

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DEL REFORMADO AUTOTÉRMICO DE METANO
EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS Ni/Al₂O₃
PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS**

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

Caracas, 2010

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DEL REFORMADO AUTOTÉRMICO DE METANO
EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS Ni/Al₂O₃
PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS**

TUTORES : Prof. Luis García
Prof. Adriana García

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

Caracas, Mayo 2010

AGRADECIMIENTOS

A Dios y la Virgen por darme la oportunidad de existir y bendecirme en todo momento logrando todas mis metas.

A mis padres Arminda y Jesús Olejnik, por su apoyo incondicional su amor sus cariños y sobretodo una gran paciencia y comprensión en los momentos más difíciles, sin ustedes no existiera nada en mi vida los amo.

A mi hermano Benjamín Olejnik por brindarme apoyo y confianza en todo momento.

A mis tutores, por darme toda la confianza apoyo y sobretodo la paciencia para transmitir sus conocimientos y considerarme como parte de este extraordinario proyecto. Adriana García, eres más que una tutor, eres más que una compañera y gran profesora eres una maestra que logró hasta lo imposible transmitiendo todo tu conocimiento y carácter para llegar hasta aquí y nunca dejarme sólo.

Luis García por ser y ofrecer en todo momento su gran apoyo y toda su gran sabiduría, maestro de maestros y tutor de tutores, el orgullo de ser su tesista no se compara con nada.

A mis compañeros de carrera por su compañía y todos los grandes momentos dentro y fuera de la universidad, Daniela, Santiago, Andrés, Jhonny, Luis Zea, Orellana, Liu, Jonathan.

Albert, Miguel, Stefan, Andru, Luis Arturo, su compañía en el laboratorio fue muy agradable y su amistad inigualable.

Angélica Chourio por llenarme de energías y brindarme todo su amor y apoyo convirtiéndote en pieza fundamental no sólo en este gran camino sino en mi vida. Te amo.

La Universidad Central de Venezuela por ser mi segunda casa que me albergó durante todo este tiempo y que me convirtió para siempre.

Al grupo de trabajo del laboratorio #152 de la escuela de Química de la Facultad de Ciencias, por prestarnos las instalaciones de su laboratorio, Especialmente la profesora Mireya, y el apoyo de la profesora Mónica y Juan. Igualmente por el gran apoyo y ayuda de Anyiaura, Joaquin, Alexia.

A los profesores de la escuela de ingeniería química y básica que aportaron todos los conocimientos para llegar hasta este lugar convirtiéndose sin lugar a duda en los pilares fundamentales.

Al Centro de Microscopia Electrónica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela, por todo el apoyo brindado durante la realización de este Trabajo Especial de Grado además de ofrecer la mejor tecnología de avanzada y moderna .

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron para poder terminar exitosamente esta investigación.

UN MILLÓN DE GRACIAS A TODOS POR SIEMPRE...

Olejnik. A. Ricardo. A

**ESTUDIO DEL REFORMADO AUTOTÉRMICO DE METANO
EMPLEANDO CATALIZADORES ESTRUCTURADOS Ni/Al₂O₃
PARA LA PRODUCCIÓN DE GAS DE SÍNTESIS**

Tutores Académicos: Prof. García Luis. Profa. García Adriana Tesis. Caracas, U.C.V.

Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2010, 94 p.

Palabras Claves: Reformado Autotérmico, Ni/Al₂O₃, Catalizadores Estructurados, Gas de Síntesis.

Resumen. Venezuela forma parte de uno de los diez países del mundo con mayores reservas de gas natural según reporta la revista anual de British Petroleum, lo que la hace potencialmente atractiva para la explotación de este recurso y producción de energía. Además de ser una de las energías menos contaminante en combustión, en comparación a las otras alternativas de mayor consumo, como el petróleo y el carbón. Por ende se han introducido tecnologías que permiten valorizar aún más el gas natural como es la producción de gas de síntesis mediante procesos como el reformado de metano con vapor de agua. Se ha investigado en muchas ocasiones, el efecto de estas reacciones e incorporación de distintos catalizadores con el fin de optimizar el proceso aumentado la producción de producto deseado, por lo cual se han desarrollado técnicas como el reformado autotérmico de metano, que permiten la formación de gas de síntesis y a su vez se minimizan los requerimientos en reacción, ya que involucra reacciones como combustión y reformado de metano con vapor de agua. El propósito de este Trabajo Especial de Grado es realizar el estudio del reformado autotérmico de metano para producción de gas de síntesis empleando catalizadores a base de Ni/Al₂O₃ en polvo y comprobar el efecto de la incorporación de estructuras metálicas utilizando el catalizador en polvo con mayor actividad para el reformado, mediante un barrido de temperaturas que permite saber las condiciones de operación óptimas y barrido de relaciones molares para comprobar el efecto de la incorporación de vapor de agua en la reacción. Los catalizadores evaluados se llevaron a reacción a 700°C, considerándose el Ni/Al₂O₃ preparado por método de impregnación por humedad incipiente como el que presentaba una mayor actividad en la reacción, con conversiones del 100% y relaciones molares por encima de 4 y por lo tanto se trabajó en estructura. El procedimiento empleado para el recubrimiento fue el “washcoating”, que permitió un recubrimiento homogéneo de la estructura con el catalizador y a su vez una gran afinidad. Finalmente la temperatura óptima de reacción fue de 600°C y una relación H₂O/CH₄ = 6 que da como resultados relaciones molares de producción H₂/CO mayores de 3. La presencia de las estructuras evidencia la influencia de estructuras metálicas en la reacción pudiéndose obtener resultados razonables a temperaturas menores que las utilizadas en catalizadores en polvo.

INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1.- Planteamiento del problema:.....	3
I.2.- Objetivos:	5
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	6
II.1.- Gas Natural	8
II.1.1.- Tratamiento del gas natural.	13
II.2.- Conversión de metano.	13
II.3.- Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener gas de síntesis a través del reformado con metano.	14
II.4.- Catalizadores de níquel-alúmina soportados.	18
II.5.- Soportes estructurados.....	20
II.5.1.- Monolitos metálicos.	21
II.5.2.- Impregnación del monolito metálico con el catalizador.....	22
II.5.3.- Tipos de aleaciones.....	22
II.5.4.- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos.	23
II.5.5.- Empaques comerciales.	24
CAPÍTULO III METODOLOGÍA.....	25
III.1.- Sistema de reacción y análisis.....	25
III.2.- Puesta a punto del sistema de análisis.....	26
III.3.- Determinación de las conversiones de equilibrio.....	27
III.4.- Elaboración y tratamiento de los estructurados.....	29
III.5.- Síntesis y recubrimiento de los estructurados.	32
III.6.- Síntesis del catalizador.	33
III.6.1.- Método de Níquel Etilendiamina (preparación del complejo in situ).	33
III.6.2.- Método de Níquel-Alúmina Sol-gel:.....	34
III.6.3.- Método de Ni convencional H ₂ /N ₂ 50%	35
III.6.4.- Método Ni(OH)/Al ₂ O ₃	35

III.7.- Caracterización de los catalizadores.	36
Difracción de Rayos X (DRX)	36
Reducción a Temperatura Programada (TPR)	37
Microscopía Electrónica (ME)	37
Test de adherencia.	38
III.8.- Reacción.	38
Carga del reactor.....	38
Pre-tratamiento del catalizador.....	39
Reacciones de Reformado de metano:	39
Análisis de la mezcla de reacción.....	41
III.8.1.- Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades.	42
CAPITULO IV PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	46
IV.1.-Determinación de las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en el reformado autotérmico de metano con vapor de agua.....	46
IV.2.1.-Caracterización Físicoquímica.....	49
A fin de caracterizar los sólidos obtenidos, se aplicaron las técnicas que se presentan a continuación:	49
• Difracción de rayos X (DRX):.....	49
• Reducción a Temperatura Programada (TPR):.....	52
IV.2.2.- Caracterización catalítica.	53
IV.3.- Pretratamiento y recubrimiento de las estructuras de FeCrAlloy [®]	58
IV.3.1.- Pretratamiento:	59
Recubrimiento de las estructuras.....	61
IV.3.2.- Recubrimiento:.....	64
IV.3.3.- Adherencia:	68
IV.4.-Barrido de temperatura.....	70
IV.4.1.-Barrido de Relaciones molares.	73
CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
V.1.- Conclusiones.	77
V.2.- Recomendaciones.....	79

ÍNDICE

BIBLIOGRAFÍA	80
APÉNDICES	84
APENDICE A. Cálculo de la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica.	84
APENDICE B. Curvas de calibración de los contraladores de flujo másico.	85
APENDICE C. Cálculos de los límites de explosividad de la mezcla reaccionante.	87
APENDICE D. Cálculos de zona isotérmica del horno, curva de calibración de baño térmico y calibración de los reóstatos.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1 Fuentes primarias de uso de energía en el mundo	7
Figura N°2. Localización de las cuencas y plantas de procesamiento de gas.	10
Figura N°3. Reservas de gas natural en Venezuela y distribución de las reservas probadas.	10
Figura N°4. Distribución de gas en el mercado interno y consumo por sectores en Venezuela.	13
Figura N°5. Diagrama de flujo para cálculo de las condiciones de equilibrio.	28
Figura N° 6. Estructuras: (a) empaque Mellapak® de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal.....	29
Figura N°7. Elaboración y tratamiento de estructuras.	30
Figura N°8 Tratamiento Térmico de Estructuras.....	31
Figura N° 9. Diagrama montaje experimental para síntesis de catalizador.....	34
Figura N°10. Variación de las conversiones de equilibrio para diferentes relaciones molares de alimentación $CH_4/O_2/H_2O$	47
Figura N°11. Variación de la relación molar de H_2/CO	48
Figura N°12. Difractograma catalizadores Ni/ Al_2O_4 calcinados.....	50
Figura N°13. Difractograma de catalizadores Ni/ Al_2O_4 Reducidos.....	51
Figura N° 14. Reducción a Temperatura Programada para los catalizadores en polvo.....	52
Figura N°15. Controladores de Flujo.	54
Figura N° 16. Componentes del bloque de reacción. (a) Controladores de temperatura. (b) Sistema horno-reactor.....	55
Figura N°17. Conversión de Metano en función del tiempo para los distintos catalizadores.	56
Figura N°18. Relación H_2/CO en función del tiempo para los distintos catalizadores.	57
Figura N°19. Discos corrugados.....	59
Figura N° 20. Superficie de la estructura de FeCrAlloy® 12Kv (a) Lámina sin tratamiento, (b) Lámina tratada térmicamente.....	60
Figura N°21. Condiciones del “Slurry”. (a) Solución catalítica en agitación. (b) y (c) Sistema para análisis de viscosidad.....	62

Figura N°22. Montaje para el recubrimiento de las estructuras.	62
Figura N°23. Estructuras luego de recubrimiento y secado.	63
Figura N° 24. Estructura de FeCrAlloy® recubierta con material catalítico Ni/Al ₂ O ₃	64
Figura N° 25. Mapeo de los compuestos presentes en la estructura recubierta.	65
Figura N° 26. Estructuras recubiertas con Ni(en).....	66
Figura N° 27. a) Montaje de estructura sistema en baño ultrasonido. b) Baño ultrasonido c) Vibración en ultrasonido.	68
Figura N° 28. Reactor de Acero utilizado para la reacción	70
Figura N° 29. Conversión en función de la temperatura de reacción.	71
Figura N°30. Relación H ₂ /CO en función de la temperatura de reacción.	72
Figura N° 31. Conversión de metano y relación H ₂ /CO en función de las relaciones molares H ₂ O/CH ₄ operando a 600°C.....	73
Figura N° 32. Relación de producción H ₂ /CO en función de la relación H ₂ O/CH ₄ obtenido por Simeone y col.	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1. Emisión de contaminantes	6
Tabla N°2 Composición de Gas natural seco o residual	11
Tabla N°3. Reservas probadas de gas natural a nivel mundial.....	11
Tabla N° 4. Condiciones iniciales para la operación del cromatógrafo Varian 3300.	26
Tabla N° 5. Técnicas fisicoquímicas para la caracterización de los catalizadores.	36
Tabla N° 6. Características del Difractómetro empleado en las pruebas de DRX	37
Tabla N°7. Cuadro resumen de las pruebas catalíticas.....	41
Tabla N° 8 Nomenclatura para identificación de catalizadores.....	49
Tabla N°9. Condiciones de Reducción y reacción de catalizadores en polvo	56
Tabla N°10. Tabla resumen de comparación de catalizadores en polvo.	58
Tabla N° 11. Análisis Químico puntual de la superficie de la estructura de FeCrAlloy® ..	61
Tabla N° 12. Ganancia promedio para la estructura con recubrimiento catalítico y área de contacto.....	63
Tabla N° 13. Composición de la superficie recubierta con material catalítico.....	64
Tabla N° 14. Composición de la superficie recubierta con material catalítico Ni(en).	66
Tabla N° 15. Porcentaje de desprendimiento de Sólido y porcentaje de Adherencia sobre la estructura de FeCrAlloy®	68
Tabla N° 16. Valores experimentales y teóricos de las relaciones H ₂ /CO	74
Tabla N° 17. Valores experimentales y teóricos de las relaciones H ₂ /CO	75

INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional aunado a las necesidades básicas lleva al desarrollo de nuevas tecnologías para sustentar estas demandas. La energía y sus formas de obtención han sido ampliamente estudiadas durante muchos años, como el caso de los combustibles fósiles, impulsando un mayor desarrollo hacia la búsqueda de nuevos métodos para su extracción y aprovechamiento de manera tal que resulte viable. Sin embargo, estos beneficios presentaron desventajas a largo plazo como la contaminación por combustión y la generación de dióxido de carbono lo que ha contribuido al calentamiento global y al llamado efecto invernadero. En muchos países se ha tratado de minimizar o reducir estos problemas empleando formas de energías alternativas, como la energía eólica, hidráulica, solar e incluso nuclear; sin embargo, los cambios e inversiones económicas que se deben hacer no son factibles a corto plazo, incluyendo además los problemas de ubicación de las mismas e incluso considerar factores como los desechos contaminantes como el caso de la nuclear. Sin embargo se han probado nuevas alternativas de producción como el caso del gas natural, el cual tiene la gran ventaja de producir una combustión menos contaminante y a su vez una alternativa económicamente atractiva. Venezuela por su parte y según “Statistical review of world energy June 2008” de British Petroleum se encuentra como el octavo país con mayores reservas de este gas, lo que hace más interesante el desarrollo y estudio de la tecnología de manera que podamos utilizar al máximo este recurso, además que lo hace atractiva para la producción de combustibles en comparación con el petróleo, ya que el mismo es de baja calidad en nuestro país por lo que se requiere de inversión y tecnología para hacer un combustible atractivo y eficiente.

Industrialmente se han investigado diferentes procesos para la obtención de gas de síntesis la y producción de hidrógeno a partir del gas natural. Entre los procesos que hacen uso del gas natural como materia prima existe el reformado de metano con vapor de agua, el reformado seco y el reformado autotérmico. Este último de permite el aprovechamiento de las energías involucradas en el proceso. En trabajos anteriores se han hecho estudios relacionados con este proceso, empleando catalizadores de óxidos tipo perovskita soportados sobre estructuras metálicas, las que permite una mayor eficiencia en la

transferencia de masa y calor en el proceso. A escala industrial y producción a nivel comercial existe un catalizador básico para este sistema como son los a base de Níquel alúmina en polvo, sin embargo no se ha probado su eficiencia y actividad para este tipo de reacciones utilizando soportes metálicos lo que hace necesario un estudio y seguimiento a esta nueva tecnología que permita aumentar la eficiencia del proceso. El objetivo general de este trabajo consiste en estudiar la reacción de reformado autotérmico de metano empleando el catalizador de Ni/Alúmina para la producción de gas de síntesis. Entre los objetivos específicos se pretende realizar la síntesis del catalizador de Ni/Alúmina en polvo y estructurado, caracterizar ambos sólidos mediante la técnica de DRX, TPR, y microscopía electrónica de barrido, posteriormente evaluar el comportamiento catalítico de todos los sólidos en la reacción de reformado autotérmico. Esto nos permite seleccionar el mejor sólido (mayores conversiones de metano y relaciones molares de producto H_2/CO). Este catalizador se va a soportar sobre estructuras metálicas con el fin de determinar la temperatura óptima de reacción, realizando un barrido de temperaturas desde 600 a 750 °C, Una vez seleccionada la temperatura óptima de trabajo se estudiaron diferentes barridos de relación molar CH_4/H_2O abarcando desde 1 hasta a 0,2 esto va a permitir evaluar la conversión, selectividad y relación H_2/CO en el reformado autotérmico de metano a las condiciones óptimas empleando el catalizador estructurado de Ni/Alumina. Finalmente se evaluó la conversión, selectividad y relación H_2/CO en el reformado autotérmico de metano a las condiciones óptimas halladas y se compararon ambos métodos, tanto en polvo como estructurado.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta el planteamiento de problema y los objetivos a tomar en cuenta para el trabajo de grado.

I.1.- Planteamiento del problema:

Un análisis de la distribución de la demanda de energías primarias a nivel mundial en el año 2005, muestra que el petróleo convencional representa aproximadamente entre el 35 y 36% del total, mientras que el carbón le sigue muy de cerca con alrededor del 24%, el gas natural con aproximadamente 21 a 22% y el restante 19% corresponde a otros tipos de energías primarias como la hídrica, nuclear, solar, eólica, térmica, los biocombustibles y otras energías de menor uso. ⁽¹⁾

Los escenarios indican que la demanda de energía se incrementará en aproximadamente un 50% en las próximas décadas, de 235 MMbep (millones de barriles equivalentes de petróleo) en el 2006 a 335 MMbep en el 2030 ⁽¹⁾.

Los cambios inesperados en los precios del petróleo en los últimos años, la falta de nuevos hallazgos en yacimientos petroleros y la producción de dióxido de carbono a partir del quemado de combustibles fósiles han llevado a la búsqueda de otras fuentes energéticas diferentes al petróleo, entre ellas se encuentra el Gas Natural.

Dado que Venezuela es el octavo país a nivel mundial con mayores reservas de gas natural ⁽²⁾, es de gran interés desarrollar los temas relacionados con su explotación para generar productos de mayor valor agregado, como el gas de síntesis para la producción de hidrógeno, empleado como combustible o como insumo para diversos procesos de la industria de refinación y petroquímica, metanol, olefinas o diesel a través del proceso GTL entre otros. Es por ello que la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias conjuntamente con la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de

Venezuela, han venido desarrollando investigaciones sobre catalizadores que permitan mejorar el proceso de reformado de metano, entre los cuales se destacan los óxidos tipo perovskita, hidrotalcita y los de mayor uso comercial como son los de níquel soportado en alúmina.

Entre las investigaciones realizadas se encuentra el trabajo especial de grado de Ing. Ini Ojeda ⁽³⁾, en la cual se hace un estudio de la incorporación de agua en el reformado con vapor de metano empleando catalizadores estructurados a base de óxidos tipo perovskitas soportados en estructuras. En dicha investigación se determinó que 700°C es la temperatura óptima y concluyen que a medida que se incrementa la relación molar H₂O/CH₄ aumenta la selectividad a hidrógeno y por ende la relación molar H₂/CO, alcanzando relaciones de 5. De igual manera reporta que dada la combinación de reacciones endo y exotérmicas ocurre una compensación térmica, lo que conduce a una disminución en los requerimientos energéticos del reactor.

En el trabajo especial de grado de Pedro Florez ⁽⁴⁾ se lleva a cabo la reacción de reformado de metano con dióxido de carbono, con el fin de seleccionar las condiciones de reacción óptimas para la reacción y empleando un catalizador nanoestructurado de Ni/Al₂O₃ (10% p/p). La determinación de las condiciones de reacción se realizó empleando relaciones CH₄/CO₂ cercanas a las estequiométricas, altas diluciones de gas de reacción logrando con esto, unas condiciones óptimas de reacción y mayores relaciones molares H₂/CO. Las condiciones utilizadas fueron: velocidad espacial 60 L/h g_{cat}, 100mg de catalizador, dilución de los gases de reacción 80% en argón, relación CH₄/CO₂ = 1, temperatura de reacción 600 °C y una temperatura de reducción de los catalizadores de 500 °C por 2 horas. Además de lograrse trabajar en condiciones de reacción óptimas se demostró que los catalizadores utilizados de Ni/Al₂O₃ monometálicos representan una mayor actividad para la reacción y menor acumulación de carbón.

En estudios anteriores ⁽¹⁴⁾ se han investigado los óxidos tipo Perovskita como precursores de reacciones de reformado seco, en los cuales se ha considerado principalmente la influencia de estructuras y empaques comerciales como soporte en la conversión y selectividad de las reacciones de reformado de metano. En la presente investigación, se

realizará el estudio de la actividad, selectividad y estabilidad para el catalizador comercial de níquel sobre alúmina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) utilizado en la producción de gas de síntesis, a fin de comparar estos factores con los ya obtenidos de óxidos tipo perovskita.

I.2.- Objetivos:

Objetivo General:

Evaluar el reformado autotérmico de metano empleando el catalizador de Ni/Alúmina para la producción de gas de síntesis.

Objetivos específicos:

- Determinar las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en el reformado autotérmico de metano, mediante el uso de un simulador comercial.
- Realizar la síntesis del catalizador de Ni/Alúmina en estructura y en polvo.
- Realizar la caracterización fisicoquímica del catalizador en polvo y estructurado.
- Determinar la temperatura óptima de reacción, realizando un barrido de temperaturas desde 600 a 850 °C
- Determinar las condiciones óptimas de reacción, realizando un barrido de relación molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ desde 1 hasta a 0,2.
- Evaluar la conversión, selectividad y relación H_2/CO en el reformado autotérmico de metano a las condiciones óptimas empleando el catalizador estructurado de Ni/Alumina.
- Evaluar la conversión, selectividad y relación H_2/CO en el reformado autotérmico de metano a las condiciones óptimas halladas en la primera parte de esta investigación empleando una velocidad espacial volumétrica de 24 L/h g_{cat} , empleando el catalizador en polvo.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

La necesidad de combustible y energía ha promovido el desarrollo de diferentes formas de obtención de la misma, empleando diversas tecnologías (y recursos). Entre los recursos que cuentan con mayores reservas se puede mencionar el petróleo, el gas natural y el carbón. En la tabla N°1 se muestra una comparación de los principales gases contaminantes que son emitidos al medio ambiente a partir de tres diferentes recursos energéticos.

Tabla N°1. Emisión de contaminantes

Contaminante	Gas Natural	Petróleo	Carbón
Dióxido de Carbono	117000	164000	208000
Monóxido de Carbono	40	33	208
Óxidos de Nitrógeno	92	448	457
Dióxido de Azufre	0,6	1122	2591
Particulados	7	84	2744
Formaldehído	0,75	0,22	0,221
Mercurio	0	0,007	0,016

Fuente: Energy Information Administration (1998) ⁽²⁰⁾.

Se puede concluir que la combustión del gas natural produce menores emisiones contaminantes al medio ambiente con respecto a los demás recursos energéticos y por lo tanto las consecuencias atmosféricas se reducen.

