_2 (%)	Relación molar H_2/CO	Coque en el catalizador (% w/w)
Ni/CaAlO	51.32	57.11	0.85	0.2
NiCaAlO (1100)	36.96	41.64	0.77	0.4
NiCaAlO (900)	38.84	43.59	0.74	0.8
NiCaAlO (700)	17.15	21.95	0.50	2.2

Allí se observa que el catalizador preparado por el método de humedad incipiente (Ni/CaAlO) muestra la mayor actividad y la menor tendencia a la formación de coque. La gran actividad puede estar relacionada con la cantidad de Ni metálico presente en la superficie, evidenciada por el análisis de XRD.

Otro aspecto a considerar, es la relación hidrógeno a monóxido de carbono, la cual es menor que la unidad, especialmente para las muestras con baja actividad. La desviación del valor estequiométrico se debe a la Reacción Inversa de Desplazamiento Gas - Agua.

Posteriormente, se llevaron a cabo estudios más profundos en cuanto a la actividad y selectividad del catalizador preparado por la técnica de humedad incipiente. Dichos estudios fueron realizados a 750°C, donde luego de 50 horas de reacción, el catalizador no mostró disminución en la actividad (conversión de CH₄ entre 62 y 64%). El coque acumulado durante este tiempo de reacción rondó el 5% w/w. Un hecho importante es que a pesar de la cantidad de coque depositada, el catalizador no se desactivó, indicando que una parte del carbón no estaba envenenada.

H) Reformación estable de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores Ni/Al₂O₃ modificados

En 1998, J. Sung Choi y colaboradores ⁽²⁶⁾, estudiaron la reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores Ni/Al₂O₃ modificados con Co, Cu, Zr, Mn, Mo, Ti, Ag y Sn. Todos estos catalizadores fueron preparados por la técnica de humedad incipiente, agregándoles 2% w/w como metal y luego secados a 120°C por 12h y calcinados con aire a 500°C por 6h.

La reformación de metano fue llevada a cabo usando un reactor convencional de cuarzo. Todos los catalizadores fueron reducidos con hidrógeno por 2 horas a 800°C y luego de reducirlos se disminuyó la temperatura bajo flujo de helio hasta 650°C.

La influencia de los aditivos es comparada en la Tabla N°8, la cual muestra la conversión de metano y dióxido de carbono, la selectividad de monóxido de carbono [moles de CO producidos/(moles de CO₂ que reaccionaron x 2)] y las cantidades de formación de coque.

Tabla N°8. Efecto de la modificación de los catalizadores de níquel para la reformación de metano con CO₂^b. ⁽²⁶⁾

Modificador	Conversión de CH ₄ (%)	Selectividad hacia CO (%)	Coque (%) ^a
Sin modificar	54.5	91.7	25.4
Co	57.5	92.9	47.4
Mo	35.0	89.4	0.4
Mn	44.2	80.7	0.2
Ag	15.7	83.4	0.2
Cu	55.1	92.6	21.8
Sn	2.6	82.4	0.1
Ti	41.6	90.4	14.4
Zr	55.4	92.7	24.8

^a Tomado después de 2 horas de reacción.

^b Reacción: 650°C, presión atmosférica, WHSV = 72000 l/(kg·h).

En la tabla se puede observar que el orden de la conversión de CH₄ sobre catalizadores de níquel es: Co, Cu, Zr ≥ sin modificar > Mn > Ti > Mo > Ag > Sn. Los tres primeros mostraron actividades ligeramente mejoradas comparadas con el catalizador de Ni, y además exhibieron gran resistencia a la deposición de coque. Por

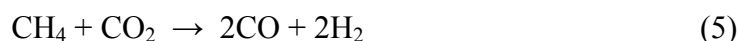
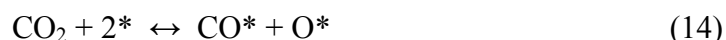
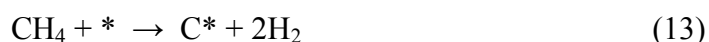
otro lado, los catalizadores promovidos con Mn y Mo presentaron remarcada reducción de la deposición de coque. Con respecto a la actividad y resistencia a la formación de coque, los catalizadores promovidos con Mn presentaron las propiedades más deseadas y fueron superiores a las de molibdeno.

Para los catalizadores promovidos con plata, la deposición de coque fue muy baja, pero la actividad catalítica fue mucho más baja que la del catalizador promovido con manganeso.

Basado en estos resultados, los catalizadores promovidos con Mn, fueron seleccionados como los mejores catalizadores de níquel modificados para la reformación de metano con dióxido de carbono, debido a su alta estabilidad, alta actividad catalítica y baja deposición de coque.

I) Reformación de CH₄ con CO₂

En 1999, M. Bradford y M. Vannice ⁽¹⁰⁾, propusieron el siguiente mecanismo para la reformación de metano con dióxido de carbono:



Donde * representa los sitios activos en la superficie del catalizador.

Esta secuencia de pasos se deriva de una serie de experimentos que consisten en pulsos de adsorción, en los cuales el metano mostró descomponerse estequiométricamente a carbón e hidrógeno, y el dióxido de carbono reaccionó estequiométricamente con la superficie de carbón para producir CO.

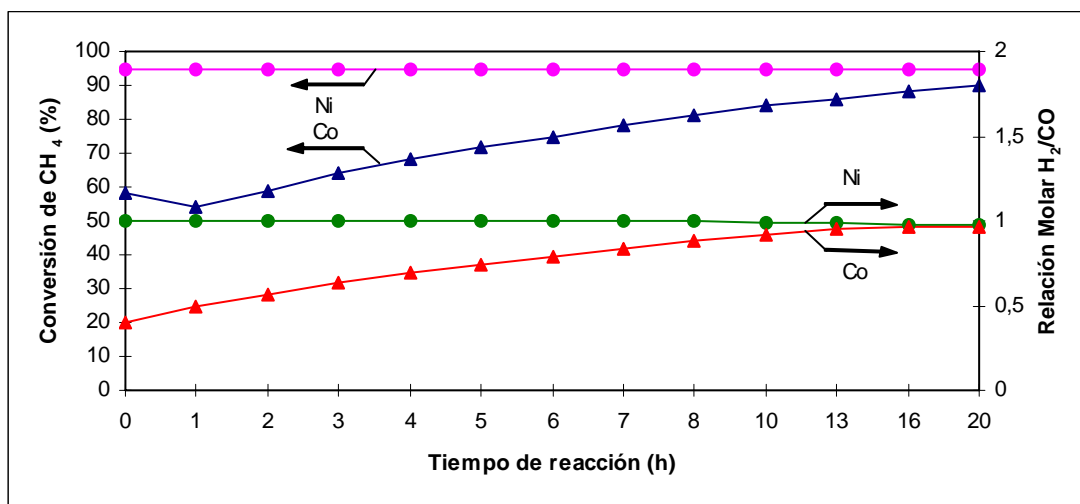
J) Reformación de CH₄ con CO₂ sobre catalizadores metálicos soportados en óxido de cerio.

En el año 2003, K. Asami y colaboradores ⁽²⁷⁾, estudiaron la reformación de metano con dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel, cobalto e hierro soportados en óxido de cerio; los cuales fueron preparados por el método de impregnación convencional usando soluciones acuosas de los nitratos de estos metales (5% w/w), y luego fueron secados a 380K y calcinados a 673K en aire.

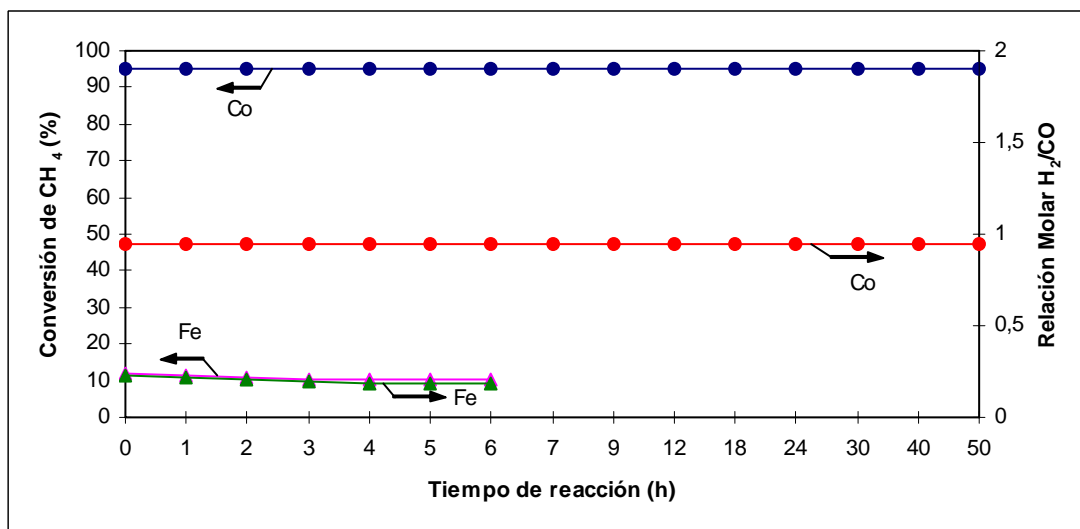
La reacción de reformación con CO₂ se llevó a cabo usando un reactor de cuarzo de lecho fijo, con una masa de 500mg de catalizador. Las muestras fueron reducidas a una temperatura de 1123K en flujo de H₂ por 0.5 horas. Después de la reacción, el H₂ fue reemplazado por N₂ de alta pureza, seguido por la introducción de la mezcla de reacción al reactor. La composición de esta mezcla fue CH₄/CO₂=1 (relación molar). Las condiciones estándar utilizadas fueron: 1123K, 500mg de catalizador, presión atmosférica y una velocidad total de flujo de 100ml/min.

En la Figura N°11 (a), se puede observar que el catalizador Ni/CeO₂ mostró ser activo y estable, siendo la conversión de metano casi constante por 20 horas y la relación H₂/CO también se mostró constante durante ese período con el valor cercano a la unidad. Se infiere que la baja conversión del catalizador Co/CeO₂ al inicio de la prueba, se debe a la reducción insuficiente de los catalizadores, pero con el transcurrir del tiempo la actividad se fue incrementando gradualmente.

Cuando el catalizador Co/CeO₂ se redujo por 4 horas (Figura N°11 (b)), la conversión de CH₄ fue de 94% siendo casi igual a la conversión de equilibrio y logrando mantenerse estable por 50 horas. La relación H₂/CO fue casi constante y cercana a la unidad durante el período. Por otro lado, la actividad del catalizador Fe/CeO₂ fue muy baja aunque éste ha sido reducido profundamente.



(a)



(b)

Figura N°11. Desempeño catalítico de los catalizadores soportados en CeO_2 . Temperatura: 1123K, W/F: 2g·h/mol. (a) Ni y Co, reducción: 0.5 h. (b) Fe y Co, reducción: 4 h. ⁽²⁷⁾

Como se puede mostrar en la Figura N°12, el catalizador de níquel mostró una actividad más alta que la del catalizador de cobalto; y la conversión de equilibrio fue conseguida cerca de 1073K.

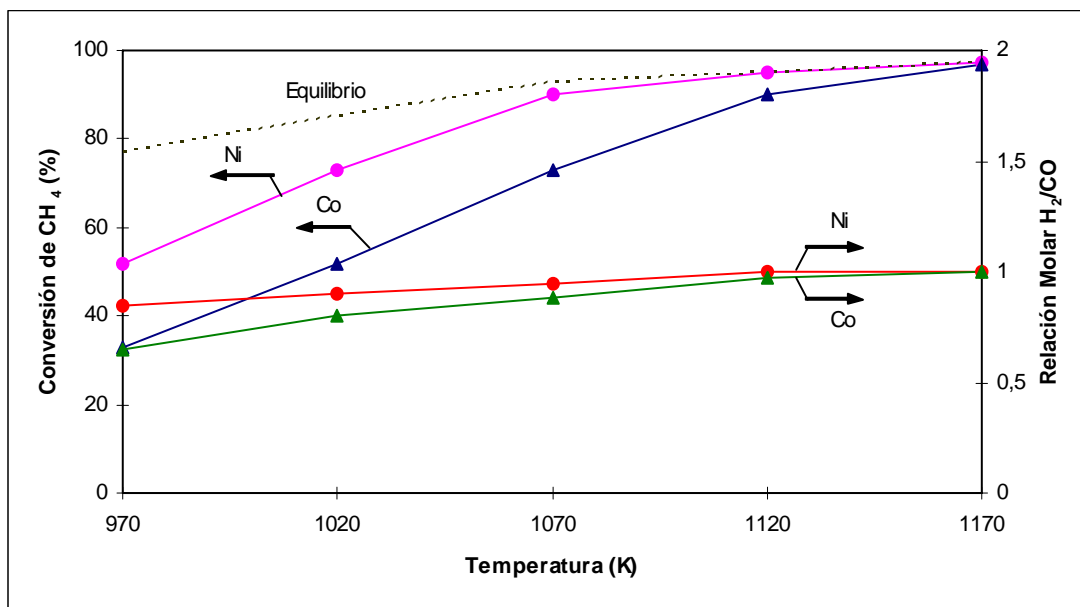


Figura N°12. Dependencia de la temperatura en los catalizadores de Ni y Co en el estado estacionario. W/F: 2g·h/mol. ⁽²⁷⁾

Todo lo expuesto anteriormente, los llevó a concluir que el orden de desempeño en términos de la conversión de metano, selectividad a gas de síntesis y durabilidad; puede ser expresado como: Ni>Co>>Fe. También observaron que el catalizador de níquel mantuvo la alta actividad y selectividad para la formación de gas de síntesis por 50 horas y sólo se observó una ligera desactivación a una W/F= 1g·h/mol.

Como puede ser visto en la Figura N°13, la conversión inicial a 973K fue sólo de 30%, ocurriendo una rápida desactivación del catalizador Ni/CeO₂ a 973K por 2-3h. Luego la conversión fue alta y estable a 1123K, sin embargo al disminuirla otra vez a 973K, esta conversión cambió acercándose al 60%, manteniéndose luego estable. La rápida desactivación observada a 973K fue causada por la reducción insuficiente a baja temperatura y el corto tiempo de la misma (0.5 horas). Esto sugiere que las temperaturas juegan un papel clave alcanzando una actividad alta.

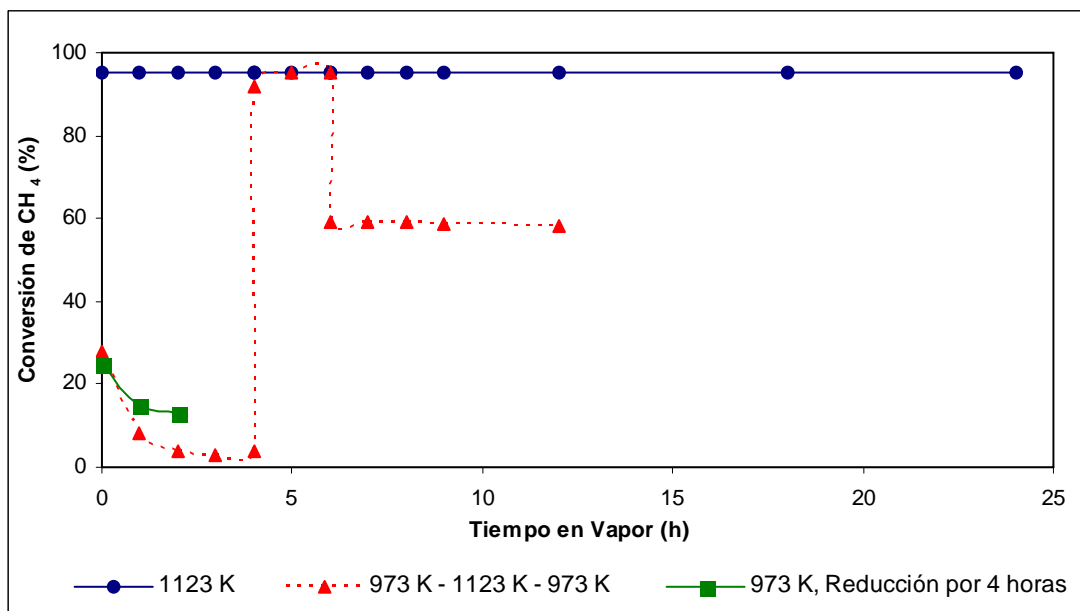


Figura N°13. Efecto de la temperatura inicial de reacción para el catalizador Ni/CeO₂. W/F: 2g·h/mol. ⁽²⁷⁾

En resumen se puede decir que el catalizador más efectivo entre los tres analizados, fue el de níquel, con el que se alcanzó una conversión de CH₄ del 95%, una relación H₂/CO cercana a la unidad y donde la actividad y la selectividad fueron estables por 50 horas a 1123K y 1g·h/mol. El catalizador de cobalto, es el que le sigue al de níquel, mostrando alta actividad, selectividad y durabilidad cuando se reduce profundamente. Por otro lado el catalizador de hierro mostró actividad y selectividad pobre.

El excelente desempeño puede ser obtenido también por tratamiento del catalizador en una atmósfera inactiva y a una temperatura alta de 1123K. Además se observó que la alta actividad y estabilidad se debe a la fuerte interacción entre el metal y el soporte.

K) Transformación catalítica de metano en presencia de dióxido de carbono sobre catalizadores de níquel y calcio soportados en carbón activado.

En el año 2004, J. Matos y colaboradores ⁽²⁸⁾, estudiaron la reformación catalítica de CH₄ en presencia de CO₂ sobre catalizadores de Ni y Ca soportados en carbón activado Merck (AC_M), los cuales fueron sintetizados por el método de impregnación a sequedad, utilizando soluciones acuosas de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de calcio tetrahidratado. Se varió el contenido de níquel (0.25% y 5% w/w) y se mantuvo el contenido de calcio fijo en 1% w/w. Para los catalizadores mixtos, se alternó el orden de impregnación.

Antes de las pruebas catalíticas, las muestras fueron pre-tratadas con un flujo de helio de 50ml/min a 14.5psi por 1 hora, calentando desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción 550°C y empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las condiciones de reacción empleadas fueron: 100mg de catalizador, presión de CH₄ y CO₂ de 14.5psi y flujos de metano y dióxido de carbono de 80ml/min cada uno.

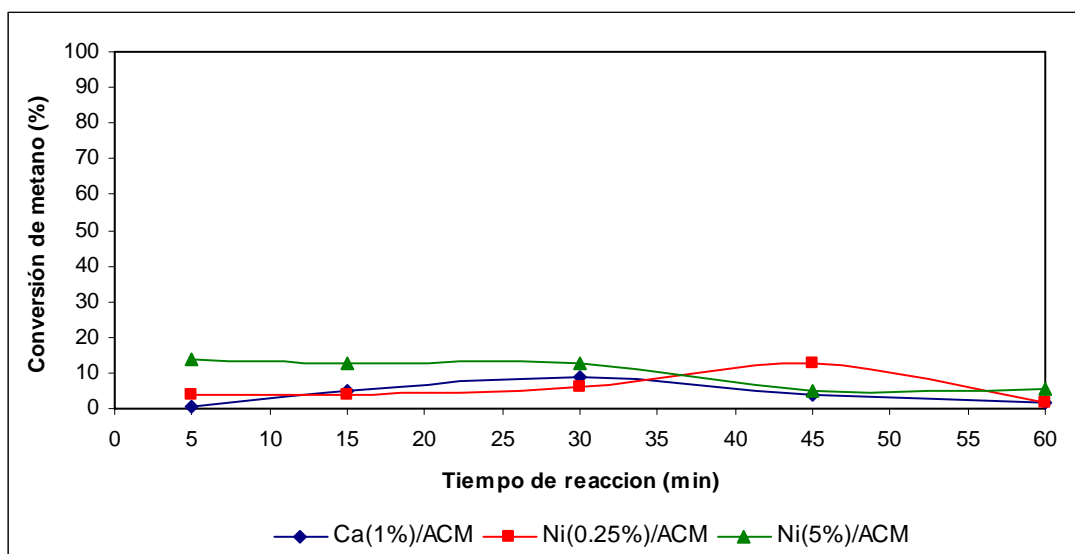


Figura N°14. Actividad catalítica de los catalizadores simples. ⁽²⁸⁾

En la Figura N°14 se aprecia que el catalizador que contiene 5% w/w de níquel, muestra el mayor valor inicial de conversión de metano (14%). Sin embargo, este catalizador se desactiva rápidamente hasta aproximadamente 6% luego de transcurrida 1 hora de reacción. Mientras que los otros dos catalizadores simples, muestran una tendencia a aumentar su actividad y luego desactivarse rápidamente.

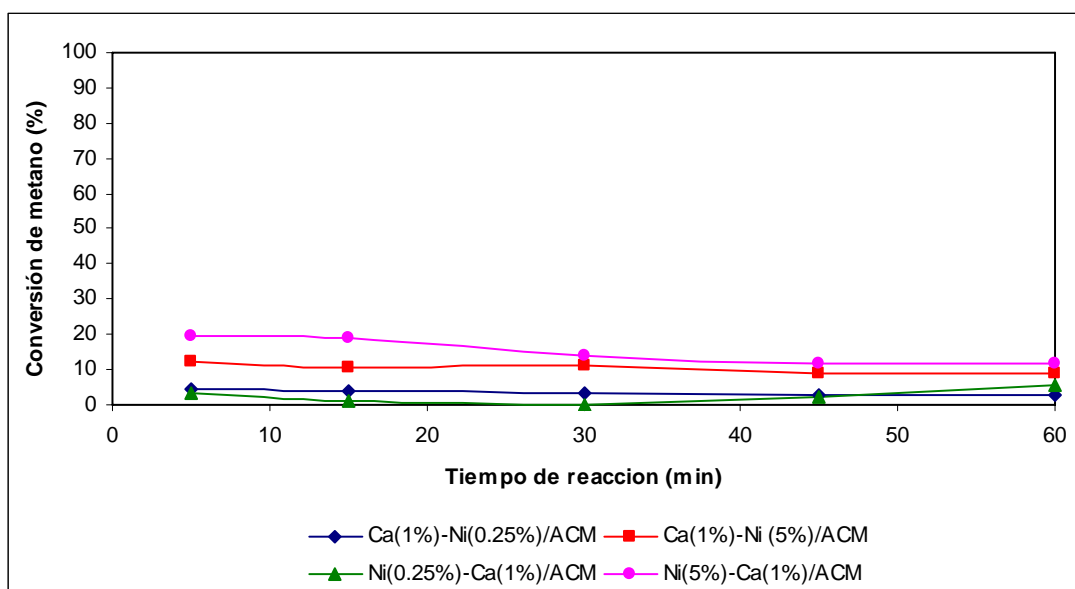


Figura N°15. Actividad catalítica de los catalizadores mixtos. ⁽²⁸⁾

En la Figura N°15 se puede observar que únicamente los catalizadores mixtos que contienen 5% de níquel muestran valores de conversión de metano superiores al 10%, tanto al inicio como luego de transcurridos 45 minutos de reacción. Pero el catalizador en el cual se impregnó primero níquel, mostró mayores valores de conversión de metano a lo largo del período de reacción estudiado.