- La menor cantidad de residuos producidos en la combustión permite su uso como fuente de energía directa, evitando nuevos procesos de transformación para obtener productos principales, como ocurren en procesos de refinación de crudo.
- La misma pureza del combustible lo hace apropiado para su empleo con las tecnologías más eficientes: Generación de electricidad mediante ciclos combinados, la producción simultánea de calor y electricidad mediante sistemas de cogeneración, climatización mediante dispositivos de compresión y absorción.

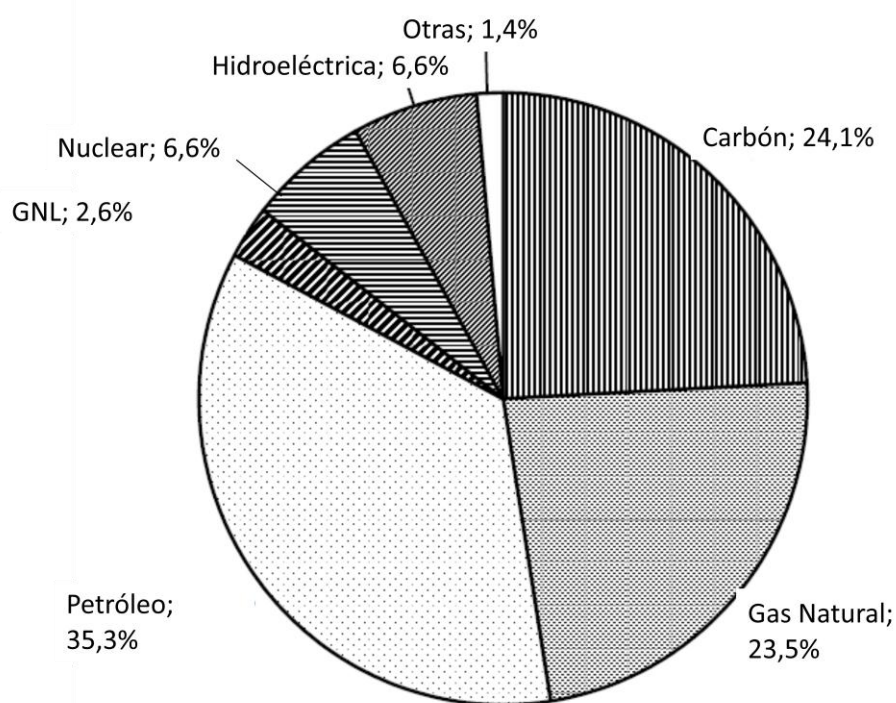
Se puede emplear como combustible para vehículos, tanto privados como públicos, mejorando la calidad medioambiental del aire de las grandes ciudades.

Menores emisiones de gases contaminantes (SO_2 , CO_2 , NO_x y CH_4) por unidad de energía producida, como se puede observar en la tabla anterior.

La combustión de gas natural así como cualquier otro combustible produce CO_2 ; sin embargo, debido a la alta proporción de hidrógeno-carbono de su molécula, sus emisiones son un 40-50% menor de las del carbón y un 25-30% menor de las del fuel-oil.

En el siguiente gráfico se muestra las fuentes primarias de uso de energía en el mundo. Para el año 2003 el total de energía utilizada fue de 405 cuatrillones de BTU. Entre los que se puede destacar principalmente el uso del petróleo, gas natural y carbón, la cual representa el 82,9% de la energía total.

Figura N°1 Fuentes primarias de uso de energía en el mundo



Fuente: Energy Information Administration, 2005 ⁽²⁰⁾

De igual manera se puede observar que el gas natural representa la tercera fuente de mayor consumo en el mundo, lo que hace potencialmente atractivo como combustible, especialmente en Venezuela, por representar uno de los países con mayor cantidad de esta fuente.

II.1.- Gas Natural

El gas natural es una mezcla homogénea de gases que se encuentra frecuentemente en yacimientos fósiles, solo o asociado al petróleo o a los depósitos de carbón. Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se extrae, está compuesto principalmente por metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 o 95%, y suele contener otros gases como nitrógeno, etano, CO₂, H₂S, butano, propano y trazas de hidrocarburos más pesados⁽⁴⁾. Los componentes de esta mezcla gaseosa se clasifican en:

- *Combustibles*: constituidos por hidrocarburos parafínicos que confieren al gas natural una de las características más importantes, como lo es su poder calorífico de aproximadamente 1050 BTU/PCS (pies cúbicos Standard) para los gases venezolanos.
- *Diluyentes*: componentes inertes que no producen combustión, por lo que reducen el poder calorífico del gas. Entre los diluyentes se puede citar al dióxido de carbono, el nitrógeno, el helio y el vapor de agua.
- *Contaminantes*: aquellos que por su naturaleza tienen efectos adversos sobre los equipos, el ambiente y los seres humanos. Aquí se agrupan compuestos tales como el azufre, el sulfuro de hidrógeno y el sulfuro de carbonilo.

La clasificación de los depósitos naturales de gas se realiza de acuerdo a los tipos de yacimientos en los que se encuentre dicho recurso, y se presenta de la siguiente forma:

- *Yacimientos de petróleo*
- *Yacimientos de gas/petróleo*
- *Yacimientos de condensado*
- *Yacimientos de gas*

En los primeros tres yacimientos el gas se denomina gas asociado, ya que se encuentra en conjunto con hidrocarburos líquidos derivados del petróleo. Y en los últimos yacimientos el

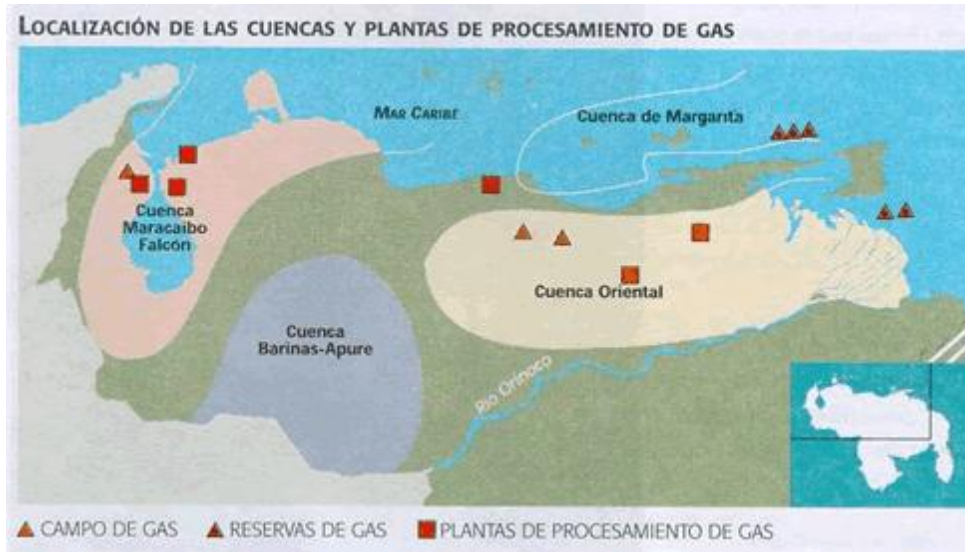
gas se cataloga como no asociado porque sus partes líquidas son insignificantes ⁽⁵⁾. Los yacimientos venezolanos están distribuidos en cinco provincias geológicas: Maracaibo-Falcón, Barinas-Apure, Oriental, Margarita y región Insular.

Otro tipo de clasificación del gas natural es de acuerdo a los componentes que integran la mezcla ⁽⁴⁾:

- *Gas natural seco o gas residual*, constituido en más de un 90% de metano y etano.
- *Gas natural húmedo o rico*, constituido por hidrocarburos licuables en cantidades apreciables.
- *Gas Dulce*, es el gas natural con un contenido menor a 0,25 gramos de H₂S por cada 100 pies cúbicos estándar.
- *Gas licuado de petróleo o GLP*, se llama así a las mezclas de propano y butano que se licuan a partir del gas asociado o como producto de las refinerías para ser empleado como combustible de calderas o como materia prima en la industria química.
- *Gas natural licuado o LNG*, es el producto de la licuefacción del gas natural y se emplea principalmente como materia prima de polímeros y como combustible para calderas en refinerías, plantas eléctricas y vehículos automotores.

La composición y propiedades del gas natural varían según las diferentes áreas donde esté localizado, en Venezuela el sector que posee el gas natural con mayor contenido de metano es el de Costa afuera con aproximadamente 90,5% en metano (libre), a continuación se presenta un mapa donde se representan las zonas con mayor reserva de gas y las plantas de procesamiento de gas.

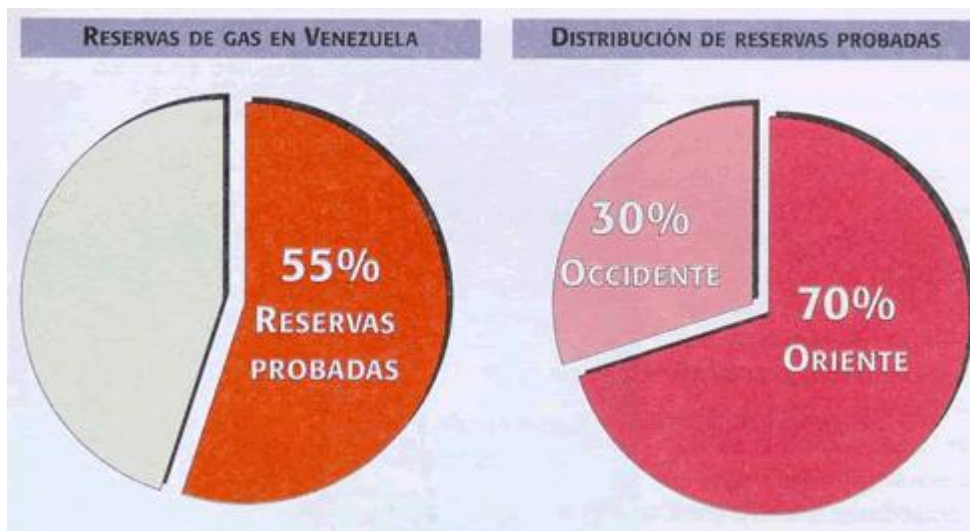
Figura N°2. Localización de las cuencas y plantas de procesamiento de gas.



Fuente: Gas Natural en Maracaibo Gestión de Servicios Públicos Urbanos⁽²¹⁾

Debido a la importancia que ha adquirido el gas natural en los últimos años como combustible y como materia prima en muchos procesos en la industria química, es importante conocer las reservas de gas con las que cuenta el país.

Figura N°3. Reservas de gas natural en Venezuela y distribución de las reservas probadas.



Fuente: Gas Natural en Maracaibo Gestión de Servicios Públicos Urbanos⁽²¹⁾

En la figura N°2 se muestra la distribución del gas natural en Venezuela donde se puede destacar las zonas donde hay campos de gas, las zonas de reservas y las plantas actuales de procesamiento de gas en las diferentes cuencas y en la figura anterior la cantidad de reservas probadas y la distribución de esas reservas en el país.

En la tabla N°2 se puede observar la composición del gas natural en Venezuela y el porcentaje de cada componente en promedio en el país

Tabla N°2 Composición de Gas natural seco o residual

Hidrocarburo	Composición Química	Rango (en %)
Metano	CH ₄	91-95
Etano	C ₂ H ₆	2-6
Dióxido de Carbono	CO ₂	0-2
Propano	C ₃ H ₈	0-2
Nitrógeno	N ₂	0-1

Fuente: Planeamiento Energético ⁽²³⁾

En la siguiente tabla se muestra la posición ocupada en Venezuela en función de las reservas en trillones de metros cúbicos, lo que representa una ventaja para nuestro país ya que representa una importante fuente de materia prima para la obtención de combustibles alternativos.

Tabla N°3. Reservas probadas de gas natural a nivel mundial

	Trillones de Metros Cúbicos	Porcentaje Total
Federación Rusa	43.30	23.4%
Irán	29.61	16.0%
Qatar	25.46	13.8%
Turkmenistan	7.94	4.3%
Arabia Saudí	7.57	4.1%
USA	6.73	3.6%
Emiratos Árabes Unidos	6.43	3.5%

Nigeria	5.22	2.8%
Venezuela	4.84	2.6%
Argelia	4.50	2.4%

Fuente: BP Anual Review 2009 ⁽²⁾

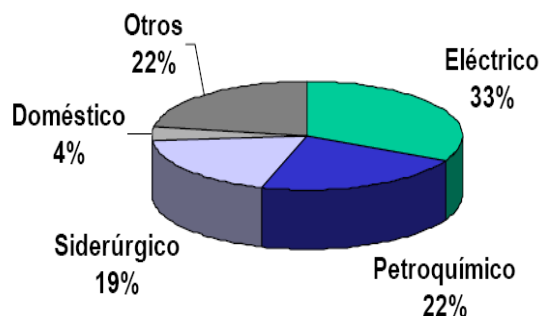
En Venezuela los usos de este recurso se pueden clasificar en tres categorías de acuerdo al sector donde es empleado, los cuales son industria petrolera que incluye el 29% de gas consumido, mercado interno con 32% e inyección de gas donde el consumo alcanza el 39%. Cada una de estas categorías abarca diferentes usos entre los que se tiene ⁽⁶⁾:

- *Industria petrolera (29%)*: se consume el gas natural para producir hidrógeno que es empleado en los procesos de desulfuración de los derivados del crudo, también se usa en la extracción de líquidos del gas y como combustible para generar servicios de vapor y electricidad.
- *Mercado interno (32%)*: toma en cuenta el gas que se comercializa como materia prima del sector petroquímico, en la generación de electricidad, en diferentes industrias como la siderurgia, papel, vidrio, cemento entre otros. También incluye el gas de uso doméstico, comercial y automotor.

Inyección de Gas (39%): este gas se emplea con el propósito de recuperar crudo en los pozos petroleros.

El gas en comparación al crudo presenta una desventaja principalmente con respecto al transporte, ya que los métodos más comunes son menos factibles y apropiados, como el caso de los gasoductos o bien el GNL o gas natural licuado. Sin embargo, debido a la importancia de este, se han desarrollado nuevas tecnologías que permitirán disminuir los costos de transporte y almacenamiento y con esto hacer el proceso más atractivo.

En el siguiente gráfico se puede observar la distribución del mercado interno y el consumo por sectores en Venezuela. Destacando el uso en la petroquímica y tratamiento del gas natural.

Figura N°4. Distribución de gas en el mercado interno y consumo por sectores en Venezuela.

Fuente: Asociación Venezolana de Procesadores de Gas (AVPG) ⁽⁶⁾

II.1.1.- Tratamiento del gas natural.

El gas natural, al salir de los yacimientos, es llevado a plantas de tratamiento, ya que el mismo viene con agentes contaminantes que disminuyen su eficiencia y producen daños al ambiente y a los equipos que lo utilicen. Tales procesos son la deshidratación, separación y endulzamiento.

En el endulzamiento o purificación, el gas es tratado con el fin de eliminar impurezas de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono respectivamente mediante el uso de sistemas de absorción-agotamiento. Este proceso se lleva a cabo principalmente para eliminar las características corrosivas especialmente de los componentes como el sulfuro de hidrógeno que pueden producir daños a los equipos y generar problemas de corrosión. Igualmente se lleva a cabo un proceso de deshidratación, con los fines de eliminar el agua que de igual manera puede inferir en formación de corrosión, el proceso consiste en hacer someter el gas con un polialcohol que tiene propiedades higroscópicas.

II.2.- Conversión de metano.

Uno de los mayores recursos para la obtención de metano es el gas natural, debido a las grandes cantidades en la que se encuentra esta, superando el 90% de la composición total en el gas.

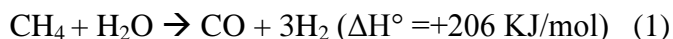
A su vez el metano es utilizado para la obtención de productos de mayor valor comercial como son los hidrocarburos livianos, gas de síntesis, alcoholes entre otros.

El metano es tratado para la obtención de estos productos en diferentes formas, de las que se puede destacar la conversión térmica para obtención de hidrocarburos, la conversión directa para la obtención de aldehídos y alcanos y la conversión indirecta la cual es utilizada para la producción de gas de síntesis y de la cual será estudio para nuestro proceso.

II.3.- Procesos catalíticos utilizados actualmente para obtener gas de síntesis a través del reformado con metano.

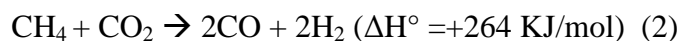
La conversión de metano a gas de síntesis se puede conducir a bajas temperaturas, sin embargo se obtienen bajos rendimientos, esto debido a la alta estabilidad de la molécula de metano, por lo cual es necesario establecer condiciones severas de reacción de manera de mejorar conversiones y rendimientos.

Existen diferentes reacciones de reformado de metano, entre las cuales se puede mencionar el reformado de metano con vapor de agua, en la cual consiste de un conjunto de etapas que van desde la alimentación, el tratamiento y calentamiento, que permita el reformado del gas de síntesis, transformando a productos principales como el CO y el hidrógeno, con la remoción del dióxido de carbono producido ⁽⁷⁾.

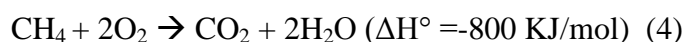
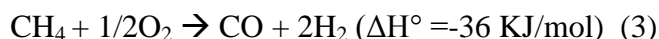


A pesar que la reacción sea de gran aplicación a nivel industrial para la producción de gas de síntesis o hidrógeno la misma lleva consigo grandes costos energéticos, debido a la endotermicidad de la reacción y la cantidad de vapor que se necesita para que se lleve a cabo.

En el reformado seco de metano con dióxido de carbono, se ve representada por la siguiente reacción.



A pesar de presentar ciertas desventajas con respecto al reformado con vapor como es disminuir las relaciones de H_2/CO , el CO_2 como materia prima es más económica y además permite la disminución de las emisiones al ambiente, En la oxidación de metano ocurren simultáneamente las siguientes reacciones:



Este proceso se hace más factible en comparación al reformado con vapor y reformado seco, debido a la exotermicidad de la misma en la reacción global, ya que el consumo energético implicado en ésta es mínimo, además de ser un proceso donde las conversiones son más altas, representado por el alto consumo de oxígeno de alimentación, se puede obtener una relación molar de H_2/CO igual a 2, la cual es requerida para la síntesis de metanol en los procesos de Fischer-Tröpsch. Entre las desventajas se puede destacar una disminución de la selectividad hacia el gas de síntesis, debido a la formación de CO_2 y H_2O , además de una disminución de la actividad del catalizador, debido a la formación de puntos calientes. De la misma manera, el oxígeno que reacciona se obtiene del aire lo que implica un incremento de costos debido a procesos para separación del N_2 y O_2 .

Igualmente existen diferentes métodos, los cuales vienen dado por las combinaciones de las reacciones anteriormente mencionadas y de las que se han hecho estudios previos.

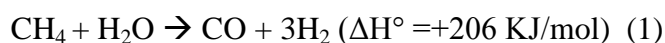
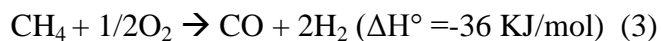
En el reformado seco de metano con dióxido de carbono se mejoran las relaciones de productos, como disminución de la relación H_2/CO , requerido para las reacciones de Fischer-Tröpsch. Materia prima para el reformado de metano, disminución de emisiones de dióxido de carbono ayudando en la reducción de gases de invernadero.

En el reformado autotérmico de metano se tiene como función principal que la mayoría de las reacciones nombradas anteriormente, como el caso del reformado con vapor, seco y la oxidación parcial ocurran, lo cual lo convierte en un potencial atractivo debido al

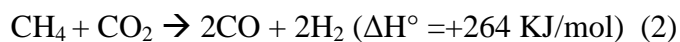
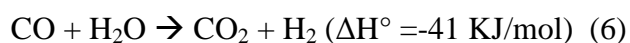
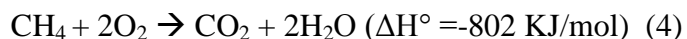
aprovechamiento energético de las reacciones exotérmicas en las reacciones endotérmicas, haciendo prácticamente nulas las necesidades de calor adicionales, lo que la convierte en una alta viabilidad económica.

Las reacciones que participan en el reformado autotérmico se pueden dividir en principales y las colaterales. Las reacciones principales son aquellas que a partir de los reactivos principales como son el metano, oxígeno y vapor de agua llevan a la producción de los componentes del gas de síntesis como el hidrógeno y el monóxido de carbono y las reacciones colaterales, llamadas de esta manera por no proporcionar los productos deseados a partir de los reactivos de alimentación pero que sin embargo proporcionaran la energía necesaria para llevar a cabo reacciones como reformado con vapor de agua (1) como es la reacción de combustión completa (4). A continuación se muestra la lista de reacciones:

Reacciones principales:



Reacciones colaterales:



En la mayor parte de la bibliografía ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ se pueden encontrar descripciones de las reacciones involucradas en el proceso por separado, es decir, las reacciones de reformación y de oxidación parcial y luego se presentan los resultados de la reacción para lograr el reformado autotérmico. Cuando se alcanza el reformado autotérmico la temperatura en el lecho del catalizador es mucho más alta que la temperatura del horno, generando un perfil de temperatura, lo que permite inferir la ocurrencia inicial de reacciones exotérmicas de combustión, dadas por las reacciones (3) y (4), generando como productos principales

óxidos de carbono y agua, la combustión es seguida por el reformado endotérmico (reacciones 1 y 2) y la reacción de desplazamiento de gas de agua (6), que llevará finalmente a la formación de gas de síntesis. La ventaja principal de este esquema de reacción es el aprovechamiento energético en el cual se utiliza el calor liberado de las reacciones exotérmicas para ser utilizado en las reacciones endotérmicas posteriores.

Simeone M y col⁽⁸⁾, Estudiaron los perfiles de temperatura en el reactor durante la reacción de reformado autotérmico empleando catalizadores soportados sobre alúmina. Se estudiaron el efecto de diferentes variables entre las cuales destacan la composición de la alimentación de los reactivos, manteniendo un caudal fijo de 4NI/min (Normal litros por minuto) y una temperatura de horno de 350°C, representado por la relación O_2/CH_4 y H_2O/CH_4 observándose conversiones de metano mayores a 95% a medida que aumenta la relación O_2/CH_4 y H_2O/CH_4 a 0,72 y 2 respectivamente. Igualmente se observó que el aumento de la relación de H_2O/CH_4 a pesar de representar el beneficio de la conversión favorece las reacciones de reformado con vapor de agua, disminuyendo la temperatura del reactor además de disminuir las reacciones exotérmicas. De igual manera se trabajó manteniendo relaciones $O_2/CH_4 = 0,72$ a diferentes relaciones H_2O/CH_4 , observándose principalmente que donde hay mayor relación de vapor de agua se obtienen temperaturas más bajas ratificándose lo anteriormente dicho sobre el favorecimiento de la reacción de reformado con vapor de agua. También trabajaron a diferentes temperaturas del horno, manteniendo el caudal de alimentación fijo y la relación de H_2O/CH_4 fija a diferentes relaciones molares O_2/CH_4 , demostrando en este caso que el sistema de reacción de reformado autotérmico se hacen independientes de la temperatura del horno y la mayor influencia se ve dada a relaciones $O_2/CH_4 = 0,80$, donde se favorecen las reacciones exotérmicas como reacciones principales, lo que además conduce a un aumento de la conversión de metano (cercano al 100%) y a un aumento de la cantidad de hidrógeno producido.