De los resultados obtenidos se concluyó, que es posible transformar catalíticamente CH_4 en presencia de CO_2 sobre catalizadores Ni-Ca/ AC_M empleando condiciones suaves de reacción. Además se determinó que la adición del calcio posterior al níquel inhibe la desactivación del catalizador mixto mencionado anteriormente.

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta detalladamente la metodología, el procedimiento experimental seguido y la descripción de los equipos utilizados.

IV.1 Catalizadores

En trabajos previos ⁽¹⁾ se prepararon ocho catalizadores, cuatro simples y cuatro mixtos, los cuales son mostrados en la Tabla N°9. La principal diferencia entre los catalizadores mixtos, fue la variación en el orden de impregnación de la fase activa y del promotor. Todos los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a sequedad, utilizando nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de calcio tetrahidratado como precursores, soportándolos en un carbón activado comercial de la compañía Merck (AC_M). Posteriormente se compararon contra el catalizador con 5% w/w de NiO soportado en γ -Al₂O₃. Algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes de los compuestos involucrados se muestran en el Apéndice B.

Tabla N°9. Catalizadores preparados en trabajos previos ⁽¹⁾.

Catalizador	Primera impregnación	Segunda impregnación	Soporte Catalítico
Ca(1%)/AC _M	Calcio	-	AC _M
Ni(0.25%)/AC _M	Níquel	-	AC _M
Ni(5%)/AC _M	Níquel	-	AC _M
Ca(1%)-Ni(0.25%)/AC _M	Calcio	Níquel	AC _M
Ca(1%)-Ni(5%)/AC _M	Calcio	Níquel	AC _M
Ni(0.25%)-Ca(1%)/AC _M	Níquel	Calcio	AC _M
Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M	Níquel	Calcio	AC _M
Ni(5%)/ γ -Al ₂ O ₃	Níquel	-	γ -Al ₂ O ₃

IV.1.1 Método de preparación

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo según el procedimiento descrito a continuación:

- 1) Se pesa en la balanza 10g de soporte catalítico con un papel de pesada.
- 2) Se vierte esta cantidad en un beaker de 150ml.
- 3) Se pesa la cantidad de sal de níquel o calcio la cual se encuentra reportada en el Apéndice C.
- 4) Se enciende la plancha de calentamiento y se coloca a una temperatura de 80°C aproximadamente.
- 5) Se disuelve la sal en 15ml de agua destilada y luego se agrega en el beaker que contiene el soporte, agitándola constantemente con una varilla de vidrio.
- 6) Se le agregan 15ml más de agua destilada.
- 7) Se coloca el beaker en la plancha de calentamiento, agitando la solución continua y homogéneamente.
- 8) Luego de transcurridos 5 minutos, se añaden 15ml más de agua destilada.
- 9) Se agita constantemente hasta que se forme una pasta.
- 10) Por último, el catalizador se introduce en la estufa a una temperatura de 120°C por 3 horas, agitándolo o haciéndole cortes cada 15 minutos.

Nota: Para los catalizadores mixtos se repiten los pasos a partir del N°3, dependiendo del orden de impregnación.

IV.1.2 Catalizadores seleccionados

Luego de analizar los resultados obtenidos en trabajos previos ⁽¹⁾, se tomó como catalizador base para el presente Trabajo de Grado el de Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M, ya que fue el que presentó mayor actividad y estabilidad. Ahora bien, se va a comparar el catalizador mixto con los simples (Ca(1%)/AC_M y Ni(5%)/AC_M) para poder estudiar el efecto del promotor catalítico y, adicionalmente, se va a utilizar el

catalizador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ para evaluar el efecto que tiene el soporte catalítico en la reacción en estudio.

IV.2 Caracterización de los catalizadores

Algunos de los catalizadores preparados serán caracterizados, antes y después de las pruebas catalíticas, mediante las siguientes técnicas.

IV.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Es una técnica instrumental de la química analítica, por la que sustancias de cualquier tipo (gases, sólidos o líquidos) son identificados por su tendencia a absorber luz (energía) de longitud de onda infrarroja. El espectro de absorción resultante hace posible analizar cuantitativamente mezclas complejas, identificar impurezas u otros compuestos desconocidos, determinar los tipos de grupos orgánicos presentes en la molécula; en definitiva el espectro infrarrojo ofrece una huella dactilar infalible ⁽⁴⁾. Los espectros de absorción infrarroja se obtienen colocando la muestra en un espectrofotómetro infrarrojo de doble haz y midiendo la intensidad relativa de la energía luminosa transmitida (o absorbida) versus la longitud de onda o número de onda.

La técnica que emplea espectrómetros con transformada de Fourier es actualmente la más usada debido a que presenta importantes ventajas como gran selectividad, rapidez, alta resolución, sensibilidad, gran precisión y exactitud, entre otros. Gracias a todo esto, la técnica FT-IR produce espectros con una alta resolución, los cuales pueden darnos información con mayor precisión de las estructuras superficiales del carbón activado ⁽²⁹⁾. El instrumento utilizado para medir la absorción infrarroja se muestra en la Figura N°16.



Figura N°16. Espectrómetro NICOLETTE Magna-IR 560.

IV.2.2 Área Superficial y Porosimetría

Para la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores (área superficial, volumen total de poros, diámetro de poros, entre otros), se emplea la técnica de adsorción de nitrógeno basada en el método de Langmuir, utilizando un equipo especializado denominado TriStar 3000 mostrado en la Figura N°17. En primer lugar se debe desgasificar la muestra sometiéndola a vacío y a altas temperaturas (350°C) durante varias horas. Luego se sumerge la celda con el catalizador en nitrógeno líquido a una temperatura de 77K, dosificando cantidades conocidas de gas inerte (N₂) para efectuar la adsorción del mismo. La cantidad de gas adsorbida se cuantifica siguiendo la caída de presión original del gas y se repite para varias dosificaciones; esta cantidad se expresa en condiciones estándar.



Figura N°17. Medidor de propiedades texturales MICROMERITICS TriStar 3000.

V.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una técnica que se emplea con mayor frecuencia para analizar el contenido químico y para la identificación de todos los elementos de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno y del helio. Esta herramienta permite obtener la composición química de superficies sólidas hasta 10Å de profundidad, y además permite determinar el estado de oxidación de un elemento y las especies a las que está unido. El interés principal está en conocer la estructura electrónica de las especies que constituyen un sólido, así como el porcentaje atómico de cada uno de éstas ⁽²⁹⁾. El equipo a emplear (Figura N°18) se encuentra equipado con un analizador de electrón hemisférico y una fuente de rayos X no-monocromática con ánodo doble de Mg-Al.



Figura N°18. Espectrómetro ESCALAB 220i-XL.

IV.3 Sistema de reacción

Las pruebas catalíticas se realizaron en el sistema mostrado de forma esquemática en la Figura N°19, el cual consta de tres líneas gaseosas: helio/hidrógeno, metano y dióxido de carbono. El primero de estos se utiliza para el pre-tratamiento (descomponer térmicamente la sal en óxido metálico, que es el precursor de la fase activa); mientras que los otros dos son los gases de reacción.

Cada una de ellas cuenta con los accesorios necesarios para medir y controlar sus respectivos flujos (rotámetros y válvulas), y para medir presión (manómetros). Estas tres líneas se unen en una sola (mediante dos "T"), la cual se conecta al reactor tubular de cuarzo, ubicado dentro del horno programable Lindberg/Blue M Modelo TF55030A. Una fotografía del sistema puede observarse en la Figura N°20.

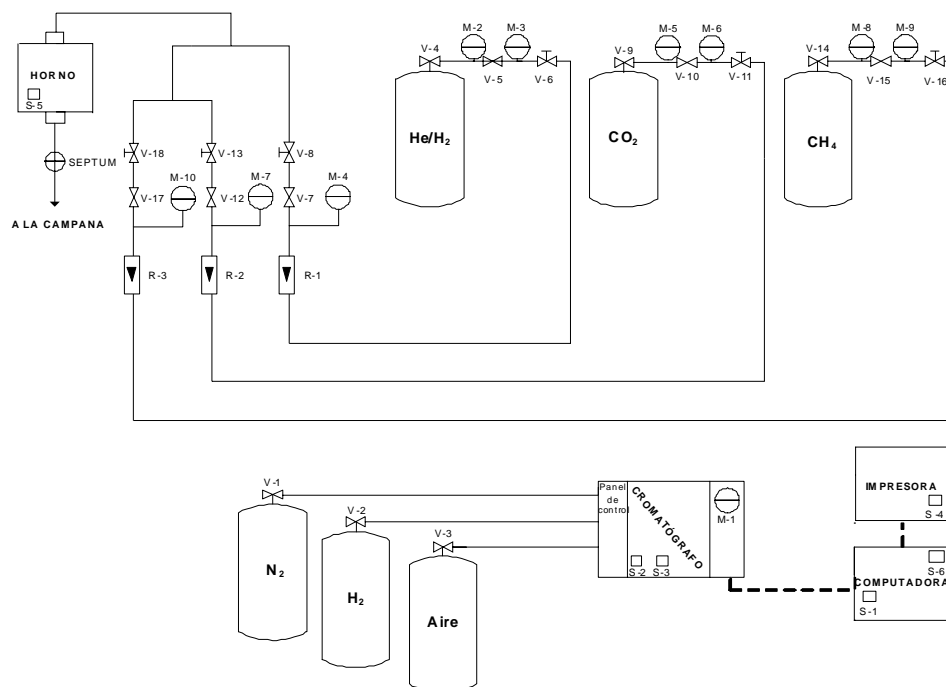


Figura N°19. Diagrama de flujo del sistema de reacción

Donde:

V-1, V-2, V-3, V-4, V-5, V-9, V-10, V-14, V-15: válvulas de globo.

V-7, V-12, V-17: válvulas de aguja.

V-6, V-8, V-11, V-13, V-16, V-18: válvulas de paso.

M-2, M-5, M-8: manómetros de alta presión.

M-1, M-3, M-4, M-6, M-7, M-9, M-10: manómetros de baja presión.

R-1, R-2, R-3: rotámetros.

S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, S-6: interruptores.



Figura N°20. Fotografía real del sistema de reacción.

A la salida del reactor se encuentra un septum, el cual permite tomar las mediciones con una inyectora y luego llevarlas al cromatógrafo FID Varian Modelo 3700, el cual se encuentra conectado a una computadora PE Nelson Modelo 1020, que se encarga de reportar los cambios de corriente en la columna Porapak S08, mediante un cromatograma. Cabe destacar que el cromatógrafo tiene conectado tres líneas gaseosas: nitrógeno, aire e hidrógeno. La primera cumple la función de gas de arrastre (fase móvil) en la columna cromatográfica y las otras 2, son los gases de combustión (Ver Figura N°21).



Figura N°21. Fotografía real del sistema de cromatografía.

IV.4 Descripción de variables operativas y condiciones de reacción

En primer lugar se trabajó con el catalizador mixto soportado en carbón activado (Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M), en donde la variable modificada inicialmente fue la temperatura de pre-tratamiento y de reacción, y seguidamente la naturaleza del gas pre-tratante. De este estudio, se obtuvieron las condiciones óptimas en cuanto a la temperatura y el tipo de pre-tratamiento. Posteriormente, se modificó la velocidad espacial a través de la masa de catalizador, obteniéndose de esta manera las condiciones óptimas del sistema de reacción, en las cuales se estudiaron los dos catalizadores simples soportados en carbón activado que se indicaron anteriormente (Ni(5%)/AC_M y Ca(1%)/AC_M), y además el catalizador simple soportado en Alúmina (Ni(5%)/ γ -Al₂O₃), para así poder establecer comparaciones. De esta forma las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas catalíticas, fueron las siguientes:

A) Condiciones del sistema de reacción

A.1) Fijas

- ❖ Velocidad de calentamiento: 10°C/min.
- ❖ Presión de operación (CH₄, CO₂, He/H₂): 14.5psi.
- ❖ Flujo de gas pre-tratante: 50ml/min.
- ❖ Flujo de metano y dióxido de carbono: 80ml/min.

A.2) Variables

- ❖ Temperatura de pre-tratamiento y reacción: entre 550 y 800°C.
- ❖ Naturaleza del gas pre-tratante: helio o hidrógeno.
- ❖ Masa de catalizador: entre 100 y 200mg.

B) Condiciones del cromatógrafo

- ❖ Temperatura de la columna: 170°C.
- ❖ Temperatura del inyector: 150°C.
- ❖ Temperatura del detector: 150°C.

- ❖ Presión del gas de arrastre (N₂): 27psi.
- ❖ Flujo de nitrógeno: 60ml/min.
- ❖ Presión del aire: 12.5psi.
- ❖ Flujo de aire: 70ml/min.
- ❖ Presión de hidrógeno: 35psi.
- ❖ Flujo de hidrógeno: 30ml/min.

C) Condiciones de la computadora

- ❖ Cantidad estándar (Standard Amount): 5.055E-01.
- ❖ Cantidad de la muestra (Sample Amount): 8.000E+00.
- ❖ Factor de dilución (Dilution Factor): 1.000E+00.
- ❖ Ancho de pico (Narrowest peak): 1.4-3.2.

IV.5 Procedimiento Experimental

El procedimiento descrito a continuación se llevará a cabo por duplicado para cada catalizador.

A) Encendido y acondicionamiento del sistema cromatográfico

1. Se oprime el interruptor (S-1) de la computadora, a la posición de encendido (ON).
2. Se abre la válvula de la bombona de Nitrógeno (V-1), y se verifica que esté pasando gas hasta que el manómetro (M-1) registre una presión de 27psi.
3. Se coloca el interruptor (S-2) de COL&OVEN en la posición de HTR & FAN.
4. Se fijan las condiciones, descritas anteriormente, en el panel de control del cromatógrafo, y se espera a que se alcance la temperatura de la columna.
5. Luego, se abren las válvulas que regulan la presión de salida de la bombona de hidrógeno (V-2) y la bombona de aire (V-3).

6. Se mantiene presionado el botón de IGNITOR (S-3) hacia la izquierda hasta que la señal llegue a 1048mV.
7. Se verifica que la señal disminuya hasta un valor de 14mV y se mantenga.
8. Se enciende la impresora en el interruptor (S-4) y se coloca el papel en forma continua.
9. Se verifica que la señal de ON LINE esté encendida (color verde).

B) Acondicionamiento del sistema de reacción

10. Se abren las válvulas correspondientes al gas pre-tratante (V-4), (V-5) y (V-6) respectivamente, manipulando la válvula (V-5) hasta que la presión registrada por el manómetro (M-4) sea de 14.5psi.
11. Se abre la válvula (V-8) y se manipula la válvula de aguja (V-7) hasta que la altura del rotámetro (R-1) corresponda al valor deseado.
12. Luego que se fija tanto el flujo como la presión, se procede a cerrar las válvulas (V-8), (V-6) y (V-4), respectivamente.
13. Se repiten los pasos del N°10 al N°12, para el dióxido de carbono y para el metano, manipulando análogamente las válvulas correspondientes a cada línea.
14. Se pesa la masa de catalizador correspondiente.
15. Se vierte el catalizador en el reactor, y luego éste se introduce en el horno.
16. Se le colocan las líneas de entrada y de salida al reactor.

C) Pre-calentamiento

17. Seguidamente, se abren las válvulas (V-4), (V-6) y (V-8).
18. Se enciende el horno en (S-5) y se fijan las condiciones de operación del mismo en el panel de control.
19. Se espera a que el horno alcance la temperatura de reacción.

D) Pre-tratamiento

20. Se sigue pasando gas pre-tratante a las mismas condiciones, durante una hora.

E) Reacción

21. Se abren las válvulas (V-9), (V-11), (V-14) y (V-16) en este orden.
22. Se cierra la válvula (V-8) y se abren simultáneamente las válvulas (V-13) y (V-18).
23. Se cierran las válvulas (V-6) y (V-4).
24. Al transcurrir 2 minutos, se procede a hacer la inyección en el septum y llevarla hasta el cromatógrafo.
25. Se oprime el interruptor (S-6) y se inyecta.
26. Se repiten los pasos N°24 y N°25, luego de transcurridos: 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos de iniciada la reacción.

F) Apagado del sistema de reacción

27. Se abren las válvulas (V-4) y (V-6).
28. Se cierran simultáneamente las válvulas (V-13) y (V-18), e inmediatamente se abre (V-8).
29. Se cierran las válvulas (V-9), (V-10), (V-11) y (V-12), y luego las válvulas (V-14), (V-15), (V-16) y (V-17), respectivamente.
30. Se coloca el interruptor del horno (S-5) en la posición de apagado (OFF).

G) Apagado del sistema cromatográfico

31. Se pone el interruptor (S-2) de COL&OVEN en la posición FAN ONLY.
32. Se coloca la temperatura de la columna en 60°C.
33. Se cierran las válvulas que regulan la presión de salida de la bombona de hidrógeno (V-2) y la bombona de aire (V-3).
34. Cuando la temperatura de la columna indique 60°C, se procede a cerrar la válvula (V-1) correspondiente a la línea de nitrógeno.

35. Se coloca el interruptor de la computadora (S-1) y de la impresora (S-4), en la posición de apagado.

H) Post-Reacción

36. Luego de que el horno llega a temperatura ambiente, se cierran todas las válvulas correspondientes a la línea de gas pre-tratante.
37. Se extrae el reactor del horno.
38. Se pesa el catalizador y se deposita en un vial debidamente identificado.
39. Finalmente, se limpian los restos de catalizador que se encuentran en el reactor, mediante el paso de una corriente de aire.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran, tanto los resultados obtenidos durante la realización del presente Trabajo de Grado como su respectivo análisis.

V.1 Pruebas catalíticas

En esta parte se presentan las actividades catalíticas obtenidas para cada caso. Los tests se dividen en tres secciones: en primer lugar se estudió la influencia de la naturaleza del gas pre-tratante y de la temperatura de reacción. Seguidamente se estudió el efecto de la velocidad espacial, y por último, el rol del soporte y del promotor catalítico. Cabe destacar que las pruebas catalíticas se llevaron a cabo por duplicado y en algunos casos por triplicado, obteniendo desviaciones menores al 10% en su mayoría. La ecuación utilizada para calcular la conversión catalítica es mostrada en el Apéndice D.

V.1.1 Influencia de la naturaleza del gas pre-tratante y de la temperatura de reacción

En la primera etapa de este estudio, las variables operativas modificadas fueron, tanto la temperatura de pre-tratamiento y de reacción, como la naturaleza del gas pre-tratante. A continuación se muestran los resultados para los dos sistemas estudiados, helio e hidrógeno, variando la temperatura en un intervalo entre 550°C y 800°C con un delta de 50°C.

A) Pre-tratamiento con helio

Como se puede observar en la Figura N°22, en la mayoría de los casos, las gráficas sugieren perfiles catalíticos fluctuantes, lo cual podría deberse al mecanismo que rige la reacción en estudio ⁽¹⁰⁾, en donde el metano se descompone directamente en hidrógeno y carbón, mientras que el dióxido de carbono conlleva a una mayor cantidad de pasos, por lo que esta reacción tiene un tiempo de inducción asociado.

Por otra parte, se aprecia que la conversión de metano no sigue ninguna tendencia definida con respecto a la temperatura, contrario a lo mostrado por A. Lemonidou e I. Vasalos ⁽³⁰⁾, quienes encontraron que la conversión es mayor a medida que aumenta la temperatura. Ellos trabajaron con catalizadores de Ni(5%)/CaO-Al₂O₃ reducidos con una mezcla He:H₂ (50:50) por 90 minutos a 750°C. Las pruebas catalíticas las llevaron a cabo a presión atmosférica, con una masa de catalizador de 70mg y temperaturas entre 600 y 800°C.

Ahora bien, luego de analizar los resultados de los catalizadores pre-tratados con helio, se escogieron el de 650°C y el de 750°C para realizarles el estudio de velocidad espacial. El primero se eligió debido a su gran estabilidad en todo el tiempo de reacción estudiado, mientras que el segundo es interesante debido a su perfil cinético creciente. Un hecho a resaltar es que el catalizador cuya temperatura de reacción fue 650°C, es el único que presenta excelente estabilidad de todos los estudiados; esto podría deberse a que aproximadamente en esa temperatura se hace espontánea la reformación seca de metano (Ec. 5), por lo que se tiene a dicha temperatura, tanto control cinético como termodinámico. El perfil creciente del catalizador cuya temperatura de reacción fue 750°C, se le puede atribuir al hecho de que por encima de 700°C se hace espontánea la reacción inversa de Boudouard (Ec. 6), la cual consume el coque formado por la descomposición de metano (Ec. 7), liberando así los sitios activos del catalizador.

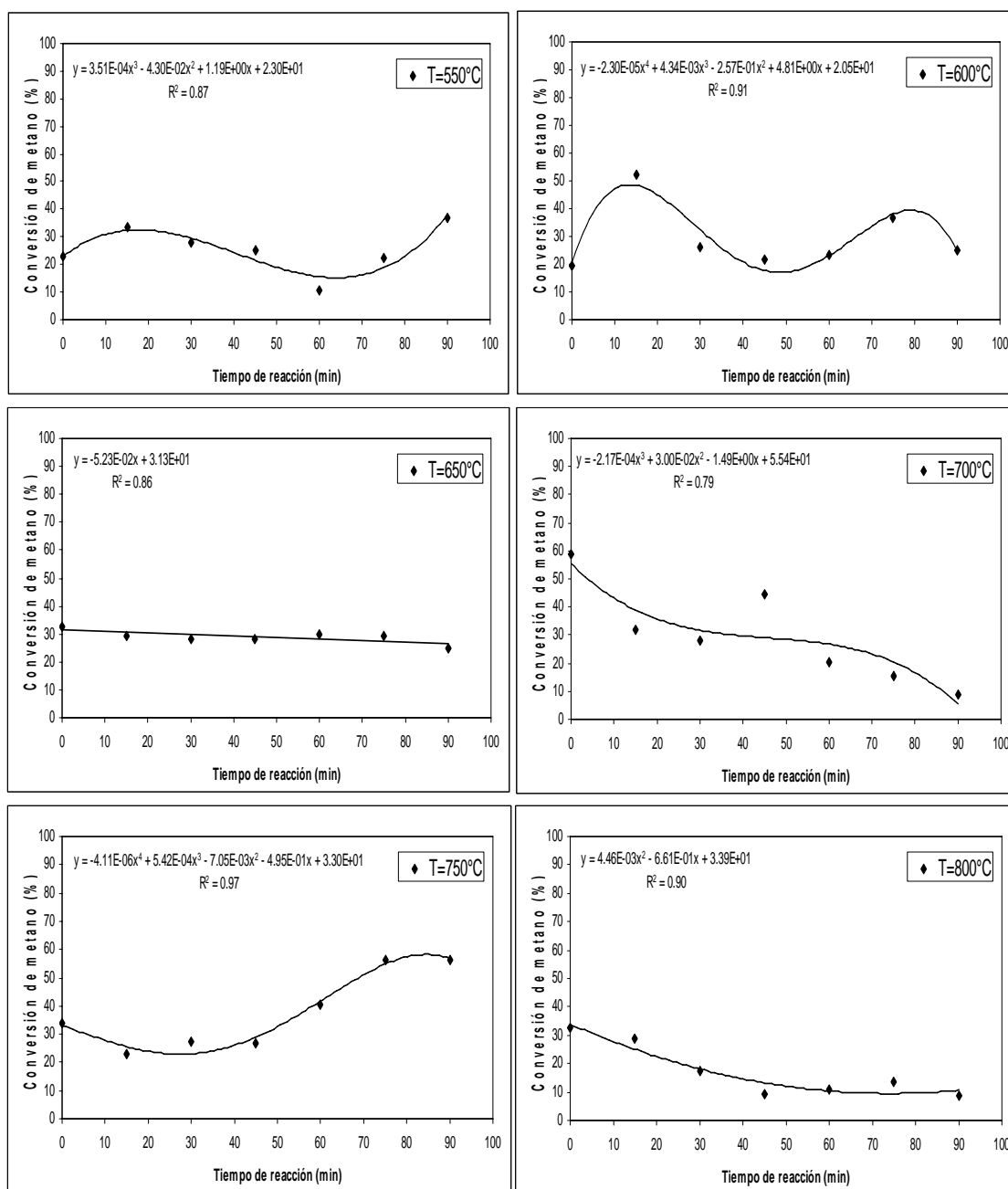


Figura N°22. Efecto de la temperatura de reacción y de pre-tratamiento sobre la actividad catalítica de 100mg del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M bajo flujo de helio.