Jae-Hong Ryu, Kwan- Young Lee⁽⁹⁾ hacen un estudio de un catalizador de níquel en porcentaje menor de 10% en peso de Níquel para el reformado con vapor de agua , en la cual se compara la eficiencia de la transferencia de calor, para ello, trabajan con una velocidad espacial de 9943h^{-1} fija. Empleando 3g de catalizador soportado y 17g de catalizador granulado manteniendo el mismo volumen de llenado, las variables a considerar fueron la temperatura de operación en el reactor y el catalizador en polvo y en forma de monolito. En la misma se pudo demostrar que a bajas temperaturas de operación (menores de 500°C) se obtienen conversiones bajas y no se observa diferencia alguna entre ambos catalizadores, sin embargo a temperaturas por encima de los 600°C se observa una notable diferencia en la conversión en la cual se registra en 70% para el monolito y de un 50% para el catalizador en polvo, lo que nos dice que la presencia y forma de la estructura tiene un efecto directo sobre la eficiencia del proceso. es de hacer notar que el monolito presenta una actividad similar a la del catalizador granulado empleando menos de la quinta parte de la masa.

Para el reformado autotérmico de metano se han empleado diferentes tipos de catalizadores, de los que se destacan las hidrotalcitas, las perovskitas y catalizadores en base de alúmina utilizados comercialmente y de los cuales se hará mayor énfasis en este trabajo especial donde se utilizarán.

II.4.- Catalizadores de níquel-alúmina soportados.

Los catalizadores de níquel alúmina han sido considerados de gran importancia especialmente por su gran estabilidad térmica y alta actividad en reacciones de hidrogenación de óxidos de carbono como son la metanación o reformado con vapor, entre otros.

El término de catalizador soportado se refiere a un sistema catalítico, en el cual la fase metálica se deposita sobre la superficie de otro material para maximizar el número de sitios activos.

Entre las principales ventajas de usar un catalizador soportado para el reformado con vapor de agua son: mejor transferencia de calor desde la fuente térmica externa hasta el

catalizador debido a la conducción directa de calor y mayor temperatura de catalizador lo que da como resultado una mayor actividad del catalizador, mayor conversión, menor cantidad de catalizador y menores caídas de presión ⁽¹⁰⁾.

Florez Pedro ⁽¹⁰⁾, en su Trabajo Especial de Grado realizó el estudio del reformado de metano con dióxido de carbono, empleando catalizadores soportados nanoestructurados de Ni/Al₂O₃ (10% p/p) con el fin de seleccionar las condiciones de reacción. Para ello se establecieron ciertas condiciones las cuales fueron: relación CH₄/CO₂ = 1, velocidad espacial de 60 L/h g_{cat}, masa de catalizador de 100mg, dilución de gases de reacción al 80% en Argón y temperatura de reacción 600°C.

Entre los resultados principales se puede destacar el efecto de la temperatura en la conversión y selectividad, en el cual se observa que el aumento de la temperatura genera sobre el aumento de la conversión de metano, y que a temperaturas mayores de 700°C se alcanzan conversiones de casi 90% para el metano. Igualmente, se demuestra que la selectividad a H₂ no se ve afectada por los cambios de la temperatura, demostrando lo que se presume teóricamente que la reacción se ve favorecida a temperaturas altas por ser endotérmica. De igual manera, se observó que un incremento de la relación de H₂/CO a diferentes temperaturas tampoco tiene influencia directa sobre la relación H₂(producido)/CH₄(convertido). En este trabajo de investigación se utilizaron distintos catalizadores en polvo, los cuales se agruparon en monometálicos y bimetálicos en base de níquel y níquel cobalto respectivamente, demostrando una mayor efectividad para los catalizadores monometálicos entre los que destacaron los preparados por el método de Níquel etilendiamina e hidróxido de Níquel, representando una mayor actividad para la reacción y conversiones de 64% y 61% respectivamente.

Becerra A y colaboradores ⁽¹¹⁾ empleando un catalizador de níquel al 10% p/p sobre gama alúmina y reducido a alta temperatura, empleando la técnica de sol-gel. Demostraron que el mismo es muy estable y activo para las reacciones de reformado de metano con dióxido de carbono. En la misma se comprobó que el catalizador mantuvo su actividad durante más de 100 horas a 700°C, produciendo muy poco coque (< 1% en peso)

Han sido estudiados muchos procesos para el reformado de metano, la cual puede llevarse a cabo con vapor de agua, con dióxido de carbono, reacciones combinadas, entre otras.

Para los procesos de reformado con vapor son utilizados mayormente los catalizadores de níquel soportado en alúmina, ya que posee como ventaja el ser utilizada y muy conocida a escala industrial.

Para la oxidación parcial son empleados comúnmente los catalizadores de metales nobles, lo cual le confiere una ventaja por la alta exotermicidad, sin embargo una alta deposición de carbón y hollín sobre la superficie del catalizador.

Para el reformado con CO_2 son utilizados comúnmente catalizadores de metales nobles y a base de níquel, con la ventaja principal de una disminución de la relación de H_2/CO . Con la desventaja de presentar una desactivación y destrucción del catalizador por deposición del carbón, especialmente por la descomposición del metano.

Estos catalizadores a pesar de demostrarse que presentan una eficiencia muy alta para este tipo de reacciones requieren de altas temperaturas de reacción por lo que conlleva a mayores gastos energéticos, como en caso de reacción de reformado con vapor de agua, destacando principalmente que la distribución de calor a través de todo el catalizador no es homogénea y dejando zonas de poca actividad, además de altas caídas de presión. Sin embargo se podría considerar el efecto de trabajar estos catalizadores soportados sobre estructuras metálicas o monolitos que permitan una mayor eficiencia para la reacción así como disminuir requerimientos energéticos, disminuir cantidad de catalizador y aumento de conversiones.

II.5.- Soportes estructurados.

Estos soportes son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa del catalizador. El gran tamaño de los poros o canales y delgado espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga junto con una resistencia difusional despreciable, tanto interna como externa⁽¹²⁾.

Los catalizadores estructurados se conforman por un soporte que se encuentra recubierto por una capa delgada de catalizador en polvo, este último es el principal responsable de la actividad catalítica del sistema.

En el diseño de catalizadores estructurados se debe considerar el material del cual está hecho, la distribución del material catalítico, la geometría y dimensiones externas del soporte y de la sección transversal de la celda, ya que estos parámetros influyen en la actividad del sistema catalítico ⁽¹³⁾.

Los catalizadores estructurados actualmente son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos, formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. Los monolitos pueden ser cerámicos o metálicos; los más populares debido a su amplio uso en el sector automotor son los cerámicos (cordierita principalmente) obtenidos por extrusión. A pesar de su amplio uso, estos dispositivos tienen limitaciones relacionadas con el espesor mínimo de pared para una correcta extrusión, su fragilidad y baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, que unida al modelo de flujo de canales longitudinales, origina una mala homogeneidad térmica radial. Como alternativa para superar esas limitaciones, se han propuesto los monolitos metálicos ⁽¹²⁾.

II.5.1.- Monolitos metálicos.

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral, los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente. También se pueden preparar bloques paralelepípedicos por apilamiento de placas lisas y corrugadas. Los materiales más usados son aleaciones ferríticas o aluminio ⁽¹²⁾. Estas estructuras ofrecen ventajas en ciertas aplicaciones gracias a sus propiedades conductoras, de resistencia térmica y mecánica

Entre las ventajas que presentan los monolitos metálicos se encuentran ⁽¹³⁾:

- Posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas y disminuir la sección transversal de estas, lo cual proporciona una menor pérdida de carga con un aumento de la superficie lateral expuesta por unidad de volumen.

- Poseen menor masa y menor capacidad calorífica que los monolitos cerámicos, por lo que el calentamiento es mucho más rápido y eficaz, mejorando así la transferencia de calor.

En los catalizadores sobre monolitos se encuentra el material estructural o un sustrato metálico, recubierto por un catalizador propiamente dicho, que normalmente está compuesto de una fase activa dispersa sobre un soporte catalítico. Las propiedades que presentan los catalizadores monolíticos son los siguientes ⁽¹⁴⁾:

- El paso de gases a través de ellos se produce con una pérdida de carga muy pequeña.
- Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- El flujo de gases es muy uniforme.
- Reducen las limitaciones causadas por fenómenos de transferencia de materia.
- Poseen una estructura compacta que facilita su manejo, permite la libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de atracción de los catalizadores granulares.

II.5.2.- Impregnación del monolito metálico con el catalizador.

La adherencia del material catalítico a la superficie del soporte metálico, representa un punto crítico, debido a la diferencia existente entre los coeficientes de dilatación térmica de ambos materiales, y el grado de rugosidad o porosidad que presente el monolito metálico. En este sentido se han desarrollado dos grandes estrategias en función del metal utilizado como monolito, las aleaciones ferríticas o aluminio ⁽¹²⁾.

II.5.3.- Tipos de aleaciones.

Las aleaciones ferríticas como el FeCrAlloy® (Fe, Cr, Al) se usan en convertidores catalíticos de automóviles debido a las altas temperaturas que deben resistir (cercasas a 1000°C). El tratamiento que se aplica a estas aleaciones es térmico, con la cual se produce la migración del aluminio a la superficie donde se forma una capa de alúmina fuertemente adherida⁽¹²⁾. Dicha capa actúa como una especie de imprimación sobre la que se puede pegar la película del material catalítico.

Una alternativa interesante al FeCrAlloy® para aplicaciones en las que no son necesarias altas temperaturas, es la utilización de aluminio como monolito metálico. Su interés se basa en la capacidad que tiene el aluminio de oxidarse superficialmente por anodización, recubriéndose de una capa de alúmina extremadamente adherente. La anodización consiste en someter el aluminio a un tratamiento ácido actuando éste como un ánodo en un mecanismo de electrólisis. El proceso de anodizado puede ser adaptado para obtener alúmina que funciones como soporte catalítico.

II.5.4.- Estudios donde se emplearon catalizadores soportados en monolitos metálicos.

García A. y colaboradores, en su investigación basada en el reformado combinado de metano con CO₂ y O₂, emplearon catalizadores estructurados de óxidos tipo perovskita. Los soportes metálicos fueron de acero inoxidable con forma de cono y disco corrugado similar a un empaque comercial, y fueron sometidos a un tratamiento ácido y térmico. Entre sus resultados se tiene que la combinación del tratamiento ácido y térmico facilitó el anclaje del material catalítico sobre los monolitos, permitiendo un 5% de ganancia de masa de catalizador depositado. Al usar los discos corrugados se desfavorecen reacciones colaterales, se disminuye en 23% la conversión de CO₂ y aumenta la relación molar H₂/CO en comparación al sistema con estructuras en forma de cono. Por lo que García concluye que la forma del catalizador estructurado influye en el comportamiento catalítico.

Jae Hong y col ⁽⁹⁾ (2007), En su investigación emplearon monolitos metálicos en un catalizador de Níquel, con el fin de estudiar la capacidad del mismo en la transferencia de calor para el reformado de metano con vapor de agua. El catalizador es previamente reducido con el fin de aumentar su actividad en la reacción. Se trabajaron con condiciones de operación de un flujo volumétrico o velocidad espacial fija y diferentes temperaturas de operación, esto con el fin de hacer la prueba sobre el catalizador tanto en polvo como en granulados, demostrando que a temperaturas menores de 500°C la conversión de metano es igual para ambos casos, sin embargo a temperaturas por encima de los 600°C la conversión de metano para la reacción con monolito es mucho mayor a la del catalizador en polvo de comparado a 70% a 50% respectivamente. Demostrando de igual manera que la cantidad

de catalizador utilizado en el monolito es mucho menor a la requerida por el catalizador en polvo requiriendo menos de una quinta parte de la masa para conseguir los mismos resultados.

II.5.5.- Empaques comerciales.

Son dispositivos disponibles en diversas formas y tamaños, que se emplean en diferentes operaciones unitarias en la industria de procesos, tales como destilación, absorción, desorción entre otras. Esto se hace con la finalidad de facilitar el contacto entre fases y mejorar así la transferencia de masa y calor disminuyendo las caídas de presión. El material del cual están fabricados depende primordialmente del proceso del cual se está tratando y pueden variar entre plásticos, cerámicos, metálicos, entre otros. Los empaques comerciales se dividen en dos tipos, los cuales son aleatorios cuando se disponen al azar en el equipo a utilizar y los estructurados que se presentan como bloques de estructuras ordenadas, presentando estos últimos una ventaja de que presentan menores caídas de presión en el sistema. En el presente trabajo especial de grado se construirán estructuras metálicas como soporte de los catalizadores de níquel alúmina.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

III.1.- Sistema de reacción y análisis.

El montaje del sistema se realizó en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química UCV. Consistió en la integración de los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo las reacciones de reformación del Metano y el análisis de la mezcla de gases antes y después de la etapa de conversión, el cual está conformado por:

- **Gases de reacción:** Metano (CH_4), Oxígeno (O_2) y vapor de agua.
- **Gas reductor:** Hidrógeno (H_2), utilizado para reducir los catalizadores y obtener las especies metálicas activas.
- **Gas de arrastre:** Argón (Ar), usado como gas portador en el cromatógrafo y gas diluyente en la mezcla de reacción.
- **Horno:** éste proporciona el calor necesario para llevar a cabo las reacciones químicas.
- **Reactor:** construido en acero inoxidable para que soporte las altas temperaturas de reacción, y se ubicó dentro del horno o reactor de cuarzo para reacciones de catalizadores en polvo.
- **Termocuplas:** utilizadas para censar la temperatura en el horno y en el reactor.
- **Controlador de temperatura:** Utilizado para mantener un rango de temperatura en el sistema de reacción.
- **Condensador:** Usado para condensar el vapor de agua y evitar que pase al sistema de análisis.
- **Cromatógrafo de gases:** modelo Varian 3300 con columna empacada de Carbosieve SII 80/100, mediante éste equipo, se realiza análisis de la mezcla de gases antes y después de la etapa de reacción.
- **Mezcladores:** permiten el mezclado de gases de reacción y gas de arrastre antes de entrar al reactor.

- **Válvulas y rotámetros:** Son utilizados para regular los flujos de los gases.

III.2.- Puesta a punto del sistema de análisis.

Durante esta fase se realizaron pruebas de verificación de actividad en el reactor de acero inoxidable y reactor de cuarzo, así como también se realizaron pruebas catalíticas que permitirían ver que el sistema de reacción y análisis diseñado arroja datos acertados y reproducibles, dichas pruebas se realizará empleando un catalizador de níquel alúmina, con el fin de comparar los resultados reportados en dicha investigación con los obtenidos en pruebas anteriores.

Adicionalmente en esta etapa se calibrará el cromatógrafo y se establecerán las condiciones óptimas de operación del mismo, para garantizar así, su buen funcionamiento y la obtención de resultados reproducibles. Como condiciones iniciales se tomarán como referencia los valores presentados en la

Tabla N° 4, las cuales fueron usados por García A. (2005) ⁽¹⁴⁾ durante un estudio similar al planteado en esta investigación.

Tabla N° 4. Condiciones iniciales para la operación del cromatógrafo Varian 3300.

Condición	Valor
Sensibilidad	4
Atenuación	8
Temperatura del detector [°C]	200
Temperatura del puerto de inyección [°C]	150
Temperatura de la columna [°C]	150
Flujo de gas de arrastre (Ar) [ml/min]	25
Corriente del filamento [mA]	76

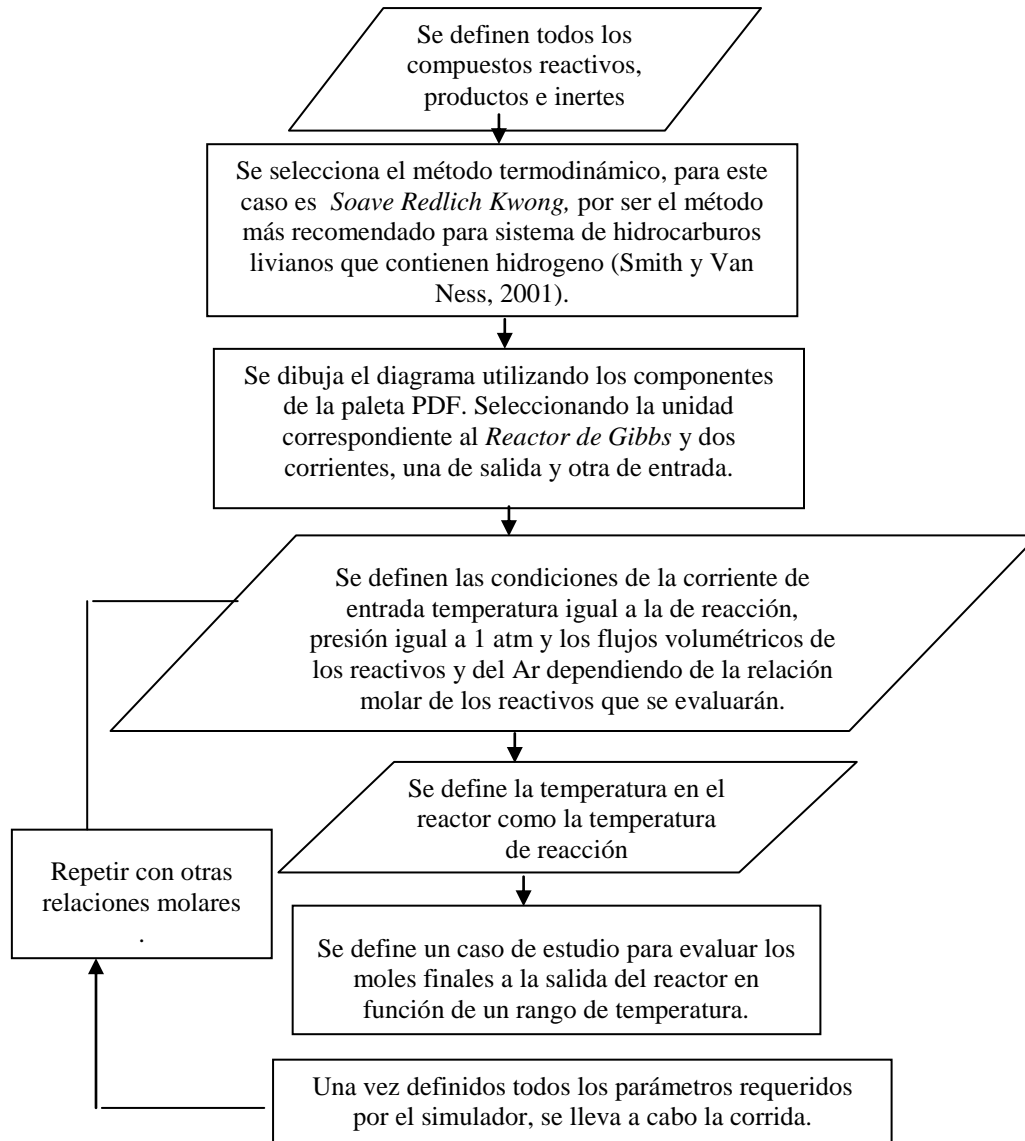
Para validar la operación del cromatógrafo se utilizará una mezcla patrón compuesta por metano, dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono. A partir de los resultados obtenidos mediante el análisis de la mencionada mezcla, se determinarán los factores de respuesta de cada uno de sus componentes.

Igualmente se harán pruebas en blanco con el fin de verificar el funcionamiento del equipo.

III.3.- Determinación de las conversiones de equilibrio.

Se determinaron las conversiones de equilibrio de las reacciones presentes en el reformado autotérmico de metano, mediante el uso del simulador comercial Simsci PRO/II[®] versión 8.1. Esto con el propósito de obtener conversiones de equilibrio a diferentes temperaturas, y tener estos valores como referencia para llevar a cabo las pruebas catalíticas en condiciones alejadas de aquellas donde se alcanza el equilibrio, porque de ser así no se podría comparar la actividad, selectividad y estabilidad de los diferentes catalizadores a evaluar.

Figura N°5. Diagrama de flujo para cálculo de las condiciones de equilibrio.

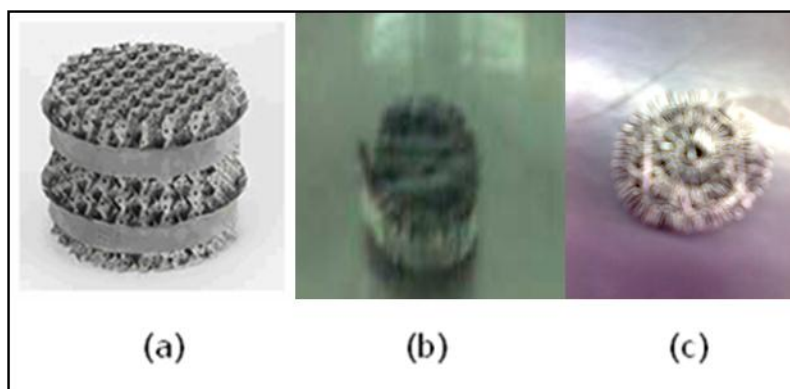


III.4.- Elaboración y tratamiento de los estructurados.

En esta etapa se elaboraran los soportes o monolitos metálicos a partir de una malla de Fecralloy®. Las estructuras se construirán de una forma similar al empaque comercial Mellapak® de la casa Sulzer (Figura N° 6 a), sugerida por García A. (2005) en su Trabajo Especial de Grado, quien estudió el reformado combinado de metano con O₂ y CO₂, y observó que usando una estructura similar al empaque Mellapak®, se obtienen altas conversiones de metano y dióxido de carbono, al mismo tiempo que se desfavorecen reacciones colaterales. A continuación se presentan los pasos que se siguieron en la elaboración de las estructuras (la manipulación tanto de las tiras metálicas así como en estructuras se realizó con guantes de látex para evitar contaminarlas):

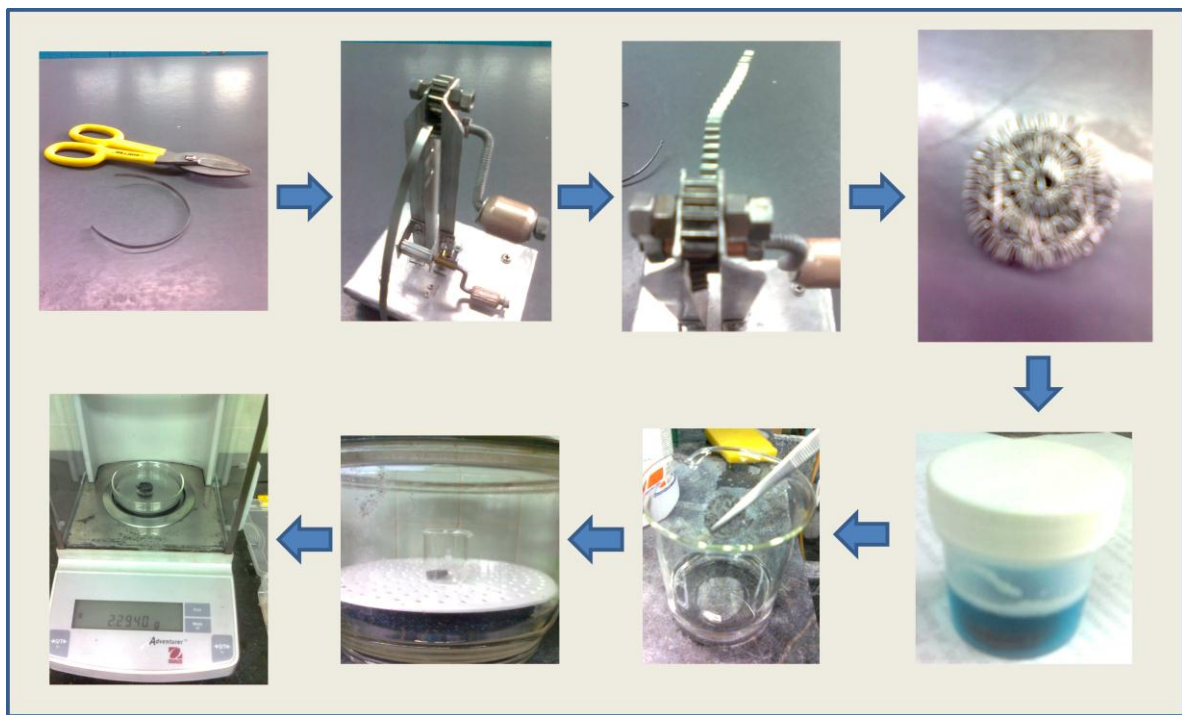
- Cortar tiras de 0,5 cm. de ancho y 60 cm. de largo a partir de la lámina de Fecralloy®.
- Doblar las tiras metálicas en forma de zigzag recto junto con unas tiras no corrugadas y enrollarlo hasta formar un disco corrugado como se puede apreciar en la Figura N° 6 (b, c).

Figura N° 6. Estructuras: (a) empaque Mellapak® de la casa Sulzer, (b) disco corrugado vista lateral (c) disco corrugado vista transversal.



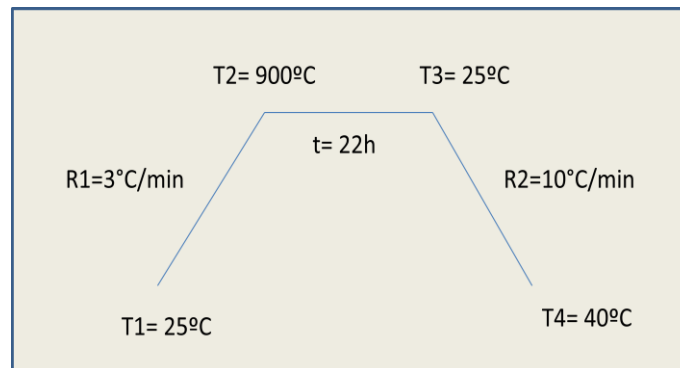
- Lavado de las estructuras con una solución jabonosa y agua tibia y posteriormente agua destilada.
- Secado en estufa a 80 °C durante 5 min.
- Pesado de las estructuras.

Figura N°7. Elaboración y tratamiento de estructuras.



Tratamiento térmico:

- Colocar las estructuras de FeCrAlloy® en la mufla.
- Ajustar el flujo de aire sintético a 100 ml/min.
- Programar la mufla bajo el siguiente protocolo de calentamiento.



- Retiro de las estructuras de la mufla y posterior pesado.

Figura N°8 Tratamiento Térmico de Estructuras.



Este procedimiento se emplea con la finalidad de favorecer la migración del aluminio presente en el seno de la estructura hacia la superficie y formar una capa rugosa de óxido de alúmina en forma de engramado (whisker).

Es de hacer notar que la adquisición de este material se realizó a través de la empresa Goodfellow (Goodfellow s.f.).

III.5.- Síntesis y recubrimiento de los estructurados.

El proceso de recubrimiento catalítico empleado en este trabajo de investigación puede ser definido como una estrategia de deposición húmeda mediante la cual sobre la superficie porosa o rugosa de una estructura rígida con una geometría definida, es depositado un material catalítico en varias etapas: primero por inmersión de dicha estructura en un coloide o dispersión acuosa preparada con el mismo material catalítico (también conocido como “dip-coating”); segundo, eliminación del excedente de material por escurrido, y por último, secado y calcinado a altas temperaturas de la estructura recubierta, hasta la obtención del sistema catalítico propiamente dicho. Este proceso de deposición húmeda de una película de material catalítico sobre un sustrato estructurado en varias etapas es reconocido en la literatura con el nombre de “washcoating”

En materia de recubrimiento catalítico es importante identificar con claridad los elementos que forman parte de un catalizador estructurado. Así se distingue en primer lugar, el material estructural o la estructura rígida sobre la cual se efectuará el recubrimiento conformado por el soporte estructurado. Seguidamente está el material catalítico con el cual se prepara una solución catalítica o dispersión acuosa para revestir las paredes del soporte estructurado; esta dispersión está conformada por un “slurry” catalítico que puede estar representado por: un catalizador compuesto de una fase activa dispersada sobre un soporte catalítico, un catalizador másico, un soporte metálico convencional que para este caso de estudio vendrá representado por la alúmina Al_2O_3 o una suspensión coloidal de estos últimos.

Las aleaciones ferríticas son aleaciones especiales de acero inoxidable (FeCrAlloy®) con un pequeño contenido de aluminio en su composición (entre 5% y 10% p/p) que al ser tratadas térmicamente, inducen el desplazamiento de aluminio desde el seno del metal (“bulk”) a la superficie del mismo mediante un mecanismo de difusión de átomos o especies iónicas de aluminio activados térmicamente, los cuales al entrar en contacto con la atmosfera oxidante del medio, son capaces de formar una capa rugosa de microcristales de alúmina fuertemente adherida, que aporta una alta rugosidad a la superficie del metal con una morfología caraterística tipo grama, conocida como “whiskers” de alúmina⁽¹⁵⁾.

III.6.- Síntesis del catalizador.

La síntesis del catalizador se hará por varios métodos convencionales los cuales nos permitirán establecer comparaciones y establecimiento del mejor tipo de catalizador para la reacción dada. Para el estudio del reformado autotérmico que se lleva a cabo durante este trabajo de investigación son utilizados cuatro catalizadores en base de Níquel alúmina, llamados catalizadores nanoestructurados monometálicos (Ni/Al₂O₃). Los catalizadores sintetizados tienen una composición nominal de 10% en peso de Níquel. Los métodos utilizados son:

- Método de Níquel Etilendiamina (preparación del complejo in situ).
- Método de Níquel alúmina sol-gel.
- Método de impregnación por humedad incipiente (Ni convencional).
- Método de precipitación del óxido de níquel.

El catalizador en polvo es utilizado en la reacción y el que presente un mayor rendimiento y mejores conversiones se utilizará sobre la estructura metálica, de manera que se puedan realizar las comparaciones respectivas entre el catalizador en polvo y el catalizador estructurado.

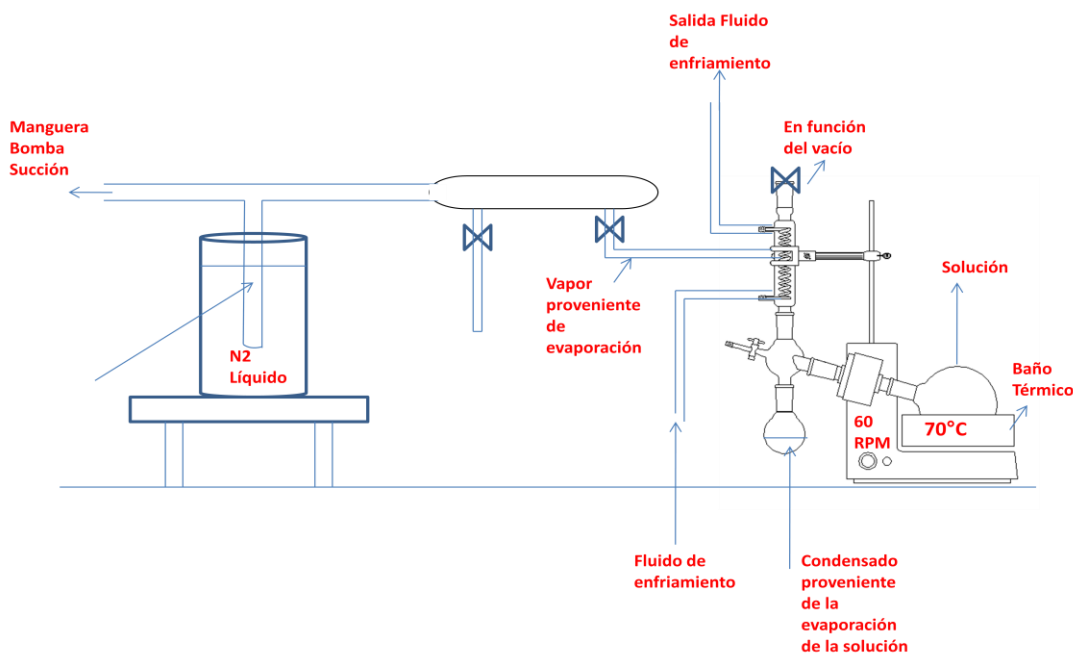
III.6.1.- Método de Níquel Etilendiamina (preparación del complejo in situ).

El método consiste en usar una sal precursora de gran tamaño. Con esto se busca que, por impedimento estérico, los átomos metálicos que la conforman queden alejados. En este trabajo se utiliza la sal compleja de níquel etilendiamina, la cual es preparada siguiendo el procedimiento escrito en la literatura M.E Farago y col⁽¹⁶⁾. La sal de etilendiamina es introducida en una solución de nitrato de níquel hexahidratado, con una relación estequiométrica en/Ni = 1,5.

La sal es cristalizada por evaporación de agua al vacío a 70°C de la solución del complejo. Una vez cristalizada se disuelve en el volumen mínimo de agua, la solución del complejo Ni(en), se impregna por exceso de solución sobre alúmina, posteriormente se evapora el exceso de agua y el sólido húmedo es secado durante 30min a 100°C

El precursor catalítico es calcinado con un flujo de oxígeno de 100 ml/min a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, hasta 500°C, una vez alcanzada esta temperatura se mantiene por 2 horas.

Figura N° 9. Diagrama montaje experimental para síntesis de catalizador



III.6.2.- Método de Níquel-Alúmina Sol-gel:

El catalizador es preparado siguiendo el procedimiento descrito en la literatura. Valentín y col⁽¹⁷⁾, usando nitrato de aluminio noahidratado, nitrato de níquel(II) hexahidratado, ácido cítrico monohidratado y etilenglicol con una relación molar ácido cítrico/metal =1,5/1 y una relación másica ácido cítrico/etilenglicol de 2:3.

Las sales de níquel y aluminio son disueltas en agua destilada a 50°C, mientras que el ácido cítrico es disuelto en etanol a 50°C; la solución acuosa de las sales es añadida en la solución ácido cítrico etanol y agitada por 15min a 50°C, seguido de la adición de etilenglicol. La solución resultante es mezclada con agitación continua a 100°C por aproximadamente 2h, hasta la aparición de una resina viscosa, posteriormente ésta es tratada en atmósfera de aire

a 250°C por una hora. El compuesto precursor resultante es tratado en atmósfera de nitrógeno a 500°C por hora y media (carbonización), con un flujo de 100ml/min y con una velocidad de calentamiento de 6°C/min. Posteriormente dicho precursor es calcinado por hora y media a 450°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de 100ml/min, dicho catalizador es designado como Ni:Al.

III.6.3.- Método de Ni convencional H₂/N₂ 50%

El precursor catalítico es preparado por el método de impregnación por humedad incipiente siguiendo el método Hao Z y col⁽¹⁸⁾, de una solución acuosa de nitrato de níquel(II) hexahidratado sobre alúmina, el precursor catalítico es secado por 10 horas a 100°C y posteriormente calcinado a 500°C por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. el pretratamiento de este precursor catalítico se lleva a cabo en un flujo de 100ml/min de H₂/N₂ al 50% por 2h, a 500°C, dicho catalizador es designado como Ni_(Ni)/Al₂O₃.

III.6.4.- Método Ni(OH)/Al₂O₃

El óxido de níquel es preparado por precipitación del hidróxido de níquel, disuelto en etilenglicol con una solución de carbonato de potasio aplicando un método adaptado de Yong L y col⁽¹⁸⁾. Una solución de acetato de níquel y etilenglicol, es calentada gradualmente hasta 200°C con agitación constante. Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantiene por 30min. Se añadió a la solución las cantidades de alúmina deseadas, posteriormente una solución de carbonato de potasio 0,2M es añadida lentamente a la solución Ni-Etilenglicol hasta alcanzar un pH de 10, donde precipita todo el níquel en forma de hidróxido, esta solución se mantiene con agitación constante hasta llegar a la temperatura ambiente.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente se realizarán tres lavados de 10min con centrifugación a 1500rpm, hasta alcanzar un pH neutro en las aguas madres. Este precursor catalítico es secado por 10 horas a 100°C, y posteriormente calcinado a 400°C por 3 horas

con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y con un flujo de 100 ml/min. Dicho catalizador se designa como Ni(OH)/Al₂O₃.

III.7.- Caracterización de los catalizadores.

Los catalizadores en polvo y soportados en los monolitos metálicos se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. En la tabla N° 6 se enumeran las técnicas que se aplicaron a los catalizadores en polvo y soportados sobre la estructura metálica.

Tabla N° 5. Técnicas fisicoquímicas para la caracterización de los catalizadores.

Catalizador en polvo	Catalizador soportado en las estructuras
Difracción de rayos X	Microscopia electrónica
Reducción a temperatura programada	Test de adherencia

Difracción de Rayos X (DRX)

La mayoría de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, con sus átomos formando redes tridimensionales que pueden actuar como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos con una longitud de onda del orden de la distancia interatómica. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación. Como fuente de radiación, los rayos X cumplen con las exigencias requeridas y su difracción se ha usado como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos constituyentes de una sustancia.

Los equipos utilizados para aplicar la técnica de DRX son dos difractómetros, cuyas características se citan a continuación:

Tabla N° 6. Características del Difractómetro empleado en las pruebas de DRX

Marca/Modelo	Phillips/Xpert Pro
Tipo de lámpara	Cobalto (Cu-Ka) de 1,78897 A
Rango de barrido para el estudio (2θ)	0-140
Ubicación	Instituto Nacional de Geología y Minas (INGEOMIN)

Para determinar las fases presentes en cada sólido se utilizó el programa Crystal Impact Match

Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los experimentos de RTP proveen información acerca de la reducibilidad de las especies contenidas en los catalizadores, además ofrecen información muy útil para decidir las condiciones de reducción bajo las cuales deben ser tratados los diferentes catalizadores y también para reconocer la presencia de diferentes fases precursoras, su estado de oxidación y su interacción con el soporte. De esta manera, los análisis de TPR pueden ser usados para estudiar y optimizar las condiciones de pretratamiento de los catalizadores.

Microscopía Electrónica (ME)

Esta técnica es una herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra y en sus resultados se pueden observar átomos. En esta técnica también se puede estudiar los cambios morfológicos o elementales producto de un tratamiento físico, químico o después de una reacción. Existen dos grandes familias de microscopios electrónicos: los de transmisión y los de barrido. El microscopio electrónico de barrido (MEB), permite observar la topografía de una muestra.

Hay diferentes espectroscopias que pueden acoplarse a un microscopio electrónico para realizar análisis químico. La Microscopía Electrónica de Barrido con análisis químico acoplado permite obtener información como: tamaño y forma de cristales, porosidad, distribución de los elementos que componen una muestra y la relación entre ellos., también pueden estudiarse los cambios morfológicos o elementales producto de un tratamiento físico, químico o luego de una reacción.

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido se realiza en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI, modelo S-2400 y el análisis químico EDX en un equipo marca Thermo Electron Corporation.

Test de adherencia.

El test consiste en introducir las estructuras previamente recubiertas con el catalizador en un beaker con etanol y este a su vez introducirlo en el equipo de ultrasonido a fin de exponer a la estructura a condiciones severas por un período de 30 min. La estructura se pesa antes y después del test y a partir de una relación de masas se determina el porcentaje de adherencia del catalizador a la estructura. El equipo de ultrasonido empleado es un Ultrasonic cleaner Modelo 8845-30 Cole-Parmer.

III.8.- Reacción.

La fase de reacción está constituida por dos etapas, una de pre-tratamiento del precursor catalítico donde se reduce el mismo para obtener los metales en su forma reducida y otra de reacción de reformado autotérmico de metano, las cuales se describen a continuación:

Carga del reactor.

Con la velocidad espacial, se determina la cantidad de catalizador que se necesita y en función de la masa de catalizador que ganó cada estructura se seleccionan las estructuras a evaluar. Dichas estructuras se pesaron nuevamente a fin de verificar que no ocurrió

pérdida de masa de sólido en la estructura. Una vez seleccionadas y pesadas, las estructuras son envueltas en una tira de lana mineral y luego son introducidas en el reactor mediante un émbolo, de esta manera se evita el efecto pared ya que el gas encuentra menos resistencia para fluir a través de la estructura que por la pared del reactor.

Pre-tratamiento del catalizador

Los catalizadores son sometidos a un proceso de reducción in situ antes de la realización de cada prueba catalítica, esto con el fin de lograr la activación del mismo.

Reacciones de Reformado de metano:

Los precursores previamente tratados son evaluados en las reacciones de reformado autotérmico de metano. A continuación se presentan los valores que especifica las pruebas catalíticas a realizar y las condiciones de cada una de ellas. Las condiciones que se van a mantener fijas para todas las experiencias son:

Presión: Atmosférica

Velocidad espacial: 24 L/.g catalizador

Factor de dilución: 60 % Argón.

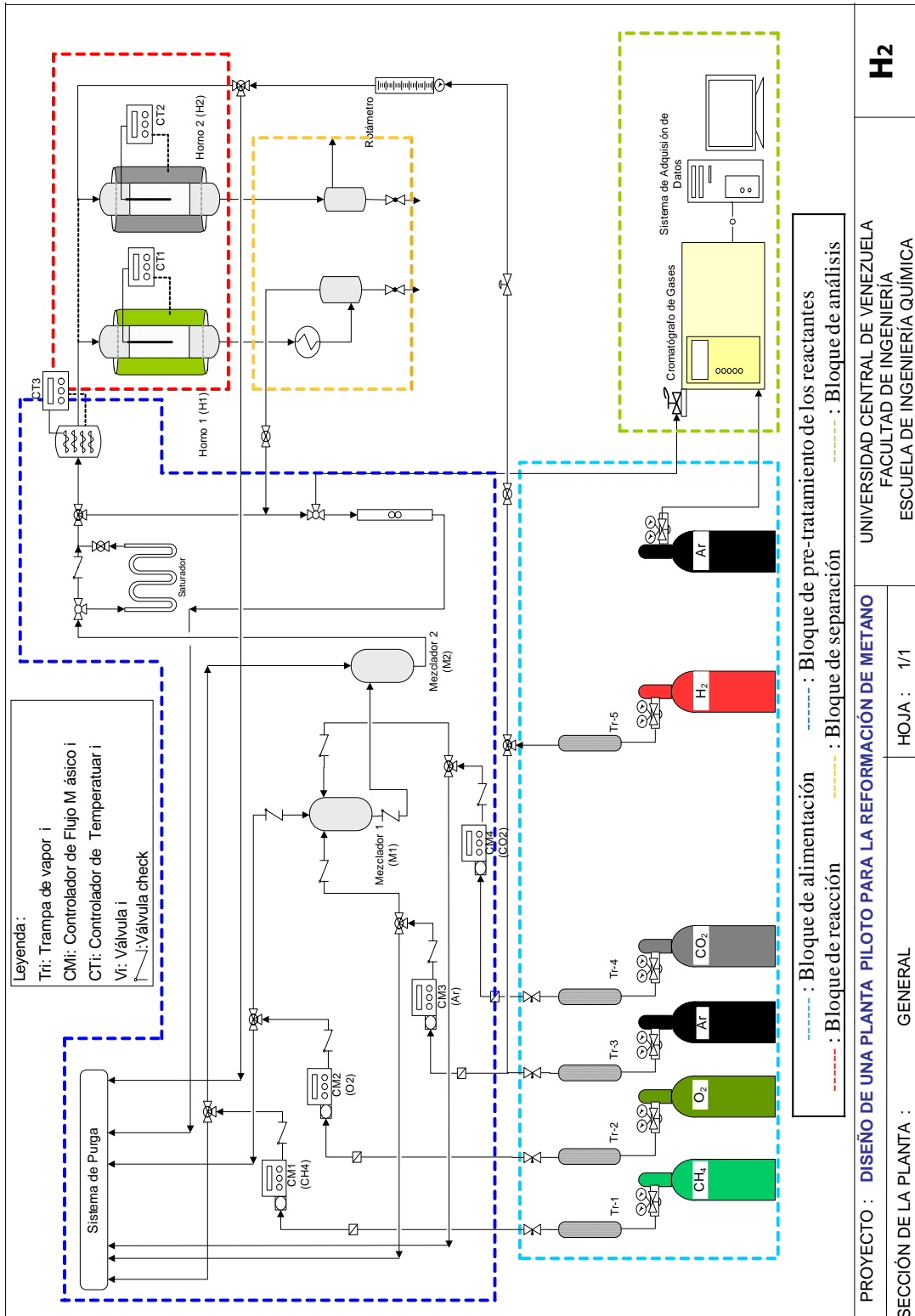


Tabla N°7. Cuadro resumen de las pruebas catalíticas

Reacción	Reactivos	Catalizadores	Pruebas	Resultados
Reformado Autotérmico	CH ₄ H ₂ O O ₂	Níquel Alúmina (Ni/Al ₂ O ₃) en polvo. <ul style="list-style-type: none"> • Ni(OH)/Al₂O₃ • Ni(en)/Al₂O₃ • Ni/Al (sol gel) • Ni/Al₂O₃ hum incip 	CH ₄ /H ₂ O = 0, 25 CH ₄ /O ₂ = 2 T=700°C Evaluación de los catalizadores en polvo.	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor Conversión. • Mayores Relaciones molares H₂/CO

Reacción	Reactivos	Catalizadores	Pruebas	Resultados
Reformado Autotérmico	CH ₄ H ₂ O O ₂	Catalizador estructurado	Barrido de Temperatura intervalo (600- 850) °C -Barrido de Relación molar CH ₄ /H ₂ O intervalo 0,25 – 2 -Evaluación de Ni/Al ₂ O ₃ a condiciones óptimas de T y Rel molar CH ₄ /H ₂ O -Evaluación de Ni/Al ₂ O ₃ a condiciones óptimas de T y Rel molar CH ₄ /H ₂ O	-Temperatura óptima -Mayor conversión de metano. -Mayor selectividad del H ₂ . -Mejor relación H ₂ /CO. -Relación H ₂ /CH ₄ (Convertido)

Análisis de la mezcla de reacción

El análisis de la mezcla de reacción se realizó en un cromatógrafo Varian 3300, los datos arrojados por el cromatógrafo son recogidos mediante un sistema de adquisición y procesamiento de datos identificado como Varian STAR, a continuación se presentan las ecuaciones utilizadas para determinar la selectividad de los diferentes catalizadores y conversiones de los mismos.

III.8.1.- Ecuaciones para el cálculo de conversiones y selectividades.