B) Pre-tratamiento con hidrógeno

Como se puede observar en la Figura N°23, en algunos casos se obtuvieron perfiles cinéticos oscilantes y en general, no se encontró una tendencia definida en cuanto a la conversión de metano con respecto a la temperatura. Estos hechos coinciden con los observados cuando se pre-trató con helio.

Ahora bien, luego de analizar los resultados de los catalizadores pre-tratados con hidrógeno, se escogió el catalizador cuya temperatura fue de 750°C, para realizarle el estudio de velocidad espacial, ya que es el único que presenta un perfil cinético ascendente. Esto podría deberse a la espontaneidad de la reacción inversa de Boudouard a esta temperatura, como se explicó anteriormente. Por otra parte, se observa que a 650°C el catalizador es muy estable, al igual que en el caso de helio; pero no se eligió para el estudio de masa, que describiremos más adelante, ya que presenta actividades catalíticas muy bajas (< al 10%).

Por otro lado, comparando los catalizadores pre-tratados con helio y con hidrógeno, se observa claramente que los primeros presentan conversiones de metano bastante mayores que los segundos. Posiblemente esto se deba a que al pre-tratar con helio se pudieran estar formando carburos de níquel los cuales son bastantes activos y presentan una mayor estabilidad que el níquel metálico, el cual se forma cuando se hace el pre-tratamiento con hidrógeno a más de 500°C ⁽³¹⁾.

En el estudio de Sh. Shaikhutdinov y colaboradores ⁽³²⁾, se utilizaron catalizadores de níquel soportados en nonofibras de carbono, y se encontró que a una temperatura de aproximadamente 350°C y en atmósfera inerte, los átomos de C del soporte pueden interactuar con el nitrato de níquel durante su descomposición; y que esta interacción ocurre vía disolución de estos átomos en la fase NiO.

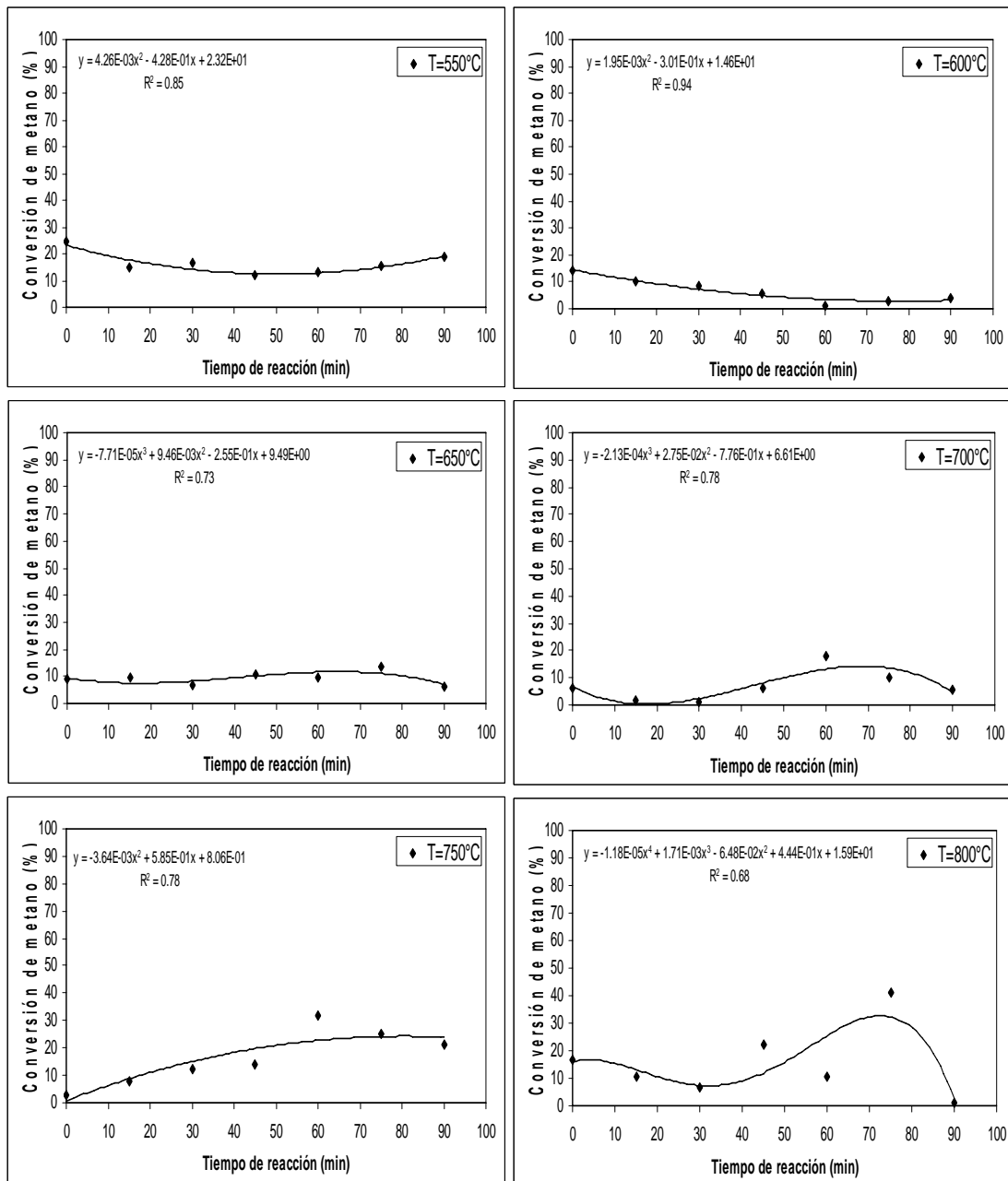


Figura N°23. Efecto de la temperatura de reacción y de pre-tratamiento sobre la actividad catalítica de 100mg catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M bajo flujo de hidrógeno.

Adicionalmente, V. Kroll y colaboradores ⁽³³⁾ estudiaron la reformación seca con catalizadores de Ni/SiO₂. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de 700°C y con una masa de catalizador de 26mg. Ellos observaron, mediante la técnica de XPS, la presencia de carburos de níquel (Ni₃C) luego de iniciada la reacción, y proponen que el carburo de níquel constituye la verdadera fase activa para la reformación de metano con dióxido de carbono.

Por lo discutido anteriormente, se propone que la formación de carburos de níquel podría seguir una de las siguientes vías, en donde el CO sería originado por la descomposición del CO₂ (Ec. 14):



V.1.2 Efecto de la velocidad espacial

Luego de analizar la influencia de la temperatura de reacción y la naturaleza del gas pre-tratante, se tomaron como mejores sistemas: el pre-tratado con hidrógeno a 750°C y los pre-tratados con helio a 650°C y 750°C, a los cuales se les realizó el estudio de velocidad espacial, a través de la variación de la masa. Los resultados obtenidos son mostrados a continuación.

En las Figuras N°24 (a) y (b), se observa que el catalizador cuya masa fue de 100mg es el único que presenta un perfil cinético ascendente, mientras que los otros dos se desactivan muy rápidamente. Esto pudiese estar ocurriendo debido a que al aumentar la masa disminuye la velocidad espacial, aumentando así el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador, y propiciando una mayor formación de coque mediante la descomposición de metano (Ec. 7). Esta hipótesis se puede comprobar al observar que al inicio de la reacción, cuando la interacción

metano-carbón es baja, la conversión es mayor para los catalizadores que tienen una menor velocidad espacial.

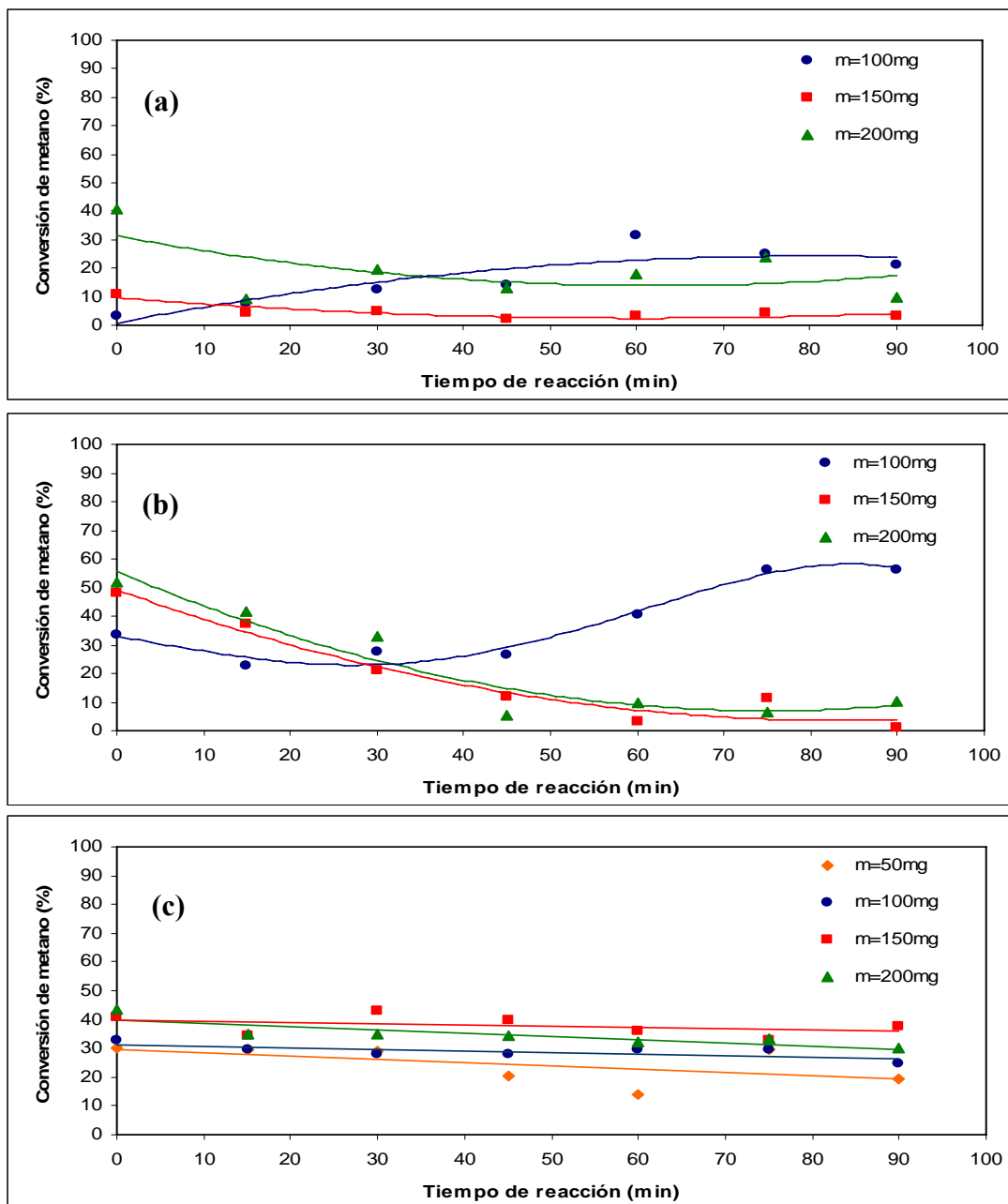


Figura N°24. Efecto de la velocidad espacial, a través del cambio de masa, para el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M. (a) A 750°C con H₂. (b) A 750°C con He. (c) A 650°C con He.

J. Xu y G. Froment ⁽³⁴⁾ estudiaron la reformación de metano con vapor de agua utilizando catalizadores Ni/MgAl₂O₄, y encontraron que la conversión es proporcional a la masa de catalizador e inversamente proporcional a la velocidad espacial, lo cual se asemeja a lo encontrado (a 750°C) al inicio de nuestra reacción pero no al final. Esto se puede explicar al observar que el soporte utilizado por Xu y colaboradores no es carbón.

En cuanto a la Figura N°24 (c), se aprecia que los cuatro sistemas presentan gran estabilidad, lo cual se puede deber a que al descender la temperatura de reacción en 100°C, la descomposición de metano deja de ser tan influyente, y además que a 650°C se tiene tanto control cinético como termodinámico; pero no se puede determinar a ciencia cierta cual es la masa óptima de catalizador. Es por eso que se presenta la Figura N°25, en la cual se podrá observar cual es la mejor masa de catalizador para 650°C.

En dicha figura se aprecia claramente que para el inicio de la reacción (0 minutos) la conversión máxima se encuentra en 200mg, aunque está a la par de la de 150mg; pero en el intermedio (45 minutos) y al final de la reacción (90 minutos), se aprecia de forma clara que el máximo de conversión es cuando se utilizan 150mg de catalizador. Por lo discutido anteriormente, la masa óptima a una temperatura de 650°C y con helio como gas pre-tratante se encuentra en 150mg.

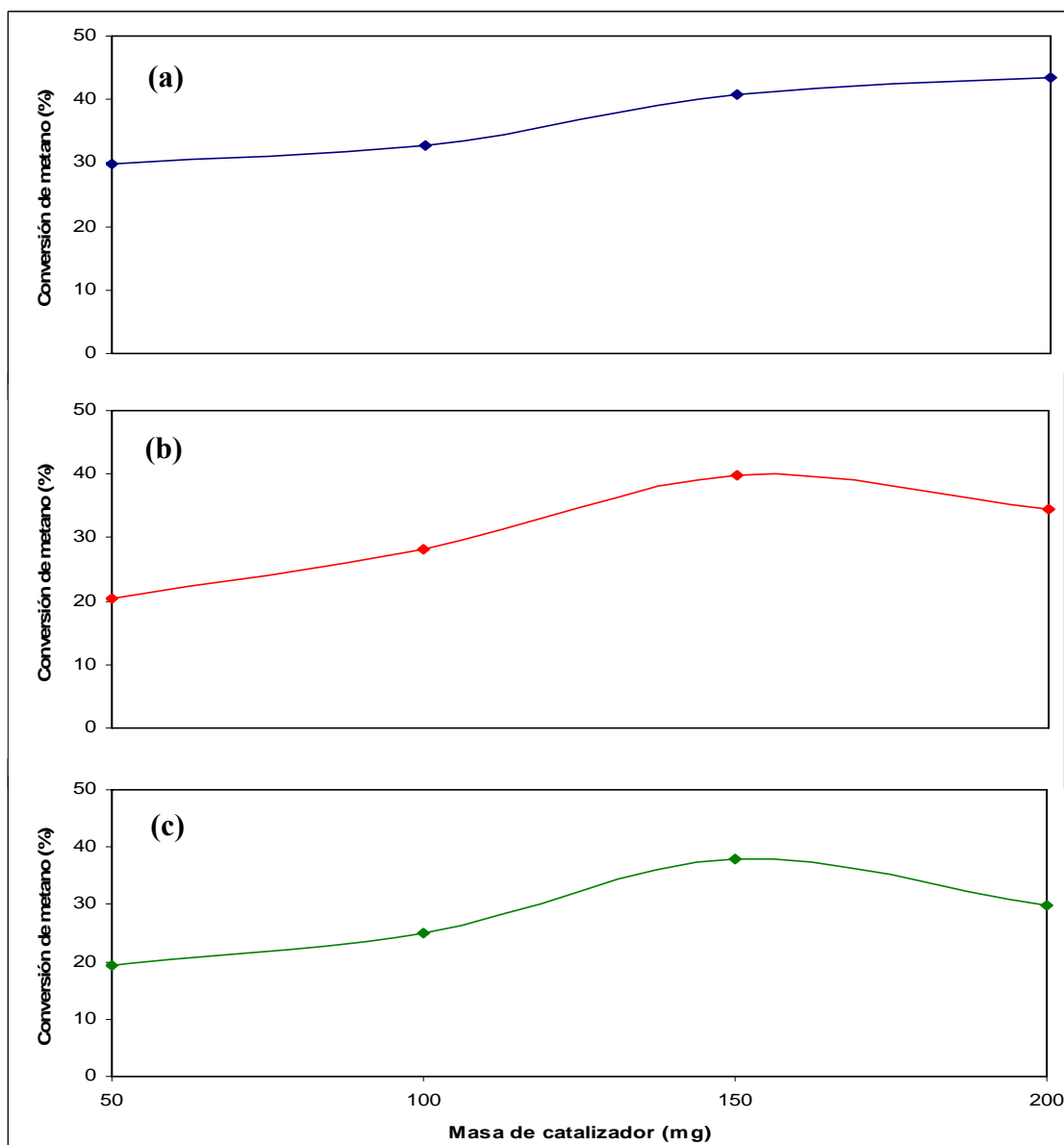


Figura N°25. Comparación de la masa de catalizador a una temperatura de 650°C con helio como gas pre-tratante para: (a) Inicio de la reacción (0min). (b) Intermedio de la reacción (45min). (c) Final de la reacción (90min).

Con el fin de elegir las condiciones óptimas, se presenta a continuación la Figura N°26 con los mejores sistemas para cada caso.

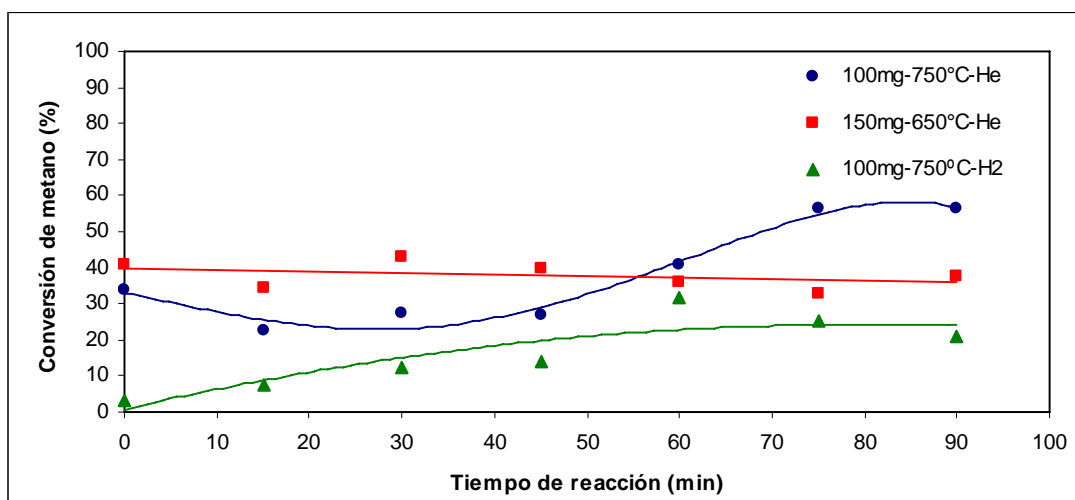


Figura N°26. Comparación entre los mejores sistemas en la reformación seca de metano para el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M.

En la Figura N°26 se observa que, en cuanto a la actividad catalítica, el peor sistema es el pre-tratado con hidrógeno, ya que a pesar de presentar un perfil cinético ascendente, tiende a estabilizarse en un valor menor al 30%. Otro aspecto que desacredita a este sistema es el hecho de que no es conveniente reducir con hidrógeno, ya que es lo que se desea producir, y además pudiera provocar daños en el soporte carbonáceo. Por todo lo expuesto anteriormente, queda descartado el sistema cuyo gas pre-tratante es H₂.

Ahora bien, al analizar los dos sistemas restantes, se aprecia que al final de la reacción el sistema cuya temperatura fue 750°C presenta mayor actividad, sin embargo, su perfil cinético oscilante hace que se haya escogido el catalizador pre-tratado a 650°C, ya que presenta gran estabilidad y una conversión más que aceptable. Adicionalmente, el hecho de trabajar a menor temperatura hace que los costos energéticos sean menores, lo cual le da un valor agregado al catalizador de 650°C.

Por todo lo discutido anteriormente, se elige como mejor sistema catalítico el pre-tratado con helio a una temperatura de 650°C, y con una masa de 150mg del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M, al cual se le realizó un estudio del efecto del promotor y del soporte catalítico.

V.1.3 Efecto del promotor y del soporte

En la última parte de este estudio se valoró la influencia que tiene tanto el soporte como el promotor utilizado, en la actividad catalítica de la reformación de metano con dióxido de carbono a las condiciones óptimas de reacción.

A) Efecto del promotor

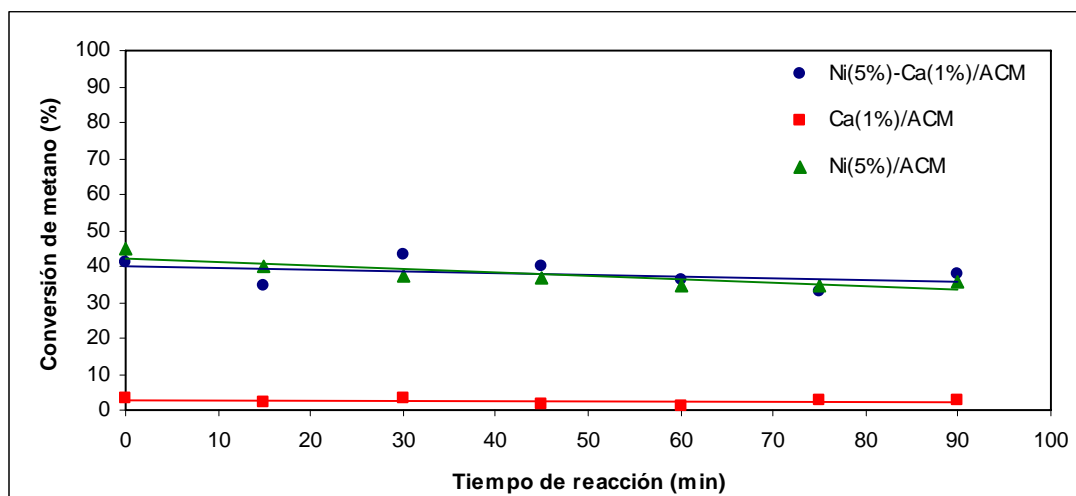


Figura N°27. Efecto del promotor sobre la actividad catalítica de 150mg de catalizador bajo flujo de helio a una temperatura de 650°C.