Moles de reactivos y productos

A partir de las áreas reportadas en los cromatogramas que se obtuvieron con el análisis hecho en el cromatógrafo de gases, se calcularon los moles de los reactivos y de los productos obtenidos, mediante la Ecuación N° 17

$$n_i = \frac{A_i * f_i}{PM_i}$$

Donde:

n_i : Moles del compuesto i (mol)

A_i : Área reportada por el cromatógrafo para el compuesto i (mV.s)

f_i : Factor de respuesta para el compuesto i (adimensional)

PM_i : Peso molecular del compuesto i (g/gmol)

Porcentaje de conversión del compuesto i

El cálculo de la conversión de los reactivos (CH₄, O₂, CO₂ y H₂O) en productos se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\% X_j = \frac{n_j^0 - n_j^f}{n_j^0} * 100$$

Donde:

$\%X_j$: Porcentaje de conversión del compuesto j (%)

n_j^0 : Moles iniciales del compuesto j

n_j^f : Moles finales del compuesto j

j : CH₄, O₂, CO₂ o H₂O

Porcentajes de selectividad

La selectividad es una medida de cómo se distribuyen los productos de una o varias reacciones. El porcentaje de selectividad hacia Hidrógeno y Monóxido de Carbono se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\%S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CH_4}^c + n_{CO_2}^c} * 100$$

$$\%S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2 * n_{CH_4}^c} * 100$$

Donde:

$\%S_{CO}$: Selectividad hacia Monóxido de Carbono (%)

n_{CO} : Moles de Monóxido de Carbono formados (mol)

$n_{CH_4}^c$: Moles de Metano consumidos (mol)

$n_{CO_2}^c$: Moles de Monóxido de Carbono consumidos (mol)

$\%S_{H_2}$: Selectividad hacia Hidrógeno (%)

n_{H_2} : Moles de Hidrógeno formados (mol)

Moles consumidos

Los moles de los reactivos consumidos se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$n_j^c = n_j^0 - n_j^{nc}$$

Donde:

n_j^c : Moles consumidos del reactivo j (mol)

n_j^0 : Moles iniciales del reactivo j (mol)

n_j^{nc} : Moles no consumidos del reactivo j (mol)

Porcentaje de rendimiento

Se determinó a través de la conversión de Metano y la selectividad hacia Monóxido de Carbono:

$$\%R_{CO} = (\%X_{CH_4} / 100) * \%S_{CO}$$

Donde:

$\%R_{CO}$: Rendimiento hacia Monóxido de Carbono (%)

$\%X_{CH_4}$: Porcentaje de conversión del Metano (%)

Actividad del catalizador

La actividad del catalizador se expresa como la velocidad de consumo de Metano por unidad de tiempo y por unidad de masa del catalizador, y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$a_c = \frac{(\% X_{CH_4} / 100) * F_{CH_4}^e}{W_c} * 1000$$

Donde:

a_c : Actividad del catalizador (mmol/h.g)

$F_{CH_4}^e$: Flujo molar de Metano a la entrada del reactor (mol/h)

W_c : Masa del catalizador (g)

CAPITULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en éste Trabajo Especial de Grado así como también la discusión de los mismos.

IV.1.-Determinación de las conversiones de equilibrio para las reacciones presentes en el reformado autotérmico de metano con vapor de agua.

Para conocer las conversiones de equilibrio de los reactivos (CH_4 , CO_2 , O_2 y H_2O) en el reformado autotérmico de Metano, se utilizó como herramienta el simulador comercial PROII, versión 8.1.

Para simular los diferentes casos de estudio, se utilizó el Reactor de Gibbs del simulador PROII, para lo cual se necesitó definir a través de la interfaz del simulador los compuestos que intervienen en el reformado autotérmico de Metano, tanto reactivos como productos, así como también definir el modelo termodinámico para llevar a cabo el estudio. Por la naturaleza de la mezcla gaseosa de la reacción, se eligió la ecuación de estado de *Soave-Redlich-Kwong* (Smith, Van Ness y Abott 1997). Como condiciones de entrada al reactor se definieron: presión de 1 atm, flujos volumétricos de los reactivos y una temperatura igual a la de reacción. En el reactor de Gibbs se fijó la temperatura de reacción.

Luego de haber establecido las condiciones a las cuales se llevó a cabo la simulación, se procedió a definir el caso en estudio, éste consistió en variar la temperatura de reacción en el reactor, obteniendo los moles de cada compuesto luego de la reacción, para así junto con los moles iniciales, obtener las conversiones en el equilibrio y observar su comportamiento con respecto a la variación de la temperatura de reacción. Habiendo definido el caso de estudio se corre la simulación, la cual arrojó los resultados que se muestran en las Figuras N° 17 y Figura N° 18. Los resultados que genera el simulador a través del Reactor de Gibbs son obtenidos mediante un balance de masa y de energía, que se basa en minimizar la energía libre de Gibbs para los compuestos presentes en las reacciones.

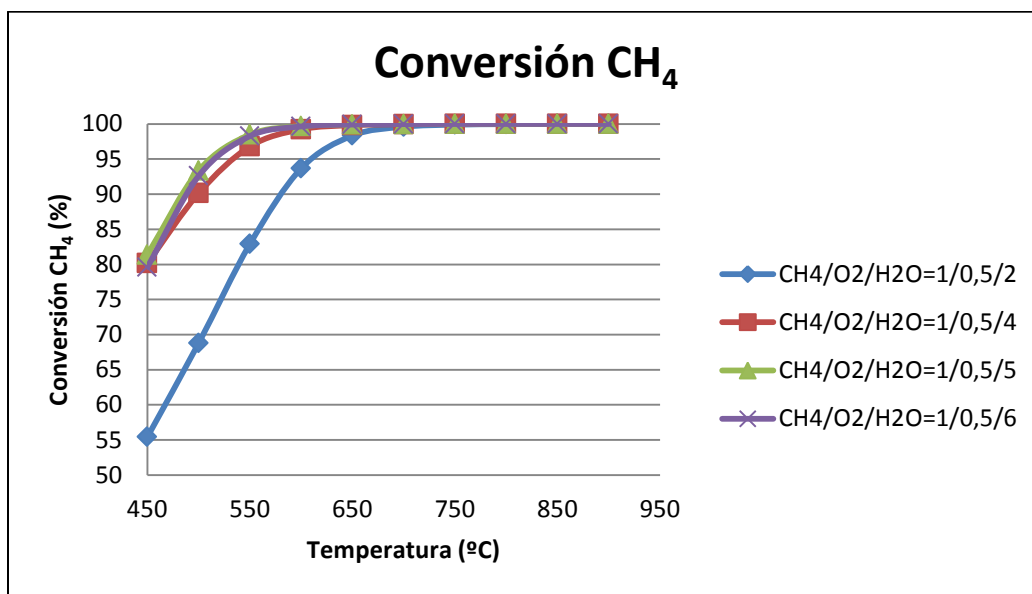


Figura N°10. Variación de las conversiones de equilibrio para diferentes relaciones molares de alimentación $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

En la figura N°10 se puede observar el aumento de la conversión de metano con respecto a un aumento en la temperatura para diferentes relaciones molares, observándose que a temperaturas por encima de 700°C se obtienen conversiones de 100%, lo que señala el favorecimiento de reacciones de consumo de metano. En cuanto a la relación molar de alimentación se puede observar que a bajas temperaturas esta tendencia es marcada ya que la adición de vapor de agua desfavorece las reacciones y disminuye la conversión.

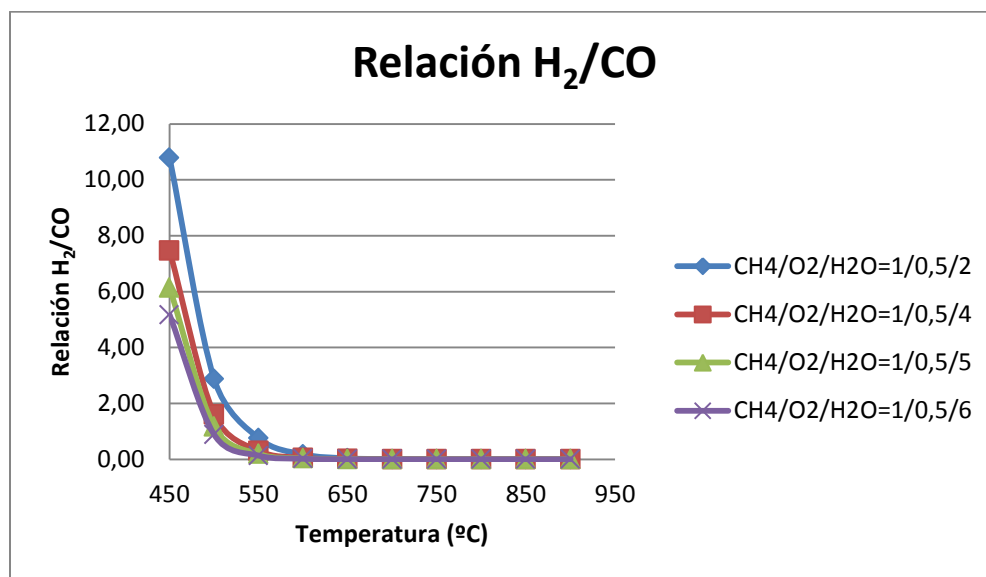


Figura N°11. Variación de la relación molar de H₂/CO.

En la figura N°11 se puede observar que a bajas temperaturas se obtienen relaciones H₂/CO molares muy altas lo que implica el favorecimiento de reacciones de producción de H₂. Con un aumento en la temperatura se desfavorecen las reacciones exotérmicas y esto hace que H₂ pase a ser reactivo, como sucedería en la reacción de desplazamiento de agua, llevando a la disminución en la relación molar H₂/CO.

IV.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores Ni/Alúmina en polvo.

Se sintetizaron cuatro catalizadores de Níquel soportados en alúmina, mediante diferentes métodos, como se describió en la metodología, con el fin de evaluar el comportamiento en la reacción de reformado autotérmico. Con la finalidad de facilitar el manejo de los datos se asignaron una nomenclatura a los catalizadores sintetizados, estos se presentan en la Tabla N° 8.

Tabla N° 8 Nomenclatura para identificación de catalizadores

Nomenclatura	Método de preparación
Ni(en)	Níquel etilendiamina
Ni(OH)	Hidróxido de Níquel
Ni:Al	Níquel en aluminio, por el método de sol-gel
Ni/Al ₂ O ₃ (HI)	Níquel, alúmina por método de humedad incipiente.

IV.2.1.-Caracterización Físicoquímica

A fin de caracterizar los sólidos obtenidos, se aplicaron las técnicas que se presentan a continuación:

- **Difracción de rayos X (DRX):**

Con este procedimiento se logró determinar las fases presentes en los sólidos en polvo comparando con difractogramas específicos, tanto de sólidos calcinados, como sólidos reducidos y luego de reacción. Los patrones de comparación se realizaron utilizando la base de datos de Crystal Impact Match DRX.

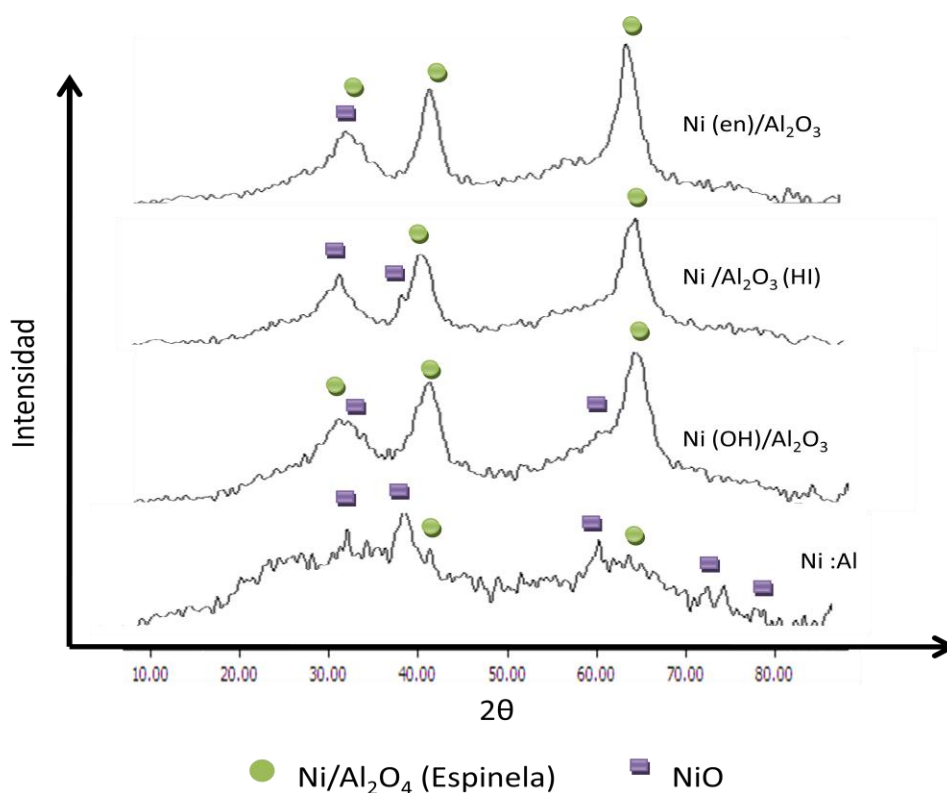


Figura N°12. Difractograma catalizadores $\text{Ni/Al}_2\text{O}_4$ calcinados

En la Figura N° 12, se puede observar que los difractogramas presentan picos anchos, esto es indicativo de una baja cristalinidad en los sólidos y este efecto se intensifica para el precursor Ni:Al . Los picos de mayor intensidad que reportaron los precursores catalíticos evaluados, identificaron la formación de dos fases principales en el sólido NiO y la fase espinela $\text{Ni/Al}_2\text{O}_4$, en el difractograma del sólido Ni:Al se puede observar que la fase predominante es la de NiO . Quincoces y col.⁽²⁶⁾ encontraron que temperaturas de calcinación elevadas originan interacciones metal soporte más fuerte y dan lugar a la formación de la fase aluminato de níquel, esto coincide con los resultados obtenidos ya que el sólido que se sintetizó empleando una temperatura de calcinación más baja fue el Ni:Al . El difractograma de un catalizador comercial para el reformado de metano con vapor, reporta la presencia de óxidos de níquel y aluminato de níquel⁽¹⁰⁾, se piensa que este último es el responsable de la actividad y la estabilidad del catalizador en el reformado ya que como las temperaturas de reformación son elevadas entre 700 y 800°C , se requiere de un sólido que presente una fuerte interacción del metal y el soporte para evitar la sinterización

del metal; este fenómeno también es reportado en la evaluación de los precursores hidrotalcitas y perovskitas, en donde existe una gran interacción entre el metal y el soporte, lo cual le confiere estabilidad a las partículas metálicas a altas temperaturas ⁽²⁷⁾ A continuación, en la figura 20, se presentan los perfiles de difracción de rayos X para los sólidos después de reducción.

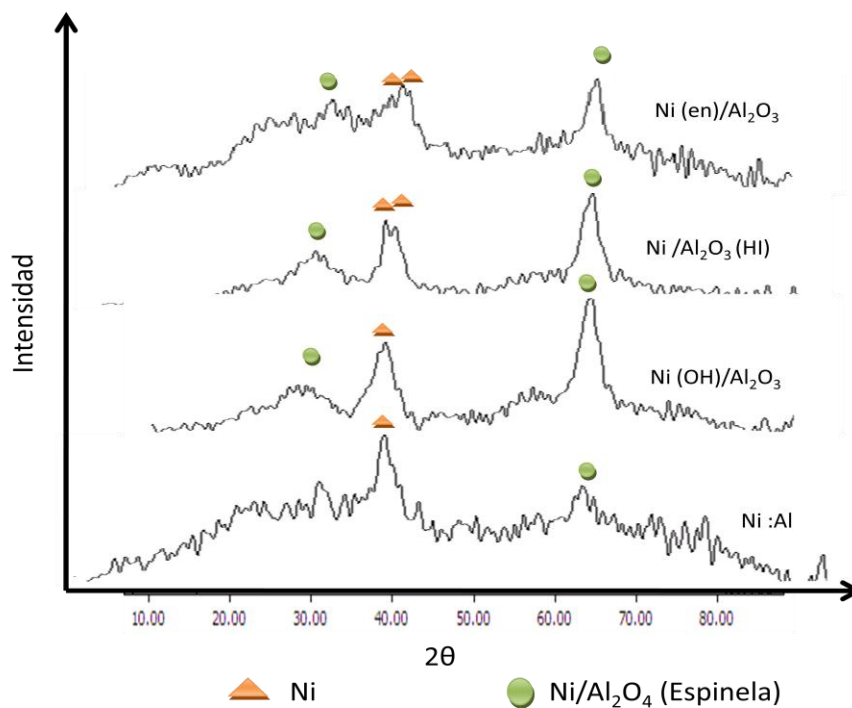


Figura N°13. Difractograma de catalizadores Ni/Al₂O₄ Reducidos.

Luego de la reducción se puede observar el cambio en la posición de los picos, donde se observa la presencia de picos característicos de níquel metálico lo que demuestra la reducción del catalizador. Igualmente se puede notar la presencia de aluminato de Níquel en el mismo rango al obtenido en el sólido calcinado (2θ entre 60 y 70).

- **Reducción a Temperatura Programada (TPR):**

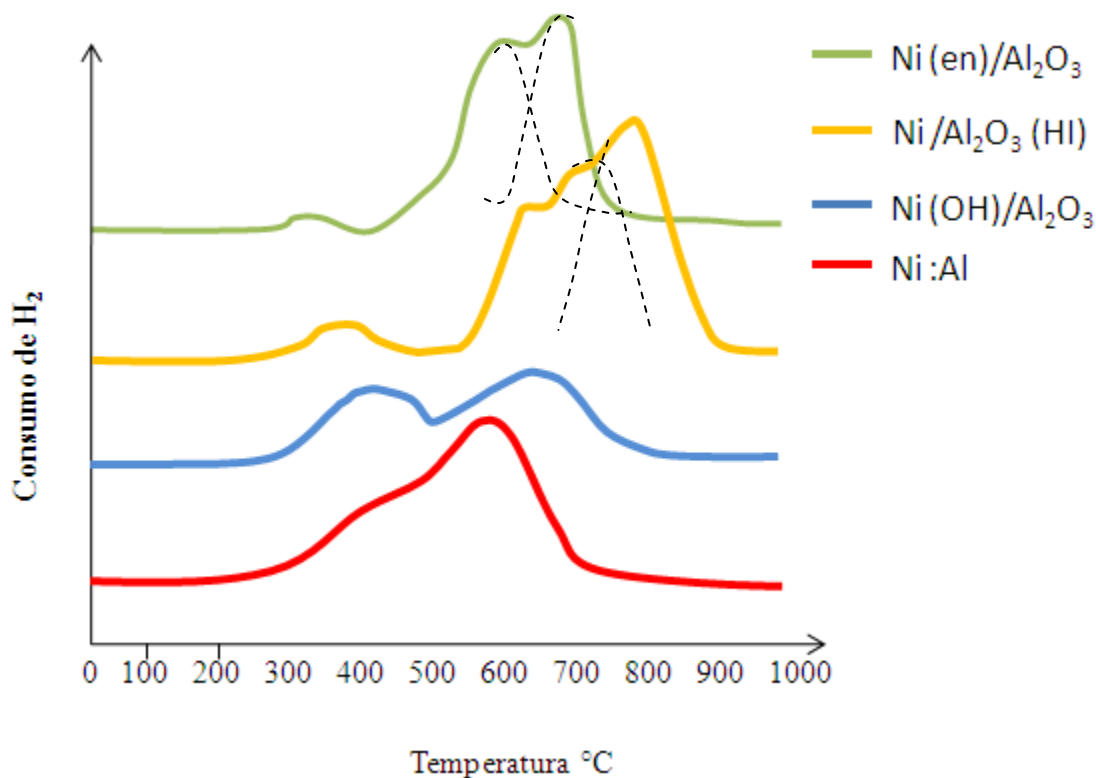


Figura N° 14. Reducción a Temperatura Programada para los catalizadores en polvo.

De la figura N°14 se puede observar los catalizadores Ni(en) y Ni (HI) donde se evidencia la presencia de tres picos, el primero entre 300 y 400°C el cual es atribuido a la reducción de óxido de níquel con un mayor tamaño de partícula, el segundo pico entre 500 y 600°C atribuido a partículas de NiO de menor tamaño lo cual le confieren una mayor estabilidad y un tercer pico entre 700 y 800°C atribuido a la fase espinela Ni/Al₂O₄, la cual es la fase más estable estructuralmente y por lo tanto necesita de mayores temperaturas de reducción. Para el catalizador Ni(OH) se puede observar la presencia de dos picos, el primero correspondiente a la reducción de la fase NiO entre 300 y 500°C y el segundo a la fase espinela. Estos resultados se corresponden con lo obtenido en DRX ya que las fases predominantes están conformadas por óxidos de Níquel y espinelas. Finalmente en el catalizador Ni:Al se puede observar la presencia de dos picos que se encuentran por debajo

de los 600°C asociados a la presencia de óxidos de Níquel, con diferentes tamaño de partícula, los de mayor tamaño son los asociados al pico de menor temperatura ya que presentan una menor interacción con el soporte. Las temperaturas de reducción de óxidos de níquel como de la fase espinela registradas son reportadas en otros trabajos ^{(10) (23) (24) (25)}.

Caracterización catalítica.

A fin de realizar las pruebas catalíticas de los catalizadores en polvo y catalizadores estructurados para la reacción de reformado autotérmico, se procedió a la realización de las pruebas en el sistema de reacción y análisis.

Debido al tiempo que permaneció el sistema sin funcionar, se verificaron las condiciones de la misma, revisando las líneas de paso de gas, fugas y revisión de líneas calientes para el paso de vapor de agua. Igualmente se realizaron nuevas curvas de calibración de los reóstatos, controladores de flujo y baño térmico a fin de optimizar el tiempo y alcanzar las condiciones deseadas.

A continuación se describen los procedimientos empleados para la puesta a punto del sistema.

Calibración de los controladores de flujo: Cada uno de los controladores fue calibrado fijando diferentes set point en ellos y midiendo el flujo real que pasa a través del sistema utilizando para ello un medidor de flujo digital (Véase Apéndice B), obteniendo así las curvas de calibración para cada controlador. Estas curvas de calibración se realizaron manteniendo constante la presión de salida de la bombona correspondiente a cada gas.



Figura N°15. Controladores de Flujo.

Calibración de los reóstatos: Para saber la capacidad de calentamiento de los reóstatos se conectaron a las diferentes resistencias y se fijaron diferentes valores de potencia en el, censando con termocuplas la temperatura alcanzada en las resistencias, encontrando así la capacidad de calentamiento de cada uno de los reóstatos y la potencia que se debe fijar para alcanzar cierta temperatura (Véase Apéndice D).

Calibración de los hornos: Se realizó la calibración de los hornos de reacción con la finalidad de conocer su capacidad de calentamiento y verificar que se alcanzaran las temperaturas requeridas para llevar a cabo las reacciones. En esta fase se ubicó la zona isotérmica del horno mediante un perfil de temperatura censando la temperatura con una termocupla a lo largo de su eje axial, manteniendo una temperatura fija regulada por un controlador, esto con la finalidad de ubicar el material catalítico en dicha zona al momento de realizar el proceso de reformación de Metano (Véase Apéndice D).