En la Figura N°27 se observa claramente que, de acuerdo a lo esperado, el promotor catalítico (calcio) por sí solo presenta muy baja actividad (menor al 5%). Por otra parte, en cuanto al catalizador simple y al mixto, no se aprecia una diferencia significativa con respecto a la actividad y estabilidad. Es por esto que se decidió

hacerles un estudio durante un mayor tiempo de reacción, para así comprobar si el promotor tiene alguna influencia en el catalizador, el cual se presenta a continuación.

En la Figura N°28 se aprecia que el catalizador mixto presenta gran estabilidad durante las 5 horas en estudio, mientras que el simple se va desactivando a medida que transcurre la reacción. Esto concuerda con lo encontrado por Z. Zhang y X. Verykios ⁽²⁴⁾, los cuales concluyeron que la adición de calcio como promotor mejora la estabilidad del catalizador. Cabe mencionar, que el calcio entra en la categoría de los promotores estructurales, los cuales precisamente mejoran la estabilidad del catalizador retardando la deposición del coque, consecuencia de su alta basicidad Lewis.

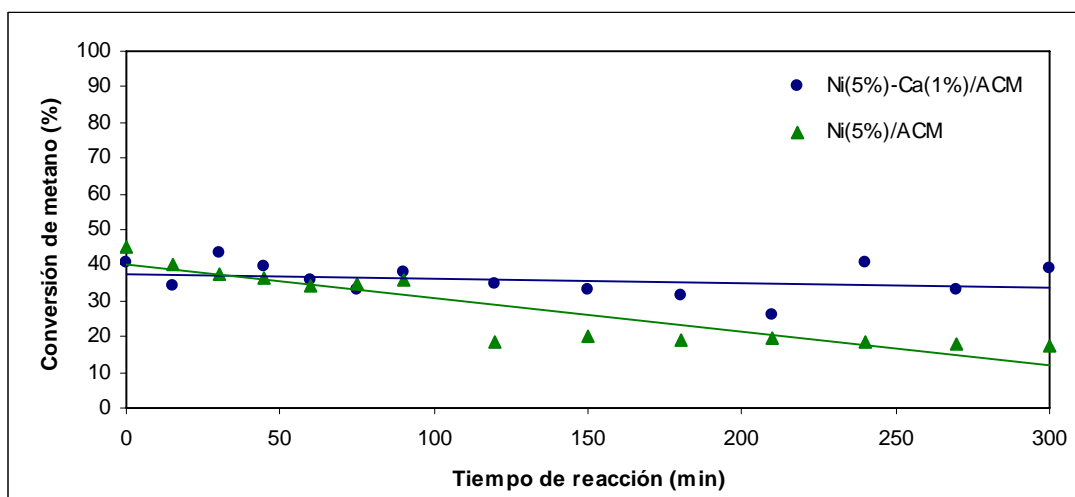


Figura N°28. Estudio del promotor sobre la actividad catalítica de 150mg de catalizador bajo flujo de helio a 650°C durante largos tiempos de reacción.

B) Efecto del soporte

En la Figura N°29 se puede observar, que el catalizador soportado en carbón activado presenta una actividad cuatro veces mayor que los soportados en γ -Al₂O₃, sin importar si fueron calcinados o no. También se observa que los tres sistemas son bastante estables, debido a que en esta temperatura de reacción se tiene control

cinético y termodinámico, y que además, al calcinar el catalizador soportado en alúmina la actividad mejora considerablemente, debido a que durante este proceso se descompone la sal de níquel a óxido.

M. Bradford y M. Vannice ⁽³⁵⁾, estudiaron el efecto del soporte en cuanto a la actividad, con catalizadores de níquel. Las pruebas se llevaron a cabo a una presión de 14,3psi y una temperatura entre 400 y 550°C. Ellos encontraron que la actividad catalítica tenía el siguiente comportamiento: Ni/TiO₂ > Ni/AC > Ni/SiO₂ > Ni/MgO. Por otra parte, S. Yokota y colaboradores ⁽³⁶⁾, también estudiaron el efecto del soporte sobre la actividad catalítica pero utilizando rodio como fase activa. Los tests se llevaron a cabo a presión atmosférica y una temperatura entre 500 y 700°C, obteniendo la siguiente tendencia: Rh/TiO₂ > Rh/SiO₂ = Rh/MgO > Rh/γ-Al₂O₃. Ahora bien, en ninguno de los dos estudios se compara directamente el carbón activado con la alúmina, pero si se observan estos dos estudios globalmente, se puede apreciar que siguen la misma tendencia en cuanto a los soportes; por lo tanto se podría especular diciendo que el catalizador cuyo soporte es carbón activado, es mucho más activo que el soportado en alúmina; lo cual concuerda con lo encontrado en el presente Trabajo Especial de Grado.

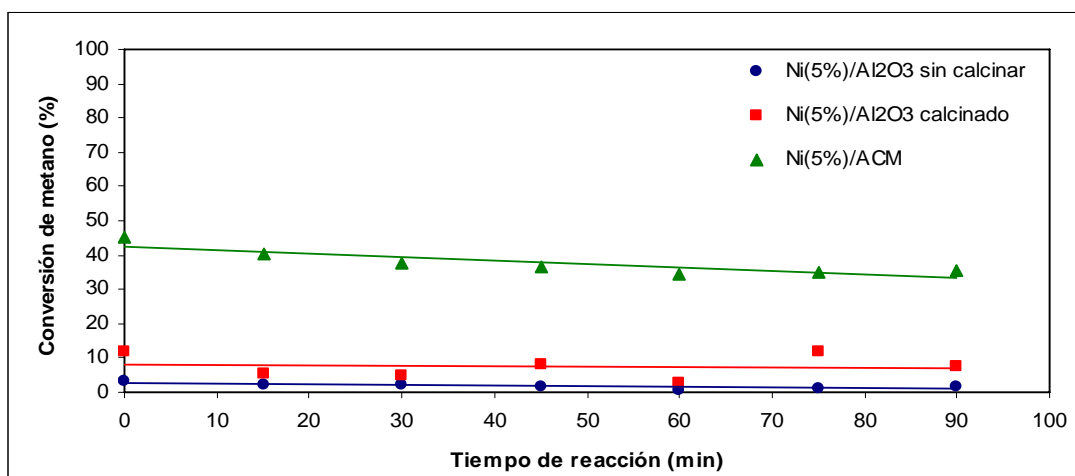


Figura N°29. Efecto del soporte sobre la actividad catalítica de 150mg de catalizador Ni(5%)/AC_M bajo flujo de helio a una temperatura de 650°C.

V.1.4 Efecto de las reacciones colaterales sobre el soporte catalítico

Para poder comprobar el efecto que tiene la reacción reversa de Boudouard (Ec. 6) y la descomposición de metano (Ec. 7) sobre el soporte catalítico a la temperatura óptima de reacción, se decidieron hacer cinco experimentos similares a los llevados a cabo hasta ahora, pero en vez de introducir carbón activado Merck en polvo se utilizaron monolitos de carbón activado obtenidos a partir de la madera Apamate. Esto se hizo con el fin de poder realizar un estudio más preciso de la pérdida de peso luego de llevada a cabo la reacción. Los resultados obtenidos para cada caso son presentados a continuación.

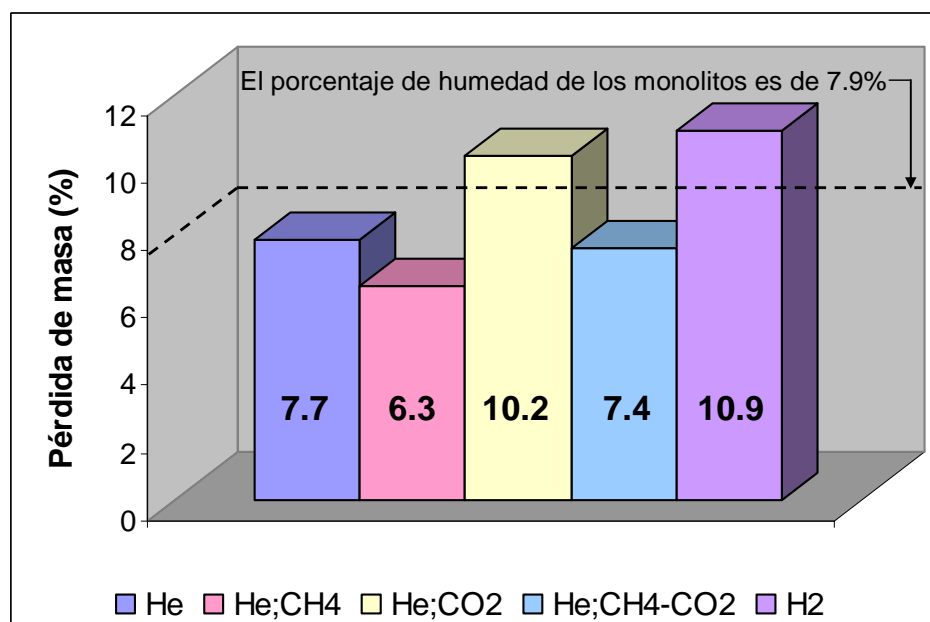


Figura N°30. Efecto de las reacciones colaterales sobre el soporte catalítico (monolitos de carbón) a 650°C.

En la Figura N°30 se pueden observar las pérdidas de peso como función del tipo de pre-tratamiento y de los gases de reacción. Cuando sólo se pre-trata con helio, se aprecia que el monolito únicamente pierde su humedad, como era de esperarse, ya que el helio es un gas inerte. Ahora bien, cuando se utiliza He seguido de CH₄, el

carbón gana un 1.6% en peso, debido a la descomposición de metano (Ec. 7); al contrario de lo que ocurre cuando se utilizan He seguido de CO₂, los cuales hacen que se pierda un 2.3% adicional a la humedad, como consecuencia de la reacción reversa de Boudouard (Ec. 6). Es interesante analizar ahora el caso en que se utiliza la mezcla de metano y dióxido de carbono, en donde se observa que el carbón prácticamente sólo pierde la humedad, indicando así que la pequeña cantidad de coque producido por la descomposición de metano es consumido por la reacción reversa de Boudouard, explicando de esta manera la gran estabilidad de la reacción a 650°C. Por último, cuando se pre-trata con H₂ se pierde un 3.0% adicional a la humedad, debido a la hidro-gasificación del metano.

De manera general se puede afirmar que a 650°C, ni la reacción reversa de Boudouard ni la descomposición de metano tienen un efecto importante en el soporte catalítico (carbón activado), y al pasar la mezcla de CH₄ y CO₂ estas dos reacciones se compensan, produciendo así un catalizador sumamente resistente a la coquificación. Adicionalmente, se puede decir que la conversión del metano se debe a la reformación con dióxido de carbono, y no a la descomposición del mismo.

V.2 Caracterización

En esta sección se muestran tres tipos de caracterización: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, propiedades texturales (área superficial y porosimetría) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Cabe destacar que la caracterización se llevó a cabo sobre las muestras estudiadas en las condiciones óptimas de reacción, las cuales son: pre-tratamiento con helio a una temperatura de 650°C y con una masa del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M de 150mg.

V.2.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En esta sección se presentan los espectros infrarrojos de las sales, del soporte catalítico y por último del catalizador base. Cabe destacar que las sales, menos la de calcio (ya que se descomponía), fueron secadas por 2 horas en la estufa y posteriormente se descompusieron a 650°C por 1 hora en una mufla de cerámica bajo aire estático. No se pudo realizar la descomposición en el reactor, debido a que los nitratos se fundirían y luego recrystalizarían en el lecho del reactor, dañándolo en consecuencia

A) Nitrato de níquel hexahidratado.

En la Figura N°31 (a), se pueden observar cuatro bandas bien definidas a números de onda 3390, 1634, 1383 y 835cm⁻¹. La primera se le atribuye a la humedad intrínseca de la sal, es decir a las 6 moléculas de agua que posee el nitrato de níquel en su estructura, y que no se evaporan secándolo a 120°C por 2 horas. Las vibraciones de 1634 y 835cm⁻¹ son asignadas por W. Lo y colaboradores ⁽³⁷⁾ a estructuras esqueléticas del nitrato, correspondientes al enlace N-O. Por último, la banda en 1383cm⁻¹ generalmente es asignada a la humedad del KBr.

Ahora bien, al descomponer térmicamente el nitrato (Figura N°31 (b)), las cuatro bandas mencionadas anteriormente prácticamente desaparecen por completo, lo cual es lógico, ya que al descomponer la sal en óxido (Ec. 24), las vibraciones correspondientes al enlace N-O del nitrato deben desaparecer, mientras que la humedad intrínseca del nitrato es liberada en forma de vapor de agua. Por otro lado, la desaparición de la banda de 1383cm⁻¹, hace pensar que existe otra banda proveniente del nitrato que se encuentra solapada con ésta, así como lo reportan S. Ho y colaboradores ⁽³⁸⁾, quienes le asignan estas vibraciones al anión NO₃⁻ del nitrato. Con todo lo discutido anteriormente, se puede pensar que el nitrato se descompuso

completamente en óxido con el tratamiento aplicado. Por último, y con el fin de comprobar esta hipótesis, se observa que aparece una nueva banda en 440cm^{-1} y un pequeño hombro en 502cm^{-1} , los cuales son atribuidos por V. Biju y M. Abdul Khadar ⁽³⁹⁾ al enlace Ni-O correspondiente al óxido de níquel.

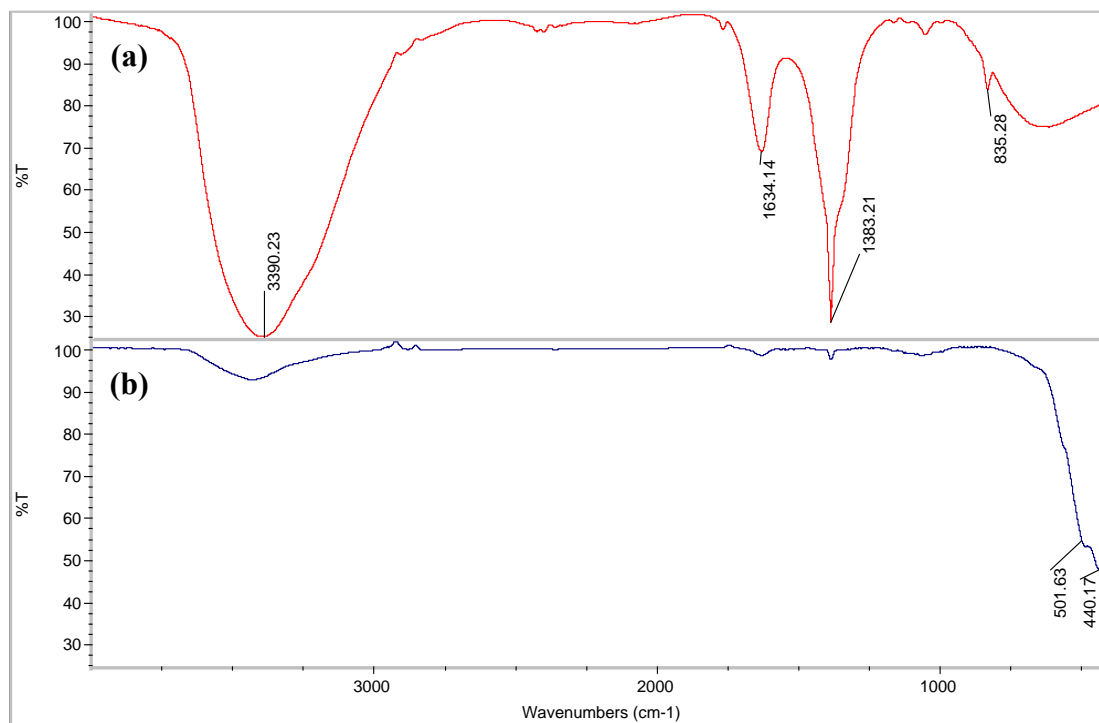


Figura N°31. Espectro infrarrojo del nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). (a) Secado por 2 horas. (b) Descompuesto térmicamente.

B) Nitrato de calcio tetrahidratado

En la Figura N°32 (a) se observa que, al igual que para el nitrato de níquel, para el caso de la sal sin secar, aparecen cuatro bandas bien definidas a números de onda 3440 , 1635 , 1384 y 824cm^{-1} . La primera corresponde al enlace O-H atribuido a la humedad intrínseca de la sal, mientras que las vibraciones de 1635 y 824cm^{-1} corresponden al enlace N-O característico del nitrato ⁽³⁷⁾. Por último, la banda que aparece a un número de onda de 1384cm^{-1} corresponde al KBr utilizado como patrón.

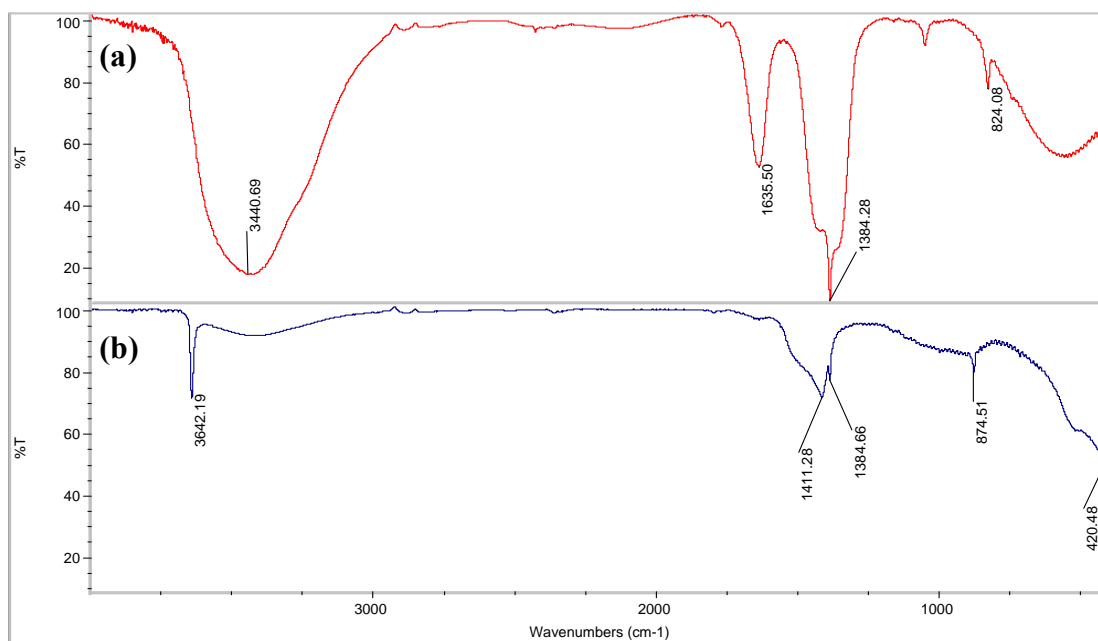


Figura N°32. Espectro infrarrojo del nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). (a) Sin secar. (b) Descompuesto térmicamente.

En la Figura N°32 (b) se aprecia que la banda de humedad disminuye considerablemente, mientras que las vibraciones correspondientes al enlace N-O sí desaparecen, es decir, se rompen los enlaces característicos del nitrato, lo cual indica que se descompuso por completo. En cuanto a la banda de KBr, se observa que disminuye en gran medida, lo que hace pensar que allí se encuentre solapada otra banda correspondiente al nitrato, como proponen S. Ho y colaboradores ⁽³⁸⁾.

Adicionalmente se observa la aparición de tres nuevas bandas a números de onda 1411, 874 y 420cm^{-1} . Ésta última corresponde al óxido de calcio, como lo reporta J. Niemantsverdriet ⁽⁴⁰⁾, quien propone que el enlace metal oxígeno aparece entre 200 y 450cm^{-1} ; mientras que las otras dos bandas podrían corresponder a la formación de carbonato de calcio durante la descomposición del nitrato, como se observó en trabajos previos ⁽¹⁾. Esta hipótesis se corrobora observando el trabajo de M. Taylor y colaboradores ⁽⁴¹⁾, quienes afirman que las bandas correspondientes al carbonato aparecen a números de onda entre 1350 y 1550cm^{-1} y a 875cm^{-1} .

C) Mezcla de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de calcio tetrahidratado

En la Figura N°33 se presentan los espectros infrarrojos de la mezcla de las sales, seca y descompuesta térmicamente. Cabe destacar que esta mezcla se realizó de la siguiente forma: primero se pesó una cuarta parte de la masa de sal necesaria para preparar los 10g de catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M, es decir 0.5122g de nitrato de níquel y 0.1119g de nitrato de calcio. Luego se diluyeron las sales en 10ml de agua destilada, y se calentó a 80°C (bajo agitación constante) hasta que se formara una pasta homogénea. Por último se introdujo en la estufa por 2 horas a 120°C para eliminar el excedente de agua. El sólido resultante presentó una coloración verde clara y forma granular.

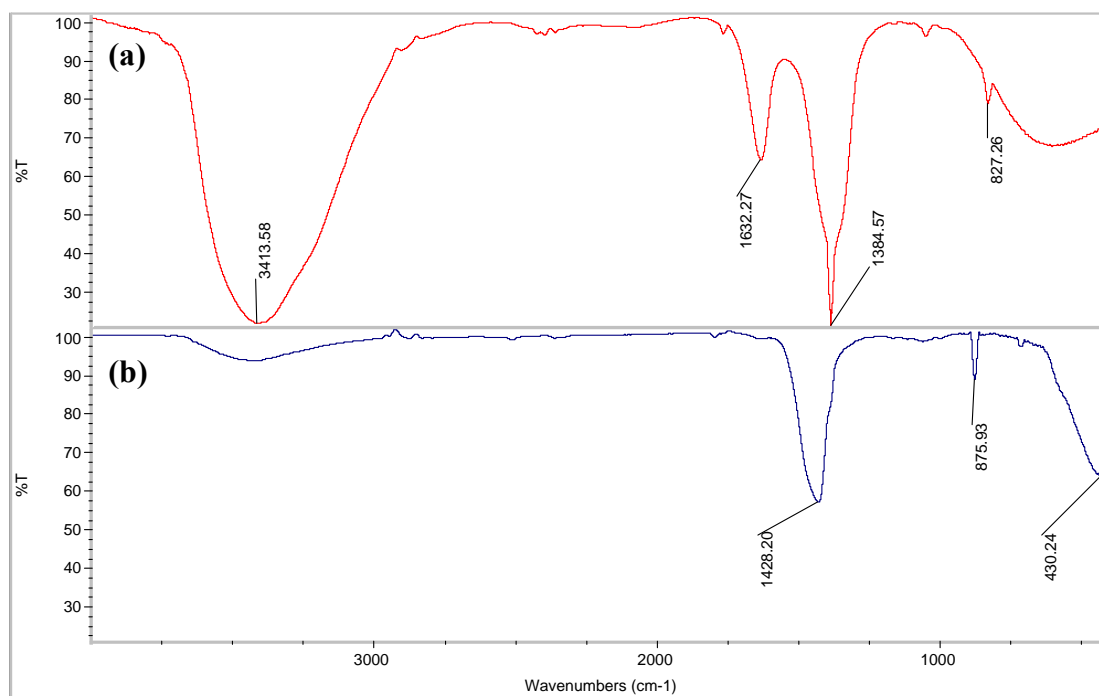


Figura N°33. Espectro infrarrojo de la mezcla de nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de calcio tetrahidratado. (a) Secado por 2 horas. (b) Descompuesto térmicamente.

En la Figura N°33 (a) se aprecia una gran similitud con lo observado para cada sal por separado, ya que aparecen cuatro bandas a números de onda 3413, 1632, 1384 y 827cm^{-1} . Como ya se mencionó anteriormente, la primera corresponde a la humedad intrínseca de las sales, mientras que las vibraciones de 1632 y 827cm^{-1} son atribuidas al enlace N-O del nitrato ⁽³⁷⁾, mientras que la banda restante es característica del NO_3^- del nitrato ⁽³⁸⁾.

Para el caso de las mezcla descompuesta (Figura N°33 (b)), se observa que tanto la humedad de las sales, como los enlaces característicos del nitrato, desaparecen, lo que hace pensar que los nitratos se descompusieron por completo en óxidos ⁽⁴⁰⁾ y en carbonato de calcio ⁽⁴¹⁾, como ya se explicó anteriormente.

E) Carbón activado Merck

Como se puede observar en la Figura N°34, aparece una banda en un número de onda de 3423cm^{-1} , la cual es característica de vibraciones OH de los grupos básicos (fenoles, lactonas, entre otros) y otra a los 3146cm^{-1} , la cual se debe a la hidratación de la muestra. Adicionalmente, aparecen dos bandas a 2914 y 2852cm^{-1} ; las cuales son atribuidas por E. Fuente y colaboradores ⁽⁴²⁾ a las vibraciones C-H de los grupos básicos (cetonas, quinonas, éteres cíclicos). Estos autores también asignan las bandas entre 1400 y 1900cm^{-1} , a vibraciones del tipo carbonil y vibraciones de anillos de carbón mediante el sistema poliaromático; y las bandas entre 1000 y 1400cm^{-1} a los movimientos H-C=C, C-O-H y C-O-C ($\sim 1100\text{cm}^{-1}$). Se puede concluir que el carbón activado Merck posee en su mayoría, grupos básicos en su superficie.

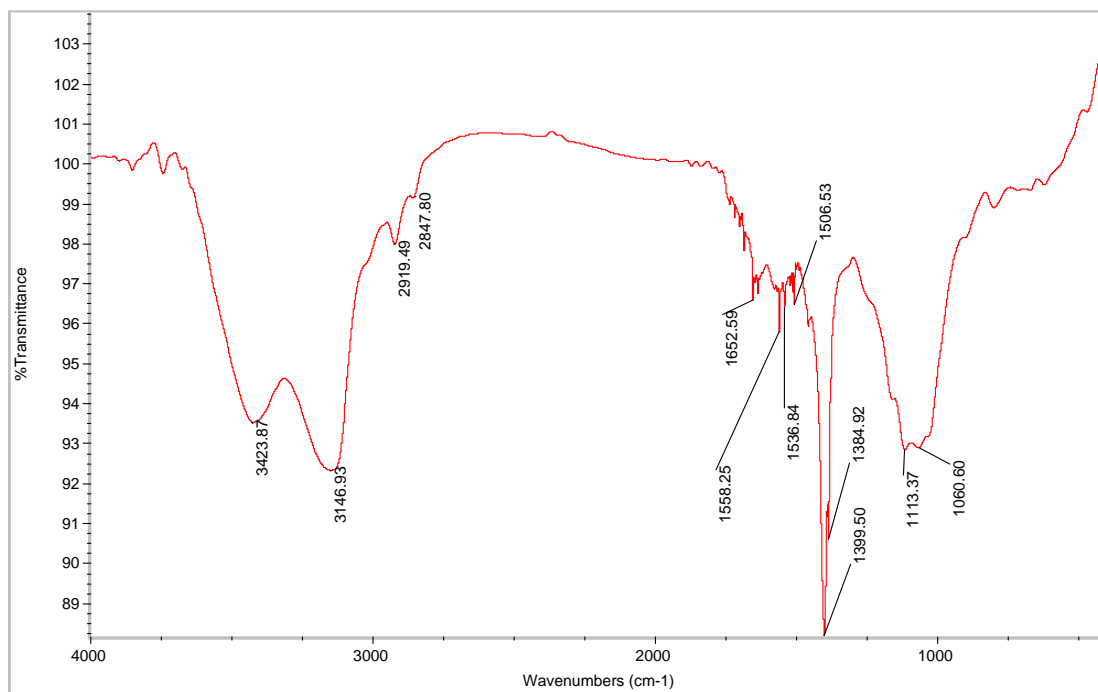


Figura N°34. Espectro infrarrojo del carbón activado Merck.

E) Comparación entre el soporte catalítico, el catalizador virgen y el catalizador pre-tratado

Al comparar las Figuras N°35 (a) y (b), se puede apreciar que la banda correspondiente a la humedad (3146cm^{-1}) desapareció; esto se puede deber a que el carbón activado se encontraba guardado en un lugar donde pudo absorber gran cantidad de humedad, mientras que el catalizador se encontraba guardado en un desecador. Adicionalmente, se observa la aparición de la banda correspondiente a los nitratos con un número de onda de 1384cm^{-1} . Cabe destacar, que la banda correspondiente a los éteres cíclicos ($\sim 1100\text{cm}^{-1}$) se mantuvo constante.

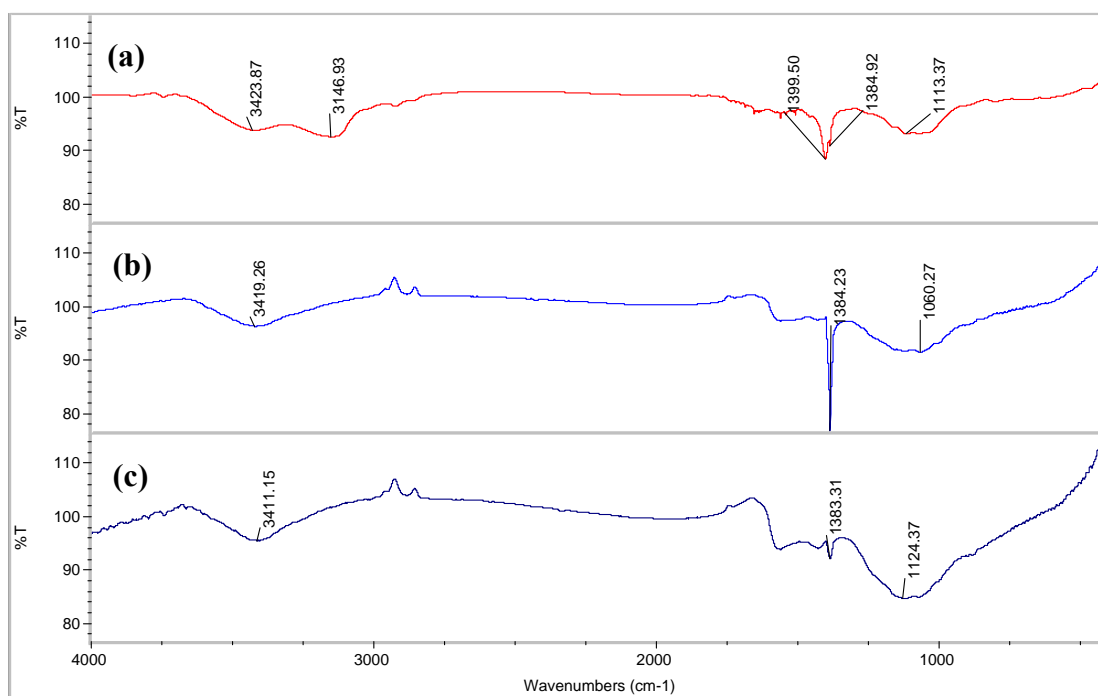


Figura N°35. Espectro infrarrojo. (a) Carbón activado Merck. (b) Catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M virgen. (c) Catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M pre-tratado.

Por otra parte, al comparar el catalizador virgen con el catalizador pre-tratado con helio a 650°C por 1 hora; se observa que la banda característica del nitrato desaparece completamente, aunque queda una pequeña banda que corresponde al KBr. Adicionalmente se aprecia un gran incremento en la vibración de los éteres cíclicos; el cual podría deberse a que al someter al carbón activado a altas temperaturas (650°C), el soporte sufre cambios estructurales, propiciando así la formación de los mismos.

F) Evolución del catalizador durante la reacción

En la Figura N°36, se observa como el catalizador no sufre cambios significativos durante el tiempo de reacción estudiado. Esto hace pensar que el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M es sumamente estable. Sin embargo, en la presente región del infrarrojo (400-4000cm⁻¹) no se puede apreciar la formación de carburos metálicos, dado que estos aparecen en números de onda menores a 400cm⁻¹.

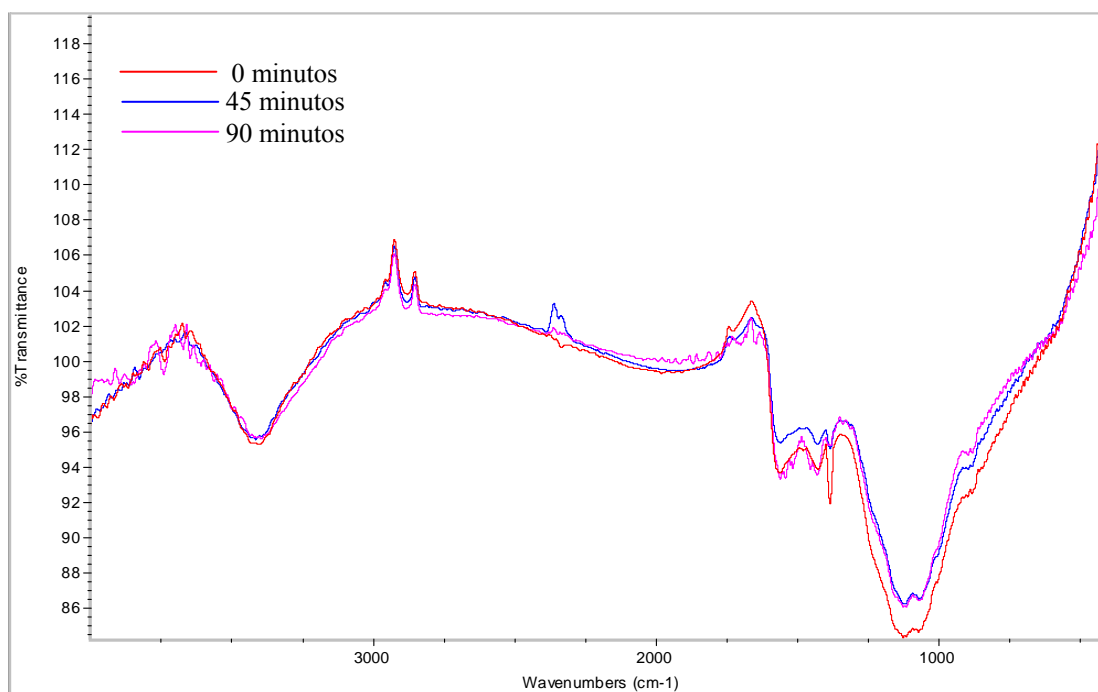


Figura N°36. Espectro infrarrojo del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M durante el tiempo de reacción estudiado.

En cuanto a las bandas que se observan, éstas ya fueron discutidas en la sección anterior, ya que se habló del catalizador pre-tratado y no aparece ninguna nueva banda al transcurrir la reacción.

V.2.2 Área Superficial y Porosimetría

Esta técnica se utilizó para caracterizar el blanco (carbón activado Merck) y el catalizador mixto durante las diferentes etapas del proceso (catalizador virgen, pre-tratado y a los 0, 45 y 90 min de iniciada la reacción), para así poder seguir los cambios sufridos por el catalizador durante la misma. La información sobre las propiedades texturales de los sólidos, es obtenida a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas (77K), las cuales permiten calcular el área superficial y el volumen de poros. Dichas isotermas se encuentran reportadas en el Apéndice E.

En la Tabla N°10 se observa claramente que cuando se le impregna níquel y calcio al carbón activado, éste pierde un 42% de área superficial. Esto se podría deber al hecho de que las sales se depositan en los poros del carbón, reduciendo de esta manera el área del mismo. Ahora bien, al comparar el catalizador virgen con el pre-tratado (tiempo de reacción de 0min) se observa una disminución mayor al 50% en el área superficial, la cual se pudiera deber a que al descomponer las sales se podrían estar formando aglomerados de óxidos, los cuales de alguna manera taponan los poros del catalizador.

Tabla N°10. Áreas superficiales calculadas por el método Langmuir.

	Área superficial total (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Área superficial externa (m ² /g)
AC _M	907.1190	778.0167	129.1023
Catalizador Virgen	528.6169	461.6076	67.0093
Catalizador “0min”	231.3952	199.5172	31.8780
Catalizador “45min”	1268.8936	1153.6844	115.2092
Catalizador “90min”	2405.3009	2219.1236	186.1773

Por otra parte, al analizar lo que le sucede al catalizador en el transcurso de la reacción, se aprecia un gran aumento en el área superficial, lo cual pudiese estar ocurriendo debido a que se está depositando coque vía descomposición de metano (Ec. 7), pero ese coque podría ser en forma de tamiz molecular o fibras de carbono, las cuales contribuyen al área superficial del catalizador. Esto podría explicar el hecho de que el catalizador mixto mantenga su actividad por 5 horas, aunque sería lógico pensar que si el área superficial aumenta con el transcurrir del tiempo, llegará un momento en que la fase activa estará tan diluida en el soporte, que el catalizador presentaría una disminución de actividad.

Por último, al analizar globalmente el área de microporos con respecto al área superficial total, se puede afirmar que los cinco sólidos son microporosos, ya que presentan un porcentaje de microporos mayor al 85%.

Al analizar la Tabla N°11 en cuanto al volumen de poros, se observa que al impregnar los nitratos de níquel y calcio, éste disminuye en un 36%, como consecuencia de que las sales se introducen en los poros durante la preparación del catalizador. Ahora bien, al comparar el catalizador virgen con el pre-tratado se aprecia una disminución de un 60% en el volumen de poro, la cual puede ser consecuencia de la formación de aglomerados de óxidos, como ya fue discutido anteriormente. Por otro lado, al analizar lo que le sucede al catalizador durante el transcurso de la reacción, se observa un aumento sostenido en el volumen de poro, lo cual podría deberse a la formación de un tamiz molecular o de fibras de carbono, que contribuirían con una alta área de microporos como se muestra en la Tabla N°10.

Ahora bien, al analizar los diámetros de poros, se observa que al impregnar los nitratos en el soporte, éstos aumentan como consecuencia de la introducción de las partículas de níquel y calcio en los poros. Por otra parte, al transcurrir la reacción

se aprecia una disminución importante en el diámetro de poros, y esto va de la mano con el aumento del área superficial y del volumen de poros.

Tabla N°11. Volúmenes y diámetros de poro de las muestras seleccionadas.

	Volumen total de poros (cm ³ /g) ^a	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Volumen de meso y macroporos (cm ³ /g) ^b	Diámetro promedio de poros (Å)	Diámetro promedio de meso y macroporos (Å) ^b
AC _M	0.515444	0.267528	0.331295	22.7288	50.3642
Catalizador Virgen	0.330819	0.168607	0.210725	25.0328	67.0063
Catalizador “0min”	0.127793	0.068159	0.081131	22.0908	49.1177
Catalizador “45min”	0.641511	0.426094	0.381382	20.2227	44.1597
Catalizador “90min”	1.197623	0.841104	0.673559	19.9164	43.7886

^a Para diámetros de poro menores a 1489.0816Å a P/P₀ de 0.98683317.

^b Para diámetros de poro entre 17Å y 3000Å.

V.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica de caracterización se le realizó al soporte catalítico (AC_M) y al catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M a las condiciones óptimas, en las diferentes etapas de la reacción, con el fin de determinar el contenido químico a nivel superficial de dichas muestras.

A) Espectros fotoelectrónicos de rayos X de los diferentes elementos (carbono, oxígeno, calcio y níquel) presentes en las muestras

En la Figura N°37, se observa que al impregnar níquel y calcio en el carbón activado, la intensidad del pico de carbono (284.6eV) disminuye de forma drástica. Puede ser que esto se deba a que las sales se ubican encima del carbón activado, por lo que tomando en cuenta que esta técnica es superficial, el equipo reporta una menor intensidad de pico. Ahora bien, al comparar el catalizador virgen con el catalizador en las diferentes etapas de la reacción, se aprecia que este pico se hace cada vez mayor. Este comportamiento podría deberse a la formación de nuevas especies, cuyos picos pueden encontrarse solapados con el de carbono grafitico, tales como carburos de níquel o filamentos de carbono, como se explicará más adelante.

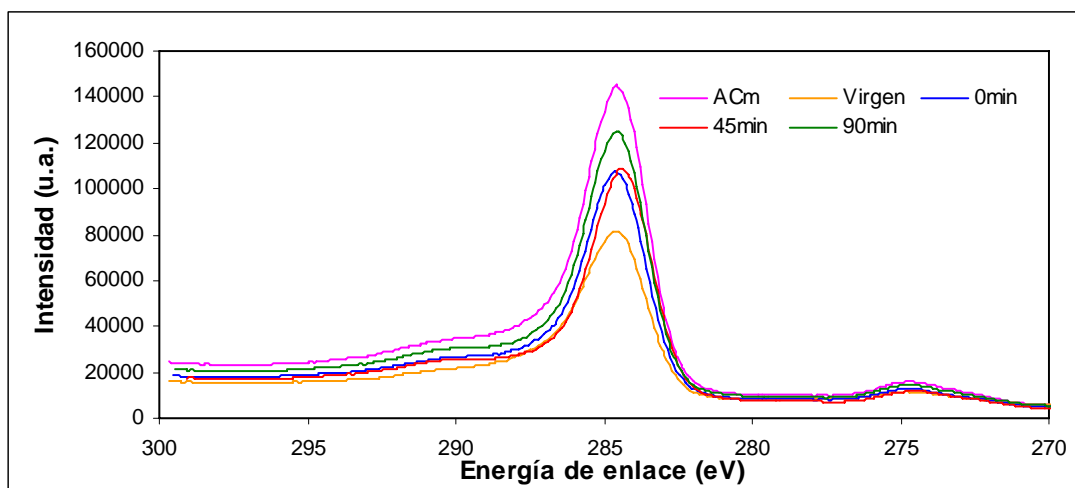


Figura N°37. Espectro de XPS del orbital atómico 1s del carbono (C1s) de las diferentes muestras.

En la Figura N°38 se observa un pico único a energía de enlace de 532eV el cual corresponde a iones hidroxilos ⁽⁴³⁾ provenientes de los fenoles del carbón activado. Además, se puede apreciar la gran estabilidad de estos grupos, ya que no existen grandes cambios en las diferentes etapas del proceso.

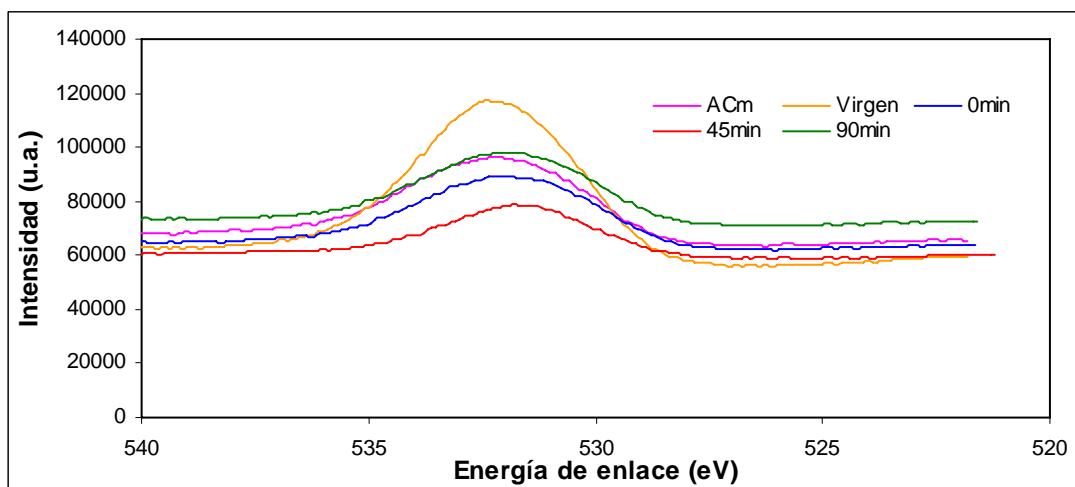


Figura N°38. Espectro de XPS del orbital atómico 1s del oxígeno (O1s) de las diferentes muestras.

En la Figura N°39 se puede observar el espectro característico del óxido de níquel, en el cual destacan los picos a 873 y 855eV correspondientes al spin 1/2 y 3/2 respectivamente. Ahora bien, al comparar el catalizador virgen con el pre-tratado se aprecia una disminución importante en la intensidad de los picos, por lo que se presume que hay una segregación o migración de las partículas de níquel hacia adentro de los poros. Además, se puede ver que aumenta la intensidad de los picos del catalizador a medida que transcurre la reacción; lo cual podría deberse a la formación de filamentos de carbono, en los cuales el metal se encuentra en la punta del filamento, como lo reportó R. Baker⁽⁴⁴⁾.