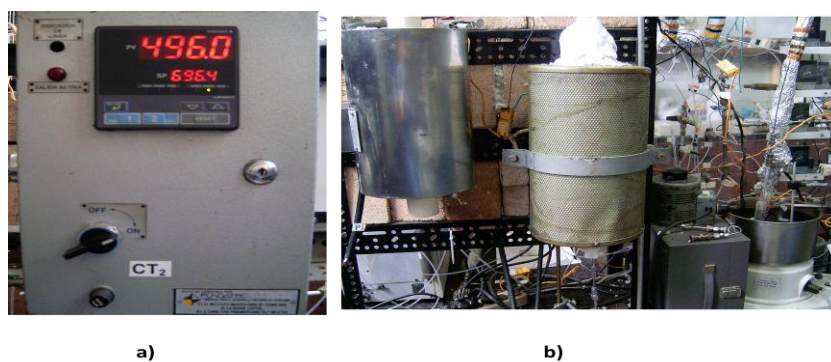


Figura N° 16. Componentes del bloque de reacción. (a) Controladores de temperatura. (b) Sistema horno-reactor.

Con el fin de hacer una evaluación del desempeño de los catalizadores y establecer comparaciones luego de reacción se fijaron condiciones de operación las cuales se han utilizado en trabajos anteriores ⁽³⁾. En la siguiente tabla se representan las condiciones de operación establecidas.

Relación Molar: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 0.25$

Temperatura de Reacción: 700°C por 24h

Velocidad Espacial: 24 l/h gcat

Masa de sólido: 200mg

Las condiciones de reducción dependen del tipo de catalizador utilizado, en la siguiente tabla se muestran las condiciones de reducción utilizadas para cada precursor catalítico, estas condiciones fueron tomadas de trabajos anteriores.

Tabla N°9. Condiciones de Reducción y reacción de catalizadores en polvo

Catalizador	Condiciones de reducción	Referencia
Ni(en)	600°C por 3h FH ₂ =60ml/min	M.E Farago y col ⁽¹⁶⁾
Ni(OH)	500°C por 1h FH ₂ =20ml/min	Yong L y col ⁽¹⁹⁾
Ni/Al	350°C por 2h FH ₂ =30ml/min	Valentín y col ⁽¹⁷⁾
Ni/Al ₂ O ₃ (HI)	500°C por 2h FH ₂ =60ml/min	Hao Z y Col ⁽¹⁸⁾

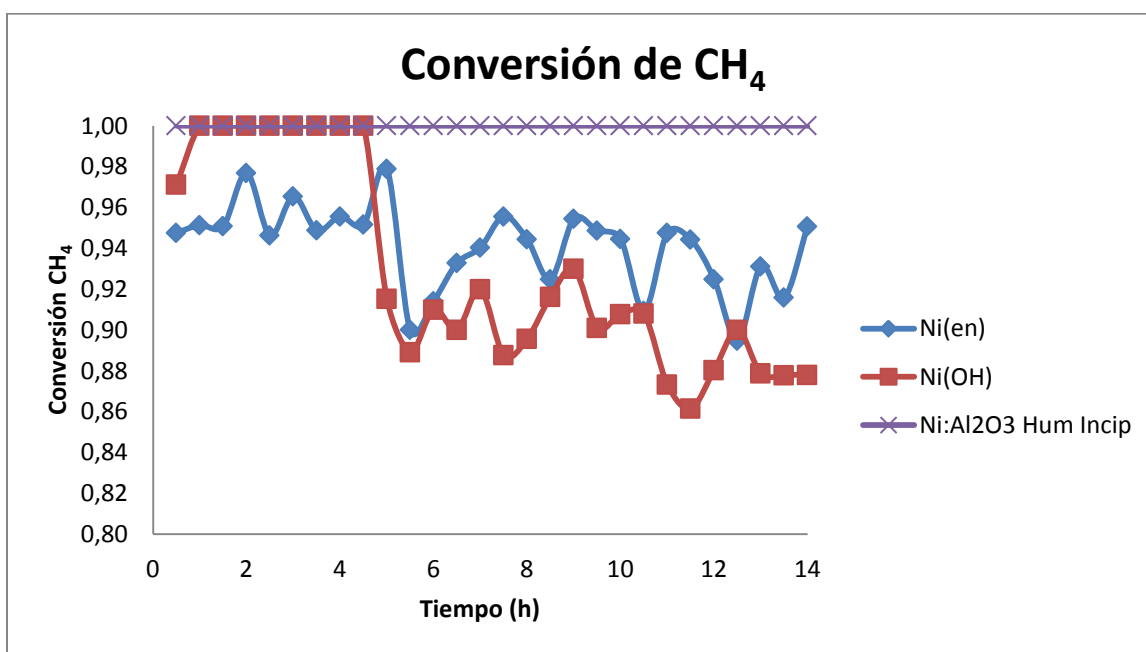


Figura N°17. Conversión de Metano en función del tiempo para los distintos catalizadores.

De la figura N°17 se observa el comportamiento en reacción de los catalizadores en polvo estudiados, los catalizadores Ni/Al₂O₃(HI), Ni(OH) y Ni (en) presentaron una alta actividad para el reformado autotérmico de metano, reportando valores mayores a 90 % de conversión de metano. El catalizador Ni:Al no presentó actividad, esto se le atribuye a una

posible sinterización del sólido, en el difractograma de los sólidos después de reducción. Figura N°13 se observan los picos que denotan la presencia de Ni metálico, sin embargo la mayoría del Ni presente en el precursor proviene del NiO (Fig N°12), esto hace que la interacción entre el metal y el soporte sea menor, por lo tanto al ser sometido a las altas temperaturas de reacción es menos estable y mucho más propenso a la movilidad de las partículas metálicas responsables de la actividad, esto trae como consecuencia una disminución en la dispersión del metal en el soporte y a su vez una disminución en la conversión de metano. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede decir que los precursores que presentaron actividad para el reformado de metano fueron los que tenían mayor presencia de la fase espinela.

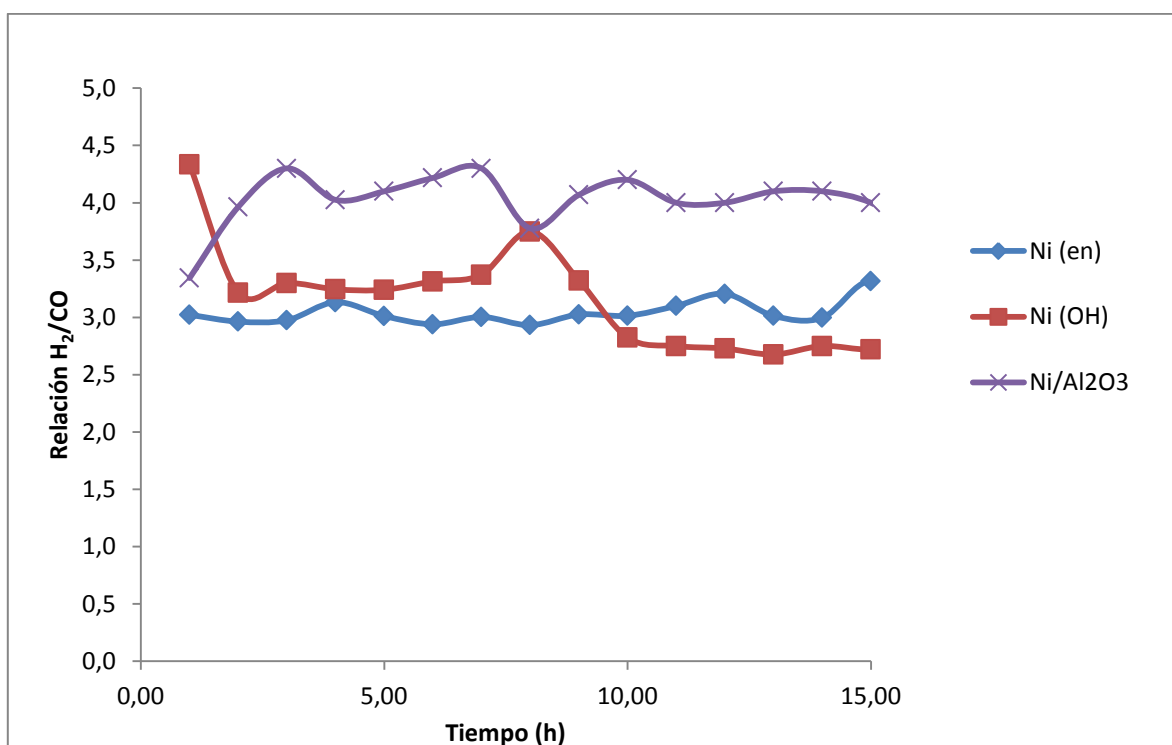


Figura N°18. Relación H₂/CO en función del tiempo para los distintos catalizadores.

La Figura N° 18 muestra la relación de producción H₂/CO en función del tiempo para los catalizadores sintetizados, en la figura, se puede observar que el catalizador Ni/Al₂O₃ (HI),

presenta los mayores valores de la relación H_2/CO reportando un valor promedio de 4. Los catalizadores Ni(OH) y Ni (en), reportaron un valor promedio de 3.

En la siguiente tabla se muestra un resumen del promedio obtenido para los catalizadores en función de la conversión de metano y la relación molar H_2/CO .

Tabla N°10. Tabla resumen de comparación de catalizadores en polvo.

Catalizador	Conversión de metano	Relación molar H_2/CO
Ni (en)	94%	3,09
Ni (OH)	93%	3,02
Ni-Al	0%	N/A
Ni/ Al_2O_3 (HI)	100%	4,24

En función de los resultados que se presentan en la tabla 9, se seleccionó el precursor sintetizado por humedad incipiente Ni/ Al_2O_3 (HI) para estructurarlo, ya que presentó la mayor relación H_2/CO .

IV.3.- Pretratamiento y recubrimiento de las estructuras de FeCrAlloy[®].

Éste trabajo de investigación dio continuidad a estudios realizados en el ámbito del diseño de soportes catalíticos para la optimización del proceso de reformación de Metano, es por ello que los estructurados realizados son en forma de discos corrugados como los reportados por García, A⁽¹⁴⁾.

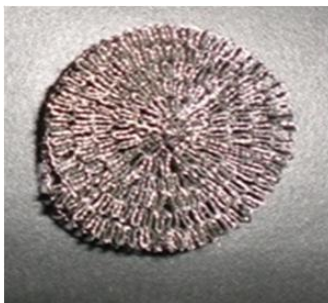


Figura N°19. Discos corrugados.

Pretratamiento:

Las estructuras fueron sometidas a tratamiento térmico a 900°C por 22 horas según el protocolo explicado en la parte de metodología, con el fin de oxidar el aluminio presente en el FeCrAlloy[®] y permitir la formación de whiskers de α -alúmina que permita una mayor adherencia del material catalítico sobre la superficie de la estructura. La formación de este óxido se logró observar a través de la Microscopia Electrónica realizada en la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela.

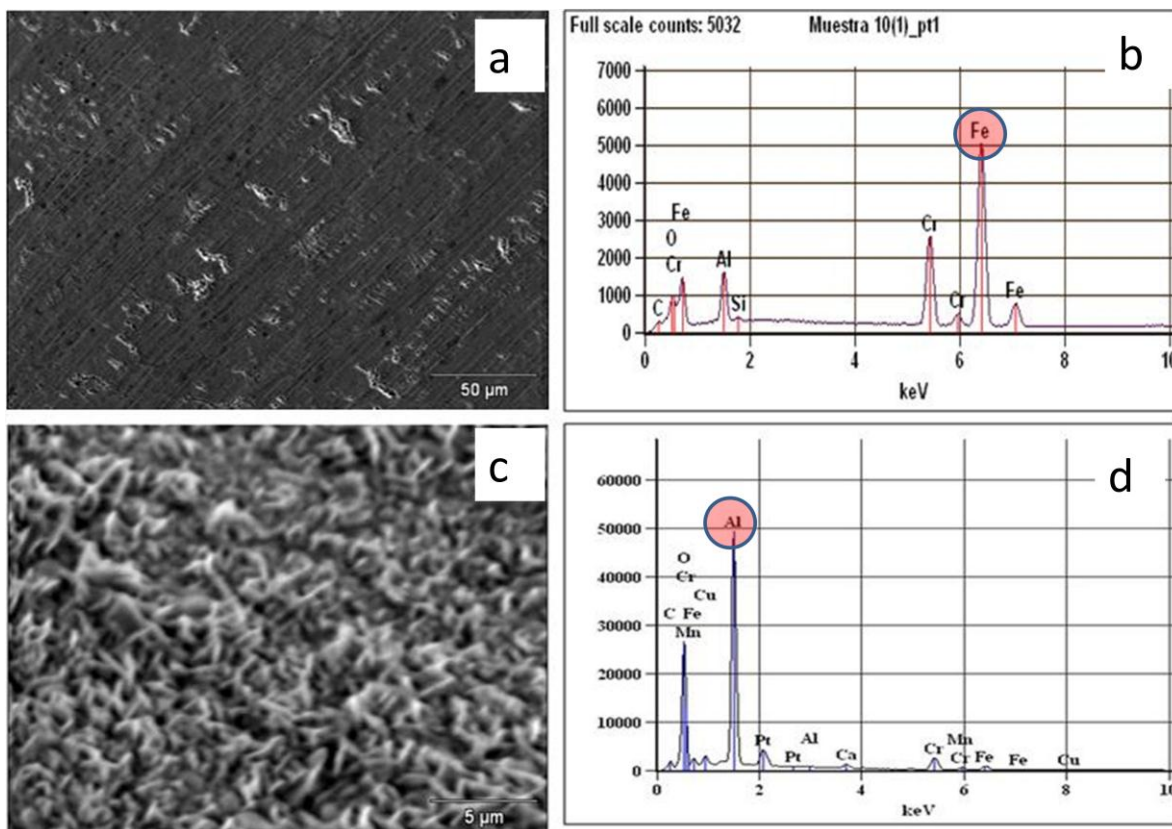


Figura N° 20. Superficie de la estructura de FeCrAlloy® 12Kv (a) Lámina sin tratamiento, (b) Lámina tratada térmicamente.

En la Figura N°20 se puede observar una comparación de la lámina de FeCrAlloy sin tratamiento y luego del tratamiento térmico, destacándose un cambio en la morfología. En (a) se puede ver una lámina lisa y con mayor cantidad de hierro proveniente de la aleación como se observa en el gráfico (b) en (c) se puede observar la presencia de una “grana” sobre la superficie metálica y a su vez se puede observar un cambio en la composición de metales de metales en la superficie donde destaca la presencia mayoritaria de aluminio y oxígeno como se señala en el gráfico (d).

En la siguiente tabla se puede observar el cambio en composición de metales de la superficie metálica con la lámina virgen y luego de tratamiento térmico

Tabla N° 11. Análisis Químico puntual de la superficie de la estructura de FeCrAlloy®

Elemento	Virgen	Con tratamiento térmico
	Porcentaje másico ($\pm 0,03$)%	Porcentaje másico ($\pm 0,03$) %
Hierro (Fe)	70,57	15,65
Cromo (Cr)	20,53	15,00
Aluminio (Al)	6,88	69,35
Silicio (Si)	1,17	0
Itrio (Y)	0,52	0

En la lámina virgen se puede observar mayoritariamente la presencia de hierro sobre la superficie, junto con los otros componentes del FeCrAlloy, como el cromo y aluminio. Luego del tratamiento térmico esta composición cambia drásticamente y el porcentaje de aluminio sobre la superficie es mayor que la de otros componentes. Esto nos demuestra la migración del aluminio presente a la superficie metálica, formado los “whiskers” de α -Alúmina.

Recubrimiento de las estructuras.

El método utilizado para el recubrimiento de las estructuras fue el “washcoating”, el cual consistió en sumergir el monolito metálico en una solución acuosa conformada por el precursor catalítico en solución, controlando varias variables para formar la solución o “Slurry” catalítico entre las que se destacan.

- Tamaño de partícula menor de $40\mu\text{m}$ para hacer una solución más homogénea y requiera menos tiempo de agitación.
- Concentración de la solución de aproximadamente 30% masa de sólido en masa de agua.
- Agitación de la solución hasta lograr aspecto de pintura y una viscosidad de aproximadamente 7cP , ya que una viscosidad mayor puede tapar los canales de la estructura (tiempo de agitación 192 horas).

Estas condiciones permiten a la solución una mayor adherencia de material catalítico sobre la estructura y mayor estabilidad.



a)

b)

c)

Figura N°21. Condiciones del “Slurry”. (a) Solución catalítica en agitación. (b) y (c) Sistema para análisis de viscosidad.

Para garantizar una velocidad de inmersión constante, se realizó un montaje empleando una bomba perfusora, se fijó a una velocidad de 1.5 cm/min, se realizaron 2 inmersiones por cada estructura y se secaron en la estufa a 60°C por 20 min. Finalmente estas estructuras son calcinadas a 500°C por 4 horas, con el fin de aumentar la afinidad entre el material catalítico y la estructura.



Figura N°22. Montaje para el recubrimiento de las estructuras.



Figura N°23. Estructuras luego de recubrimiento y secado.

A fin de analizar el proceso de estructurado del catalizador, se evaluaron tres aspectos:

- Ganancia de precursor catalítico.
- Recubrimiento (cualitativo).
- Adherencia (cuantitativo).

Ganancia:

En la siguiente tabla se hace un resumen del promedio de masa ganado durante recubrimiento catalítico, así como el cálculo del área de contacto en función del área de la lámina de FeCrAlloy.

Tabla N° 12. Ganancia promedio para la estructura con recubrimiento catalítico y área de contacto

Area total de estructura (cm ²)	Ganancia promedio con recubrimiento (mg)	Área de Contacto (mg/cm ²)
60	600	10

Con el proceso empleado para el recubrimiento del catalizador se obtuvieron estructuras con una masa depositada promedio de precursor catalítico de 600 miligramos. Lo que supone una alta adherencia y afinidad del material catalítico sobre la estructura metálica, esto puede resultar debido endurecimiento de la capa catalítica y posible formaciones de enlaces Al-O-Al, dentro y entre las partículas de óxido de la capa catalítica y el metal ⁽²⁸⁾,

esto se evidencia cuantitativamente en el valor del área de contacto que reporta un valor muy alto luego del recubrimiento catalítico con un promedio de $10\text{mg}_{\text{cat}}/\text{cm}^2$.

Recubrimiento:

La microscopía electrónica permitió observar la presencia de óxidos de aluminio sobre la superficie de la estructura metálica “whiskers” tratada térmicamente con lo que se pretende demostrar una adherencia del material catalítico sobre la superficie de la misma.

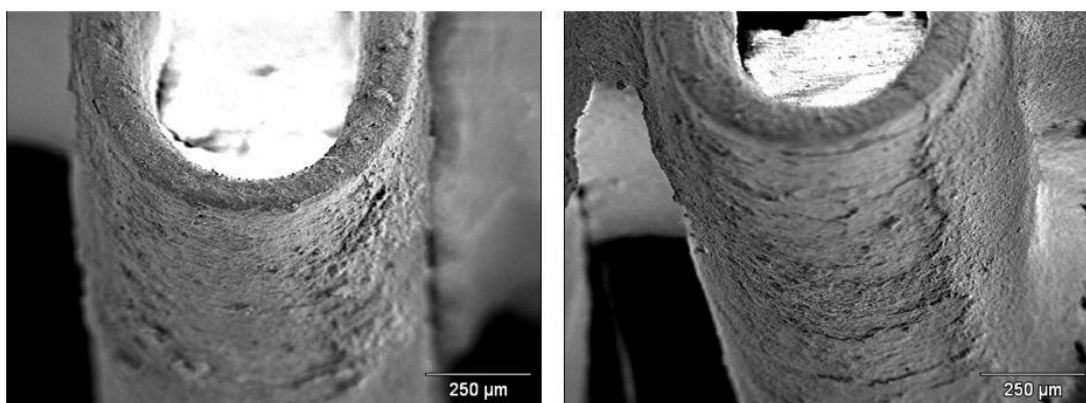


Figura N° 24. Estructura de FeCrAlloy® recubierta con material catalítico Ni/Al₂O₃.

<i>Elemento</i>	<i>% p/p</i>
<i>Al</i>	26.68
<i>Si</i>	1.16
<i>Cr</i>	23.87
<i>Mn</i>	0.78
<i>Fe</i>	29.55
<i>Ni</i>	8.82
<i>Cu</i>	9.14
<i>Total</i>	100.00

Tabla N° 13. Composición de la superficie recubierta con material catalítico.

La Figura N°24, muestra el análisis sobre la estructura recubierta con sólido Ni/Al₂O₃(HI), la imagen corresponde a un análisis tomado sobre un canal de la estructura. Se puede observar un recubrimiento homogéneo a través de la superficie lo que supone una alta adherencia del material igualmente al observar la cantidad de metales presentes durante el

análisis de superficie (Tabla N°13) se observa la presencia de níquel lo que evidencia que el recubrimiento corresponde con el sólido utilizado, además de corresponder con una composición del metal en el sólido.

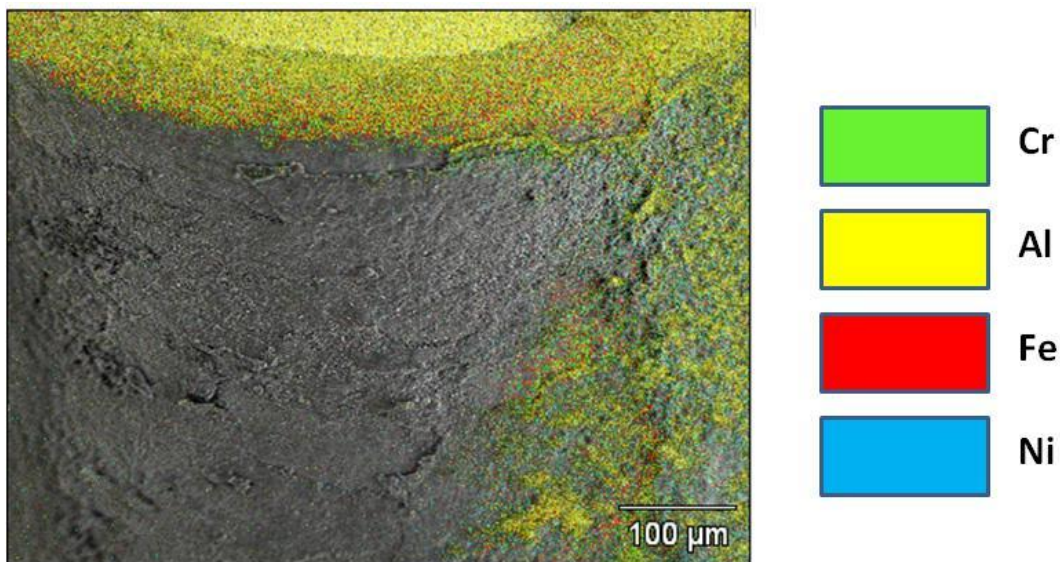


Figura N° 25. “Mapping” de los compuestos presentes en la estructura recubierta.

Igualmente se puede observar en la Figura N° 25 una técnica conocida como “mapping” en el cual se colorean zonas en las que se pueden ver un estimado de los elementos presentes. Las zonas coloreadas detectan los elementos identificados, entre lo que podemos destacar principalmente la presencia de aluminio y níquel en menor proporción, las cuales componen el sólido recubierto. La zona gris no refleja la presencia de ningún elemento ya que el detector no tomó esa zona por no tener un ángulo adecuado debido a la posición de la estructura para el análisis.

En trabajos anteriores se han realizado recubrimientos catalíticos con otros sólidos, entre los que destaca el Ni(en)⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾, demostrando que el mismo presenta buena adherencia. Sin embargo la cantidad de sólido necesaria para poder lograr un buen recubrimiento y una buena inmersión de las estructuras es alta, por lo tanto un mayor gasto en la síntesis del catalizador. En este trabajo se consideró disminuir la cantidad de catalizador requerido y

lograr una misma viscosidad de la solución agregando fructosa y manteniendo en agitación y calor para lograr una viscosidad considerable para el recubrimiento. La agitación se hizo igual al procedimiento anterior con la diferencia que durante el recubrimiento tuviera una temperatura que permitiera mantener la viscosidad en el rango que se utilizó en el anterior (cercano a los 7cP). En la siguiente figura se puede observar la morfología luego de realizado el recubrimiento con el Ni(en).

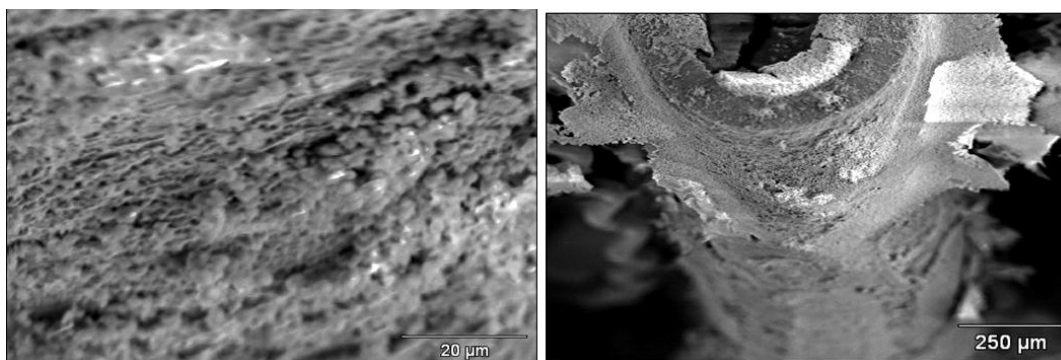


Figura N° 26. Estructuras recubiertas con Ni(en)

<i>Elementos</i>	<i>% p/p</i>
<i>Al</i>	48.28
<i>Cr</i>	9.41
<i>Fe</i>	17.29
<i>Ni</i>	6.12

Tabla N° 14. Composición de la superficie recubierta con material catalítico Ni(en).

La estructura presenta un recubrimiento homogéneo, donde no se observan superficies descubiertas; sin embargo se pueden observar especie de hojuelas formadas, esto se atribuye a que la viscosidad era mucho mayor que la solución realizada solo con agua y catalizador y esto trajo como consecuencia que la capa depositada sobre la estructura fuera de mayor espesor. Al ser la capa de catalizador de mayor espesor los elementos de catalizador que se encuentran en la zona de la superficie, tienen una menor interacción con la superficie metálica y durante el proceso de calcinación es más susceptible a desprenderse por la evaporación violenta del agua.

En la siguiente figura se puede ver un efecto de lo que sucede en la superficie, mostrándose la evaporación del vapor de agua, la cual produce desprendimiento de las capas más superficiales

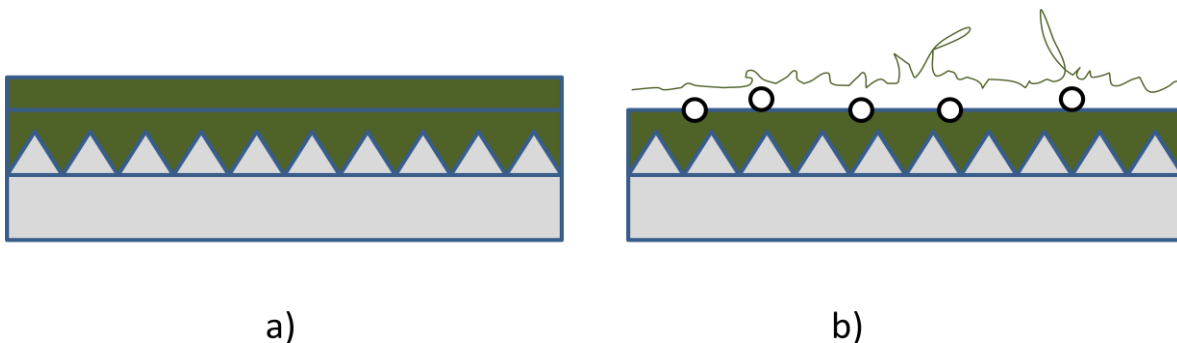


Figura N°27 Recubrimiento a) antes de tratamiento térmico b) luego de tratamiento térmico.

Sin embargo, el análisis elemental que se le aplicó a la superficie, indica la presencia de aluminio y de níquel sobre la superficie, lo que implica que se llevo a cabo el recubrimiento de la estructura con este sólido.

Adherencia:

El test de adherencia permite determinar de manera cuantitativa la cantidad de material catalítico que permanece adherido a la estructura luego de someterse a condiciones severas durante 30min.

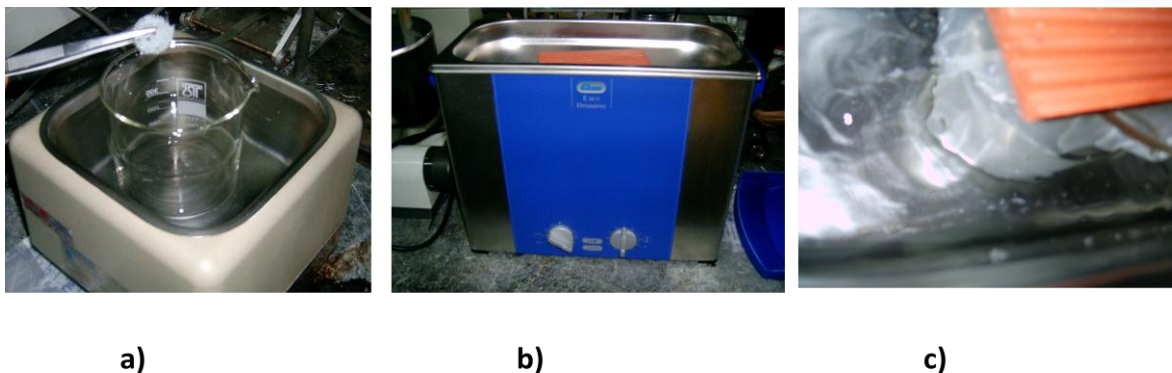


Figura N° 28. a) Montaje de estructura sistema en baño ultrasonido. b) Baño ultrasonido c) Vibración en ultrasonido.

El proceso en el cual se utiliza este baño por lo general es llamado “fregado electrónico” y las condiciones a las que se someten permiten esterilizar materiales médicos debido a las condiciones que presenta entre las cuales se puede destacar una frecuencia entre 30 y 40 Khz que produce un efecto de implosión de las burbujas, lo que genera una presión de aproximadamente 300Kg/cm² y temperaturas mayores de 1000°C⁽³⁰⁾.

Tabla N° 15. Porcentaje de desprendimiento de Sólido y porcentaje de Adherencia sobre la estructura de FeCrAlloy®.

Estructura	% Desprendido	% Adherido
FeCrAlloy recubierta con Ni/Al₂O₃	75	25
FeCrAlloy recubierta con Ni(en)	83	17

La adherencia es calculada en función de la relación de masa desprendida entre la masa total de la estructura y se demostró que bajo condiciones severas de operación la cantidad de material desprendido es alta, presentándose una mayor adherencia en la estructura con sólido Ni/Al₂O₃ que con Ni(en) . En trabajos anteriores ⁽²⁸⁾ se reportaron valores de adherencia superiores al 90%, lo que suponía una alta afinidad del material catalítico, sin embargo es de destacar que las condiciones del baño fueron menos severas, por lo que se puede decir que la adherencia podría suponerse alta en este experimento.

IV.4.-Barrido de temperatura.

Una vez determinado el catalizador con la mejor actividad, en la cual se describió anteriormente y trabajando con la estructura metálica recubierta, se procedió al montaje experimental en el reactor de acero.

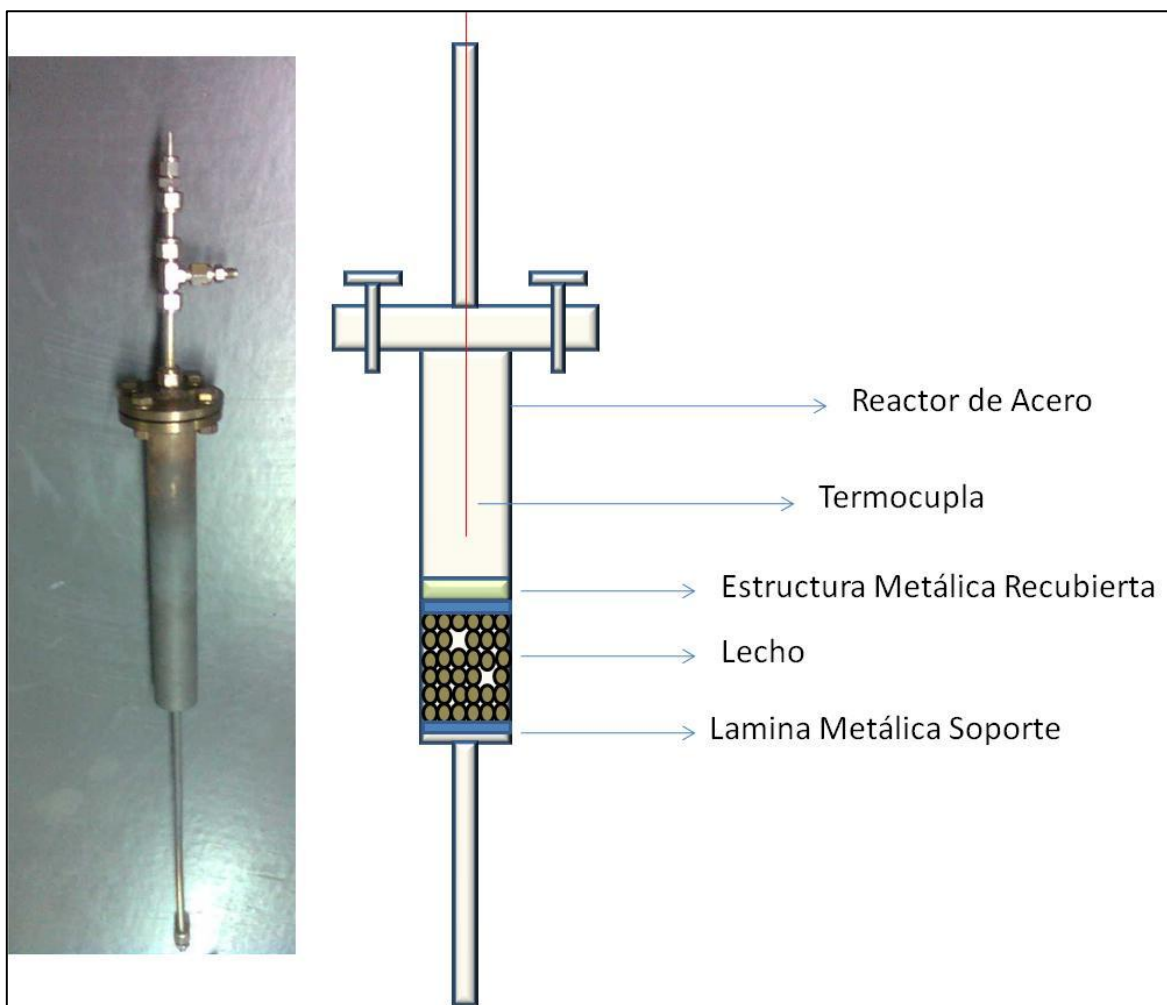


Figura N° 29. Reactor de Acero utilizado para la reacción

La carga de la estructura se hizo sobre un lecho cerámico de manera de conseguir que la estructura metálica quedara en la zona isotérmica del horno. Finalmente se fijaron las condiciones de reacción para llevar a cabo el barrido de temperatura:

Relación molar: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 0,25$

Carga del catalizador: 357.2 mg

Se realizó un barrido de temperaturas mediante el siguiente protocolo:

700°C, 500°C, 750°C, 450°C, 800°C, 850°C, 400°C.

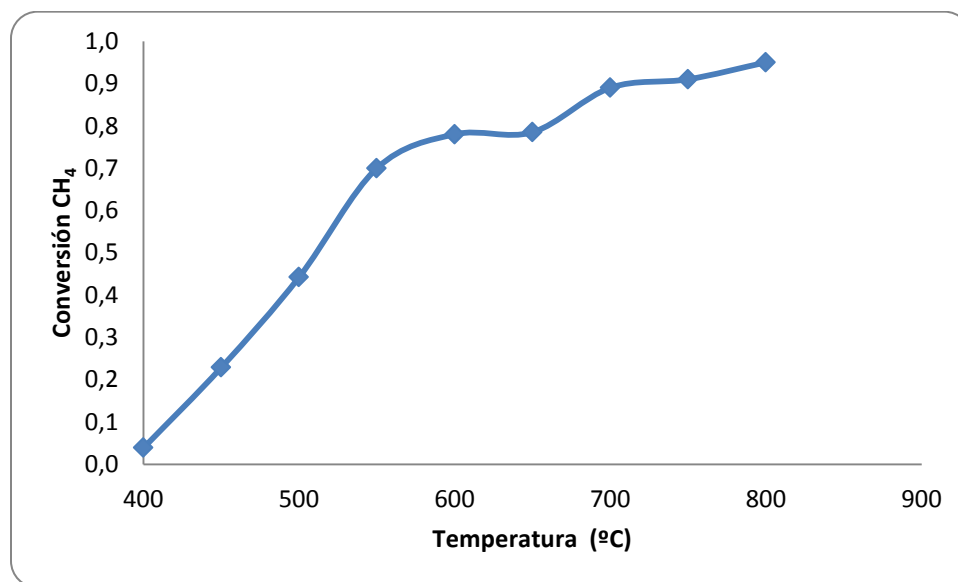


Figura N° 30. Conversión en función de la temperatura de reacción.

Los resultados de la Figura N° 30, reflejan la influencia de la temperatura en la reacción. Se puede observar que a temperaturas menores de 500°C existen conversiones muy bajas, esto debido a que no se han comenzado a llevar las reacciones completamente y el catalizador no tiene la suficiente temperatura para estar activo. Al darse un incremento de temperatura ocurre un aumento de la conversión producto de que se pueden estar llevando a cabo las reacciones de reformado y combustión

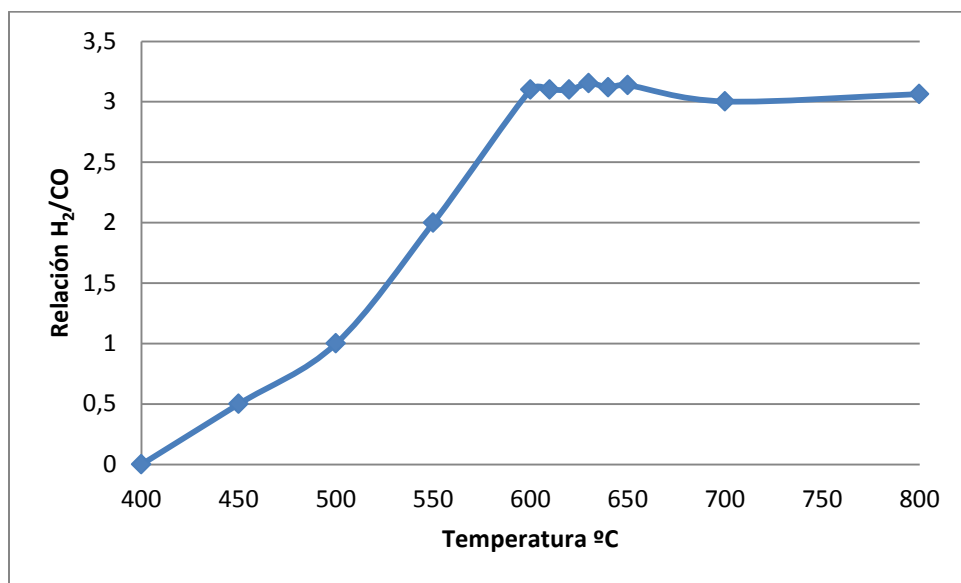


Figura N°31. Relación H₂/CO en función de la temperatura de reacción.

Observando la Figura N° 31 de Relación H₂/CO producido en función de la temperatura se evidencia lo ocurrido con la conversión donde se puede ver que a bajas temperaturas no se están llevando a cabo reacciones, debido a que la energía proporcionada al sistema es muy baja. A medida que ocurre un aumento en la temperatura se puede observar un aumento en la relación molar, hasta un punto en que la misma permanece constante y en un valor de 3. Esto nos puede dar como conclusión que se puede estar llevando a cabo la reacción de reformado donde la relación molar es de 3 y la temperatura donde se alcanza esa relación es de 600°C que coincide con el punto de conversión constante para la temperatura.

IV.4.1.-Barrido de Relaciones molares.

Tomando como temperatura óptima para el reformado autotérmico 600°C se procedió a realizar un barrido de relaciones molares, con el fin de observar el efecto de la adición de agua en la reacción mediante la relación H_2O/CH_4 y manteniendo relación $CH_4/O_2 = 2$.

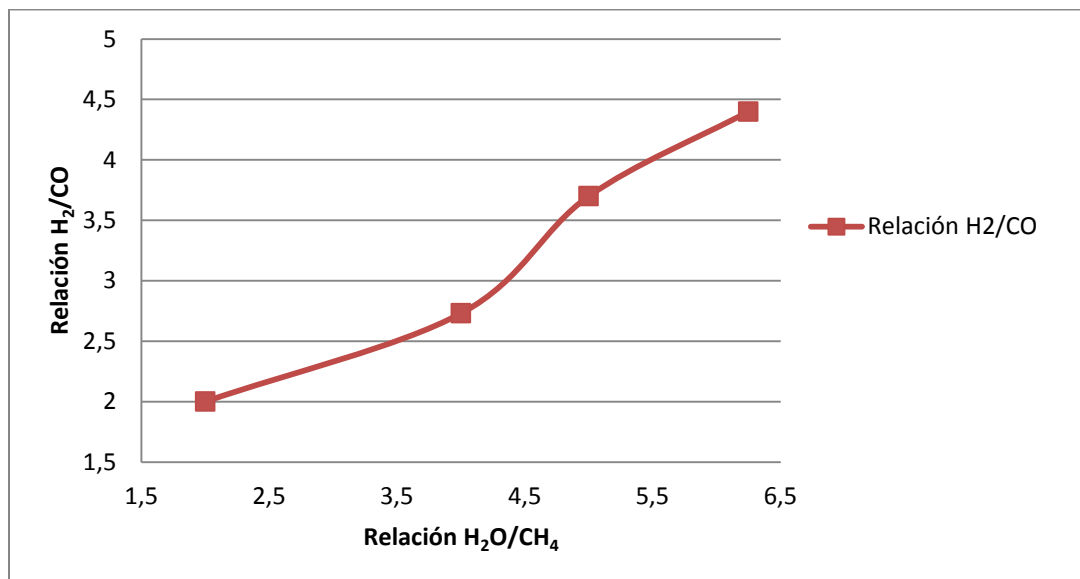
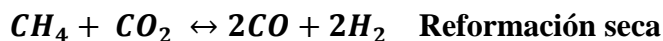
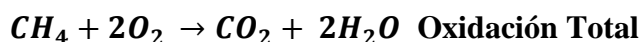


Figura N° 32. Relación H_2/CO en función de las relaciones molares H_2O/CH_4 operando a 600°C.

Se puede observar en la Figura N°31 el efecto de la relación molar H_2O/CH_4 en la reacción. Se puede ver que a medida que ocurre un aumento en la cantidad de vapor de agua en la reacción se favorecen las reacciones de reformado y por lo tanto un aumento en la relación molar. H_2/CO Para relaciones molares $H_2O/CH_4 = 6$ se pueden considerar varias reacciones llevadas a cabo en el sistema



Si se combinan las ecuaciones químicas se obtiene una ecuación general que corresponde a:

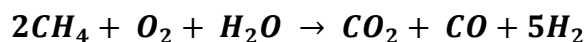
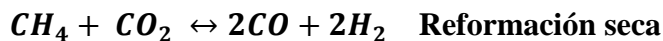
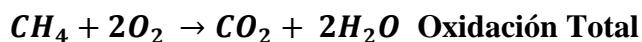


Tabla N° 16. Valores experimentales y teóricos de las relaciones H₂/CO

Relación	Teórica	Experimental	Desviación (%)
H ₂ /CO	5	4,5	10

Considerando la ecuación general se puede observar que la relación molar H₂/CO es alta y se puede considerar esa ecuación general como la combinación de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema, con una variación sólo del 10%.

Para relaciones molares H₂O/CH₄= 2 se pueden considerar el siguiente set de reacciones



Si se combinan las ecuaciones químicas se obtiene una ecuación general que corresponde a:



En el siguiente cuadro se observan los valores experimentales y teóricos y la desviación entre ambos.

Tabla N° 17. Valores experimentales y teóricos de las relaciones H₂/CO

Relación	Teórica	Experimental	Desviación (%)
H ₂ /CO	2	2	0

Tomando en cuenta la ecuación general se puede considerar con la relación molar obtenida para las relaciones H₂O/CH₄, ya que la relación H₂/CO concuerda. Esto a su vez nos señala que se llevan diferentes reacciones en el sistema, considerando las llevadas por reformado autotérmico y combustión y a su vez se demuestra el efecto de la adición de vapor de agua en la reacción, demostrando que a mayores cantidades de vapor de agua se favorecen las reacciones de producción de gas de síntesis. Esto a su vez concuerda con lo reportado por Simeone y col⁽⁸⁾, donde estudia el efecto de vapor de agua y registra resultados semejantes.

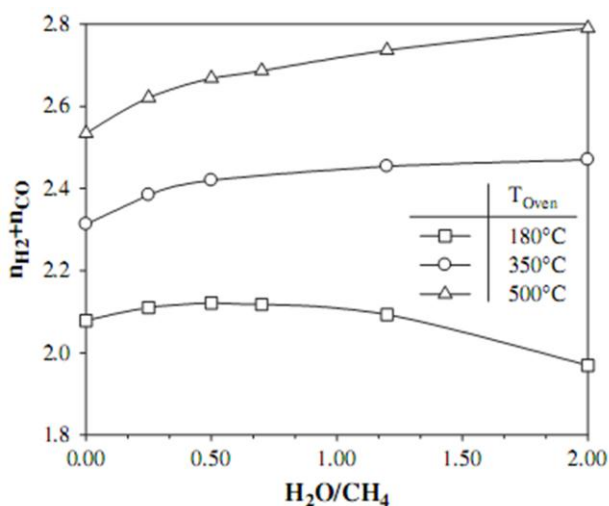


Figura N° 33. Relación de producción H₂/CO en función de la relación H₂O/CH₄

Fuente: Simenone y Col “Reactor Temperature profile during autothermal methane reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst by IR imagin”⁽¹⁰⁾

Se puede observar que a bajas temperaturas esta tendencia es distinta, evidenciándose la disminución en la producción de gas de síntesis, demostrado anteriormente debido al desfavorecimiento de las reacciones endotérmicas y activación del catalizador. Sin embargo

a temperaturas por encima de 500°C ocurre un aumento en la relación molar a medida que se aumenta la cantidad de vapor de agua.