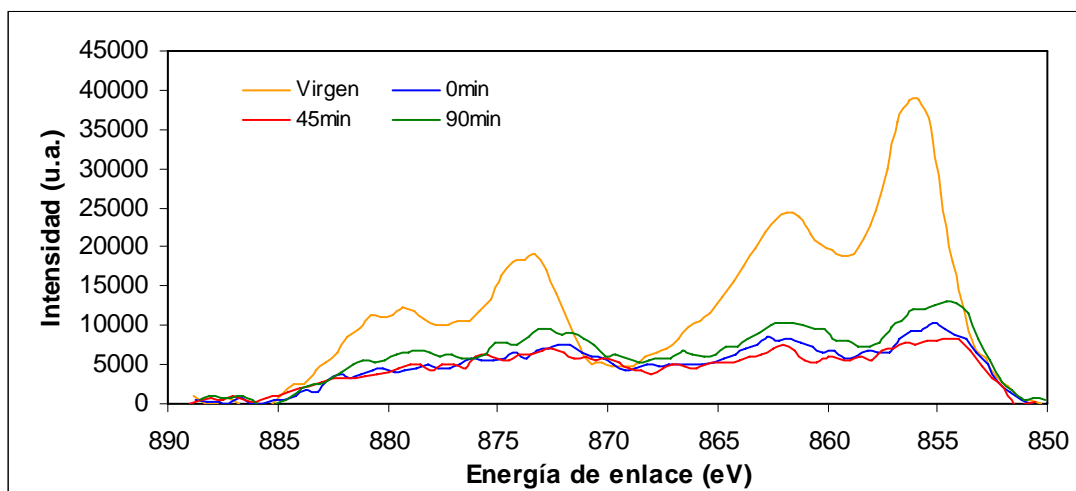


Figura N°39. Espectro de XPS del orbital atómico 2p del níquel (Ni2p) de las diferentes muestras.

En la Figura N°40, se puede observar que el espectro característico del carbonato de calcio es bastante estable y que además la intensidad del pico de calcio se va haciendo mayor a medida que transcurre la reacción, lo cual, como se explicó anteriormente, puede ser consecuencia de la formación de filamentos de carbono.

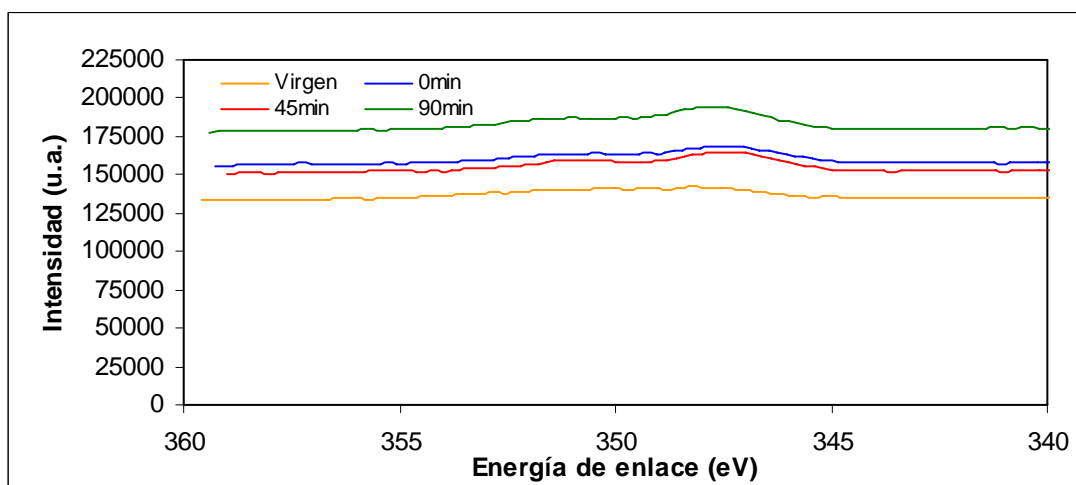


Figura N°40. Espectro de XPS del orbital atómico 2p del calcio (Ca2p) de las diferentes muestras.

B) Deconvoluciones de los espectros fotoelectrónicos de rayos X del orbital atómico 1s del carbón (C1s)

Con la finalidad de comprobar la presencia de carburos de níquel y filamentos de carbono, se decidió hacerles las deconvoluciones (ajustes de curvas) a los espectros de carbono del catalizador en todas las etapas de la reacción.

En la Figura N°41, se presentan las deconvoluciones del soporte catalítico y del catalizador virgen. En ellas se pueden apreciar cuatro picos bien definidos a energías de enlace en los siguientes intervalos: 284.15-284.55eV, 285.80-286.13eV y 287.05-287.20eV. El primer intervalo corresponde a carbono grafitico ⁽⁴³⁾, mientras que el segundo y el tercero corresponden al éter y al carbonilo ⁽⁴⁵⁾, respectivamente. Los dos primeros picos se deben a que el soporte utilizado es carbón activado tipo H, el cual presenta una organización topológica tipo grafitica, mientras que los dos últimos forman parte de la estructura básica del soporte, es decir, los grupos oxigenados superficiales presentes en el mismo.

Ahora bien, al analizar cuantitativamente los espectros, se observa que al impregnarle níquel y calcio al soporte catalítico se mantienen los cuatro picos, pero disminuye significativamente (~50%) la intensidad de los mismos. Esto está relacionado con el carácter superficial de la técnica empleada, ya que al impregnar las sales el equipo detecta menor cantidad de carbono.

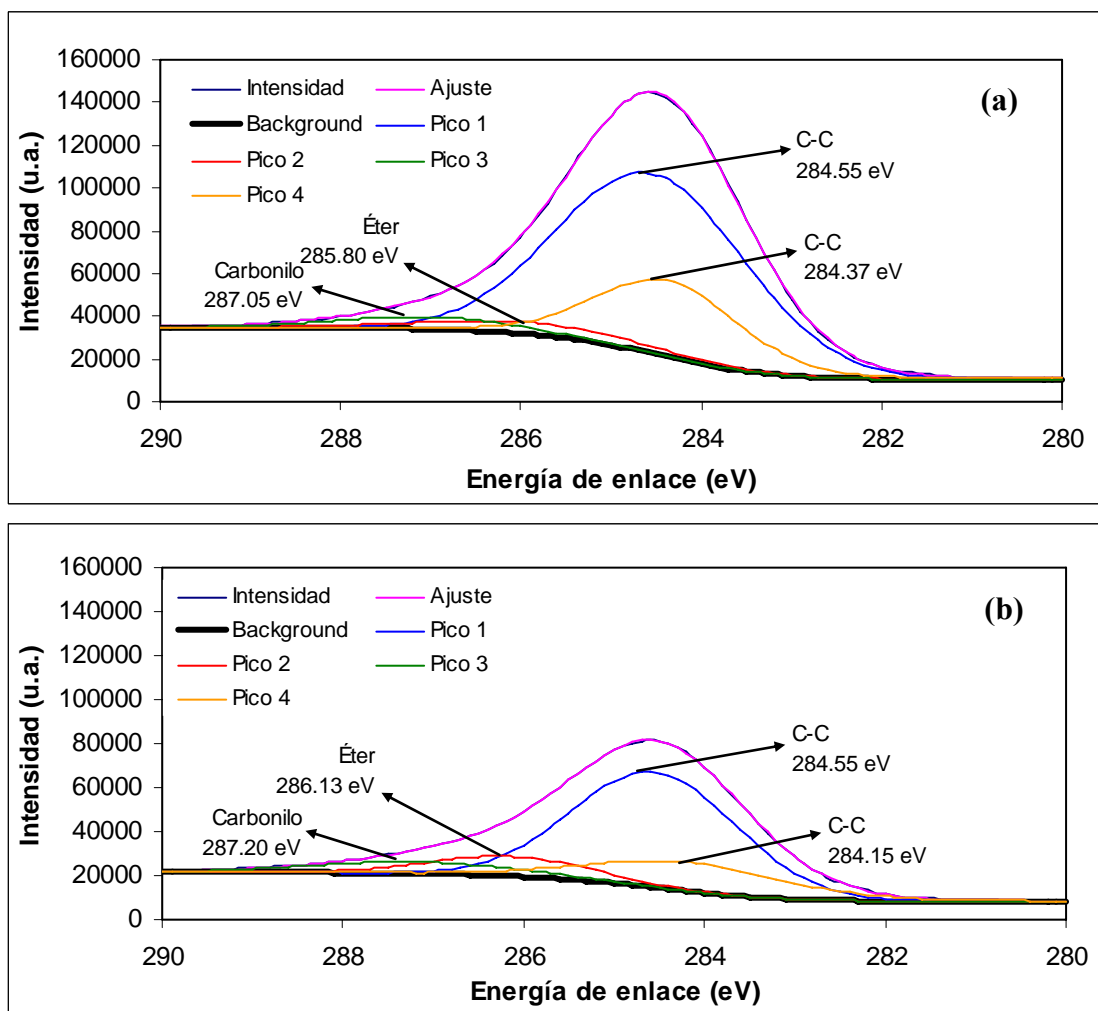


Figura N°41. Deconvolución del espectro de XPS del orbital atómico 1s del carbono (C1s). (a) Carbón activado Merck. (b) Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M virgen.

Por otra parte, en la Figura N°42 se presentan las deconvoluciones del espectro del catalizador en las diferentes etapas de la reacción (0, 45 y 90 minutos). Allí se observan cuatro picos a energías de enlace 282, 283, 284 y 286eV correspondientes a filamentos de carbono, carburos de níquel⁽³³⁾, carbono grafitico y éteres, respectivamente. Un hecho a destacar, es que la cantidad de carburo de níquel va aumentando con el transcurso de la reacción, lo cual es muy importante debido a que es la verdadera fase activa del catalizador en el presente estudio, y esto traería

como consecuencia que se mantenga la actividad durante largos períodos de tiempo, tal como se discutió en la sección V.1.3.

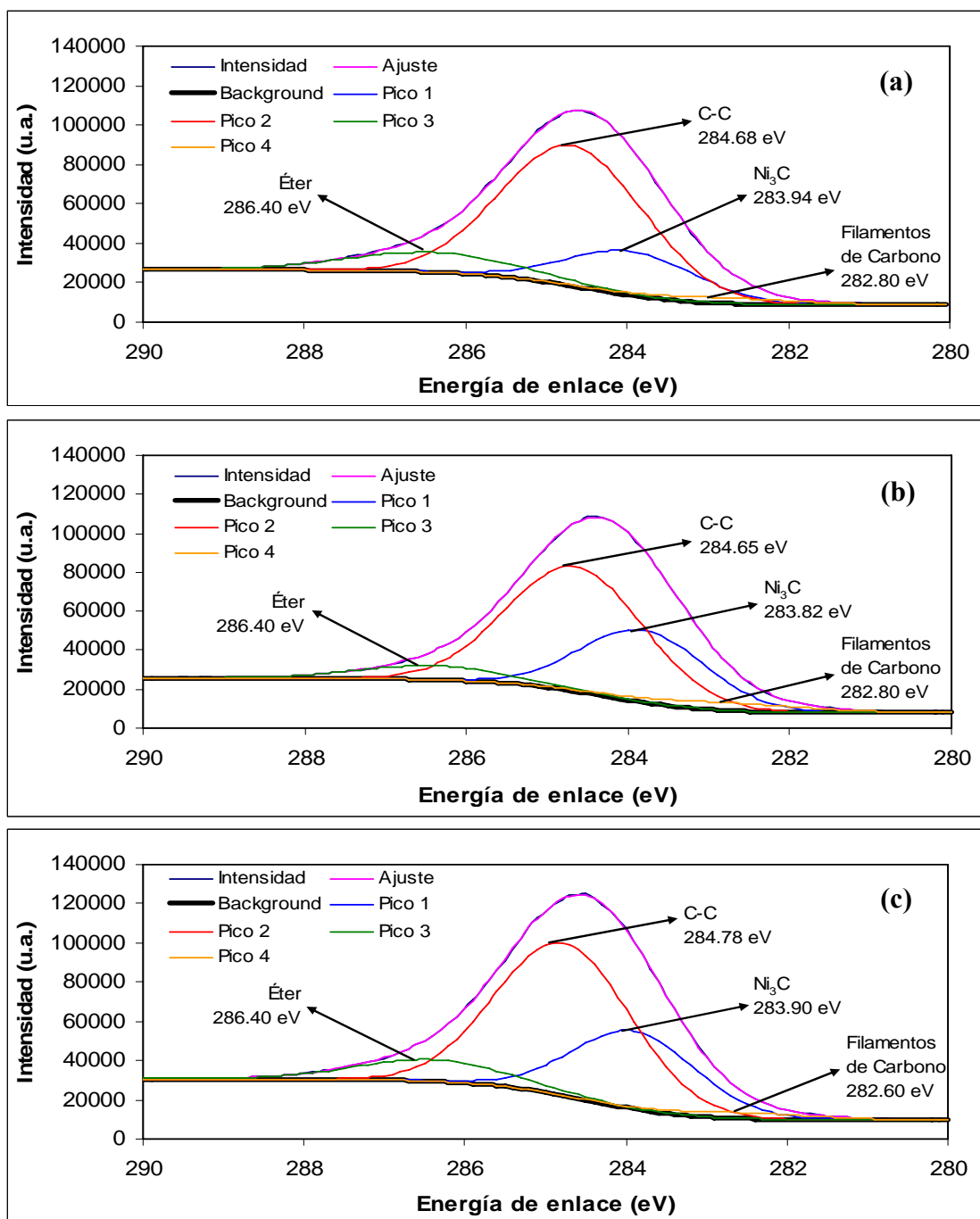


Figura N°42. Deconvolución del espectro de XPS del orbital atómico 1s del carbono (C1s). (a) 0 minutos. (b) 45 minutos. (c) 90 minutos.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se dan a conocer las conclusiones a los cuales se llegaron luego de analizar los resultados, y las respectivas recomendaciones para mejorar este trabajo.

VI.1 Conclusiones

VI.1.1 Pruebas catalíticas

- A) Influencia de la naturaleza del gas pre-tratante y de la temperatura de reacción
- ❖ Las pruebas catalíticas sugieren, en la mayoría de los casos, perfiles cinéticos oscilantes.
 - ❖ La conversión de metano no sigue ninguna tendencia definida con respecto a la temperatura.
 - ❖ Los catalizadores cuyo gas pre-tratante fue helio presentan mayores conversiones que los de hidrógeno.
 - ❖ Los mejores catalizadores para la reformación de metano con dióxido de carbono son los que fueron pre-tratados con helio a las temperaturas de 650°C y 750°C, y el que fue pre-tratado con hidrógeno a 750°C.
- B) Efecto de la velocidad espacial
- ❖ Para los catalizadores pre-tratados a 750°C, el aumento de la masa propicia una mayor formación de coque y por consiguiente la desactivación del catalizador.
 - ❖ La variación de masa en el catalizador pre-tratado a 650°C con helio, no afecta la estabilidad del mismo.
 - ❖ El mejor sistema catalítico para la reformación seca de metano, es el pre-tratado con helio a una temperatura de 650°C y con una masa de catalizador de 150mg.

- C) Efecto del promotor y del soporte
- ❖ La actividad del promotor catalítico es despreciable.
 - ❖ El catalizador mixto Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M presenta gran estabilidad durante cinco horas de reacción, mientras que el simple Ni(5%)/AC_M se desactiva a medida que transcurre la reacción.
 - ❖ El catalizador soportado en carbón activado presenta una actividad catalítica mucho mayor que los soportados en alúmina.
 - ❖ La estabilidad del catalizador simple es independiente del soporte.
- D) Efecto de las reacciones colaterales sobre el soporte catalítico
- ❖ A la temperatura de 650°C ni la reacción reversa de Boudouard ni la descomposición de metano afectan en gran medida al soporte catalítico (carbón activado).
 - ❖ Cuando se utiliza la mezcla CH₄-CO₂ como gases reactantes, la reacción reversa de Boudouard, aparentemente, consume el coque generado por la descomposición de metano.
 - ❖ La conversión de metano se debe a la reformación con dióxido de carbono, y no a la descomposición del mismo.

VI.1.2 Caracterización

- A) Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
- ❖ El nitrato de níquel se descompuso por completo en óxido.
 - ❖ El nitrato de calcio se descompuso en óxido y carbonato.
 - ❖ El carbón activado Merck, posee en su mayoría, grupos básicos en su superficie.
 - ❖ Al pre-tratar el catalizador, se incrementa la cantidad de éteres cíclicos en el carbón.

❖ El catalizador no sufre cambios significativos durante el tiempo de reacción estudiado.

B) Área Superficial y Porosimetría

❖ Cuando se impregna níquel y calcio al carbón activado, el área superficial disminuye un 42%.

❖ Al pre-tratar el catalizador el área superficial disminuye más del 50%.

❖ A medida que transcurre la reacción, el catalizador va ganando área.

❖ Tanto el soporte como el catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M muestran una estructura microporosa.

C) Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

❖ Durante el pre-tratamiento hay una segregación o migración de las partículas de níquel hacia el interior de los poros.

❖ Al pre-tratar el catalizador, se forman carburos de níquel y filamentos de carbono.

❖ A medida que transcurre la reacción, la cantidad de carburos de níquel es mayor, lo cual concuerda con la no desactivación del catalizador.

VI.2 Recomendaciones

❖ Verificar la selectividad de los productos con un espectrómetro de masas u otro sistema de cromatografía de gases (TCD).

❖ Utilizar una inyectora especial para gases o un sistema de by-pass para la introducción de la muestra al cromatógrafo de gases.

❖ Verificar la pérdida de masa con monolitos de carbón activado impregnados con níquel.

❖ Caracterizar las muestras por las técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

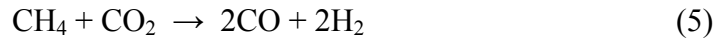
1. Díaz, K. y García, V. “Transformación Catalítica del Metano en presencia de Dióxido de Carbono sobre catalizadores de Níquel y Calcio soportados en Carbón Activado Merck”, Pasantía I.V.I.C., 2003.
2. Kirk-Othmer. “Enciclopedia de Tecnología Química”, Editorial Limusa, México, 1998.
3. Oil and Gas Journal, 102, 47 (2004).
4. Hampel, C. y Hawley, G. “Diccionario de Química”, Ediciones Grijalbo, Barcelona, 1986.
5. Ross, J. and Van Keulen, A. Catalysis Today, 30 (1996) 193 -199.
6. Hang Hu, Y. and Ruckenstein, E. Catalysis Reviews, 44 (2002) 423-453.
7. Prabhu, A. and Radhakrishnan, R. Applied Catalysis A: General, 183 (1999) 241-252.
8. Lemonidou, A. and Goula, M. Catalysis Today, 46 (1998) 175-183.
9. Wittcoff, H. “Productos Químicos Orgánicos Industriales”. Editorial Limusa, México, 2000, Volumen 1, 133-135.
10. Bradford, M. and Vannice, M. Catalysis Reviews – Science Engineering, 41, 1, (1999) 1-42.
11. Thomas, J. y Thomas, W. "Introduction to the Principles of Heterogenous Catalysis", Editorial Academic Press, London, 1967.
12. Blanco, J. y Linarte, R. “Catálisis, fundamentos y aplicaciones industriales”, Instituto mexicano de petróleo, México, 1974.
13. Fogler, H. “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”, Editorial Prentice Hall, México, 2001, 583.
14. Perry, R. y Green, D. “Manual del Ingeniero Químico”, Mc Graw Hill, 7º Edición, España, 2001, Volúmenes I y IV.
15. Smith, J. “Ingeniería de la cinética química”, Editorial Continental, México, 1969.

16. Perry, R. "Manual del Ingeniero Químico", Mc Graw Hill, 6° Edición, México, 1998, Tomo II, Capítulo 4.
17. Marsh, H. y Rodríguez - Reinoso, F. "Introduction to Carbon Technologies", Publicaciones de la Universidad de Alicante, España, 1997.
18. Treybal, R. "Operaciones de Transferencia de Masa". Mc Graw Hill, 2° Edición, México, 1996, 626-627.
19. Riviero, R. "Catálisis Heterogénea", Instituto Superior Técnico de Lisboa.
20. Sodesawa, T. and Dobashi, A. Reaction Kinetic Catalysis Letters, 12 (1), (1979) 107-111.
21. Gadalla, A. and Bower, B. Chemical Engineering Science, 43 (11), (1988) 3049-3062.
22. Tokunaga, O. and Ogasawara, S. Reaction Kinetic Catalysis Letters, 31 (1), (1989) 69-74.
23. Rostrup-Nielsen, J. and Hansen, J. Journal of Catalysis, 144, (1993) 38-49.
24. Zhang, Z. and Verykios, X. Catalysis Today, 21 (1994) 589-595.
25. Cheng, Z. and Wu, Q. Catalysis Today, 30 (1996) 147-155.
26. Sung Choi, J. and Moon, K. Catalysis Letter, 52 (1998) 43-47.
27. Asami, K. and Li, X. Catalysis Today, 84 (2003) 27-31.
28. Matos, J. and Brito, J. Actas "in extenso" XIX SICAT, México (2004) 1391-1396.
29. Skoog, D. y Holler, F. "Principios de Análisis Instrumental". Mc Graw Hill, 5° Edición, Madrid, 2001.
30. Lemonidou, A. and Vasalos, I. Applied Catalysis A: General, 228 (2002) 227-235.
31. Matos, J. and Brito, J. Applied Catalysis A: General, 152 (1997) 27-42.
32. Shaikhutdinov, Sh and Avdeeva, L. Catalysis Letters, 47 (1997) 35-42.
33. Kroll, V. and Delichure, P. Kinetics and Catalysis, 37 (1996) 698-705.
34. Xu, J. and Froment, G. AIChE Journal, 35 (1) (1989) 88-96.