En cuanto a la conversión se obtuvieron resultados no reproducibles ya que el tiempo aplicado para la reacción no permitió mostrar el verdadero efecto que podía ocurrir ya que se esperaba igualmente que la conversión permaneciera constante durante la etapa de reacción y conversiones mayores de 90%.

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos se generan las siguientes conclusiones y recomendaciones.

V.1.- Conclusiones.

- Se sintetizaron diferentes catalizadores en polvo soportados en alúmina con el fin de determinar cuál de ellos presentaba una mayor estabilidad en la reacción, demostrándose que los preparados por el método de humedad incipiente representan una mayor actividad para las reacciones de reformado autotérmico, como una mayor conversión de Metano (iguales al 100%) y mayores relaciones molares H_2/CO a las mismas condiciones de operación. $700^\circ C$ y $CH_4/H_2O = 0,25$.
- Los análisis con Microscopía Electrónica de Barrido, permitieron observar los cambios ocurridos en la superficie de FeCrAlloy®, mostrando dos etapas principalmente, la cual constaba de observar la presencia de los “whiskers” de α -alúmina sobre la superficie luego del tratamiento térmico de la estructura y el efecto del recubrimiento de la misma con dos tipos de sólidos distintos, como el caso del Ni/Al_2O_3 por humedad incipiente y $Ni(en)/Al_2O_3$, observándose un recubrimiento muy bueno lo que permitía dar buena característica de manera cualitativa, evidenciándose la presencia de Níquel en la superficie, que indicaba un buen recubrimiento y la textura de la estructura.
- Las condiciones óptimas de operación determinadas fueron, una temperatura de reacción de $600^\circ C$ y una relación molar de alimentación $H_2O/CH_4 = 6$ ya que la adición de vapor de agua permite mayores conversiones y mayores relaciones molares de producción de H_2/CO .

- La presencia de estructuras metálicas como soportes a los catalizadores permite operar a menores temperaturas obteniendo conversiones muy altas (por encima del 70%) y relaciones molares H_2/CO mayores de 3 lo que evidencia una influencia directa en la transferencia de calor del soporte metálico al catalizador.
- El tiempo de reacción para la conversión en función del barrido de relaciones molares H_2O/CH_4 no fue suficiente para hacer un estimado del aumento de conversión y estabilización durante la reacción.

V.2.- Recomendaciones.

- Cuantificar la cantidad de agua que se procesa en reacción con el fin de realizar una mejor estimación de las relaciones molares de alimentación para el reformado autotérmico.
- Automatizar aún más el proceso con el fin de que se puedan tener una mayor estimación de los procesos a escala, como válvulas automáticas de paso de flujo y líneas calientes, así como automatizar el sistema de reóstatos con sistemas de control de temperatura.
- Actualizar equipo de análisis y adquisición de datos de cromatógrafo de manera que no se puedan presentar problemas con tiempo de uso o daños por fallas eléctricas.
- Estudiar la influencia del “slurry” catalítico en otras estructuras metálicas que sean de menor costo como estructuras de acero así como en el proceso de reacción.
- Evaluar la influencia de diferentes factores en el “washcoating” para lograr una mayor adherencia, como la presencia de “binder” y “primer”.
- Estudiar la influencia del “Dip coating” utilizando para ello sistema que permita variar las velocidades de inmersión de la estructura sobre el material catalítico y observar el recubrimiento logrado.
- Revisar y realizar un mantenimiento y chequeo de las líneas de gases, esto con el fin de evitar fugas y posibles ambientes explosivos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Álvaro Ríos Roca. "Potencial petrolero venezolano". Organización Latinoamericana de Energía (Olade). Mayo 8 de 2007. Disponible en:
<http://www.olade.org.ec/documentos2/articulos/2007-05-18-articulo%20ARR.PDF>
[Consulta 04/02/2009]
2. BP "Statistical review of world energy June 2008". Disponible en:
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_review_2008.pdf [Consulta 11/03/09]
3. Ojeda S., I (2008) Estudio de la producción de Hidrógeno a partir de la reformación auto térmica de metano utilizando catalizadores estructurados. [T.E.G Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería química, UCV].
4. Martínez, M. *Ingeniería de gas, principios y aplicaciones. Deshidratación del gas natural*. Maracaibo, Venezuela : Ingenieros consultores, SRL, 1998.
5. CEPET, Centro de Formación y Adiestramiento de Petróleos de Venezuela y sus filiales. *La industria venezolana de los hidrocarburos*. s.l. : Ediciones CEPET, 1989. Vol. Tomo I.
6. AVPG, Asociación Venezolana de Procesadores de Gas. Industria del Gas Natural en Venezuela, "Perspectivas de Desarrollo". Disponible en:
<http://www.venezuelagas.net/tito.pdf>. [Consulta 04/02/2009].
7. Peña, M, Gómez, J y Fierro, J. *Applied Catalysis*, 1996.
8. Simeone, M. (2008). "Reactor Temperature profile during autothermal methane reforming on Rh/Al₂O₃ catalyst by IR imaging." *Hydrogen Energy*: 4798-4808.
9. Jae-Hong Ryu, Kwan- Young Lee (2007) Ni catalyst wash-coated on a metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. *Journal of Power Sources* Vol 171 (2007) 499–505.

10. Pablo, F. P. (2007). Reformación de metano con dióxido de carbono utilizando nanopartículas de níquel, soportadas sobre Al_2O_3 , SiO_2 y La_2O_3 , Universidad Central de Venezuela.
11. Dimitrijewits, M. Becerra, A. Castro Luna. Desarrollo de un catalizador estable de níquel sobre alúmina para el reformado de metano con dióxido de carbono. Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales. XVI Simposio Ibero Americano de Catálisis, Colombia, Vol. 1, 519-524 (1998).
12. Burgos, N., Paulis, M. y Montes, M. Dispositivos Catalíticos Sobre Monolitos Metálicos. 2001. Disponible en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/monografias2001/A5-189.pdf> [Consultada 2009-05-21]
13. Ávila, Pedro. Utilización de Catalizadores Monolíticos en Procesos de Descontaminación Ambiental. 1998. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A5-173.pdf> [Consultada 21-05-2009].
14. García, A. (2005). Reformación combinada de Metano sobre catalizadores Perovskíticos microestructurados. UCV: Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
15. Rojas, J. D., y otros. Estudio Preliminar de la Preparación de Catalizadores estructurados para la reformación de Metano con Dióxido de Carbono. 2004. Actas del Simposio XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. págs. 3246 - 3253.
16. M. E. Farago, J. M. J. a. V. C. G. T. (1967). "Complexes of nickel(II) with ethylenediamine and perchlorate or tetraphenylborate." Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical: 820 - 824.
17. Valentini Antoninho, N. C. (2003). "Synthesis of Ni nanoparticles in microporous and mesoporous Al and Mg oxides." Microporous and mesoporous materials: 151-157.

18. Zhengping Hao, H. Y. Z., G. Q. Lu (2003). "Zr-Laponite pillared clay-based nickel catalysts for methane reforming with carbon dioxide." *Applied Catalysis A: General* Volume 242: 275-286.
19. Yong Li, B. Z., Xiaowei Xie, Junlong Liu, Yide Xu, Wenjie Shen (2006). "Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers." *Journal of Catalysis* 238: 412-424.
20. Faulkner, L. L. (2006). *Fundamentals of Natural Gas Processing*. New York.
21. Pérez, R. D. B. (2006). *Gas Natural en Maracaibo Gestión de Servicios Públicos Urbanos*. Maracaibo Edo. Zulia. Zona Norte, Venezuela.
22. Suani, L. A. "Planeamiento Energético (Gas Natural)." Disponible en: www.fing.uncu.edu.ar/posgrados/energia/archivos/41_i1.pdf. [Consultada 2009-05-21].
23. Abayomi J. Akande. "Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production" *Catalysis A: General* 287 (2005) 159-175
24. Marino, F. Cerella, S, "Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts". *Int. J Hydrogen Energy* 23 (1998) 1095-1101
25. Juan-Juan J, M.C Roman- Martinez, "Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane". *Appl. Cat A General* 264(2004) 169-174.
26. C. E. Quincoces, "Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane". *Ž. Materials Letters* 50(2001) 21-27.
27. González, O., *Tesis Doctoral*, in UCV. Octubre 2005, Facultad de Ciencias: Caracas-Venezuela.
28. La Cruz, A (2010). *Catalizadores nanoestructurados en base a níquel en el reformado de metano con vapor: Problemas de transferencia de calor* [T.E.G Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV].

29. Baño Ultrasónico de acero inoxidable. Disponible en http://www.3tres3.com/tienda/index.php?p1=2=34&id_prod=56 [Consultada 2009-11-23].

APÉNDICES

APENDICE A. Cálculo de la temperatura de saturación del agua a presión atmosférica.

Para obtener la fracción de vapor de agua deseada en la mezcla gaseosa de reacción, se utilizó la Ley de Raoult la cual permite establecer la relación de saturación cuando existe una sola especie condensable, a lo que se puede afirmar que:

“si un gas a temperatura T y presión P contiene un vapor saturado cuya fracción mol es Y_v (moles de vapor/moles totales de gas), y si éste vapor es la única sustancia que se condensaría si la temperatura disminuyera ligeramente, entonces la presión parcial del vapor en el gas es igual a la presión de vapor del componente puro ($P_v^*(T)$), a la temperatura del sistema”(Felder y Rousseau 2004).

$$P_v = Y_v \times P = P_v^*(T)$$

Donde:

P_v = Presión de vapor del condensable

P = Presión de operación

Y_v = Fracción molar del condensable

T = Temperatura de operación

Esta fue la relación utilizada para la determinación del punto de saturación de la corriente gaseosa de reacción una vez fijada las fracciones molares de la mezcla. Ya habiendo obtenido la presión parcial del agua, fue necesario determinar la temperatura de saturación, para ello se aplicó la ecuación de Antoine, la cual se describe a continuación(Felder y Rousseau 2004):

$$\log_{10} P_v(\text{H}_2\text{O}) = A - \frac{B}{T + C}$$

$$A = 7,96681$$

$$B = 1668,21$$

$$C = 228,0$$

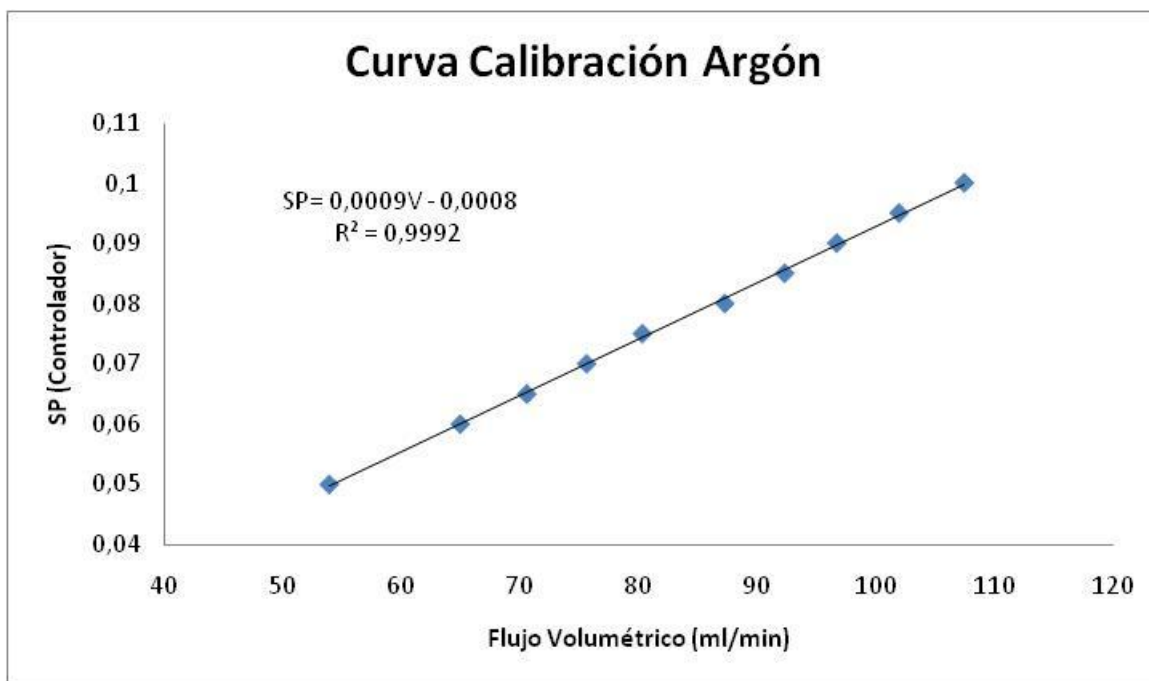
Donde:

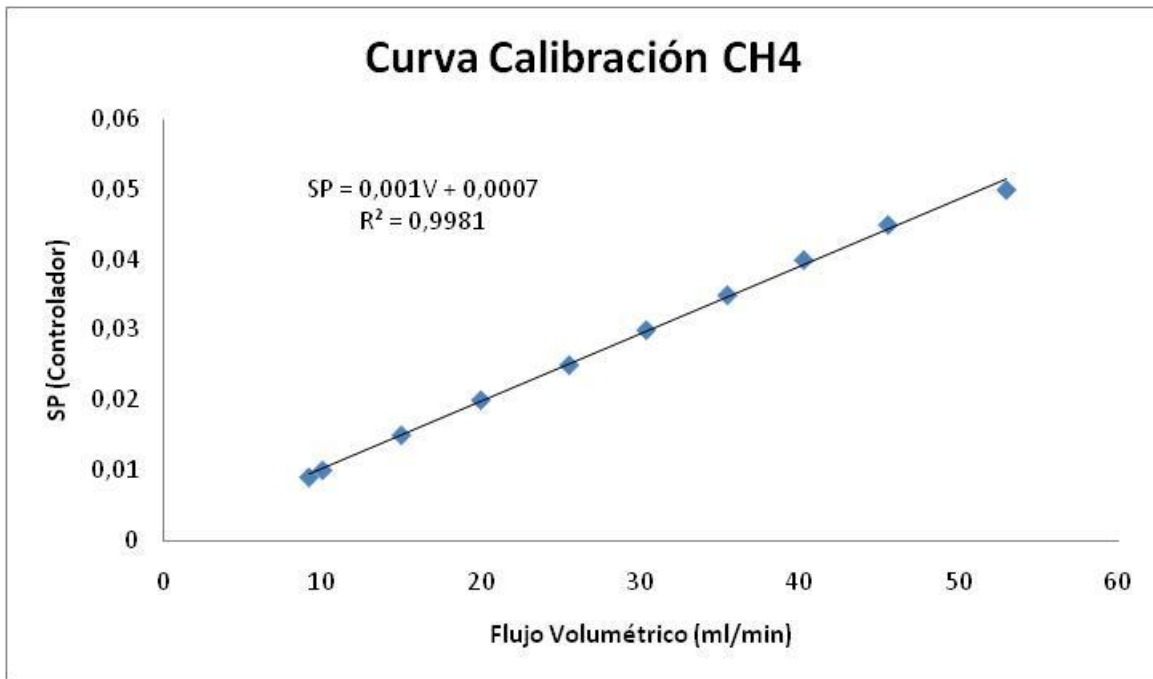
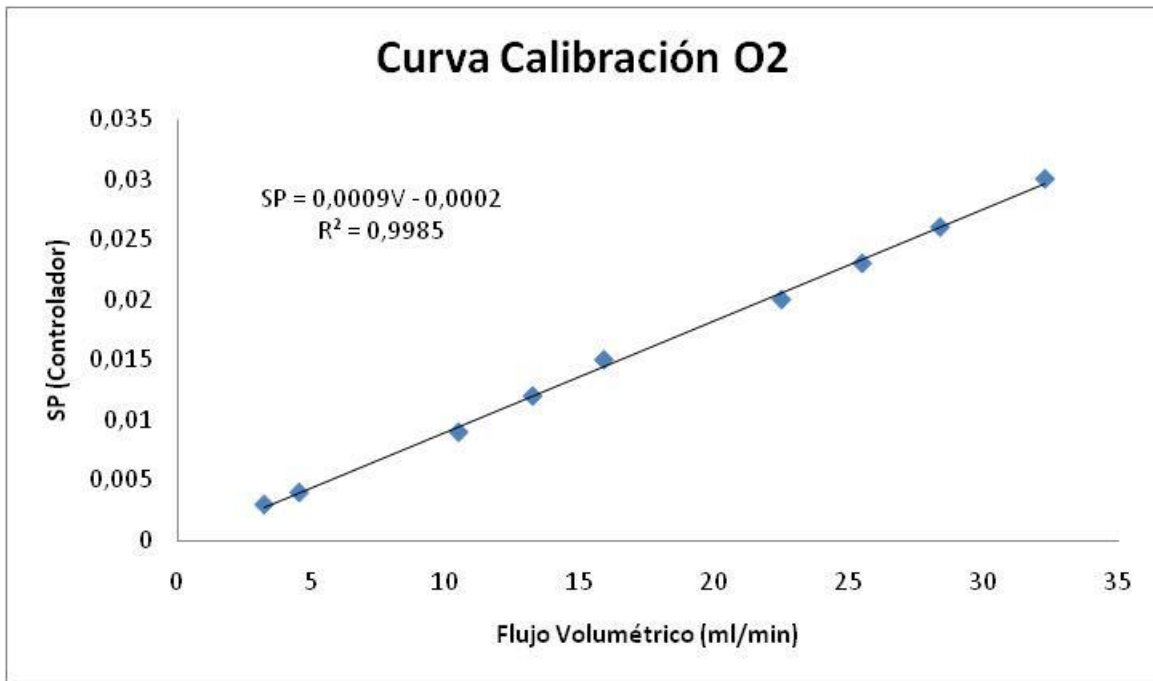
Pv (H₂O) = Presión de vapor de agua a una T dada (mmHg)

A, B, C = Constantes de Antoine para el agua en el rango de Temperatura de 60 a 150 °C.

Aplicando la ecuación descrita se encontró la Temperatura a la cual se debía calentar el baño térmico para garantizar una determinada fracción de vapor de agua en la mezcla gaseosa reactante.

APENDICE B. Curvas de calibración de los controladores de flujo másico.





APENDICE C. Cálculos de los límites de explosividad de la mezcla reaccionante.

$$p_t = p_1 + p_2 + p_3 \text{ (\%)} \quad (1)$$

$$\frac{p_t}{L_t} = \frac{p_1}{L_1} + \frac{p_2}{L_2} + \frac{p_3}{L_3} \quad (2)$$

$$N_{ex} = \frac{L_c}{p_t} (N_1^+ p_1 + N_2^+ p_2 + N_3^+ p_3) \% \quad (3)$$

Gas	Límites de explosividad		Valor estequiométrico	
	Inferior	Superior	Gas	Oxígeno
Metano	5.0	14.0	5.9	12.2
Monóxido de carbono	12.5	74.2	13.8	6.1
Hidrógeno	4.0	74.2	4.3	5.1

Tabla 4. Volumen de nitrógeno (N+) que debe ser adicionado para que los gases no sean explosivos.

Gas combustible	$m^3(\text{nitrógeno}) / m^3(\text{gas combustible})$
Metano	6.07
Monóxido de carbono	4.13
Hidrógeno	16.59

Gas	Límite de explosividad	
	Inferior (%)	Superior (%)
Metano	5.0	14.0
Monóxido de carbono	12.5	74.2
Hidrógeno	4.0	74.2

LIE(Mezcla %Vol) Límite inferior de explosividad	7
LSE(Mezcla %Vol) Límite superior de explosividad	47

O2(min) Cantidad Mínima de Oxígeno	6,7
---	------------

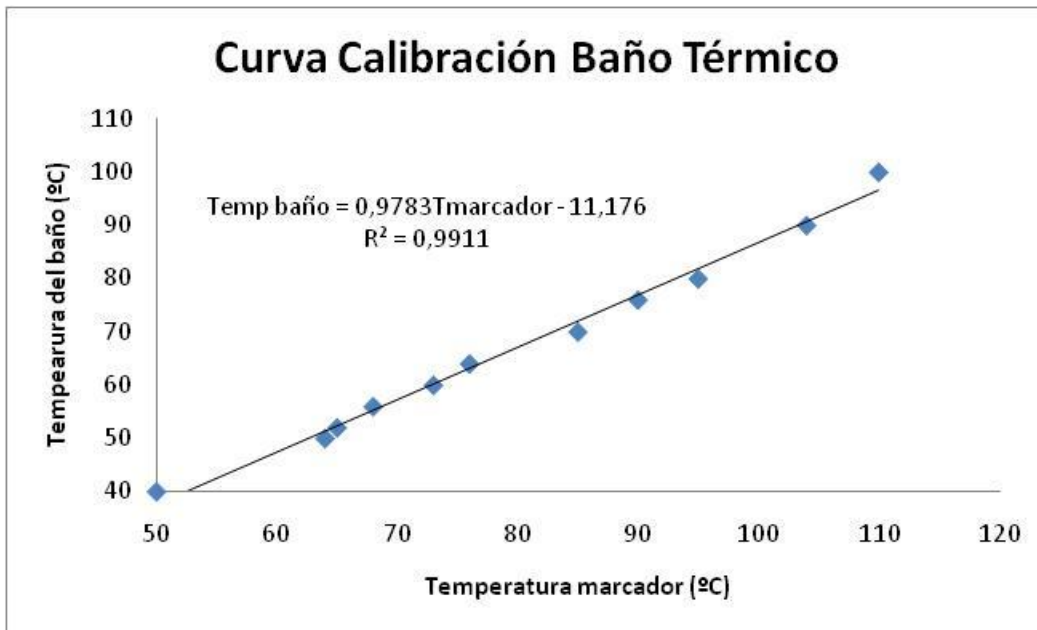
Nex Cantidad de	60,7
-----------------	-------------

Argón en exceso
para evitar que la
mezcla sea explosiva

APENDICE D. Cálculos de zona isotérmica del horno, curva de calibración de baño térmico y calibración de los reóstatos.



Temperatura del Horno	
Altura (cm)	Temp (°C)
5	691,5
15	754,9
25	759
35	700
40	690,3



Sensor 2 Reóstato 2 (etiqueta R4)		Sensor 4 Reóstato 1		Sensor 3 Reóstato 3	
Marcador	Temperatura (°C)	Marcador	Temperatura (°C)	Marcador	Temperatura (°C)
10	25	3	35	10	25
20	28	5	59	20	51
30	55	10	110	25	68
40	84	12	160	30	85
45	100			40	120
50	120			50	173
55	137				