35. Bradford, M. and Vannice, M. *Applied Catalysis A: General*, 142 (1996) 97-122.
36. Yokota, S. and Okumura, K. *Catalysis Letters*, 84 (1-2) (2002) 131-134.
37. Lo, W. and Shen, M. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 183 (1) (1997) 119-128.
38. Ho, S. and Chou, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2279-2284.
39. Biju, V. and Abdul Khadar, M. *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 121-134.
40. Niemantsverdriet, J. "Spectroscopy in Catalysis: an introduction". VCH, Weinheim, 1993, 198-202.
41. Taylor, M. and Parker, S. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (8) (2001) 1514-1517.
42. Fuente, E. and Menéndez, J. *Journal Physics Chemistry B*, 107 (2003) 6350-6359.
43. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
44. Baker, R. *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, 220 (2000) 151.
45. Polovina, M. and Babic, B. *Carbon*, 35 (8) (1997) 1047-1052.
46. Matos, J. and Laine, J. *Applied Catalysis A: General*, 241 (2003) 25-38.
47. <http://www.conseguridad.net/>

APÉNDICE A
CÁLCULOS TERMODINÁMICOS ⁽¹⁴⁾

A.1) Cálculos para la Reformación de Metano con Dióxido de Carbono



A.1.1) Entalpía de formación

Datos requeridos

$$\Delta H_{\text{CH}_4}^{298\text{K}} = -74.52\text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^{298\text{K}} = -393.51\text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_{\text{CO}}^{298\text{K}} = -110.53\text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2}^{298\text{K}} = 0.00\text{kJ} / \text{mol}$$

$$Cp_{\text{CH}_4}^T (\text{cal} / \text{mol} \cdot \text{K}) = 5.34 + 0.0115T$$

$$Cp_{\text{CO}_2}^T (\text{cal} / \text{mol} \cdot \text{K}) = 10.34 + 0.00274T - \frac{195500}{T^2}$$

$$Cp_{\text{CO}}^T (\text{cal} / \text{mol} \cdot \text{K}) = 6.60 + 0.00120T$$

$$Cp_{\text{H}_2}^T (\text{cal} / \text{mol} \cdot \text{K}) = 6.62 + 0.00081T$$

$$\Delta H_{\text{CH}_4}^{823\text{K}} = \Delta H_{\text{CH}_4}^{298\text{K}} + \int_{298\text{K}}^{823\text{K}} Cp_{\text{CH}_4}^T \cdot dT \quad (19)$$

$$\int_{298\text{K}}^{823\text{K}} (5.34 + 0.0115T) \cdot dT = 6187.52\text{cal} / \text{mol} \cdot \frac{0.004187\text{kJ}}{1\text{cal}} = 25.9\text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_{\text{CH}_4}^{823\text{K}} = -74.52\text{kJ} / \text{mol} + 25.9\text{kJ} / \text{mol} = -48.62\text{kJ} / \text{mol}$$

⇒ De igual forma se hace para el CO₂, CO y H₂, arrojando como resultados:

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^{823\text{K}} = -369.16\text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_{\text{CO}}^{823\text{K}} = -94.55\text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2}^{823\text{K}} = 15.55\text{kJ} / \text{mol}$$

⇒ Para calcular la entalpía de la reacción de Reformación con CO₂, tenemos:

$$\Delta H^{823\text{K}} = 2 \cdot \Delta H_{\text{H}_2}^{823\text{K}} + 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}}^{823\text{K}} - \Delta H_{\text{CH}_4}^{823\text{K}} - \Delta H_{\text{CO}_2}^{823\text{K}} \quad (20)$$

$$\Delta H^{823\text{K}} = 2 \cdot 15.55 + 2 \cdot (-94.55) - (-48.62) - (-369.16) = 259.78\text{kJ} / \text{mol}$$

A.1.2) Entropía de formación

Datos requeridos

$$\Delta S_{CH_4}^{298K} = 0.18627kJ / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{CO_2}^{298K} = 0.21368kJ / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{CO}^{298K} = 0.19756kJ / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{H_2}^{298K} = 0.13057kJ / mol \cdot K$$

$$Cp_{CH_4}^T (cal / mol \cdot K) = 5.34 + 0.0115T$$

$$Cp_{CO_2}^T (cal / mol \cdot K) = 10.34 + 0.00274T - \frac{195500}{T^2}$$

$$Cp_{CO}^T (cal / mol \cdot K) = 6.60 + 0.00120T$$

$$Cp_{H_2}^T (cal / mol \cdot K) = 6.62 + 0.00081T$$

$$\Delta S_{CH_4}^{823K} = \Delta S_{CH_4}^{298K} + \int_{298K}^{823K} \frac{Cp_{CH_4}^T}{T} \cdot dT \quad (21)$$

$$\int_{298K}^T \frac{Cp_{CH_4}^T}{T} \cdot dT = \int_{298K}^{823K} \left(\frac{5.34 + 0.0115T}{T} \right) \cdot dT = 11.46cal / mol \cdot K \cdot \frac{0.004187kJ}{1cal}$$

$$\int_{298K}^T \frac{Cp_{CH_4}^T}{T} \cdot dT = 0.048kJ / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{CH_4}^{823K} = 0.18627kJ / mol \cdot K + 0.048kJ / mol \cdot K = 0.23427kJ / mol \cdot K$$

⇒ De igual forma se hace para el CO₂, CO y H₂, arrojando como resultados:

$$\Delta S_{CO_2}^{823K} = 0.25967kJ / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{CO}^{823K} = 0.2283kJ / mol \cdot K$$

$$\Delta S_{H_2}^{823K} = 0.16047kJ / mol \cdot K$$

⇒ Para calcular la entropía de la reacción de Reformación con CO₂, tenemos:

$$\Delta S^{823K} = 2 \cdot \Delta S_{H_2}^{823K} + 2 \cdot \Delta S_{CO}^{823K} - \Delta S_{CH_4}^{823K} - \Delta S_{CO_2}^{823K} \quad (22)$$

$$\Delta S^{823K} = 2 \cdot 0.16047 + 2 \cdot (0.2283) - (0.23427) - (0.25967) = 0.2836kJ / mol \cdot K$$

A.1.3) Energía libre de Gibbs

Datos requeridos

$$\Delta H^{823K} = 259.78 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{823K} = 0.2836 \text{ kJ/mol} \cdot K$$

$$T = 823K$$

$$\Delta G^{823K} = \Delta H^{823K} - T \cdot \Delta S^{823K} \quad (23)$$

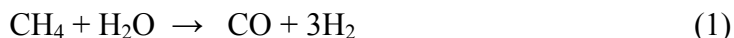
$$\Delta G^{823K} = 256.78 \text{ kJ/mol} - 823K \cdot 0.2836 \text{ kJ/mol} \cdot K = 26.377 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°10 con las propiedades termodinámicas para la reacción en cuestión, calculadas como se mostró anteriormente:

Tabla N°12. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reformación de Metano con Dióxido de Carbono.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (kJ/mol)
298	246.97	0.25631	170.59
300	247.05	0.25659	170.08
400	250.74	0.26726	143.84
500	253.73	0.27395	116.76
600	256.15	0.27838	89.12
700	258.07	0.28135	61.13
800	259.51	0.28328	32.89
823	259.78	0.28361	26.37
900	260.50	0.28444	4.50
1000	261.03	0.28501	-23.98
1100	261.11	0.28509	-52.49
1200	260.76	0.28479	-80.99
1300	259.97	0.28416	-109.44
1400	258.74	0.28325	-137.81
1500	257.08	0.28211	-166.08

A.2) Cálculos para la Reformación con Vapor de Agua



✓ Siguiendo lo pasos a), b) y c) de la sección A.1); se obtuvieron los siguientes resultados:

$$\Delta H^{823K} = 222.96 \text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta S^{823K} = 0.25151 \text{kJ} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

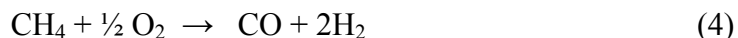
$$\Delta G^{823K} = 15.97 \text{kJ} / \text{mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°11 con las propiedades termodinámicas para la Reformación con Vapor de Agua, las cuales fueron calculadas como se mostró en la sección A.1):

Tabla N°13. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reformación con Vapor de Agua.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (kJ/mol)
298	205.80	0.21428	141.95
300	205.82	0.21457	141.45
400	209.93	0.22675	119.23
500	213.65	0.23544	95.93
600	216.97	0.24193	71.81
700	219.87	0.24690	47.04
800	222.67	0.25075	22.07
823	222.96	0.25151	15.97
900	224.39	0.25375	-3.99
1000	225.98	0.25609	-30.11
1100	227.11	0.25787	-56.55
1200	227.77	0.25922	-83.29
1300	227.95	0.26018	-110.28
1400	227.64	0.26083	-137.51
1500	234.48	0.26119	-157.31

A.3) Cálculos para la Oxidación Parcial



✓ Siguiendo el procedimiento del apartado A.1); se calcularon los siguientes valores:

$$\Delta H^{823K} = -23.24 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{823K} = 0.19655 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^{823K} = -185.00 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°12, con las propiedades termodinámicas para la Oxidación Parcial, las cuales fueron calculadas como se mostró en la sección A.1):

Tabla N°14. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Oxidación Parcial.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (kJ/mol)
298	-36.01	0.16991	-86.64
300	-35.94	0.17016	-86.98
400	-32.56	0.17991	-104.52
500	-29.69	0.18634	-122.86
600	-27.24	0.19080	-141.73
700	-25.21	0.19395	-160.97
800	-23.56	0.19615	-180.48
823	-23.24	0.19655	-185.00
900	-22.31	0.19764	-200.18
1000	-21.43	0.19857	-219.99
1100	-20.92	0.19905	-239.88
1200	-20.80	0.19916	-259.79
1300	-21.04	0.19897	-279.70
1400	-21.66	0.19851	-299.58
1500	-22.65	0.19783	-319.40

A.4) Cálculos para la Reacción Inversa de Desplazamiento Gas-Agua (RWGS)



✓ Siguiendo el procedimiento del apartado A.1); se calcularon los siguientes valores:

$$\Delta H^{823K} = 36.50 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{823K} = 0.03375 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^{823K} = 8.72 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°13, con las propiedades termodinámicas para la Oxidación Parcial, las cuales fueron calculadas como se mostró en la sección A.1):

Tabla N°15. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la RWGS.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (kJ/mol)
298	41.17	0.04203	28.64
300	41.16	0.04202	28.56
400	40.69	0.04070	24.41
500	39.91	0.03896	20.43
600	38.95	0.03721	16.62
700	37.89	0.03558	12.98
800	36.76	0.03407	9.50
823	36.50	0.03375	8.72
900	35.60	0.03271	6.16
1000	34.43	0.03147	2.96
1100	33.26	0.03036	-0.13
1200	32.11	0.02936	-3.12
1300	30.99	0.02846	-6.01
1400	29.92	0.02767	-8.82
1500	28.91	0.02697	-11.55

A.5) Cálculos para la Reacción de Desplazamiento Gas-Agua (WGS)



✓ Siguiendo el procedimiento del apartado A.1); se calcularon los siguientes valores:

$$\Delta H^{823K} = -36.50 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{823K} = -0.03375 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^{823K} = -8.72 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°14, con las propiedades termodinámicas para la Oxidación Parcial, las cuales fueron calculadas como se mostró en la sección A.1):

Tabla N°16. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la WGS.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (kJ/mol)
298	-41.17	-0.04203	-28.64
300	-41.16	-0.04202	-28.56
400	-40.69	-0.04070	-24.41
500	-39.91	-0.03896	-20.43
600	-38.95	-0.03721	-16.62
700	-37.89	-0.03558	-12.98
800	-36.76	-0.03407	-9.50
823	-36.50	-0.03375	-8.72
900	-35.60	-0.03271	-6.16
1000	-34.43	-0.03147	-2.96
1100	-33.26	-0.03036	0.13
1200	-32.11	-0.02936	3.12
1300	-30.99	-0.02846	6.01
1400	-29.92	-0.02767	8.82
1500	-28.91	-0.02697	11.55

A.6) Cálculos para la Reacción Inversa de Boudouard



✓ Siguiendo el procedimiento del apartado A.1); se calcularon los siguientes valores:

$$\Delta H^{823K} = 172.02 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{823K} = 0.17639 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^{823K} = 26.85 \text{ kJ/mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°12, con las propiedades termodinámicas para la Oxidación Parcial, las cuales fueron calculadas como se mostró en la sección A.1):

Tabla N°17. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Reacción Inversa de Boudouard.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (KkJ/mol)
298	172.45	0.17570	120.09
300	172.47	0.17578	119.74
400	173.21	0.17794	102.03
500	173.38	0.17835	84.21
600	173.22	0.17806	66.38
700	172.80	0.17742	48.61
800	172.19	0.17660	30.90
823	172.02	0.17639	26.85
900	171.39	0.17567	13.29
1000	170.44	0.17467	-4.23
1100	169.34	0.17362	-21.64
1200	168.09	0.17253	-38.95
1300	166.71	0.17143	-56.15
1400	165.19	0.17030	-73.23
1500	163.53	0.16916	-90.21

A.7) Cálculos para la Descomposición de Metano



✓ Siguiendo el procedimiento del apartado A.1); se calcularon los siguientes valores:

$$\Delta H^{823K} = 87.76 \text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta S^{823K} = 0.10722 \text{kJ} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta G^{823K} = -0.48 \text{kJ} / \text{mol}$$

A continuación se presenta la Tabla N°16, con las propiedades termodinámicas para la Oxidación Parcial, las cuales fueron calculadas como se mostró en la sección A.1):

Tabla N°18. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, como función de la temperatura, en la Descomposición de Metano.

T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)	ΔG (kJ/mol)
298	74.52	0.08061	50.50
300	74.58	0.08081	50.34
400	77.53	0.08931	41.81
500	80.35	0.09560	32.55
600	82.94	0.10033	22.74
700	85.27	0.10393	12.52
800	87.33	0.10668	1.98
823	87.76	0.10722	-0.48
900	89.10	0.10877	-8.79
1000	90.59	0.11034	-19.75
1100	91.77	0.11147	-30.85
1200	92.67	0.11225	-42.04
1300	93.26	0.11273	-53.29
1400	93.56	0.11295	-64.57
1500	93.55	0.11295	-75.87

APÉNDICE B

PROPIEDADES DEL SOPORTE, DE LOS

PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES, Y DE LOS

REACTANTES Y PRODUCTOS DE LA

TRANSFORMACIÓN DE METANO CON DIÓXIDO DE

CARBONO

B.1) Propiedades del Soporte

Tabla N°19. Características del carbón activado Merck ⁽⁴⁶⁾.

Área Superficial (m ² /g)	775
Cenizas (% w/w)	< 1
pH	Ligeramente básico
Área de Microporos (m ² /g)	649
Volumen Microporos (cm ³ /g)	0.36
Volumen de Poros Máximo (cm ³ /g)	0.62
Diámetro Promedio de Poros (Å)	8.4
Volumen en poros < 8,04 Å (cm ³ /g)	0.19
Total en poros < 634 Å (cm ³ /g)	0.46

B.2) Propiedades de los precursores de la fase activa y del promotor

Tabla N°20. Características fisicoquímicas de la fase activa y el promotor ⁽¹⁴⁾.

Nombre	Nitrato de níquel hexahidratado	Nitrato de calcio tetrahidratado
Fórmula	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Peso Molecular	290.80	236.16
Color y Forma Cristalina	Verde - Monoclínico	Incoloro - Monoclínico
Densidad relativa	2.05	1.82
Punto de fusión, °C	56.7	42.7
Punto de ebullición, °C	136.7	-
Solubilidad en agua fría	243.0 ^{0°}	266.0 ^{0°}
Solubilidad en agua caliente	∞ 56.7 ^{0°}	Muy soluble
Solubilidad en otros reactivos	Soluble en NH ₄ OH; insoluble en alcohol etílico del 95%	-

B.3) Propiedades de los Reactantes

Tabla N°21. Características del metano ⁽⁴⁷⁾.

Nombre	Metano
Formula Molecular	CH ₄
Peso Molecular	16.0
Estado Físico / Aspecto	Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro
Punto de Ebullición, °C	-161
Punto de Fusión, °C	-183
Solubilidad en Agua, ml/100ml a 20°C	3.3
Densidad relativa de vapor	0.6
Punto de inflamación	Gas inflamable
Peligros Físicos	El gas es más ligero que el aire
Peligros Químicos	-
Límites de Exposición	TLV: asfixiante simple
Vías de exposición	La sustancia se puede absorber por inhalación
Riesgo de Inhalación	Al producirse pérdidas en zonas confinadas este gas puede originar asfixia por disminución del contenido de oxígeno del aire
Efectos de Exposición de corta duración	El contacto con el líquido o gas comprimido, puede causar congelación
Efectos de Exposición prolongada o repetida	-

Tabla N°22. Características del dióxido de carbono ⁽⁴⁷⁾.

Nombre	Dióxido de carbono
Formula molecular	CO ₂
Peso molecular	44.0
Estado Físico / Aspecto	Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro
Punto de sublimación, °C	-79
Punto de fusión, °C	-56.6 a 5.2atm
Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C	88
Densidad relativa de vapor	1.5
Peligros físicos	El gas es más denso que el aire y puede acumularse en las zonas más bajas produciendo una deficiencia de oxígeno. Cuando los niveles de flujo son rápidos pueden generarse cargas electrostáticas las cuales pueden provocar una explosión en caso de presencia de una mezcla inflamable
Peligros químicos	La sustancia se descompone al calentarla intensamente por encima de 2000°C, produciendo humos tóxicos de monóxido de carbono. Reacciona violentamente con bases fuertes y metales alcalinos. Algunos polvos metálicos tales como Mg, Ti, Al, Cr y Mn pueden ignitar y explotar cuando se calientan en presencia de CO ₂
Límites de exposición	TLV (como TWA): 5000ppm, TLV (como STEL): 30000ppm
Vías de exposición	La sustancia se puede absorber por inhalación
Riesgo de inhalación	Al producirse pérdidas en zonas confinadas este líquido se evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire con grave riesgo de asfixia
Efectos de exposición de corta duración	La inhalación de altas concentraciones de este gas puede originar hiperventilación y pérdida del conocimiento
Efectos de exposición prolongada o repetida	La sustancia puede afectar al metabolismo

B.4) Propiedades de los Productos

Tabla N°23. Características del monóxido de carbono ⁽⁴⁷⁾.

Nombre	Monóxido de Carbono
Formula molecular	CO
Peso molecular	28.0
Estado físico / Aspecto	Gas comprimido, incoloro, inodoro e insípido
Punto de ebullición, °C	-191
Punto de fusión, °C	-205
Solubilidad en agua, ml/100 ml a 20°C	2.3
Densidad relativa de vapor	0.97
Punto de inflamación	Gas inflamable
Peligros físicos	El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas penetra fácilmente a través de los techos y paredes
Peligros químicos	En presencia de polvo metálico la sustancia forma carbonilos tóxicos e inflamables. Reacciona vigorosamente con oxígeno, acetileno, cloro, flúor, óxidos nitrosos
Límites de exposición	TLV (como TWA): 25ppm
Vías de exposición	La sustancia se puede absorber por inhalación
Riesgo de inhalación	Al producirse una pérdida de gas se alcanza muy rápidamente una concentración nociva de éste en el aire
Efectos de exposición de corta duración	La sustancia puede causar efectos en la sangre, sistema cardiovascular y sistema nervioso central. La exposición a altas concentraciones puede producir disminución de la conciencia y la muerte.
Efectos de exposición prolongada o repetida	La sustancia puede afectar al sistema nervioso y al sistema cardiovascular, dando lugar a alteraciones neurológicas y cardíacas

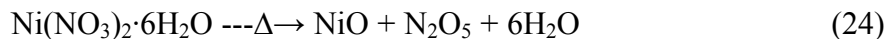
Tabla N°24. Características del hidrógeno ⁽⁴⁷⁾.

Nombre	Hidrógeno
Formula molecular	H ₂
Peso molecular	2.0
Estado físico / Aspecto	Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro
Punto de ebullición, °C	-253
Densidad relativa de vapor	0.07
Punto de inflamación	Gas inflamable
Peligros físicos	El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire
Peligros químicos	El calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con aire, oxígeno, cloro, flúor, oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones
Límites de exposición	-
Vías de exposición	La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por inhalación
Riesgo de inhalación	Al producirse pérdidas en zonas confinadas este líquido se evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire con grave riesgo de asfixia
Efectos de exposición de corta duración	El líquido puede producir congelación. La exposición podría causar mareo, voz estridulosa. La exposición puede producir asfixia
Efectos de exposición prolongada o repetida	-

APÉNDICE C
CÁLCULOS PREVIOS PARA LA PREPARACIÓN DE
LOS CATALIZADORES

C.1) Impregnación de níquel (5%) primero y luego calcio (1%), en 10g de AC_M

Debido a que necesitamos el porcentaje estipulado como fase activa, los cálculos fueron hechos para los óxidos (de níquel y de calcio). La transformación de nitrato a óxido se rige por la siguiente reacción:



Datos requeridos:

$$PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 290.826 \text{ g/mol}$$

$$PM_{NiO} = 74.71 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} = 236.164 \text{ g/mol}$$

$$PM_{CaO} = 56.08 \text{ g/mol}$$

C.1.1) Impregnación de níquel

$$\%i = \frac{m_i}{m_T} \cdot 100 \quad (26)$$

Donde:

$\%i$: porcentaje en peso del componente “i”.

m_i : masa del compuesto “i” (g).

m_T : masa total de catalizador (g).

$$m_j = m_i \cdot \frac{PM_j}{PM_i} \quad (27)$$

Donde:

m_j : masa del compuesto “j” (g).

PM_i : peso molecular del compuesto “i” (g/mol).

PM_j : peso molecular del compuesto “j” (g/mol).

$$\frac{m_{NiO}}{m_{NiO} + m_{AC(M)}} = 0.05 \Rightarrow m_{NiO} = 0.05m_{NiO} + 0.05m_{AC(M)} \Rightarrow m_{NiO} = \frac{0.05m_{AC(M)}}{0.95}$$

$$m_{NiO} = 0.5263g$$

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = m_{NiO} \cdot \frac{PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}}{PM_{NiO}} = 0.5263g \cdot \frac{290.826g/mol}{74.71g/mol} = 2.0487g$$

C.1.2) Impregnación de calcio

Utilizando las ecuaciones N°26 y N°27, respectivamente nos queda:

$$\frac{m_{CaO}}{m_{CaO} + m_{AC(M)} + m_{NiO}} = 0.01 \Rightarrow m_{CaO} = 0.01m_{CaO} + 0.01m_{AC(M)} + 0.01m_{NiO}$$

$$m_{CaO} = \frac{0.01m_{AC(M)} + 0.01m_{NiO}}{0.99} = 0.1063g$$

$$m_{Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O} = m_{CaO} \cdot \frac{PM_{Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O}}{PM_{CaO}} = 0.1063g \cdot \frac{236,15g/mol}{56.08g/mol} = 0.4477g$$

C.2) Cantidades de nitrato de níquel hexahidratado y de nitrato de calcio tetrahidratado para la preparación de los catalizadores.

Tabla N°25. Masa a impregnar de sal de níquel y sal de calcio.

Catalizador	Masa de nitrato de níquel (g)	Masa de nitrato de calcio (g)	Masa de soporte catalítico (g)
Ca(1%)/AC _M	-	0.4253	10
Ni(0.25%)/AC _M	0.0977	-	10
Ni(5%)/AC _M	2.0487	-	10
Ca(1%)-Ni(0.25)/AC _M	0.0985	0.4253	10
Ca(1%)-Ni(5%)/AC _M	2.0694	0.4253	10
Ni(0.25)-Ca(1%)/AC _M	0.0977	0.4266	10
Ni(5%)-Ca(1%)/AC _M	2.0487	0.4477	10
Ni(5%)/γ-Al ₂ O ₃	2.0487	-	10

APÉNDICE D
CÁLCULO DE LAS CONVERSIONES CATALÍTICAS
DE METANO

D.1) Cálculo de la conversión catalítica

La ecuación utilizada para el cálculo de la conversión de metano como función del tiempo es la siguiente:

$$X_{CH_4} = \frac{(A_i - A_t)}{A_i} \cdot 100 \quad (28)$$

Donde:

X_{CH_4} : conversión de metano (%).

A_i : área cromatográfica al pasar CH_4 - CO_2 con el reactor solo (blanco).

A_o : área cromatográfica a un tiempo “t”.

Cabe destacar que para el cálculo de la conversión de metano se empleó como blanco el área reportada para el paso de CH_4 y CO_2 con el reactor solo. Esto se debe a que la cantidad de moles que ingresan al sistema durante la reacción son los de la mezcla CH_4 - CO_2 , por lo que si se calculase la conversión con respecto a CH_4 solo, se estaría reportando una conversión ficticia.

APÉNDICE E
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

E.1) Isoterma de adsorción del carbón activado Merck

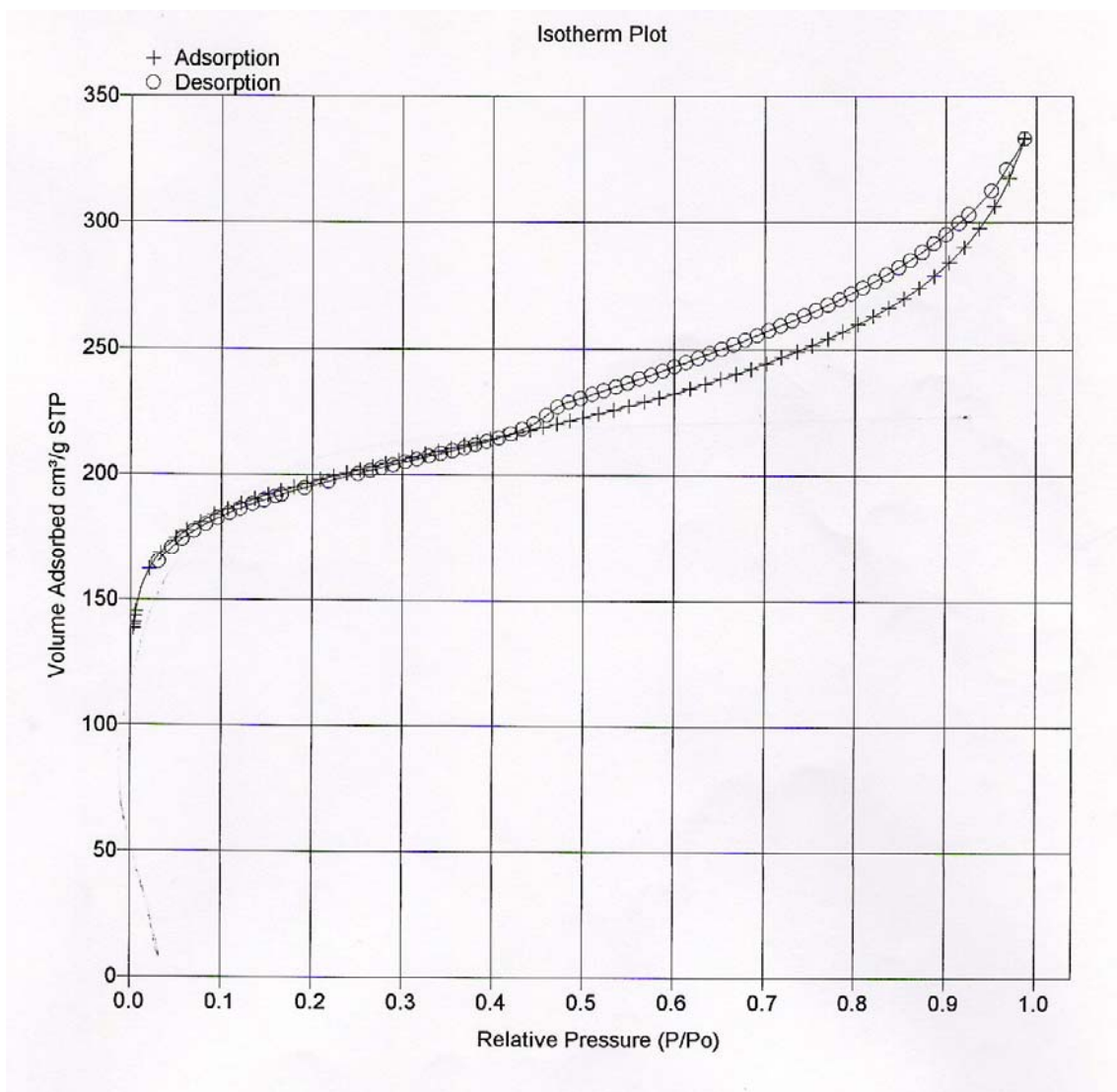


Figura N°43. Isoterma de adsorción del blanco (carbón activado Merck).

E.2) Isotherma de adsorción del catalizador virgen

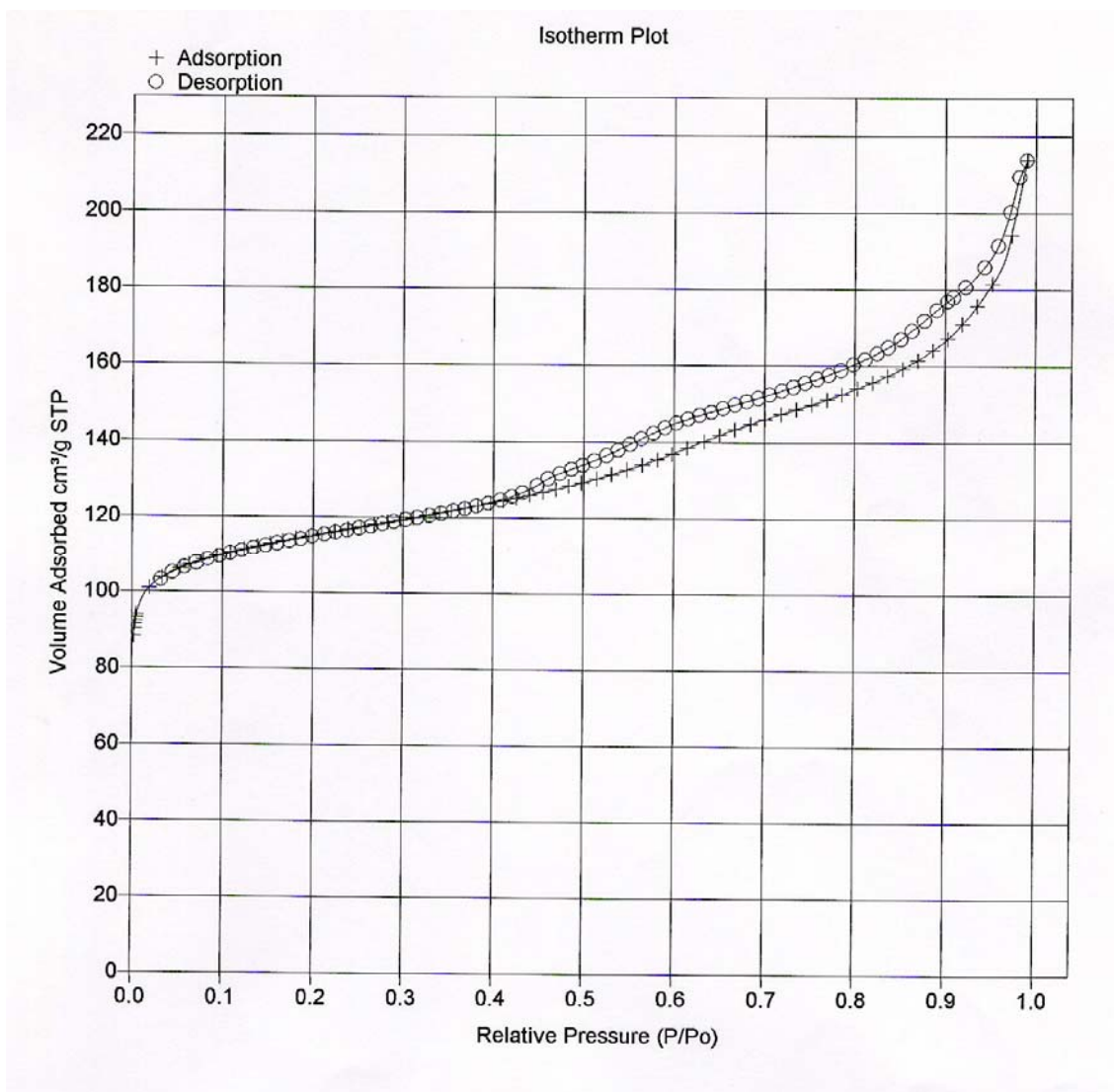


Figura N°44. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M virgen.

E.3) Isotherma de adsorción del catalizador pre-tratado

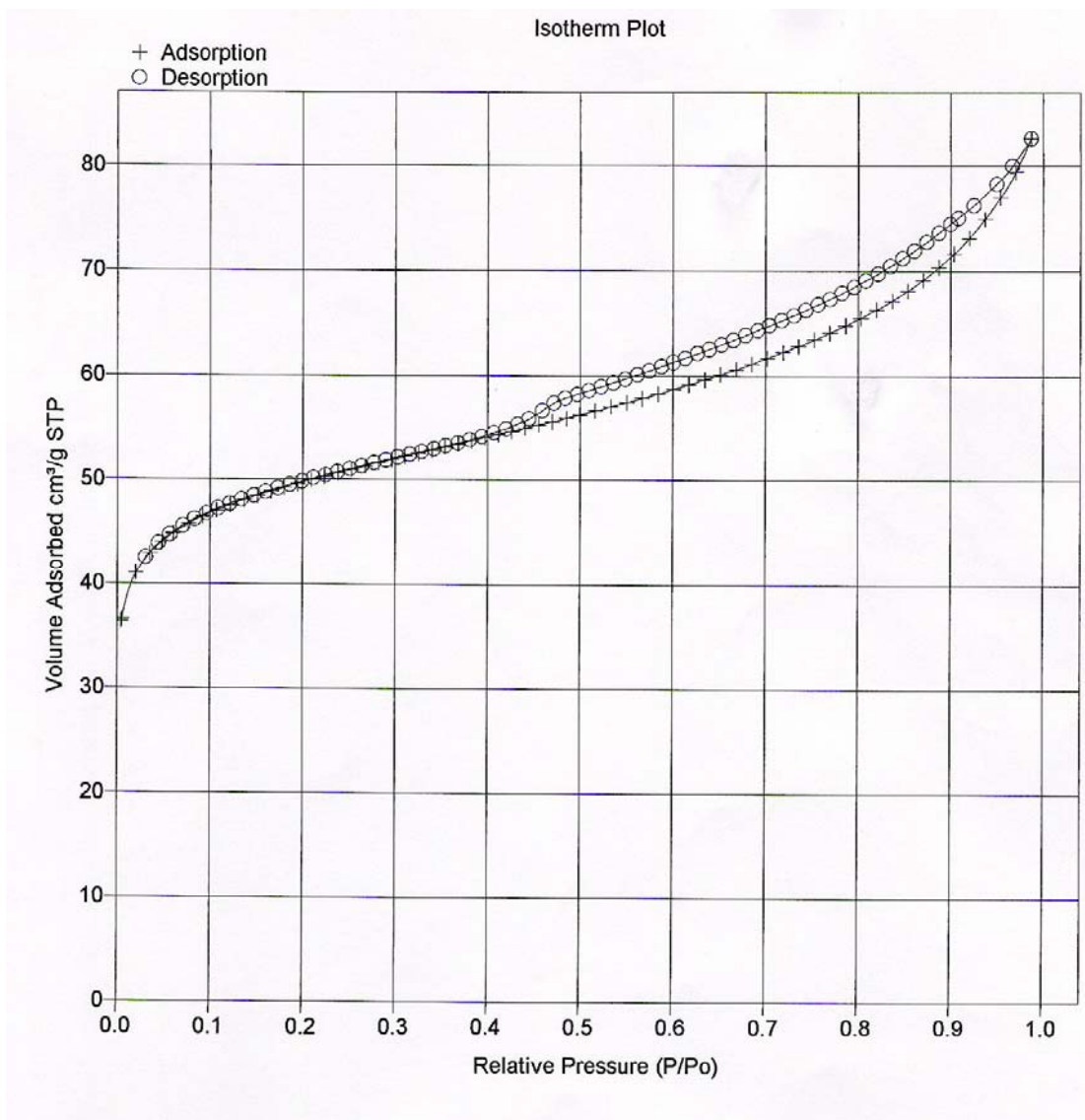


Figura N°45. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M a los 0 minutos de iniciada la reacción.

E.4) Isoterma de adsorción del catalizador a los 45 minutos de reacción

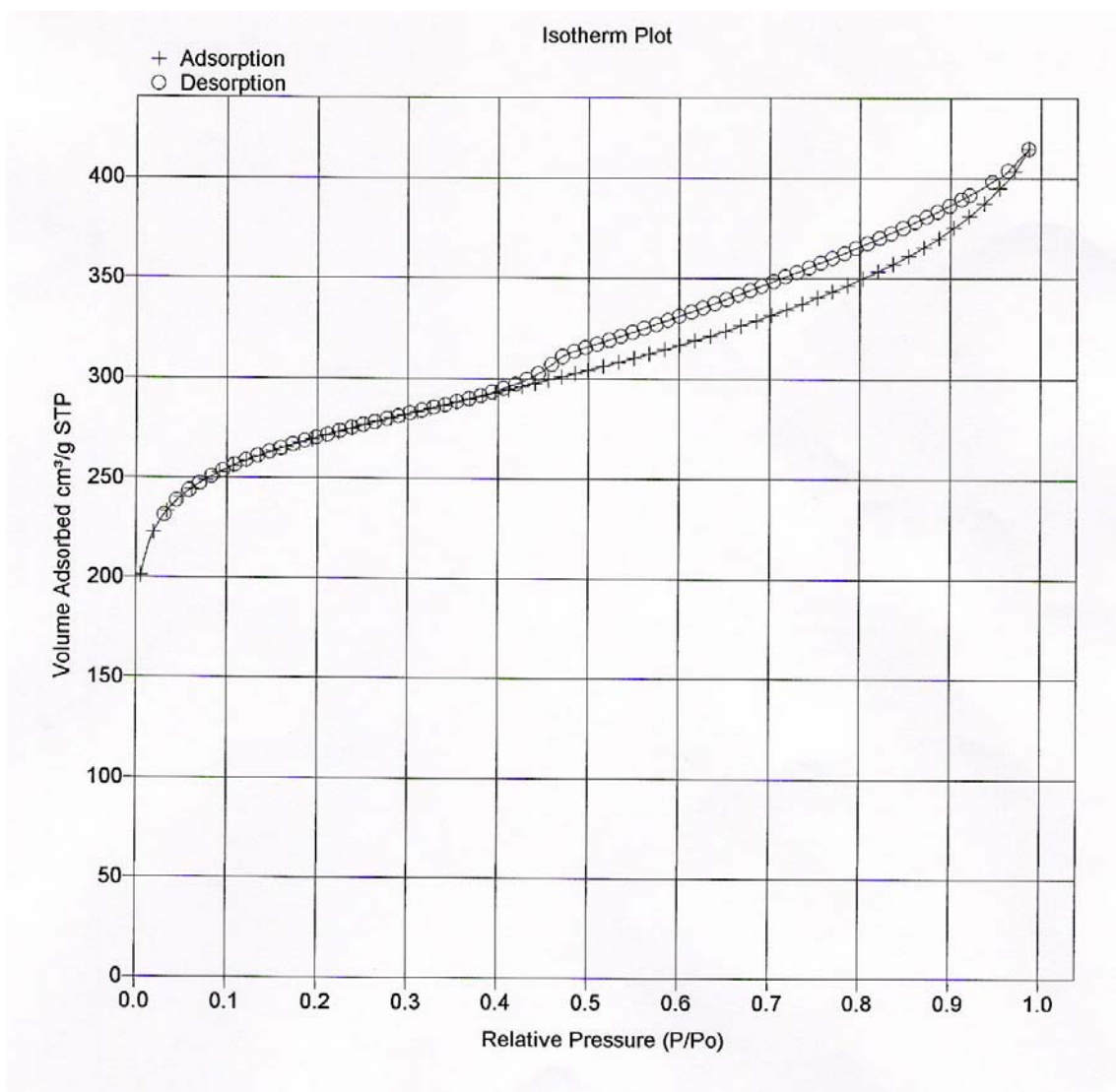


Figura N°46. Isoterma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M a los 45 minutos de iniciada la reacción.

E.5) Isotherma de adsorción del catalizador post-reacción

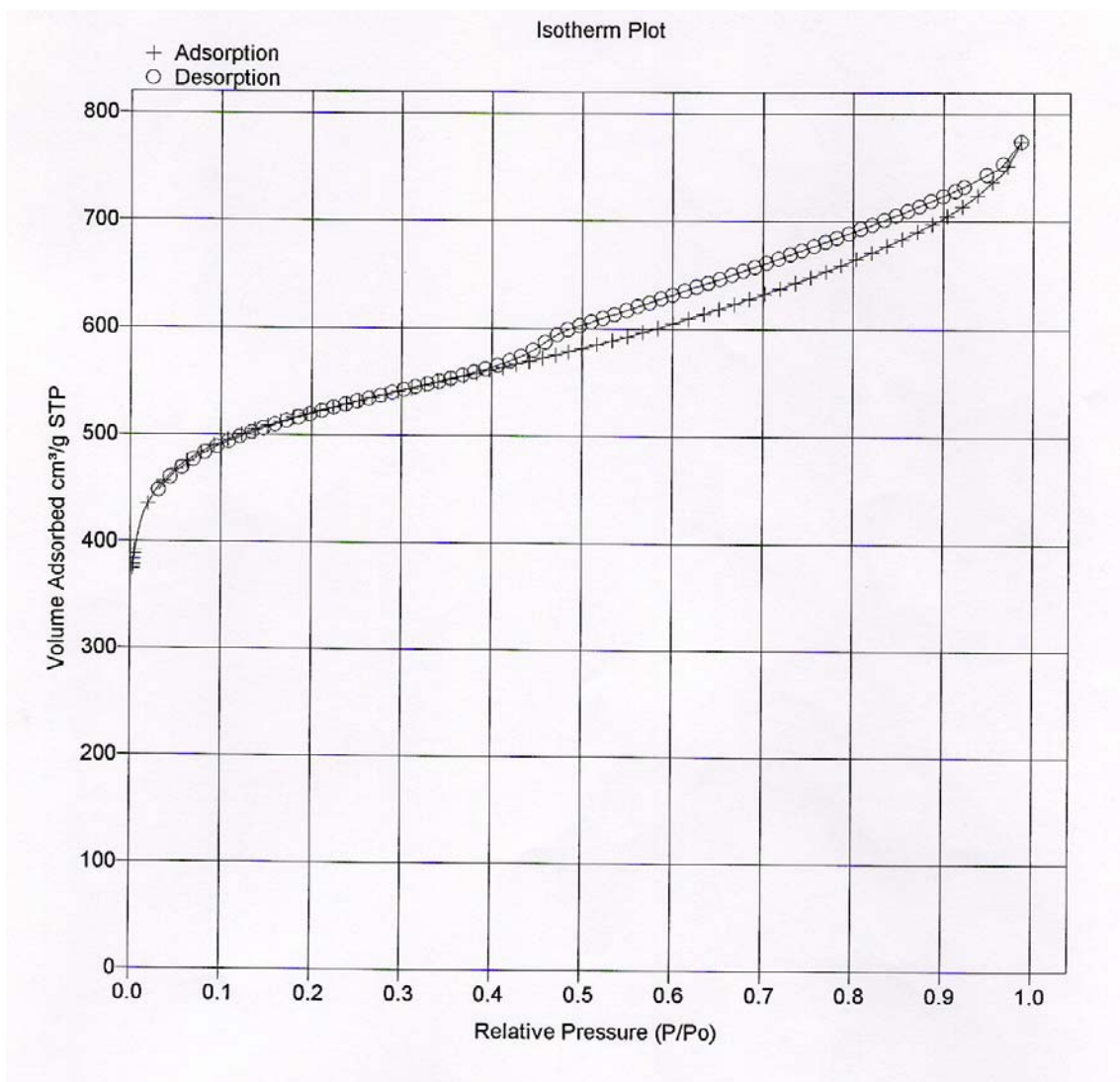


Figura N°47. Isotherma de adsorción del catalizador Ni(5%)-Ca(1%)/AC_M a los 90 minutos de iniciada la reacción.

APÉNDICE F
ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE
RAYOS X

F.1) Espectros Fotoelectrónicos de Rayos X para la diferentes muestras

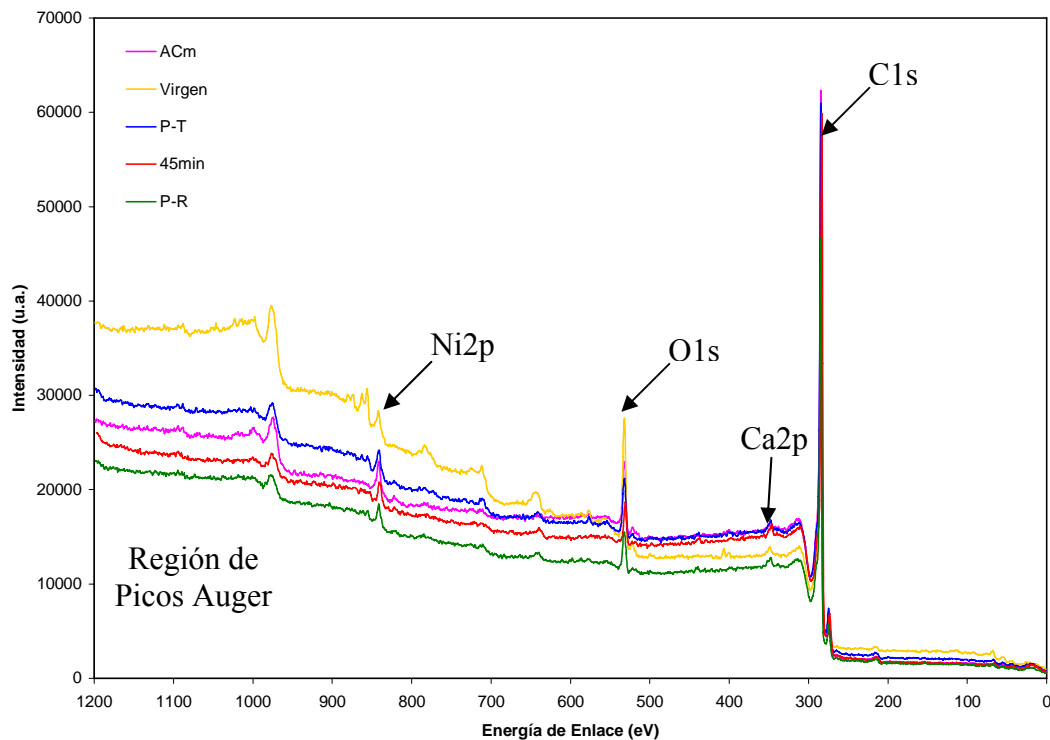


Figura N°48. Espectros de XPS totales de las diferentes muestras.